

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY  
DARAJALAR BERUVCHI DSc. 03/30.12.2019.K.01.03  
RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**ABDULLAYEVA GULCHEXRA ABDUXALILOVNA**

**SORBSIYA JARAYONIDA N,S-SAQLAGAN QATTIQ  
EKSTRAGENTLARDA BA’ZI OG‘IR METALL IONLARINING  
KOMPLEKS HOSIL QILISHI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent – 2024**

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati  
mundarijasi**

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

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

**Abdullayeva Gulchexra Abduxalilovna**

Sorbsiya jarayonida N,S-saqlagan qattiq ekstragentlarda ba’zi og‘ir metall  
ionlarining kompleks hosil qilishi . . . . . 3

**Абдуллаева Гулчехра Абдухалиловна**

Комплексообразование некоторых тяжелых металлов на N,S-  
содержащих твердых экстрагентах в процессе сорбции .. . . . 23

**Abdullaeva Gulchekhra Abdukhalilovna**

Complex formation of some heavy metals on N,S-containing solid  
extractive agents in the sorption process . . . . . 43

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works. . . . . 47

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIIY  
DARAJALAR BERUVCHI DSc. 03/30.12.2019.K.01.03  
RAQAMLI ILMIIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**ABDULLAYEVA GULCHEXRA ABDUXALILOVNA**

**SORBSIYA JARAYONIDA N,S-SAQLAGAN QATTIQ  
EKSTRAGENTLARDA BA’ZI OG‘IR METALL IONLARINING  
KOMPLEKS HOSIL QILISHI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent – 2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.4.PhD/K549 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida ([www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz)) va “ZiyoNET” axborot ta’lim portalida ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Daminova Shahlo Sharipovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Umarov Baqo Bafoyevich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Ibragimova Mavluda Ro‘zmetovna**  
PhD, katta ilmiy xodim


**Yetakchi tashkilot:**

Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024-yil “16” noyabr soat 11<sup>00</sup> dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 227-12-24, faks: (+99824) 246-02-24; E-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 119 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: +99871 227-12-24.

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil “30” oktyabr kuni tarqatildi.  
(2024-yil “29” oktyabrdagi 27- raqamli reyestr bayonnomasi).

  
**Z.A.Smanova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash raisi, k.f.d., professor  
**N.X.Qutlimurotova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash ilmiy kotibi, k.f.d., professor  
**Z.Ch. Kadirova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash qoshidagi ilmiy seminar  
raisi, k.f.d., k.i.x.

## KIRISH (fan doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Dunyoda chiqindilarni utilizatsiya qilish va oqava suvlarda og‘ir metallar konsentratsiyasini kamaytirishning samarali usullarini ishlab chiqish muammolariga katta e‘tibor qaratilmoqda. Hozirgi vaqtda og‘ir metallarni suvdan samarali tozalashning ko‘plab usullari, jumladan, kimyoviy cho‘ktirish, ion almashinish, adsorbsiya, membranali filtrlash va elektrokimyoviy texnologiyalar taklif qilingan. Chiqindilarni tozalash usullari orasida sorbsiya soddaligi, atrof-muhitga ta’siri pastligi va iqtisodiy samaradorligi bilan boshqa barcha usullardan ustun turadi. Sorbsiya sezilarli miqdorda qo‘shimcha mahsulotlarning shakllanishiga olib kelmaydi va ishlatilgan sorbent yana qayta qo‘llanilishi mumkin.

Jahonda samaradorligi yuqori va kompleks hosil qiluvchi xususiyatlarga ega qattiq ekstragentlarni sintez qilish sharoitlarini optimallashtirish bo‘yicha ko‘plab tadqiqotlar olib borilmoqda. Neft-kimyو sanoatining chiqindi mahsuloti bo‘lgan ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatori katta o‘ziga xos sirt maydoni, yuqori adsorbsion qobiliyati, mexanik mustahkamligi va past haroratli modifikatsiyasi tufayli istiqbolli adsorbent hisoblanadi. Biroq ba’zi og‘ir metallar kationlari ishlatilgan alyuminiy katalizatorida yomon adsorbsiyalanadi. Shuning uchun alyuminiy oksidi yuzasini kislorod, azot va oltingugurt kabi donor atomlarini o‘z ichiga olgan funksional guruhlar bilan modifikatsiyalash zarur bo‘ladi. Shu munosabat bilan ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatoriga organik ligandlarni nokovalent kiritish usullarini ishlab chiqishga, metall ionlarini eritmalardan sorbsion ajratishga, sorbsiya jarayonida sorbent fazasida ketadigan fizik-kimyoviy jarayonlarga, metall komplekslarini hosil bo‘lish mexanizmlarini aniqlash jarayonlarga alohida e‘tibor berilmoqda.

Respublikamizda mahalliy xomashyo asosida yangi turdagi sorbentlar ishlab chiqish va ularni kimyo hamda metallurgiya sanoatiga joriy etishga alohida e‘tibor qaratilmoqda. Bu borada metall ionlari uchun selektiv kompleks hosil qiluvchi sorbentlarni sintez qilish sohasida ilmiy yutuqlarga erishilmoqda. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF–60-son “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmonida<sup>1</sup> “Mahalliy sanoat tarmoqlarining eksport salohiyatini mavjud imkoniyatlardan to‘liq foydalangan holda yanada rivojlantirishga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan”. Shu munosabat bilan impregnirlangan organik ligandlar asosida selektiv sorbsion materiallarni olish, ulardan metall ionlarini konsentrlash va ajratish uchun foydalanish, shuningdek, hosil bo‘lgan sorbsion materiallarning kompleks hosil qilish xususiyatlarini o‘rganish muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi «2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida»gi PF–60-son Farmoni, 2018-yil 25-oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasida kimyo

---

<sup>1</sup>O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF–60-son “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni.

sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-3983-son, 2019-yil 3-apreldagi "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to'g'risida"gi PQ-4265-son, 2021-yil 13-fevraldagi "Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4992-son Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. "Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalari" ustuvor yo'nalishiga muvofiq ravishda bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Yuqori samarali qattiq ekstragentlarni olish, ularning sorbsion va fizik-kimyoviy xossalari aniqlash, sorbent fazasida metall komplekslarini hosil qilish mexanizmini o'rnatish sohasida Troshkina I.D., Ravindhranath K., Xia Z., Mahmoud M.E., Santos J.S., Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Kubishev S.S., Soylak M. kabi olimlar ma'lum hissa qo'shdilar. Hokbany N. A., Jammaz I.A., Tadjarodi A., Blinova L., Mohamad S., Kausikisankar P., Plotek M. kabi olimlarning ishlari qator d-metallarning 2-merkaptobenzotiazol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, difeniltiokarbazon bilan yangi kompleks birikmalarining sintezi va tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlashni o'rganishga bag'ishlangan.

O'zbekistonda koordinatsion birikmalar kimyosi sohasida akademiklar N.A.Parpiyev, B.T.Ibragimov, professorlar X.T.Sharipov, T.A.Azizov, X.X.To'rayev, A.A.Shabilalov, B.V. Umarov, Sh.A. Kadirova, Z.Ch. Kadirova, A.B.Ibragimov ilmiy maktablari olimlari faoliyat olib bormoqda. Akademiklar M.A.Askarov, S.Sh. Rashidova, A.T. Djalilov, professorlar U.N.Musayev, T.M.Boboyev, M.G. Muxamediyev, Z.A. Smanova, O.N.Ro'zimurodov, D.A. Gafurova, N.T. Kattayev, D.J.Bekchanov va boshqa olimlar tomonidan kimyoviy texnologiya, tibbiyot va xalq xo'jaligining boshqa sohalarida foydalaniladigan sorbentlarning yangi avlodlari yaratilgan hamda ularning samaradorliklari o'rganilgan. Ammo modifikatsiyalangan sorbentlar bo'yicha keng ko'lamli materiallar bo'lishiga qaramasdan, Sho'rtan gaz-kimyo majmuasidagi ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatori asosida impregnirlangan qattiq sorbentlarni olish, ularning rux, kadmiy va qo'rg'oshin ionlariga nisbatan sorbsion, kompleks hosil qilish xususiyatlari tadqiq qilinmagan.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universitetining ilmiy tadqiqot rejasiga muvofiq "Aromatik va geterotsiklik birikmalar asosida yangi biologik faol kompleks birikmalar sintezi" mavzusidagi ilmiy tadqiqot yo'nalishi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** qattiq fazali ekstraksiya jarayonida og'ir metall ionlarining N, S-tutgan organik ligandlar bilan kompleks hosil qilish xususiyatlarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlarining 2-merkaptobenzotiazol, piridilazonaftol va difeniltiokarbazon bilan koordinatsion birikmalarining sintez qilish, tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda o'rganish;

kvant-kimyoviy usullar yordamida 2-merkaptobenzotiazol, piridilazonaftol va difeniltiokarbazon bilan Zn(II), Cd(II) hamda Pb(II) metall komplekslarining elektron tuzilishi, energiya va geometrik parametrlari hamda reaksiya qobiliyatini hisoblash;

ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatori asosidagi noorganik tashuvchida N,S – tutgan ligandlarni fizik immobilash orqali sorbentlar olish;

fizik immobilangan sorbentlarning reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar bilan hisoblash;

Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlarining olingan fizik immobilangan sorbentlarda sorbsion xossalari aniqlash;

olingan sorbentlarni sanoat sharoitida qo'llash uchun laboratoriya sinovidan o'tkazish, og'ir metall ionlarini aniqlash va ajratish uchun olingan sorbentlarni qo'llash mumkin bo'lgan sohalarini bo'yicha tavsiyalar ishlab chiqish.

**Tadqiqotning obyekti** rux, kadmiy, qo'rg'oshin ionlari, Sho'rtan gaz-kimyo majmuasining ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatori, 2-merkaptobenzotiazol (MBT), difeniltiokarbazon (Dtz), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 1,10-fenantrolin (Phen) hisoblanadi.

**Tadqiqotning predmeti** rux, kadmiy va qo'rg'oshinning MBT, PAN, Dtz asosidagi komplekslarining tarkibi, tuzilishi, xossalari, tashuvchilarning fizik modifikatsiyasi, sorbent fazada og'ir metal ionlarining kompleks hosil qilishi, jarayonlarning sorbsiyasi, desorbsiyasi, kinetikasi va termodinamikasi.

**Tadqiqotning usullari.** Tadqiqot usullari sifatida IQ-, raman-spektroskopiya, element analizi, rentgen fazali (RFA), rentgen strukturali (RSA), differensial-termik (DTA) analizlar, induktiv bog'langan plazmalı optik emission spektrometri (ICP-OES), energo-dispersion analiz va skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM-EDX), suyuq azot bo'yicha adsorbsiya, kvant kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

Zn(II), Cd(II), Pb(II)ning MBT, PAN, Dtz bilan metal-ligand 1:2 nisbatda bo'lgan 10 ta kompleks birikmalari qattiq holatda olingan;

element analizi, differensial-termik, RSA, IQ-, raman spektroskopiya usullari yordamida sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari hamda tetraedr va oktaedr shaklidagi kompleks hosil bo'lish jarayonida metall ionlarining koordinatsiyalanish qurshovi qonuniyatlari aniqlangan;

ilk bor tarkibi  $[Cd(MBT)_4]$ ,  $[Zn(MBT)_2Phen]$  bo'lgan kompleks birikmalarining kristall tuzilishlari asoslangan;

azot, oltingugurt tutgan ligandlar MBT, PAN, Dtz ni noorganik tashuvchi alyuminiy oksidga nokovalent immobillash natijasida kompleks hosil qiluvchi sorbsion sistemalar olingan;

olingan sorbentlarda Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlari sorbsiyasining optimal sharoitlari tanlangan;

sorbent fazasida hosil bo'lgan komplekslar tarkibi va tuzilishining Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlari sorbsiyasiga ta'siri hamda desorbsiya xossalari aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

MBT, PAN, Dtz asosida Zn(II), Cd(II), Pb(II) koordinatsion birikmalarini sintez qilishning sharoiti yaratilgan;

[Zn(MBT)<sub>2</sub>Phen] tarkibli kompleks birikmaning fazoviy tuzilishi va barcha kristallografik kattalıkları aniqlangan hamda Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilgan;

metallarning tabiatiga qarab, alyuminiy oksidi asosida MBT, PAN, Dtz bilan nokovalent immobillangan ma'lum xossalarga ega bo'lgan qator yangi qattiq ekstragentlar olingan va ularning sorbsion xususiyatlari Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlariga nisbatan sinovdan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi** tadqiqotning zamonaviy, yuqori informatsion fizik-kimyoviy usullari (IQ, ICP-OES, DTA, RFA, RSA, SEM-EDX, suyuq azot bo'yicha adsorbsiya, kvant-kimyoviy hisoblash usullari) qo'llanilganligi bilan asoslanadi. Statistik qayta ishlash usullaridan foydalanib, sorbsiya kinetikasi va termodinamikasining zamonaviy nazariyalari asosida xulosalar qilingan.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati ligandlar va komplekslarning elektron, fazoviy tuzilishini, MBT, PAN, Dtz tarkibi va donor atomlarining koordinatsiyalanish qobiliyatini, shuningdek, impregnirlangan sorbentlar xossalari, tarkibi, tuzilishi, mikrotuzilishi orasidagi o'zaro bog'liqlikni tadqiq qilishni, qattiq ekstragentlarning sorbsion va kinetik xossalari hamda Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlarining sorbsiya mexanizmlarini aniqlash bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati [Zn(MBT)<sub>2</sub>Phen] tarkibli kompleks birikmaning kristallografik ma'lumotlari Cambridge Crystallographic Data Center (Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi)ga kiritilganligi, olingan immobillangan kompleks hosil qiluvchi sorbentlar asosida yuqori sorbsion sig'imga ega sorbsion tizimlar respublika gidrometallurgiya korxonalarida chiqindi eritmalarini va sanoat oqava suvlarini metall ionlarining mikromiqdorlaridan ajratish hamda tozalash uchun xizmat qilishi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Qattiq fazali ekstraksiya jarayonida og'ir metal ionlarining N,S-tutgan organik ligandlar bilan kompleks hosil qilish xossalari aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

[Zn(MBT)<sub>2</sub>Phen] tarkibli kompleks birikmaning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html> CCDC depozit raqami 2388092). Natijada, o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez

qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

qattiq ekstragentlarni olinish usullari va ularning sorbsion hamda kompleks hosil qilish xossalari Yaponiyaning Kyushi universitetining maqsadli ilmiy tadqiqotlarida foydalanilgan (Yaponiya Kyushi universitetining 2024-yil 17-sentyabrdagi ma'lumotnomasi). Natijalar suvni tozalash uchun yangi sorbsion materiallarni olishga xizmat qilgan;

$Al_2O_3$ -Dtz,  $Al_2O_3$ -MBT,  $Al_2O_3$ -PAN sorbentlari "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ texnologik eritmalaridan og'ir metallar ionlarini ajratib olish jarayoniga joriy etilgan ("Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ ning 2024-yil 6-sentyabrdagi №23/01-01-07/525-son ma'lumotnomasi). Natijada og'ir metallar ionlarini ajratish jarayonida an'anaviy qo'llaniladigan importli sorbentlarga nisbatan olingan sorbentlar alternativ sifatida ko'rib chiqish imkonini bergan;

olingan qattiq ekstragentlarning kompleks hosil qilish va sorbsion xossalarini o'rganish natijalari PZ-2017092435 "Xorazm viloyati sharoitida dorivor o'simliklarni yetishtirish va ular asosida biologik faol qo'shimchalar yaratish" loyihasi doirasida foydalanilgan (O'zbekiston Respublikasi fanlar akademiyasining 2024 yil 22 fevraldagi 4/1255-427-sonli ma'lumotnomasi). Natijada 2-merkaptobenziazol, difeniltiokarbazon, piridilazonaftollarning og'ir metall tuzlari bilan metall kompleks birikmalarini sintez qilish orqali dorivor o'simliklar xom ashyosi tarkibidagi og'ir metallar ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) miqdorini aniqlashga yordam qilgan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 22 ta, jumladan, 8 ta xalqaro va 14 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 28 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta ilmiy maqola, jumladan, 5 ta respublika va 1 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 124 betni tashkil qiladi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

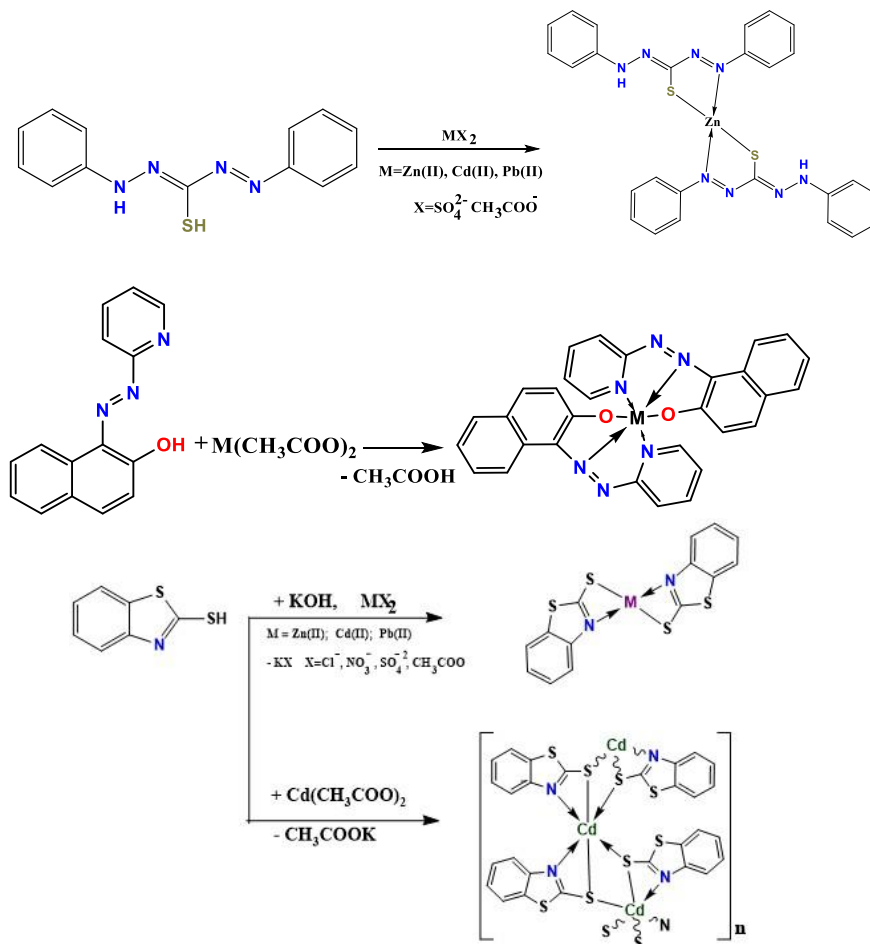
**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslangan, maqsad va vazifalar, tadqiqot obyektlari va predmetlari berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning "**Alyuminiy oksidi asosida modifikatsiyalangan materiallarning tuzilishi, olish usullari va ularning qo'llanilishi**" deb

nomlangan **birinchi bobida** alyuminiy oksidining tuzilishi va xossalari, organik reagentlarni alyuminiy oksidi fazasiga kiritish usullari, alyuminiy oksidi asosidagi qattiq sorbentlarning xossalari va ulardan metall ionlarini sorbsion ajratishga doir adabiyotlar ko‘rib chiqilgan. Shuningdek, metall ionlarining MBT, Dtz va PAN bilan koordinatsion birikmalarining sintezi, tuzilishi va xossalari ham batafsil yoritilgan.

