

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

---

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ**

**КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ**

**ТАРКИБИДА АЗОТ, ФОСФОР, КИСЛОРОД БЎЛГАН  
ЛИГАНДЛАР СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ БАЪЗИ d-МЕТАЛЛАР  
БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ**

**02.00.01–Ноорганик кимё**

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

Тошкент – 2018

**Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

Касимов Шерзод Абдузаирович Таркибида азот, фосфор, кислород бўлган лигандлар синтези ва уларнинг баъзи d-металлар билан координацион бирикмалари.....	3
Касимов Шерзод Абдузаирович Синтез азот-, фосфор-, кислородсодержащих лигандов и их координационные соединения с некоторыми d-металлами .....	21
Kasimov Sherzod Abduzairovich Synthesis of nitrogen-, phosphorus-, oxygen-containing ligands and their coordination compounds with some d-metals.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	43

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

---

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ**

**КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ**

**ТАРКИБИДА АЗОТ, ФОСФОР, КИСЛОРОД БЎЛГАН  
ЛИГАНДЛАР СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ БАЪЗИ d-МЕТАЛЛАР  
БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ**

**02.00.01–Ноорганик кимё**

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

Тошкент – 2018

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В.2017.3.PhD/К60 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Термиз давлат университети ва Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтида бажарилган.

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

**Илмий раҳбар:**

**Тураев Хайит Худайназарович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

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

**Нуралиева Гўзал Абдухамидовна**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Етакчи ташкилот:**

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 йил соат \_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24, факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№\_\_рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24, факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2018 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2018 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Ҳ.Т. Шарипов**

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

**Д.А. Гафурова**

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

**Н.А.Парпиев**

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

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

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунё микёсида асосий эътибор синтетик координацион кимёда аниқ стереокимёвий тузилишга эга бўлган органик лигандлар синтези ва дизайни муаммоларига қаратилган. Бундай хелат ҳосил қилувчи лигандлар сифатида полимер сорбентлар жуда аҳамиятли ҳисобланади. Полимер лигандлар, яъни хелат ҳосил қилувчи сорбентлар синтези, улар ёрдамида оралиқ металлларни эритмалардан комплекс ҳосил қилувчи сорбцион усуллар ёрдамида ажратиш, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш кимё саноатининг асосий вазифаларидан биридир.

Жаҳонда оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари координацион бирикмалар кимёсидаги нафақат фундаментал, балки, амалий тадқиқотларнинг ҳам асосий предмети ҳисобланади. Оралиқ металлларнинг катта миқдордаги реакцион фаол органик лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларини саноатнинг турли тармоқларида қўллаш натижасида эса замонавий чиқиндисиз технологиялар асосидаги муҳим ишлаб чиқариш жараёнларининг кенг истиқболлари очилади. Бундай реакцион фаол органик лигандлар сифатида таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандларни олиш мақсадга мувофиқдир. Ушбу лигандларни эритмалардан комплекс ҳосил қилиш жараёни орқали металлларни ажратиш олишда қўллаш металлларни комплекс бирикмалар кўринишида танловчан ажратиш имконини беради. Шу сабабли металлларнинг полимер лигандлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилиш имкониятларини тизимли тадқиқ қилиш, олинган моддаларнинг эритмалардаги барқарорлигини аниқлаш лозим.

Республикамызда кимё саноати маҳсулотларини ишлаб чиқаришга, хусусан, рангли ва нодир металлларни эритмалар таркибидан танлаб ажратиш олиш учун ҳамда оқава сувларни оғир металллардан тозалаш учун қўлланиладиган сорбентларни ишлаб чиқаришга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш», «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ва «мамлакат озиқ-овқат ҳавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш»га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада миллий иқтисодиётнинг етакчи тармоқларини, жумладан, кимё саноатини ривожлантиришда, йўналтирилган органик синтез асосида танловчан сорбентлар – полимер лигандлар олиш ва улар ёрдамида d-металлар сорбциясида ҳосил бўладиган комплекс бирикмаларни тадқиқ этиш долзарб вазифалардан бўлиб, муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2009 йил 11 мартдаги ПҚ-1071-сонли «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури», 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисидаги» Қарорлари ва 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги» Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Республикада комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтези ва уларнинг тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш билан У.Н.Мусаев, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев каби олимларимиз шуғулланганлар. Улар томонидан комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг оралиқ металллар анализида қўлланилиши, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларининг тузилиши ва хоссалари таҳлил қилинган.

Хорижда полимер лигандлар синтези ва уларнинг оралиқ металллар билан сорбция жараёнида олинган координацион бирикмаларига доир тадқиқотлар олиб борилган бўлиб, D.K.Singh, Wang Jinnan, A.Wołowicz, S.Tong комплекс ҳосил қилувчи турли аналитик реагентлар асосидаги полимер лигандлар синтезини, M.H. Morcali, R.P. Kusy, M. Murakami, D.Mendil, R.P. Coetzee табиий объектлардан металлларни полимер лигандлар ёрдамида сорбцион ажратиш усуллари ва сорбцияда ҳосил бўлган комплекс бирикмаларини ўрганганлар.

МДҲ нинг бир қатор олимлари комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтези, улар ёрдамида металллар сорбциясини ўрганишга доир бир қатор ишларни бажаришган. Россия ФА В.И.Вернадский номидаги геокимё ва аналитик кимё институти олимлари Н.Г. Полянский, Г.В.Мясоедова, Урал федерал университети олими Л.К. Неудачина, Тюмен давлат архитектура-қурилиш университети профессори Л.А. Пимнева, Россия ФА А.Н. Несмеянов номидаги элементоорганик бирикмалар институти профессори А.В. Даванков полимер лигандларни тадқиқ қилишнинг термик усуллари, Россия ФА агрофизика илмий-тадқиқот институти профессори Ю.А. Кокотов ион алмашилиш жараёнлари мувозанатини, Курск экологик ҳавфсизлик институти олимлари Н.Н.Басаргин, Д.В. Салихов, О.В. Кичигин хелатли полимер лигандларнинг

кислота-асосли, комплекс ҳосил қилиш хоссаларини, Омск давлат университети профессори В.Ф. Борбат полимер лигандларнинг кинетик хоссаларини, Қозоғистон ФА А.Б.Бектуров номидаги кимё институти профессори, академик Е.Е. Ергожин ва унинг раҳбарлигидаги олимлар таркибида азот, кислород бўлган эпоксид смолалар асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лигандлар синтези ва улар ёрдамида мураккаб таркибли эритмалардан оралиқ металлларни танловчан ажратиш усулларини ўрганишга доир тадқиқотлар олиб бормоқдалар.

Сорбцияланиш маҳсулотларининг таркиби ва тузилишини аниқлаш, бу ўзгаришларнинг қонуниятларини ўрганиш, полимер лигандларнинг физик-кимёвий, комплекс ҳосил қилувчи хоссаларини тўғри интерпретация қилиш уларнинг реакция қобилиятини тушунтириш ва олдиндан айтиб бериш учун зарурдир. Адабиётларни таҳлил қилиш давомида шу нарса аниқландики, хелат ҳосил қилувчи полимер лигандларнинг оралиқ металллар ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмалари ва уларнинг тузилиши етарли даражада ўрганилмаган.

**Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-28 «Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металллар билан координацион бирикмалари» (2012-2016 йй.) ва ИТД-12 «Комплекс ҳосил қилувчи полифункциональ ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лигандларни синтез қилиш, улар асосида баъзи d-металларнинг комплекс бирикмаларини сорбция усулида олиш ва олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал полимер лигандларни синтез қилиш;

синтез қилинган полимер лигандларнинг реакция қобилиятларини полуэмпирик усуллар ёрдамида квант-кимёвий ҳисоблаш;

Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг синтез қилинган полимер лигандлар билан комплекс бирикмаларини сорбция усули ёрдамида олиш;

синтез қилинган полимер лигандлар ва уларнинг Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг таркиби ва тузилишини физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботлаш;

олинган комплексларнинг барқарорлик доимийликлари ва термик турғунликларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида карбамид, гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат,

формальдегид, эпихлоргидрин асосида синтез қилинган янги комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лигандлар ва Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг синтез қилинган лигандлар билан координацион бирикмалари танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** эритмаларда лиганд-металл иони системасида комплекс ҳосил бўлиш жараёнлари кимёси, олинган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.

**Тадқиқотнинг усуллари:** ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик анализ, дифференциал сканирловчи калориметрия, сканирловчи электрон микроскопия (элемент таҳлили), кукунли рентген дифрактометрияси, потенциометрия, фотоколориметрия, комплексометрия, квант-кимёвий ҳисоблаш.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор таркибида азот, кислород, фосфор бўлган комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал полимер лигандлар- поли- 2- оксо- 1,3-ди(гидразинометил) -5-N-гидрокси метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^1$ ); поли-2-оксо-1,3-ди (фосфоноксиметил) - 5 - N- метиламинокарбонил - 1,3,5-триазин ( $L^2$ ); поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузи ( $L^3$ ) ва поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузи ( $L^4$ ) синтез қилинган;

синтез қилинган полидентатли полимер лигандлар молекулаларининг электрон тузилиши AM-1, MNDO ва PM3 полуэмпирик квант-кимёвий усулларда ҳисобланган, уларнинг геометрик параметрлари, энергетик тавсифлари ҳамда заряд текшируви асосида координацион боғнинг энг катта локалланиш марказлари аниқланган;

синтез қилинган полимер лигандларнинг Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларига нисбатан статик алмашилиш сифимлари аниқланган ва бу металлларнинг олинган лигандларда сорбцияланиш қатори тузилган;

илк бор Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг синтез қилинган полимер лигандлар билан хелат типдаги 16 та координацион бирикмалари олинган, уларнинг таркиби ва тузилиши замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботланган;

олинган комплекс бирикмаларнинг термик турғунлик қатори ва барқарорлик доимийликлари аниқланган, Пирсоннинг «Қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар» принципига мувофиқ комплексларнинг барқарорлиги  $L^1 \rightarrow L^2 \rightarrow L^4 \rightarrow L^3$  ҳамда  $Zn(II) \rightarrow Cd(II) \rightarrow Cu(II) \rightarrow Ag(I)$  қаторларида ортиб бориши исботланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

янги полифункционал лигандлар поли- 2- оксо- 1,3-ди(гидразинометил) -5-N-гидрокси метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^1$ ); поли-2-оксо-1,3-ди (фосфоноксиметил) - 5 - N- метиламинокарбонил - 1,3,5-триазин ( $L^2$ ); поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузи ( $L^3$ ) ва

поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузларини ( $L^4$ ) синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган;

синтез қилинган полимер лигандларда  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ag(I)$  ионларининг сорбция жараёнини ўрганиш натижасида полимер лигандларнинг  $Cu(II)$ ,  $Ag(I)$  ионларини танловчан сорбциялаш қобилияти аниқланган ва олинган полимер лигандлар ушбу хоссаси бўйича чет элда қўлланиладиган баъзи тижорат сорбентларидан афзалроқ эканлиги кўрсатиб берилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши элемент таҳлили, ИҚ-спектроскопия, дифференциаль сканирловчи калориметрия, сканирловчи электрон микроскопия (фотосурати, элемент таҳлили), кукунли рентген дифрактометрияси, потенциометрия, фотоколориметрия, комплексонометрия, квант-кимёвий ҳисоблаш каби замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал полидентат полимер лигандларни синтез қилиш усуллари ва  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ag(I)$  ионларининг синтез қилинган лигандлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилишининг мақбул шароитлари аниқланди. Полуэмпирик квант-кимёвий ҳисоблаш усулларида олдиндан таклиф этилган барқарор олти ва тўрт аъзоли тузилишли ички комплекс металлохелатларнинг сорбция жараёнида ҳосил бўлиши кўрсатиб берилди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сорбцион қобилияти юқори бўлган синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи лигандлар республикамиз гидрометаллургия корхоналари чиқинди эритмалари таркибидаги жуда кам миқдордаги нодир ва рангли металлларни ажратиш олиш ҳамда саноат оқава сувларини тозалашга тавсия этилди.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандларни синтез қилиш ва уларнинг қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар олиш усули учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№ IAP 05534, 28.02.2018 й.). Натижада маҳаллий хом ашёлар асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд олиш усулини яратиш имкониятини берган;

синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар А13-054+(КА9-003) рақамли «Замонавий ядро-физикавий методлар ёрдамида гидрометаллургия корхоналари чиқинди эритмалари таркибидаги нодир металлларни концентрлаш ва ажратиш» (2012-2014 йй.) мавзусидаги лойиҳада нодир металлларни уларга халақит берувчи рангли металллардан ажратиш учун, Ф-7-28 рақамли «Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металллар билан

координацион бирикмалари» (2012-2016 йй.) мавзусидаги лойиҳада янги координацион бирикмалар синтез қилиш учун фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 15 декабрдаги ФТА-02-11/1308-сон маълумотномаси). Натижада гидрометаллургия саноати чиқинди сувлари таркибидаги қимматбаҳо металл ионларини концентрлаш ва ажратиб олишга имкон берувчи янги комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 8 та, жумладан, 3 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий ишлар, жумладан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 2 та мақола республика ва 3 та мақола хорижий журналларда нашр этилган, 1 та Ўзбекистон Республикаси патенти олинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, 155 та библиографик номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг «**Хелат ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтези ва уларнинг d-металлар билан координацион бирикмалари**» деб номланган биринчи боби асосан эпихлоргидрин ва формальдегид асосида таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтезининг физик-кимёвий асосларини қиёсий таҳлил қилишга бағишланган ва эритмалардан рангли ҳамда нодир металлар ионларини комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар ёрдамида сорбциялаш, шунингдек, сорбция жараёнида ҳосил бўладиган координацион бирикмалар тадқиқотига доир адабиётлар шарҳи келтирилган. Адабиётлардаги маълумотларни танқидий таҳлил қилиш асосида диссертациянинг мақсади ва вазифалари аниқланган.

Диссертациянинг «**Таркибида азот, фосфор, кислород бўлган лигандлар ва уларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмалари синтези**» деб номланган иккинчи бобида

карбамид, формальдегид, гидразин гидрат; карбамид, формальдегид, ортофосфат кислота; калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, эпихлоргидрин, шунингдек, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, формальдегид асосида полимер лигандлар синтези ва уларнинг кислота-асосли ионланиш доимийликларини аниқлаш усуллари, олинган лигандларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг эритмадаги барқарорлик доимийликларини ҳамда лиганд – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақтини аниқлаш усуллари келтирилган.

Диссертациянинг «**Синтез қилинган лигандлар ва уларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмаларининг таркиби ҳамда тузилиши**» деб номланган учинчи боби олинган натижалар таҳлилига бағишланган. Бу бобда комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтезига турли омиллар таъсири, олинган лигандларда Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари сорбцияси, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини элемент таҳлили, ИҚ-спектроскопия, дифференциал сканирловчи калориметрия, рентген фазовий дифрактометрия, сканирловчи электрон микроскопик, потенциометрик таҳлил каби усуллар ёрдамида аниқлаш натижалари келтирилган.

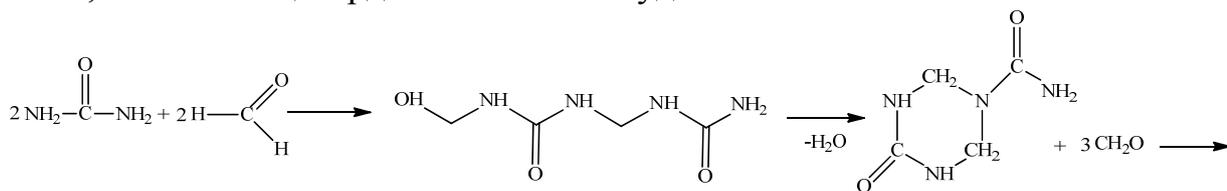
Формальдегид ва эпихлоргидрин асосида янги комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтези, уларнинг таркиби ва физик-кимёвий хоссалари, эксплуатацион тавсифларининг тадқиқоти, шунингдек, кимё саноати корхоналарининг металл ионларини тутган чиқинди сувларини тозалаш учун амалда фойдаланиладиган аниқ объектларни излаб топиш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Шунга кўра, карбамид, формальдегид, гидразин гидрат ( $L^1$ ); карбамид, формальдегид, ортофосфат кислота ( $L^2$ ); калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, эпихлоргидрин ( $L^3$ ); калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва формальдегид ( $L^4$ ) асосида комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтез қилинди.

Карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат асосидаги лиганд - поли-2-оксо-1,3 - ди (гидразинометил) - 5 - N - гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^1$ ) дастлабки моддаларнинг 1:2,5:1 мол нисбатларида  $80^{\circ}\text{C}$  ҳароратда синтез қилинди. Элементлар таҳлили натижалари - топилди: С – 33,12%, Н - 4,73%, N – 5,07%, О – 13,81%; ҳисобланди: С – 32,78%, Н - 4,92%, N – 42,98%, О – 14,03%.  $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_2)_n$ ,  $n=850-870$ . ИҚ-спектрида  $\nu(\text{NH})$   $3415\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$   $1437\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$   $1385\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1639\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$   $1134, 1035\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$   $1550\text{ см}^{-1}$ .

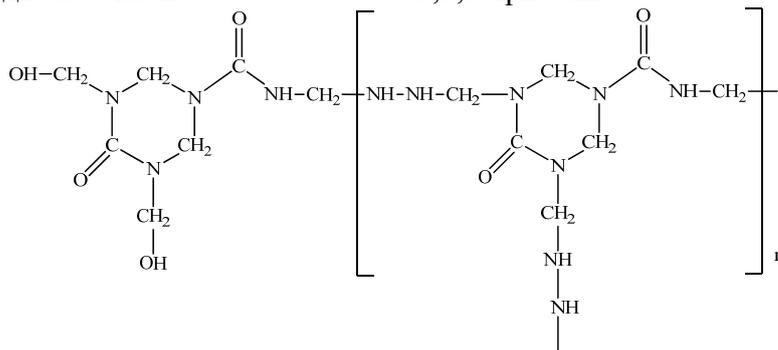
Карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислота асосидаги полимер лиганд - поли-2-оксо-1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^2$ ) дастлабки моддаларнинг 1:2,5:1 мол нисбатларида  $80^{\circ}\text{C}$  ҳароратда синтез қилинди. Элементлар таҳлили натижалари - топилди: С – 30,56%, N – 19,86%, P – 11,23%, О – 38,35%; ҳисобланди: С – 30,11%,

N – 20,07%, P – 11,11%, O – 34,41%. (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>PO<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, n=1120-1150. ИҚ-спектрида  $\nu(\text{NH})$  3439  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1431  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1640  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  1119, 932  $\text{cm}^{-1}$  соҳаларда ютилиш мавжуд.