Adabiyotlardagi manbalarda mavjud bo‘lgan tendensiyalar tahlili shuni ko‘rsatadiki, og‘ir metallar komplekslarini sintez qilish, shuningdek, N,S saqlagan organik ligandlar bilan impregnirlangan qattiq ekstragentlarni olishning qulayligi, sorbsiya selektivligi, iqtisodiy samaradorligi va ekologik havfsizligi tufayli dolzarbligicha qolmoqda.

Dissertatsiyaning **“Sorbsion eksperimentlar metodologiyasi. Zn(II), Cd(II) va Pb(II) koordinatsion birikmalari sintezi”** ikkinchi bobida qo‘llanilgan asbob va reagentlarning tavsiflari keltirilgan, Zn(II), Cd(II), Pb(II) ning MBT, Dtz, PAN bilan kompleks birikmalari sintezi, alyuminiy oksidi ko‘rinishidagi ishlatilgan katalizatorlar asosida qattiq ekstragentlarni olish, statik usulda sorbsion eksperimentlarni o‘tkazish metodikasi bayon qilingan. Sintez qilingan komplekslarning tarkibi element, rentgenfluyuessent, SEM-EDX usullari yordamida tahlil qilingan. Zn(II), Cd(II) va Pb(II)larning MBT, Dts, PAN bilan sintez qilingan kompleks birikmalari 1-sxema bo‘yicha ekvimolyar nisbatda olib borildi.



**Sxema.1. Kompleks birikmalarning sintezi**

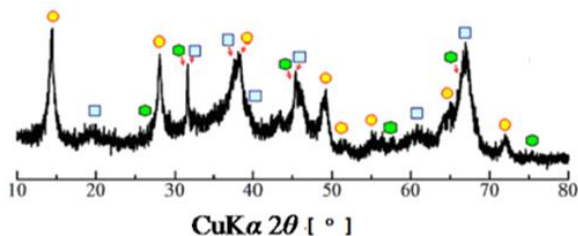
Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlari sorbsiyasi uchun tashuvchi sifatida Shoʻrtan gaz-kimyo majmuasidagi alyuminiy oksidi koʻrinishidagi ishlatilgan katalizator qoʻllanilgan. Ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatori gʻovakli kulrang granula boʻlib, katta oʻziga xos sirt maydoni hamda gʻovak diametriga ega, yuqori mexanik mustahkamligi, termik barqarorligi va shimdirish jarayonida inertligi tufayli koʻp miqdordagi organik ligandlarni oʻziga joylashtirish uchun mos keladi (1-jadval).

**1-jadval**

**Tashuvchining kimyoviy tarkibi (ogʻirlik boʻyicha%) va xossalari**

Kimyoviy tarkibi va xossalari	Ishlatilgan katalizator
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.90
SiO <sub>2</sub>	0.11
CaO	0.15
Na <sub>2</sub> O	1.33
Cl	2.08
Uchuvchan qism (L.o.I.)	25.43
Zichlik (g/cm <sup>3</sup> )	2.67
Zarrachalarning oʻrtacha oʻlchami (μm)	27.52
Nisbiy yuza (m <sup>2</sup> /g)	153,45
Gʻovaklar oʻlchami (nm)	4-9
Gʻovaklar hagmi, (ml/g)	0,94

Boshlangʻich moddaning diffraktogrammasi 1-rasmda koʻrsatilgan boʻlib, unda amorf faza va koʻplab kristalli fazalar kuzatildi. Mineral tarkibi, asosan, γ-alyuminiy oksididan iborat ekanligi aniqlandi. Ishlatilgan katalizator namunasining SEM mikrofotografiyasi maydalangan katalizator zarrachalarining amorf yuzaga ekanligini tasdiqlaydi (2-rasm). Alyuminiy oksidi chiqindilari oʻrtacha kattaligi 100 nm dan kam boʻlgan agregatlangan sterjen shaklidagi nanokristallardan iborat. EDS spektriga asoslanib, asosiy elementlar alyuminiy, uglerod, kislorod, natriy va xlor ekanligi isbotlandi.



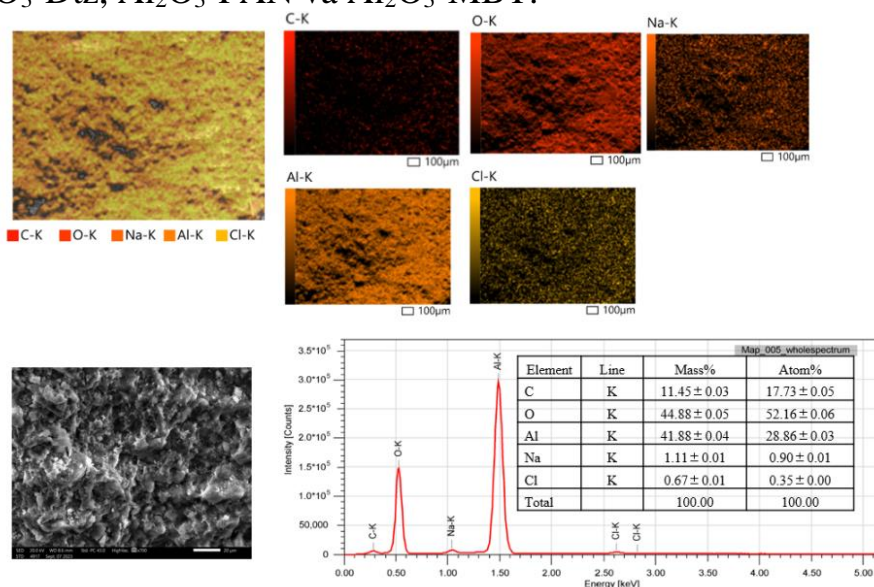
**1-rasm. Ishlatilgan katalizatorning rentgenogrammasi.** ■

- γ-alyuminiy oksid; ● - beomit;  
 ● - galit

Ishlatilgan alyuminiy oksidi katalizatorining DTA egri chizigʻida 100 °C dagi endotermik choʻqqi suvning yoʻqolishi bilan bogʻliq, 330 °C dagi ekzotermik choʻqqi esa uchuvchan va organik birikmalarni ajralib chiqishiga mos keladi (3-rasm). 1196 °C da kuzatilgan endotermik choʻqqi α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hosil boʻlishi bilan bogʻliq.

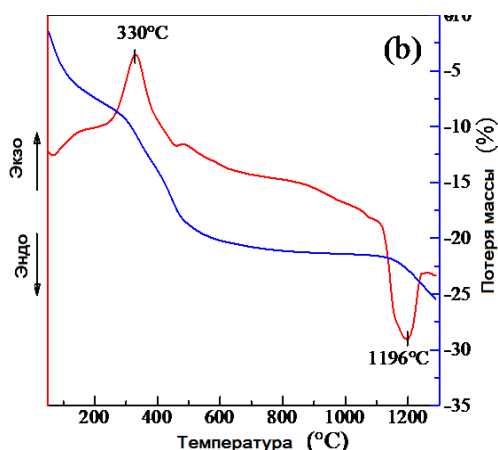
Tashuvchini reagentlarning spirtli eritmalar bilan impregnirlash orqali sorbsion materiallar olindi. Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlarining sorbsiyasi uchun organik reagentlar sifatida 2-merkaptobenzotiazol (MBT), difeniltiokarbazon (Dtz) va 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ishlatildi. Olingan sorbentlar quyidagicha

belgilandi: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtz, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PAN va Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MBT.



**2-rasm. Ishlatilgan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorining mikrotuzilishi, xaritalash va element tahlili.**

“Rux, kadmiy va qo‘rg‘oshinning koordinatsion birikmalarini tadqiq etish” deb nomlangan uchinchi bobida Zn(II), Cd(II) va Pb(II) larning MBT, Dtz va PAN bilan kompleks birikmalarining tuzilishi hamda fizik-kimyoviy xossalarini o‘rganish natijalari keltirilgan.



**3-Rasm. Ishlatilgan katalizatorning DTA-TG egri chizig‘i**

GaussView 6.0.16 va Gaussian09 dasturiy paketlari (DFT/B3LYP metodi doirasida ligandlar uchun 6-31G (d,p), komplekslar uchun LanL2DZ bazislarini qo‘llab) yordamida polifunksional ligandlarning elektron tuzilishlari hamda Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlarini koordinatsiyalovchi elektronodonor markazlari aniqlandi. MBT va Dtz ikkita tautomer shaklda mavjud bo‘lishi mumkinligini hisobga olib, ikkala holat uchun ham kvant kimyoviy hisoblashlar o‘tkazildi. Barcha ligandlar atomlari bo‘yicha samarali

zaryadlarning taqsimlanishi bo‘yicha umumlashtirilgan ma’lumotlar 2-jadvalda keltirilgan.

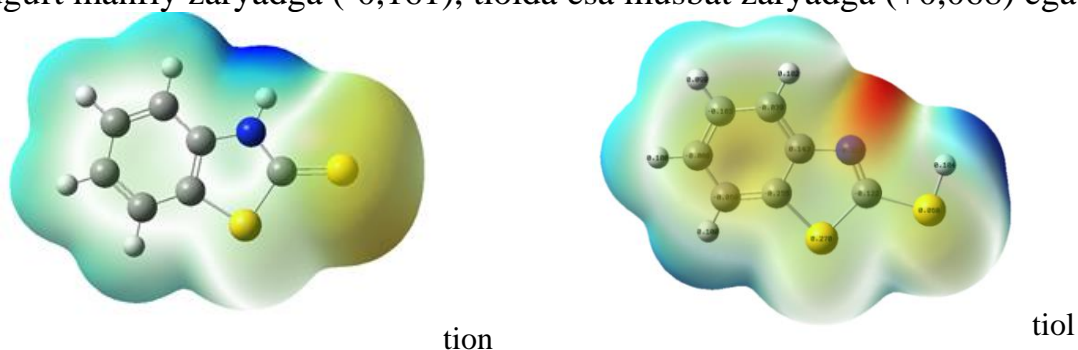
**2-Jadval**

**Ligand donor atomlarida hisoblangan elektron zichliklar**

N <sup>o</sup>	Ligand	$\delta_q N^1$	$\delta_q N^2$	$\delta_q N^3$	$\delta_q N^4$	$\delta_q O$	$\delta_q S^1$	$\delta_q S^2$
1	MBT(tiol)	-0,311	-	-	-	-	0,270	0,068
2	MBT(ton)	0,259	-	-	-	-	0,312	-0,161
3	Dtz(tiol)	-0,152	-0,347	-0,252	-0,202	-	-0,007	-
4	Dtz(tion)	-0,277	-0,388	-0,162	-0,138	-	-0,152	-
5	PAN	-0,249	-0,261	-0,456	-	-0,563	-	-

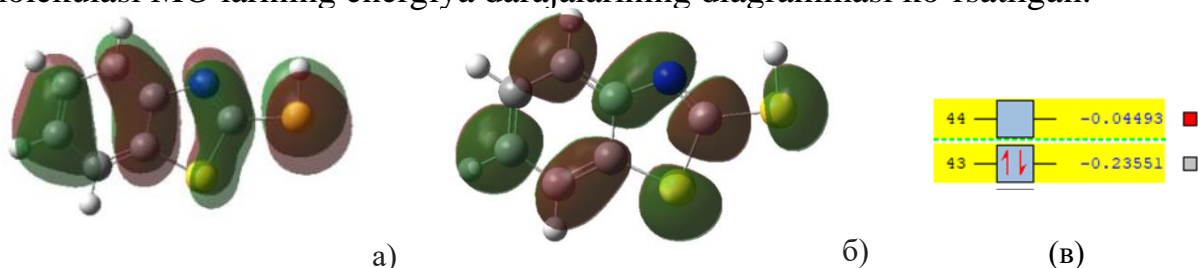
MBT ning tiol shaklidagi zaryad qiymatlarini tahlil qilish, molekulaning

donor atomlari bo'yicha samarali zaryadlarning taqsimlanishi molekulaning tiazol halqasining azot atomida yuqori manfiy qiymatga ega ekanligini ko'rsatdi (-0,311) (4-rasm). MBT ning tion shaklida azot atomi molekulada katta musbat zaryadni o'z ichiga olgan vodorod bilan bog'langan (+0,259). Tion shakldagi ekzotsiklik oltingugurt manfiy zaryadga (-0,161), tiolda esa musbat zaryadga (+0,068) ega.



**4-rasm. MBT ning geometrik tuzilish, MEP va zaryad taqsimoti (tion va tiol).**

Dtz ning tion shaklidagi zaryad qiymatlari tahlil qilinganda, eng yuqori manfiy zaryad iminoguruhning azot atomlarida (-0,277 va -0,388) va N=N bog'ning azot atomlarida (-0,162 va -0,138) joylashganligini ko'rish mumkin. Imino guruhining azot atomida musbat elektron zichligining to'planishi kuzatiladi, bu vodorod atomini metall bilan almashtirish imkoniyatini ko'rsatadi. Biroq fenil halqaga yaqin joylashgan oltingugurt atomi (-0,152) va N=N guruhining azot atomi (-0,162) yuqori manfiy elektron zichlikka ega hamda bu atomlar kompleks hosil qiluvchini bog'lash uchun sterik jihatdan qulay holatga ega. Yuqori asosiy holat va quyi qo'zg'aluvchan holatlarning chegara molekulyar orbitallarining (MO) energiya qiymatlari hisoblandi. PAN<Dtz<MBT qatorida energetik tirqish ortadi, bu 2-merkaptobenzotiazol molekulasining eng yuqori kimyoviy barqarorligi va eng past reaksiya qobiliyatiga ega ekanligini ko'rsatadi. 5-rasmda MBT molekulasi MO larining energiya darajalarining diagrammasi ko'rsatilgan.

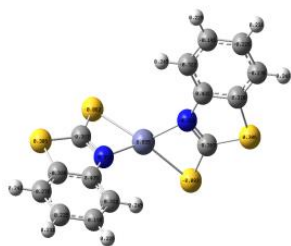


**5-rasm. MBT molekulasining chegara molekulyar orbitallari (a) HOMO, (b) LUMO, (c) molekulyar orbitallarning energiyalari (Xartri).**

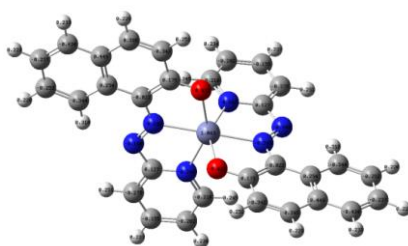
Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> va Pb<sup>2+</sup> larning MBT, Dtz va PAN bilan kompleks birikmalari uchun ham geometriyani optimallashtirish amalga oshirildi (6-rasm). Komplekslarning mumkin bo'lgan strukturasi optimallashtirish Dtz va MBT ligandlari bo'lgan komplekslar uchun tetraedr tuzilish, PAN bilan esa oktaedr tuzilish termodinamik jihatdan eng qulay ekanligini ko'rsatdi.

RST yordamida katen-(tetrakis(μ2-merkaptobenzotiazol-S,S,N)-dikadmiiy [Cd(MBT)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> va bis(1,3-benzothiazole-2-thiolato)-(1,10-phenanthrolin) rux [Zn(MBT)<sub>2</sub>Phen] kompleks birikmalarning kristal va molekulyar tuzilishi aniqlandi. [Cd(MBT)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> birikmasining kristallari monoklinik singonoyaga (C2/c)

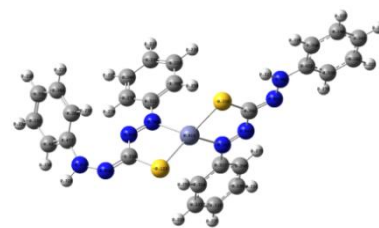
tegishli.



[Zn(MBT)<sub>2</sub>]



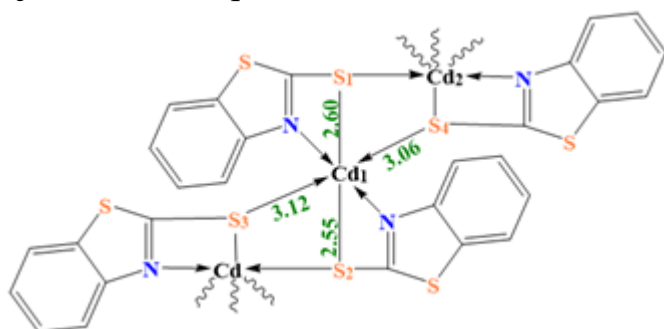
[Zn(PAN)<sub>2</sub>]



[Zn(Dtz)<sub>2</sub>]

**6-rasm. Koordinatsion poliedrning geometrik parametrlari.**

7-rasmdan ko‘rinadiki, markaziy atom to‘rtta kristallografik jihatdan mustaqil ligandlar tomonidan koordinatsiyalangan bo‘lib, [010] yo‘nalish bo‘ylab zigzag zanjirlarini hosil qiladi. Ikkita azot har biri taxminan oktaedrik kadmium atomiga sis-

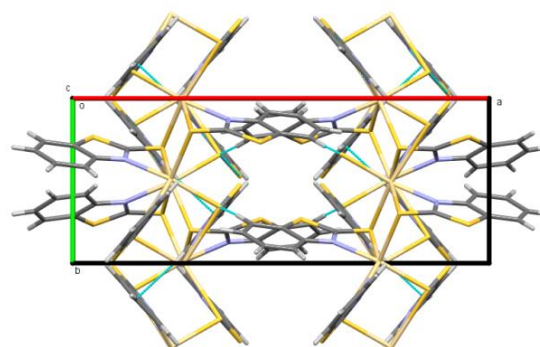
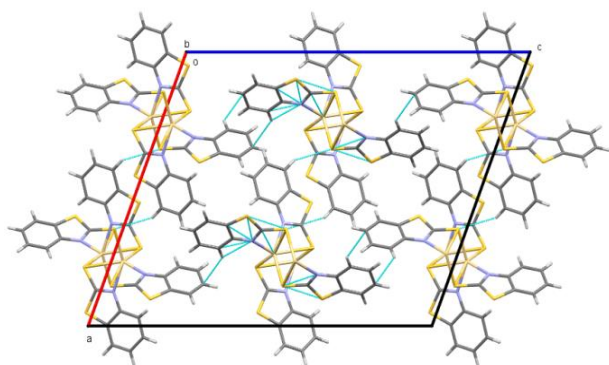


**7-rasm. katen-(tetrakis(μ<sub>2</sub>-merkaptobenzotiazol-S,S,N)-dikadmium tuzilishi**

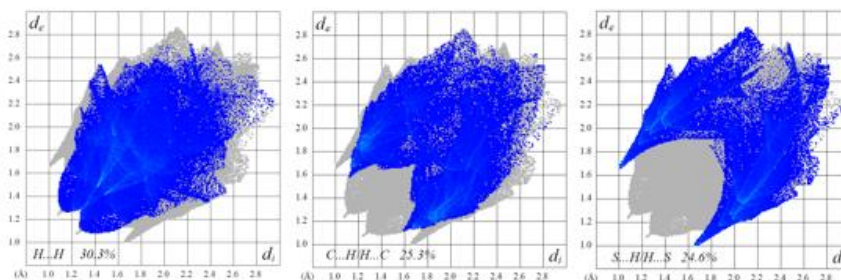
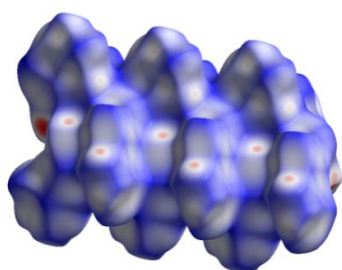
holatda (2,28 va 2,33 Å) koordinatsiyalanadi, ligandlarning birining ekzosiklik oltingugurt atomlari qisqa Cd-S1 Cd-S2 (2,55 va 2,60 Å) masofalarida ion bog‘ orqali koordinatsiyalangan.

Shuningdek, qo‘shni kadmium atomlari bilan ham polimer zanjiri bo‘ylab qarama-qarshi yo‘nalishda donor-akseptor bog‘lari orqali koordinatsiyalangan. 8-rasmda “b”

va “c” o‘qlari bo‘ylab kompleks birikma [Cd(MBT)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> ning kristall taxlami ko‘rsatilgan.



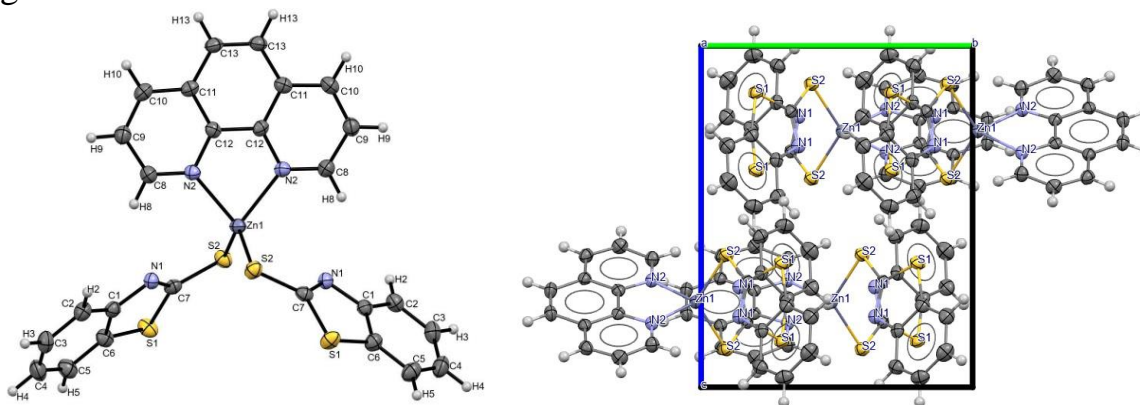
**8-rasm. b va c o‘qlari bo‘ylab [Cd(MBT)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> ning kristall taxlami.**



**9-rasm. [Cd(MBT)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> ning Hirshfeld sirtining d<sub>norm</sub> ko‘rinishi va ikki o‘lchovli barmoq izi grafi.**

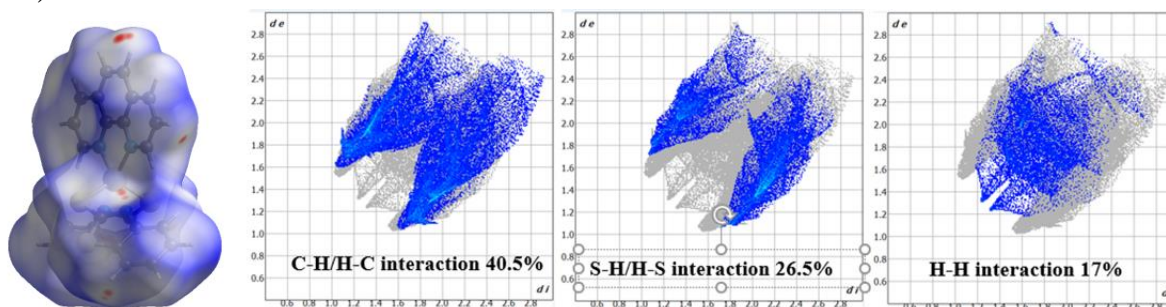
Kompleksning Xirshfeld sirt tahlili va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi natijalari shuni ko‘rsatadiki, kristalining H...H o‘zaro ta’siri  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$  kristalining taxlanishiga eng ko‘p hissa qo‘shadi va u 30,3 % ga teng. Keyingi o‘rinni C...H/H...C, S...H/H...S o‘zaro ta’sirlari egallaydi, ular mos ravishda 25,3 % va 24,6 % ni tashkil etadi (9-rasm).

$[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  kompleks birikmaning kristallari monoklinik singoniyaga ( $P2/c$ ) tegishli. Kompleks birikmaning strukturasi ikkita MBT molekulasini oltingugurt atomi orqali kompleks hosil qiluvchiga monodentat, fenantrolin molekulasini esa azot atomlari bilan bidentat koordinatsiyalangan (10-rasm). Zn-S bog‘ uzunligi ( $2.2987(7) \text{ \AA}$ ) Zn-N bog‘ uzunligiga ( $2.093(2) \text{ \AA}$ ) qaraganda biroz kattaroq. Strukturadagi eng kichik burchak  $\text{N}2-\text{Zn}1-\text{N}2^i$  ga tegishli bo‘lib, u  $80.72^\circ$  ga va eng katta burchak esa  $\text{C}8-\text{N}2-\text{Zn}1$  ga tegishli bo‘lib,  $129.67^\circ$  ga teng.

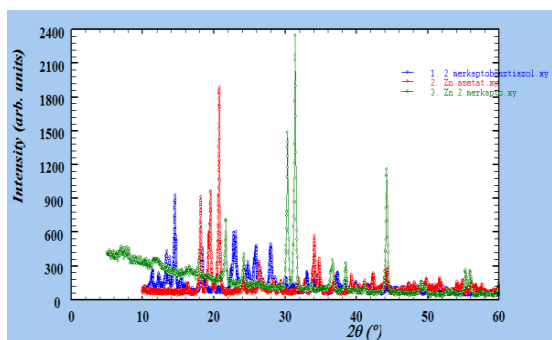


**10-rasm.  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  kristall tuzilishi va a o‘q bo‘yicha taxlami.**

Ushbu kompleks birikmaning Hirshfeld sirt tahlili va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi natijalari shuni ko‘rsatadiki, C...H/H...C (40.5 %), S-H/H-S (26.5 %), H...H (17 %) o‘zaro ta’siri kristalning taxlanishiga eng ko‘p hissa qo‘shadi (11-rasm).



**11-rasm.  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  ning Hirshfeld sirtining  $d_{\text{norm}}$  ko‘rinishi va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi.**



**10-Rasm.  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2]$  ning difraktogrammasi.**

Ligandlar va ularning komplekslarining tuzilishi rentgen fazali tahlil yordamida ham o‘rganildi, difraktogrammalarda har xil intensivlikdagi cho‘qqilarning mavjudligi aniqlandi (10-rasm). Jumladan, ligand MBT difraktogrammasida 13.67 (47 %), 14.19 (100 %) 18.13 (49 %), 22.89 (61 %), 26.01

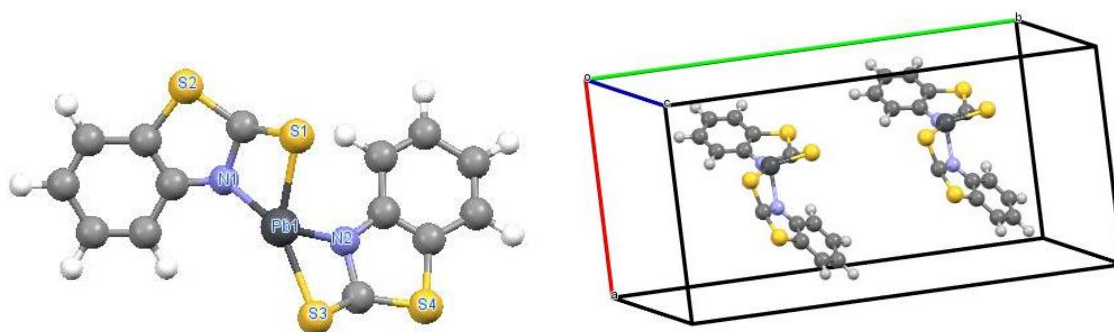
(50 %) va 28 (31 %) da cho‘qqilar kuzatildi. Liganddan farqli o‘laroq, [Zn(MBT)<sub>2</sub>] kompleksida 30,16 (64 %), 31,63 (100 %) va 44,08 (47 %) da nisbatan intensiv cho‘qqilar kuzatildi.

### 3-Jadval

#### Kompleks birikma [Pb(MBT)<sub>2</sub>]ning kristallografik ma’lumotlari va parametrlari

Parametr	Kattalik	Parametr	Kattalik
Struktura	[Pb(MBT) <sub>2</sub> ]	$\mu(\text{CuK}\alpha)$ , mm <sup>-1</sup>	1.530
Molekulyar formula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> PbS <sub>4</sub>	Kristall o‘lchmi, mm	0.22×0.13×0.18
Molekulyar massa	539.66	T, °K	296
Singoniya	Triklinik	$\theta$ , °grad.	2,12; 27,00
Faziviy guruh	A1	Interval h,k,l	999:-99; 999:-99; 999:-99
a, Å	11.30730	Refleks	5072
b, Å	22.61450	Sindirish ko‘rchatkichi	1563
c, Å	22.61450	R <sub>int</sub>	0.71073
$\alpha, \beta, \gamma$ , deg	103; 110; 102	F <sup>2</sup> ≥2σ(F <sup>2</sup> ) kriteriy	R <sub>1</sub> =0.056
V, Å <sup>3</sup>	5782.729	Parametr	3526
Z	2	Muvofiqlik mezonlari (F <sup>2</sup> )	504
D <sub>x</sub> , g/cm <sup>-3</sup>	0.310	R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> =0.0662, wR <sub>2</sub> =0.1562

Ligand komplekslarning rentgenogrammlari taqqoslanganda izostruktur emasligi aniqlandi. Tadqiqot davomida FullProf dasturi yordamida rentgen fazali tahlil difraktogrammlarini qayta ishlash orqali [Pb(MBT)<sub>2</sub>], [Zn(Dtz)<sub>2</sub>] va [Zn(PAN)<sub>2</sub>] komplekslarining kristall tuzilishi aniqlandi. Olingan komplekslarning strukturaviy tahlili O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi institutining “Qattiq jismlar fizikasi” laboratoriyasida o‘tkazildi. [Pb(MBT)<sub>2</sub>] kompleksining kristallografik xarakteristikallari va rentgen fazali tahlil natijalari 3-jadvalda keltirilgan. 11-rasmda keltirilgan strukturadan ko‘rinib turibdiki, kompleksda qo‘rg‘oshinning koordinatsion soni 4 ga teng bo‘lib, u ikki ligand molekulasini tomonidan C-S guruhining oltingugurt va endotsiklik azot atomlari orqali bidentant koordinatsiyalanadi hamda koordinatsion poliedrning geometriyasi tetraedr.

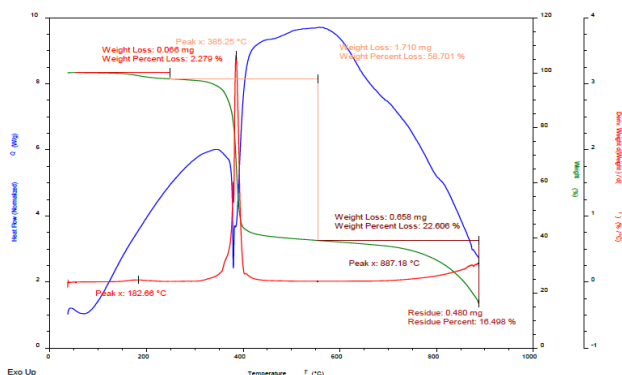


11-rasm. [Pb(MBT)<sub>2</sub>] kompleksi molekulasining tuzilishi va taxlami.

Molekuladagi atomlar orasidagi bog‘ uzunliklari tahlil qilinganda, Pb(1)-S(1) (2,4555 Å) va Pb(1)-S(3) (2,4913 Å) orasidagi bog‘larning uzunligi deyarli teng ekanligi aniqlandi, Pb(1)-N(1) (2.1800 Å) va Pb(1)-N(2) (2.2129 Å) bog‘ uzunligi bilan solishtirganda biroz uzunroq. Bog‘ burchaklari tahlil qilinganda S(1)-Pb(1)-

N(1) burchak ( $74.02^{\circ}$ ) S(3)-Pb(1)-N(2) burchakdan ( $68.21^{\circ}$ ) qisman katta ekanligi aniqlandi.

Ligandlarni koordinatsion markazlarining markaziy atomga bog'lanish xususiyatini aniqlash uchun Zn(II), Cd(II) va Pb(II) larning Dtz, MBT, PAN bilan kompleks birikmalarning IQ-spektrlari olindi.  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]$  va  $[\text{Pb}(\text{MBT})_2]$  komplekslarining IQ spektrlarida tegishli ligandlarga nisbatan siljishi, yutilish chiziqlarining intensivligi va shaklida o'zgarish kuzatiladi.  $1367\text{-}1387\text{ cm}^{-1}$  sohada qayd etilgan C=N guruhi yutilish chizig'ining xarakterli siljishi ( $\Delta=69\text{-}89$



**12-rasm. Kompleks  $[\text{Cd}(\text{MBT})_2]$  derivatpgrammasi.**

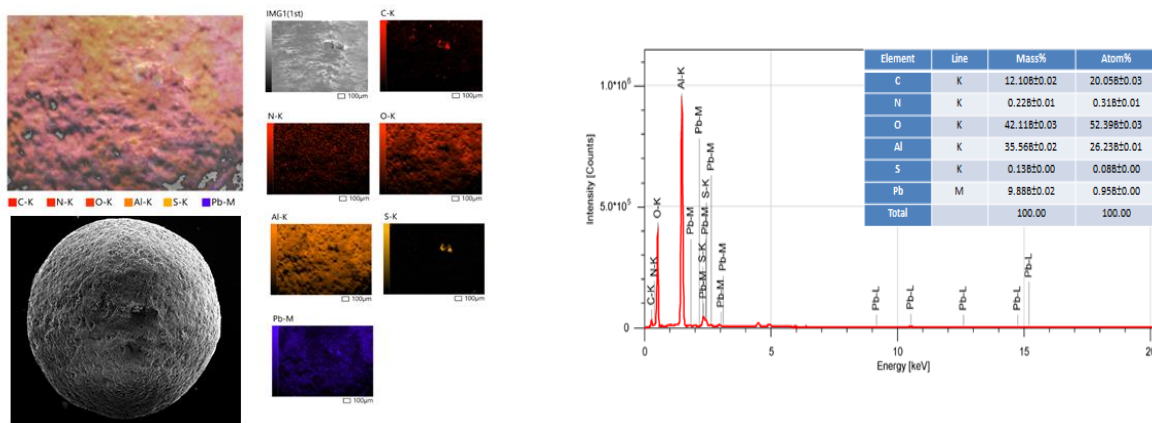
$\text{cm}^{-1}$ ) bu metal ioninig azot atomi orqali koordinatsiyalanganligini ko'rsatadi. C-S bog'ining valent tebranish chiziqlari quyi chastotalar tomon siljigan va  $744\text{-}753\text{ cm}^{-1}$  sohada kuzatiladi. Erkin ligand spektridan farqli o'laroq, quyi chastotali  $605\text{-}613\text{ cm}^{-1}$  hamda  $426\text{-}427\text{ cm}^{-1}$  sohada mos ravishda M-S va M-N bog'larining tebranishlari bilan bog'liq bo'lgan chiziqlar paydo bo'lgan bo'lib, bu esa geterotsiklik ligandning oltingugurt va

azot atomlari bilan bidentat koordinatsiyasini tasdiqlaydi. Shunday qilib, ligand MBT ning funksional guruhlari bergan yutilish sohalarining o'zgarishiga asoslanib, metall ionlari bilan koordinatsiya C-S guruhining oltingugurt atomlari va tiazol halqasining azot atomlari orqali sodir bo'ladi, deb taxmin qilish mumkin.

Olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligi va tarkibini aniqlash uchun differensial termik tahlil o'tkazildi (12-rasm).  $[\text{Cd}(\text{MBT})_2]$  kompleksining termogrammasida  $75^{\circ}\text{C}$  sohadagi endo-effekt 2,28 % massa yo'qotilishiga to'g'ri keladi, bu esa namunada namlik mavjudligini ko'rsatadi. Endotermik effekt va fazaviy o'tishlar  $250\text{-}570\text{ }^{\circ}\text{C}$  harorat oralig'ida kuzatildi. Bu o'zgarish namuna massasining 58,7 % parchalanishiga to'g'ri keladi va kompleks tarkibidan ikki mol ligandning to'liq ajralib chiqishiga mos keladi. Keyingi massa yo'qotilishi  $570\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  oralig'ida sodir bo'ladi, termolizning oxirgi mahsuloti sifatida kadmii oksidi hosil bo'ladi.

Dissertatsiyaning **“Zn(II), Cd(II), Pb(II) ning qattiq ekstragentlarda sorbsiyalanish mexanizmini o'rganish”** deb nomlangan to'rtinchi bobida olingan sorbentlarning fizik-kimyoviy va sorbsion xossalari o'rganilgan.

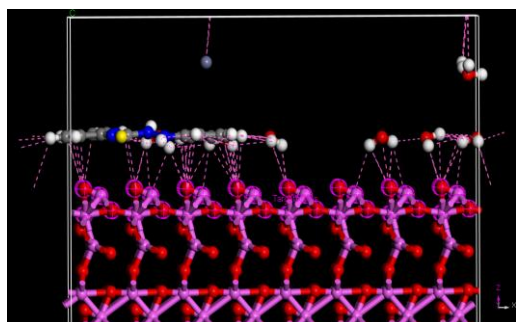
Past haroratli  $\text{N}_2$  adsorbsiyasi izotermasini (77 K da) o'rganish alyuminiy oksidli ishlatilgan katalizatorning nisbatan katta g'ovak hajmga ( $V_i$ ) va nisbiy sirt yuzasiga ( $S_{\text{BET}}$ ) ega ekanligini ko'rsatdi. Impregnirlangan sorbentlarda g'ovaklik sezilarli darajada kamaydi, metall ionlari sorbsiyasidan keyin esa deyarli yo'qolgan. SEM tasvirlari shuni ko'rsatadiki, sorbsiyadan so'ng sorbent yuzasida metall komplekslari ko'rinishidagi og'ir metall ionlarining to'planishi natijasida sorbent yuzasi bir jinsli bo'lmay qoladi hamda g'ovak struktura butunlay yo'qoladi (13-rasm).



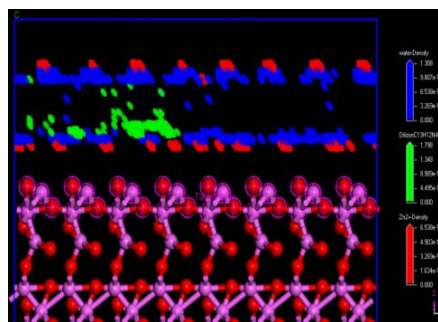
### 13-rasm. Pb<sup>2+</sup> ionlari sorbsiyasidan keyin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtz sorbentning mikrostrukturasi, xaritalash va element tahlili.

Sorbsiyadan oldin va keyin qattiq ekstragentlarning EDS tahlili metall ionlari sorbentda bir tekis taqsimlanganligini hamda impregnirlangan sorbent granularining ichki va tashqi qismlarida adsorbsiyalanishi mumkinligini ko'rsatdi.

MBT, Dtz va PAN ning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yuzasi bilan o'zaro ta'sirini molekulyar modellashtirish BIOVIA Accelrys Material Studio 2017 dasturiy ta'minoti yordamida amalga oshirildi. Mineralning sirt modellari (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (01-1), (001) cif-faylga asoslangan alyuminiy oksidi kristall strukturasi bo'yicha qurilgan (<http://www.crystallography.net/cod/>). Kristal yacheyka va organik ligand molekullari universal kuch maydoni yordamida optimallashtirildi hamda QEq zaryad usuli qo'llanildi. Mineral yuzalarda bir qancha suv molekullari (n=1-9) ishtirokida organik ligand molekullari va metall ionlarining eng barqaror konfiguratsiyasining adsorbsion energiyalari (E<sub>ad</sub>) kuchli mineral-adsorbat o'zaro ta'siri tufayli ekzotermik. Olingan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, MBT ga (-84,58 kkal/mol) nisbatan Dtz ning aluminiiy oksididagi adsorbsiya energiyasi (-111,66 kkal/mol) nisbatan yuqori. Adsorbsiya energiyasi bo'yicha solishtirganda, yuqoridagi ligandlarga qaraganda PAN (-113,97 kkal/mol) maksimal adsorbsiya energiyaga ega. 14-15-rasmlarda adsorbsion sirtning yuza tekisliklarida molekullarning eng barqaror konfiguratsiyasi va Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtz namunasi yuzasida Dtz, suv molekullari va metall ionlaridan iborat tekis taqsimlangan monoqatlamning hosil bo'lishi ko'rsatilgan.



14-rasm. Vodorod bog'lari va Dtz, Zn<sup>2+</sup> va suv molekullarining Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) yuzasiga ta'siri.



15-rasm. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) yuzasida Dtz, Zn<sup>2+</sup> va suv molekullarining maydon zichligi taqsimoti.

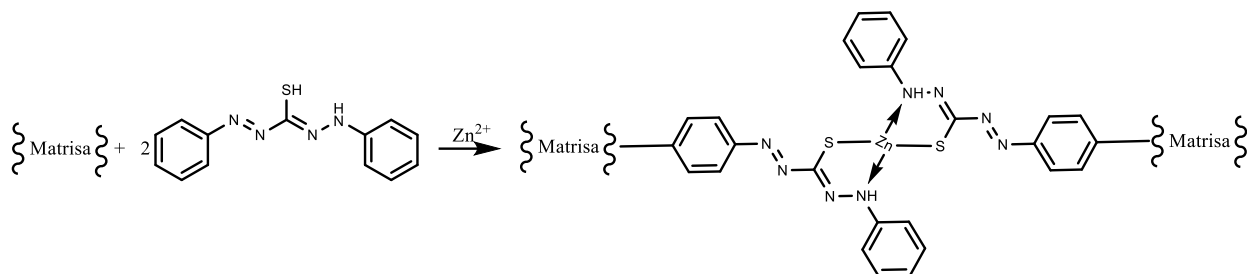
#### 4-jadval

### Suvli eritmada multisorbtsiyani molekulyar modellashtirishdan olingan ma'lumotlar

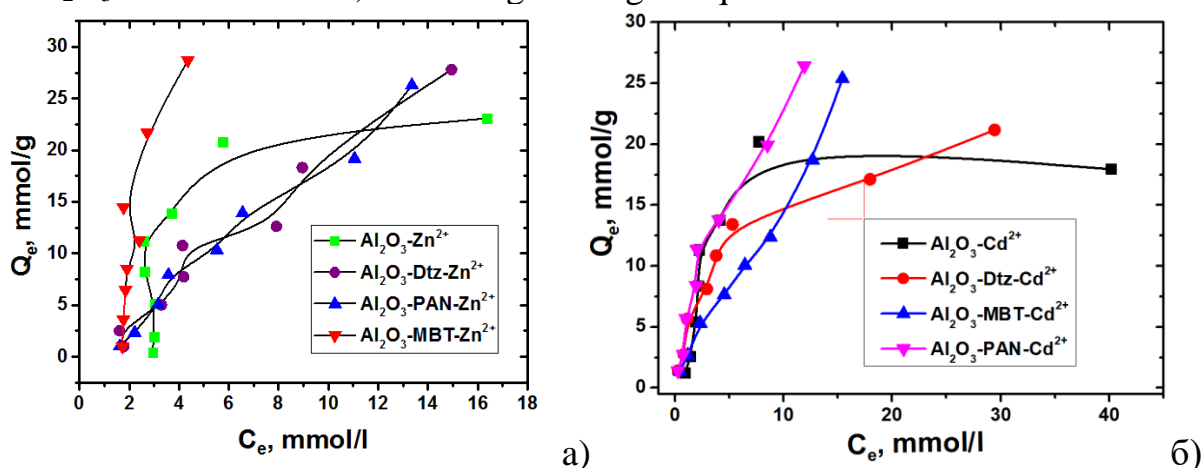
Adsorbent	Umumiy energiya	Adsorbtsiya energiya	Qattiq adsorbtsiya energiya	Deformatsiya energiya	Dtz: $dE_{ad}/dN_i$	M: $dE_{ad}/dM$	suv: $dE_{ad}/dN_i$	M (adsorbent)
Dtz								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-122,71	-155,21	-156,05	0,84	-73,28	-43,19	-4,75	Zn <sup>2+</sup>
	-159,32	-191,83	-192,61	0,78	-69,82	-81,03	-5,19	Cd <sup>2+</sup>
	-129,98	-162,48	-163,54	1,06	-76,35	-53,42	-4,89	Pb <sup>2+</sup>
MBT								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-106,46	-128,05	-128,17	0,11	-45,42	-43,06	-5,05	Zn <sup>2+</sup>
	-143,05	-164,65	-164,81	0,158	-42,27	-81,60	-5,13	Cd <sup>2+</sup>
	-113,83	-135,42	-135,59	0,16	-45,55	-52,87	-4,32	Pb <sup>2+</sup>
PAN								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-107,29	-152,77	-154,06	1,29	-71,56	-44,03	-4,13	Zn <sup>2+</sup>
	-144,01	-189,48	-190,68	1,19	-70,44	-81,21	-5,08	Cd <sup>2+</sup>
	-114,83	-160,30	-161,16	0,85	-72,05	-52,53	-4,95	Pb <sup>2+</sup>

Vodorod bog'larining shakllanishi adsorbtsiyalangan metall kompleks molekullarini alyuminiy oksidi yuzasida qatlam sifatida barqarorlashtirishi mumkin. Adsorbtsiya energiyasi va differentsial yutilish ( $dE_{ad}/dN_i$ ) qiymatlariga asoslanib, Cd<sup>2+</sup> ionlarining eng kuchli adsorbtsiyasi kuzatildi. Bunda ligand adsorbentga kuchsizroq ta'sir qiladi, lekin kation ligand va adsorbent, suv molekullari bilan kuchliroq o'zaro ta'sirda bo'ladi va shu tufayli Cd<sup>2+</sup> yaxshi adsorbtsiyalanishi nazariy aniqlandi (4-jadval).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtz sorbentining IQ spektrlarida tashuvchi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tegishli chiziqlar bilan bir qatorda 2860-3494 cm<sup>-1</sup>, 1641-1750 cm<sup>-1</sup>, 1215-1317 cm<sup>-1</sup> sohada qator yangi chiziqlar kuzatildi. 1484 cm<sup>-1</sup> sohada kuchsiz yutilish chiziqlari N=N guruhiga xos bo'lib, tashuvchida ditizon guruhlari mavjudligini ko'rsatadi. 1641 cm<sup>-1</sup> sohada  $\nu(N-H)$ , 1215 cm<sup>-1</sup> sohada  $\nu S=C$ , 1205 cm<sup>-1</sup> da  $\nu(S=C)$ , 1459 cm<sup>-1</sup> da  $\nu(N-C-S)$  yutilish chiziqlarining mavjudligi ham Dtz ning matritsaga o'tirganligini isbotlaydi. Impregnirlangan sorbentning og'ir metall ionlari bilan o'zaro ta'siri S=C-NH guruhining simmetrik va assimetrik valent tebranishlari joylashishi mumkin bo'lgan 1505-1459 cm<sup>-1</sup> sohada yutilish chiziqlari intensivligining oshishiga olib keldi.  $\nu(S=C)$  guruhga tegishli bo'lgan xarakterli chiziqlar sorbtsiyadan so'ng o'zining tuzilishi va intensivligini o'zgartirdi,  $\delta(N-H)$  chastotasining intensivligi esa yanada kuchaydi. Bu esa metall ionlarining sorbtsiyasi jarayonida impregnirlangan sorbent NH- va S=C guruhlari orqali kompleks hosil qilish qobiliyatini namoyon qilishini ko'rsatadi. Bunda sorbent fazasida quyidagi tuzilishli kompleks birikmalar hosil bo'ladi:



Sorbentlarning pH ga bog‘liqligini tahlil qilish shuni ko‘rsatdiki, rux va kadmiy ionlarining maksimal sorbsiyasi pH=4 da, qo‘rg‘oshin ionlarining sorbsiyasi esa pH=3 da kuzatildi. Kinetik tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, sorbsiya jarayoni bir soat ichida tezroq sodir bo‘ladi. Keyin 2-8 soat davomida desorbsiya, 8 soatdan keyin esa adsorbsion muvozanat kuzatiladi. Metall ionlarini impregnatlarda sorbsiya jarayoni psevd ikkinchi tartibli kinetik tenglama bilan yaxshi tavsiflandi, bu turli xil kimyoviy va fizik o‘zaro ta’sirlar bilan sorbsiyaning murakkab mexanizmida ketishini ko‘rsatadi. 16-rasmdan ko‘rinadiki, eritma konsentratsiyasi ortishi bilan sorbentlarning metall ionlari bo‘yicha sorbsion qobiliyati ortadi. Metall ionlarining konsentratsiyasining ortishi bilan sorbsiya sig‘imining oshishi metall ionlarining yuqori boshlang‘ich konsentratsiyasi bilan bog‘liq bo‘lib, suvli fazadan  $Me^{2+}$  ionlarining sorbsiyasiga massa uzatish qarshiligini yengish uchun harakatlantiruvchi kuchni ta‘minlaydi hamda sorbent yuzasida  $Me^{2+}$  ionlari va faol markazlar o‘rtasidagi to‘qnashuvning yuqori ehtimoliga olib keladi. Impregnirlangan sorbentlar uchun sorbsiya izotermalarining shaklidan  $Me(II)$  ionlari uchun sorbsiya izotermasi egri chizig‘i impregnirlanmagan  $Al_2O_3$  sorbentga nisbatan yuqori ekanligi kuzatildi. Izotermalarning gorizontol kesimidan ruxning sorbsion sig‘imlari  $Al_2O_3$  uchun 23,08 mmol/g,  $Al_2O_3$ -Dtz uchun 27,81 mmol/g,  $Al_2O_3$ -PAN uchun 26,29 mmol/g va  $Al_2O_3$ -MBT uchun 28,69 mmol/g ekanligi aniqlandi.



**16-Rasm. Sorbentlarda rux (a) va kadmiy (b) ionlari sorbsiya izotermasi.**

Metall ionlarining sorbsiyasini miqdoriy tavsiflash uchun biz Langmyur va Freyndlix modellaridan foydalandik (5-jadval). Zn(II), Cd(II) va Pb(II) ionlarining sorbsiyasini tavsiflash uchun Freyndlix modeli (eng katta R2) eng mos keladi. Bu impregnirlangan sorbentlar yuzasida bir xil energiyaga ega bo‘lgan faol markazlarning yo‘qligini ko‘rsatadi, ya’ni monomolekular qatlamli Lengmyur modelini qo‘llash uchun chegara shartlari bajarilmaydi.

Sorbentlarda  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  va  $Pb^{2+}$  ionlarining sorbsiyasi parametrlari

Sorbentlar	Langmuir parametrlari				$\Delta G = -RT \ln K$	Freundlich parametrlari		
	$q_0$		$b$	$R^2$		$K_f$	$n$	$R^2$
	mmol/g	mg/g	l/mmol		kJ/mol			
<b><math>Zn^{2+}</math></b>								
$Al_2O_3$	44.25	2832	0.09	0.4546	-17,50	1.17	1.53	0.628
$Al_2O_3$ -Dtz	89.93	5755	0.02	0.4836	-17,61	1.22	0.76	0.8109
$Al_2O_3$ -MBT	277.78	17778	0.02	0.3546	-20,90	4.61	0.87	0.7299
$Al_2O_3$ -PAN	35.09	2246	0.10	0.5034	-18,04	1.45	0.68	0.9646
<b><math>Cd^{2+}</math></b>								
$Al_2O_3$	21.22	1359	0.17	0.8678	-20,12	2.99	1.28	0.6856
$Al_2O_3$ -Dtz	27,86	3120	0,16	0,7471	-20,40	3,76	1,28	0,9662
$Al_2O_3$ -MBT	34.48	3862	0,07	0,7866	-19,35	2,46	1,25	0,9903
$Al_2O_3$ -PAN	36,76	4118	0,15	0,7768	-20,83	4,47	1,29	0,9457
<b><math>Pb^{2+}</math></b>								
$Al_2O_3$	22,73	4705	0,52	0,9613	-18,89	1,95	1,16	0,8376
$Al_2O_3$ -Dtz	72.46	15000	0,04	0,6548	-19,72	2,87	1,09	0,9765
$Al_2O_3$ -MBT	57.47	11897	0,05	0,6112	-18,69	1,89	0,92	0,9237
$Al_2O_3$ -PAN	64.29	13101	0,05	0,7297	-19,26	2,68	0,99	0,9722

$K_F$  qiymatlari rux ionlari sorbsiyasi uchun  $Al_2O_3$ -MBT, kadmiy ionlari –  $Al_2O_3$ -PAN va qo‘rg‘oshin –  $Al_2O_3$ -Dtz da eng yuqori ekanligini tasdiqlaydi. Standart Gibbs energiyasining manfiy qiymatlari o‘rganilayotgan sorbentlarning termodinamik barqarorligini va metall ionlariga nisbatan selektivligini ko‘rsatadi.