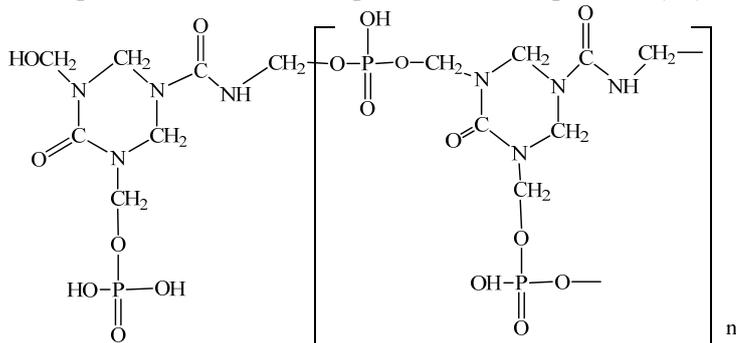
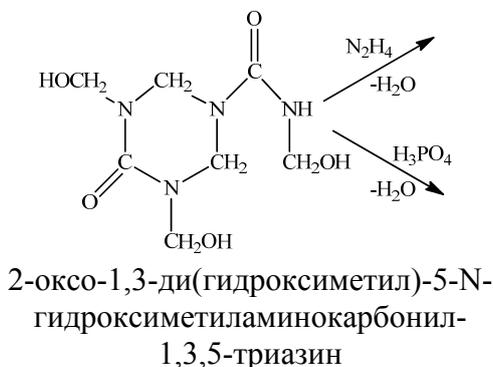


8-гидрокси-1,3,5,7-тетрааза-  
2,6-диоксооктан

1-аминокарбонил-4-оксо-  
1,3,5-триазин



поли-2-оксо-1,3-ди(гидразинометил)-5-N-  
гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L<sup>1</sup>);



поли-2-оксо-1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-  
метиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L<sup>2</sup>);

Эпихлоргидриннинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан полимерланиши асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд –поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузининг (L<sup>3</sup>) синтези дастлабки моддаларнинг 2:1 мол нисбатларида 80 °С ҳароратда ўтказилди ва реакция давомийлиги 1,8 соатни ташкил этди. Элементлар таҳлили натижалари - топилди: С – 32,65%, Н - 5,1%, N – 7,83%, O – 17,61%, P – 8,27%, S – 17,72%; ҳисобланди: С – 32,87%, Н - 5,2%, N – 7,67%, O – 17,53%, P – 8,49%, S – 17,53%. (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>K)<sub>n</sub>, n=450-470. Лиганднинг ИҚ-спектрида  $\nu(\text{NH})$  3324  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2963  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$  1614  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1454  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  1342  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1070  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  979  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$  830  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  752  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{S})$  665  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{S}-)$  516  $\text{cm}^{-1}$  соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

Формальдегиднинг калий О,О-ди(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан поликонденсацияси асосидаги комплекс ҳосил қилувчи лиганд - поли-ди(3-

азабутил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузининг синтези ( $L^4$ ) дастлабки моддаларнинг 2:1 мол нисбарларида  $90\text{ }^\circ\text{C}$  ҳароратда ўтказилди ва реакция давомийлиги 2,1 соатни ташкил этди. Элементлар таҳлили натижалари - топилди: C – 29,16%, H - 4,98%, N – 11,07%, O – 13,11%, P – 12,46%, S – 25,93%; ҳисобланди: C – 29,03%, H - 4,84%, N – 11,29%, O – 12,9%, P – 12,5%, S – 25,81%.  $(C_6H_{12}N_2O_2PS_2K)_n$ ,  $n=730-750$ . ИҚ-спектрида  $\nu(NH)$   $3296\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(CH_2)$   $2917\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(CH_2)+\delta(CN)$   $1628\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{as}(CH_2)$   $1474\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(CH_2)$   $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(C-O)$   $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(POC)$   $1029\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(C-C)$   $895\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(P-O)$   $728\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(P=S)$   $684\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(P-S-)$   $468\text{ cm}^{-1}$  соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

*Лигандлар молекулаларидаги донор атомларининг рақобатдош координациялашувини квант-кимёвий таққосланиши*

Координацион бирикмаларнинг лигандлари сифатида олинган  $L^{1-4}$  молекулалари металл ионига координацияланадиган марказлар – азот, олтингугурт ва кислород атомлари мавжуд ва улар координация учун рақобатлаша олади. Шунинг учун лигандлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини ҳисоблаш усуллари асосида энг фаол реакция қобилиятга эга донор марказни аниқлаш керак эди. Мисол тариқасида  $L^1$  лиганд учун донор атомлардаги эффектив заряд қийматлари 1-жадвалда келтирилди.

Юқорида кўрсатилган масалаларни ечиш учун яримэмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3 ва AM1 усуллар танланди ва ушбу усуллар билан ҳисоблашдан олинган электрон зарядлар қийматларини таққослаш барча ҳисобланган молекулалардаги манфий заряднинг энг юқори қийматига эга бўлган донор атомлар координацияга учраши мумкин деб хулоса қилинди.

**1-жадвал.**

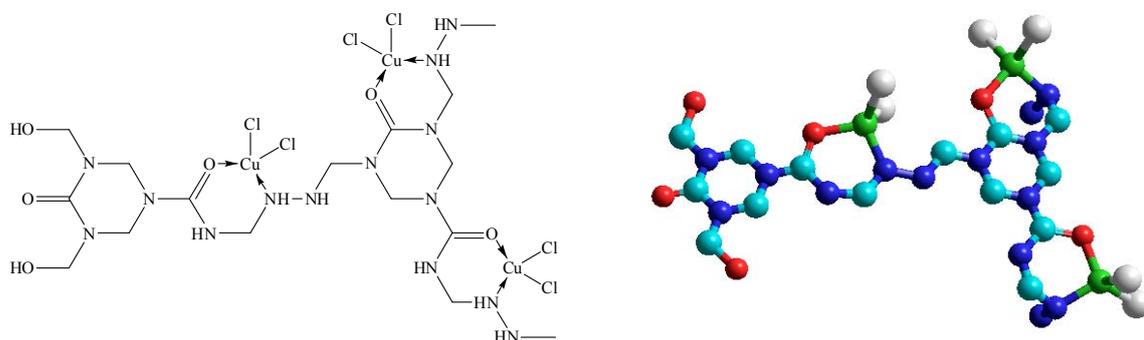
**$L^1$  лиганд молекуласидаги донор атомлар эффектив зарядларининг қийматлари**

Атомлар	AM1, эВ	MNDO, эВ	PM3, эВ
$\delta_q N^1_{(NH)}$	-0,254	-0,226	-0,115
$\delta_q N^2_{(NH)}$	-0,245	-0,162	-0,048
$\delta_q O^1_{(C=O)}$	-0,405	-0,404	-0,406
$\delta_q O^2_{(C=O)}$	-0,400	-0,354	-0,385
<b>E</b>	-3058.7 (ккал/моль)	-3075.5 (ккал/моль)	-3084.0 (ккал/моль)

*Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи лигандлар билан координацион бирикмалари*

$L^1$  таркибидаги фаол функционал гидразогуруҳи аминогуруҳга нисбатан кучсиз асосли хоссага эга бўлиб, кучсиз ишқорий ва нейтрал муҳитда металлларга нисбатан қайтарувчилик хоссасини намоён қилади. Эритма муҳитининг  $pH=3,4-3,7$  қийматида гидразогуруҳининг протонлашиши лиганднинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш натижасида

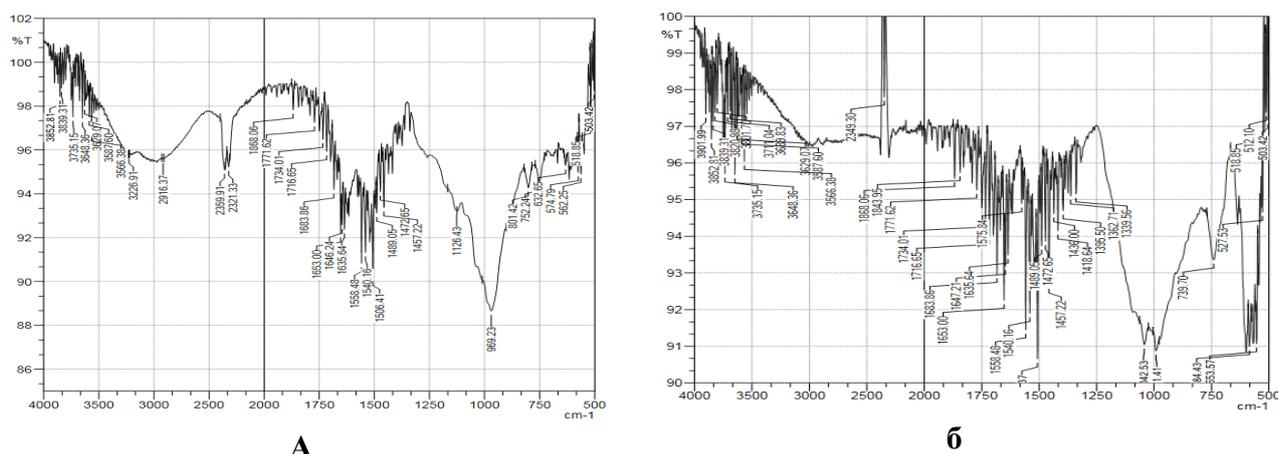
маълум бўлди. Ўтказилган кимёвий ва ИҚ-спектрал анализ натижалари асосида металллар ионларининг лиганд билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг тузилишини қуйидаги кўринишда келтириш мумкин (1-расм):



**1-расм. Мис (II) нинг  $L^1$  билан координацион бирикмасининг тузилиши ва шар-стерженли модели.**

Эрима муҳити кислоталикдан ишқорийликка ўтиб бориши билан Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг сорбцияси сезилари даражада камайиши кузатилган. Бу ҳолатни металллар координацион бирикмаларининг ишқорий муҳитда парчаланиши ва тегишли гидроксидлар ҳосил қилиб чўкиши билан тушунтириш мумкин.

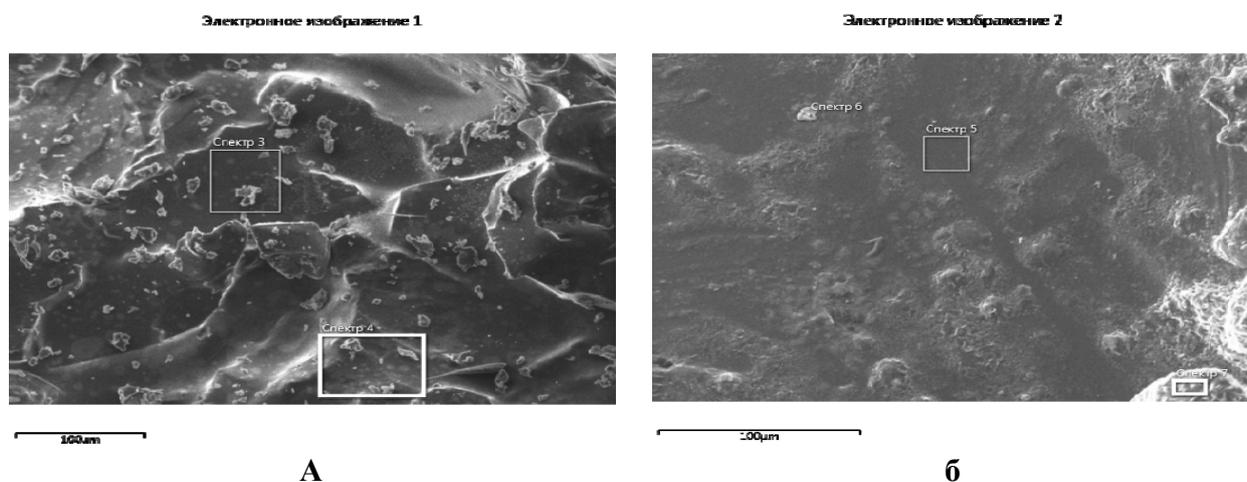
$L^2$  таркибидаги фаол функционал фосфогуруҳи кислотали хоссага эга. Эритма муҳитининг pH=4-6 қийматида фосфогуруҳ протонлари ва лиганд таркибидаги аминогуруҳ ҳисобига Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ-спектрал усул ёрдамида исботланди (2-расм). Координацион бирикманинг элемент таркиби сканирли электрон микроскопик усул ёрдамида тадқиқ қилинди (3-расм, 2-жадвал).