Sorbentlarni qo‘llashning mumkin bo‘lgan sohalarini aniqlash uchun “Navoiy KMK” AJ Markaziy ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida oqava suvlarni tozalash bo‘yicha sinovlar o‘tkazildi. Olingan ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, chiqindi suvlarni sorbentlarda sorbsiyalashda rux va kadmiy miqdori 1000 marta, qo‘rg‘oshin esa 1500 marta kamayadi. Tozalash samaradorligi metall bo‘yicha 99,9 % dan oshdi.

## XULOSALAR

1.  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  ning MBT, PAN, Dtz bilan 10 ta kompleks birikmalari qattiq holatda olindi, tarkibi va tuzilishi element, XRF, SEM-EDX, RSA, RFA va IQ-spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi. Metallar bilan MBT va Dtz ligandlari tetraedr hamda PAN bilan oktaedr tuzilishli koordinatsion birikmalar hosil qilishi tavsiya qilindi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblash natijalariga ko‘ra, polifunksional ligandlarning elektron tuzilishi va ularning metall ionlari bilan koordinatsion markazlar aniqlandi. Polidentant ligandlar MBT, Dtz azot va oltingugurt atomlari bilan bidentat, PAN esa tridentat holatda birikib, metallkomplekslarni hosil qilishi taklif qilindi.

3. Ilk bor RSA analizi yordamida oktaedr va tetraedr poliedrga ega bo‘lgan  $[Cd(MBT)_4]_n$  hamda  $[Zn(MBT)_2Phen]$  kompleks birikmalarning kristall va molekular tuzilishi aniqlandi hamda rentgen nurlari kukuni difraksiyasi yordamida FullProf dasturi asosida  $[Pb(MBT)_2]$ ,  $[Zn(Dtz)_2]$  komplekslari uchun tetraedr,  $[Zn(PAN)_2]$  uchun esa oktaedr tuzilish taklif etildi.

4. Monte-Karlo usuli yordamida alyuminiy oksidi yuzasida ligandlarning adsorbsiya energiyalari, shuningdek, immobillangan sorbentlarda metall ionlari va suv molekulalarining sorbsiya energiyalarini hisoblash natijasida PAN alyuminiy oksidida MBT hamda Dtz ga qaraganda yaxshiroq adsorbsiyalanishi, ligandlar bilan impregnirlangan alyuminiy oksidi yuzasida kadmiy ionlari boshqa metall ionlariga nisbatan yaxshiroq yutilishi aniqlandi.

5. Maqbul pH muhitda immobillangan ligandlar asosida olingan sorbentlarning metall ionlariga nisbatan sorbsion sigʻimi statik sharoitda aniqlandi va sorbsiyalanish qatori tuzildi. Ogʻir metallar ionlarining sorbsiya qobiliyati, tarqalish koeffitsiyentlari va ajratish darajasi  $Zn^{2+}$  uchun  $Al_2O_3$ -MBT,  $Cd^{2+}$  uchun  $Al_2O_3$ -PAN,  $Pb^{2+}$  uchun  $Al_2O_3$ -Dtz asosidagi sorbentlarda yuqoriroq boʻlishi tasdiqlandi. Spektroskopik maʼlumotlar va SEM-EDT asosida sorbsiya jarayoni matritsada immobillangan ligandlar bilan metall ionlarining kompleks hosil qilish orqali sodir boʻlishi isbotlandi.

6.  $Al_2O_3$ -Dtz,  $Al_2O_3$ -MBT,  $Al_2O_3$ -PAN qattiq sorbentlari Navoiy kon-metallurgiya kombinatining texnologik eritmalarida ogʻir metallarni aniqlash uchun sinovdan oʻtkazildi va import sorbent analogi sifatida tavsiya etildi.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**АБДУЛЛАЕВА ГУЛЧЕХРА АБДУХАЛИЛОВНА**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ НА N,S-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ В  
ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

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

**Ташкент-2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2022.4.PhD/К549.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: [www.ik-kimyو.nuu.uz](http://www.ik-kimyو.nuu.uz) и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Научный руководитель:** Даминова Шахло Шариповна  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Умаров Бако Бафоевич  
доктор химических наук, профессор

Ибрагимов Мавлуда Рузметовна  
PhD, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится “16” ноября 2024 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №119. Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871)246-67-71.

Автореферат диссертации разослан “30” октября 2024 г.  
(протокол рассылки № 27 от “29” октября 2024 г.).

**З.А. Сманова**  
Председатель Научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х. Кутлимуротова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

**З.Ч. Кадирова**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., с.н.с.

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Во всем мире уделяется большое внимание проблемам утилизации отходов и разработке эффективных методов снижения концентрации тяжелых металлов в водных отходах. В настоящее время предложено множество методов эффективного удаления тяжелых металлов из воды, включая, химическое осаждение, ионный обмен, адсорбцию, мембранную фильтрацию и электрохимические технологии. Среди методов очистки сточных вод сорбция превосходит все остальные методы благодаря своей простоте, невысокому воздействию на окружающую среду и экономической эффективности. Сорбция не приводит к образованию значительных количеств побочных продуктов, а использованный сорбент может быть переработан.

В мире проводится множество исследований по оптимизации условий синтеза твердых экстрагентов с высокой эффективностью и комплексообразующими свойствами. Отработанный глиноземный катализатор, являющийся отходом нефтехимической промышленности, является перспективным адсорбентом из-за его большой удельной поверхности, высокой адсорбционной способности, механической прочности и низкотемпературной модификации. Однако некоторые катионы тяжелых металлов плохо адсорбируются на отработанном глиноземном катализаторе. Поэтому становится необходимой модификация поверхности оксида алюминия функциональными группами, содержащими донорные атомы, такие как кислород, азот и сера. В связи с этим особое внимание уделяется разработке методов нековалентного введения органических лигандов в отработанном катализаторе оксида алюминия, их сорбционному выделению ионов металлов из растворов, механизмам образования металлокомплексов при сорбции, физико-химическим процессам в фазе сорбента.

В нашей Республике особое внимание уделяется производству новых видов сорбентов на основе местного сырья и их внедрению в химическую и металлургическую промышленности. В связи с этим имеются научные достижения в области синтеза комплексообразующих сорбентов селективных по отношению к ионам металлов. 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 получение селективных сорбционных материалов на основе импрегнированных органических лигандов, их использование для концентрирования и разделения ионов металлов, а также изучение комплексообразующих свойств полученных сорбционных материалов.

---

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

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года №3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 г. №4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», от 13 февраля 2021 г. №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 приоритетным направлениям 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 области получения высокоэффективных твердых экстрагентов, определения их сорбционных и физико-химических свойств, установления механизма образования металлокомплексов в фазе сорбента внесли определенный вклад следующие учёные: Трошкина И.Д., Ravindhranath K., Xia Z., Mahmoud M.E., Santos J. S., Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Кубышев С.С., Soylak M. Исследованию, синтезу и определению состава, структуры и свойств новых комплексных соединений ряда d-металлов с производными 2-меркаптобензтиозола, дифенилтиокарбазона и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола были посвящены работы таких ученых, как Hokbany N. A., Jammaz I.A., Tadjarodi A., Blinova L., Mohamad S., Kausikisankar P., Płotek M. и др.

В Узбекистане изучением координационных соединений занимаются научные 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., Ибрагимова А.Б. Академиками Аскарковым М.А., Рашидовой С.Ш., Джалиловым А.Т., профессорами Бабаевым Т.М., Мухамедиевым М.Г., Смановой З.А., Рузимуродовым О.Н., Гафуровой Д.А., Каттаевым Н.Т., Бекчановым Д.Д., 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 отработанного алюмооксидного катализатора Шуртанского ГХК, их сорбционные и комплексообразующие свойства по отношению к ионам цинка, кадмия и свинца не исследовались.

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

Национального университета Узбекистана на тему «Синтез новых биологически активных комплексных соединений на основе ароматических и гетероциклических соединений»

**Целью исследования** является изучение процесса комплексообразования тяжёлых металлов с N, S-содержащими органическими лигандами при твердофазной экстракции.

**Задачи исследования:**

синтез и изучение состава, строения и свойств координационных соединений ионов Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с 2-меркаптобензтиазолом, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и дифенилтиокарбазоном с помощью современных физико-химических методов;

расчет электронного строения, энергетических и геометрических параметров и реакционной способности комплексов металлов Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с 2-меркаптобензтиазолом, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и дифенилтиокарбазоном квантово-химическими методами;

иммобилизация N, S- содержащих лигандов в неорганической матрице на основе отработанного алюмооксидного катализатора;

расчет реакционной способности иммобилизованных сорбентов квантово-химическими методами;

определение сорбционных свойств полученных иммобилизованных сорбентов к ионам Zn(II), Cd(II) и Pb(II);

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

**Объектами исследования** являются ионы цинка, кадмия и свинца, отработанный алюмооксидный катализатор Шуртанского ГХК, 2-меркаптобензтиазол (МВТ), дифенилтиокарбазон (Dtz), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN), фенантролин (Phen).

**Предметом исследования** являются состав, строение, свойства комплексов цинка, кадмия и свинца с МВТ, PAN, Dtz, физическая модификация носителей, комплексообразование ионов тяжёлых металлов в фазе сорбента, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика процессов.

**Методы исследования.** В качестве методов исследования использованы ИК-, раман-спектроскопия, элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА), рентгенофлуоресцентный (XRF), дифференциально-термический (ДТА) анализы, оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX), адсорбция по жидкому азоту, современные методы квантово-химических вычислений.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

в твёрдом состоянии было выделено 10 комплексных соединений Zn(II), Cd(II), Pb(II) с МВТ, PAN, Dtz;

определены состав, строение, физико-химические свойства синтезированных комплексных соединений методами элементного анализа, РСА, дифференциально-термического анализа, ИК- спектроскопии, а также установлены закономерности координационного окружения ионов металлов при образовании комплексов в форме октаэдрических и тетраэдрических полиэдров;

впервые определены кристаллические и молекулярные структуры новых комплексных соединений состава  $[Cd(MBT)_4]$ ,  $[Zn(MBT)_2Phen]$ ;

получены комплексообразующие сорбционные системы в результате нековалентной иммобилизации азот, серосодержащих лигандов MBT, PAN, Dtz на неорганической матрице - оксиде алюминия;

определены оптимальные условия сорбции полученных сорбентов по отношению к ионам  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$ ;

выявлено влияние состава и строения комплексов, образующихся в фазе сорбентов на сорбцию ионов  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ , установлен механизм сорбции и десорбционные свойства.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны условия синтеза координационных соединений  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$  на основе MBT, PAN, Dtz;

определены пространственная структура и кристаллографические величины комплексного соединения состава  $[Zn(MBT)_2Phen]$ , данные включены в международную базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

в зависимости от природы металлов получен ряд новых твердых экстрагентов с заданными свойствами на основе оксида алюминия, нековалентно иммобилизованных с MBT, PAN, Dtz, испытаны их сорбционные свойства по отношению к ионам  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ .

**Достоверность полученных результатов** обоснована применением современных высокоинформативных методов физико-химического исследования (ИК-, раман-спектроскопия ICP-OES, 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 исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в изучении электронного, пространственного строения лигандов и комплексов, установлении состава и способов координации донорных атомов MBT, PAN, Dtz, а также установлении взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами импрегнированных сорбентов, выявлении зависимости изменения сорбционных, кинетических характеристик твердых экстрагентов и механизма сорбции ионов  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ .

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что кристаллографические данные комплексного соединения  $[Zn(MBT)_2Phen]$  включены в базу данных Cambridge Crystallographic Data

Center. Полученные иммобилизованные комплексообразующие сорбенты с высокой сорбционной способностью, служат для разделения микроколичеств ионов металлов в растворах отходов гидрометаллургических предприятий республики и очистки промышленных сточных вод.

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов научного исследования по изучению процесса комплексообразования ионов тяжёлых металлов с N,S-содержащими органическими лигандами при твердофазной экстракции внедрены:

результаты рентгеноструктурного анализа комплексного соединения [Zn(MBT)<sub>2</sub>Phen] включены в базу данных Кембриджского центра кристаллографических данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2388092). В результате предоставленная информация о химических соединениях, включенных в базу данных, позволила использовать полученные данные для синтеза и описания структур подобных соединений;

результаты исследования по получению твердых экстрагентов и их сорбционным свойствам использованы в целевых научных исследованиях в университете Кюши, Япония (справка университета Кюши Японии от 17 сентября 2024 года). В результате были получены новые сорбционные материалы для очистки воды;

сорбенты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtz, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MBT, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PAN внедрены в процесс извлечения ионов тяжёлых металлов из технологических растворов Навоийского горнометаллургического комбината (справка АО «Навоийского горно-металлургического комбината» №23/01-01-07/525 от 6 сентября 2024 года). В результате сорбенты можно рассматривать как альтернативу традиционно используемым импортным сорбентам в процессе разделения ионов тяжёлых металлов;

результаты по изучению комплексообразования и сорбционных свойств, полученных твердых экстрагентов использованы в рамках проекта PZ-2017092435 «Выращивание лекарственных растений в условиях Хорезмской области и разработка биологически активных добавок на их основе» (справка Академии наук Республики Узбекистан 4/1255-427 от 22 февраля 2024 года). В результате удалось определить количество тяжелых металлов (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в сырье лекарственных растений путем синтеза металлокомплексных соединений с 2-меркаптобензтиазолом, дифенилтиокарбазоном, пиридилазонафтолом и солями тяжелых металлов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 22, в том числе 8 международных и 14 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 28 научных работ, из них 6 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 1 в зарубежном журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 124 страницы.

## **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 **«Строение, методы получения модифицированных материалов на основе оксида алюминия и их применение»** приводятся обзор литературы, в котором рассмотрены строение и свойств оксида алюминия, способы закрепления на фазе оксида алюминия органических реагентов, свойства твердых сорбентов на основе оксида алюминия и их использование для сорбционного извлечения ионов металлов. Также подробно описано синтез, строение, свойства координационных соединений ионов металлов с MBT, Dtz, PAN.

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

Во второй главе диссертации **«Методика проведения сорбционных экспериментов. Синтез координационных соединений Zn(II), Cd(II) и Pb(II)»** приведены характеристики использованных приборов и реактивов, описан синтез координационных соединений Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с MBT, Dtz, PAN, методика получения твердых экстрагентов на основе отработанного катализатора в виде оксида алюминия, а также методики проведения сорбционных экспериментов в статических условиях. Содержание элементов в синтезированных комплексах проанализировано с помощью элементного, рентгенофлуоресцентного анализа, а также SEM-EDX. Индивидуальность соединений доказана методом РФА. Синтез комплексных соединений Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с MBT, Dtz, PAN проведен в эквимолярном соотношении по схеме 1.

В качестве твердых носителей для сорбции ионов Zn(II), Cd(II) и Pb(II) использовали отработанный катализатор на основе оксида алюминия Шуртанского газохимического комплекса. Отработанный катализатор на основе оксида алюминия представляет собой пористые гранулы серого цвета, пригодные для взаимодействия с крупными молекулами органических лигандов благодаря большой удельной поверхности и диаметру пор, высокой

механической прочности, термической стабильности и инертности в процессе пропитки (табл.1).

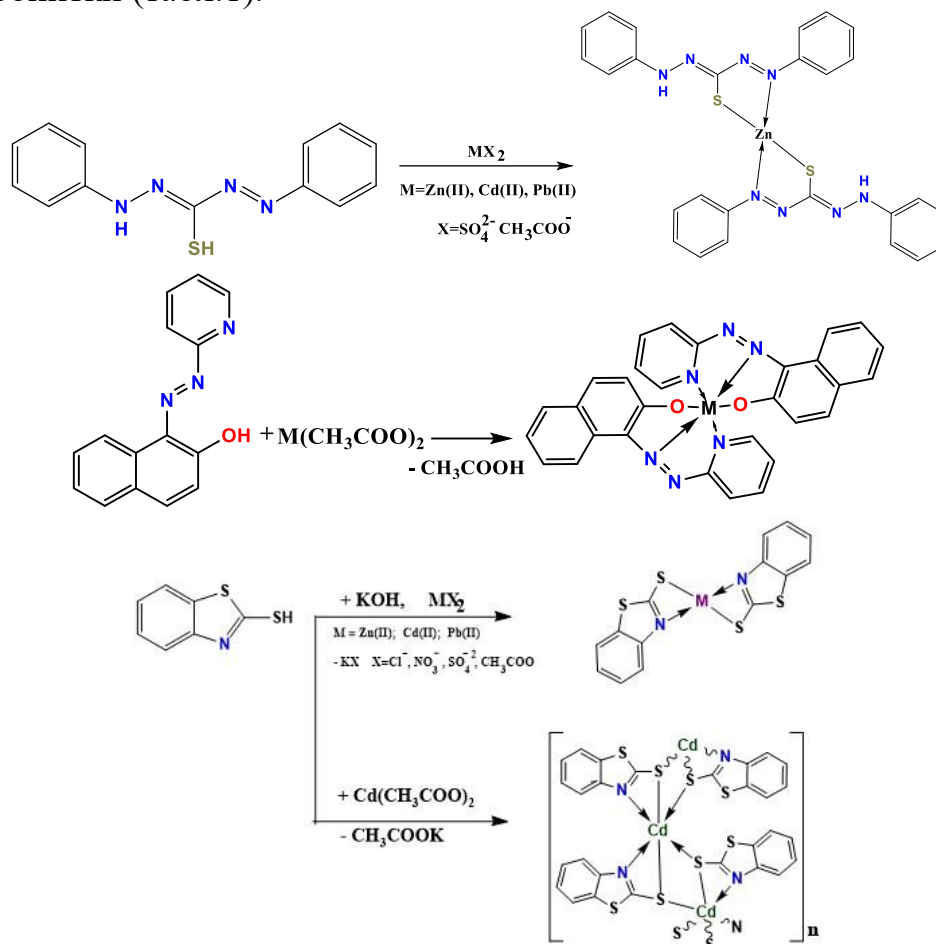


Схема1. Синтез комплексных соединений.