**2-расм.  $L^2$  (а) ва унинг Cu (II) билан координацион бирикмасининг (б) ИҚ-спектри.**

Келтирилган металллар ионларининг  $L^2$  билан координацион бирикмалари ҳосил бўлиши натижасида карбонил ва амид гуруҳини тутган C-N боғининг валент тебраниш чизиғи интенсивлиги паст частотали соҳага силжийди. Бу эса координация карбоксил гуруҳдаги кислород орқали содир бўлишини кўрсатади. Шунга кўра,  $L^2$  лиганд таркибидаги амид ва карбонил гуруҳлар металл ионини координациялайди, бунда ҳосил бўлган тўрт аъзоли

металлохелат олти аъзоли хелат ҳалқа билан мустаҳкамланади (4-расм). Полифункционал полидентат лигандлардаги донор марказларни квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасида заряд текшируви орқали олинган маълумотлар бизнинг хулосамизни тасдиқлайди.



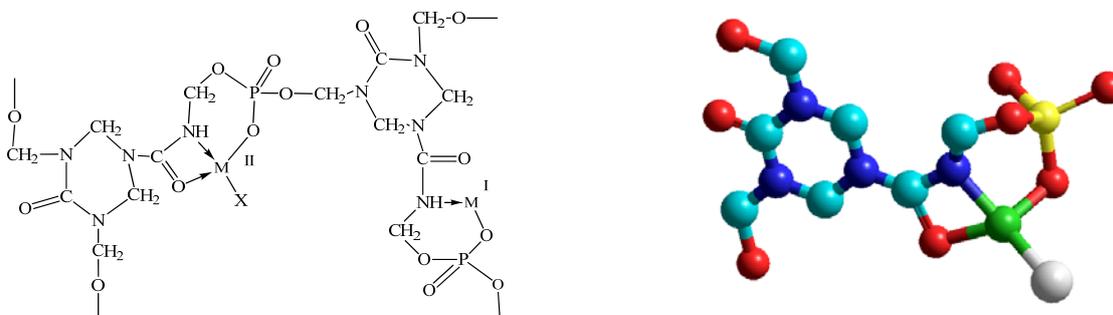
3-расм.  $L^2$  (а) ва унинг  $Cu(II)$  билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг (б) электрон микроскопик тасвири.

2-жадвал.

$L^2$  ва унинг  $Cu(II)$  билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг элемент таҳлили натижалари

Элемент	Оғирлик, %	Сигма оғирлик, %	Оғирлик, %	Сигма оғирлик, %
	$L^2 - [C_7H_{12}N_4PO_6]_n$		$[C_7H_{11}N_4PO_6CuCl]_n$	
C	30,56	0,55	23,85	0,64
N	19,86	0,80	14,13	0,58
O	38,35	0,52	30,01	0,49
P	11,23	0,15	7,11	0,19
Cl	-	-	8,45	0,15
Cu	-	-	16,45	0,33
Сумма:	100,00		100,00	

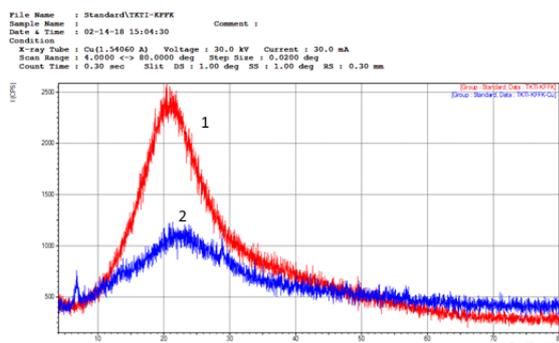
Сорбция натижасида олинган координацион бирикманинг тузилиши ўтказилган физик-кимёвий тадқиқотлар натижалари асосида қуйидагича таклиф этилди:



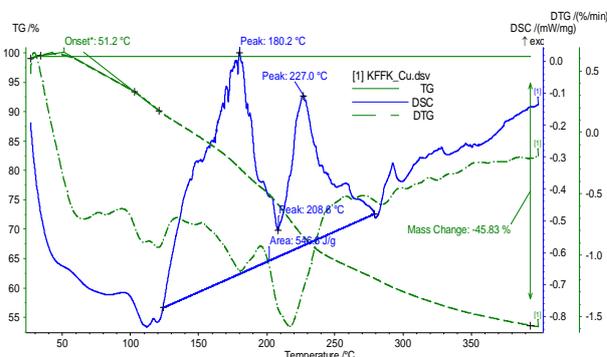
4-расм. Баъзи d-металларнинг  $L^2$  билан координацион бирикмаларининг тузилиши ва шар стерженли модели,  $M^{II} - Cu, Zn, Cd$ ;  $M^I - Ag$ ;  $X - Cl^-, NO_3^-$ .

Полимер лиганд – поли-2-оксо-1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^2$ ) ва унинг Cu (II) иони билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг рентгенограммаси ўрганилганда унинг аморф тузилишга эга эканлиги аниқланди. Шунингдек, координацион бирикмада тегишли сканирлаш бурчагидаги интенсивликлар қиймати полимер лигандга нисбатан камайганлиги кузатилди (5-расм).

Cu (II) ионининг  $L^2$  билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390 °С ҳарорат соҳасида намунанинг 112 °С ҳароратгача турғун эканлигини кўриш мумкин. Парчаланиш 227 °С ҳароратда 1,5%/мин тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси  $\Delta Q = 546,6$  Ж/г – жараён экзотермик. Бундан юқори ҳароратда намуна парчаланиб бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 45,8% ни ташкил қилган (6-расм).



5-расм.  $L^2$  (1) ва унинг Cu (II) билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг (2) рентгенограммаси.



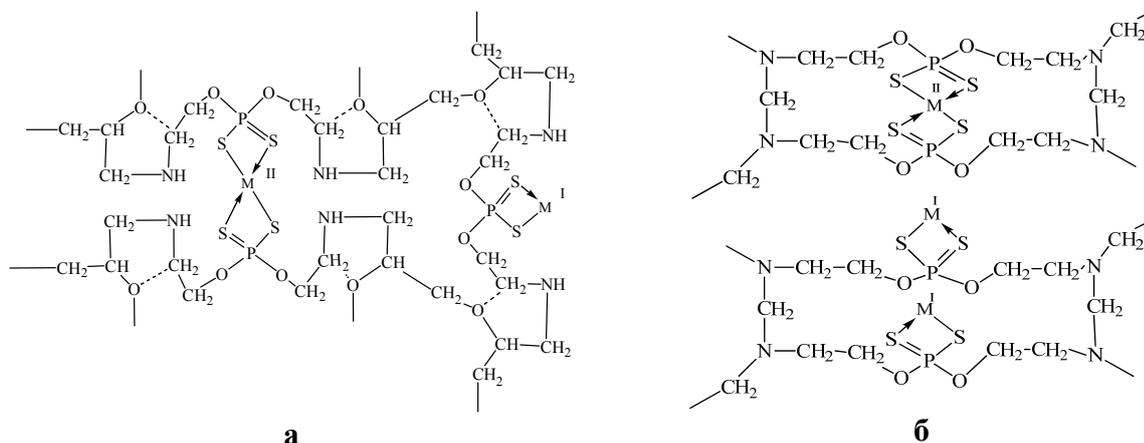
6-расм. Cu (II) нинг  $L^2$  билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги.

### 3-жадвал.

Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг  $L^3$  ва  $L^4$  билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ-спектрларидаги ютилиш частоталари,  $\text{см}^{-1}$

Бирикмалар	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{POC})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{P=S})$	$\nu(\text{P-S-})$
$[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \text{PS}_2\text{K}]_n$	3324	1070	979	752	665	516
$[(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \text{PS}_2)_2\text{Cu}]_n$	3312	1074	985	790	635	492
$[(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \text{PS}_2)_2\text{Zn}]_n$	3308	1079	992	784	642	490
$[(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \text{PS}_2)_2\text{Cd}]_n$	3305	1075	986	788	638	501
$[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_2\text{Ag}]_n$	3307	1072	991	773	629	487
$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \text{PS}_2\text{K}]_n$	3296	1074	956	728	684	468
$[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \text{PS}_2)_2\text{Cu}]_n$	3308	1072	972	752	653	445
$[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \text{PS}_2)_2\text{Zn}]_n$	3298	1075	968	743	661	456
$[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \text{PS}_2)_2\text{Cd}]_n$	3307	1074	983	751	657	443
$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \text{PS}_2\text{Ag}]_n$	3311	1073	971	762	644	435

$L^3$  ва  $L^4$  лигандлар таркибида дитиофосфат кислотали гуруҳи бўлиб, эритманинг  $pH=4-6$  қийматида дитиофосфат гуруҳи ҳисобига  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ag(I)$  ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ-спектрал усул ёрдамида исботланди (3-жадвал, 7-расм). Бундан кўришиб турибдики, лигандлардаги дитиофосфат гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил бўлади ва бу ҳолат квант-кимёвий ҳисоблаш натижаларига зид келмайди.



7-расм. Баъзи d-металларнинг  $L^3$  (а) ва  $L^4$  (б) билан координацион бирикмаларининг тузилиши:  $M^{II}$  -  $Cu, Zn, Cd$ ;  $M^I$  -  $Ag$ .

Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лигандларнинг баъзи d-металлар билан координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини аниқлаш учун потенциометрик титрлаш усулидан фойдаланилди. Ўрганилган металл ионларининг хелатли полимер лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ҳисобланган барқарорлик доимийликлари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал.

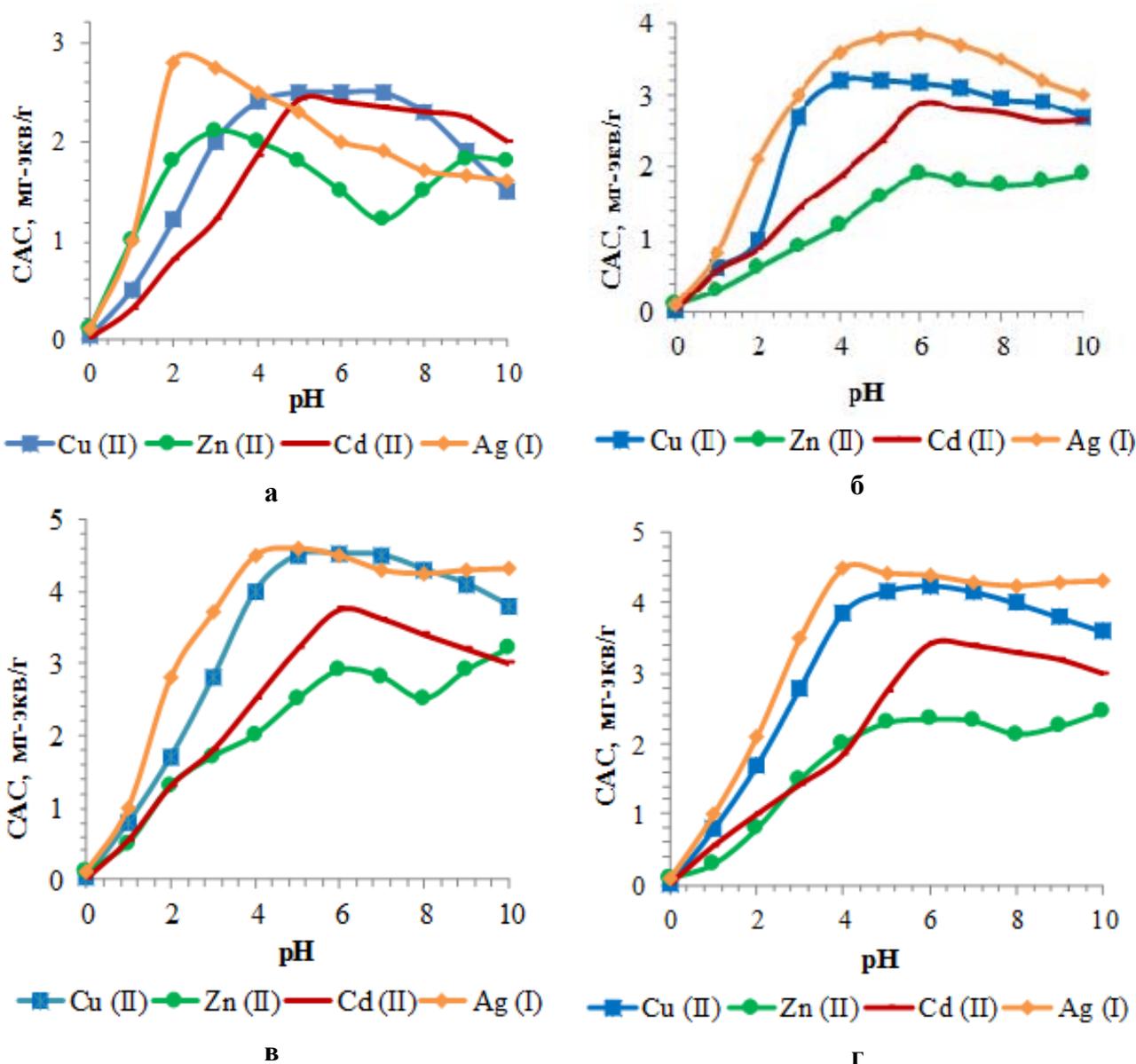
Олинган координацион бирикмаларнинг концентрацион барқарорлик доимийликлари

Металл	pH	$K_{барк}$	$lgK_{барк}$	pH	$K_{барк}$	$lgK_{барк}$
<b><math>L^1</math></b>				<b><math>L^2</math></b>		
$Cu(II)$	3,4-3,7	$5,48 \cdot 10^4$	4,74	3,8-4,1	$1,35 \cdot 10^7$	7,13
$Zn(II)$	6,2-6,5	$4 \cdot 10^5$	5,6	6,5-6,7	$1,64 \cdot 10^6$	6,21
$Cd(II)$	4,5-5	$5,93 \cdot 10^4$	4,8	4,5-5	$3,2 \cdot 10^7$	7,5
$Ag(I)$	3,8-4	$8,8 \cdot 10^4$	4,94	4-4,2	$2,56 \cdot 10^8$	9,4
<b><math>L^3</math></b>				<b><math>L^4</math></b>		
$Cu(II)$	4,2-4,7	$3,55 \cdot 10^{10}$	10,55	4,3-4,9	$1,73 \cdot 10^{10}$	10,23
$Zn(II)$	6-6,5	$8,72 \cdot 10^7$	7,94	6-6,5	$1,42 \cdot 10^7$	7,15
$Cd(II)$	4,2-4,5	$5,31 \cdot 10^8$	8,72	4,5-5	$2,27 \cdot 10^8$	8,36
$Ag(I)$	3,3-3,5	$2,38 \cdot 10^{11}$	11,37	3,5-4	$1,86 \cdot 10^{11}$	11,27

Синтез қилинган полимер лигандларда Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари сорбциясига муҳит рН катталигининг таъсири ўрганилди (8-расм). Металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, лигандларнинг статик алмашилиш сиғимлари (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталикларида қуйидагича бўлади:

- L<sup>1</sup>: Cu – 2,5 (рН=4); Zn - 2,1 (рН=5); Cd - 2,4 (рН=5); Ag - 2,8 (рН=4);  
 L<sup>2</sup>: Cu – 3,2 (рН=5); Zn - 1,9 (рН=6); Cd - 2,8 (рН=6); Ag - 3,8 (рН=4,5);  
 L<sup>3</sup>: Cu - 4,5 (рН=5); Zn - 2,9 (рН=6); Cd - 3,7 (рН=6); Ag - 4,6 (рН=4);  
 L<sup>4</sup>: Cu - 4,2 (рН=6); Zn - 2,3 (рН=6); Cd - 3,4 (рН=6); Ag - 4,5 (рН=4).

Лигандларда ўрганилган металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси қуйидаги қаторда ортиб боради: Zn (II) < Cd (II) < Cu (II) < Ag (I).



8-расм. L<sup>1</sup> (а), L<sup>2</sup> (б), L<sup>3</sup> (в) ва L<sup>4</sup> (г) да Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги ( $C_{Me}=0,1$  н,  $m_{сорб}=0,1$  г,  $\tau=2$  с,  $V=10$  мл).

**Синтез қилинган полимер лигандларни (сорбентларни) баъзи  
саноат сорбентлари билан солиштириш бўйича маълумотлар**

Сорбент	Функциональ гуруҳи	Тўлиқ сорбцион сиғими, мг- экв/л	Заррачалар ўлчами, мм	Сочма оғирлиги, г/л
L <sup>1</sup>	=NH (амидо, гидразо);	5,2	0,4-0,7	610
L <sup>2</sup>	=NH; -PO <sub>3</sub> (OH)	4,7	0,45-0,8	680
L <sup>3</sup>	=NH; -PO <sub>2</sub> S(SH)	5,6	0,4-0,8	570
L <sup>4</sup>	=N-; -PO <sub>2</sub> S(SH)	5,3	0,55-0,85	620
Purolite S950 <sup>1</sup>	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	4,7	0,4-0,65	669
Lewatit TP260 Monoplus <sup>2</sup>	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	5,7	0,52-0,6	690
АФИ-22 <sup>3</sup>	$  \begin{array}{c}    \\  -N(CH_2CH_2OP=N-)_2 \\    \\  OH  \end{array}  $	3,6	0,63-1,0	405

<sup>1</sup>«Purolite International Limited», Англия; <sup>2</sup>«Bayer AG», Германия; <sup>3</sup>Кимё-технология умумроссия илмий-тадқиқот институти, Россия.

Синтез қилиб олинган полимер лигандларнинг хоссалари саноат сорбентлари билан солиштирилди. 5-жадвалдан кўриниб турибдики, олинган полимер лигандлар хоссалари жихатидан чет элда ишлаб чиқарилиб, саноатнинг турли тармоқларида самарали қўлланиб келинаётган сорбентлардан қолишмайди.

### ХУЛОСАЛАР

1. Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лигандлар - поли-2-оксо-1,3-ди (гидразинометил)-5-N-гидроксиметиламинокарбонил - 1,3,5-триазин (L<sup>1</sup>); поли- 2- оксо- 1,3- ди (фосфоноксиметил)- 5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L<sup>2</sup>); поли-(ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дителиофосфат) кислотанинг калийли тузи (L<sup>3</sup>) ва поли-ди(3-азабутил)-дителиофосфат кислотанинг калийли тузи (L<sup>4</sup>) ни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилди ва тўртта янги полимер лиганд синтез қилинди.

2. Квант-кимёвий полуэмпирик усуллар AM-1, PM3, MNDO ёрдамида барча синтез қилинган полимер лигандларнинг битта мономер звеносининг электрон тузилиши тадқиқ этилди ва полидентат полифункционал лигандлардаги координацион марказлар аниқланди. Бунда потенциал тўққиз – (L<sup>1</sup>, L<sup>4</sup>), саккиз – (L<sup>2</sup>) ва ўн икки - (L<sup>3</sup>) дентатли лигандлардан L<sup>1</sup> L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> - бидентатли ва L<sup>2</sup>-тридентатли бўлиши кўрсатиб берилди.

3. Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган полимер лигандларлар билан 16 та координацион бирикмалари олинди, уларнинг таркиби ва тузилиши замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботланди ҳамда бу координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликлари аниқланди:

- Zn (II) ионларининг  $L^1$  билан эритма муҳитининг  $pH=6,2-6,5$  қийматида ҳосил қилган координацион бирикмаси Cu (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг координацион бирикмаларига нисбатан ўзига ҳос барқарорликка эга;

- Ag (I) ионларининг  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$  билан эритма муҳитининг  $pH=3-4$  интервалида ҳосил қилган координацион бирикмалари уларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларига нисбатан юқори барқарорликка эга. Бу эса Ag (I) ионларини эритмадаги Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионларидан ажратиш имконини беради. Олинган натижалар Пирсоннинг “Қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар” принципига зид эмаслиги кўрсатиб берилди.

4. Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари эритма муҳитининг  $pH=3,4-3,7$  қийматида  $L^1$  нинг карбонил ва гидразо- гуруҳлари билан координацияланиб, олти аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилади. Ag (I) ионлари эса бу шароитда фақат гидразо- гуруҳлар билан координацияланади.  $L^2$  эритма муҳитининг  $pH=4-6$  қийматида таркибидаги фосфогуруҳ протонларини металл ионлари билан алмашилиши, амидо ва карбонил гуруҳлар ҳисобига Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари олти аъзоли ва тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилиб, Ag (I) ионлари эса фосфогуруҳ протони билан алмашилиб, амидогуруҳ орқали олти аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилиб координацияланиши ИҚ-спектрал усул ёрдамида исботланди.

5.  $L^3$  ва  $L^4$  полимер лигандларида Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари дитиогуруҳдаги олтингугурт атоми орқали координацияланади, комплекс ҳосил қилувчининг заряди металл ионларининг эритма муҳитининг  $pH=4-6$  қийматида депротонлашган дитиофосфат гуруҳи билан боғ ҳосил қилиши ҳисобига компенсацияланади. Бунда тўрт аъзоли металлохелатлар ҳосил бўлади. Лигандлардаги дитиофосфат гуруҳлари Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан иккита тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилади ва ушбу металл ионлари халқаларнинг марказида жойлашилиши лиганд молекуласининг битта звеносини квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари асосида башорат қилинган. Ag (I) ионлари эса битта металлоцикл ҳосил қилиши кўрсатиб берилди.

6. Маҳаллий хом ашёлар асосида синтез қилиб олинган полимер лигандларнинг хоссалари комплекс ҳосил қилувчи Purolite S950, Lewatit TP260 Monoplus каби саноат сорбентлари билан солиштирилди ва сорбцион хоссалари жиҳатидан улардан қолишмаслиги исботланди.

7. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида, олинган полимер лигандлар гидрометаллургия корхоналари оқава сувларини оғир металллардан тозалашда ва нодир металлларни рангли металллардан ажратиш учун қўллашга тавсия этилди.

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

---

**ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТАШКЕНТСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ**

**СИНТЕЗ АЗОТ-, ФОСФОР-, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
ЛИГАНДОВ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
С НЕКОТОРЫМИ d-МЕТАЛЛАМИ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

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

Ташкент – 2018

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В.2017.3.PhD/К60.**

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете и Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу [www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz).

**Научный руководитель**

**Тураев Хайит Худайназарович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Умаров Бако Бафоевич**  
доктор химических наук, профессор

**Нуралиева Гузал Абдухамидовна**  
кандидат химических наук, доцент

**Ведущая организация:**

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, НУУз, Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24, факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (+99871) 246-67-71.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.  
(реестр протокол рассылки №\_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.)

**Х.Т. Шарипов**  
Председатель научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.х.н.

**Н.А. Парпиев**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению ученых  
степеней, д.х.н., проф., академик

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире уделяется все большее внимание синтетической координационной химии, проблемам дизайна и синтезу органических лигандов, обладающих определенной стереохимической архитектурой. Полимерные сорбенты являются очень важными в качестве хелатообразующих лигандов. Синтез полимерных лигандов, а именно хелатообразующих сорбентов, с их помощью разделение переходных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами, изучение состава, строения, физико-химических свойств координационных соединений, образующихся в процессе сорбции, является одной из основных задач химической промышленности.

Во всем мире комплексы переходных металлов являются главным предметом как фундаментальных, так и прикладных исследований в области координационной химии. Наличие координационных соединений переходных металлов с огромным количеством органических лигандов, открывает широкие перспективы целого ряда промышленно важных процессов, на которых базируется современная безотходная технология. В качестве таких реакционно активных органических лигандов целесообразно получить азот-, фосфор-, кислородсодержащие комплексообразующие полимерные лиганды. Использование этих лигандов в процессе извлечения металлов, путем комплексообразования из растворов, позволяет селективно извлекать металлы в виде комплексных соединений. Поэтому необходимо проводить систематические исследования возможности образования координационных соединений металлов с полимерными лигандами и определить устойчивость полученных веществ в растворах.

В Республике уделяется особое внимание производству товаров химической промышленности, в частности, производство сорбентов, применяемых для селективного извлечения цветных и благородных металлов из растворов и удаления тяжелых металлов из сточных вод. Исходя из стратегии действий развития Республики Узбекистан, направленной на «дальнейшую модернизацию и диверсификацию промышленности путем перевода её на качественно новый уровень, направленный на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов», «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий» и «дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции» определены важнейшие задачи. В этом аспекте, развитие ведущих отраслей национальной экономики, в том числе химической промышленности, получение селективных сорбентов - полимерных лигандов на основе заданного органического синтеза и исследование комплексных соединений образовавшихся при сорбции d-металлов, является актуальной задачей и приобретает особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, Указов Президента Республики Узбекистан ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции», ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности» и Постановление УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан. VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** В Республике осуществлением и развитием работ в области синтеза и исследований комплексообразующих полимерных лигандов занимались У.Н.Мусаев, М.А.Аскаров, А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев. С их стороны анализированы строение и свойства координационных соединений, образовавшихся в процессе сорбции, предложены области применения комплексообразующих лигандов в анализе металлов.

За рубежом проводились исследования по синтезу полимерных лигандов и их координационные соединения с переходными металлами полученных в процессе сорбции, в том числе, D.K. Singh, Wang Jinnan, A.Wołowicz, S. Tong изучали синтеза полимерных лигандов на основе разных комплексообразующих аналитических реагентов, M.H. Morcali, R.P. Kusy, M. Murakami, D. Mendil, P.P. Coetzee изучали методы сорбционного разделения металлов с полимерными лигандами из природных объектов и комплексных соединений образовавшихся в сорбции.

Ряд ученых СНГ выполняли исследования по синтезу комплексообразующих полимерных лигандов и изучению сорбции металлов с их помощью. Ученые института геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского АН России Н.Г.Полянский, Г.В.Мясоедова, ученый Уральского федерального университета Л.К.Неудачина, профессор Тюменского государственного архитектурно-строительного университета Л.А.Пимнева изучали синтез и сорбционные свойства комплексообразующих полимерных лигандов, профессор института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова АН России А.В.Даванков изучал методы термического исследования полимерных лигандов, профессор научно-исследовательского института агрофизики АН России Ю.А. Кокотов изучал равновесие ионообменных процессов, ученые института экологической безопасности Курска Н.Н. Басаргин, Д.В.Салихов, О.В.Кичигин работали над кислотно-основными и комплексообразующими свойствами хелатных полимерных лигандов, профессор Омского государственного университета В.Ф.Борбат изучал кинетические свойства полимерных лигандов, профессор

химического института имени А.Б.Бектурова АН Казахстана академик Е.Е. Ергожин и учёные под его руководством проводят исследования по синтезу комплексообразующих азот-, кислородсодержащих полимерных лигандов на основе эпоксидных смол и сорбционные методы селективного извлечения переходных металлов из сложных растворов.

Определение состава и строения продуктов сорбции, изучение закономерностей сорбционных процессов необходимо для правильной интерпретации физико-химических, комплексообразующих свойств полимерных лигандов, объяснения и предсказания их реакционной способности. При анализе литературных источников было определено, что координационные соединения хелатных полимерных лигандов с ионами переходных металлов и их строение исследованы недостаточно.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Термезского государственного университета по проектам Ф-7-28 «Синтез бинарных экстрагентов на основе соединений четвертичного азота и фосфора и их координационные соединения с благородными металлами» (2012-2016 гг.) и ИТД-12 «Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью» (2017-2020 гг.).

**Целью исследования** является синтез азот-, фосфор-, кислородсодержащих комплексообразующих полифункциональных полимерных лигандов, получение на их основе комплексных соединений некоторых d-металлов методом сорбции и изучение состава, строения и свойств полученных соединений.

**Задачи исследования:**

синтез новых азот-, фосфор-, кислородсодержащих комплексообразующих полифункциональных полимерных лигандов;

квантово-химический расчет реакционной способности синтезированных полимерных лигандов полуэмпирическими методами расчета;

получение комплексных соединений Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с синтезированных полимерных лигандов методом сорбции;

установление состава и строения синтезированных полимерных лигандов и их координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с помощью методов физико-химического анализа;

определение константы устойчивости и термической стабильности полученных комплексов.

**Объектами исследования** являются новые комплексообразующие полифункциональные полимерные лиганды, синтезированные на основе карбамида, гидразина гидрата, ортофосфорной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, формальдегида, эпихлоргидрина и координационные соединения ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с

синтезированными лигандами.

**Предметом исследования** является химия процессов комплексообразования в системе лиганд-металл ион в растворах, изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных координационных соединений.

**Методы исследования:** ИК-спектроскопия, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия (элементный анализ), порошковая рентгеновская дифрактометрия, потенциометрия, фотоколориметрия, комплексонометрия, квантово-химический расчет.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем: впервые синтезированы новые азот-, кислород-, фосфорсодержащие комплексообразующие полифункциональные полимерные лиганды – поли-2-оксо-1,3-ди (гидразинометил) -5 -N- гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триамина ( $L^1$ ); поли- 2- оксо- 1,3- ди (фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил -1,3,5-триамина ( $L^2$ ); поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфата калия ( $L^3$ ) и поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфата калия ( $L^4$ ); рассчитаны электронные структуры молекул полидентатных полимерных лигандов полуэмпирическими квантово-химическими методами AM-1, MNDO и PM3, определены их геометрические параметры, энергетические характеристики, на основании зарядового контроля выявлены наиболее вероятные центры локализации координационной связи.