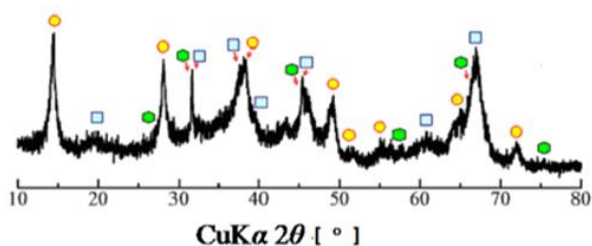
Таблица 1

**Химический состав (% по массе) и свойства носителя**

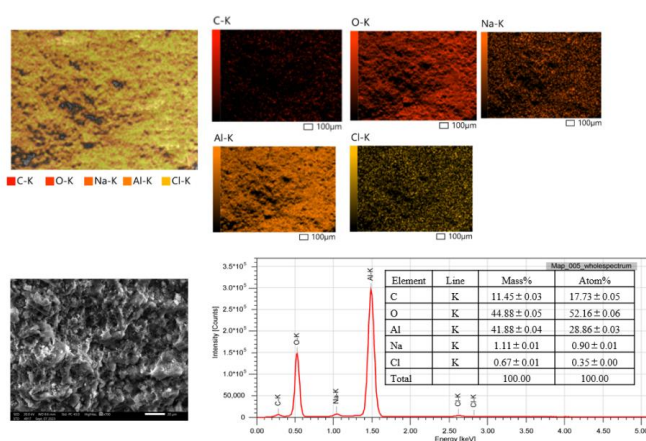
Химический состав и свойства	Отработанный катализатор
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.90
SiO <sub>2</sub>	0.11
CaO	0.15
Na <sub>2</sub> O	1.33
Cl	2.08
Летучая часть (L.o.I.)	25.43
Плотность (г см <sup>-3</sup> )	2.67
Средний размер частиц (μм)	27.52
Удельная поверхность (м <sup>2</sup> /г)	153,45
Диаметр пор (нм)	4-9
Объем пор, (мл/г)	0,94

Дифрактограмма исходного материала, приведенная на рис. 1, показывает наличие аморфной фазы и многочисленных кристаллических фаз. Установлено, что минеральный состав в основном состоит из γ-оксида алюминия. SEM микрофотография образца отработанного катализатора подтверждает аморфную поверхность частиц измельченного катализатора

(рис.2). Отработанный оксид алюминия состоит из агрегированных стержнеобразных нанокристаллов средней длиной менее 100 нм. Судя по спектру EDS, преобладающими элементами являются алюминий, углерод, кислород, натрий и хлор.

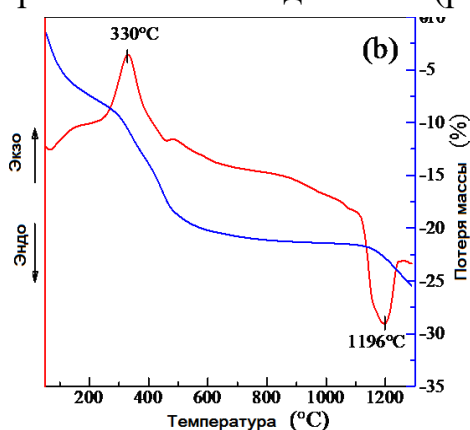


**Рис. 1. Рентгенограмма отработанного катализатора на основе оксида алюминия.** □ -  $\gamma$ -оксид алюминия; ● - беомицит; ▬ - галит



**Рис.2. Микроструктура, картирование и элементный анализ отработанного катализатора  $Al_2O_3$**

На ДТА кривой отработанного катализатора из оксида алюминия наблюдается эндотермический пик при 100 °С, связанный с потерей воды, и экзотермический пик при 330 °С, соответствующий удалению летучих и органических соединений (рис. 3). Наблюдаемый эндотермический пик при 1196 °С может быть связан с образованием  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .



**Рис.3. ДТА-ТГ кривые для отработанного катализатора на основе оксида алюминия**

Сорбционные материалы получали импрегнированием спиртовыми растворами органических реагентов. Для сорбции ионов  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$  в качестве органических реагентов использовались 2-меркаптобензтиазол (МВТ), дифенилтиокарбазон (Dtz) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN). Полученные сорбенты отмечены следующим образом:  $Al_2O_3$ -Dtz,  $Al_2O_3$ -PAN и  $Al_2O_3$ -МВТ.

В третьей главе «Исследование координационных соединений цинка, кадмия и свинца» представлены результаты по изучению структуры и физико-химических свойств комплексных соединений  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$  с МВТ, Dtz и PAN.

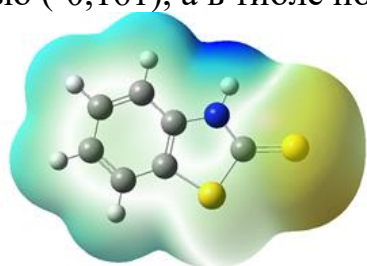
С помощью программ GaussView 6.0.16 и Gaussian09 (с применением базисов 6-31G (d,p) - для лигандов и LanL2DZ – для комплексов в рамках метода DFT/B3LYP) проведено квантово-химическое исследование структур. Определены электронные структуры полифункциональных лигандов и электронодонорные центры, координирующие ионы Zn(II), Cd(II) и Pb(II). Учитывая, что MBT и Dtz могут существовать в двух таутомерных формах, для обоих случаев также были проведены квантово-химические расчеты. Обобщенные данные о распределении эффективных зарядов на атомах всех лигандов приведены в таблице 2.

**Таблица 2**

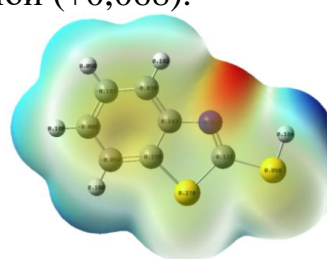
**Рассчитанные электронные плотности на донорных атомах лигандов**

№	Лиганд	$\delta_q N^1$	$\delta_q N^2$	$\delta_q N^3$	$\delta_q N^4$	$\delta_q O$	$\delta_q S^1$	$\delta_q S^2$
1	MBT(тиол)	-0,311	-	-	-	-	0,270	0,068
2	MBT (тион)	0,259	-	-	-	-	0,312	-0,161
3	Dtz (тиол)	-0,152	-0,347	-0,252	-0,202	-	-0,007	-
4	Dtz (тион)	-0,277	-0,388	-0,162	-0,138	-	-0,152	-
5	PAN	-0,249	-0,261	-0,456	-	-0,563	-	-

Анализ распределения значений зарядов на атомах в тиольной форме MBT показал, что атом азота тиазольного кольца молекулы имеет высокое отрицательное значение (-0,311) (рис.4). В тионной форме MBT атом азота связан с водородом, на котором сосредоточен большой положительный заряд (+0,259). Экзоциклическая сера в тионе обладает отрицательной электронной плотностью (-0,161), а в тиоле положительной (+0,068).



Тион

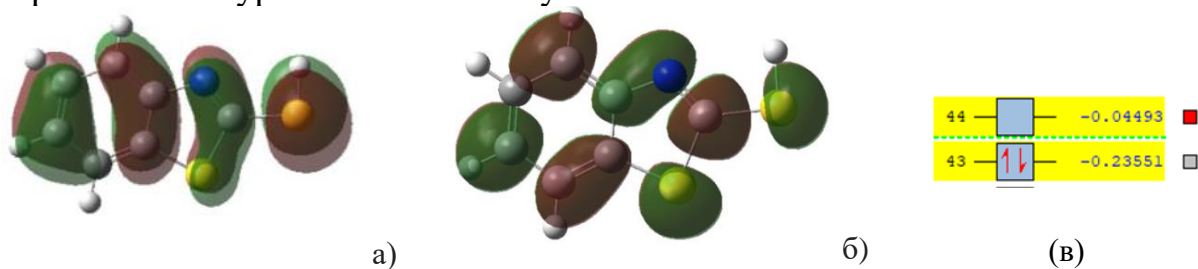


Тиол

**Рис. 4. Геометрическое строение, МЭП и распределение зарядов MBT (тион и тиол)**

Анализируя значения зарядов в тионной форме Dtz, можно увидеть, что наиболее высокий отрицательный заряд находится на атомах азота иминогрупп (-0,277 и -0,388) и азотов связи N=N (-0,162 и -0,138). Вокруг атома азота иминогруппы наблюдается скопление положительной электронной плотности, что говорит о возможности замещения атомов водорода на металл. Однако, атомы серы (-0,152) и азота N=N группы (-0,162), приближённого к фенильному кольцу, обладают высокой отрицательной электронной плотностью и стерически выгодным положением для связывания комплексообразователя по указанным атомам. Рассчитаны значения энергии граничных молекулярных орбиталей (МО) высших основных состояний и нижних возбужденных состояний. Энергетическая щель увеличивается в ряду PAN<Dtz<MBT, что говорит о наибольшей химической стабильности и наименьшей реакционной способности

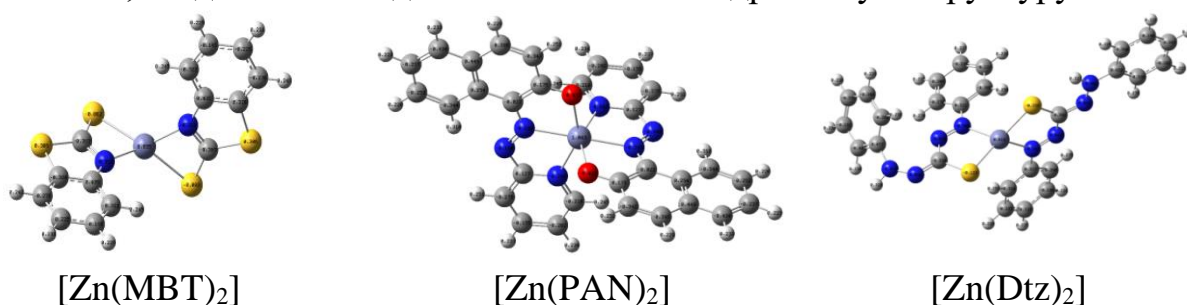
молекулы 2-меркаптобензтиазола. На рис. 5. представлена диаграмма энергетических уровней МО молекулы MBT.



**Рис. 5. Граничные молекулярные орбитали молекулы MBT**

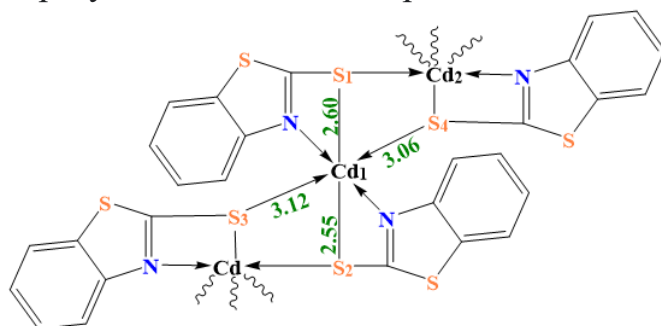
(а) НОМО, (б) LUMO, (в) энергии молекулярных орбиталей (в Хартри)

Также проведена оптимизация геометрии для комплексных соединений  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  с лигандами MBT, Dtz и PAN (рис.6). Оптимизация возможного строения комплексов показала, что тетраэдрическая структура является наиболее термодинамически выгодной для комплексов с лигандами Dtz и MBT, тогда как лиганды PAN имеют октаэдрическую структуру.



**Рис. 6. Геометрия координационных полиэдров**

Методом PCA установлены кристаллические и молекулярные структуры катена-(тетракис( $\mu$ 2-меркаптобензотиазол-S,S,N)-дикадмия  $[Cd(MBT)_4]_n$  и бис(1,3-бензотиазола-2-тиолато)-(1,10-фенантролина)цинка  $[Zn(MBT)_2Phen]$ . Кристаллы соединения  $[Cd(MBT)_4]_n$  принадлежат к моноклинной сингонии ( $C2/c$ ). Как видно из рис. 7, центральный атом координируется четырьмя кристаллографически независимыми лигандами, образующими зигзагообразные цепи вдоль направления  $[010]$ . Два азота

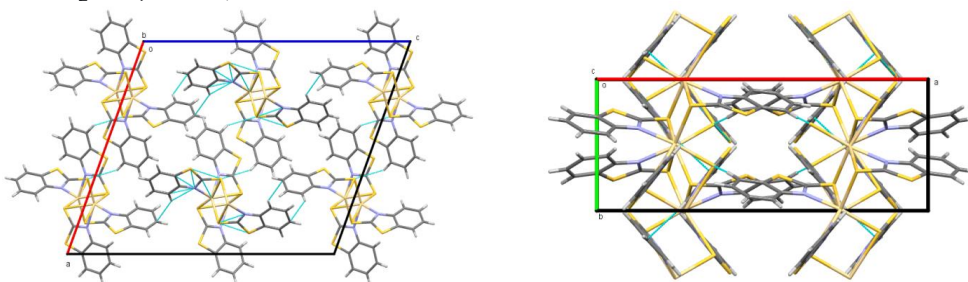


**Рис. 7. Структура катена-(тетракис( $\mu$ 2-меркапто бензотиазол-S,S,N)-дикадмий**

координируются цис с каждым приблизительно октаэдрическим атомом кадмия (2,28 и 2,33 Å), экзоциклические атомы серы каждого из лигандов координируются на коротком расстоянии Cd-S1 и Cd-S2 (2,55 и 2,60 Å), образуя ионный тип связи, а также координация осуществляется с соседними атомами кадмия донорно-

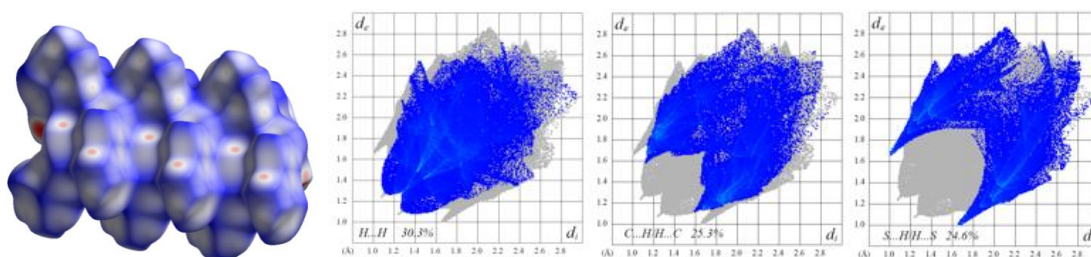
акцепторной связью в противоположных направлениях вдоль полимерной цепи. Расстояния между Cd-S3 и Cd-S4 составляют (3,12 и 3,06 Å) и находятся в пределах суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для кадмия и серы

(3,4 Å). На рис. 8 показана кристаллическая упаковка комплексного соединения  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$  по осям «b» и «с».



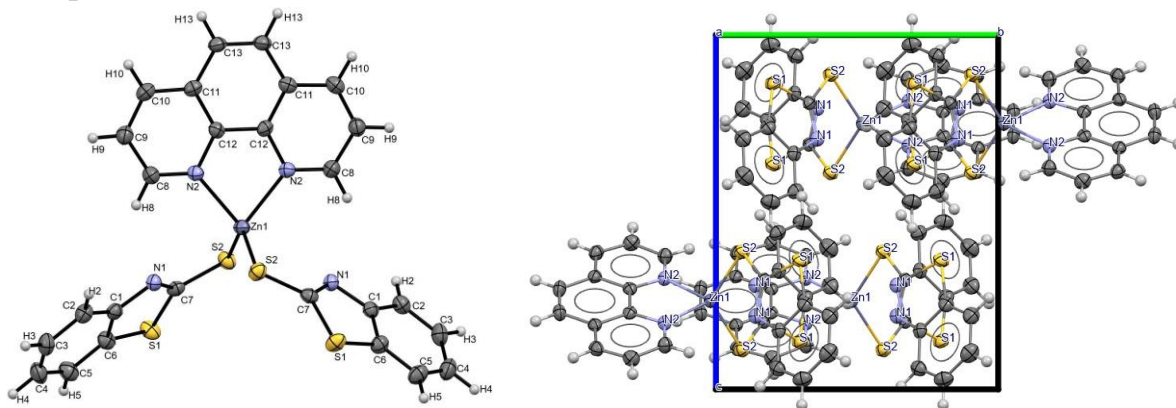
**Рис.8. Кристаллическая упаковка комплексного соединения  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$  по осям b и c**

Результаты анализа поверхности Хиршфельда и двухмерного графика отпечатков пальцев указывает, что наибольший вклад в упаковку кристалла  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$  вносят взаимодействия  $\text{H}\cdots\text{H}$ , который равен 30,3%. Следующее место занимают взаимодействия  $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ ,  $\text{S}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{S}$ , которые составляют 25,3% и 24,6%, соответственно (рис.9).



**Рис.9. Поверхность Хиршфельда  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$  в виде  $d_{norm}$  и двухмерный график отпечатков пальцев**

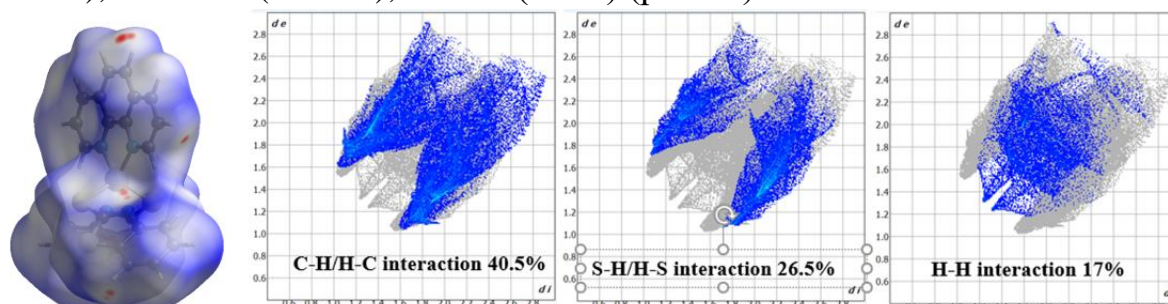
Кристаллы соединения  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  принадлежат к моноклинной сингонии ( $P2_1/c$ ). В структуре комплексного соединения две молекулы MBT монодентатно координированы к комплексообразователю через атом серы, а молекула фенантролина координирована бидентатно посредством атомов азота, комплекс имеет тетраэдрическое строение (рис. 10). Длина связи  $\text{Zn}-\text{N}$  (2,2987(7) Å) больше длины связи  $\text{Zn}-\text{S}$  (2,093(2) Å). Наименьший угол в структуре 80,72 Å принадлежит  $\text{N}2-\text{Zn}1-\text{N}2i$ , а наибольший —  $\text{C}8-\text{N}2-\text{Zn}1$  равен 129,67 Å.