определены статические обменные емкости синтезированных полимерных лигандов к ионам Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) и построен ряд сорбционности этих металлов с полученными лигандами;

впервые получены 16 новых координационных соединений Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) хелатного типа с синтезированными полимерными лигандами, доказаны их состав и строение с использованием современных физико-химических методов анализа;

определены константы устойчивости и ряды термической стабильности полученных комплексных соединений, доказано, что устойчивость комплексов растет в рядах  $L^1 \rightarrow L^2 \rightarrow L^4 \rightarrow L^3$  и Zn (II)  $\rightarrow$  Cd (II)  $\rightarrow$  Cu (II)  $\rightarrow$  Ag (I) в соответствии с принципом Пирсона «Жестких и мягких кислот и оснований».

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем: разработаны методики синтеза новых комплексообразующих полифункциональных полидентатных полимерных лигандов - поли-2-оксо-1,3-ди (гидразинометил) -5 -N- гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триамина ( $L^1$ ); поли- 2- оксо- 1,3- ди (фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил -1,3,5-триамина ( $L^2$ ); поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфата калия ( $L^3$ ) и поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфата калия ( $L^4$ );

в ходе изучения процесса сорбции ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) определена селективная сорбционная способность среди синтезированных полимерных лигандов на ионы Cu (II), Ag (I) и выявлено, что по данной

способности, полученные полимерные лиганды превосходят некоторые зарубежные коммерческие сорбенты.

**Достоверность результатов исследования.** Состав и строение синтезированных соединений обоснованы полученными экспериментальными результатами при помощи современных физико-химических методов исследований, таких как ИК-спектроскопия, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия (фотография, элементный анализ), порошковая рентгеновая дифрактометрия, потенциометрия, фотоколориметрия, комплексометрия, квантово-химический расчет.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость работы заключается в том, что определены оптимальные условия синтеза новых комплексообразующих полифункциональных полидентатных полимерных лигандов и образования координационных соединений Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с синтезированными лигандами. Показано, что в процессе сорбции образуются устойчивые внутрикислечные шести- и четырехчленные металлохелаты, что было предсказано полуэмпирическими квантово-химическими методами расчета.

Практическое значение работы определяется тем, что синтезированные комплексообразующие лиганды с высокой сорбционной способностью предложены для извлечения микроколичеств цветных и благородных металлов из отходных растворов гидрометаллургической промышленности республики и для очистки промышленных сточных вод.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов, по синтезу комплексообразующих полимерных лигандов и их применению:

получен патент на изобретение способ получения комплексообразующих лигандов в Агентстве интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (28.02.2018 г., № IAP 05534). Результаты научных исследований позволили создать метод получения комплексообразующего полимерного лиганда на основе местного сырья;

Синтезированные комплексообразующие полимерные лиганды были использованы для разделения благородных металлов из смешанных цветных металлов при выполнении гранта А13-054+(КА9-003) на тему «Концентрирование и разделение благородных металлов из отходных растворов гидрометаллургической промышленности с помощью современных ядерно-физических методов» (2012-2014 г.г.) и для синтеза новых координационных соединений при выполнении гранта Ф-7-28 на тему «Синтез бинарных экстрагентов на основе соединений четвертичных азота и фосфора и их координационные соединения с благородными металлами» (2012-2016 г.г.) (справка ФТА-02-11/1308 Агентства науки и технологии Республики Узбекистан от 15 декабря 2017 года). В результате были созданы новые комплексообразующие полимерные лиганды, позволяющие

концентрировать и разделять ионы ценных металлов из сточных вод гидрометаллургической промышленности.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований были доложены и обсуждены на 8 конференциях, в том числе на 3 международных и на 5 Республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 2 статьи в республиканских и 3 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций, получен 1 патент Республики Узбекистан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы из 155 библиографических названий и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, цель и задачи исследования, приведены объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

**Первая глава** диссертации под названием «Синтез хелатобразующих полимерных лигандов и их координационные соединения с d-металлами» посвящена главным образом сравнительному анализу физико-химической основы синтеза азот-, фосфор-, кислородсодержащих полимерных лигандов на основе эпихлоргидрина и формальдегида и приведен обзор научной литературы по сорбции ионов цветных и благородных металлов из растворов с помощью комплексообразующих полимерных лигандов, также по исследованию координационных соединений образующихся в процессе сорбции. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

**Вторая глава** диссертации «Синтез азот-, фосфор-, кислородсодержащих полимерных лигандов и их координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I)» посвящена методам синтеза полимерных лигандов на основе карбамида, формальдегида, гидразина гидрата; карбамида, формальдегида, ортофосфорной кислоты; ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия, эпихлоргидрина, также, ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия, формальдегида, методы определения их кислотно-основной константы ионизации, получению координационных соединений ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с полученными

полимерными лигандами, методы определения их стабильности в растворах и времени образования равновесия в системе лиганд – раствор.

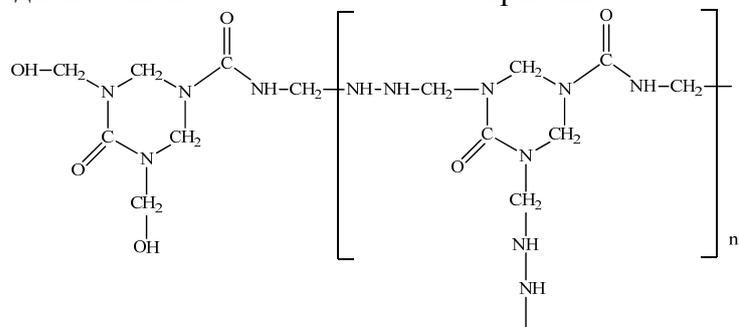
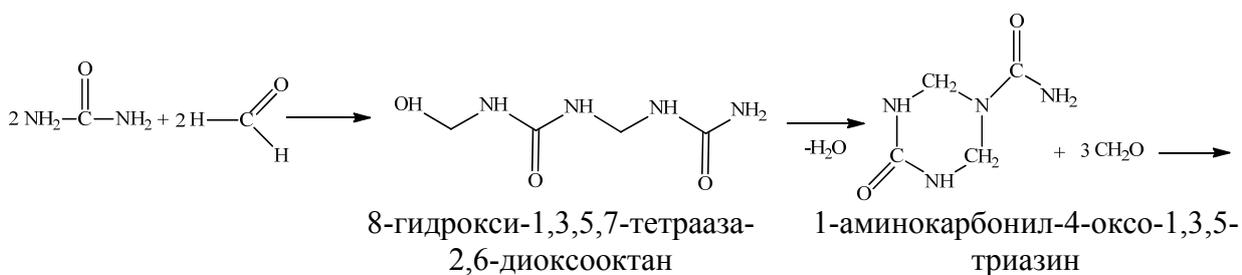
**Третья глава диссертации «Состав и строение синтезированных лигандов и их координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I)»** посвящена обсуждению полученных результатов. В этом разделе приведены результаты квантово-химического расчета реакционной способности донорных атомов в молекулах полифункциональных полидентатных полимерных лигандов; определения влияния различных факторов на синтез комплексообразующих полимерных лигандов, сорбция ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) полученными лигандами; определения состава, строения и физико-химических свойств координационных соединений образующихся в процессе сорбции методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциального сканирующего калориметрии, рентгено фазового дифрактометрии, сканирующего электронного микроскопии и потенциометрического анализа.

Синтез новых комплексообразующих полимерных лигандов на основе формальдегида и эпихлоргидрина, исследование их состава, физико-химических свойств, эксплуатационные характеристики, также поиск конкретных объектов, используемых в практике для очищения сточных вод химической промышленности, в которых содержатся ионы металлов, имеет актуальное научное и практическое значение.

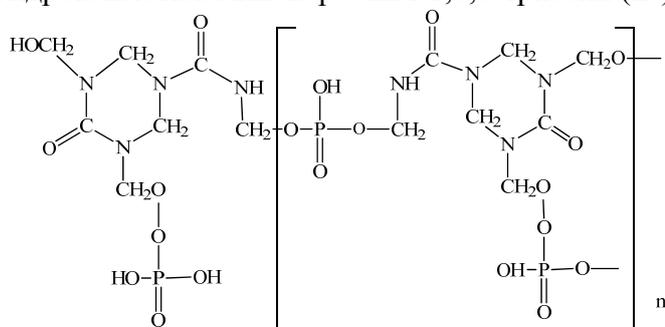
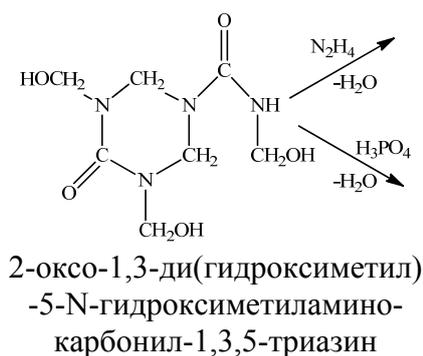
Соответственно, получены комплексообразующие полимерные лиганды на основе карбамида, формальдегида, гидразина гидрата ( $L^1$ ); карбамида, формальдегида, ортофосфорной кислоты ( $L^2$ ); О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, эпихлоргидрина ( $L^3$ ); О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия и формальдегида ( $L^4$ ).

Лиганд  $L^1$  - поли-2-оксо-1,3-ди(гидразинометил)-5-N-гидроксиметил-аминокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^1$ ) на основе карбамида, формальдегида и гидразина гидрата синтезирован в мольных соотношениях 1:2,5:1 исходных веществ при температуре 80°C. По результатам элементного анализа – найдено: С – 33,12%, Н - 4,73%, N – 5,07%, О – 13,81%; вычислено: С – 32,78%, Н - 4,92%, N – 42,98%, О – 14,03%.  $(C_7H_{14}N_7O_2)_n$ ,  $n=850-870$ . В ИК-спектре наблюдаются следующие полосы поглощений:  $\nu(NH)$  3415  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{as}(CH_2)$  1437  $cm^{-1}$ ,  $\delta_s(CH_2)$  1385  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=O)$  1639  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-O)$  1134, 1035  $cm^{-1}$ ,  $\delta(NH)+\nu(CN)$  1550  $cm^{-1}$ .