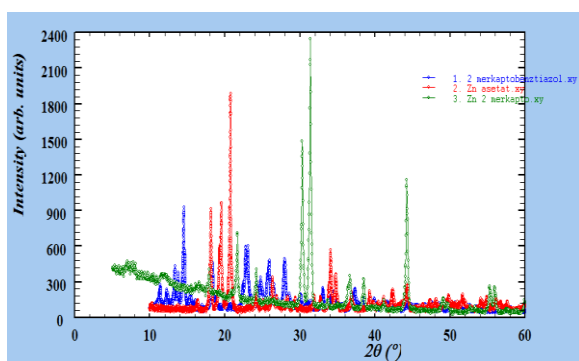
**Рис.10. Кристаллическая структура  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  и упаковка вдоль оси a**

Результаты анализа поверхности Хиршфельда и двухмерный график отпечатков пальцев этого комплексного соединения указывает на то, что

наибольший вклад в упаковку кристаллов вносят взаимодействия С··Н/Н··С (40.5 %), S-H/H-S (26.5 %), Н··Н (17 %) (рис.11).



**Рис.11. Поверхность Хиршфельда [Zn(MBT)<sub>2</sub>]Rhen в виде  $d_{norm}$  и двумерный график отпечатков пальцев**



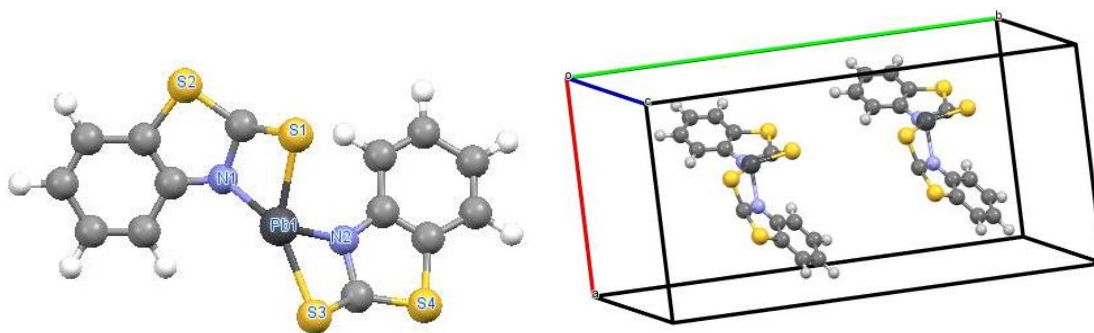
**Рис. 10. Дифрактограмма комплекса [Zn(MBT)<sub>2</sub>]**

Строение лигандов и их комплексов было исследовано также с помощью рентгенофазового анализа, который показал наличие на дифрактограммах пиков различной интенсивности (рис.10). В частности на дифрактограмме лиганда MBT наблюдаются пики при 13.67 (47%), 14.19 (100%) 18.13 (49%), 22.89 (61%), 26.01 (50%) и 28 (31%). В отличие от лиганда в комплексе [Zn(MBT)<sub>2</sub>] наблюдаются относительно интенсивные пики при 30.16 (64%), 31.63 (100%) и 44.08 (47%). При сравнении рентгенограмм лигандов и металлокомплексов установлено, что они не изоструктурны. В ходе исследования была определена кристаллическая структура комплексов [Pb(MBT)<sub>2</sub>], [Zn(Dtz)<sub>2</sub>] и [Zn(PAN)<sub>2</sub>] обработкой дифрактограммы рентгенофазового анализа, с использованием программы FullProf.

**Таблица 3**

**Кристаллографические данные и параметры, уточняющие строение комплексного соединения [Pb(MBT)<sub>2</sub>]**

Параметр	Величина	Параметр	Величина
Структура	[Pb(MBT) <sub>2</sub> ]	$\mu(\text{CuK}\alpha)$ , $\text{mm}^{-1}$	1.530
Молекулярная формула	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{PbS}_4$	Размер кристалла, [mm]	0.22×0.13×0.18
Молекуляр масса	539.66	T, °K	296
Сингония	Триклинная	$\theta$ , °град.	2,12; 27,00
Пространственная группа	A1	Интервал h,k,l	999:-99; 999:-99; 999:-99
a, Å	11.30730	Рефлекс	5072
b, Å	22.61450	Показатель преломления	1563
c, Å	22.61450	$R_{\text{int}}$	0.71073
$\alpha, \beta, \gamma$ , deg	103; 110; 102	$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ критерий	$R_1=0.056$
V, Å <sup>3</sup>	5782.729	Параметр	3526
Z	2	Критерии приемлемости ( $F^2$ )	504
$D_x$ , $\text{g/cm}^{-3}$	0.310	$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	$R_1=0.0662, wR_2=0.1562$



**Рис. 11. Структура молекулы комплекса  $[Pb(MBT)_2]$  и его упаковка**

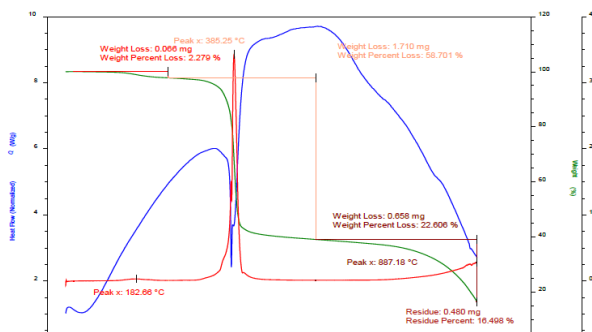
Структурный анализ полученных комплексов проводился в лаборатории «Физика твёрдого тела» института ядерной физики АН РУз. Кристаллографические характеристики и результаты рентгенофазового анализа комплекса  $[Pb(MBT)_2]$  представлены в табл. 3. Как видно из структуры, представленной на рисунке 11, координационное число свинца в комплексе равно 4 и он бидентатно координируется двумя молекулами лиганда через атом серы группы C-S и через атом эндоциклического азота, а геометрия координационного полиэдра является тетраэдрической. При анализе длин связей между атомами в молекуле было установлено, что длины связей между Pb(1)-S(1) (2.4555 Å) и Pb(1)-S(3) (2.4913 Å) практически равны и несколько длиннее по сравнению с длинами связей Pb(1)-N(1) (2.1800 Å) и Pb(1)-N(2) (2.2129 Å). Анализируя валентные углы, было установлено, что угол S(1)-Pb(1)-N(1) ( $74,02^\circ$ ) немного больше угла S(3)-Pb(1)-N(2) ( $68,21^\circ$ ).

Для определения характера связывания координационных центров лигандов с центральным атомом были получены ИК-спектры комплексных соединений Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с Dtz, MBT, PAN. В ИК-спектрах комплексов состава  $[Zn(MBT)_2]$ ,  $[Cd(MBT)_4]$  и  $[Pb(MBT)_2]$  происходит частичное смещение и изменение интенсивности и формы полос поглощения по отношению к лигандам. Характерный сдвиг ( $\Delta=69-89 \text{ см}^{-1}$ ) полосы поглощения группы C=N, зафиксированной в области  $1367-1387 \text{ см}^{-1}$ , указывает на координацию атома азота к иону металла в комплексах. Положение полосы валентного колебания связи C-S также смещается в сторону более низких частот в области  $744-753 \text{ см}^{-1}$ . В отличие от спектра свободного лиганда в низкочастотной области при  $605-613 \text{ см}^{-1}$  и  $426-427 \text{ см}^{-1}$  проявляются полосы, отнесенные, к колебаниям связей M-S и M-N соответственно, что подтверждает бидентатную координацию гетероциклического лиганда посредством атомов серы и азота.

Таким образом, на основании изменения полос поглощения функциональных групп лиганда MBT можно предположить, что координация с ионами металла происходит через атомы серы C-S группы и азота тиазольного кольца.

Для выявления термической стабильности и состава полученных комплексных соединений был также проведен дифференциально-термический анализ. На термограмме комплекса  $[Cd(MBT)_2]$  (рис. 12) в

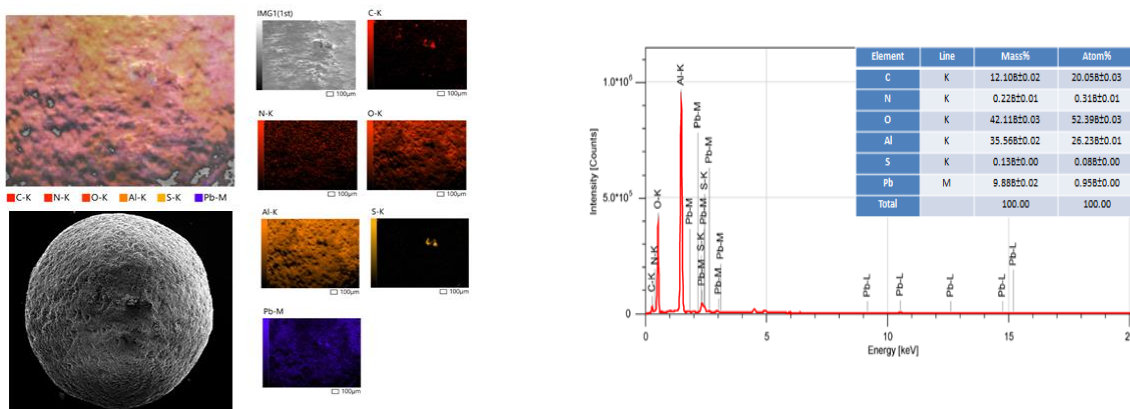
области 75°C обнаружен эндоэффект, которому соответствует потеря массы 2,28 %, что свидетельствует о наличии воды в образце. Эндотермический эффект и фазовый переход наблюдались в интервале температур 250-570 °С. Это изменение соответствует 58,7% распада массы образца, что свидетельствует о полном выделении из состава этого комплекса двух молей лиганда. Дальнейшая потеря массы происходит между 570-900°C, что указывает на то, что конечным продуктом термоллиза является оксид кадмия.



**Рис. 12.** Дериватограмма комплекса [Cd(MBT)<sub>2</sub>]

В четвертой главе диссертации «Исследование механизма сорбции Zn(II), Cd(II), Pb(II) на твердых экстрагентах» изучены физико-химические и сорбционные свойства полученных сорбентов.

Изучение изотерм низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> (при 77 К) указывает на относительно большой объем пор (V<sub>t</sub>) и удельной поверхности (S<sub>BET</sub>) отработанного катализатора на основе оксида алюминия. Для импрегнированных сорбентов пористость значительно снижается и практически исчезает после сорбции ионов металлов. На рис. 13 изображения SEM показывают, что после сорбции поверхность сорбента становится сильно неоднородной и практически полностью исчезает пористая структура, в результате аккумуляции ионов тяжёлых металлов в виде комплексов на поверхности сорбента.



**Рис.13.** Микроструктура, картирование и элементный анализ сорбента Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dtз после сорбции ионами Pb<sup>2+</sup>.

EDS-анализ твердых экстрагентов до и после сорбции показывает, что ионы металлов равномерно распределены в сорбенте и Zn(II), Cd(II) и Pb(II) могут адсорбироваться на внутренней и внешней частях гранул импрегнированных сорбентов.

Молекулярное моделирование взаимодействия MBT, Dtз и PAN с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили с использованием программного обеспечения BIOVIA Accelrys Material Studio 2017. Модели поверхности минералов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(01-1), (001) были построены по кристаллической структуре оксида алюминия на основе cif-файла (<http://www.crystallography.net/cod/>). Кристаллическая ячейка и молекулы органических лигандов были оптимизированы с использованием универсального силового поля и применением метода заряда QEq. Энергии адсорбции ( $E_{ad}$ ) наиболее стабильной конфигурации молекул органического лиганда и ионов металлов в присутствии некоторого количества молекул воды ( $n=1-9$ ) на поверхностях минералов были экзотермическими из-за сильного взаимодействия минерал-адсорбат. Полученные данные показывают, что Dtz имеет относительно большую энергию адсорбции в оксиде алюминия (-111,66 ккал/моль) чем MBT (-84,58 ккал/моль). Энергия адсорбции в оксиде алюминия PAN имеет значение -113,97 ккал/моль и является максимальной энергией в сравнении с вышеуказанными лигандами. На рис. 14-15 показаны наиболее стабильные конфигурации молекул в преобладающих плоскостях адсорбционной поверхности и формирование гладкого распределенного монослоя, состоящего из Dtz, молекул воды и ионов металлов на поверхности образца  $Al_2O_3$ -Dtz. Образование водородных связей может стабилизировать адсорбированные молекулы металлокомплекса в виде слоя на поверхности оксида алюминия.

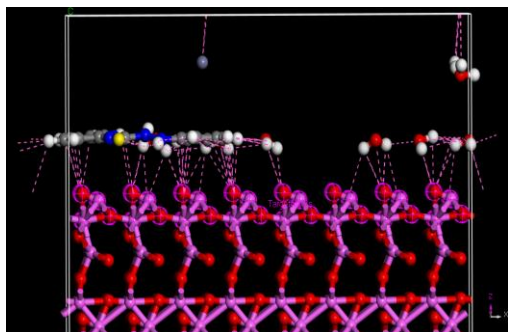


Рис.14. Водородные связи и влияние молекул Dtz,  $Zn^{2+}$  и воды на поверхность  $Al_2O_3$  (001).

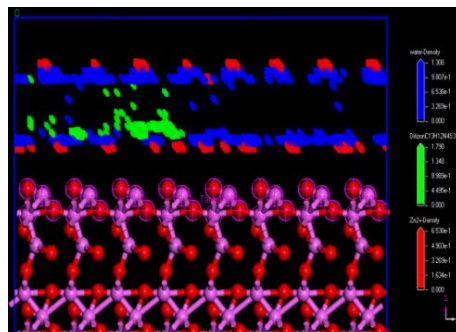


Рис.15. Распределение плотности поля молекул Dtz,  $Zn^{2+}$  и воды на поверхность  $Al_2O_3$  (001).

По значениям энергии адсорбции и дифференциального поглощения ( $dE_{ad}/dN_i$ ) наблюдалась наиболее сильная адсорбция ионов  $Cd^{2+}$ . В этом случае лиганд оказывает более слабое воздействие на адсорбент, но катион находится в более сильном взаимодействии с лигандом и адсорбентом, а также молекулами воды, за счет этого лучше адсорбируются  $Cd^{2+}$  (табл.4).

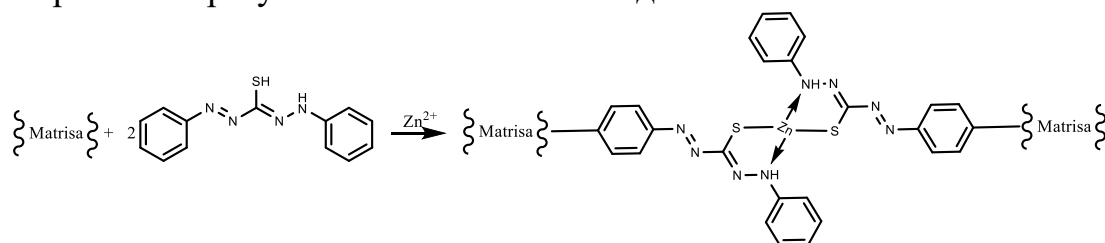
В ИК-спектре сорбента  $Al_2O_3$ -Dtz кроме полос, относящихся к  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , наблюдается ряд новых полос при  $2860-3494\text{ см}^{-1}$ ,  $1641-1750\text{ см}^{-1}$ ,  $1215-1317\text{ см}^{-1}$ . Слабая полоса поглощения в области при  $1484\text{ см}^{-1}$  характерна для группы  $N=N$  и свидетельствует о наличии дитизоновых групп в матрице. Присутствие полосы поглощения  $\nu(N-H)$  в области  $1641\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(S=C)$   $1215\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(N-C-S)$   $1459\text{ см}^{-1}$  также доказывает присоединение Dtz к  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Взаимодействие импрегнированного сорбента с ионами тяжёлых металлов приводит к увеличению интенсивности полос поглощения в области  $1505-1459\text{ см}^{-1}$ , где могут находиться симметричные и асимметричные колебания  $S=C-NH$  группы.

Таблица 4

## Данные молекулярного моделирования мультисорбции из водного раствора

Адсорбент	Общая энергия	Энергия адсорбции	Энергия твердой адсорбции	Энергия деформации	Dtz: $dE_{ad}/dN_i$	M: $dE_{ad}/dM$	вода: $dE_{ad}/dN_i$	M (адсорбат)
Dtz								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-122,71	-155,21	-156,05	0,84	-73,28	-43,19	-4,75	Zn <sup>2+</sup>
	-159,32	-191,83	-192,61	0,78	-69,82	-81,03	-5,19	Cd <sup>2+</sup>
	-129,98	-162,48	-163,54	1,06	-76,35	-53,42	-4,89	Pb <sup>2+</sup>
MBT								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-106,46	-128,05	-128,17	0,11	-45,42	-43,06	-5,05	Zn <sup>2+</sup>
	-143,05	-164,65	-164,81	0,158	-42,27	-81,60	-5,13	Cd <sup>2+</sup>
	-113,83	-135,42	-135,59	0,16	-45,55	-52,87	-4,32	Pb <sup>2+</sup>
PAN								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	-107,29	-152,77	-154,06	1,29	-71,56	-44,03	-4,13	Zn <sup>2+</sup>
	-144,01	-189,48	-190,68	1,19	-70,44	-81,21	-5,08	Cd <sup>2+</sup>
	-114,83	-160,30	-161,16	0,85	-72,05	-52,53	-4,95	Pb <sup>2+</sup>

Характеристическая полоса  $\nu(S=C)$  изменяет структуру и интенсивность, а частоты  $\delta(N-H)$  становятся менее интенсивными. Это указывает на то, что при сорбции ионов металлов импрегнированный сорбент проявляет способность к комплексообразованию через NH- и S=C группы. При этом в фазе сорбента образуются комплексные соединения:



Анализ pH-зависимости сорбентов показал, что максимальная сорбция ионов цинка и кадмия наблюдается при pH=4, а сорбция ионов свинца – при pH=3. Кинетические исследования показывает, что процесс сорбции в течение первого часа протекает быстро. Затем наблюдается десорбция в течение 2-8 часов, после 8 часов наблюдается адсорбционное равновесие. Процесс сорбции ионов металлов на импрегниатах лучше описывается кинетическими уравнениями псевдо-второго порядка, что свидетельствует о сложном механизме сорбции с протеканием различных химических и физических взаимодействий. Как видно из рисунка 4.34, с увеличением концентрации раствора сорбционная способность сорбентов по ионам металлов возрастает. Увеличение сорбционной емкости при увеличении начальной концентрации ионов металлов может быть связано с более высокой начальной концентрацией ионов металлов, обеспечивающей большую движущую силу для преодоления сопротивления массопереносу сорбции ионов  $Me^{2+}$  из водной фазы, что приводит к более высокой вероятности столкновения между ионами  $Me^{2+}$  и активными центрами на поверхности сорбента. Вид изотерм сорбции для импрегнированных

сорбентов показывает, что кривая изотермы сорбции ионов  $\text{Me(II)}$  идет выше, чем на не импрегнированном сорбенте  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

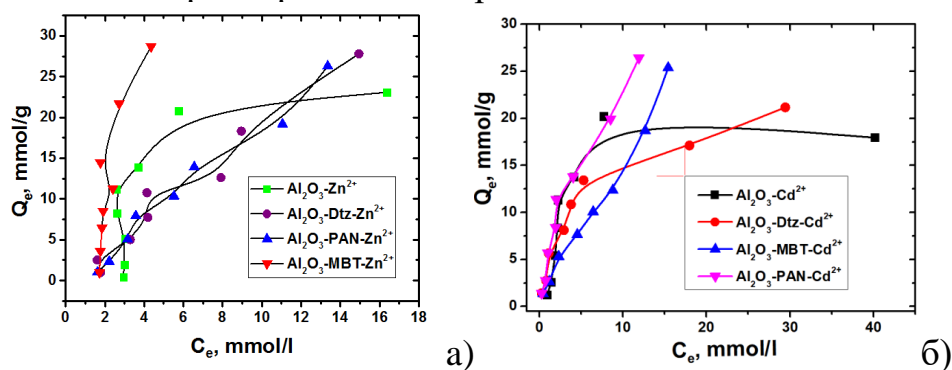


Рис. 4.34. Изотерма сорбции ионов цинка (а) и кадмия (б) в полученных сорбентах

Таблица 4

Сорбционные параметры ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в сорбентах

Сорбенты	Параметры Ленгмюра			$R^2$	$\Delta G = -RT \ln K$ kJ/mol	Параметры Фрейндлиха		
	$q_0$		$b$			$K_f$	$n$	$R^2$
	mmol/g	mg/g	l/mmol					
<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>								
$\text{Al}_2\text{O}_3$	44.25	2832	0.09	0.4546	-17,50	1.17	1.53	0.628
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$	89.93	5755	0.02	0.4836	-17,61	1.22	0.76	0.8109
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$	277.78	17778	0.02	0.3546	-20,90	4.61	0.87	0.7299
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$	35.09	2246	0.10	0.5034	-18,04	1.45	0.68	0.9646
<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>								
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.22	1359	0.17	0.8678	-20,12	2.99	1.28	0.6856
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$	27,86	3120	0,16	0,7471	-20,40	3,76	1,28	0,9662
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$	34.48	3862	0,07	0,7866	-19,35	2,46	1,25	0,9903
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$	36,76	4118	0,15	0,7768	-20,83	4,47	1,29	0,9457
<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>								
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,73	4705	0,52	0,9613	-18,89	1,95	1,16	0,8376
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$	72.46	15000	0,04	0,6548	-19,72	2,87	1,09	0,9765
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$	57.47	11897	0,05	0,6112	-18,69	1,89	0,92	0,9237
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$	64.29	13101	0,05	0,7297	-19,56	2,68	0,99	0,9722

Из горизонтального участка изотерм определены сорбционные емкости цинка, составляющие 23,08 ммоль/г для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27,81 ммоль/г для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$ , 26,29 ммоль/г для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$  и 28,69 ммоль/г для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$ . Для количественного описания сорбции ионов  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  лучше всего подходит модель Фрейндлиха (табл. 4). 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. Значения  $K_f$  подтверждают, что сорбция ионов цинка наиболее высока для сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$ , кадмия -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$  и свинца -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$ . Отрицательные значения стандартной энергии Гиббса указывают на термодинамическую стабильность исследуемых сорбентов и селективность исследуемых сорбентов по отношению к ионам металла.

Для определения возможных областей применения сорбентов проведены испытания по очистке сточных вод в Центральной научно-

исследовательской лаборатории АО Навоийского ГМК. Полученные данные показывают, что при сорбции сточной воды на сорбентах, содержание цинка и кадмия уменьшилось в 1000, свинца – в 1500 раз. Эффективность очистки по металлу составила больше 99,9 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В твёрдом состоянии было выделено 10 комплексных соединений Zn(II), Cd(II), Pb(II) с MBT, PAN, Dtz, состав и строение изучены с помощью элементного, XRF, SEM-EDX, PCA, РФА и термического анализов, ИК- и раман- спектроскопии. Было установлено образование тетраэдрических координационных соединений металлов с MBT и Dtz, а также октаэдрических комплексов с PAN.

2. Квантово-химическими расчетами исследовано электронное строение полифункциональных лигандов и определены их предпочтительные центры координации с ионами металлов. Предложено, что полидентатные лиганды MBT, Dtz могут проявлять бидентатность за счёт атома азота и серы, а PAN тетрадентатность в образовании координационных связей в металлокомплексных соединениях.

3. Впервые методом PCA установлены кристаллические и молекулярные структуры комплексов  $[Cd(MBT)_4]_n$  и  $[Zn(MBT)_2Phen]$ , имеющие октаэдрический и тетраэдрический полиэдр соответственно, а также, методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью программы FullProf для комплексов  $[Pb(MBT)_2]$  и  $[Zn(Dtz)_2]$  предложена тетраэдрическая структура, а для  $[Zn(PAN)_2]$  октаэдрическая.

4. В результате расчета методом Монте-Карло энергий адсорбции лигандов на поверхности оксида алюминия, а также энергий адсорбции ионов металлов и молекул воды на иммобилизованных сорбентах, установлено, что PAN лучше адсорбируется на оксиде алюминия, чем MBT и Dtz, а ионы кадмия лучше адсорбируются, чем ионы других металлов, на поверхности оксида алюминия, пропитанной лигандами.

5. Сорбционная емкость сорбентов, полученных на основе иммобилизованных лигандов, по отношению к ионам металлов, определялась при оптимальных значениях pH в статических условиях, в результате составлены сорбционные ряды. Подтверждено, что сорбционная емкость, коэффициенты распределения и степень извлечения ионов тяжёлых металлов выше для сорбентов на основе  $Al_2O_3$ -MBT для  $Zn^{2+}$ ,  $Al_2O_3$ -PAN для  $Cd^{2+}$ , а для  $Pb^{2+}$  предпочтительнее сорбенты на основе  $Al_2O_3$ -Dtz. На основании спектроскопических данных и SEM-EDX доказано, что сорбция происходит посредством образования комплексов металлов с иммобилизованными в матрице лигандами.

6. Твердые сорбенты  $Al_2O_3$ -Dtz,  $Al_2O_3$ -MBT,  $Al_2O_3$ -PAN испытаны для определения тяжёлых металлов в технологических растворах Навоийского горнометаллургического комбината и рекомендованы в качестве аналогов применяемых импортных сорбентов.

**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**

**ABDULLAEVA GULCHEXRA**

**COMPLEX FORMATION OF SOME HEAVY METALS ON N,S-  
CONTAINING SOLID EXTRACTIVE AGENTS IN THE SORPTION  
PROCESS**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

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

**Tashkent – 2024**

**The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2022.4.PhD/K549.**

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

**Ibragimova Mavluda**  
Doctor of Philosophy, senior researcher

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «16» November 2024 at «11<sup>00</sup>» 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)246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 119) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «30» October 2024  
Protocol at the register № 27 dated «29» October 2024



**Z. Smanova,**  
Chairman of Scientific Council for  
awarding of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**N. Kutlimurotova,**  
Scientific Secretary of Scientific Council  
on award of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

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

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

**The objects of the research work** are zinc, cadmium, lead ions, spent alumina catalyst of the Shurtan gas chemical complex, 2-mercaptobenzthiazole (MBT), diphenylthiocarbazon (Dtz), 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN).

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

10 complex compounds of Zn(II), Cd(II), Pb(II) with MBT, PAN, Dtz were isolated in the solid state;

the composition, structure, physicochemical properties of the synthesized complex compounds were determined using the methods of elemental analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis, IR spectroscopy, and the patterns of coordination environment of metal ions during the formation of complexes in the form of octahedral and tetrahedral polyhedra were established

for the first time, the crystal and molecular structures of new complex compounds of the composition  $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  were determined;

complexing sorption systems were obtained as a result of non-covalent immobilization of nitrogen, sulfur-containing ligands MBT, PAN, Dtz on an inorganic matrix - aluminum oxide;

the sorption and kinetic properties of the obtained sorbents in relation to Zn(II), Cd(II), Pb(II) ions were determined, and optimal sorption conditions were established;

the influence of the composition and structure of the complexes formed in the sorbent phase on the sorption of Zn(II), Cd(II), Pb(II) ions was revealed, the sorption mechanism and desorption properties were established.

**Implementation of research results.** Based on the results of scientific research on the study of the process of complex formation of heavy metal ions with N,S-containing organic ligands during solid-phase extraction, the following have been introduced:

The results of X-ray analysis of the complex compound  $[\text{Zn}(\text{MBT})_2\text{Phen}]$  are included in the database of the Cambridge Crystallographic Data Centre (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2388092).

the results of the study on obtaining solid extractants and their sorption properties were used in targeted scientific research at Kyushu University, Japan (Kyushi University of Japan report of September 17, 2024). As a result, new sorption materials for water purification were obtained.

sorbents  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$  were introduced into the process of extracting heavy metal ions from technological solutions of the Navoi Mining and Metallurgical Combinate (Certificate of the SE «Navoi Mining and Metallurgical Combinate» No.23/01-01-07/525 dated on September 6, 2024). As a result, the sorbents can be considered as an alternative to traditionally used imported sorbents in the process of heavy metal ions separation;

The results of the study on complexation and sorption properties of the prepared solid extragents were used in the scientific project PZ-2017092435 «Growing

medicinal plants in the Khorezm region and developing biologically active additives based on them» (Certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan №89-06-955 from February 22, 2024). As a result, it was possible to determine the amount of heavy metals ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) in the raw materials of medicinal plants by synthesizing metal complex compounds with 2-mercaptobenzthiazole, diphenylthiocarbazon, pyridylazonephthol and salts of heavy metals.

**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 124 pages.

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

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Изучение сорбции ионов цинка (II) с твердыми экстрагентами на основе оксида алюминия // Universum: Химия и биология. -2022. 8(98). – С.4-11. (02.00.00. №2).

2. G. Abdullayeva, Q. Siddiqova, D. Shoyiqulov, A. Koldarov, Sh. Daminova, Z. Kadirova. Computer modeling of adsorption on the impregnated  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  by Monte-Carlo method // Химия и химическая технология. -2022.- №2. – С. 50-55. (02.00.00. №3).

3. Абдуллаева Г.А., Муродов С.С., Даминова Ш.Ш. Синтез и исследование комплексных соединений цинка, кадмия и свинца (II) с 1,3-бензотиазол-2(3Н)-тионом // Узбекский химический журнал. -2023. -№1. – С. 20-28. (02.00.00. №6).

4. Абдуллаева Г.А., Муродов С.С., Даминова Ш.Ш. Синтез и исследование комплексных соединений цинка, кадмия и свинца (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Вестник НУУз. -2024. -№3/1. – С. 342-346. (02.00.00. №12).

5. Абдуллаева Г.А., Муродов С.С., Даминова Ш.Ш., Тургунбоев Ш.М. Синтез и исследование комплексного соединения  $Zn(II)$  с 2-меркаптобензотиазолом // Вестник ФарДУ. -2024. -№2. – С.159-165. (02.00.00. №17).

6. Абдуллаева Г.А., Хайруллаев Г.У., Даминова Ш.Ш. Синтез, структура и физико-химическое исследование комплекса катена-(тетраakis(μ-2-меркаптобензотиазол-S,S,N)-дикадмий) // Вестник СамДУ. -2024. -№5/1(147). – С.35-41 (02.00.00. №9).

**II бўлим (II часть; part II)**

7. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш., Хакимбоева Д.И. Рух ионининг импрегнирланган сорбентларда ютилиши / “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Тошкент, 2021. 14-15 сентябр, – С. 269-270.

8. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш., Хакимбоева Д.И. Изучение изотермы сорбции ионов цинка (II) с твердыми экстрагентами / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, Uzbekistan, 2021. November 29-30. – P. 25.

9. Абдуллаева Г.А., Нормирзаев С.Р., Даминова Ш.Ш. ИК-спектроскопическая исследования модифицированного сорбента на основе оксида алюминия / Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции. Институт общей и неорганической химии АН РУз. – Ташкент, 2022. 12-14 май. – С. 134-135.

10. Абдуллаева Г.А., Нормирзаев С.Р., Даминова Ш.Ш., Саидхужаев Н.Ф. Изучение кинетики сорбции ионов цинка с твердыми экстрагентами на основе неорганических матриц / “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2022. 19-21 май. – Б. 371-373.

11. Шойиқулов Д.Т., Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Молекулярное моделирование процесса сорбции методом Монте-Карло / «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2022. 19-21 май. – Б. 420-423.

12. Абдуллаева Г.А., Нормирзаев С.Р., Даминова Ш.Ш. Влияние pH на сорбцию ионов цинка с твердыми экстрагентами / «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари. – Тошкент, 2022. 22-23 сентябр. – Б. 258.

13. Абдуллаева Г.А., Нормирзаев С.Р., Даминова Ш.Ш. Сорбция ионов цинка на твердых экстрагентах на основе неорганических носителей / «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари. – Тошкент, 2022. 22-23 сентябр. – Б. 234-235.

14. Абдуллаева Г.А., Примова М.А., Даминов Ш.Ш. 2-меркаптобензтиазол билан Cd(II) комплексининг физик-тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганиш / “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusida Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 193-195.

15. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Cd(II) нинг 2-меркаптобензтиазол билан хосил қилган комплекс бирикмасини тадқиқоти // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 186-188.

16. Абдуллаева Г.А., Примова М.А., Даминова Ш.Ш. Изучение состава и микроструктуру комплексных соединений кадмия / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan, 2022. November 17-18. – P. 165.

17. Абдуллаева Г.А. Нормирзаев С.Р. Даминова Ш.Ш. Изучение сорбции ионов кадмия (II) с твердыми экстрагентами на основе оксида алюминия / “Функционал полимерларнинг фундаментал ва амалий жихатлари” мавзусида халқаро илмий-амалий конференция. – Тошкент, 2023. 17-18 март. –Б. 976-978.

18. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. ИК-спектроскопическое исследование дифенилтиокарбазона и синтезированного на его основе комплексного соединения цинка / «Теоретическая и экспериментальная химия и современные проблемы химической технологии» материалы Международной научно-практической конференции. – Карши, 2023. – С.484-486.

19. Abdullayeva G.A., Ziyatov D.A., Daminova Sh.Sh. Piridilazonaftol molekulasining kvant-kimyoviy tadqiqoti / «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых

ресурсов Узбекистана» материалы международной научно-технической конференция. – Ташкент, 2023. – С.497-498.

20. Абдуллаева Г.А., Муродов С.С., Даминова Ш.Ш. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений дифенилтиокарбазона с ацетатами кадмия и свинца / «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» материалы Международной научно-технической конференция. – Ташкент, 2023. – С.415-416.

21. Абдуллаева Г.А., Кадирова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Молекулярное моделирование процесса сорбции пиридилазонафтола на поверхности оксида алюминия / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan, 2023. December 5. – P. 106.

22. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Микроструктура комплексных соединений Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с 2-меркаптобензтиазолом / “Оролбўйи худудларида кимё ва кимёвий технология ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Нукус, 2023. 13 март. – С. 65-66.

23. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Квантово-химическое исследование 2-меркаптобензтиазол / XXXII научно-технической конференции молодых ученых «Умидли кимёгарлар-2023» – Ташкент, 2023. 25-26 апрель. – С. 165-166.

24. Абдуллаева Г.А., Муродов С.С., Даминова Ш.Ш. 2-меркаптобензтиазол асосидаги комплекс бирикмаланинг термик таҳлили / “Фан ва ишлаб чиқариш соҳаларида замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари интеграцияси” мавзусидаги Республика илмий-амалий халқаро конференция – Тошкент, 2023. 22-23-сентябрь. -Б. 197.

25. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Изучение кинетики сорбции ионов свинца с твердыми экстрагентами на основе оксида алюминия / “Инновационные решения в естественных науках: Современные исследования, интеграция науки и образования” материалы Респ.науч.-практич.конф. –Хорезм, 2023. – С.27-30.

26. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Анализ поверхности хиршфельда комплекса 2-меркаптобензтиазола с ацетатом кадмия (II) / «Достижения и перспективы супрамолекулярной химии» материалы Респ.науч.-практ.конф. – Ташкент, 2024. – С. 161-162.

27. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Кинетические свойства сорбции ионов кадмия с твердыми экстрагентами на основе отработанных катализаторов / “Зарафшон воҳасини комплекс инновацион ривожлантириш: ютуқлари, муаммолар ва истиқболлар” мавзусидаги V Халқаро анжуман. – Навоий, 2024. – Б. 335-337.

28. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. ИК-спектроскопическое исследование комплексного соединения пиридилазонафтола с ацетатом цинка / XX-Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» – Туапсе, 2024. 29 сентября –05 октября. – С. 99.

Avtoreferat “O‘zMU xabarlari” tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.