Лиганд  $L^2$  - поли-2-оксо-1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^2$ );, на основе карбамида, формальдегида и ортофосфорной кислоты, синтезирован в мольных соотношениях 1:2,5:1 исходных веществ при температуре 80°C. По результатам элементного анализа – найдено: С – 30,56%, Н - 4,15%, N – 19,86%, P – 11,23%, О – 34,53%; вычислено: С – 30,11%, Н - 4,3%, N – 20,07%, P – 11,11%, О – 34,41%.  $(C_7H_{12}N_4PO_6)_n$ ,  $n=1120-1150$ . В ИК-спектре лиганда идентифицированы следующие полосы поглощений:  $\nu(NH)$  3439  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{as}(CH_2)$  1431  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=O)$  1640  $cm^{-1}$ ,  $\nu(P-O)$  1119, 932  $cm^{-1}$ .



поли-2-оксо-1,3-ди(гидразинометил)-5-N-гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^1$ );



поли-2-оксо-1,3-ди(фосфонометил)-5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^2$ );

Синтез комплексобразующего лиганда – поли - ди (3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфата калия ( $L^3$ ) на основе полимеризации эпихлоргидрина с О,О-ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфатом калия проводили в мольных соотношениях 2:1 исходных веществ при температуре 80°C и продолжительность реакции составляла 1,8 ч. По результатам элементного анализа – найдено: С – 32,65%, Н - 5,1%, N – 7,83%, О – 17,61%, Р – 8,27%, S – 17,72%; вычислено: С – 32,87%, Н - 5,2%, N – 7,67%, О – 17,53%, Р – 8,49%, S – 17,53%.  $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_2\text{K})_n$ ,  $n=450-470$ . ИК-спектр:  $\nu(\text{NH})$  3324  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  2963  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$  1614  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1454  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{CH}_2)$  1342  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$  1070  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{POC})$  979  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-C})$  830  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-O})$  752  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=S})$  665  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-S-})$  516  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез комплексобразующего лиганда - поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфата калия ( $L^4$ ) на основе поликонденсации формальдегида с О,О-ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия проводили в мольных соотношениях 2:1 исходных веществ при температуре 90°C и продолжительность реакции составляла 2,1 ч. По результатам элементного анализа – найдено: С – 29,16%, Н - 4,98%, N – 11,07%, О – 13,11%, Р – 12,46%, S – 25,93%; вычислено: С – 29,03%, Н - 4,84%, N – 11,29%, О – 12,9%, Р – 12,5%, S – 25,81%.  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2\text{K})_n$ ,  $n=730-750$ . ИК-спектр:

$\nu(\text{NH})$  3296  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  2917  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$  1628  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1474  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{CH}_2)$  1370  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$  1170  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{POC})$  1029  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-C})$  895  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-O})$  728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=S})$  684  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-S-})$  468  $\text{cm}^{-1}$ .

*Квантово-химическая оценка конкурентной координации донорных атомов в молекулах лигандов*

Выбранные в качестве лигандов координационных соединений лиганды  $L^{1-4}$  характеризуются наличием нескольких потенциальных центров конкурентоспособных для координации к иону металла – атомы азотов, серы и кислородов. Поэтому необходимо было изучить квантово-химическим методом характер распределения электронной плотности и эффективных зарядов на атомах в молекуле лиганда. В качестве примера приведены значения эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда  $L^1$ .

Для решения поставленной задачи были выбраны полуэмпирические квантово-химические методы MNDO, PM3 и AM1. Сопоставление значений электронных зарядов в молекулах лигандов полученных при использовании расчетных методов показал, что при координации к комплексообразователю будут участвовать только те донорные атомы, отрицательный заряд на которых является самым высоким.

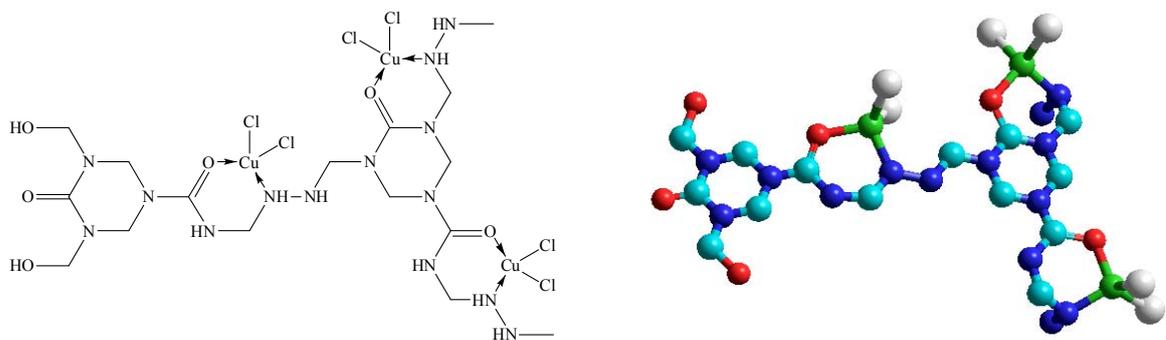
**Таблица 1.**

**Значения эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда  $L^1$**

Атомы	AM1, эВ	MNDO, эВ	PM3, эВ
$\delta_q N^1_{(\text{NH})}$	-0,254	-0,226	-0,115
$\delta_q N^2_{(\text{NH})}$	-0,245	-0,162	-0,048
$\delta_q O^1_{(\text{C=O})}$	-0,405	-0,404	-0,406
$\delta_q O^2_{(\text{C=O})}$	-0,400	-0,354	-0,385
E	-3058.7 (ккал/моль)	-3075.5 (ккал/моль)	-3084.0(ккал/моль)

*Координационные соединения Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с синтезированными комплексообразующими полимерными лигандами*

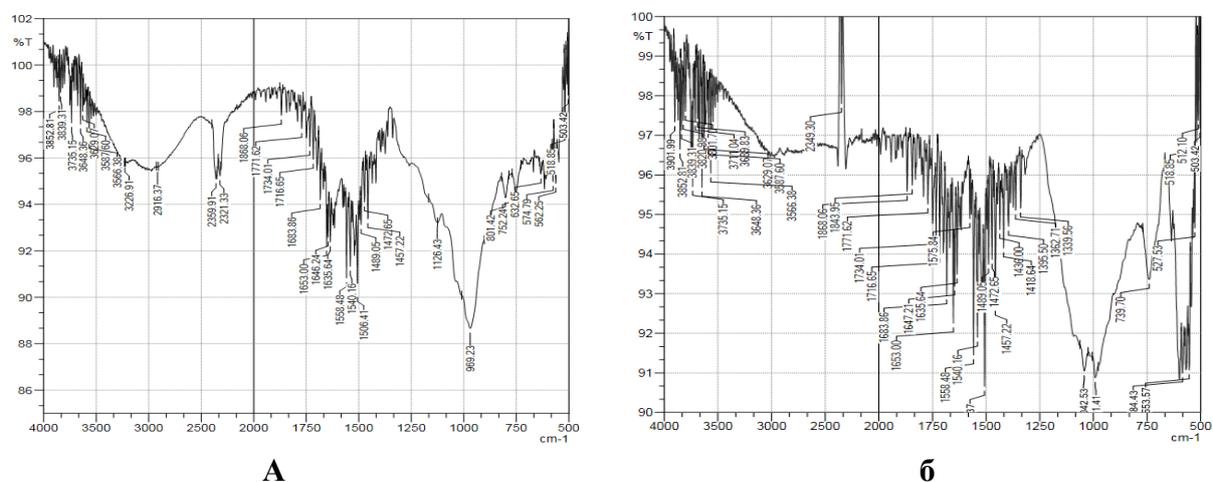
Активная функциональная гидразогруппа в лиганде  $L^1$  имеет слабое основное свойство, чем аминогруппы; в слабой щелочной и нейтральной среде проявляет восстановительные свойства по отношению к металлами. В результате изучения кислотно-основных свойств сорбента, стало известно, что при значении рН=3,4-3,7 среды раствора гидразогруппа протонируется. В результате проведенных химических исследований и ИК-спектрального анализа строение координационных соединений изученных металлов с  $L^1$ , можно представить следующим образом (рис.1.):



**Рис.1.** Структура и шар-стержневой модели координационного соединения меди (II) с L<sup>1</sup>.

При переходе от кислотной в щелочную среду раствора, наблюдается заметное уменьшение сорбции ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I). Это состояние можно объяснить разрушением координационных соединений металлов в щелочной среде и осаждением их с образованием соответствующих гидроксидов.

Функционально активные фосфогруппы, содержащиеся в лиганде L<sup>2</sup>, имеют кислотные свойства. ИК-спектроскопическим методом анализа установлено образование координационных соединений лиганда с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I), за счет депротонизации фосфогруппы и аминогруппы содержащиеся в лиганде, при значении среды раствора pH=4-6 (рис.2.). Элементные составы координационных соединений исследовали методом сканирующей электронной микроскопией (рис.3, табл.2).



**Рис.2.** ИК-спектр L<sup>2</sup> (а) и его координационного соединения с Cu (II) (б).

В результате образования координационных соединений вышеприведенных ионов металлов с лигандом, интенсивность валентного колебания связи C-N, с содержанием карбонильной и амидной группы, сдвигается на низкочастотные области. Это указывает на то, что координация к комплексообразователю осуществляется через кислород карбоксильной группы. Таким образом, амидные и карбонильные группы в составе лиганда L<sup>2</sup> обеспечивают координацию иона металла, при этом образуются четырёхчленный металлохелат стабилизирующийся шестичленным хелатным кольцом (рис.4.). Данные результаты подтверждают наши выводы полученные при зарядовом контроле донорных центров в

полифункциональных полидентатных лигандах на основе квантово-химического расчета.

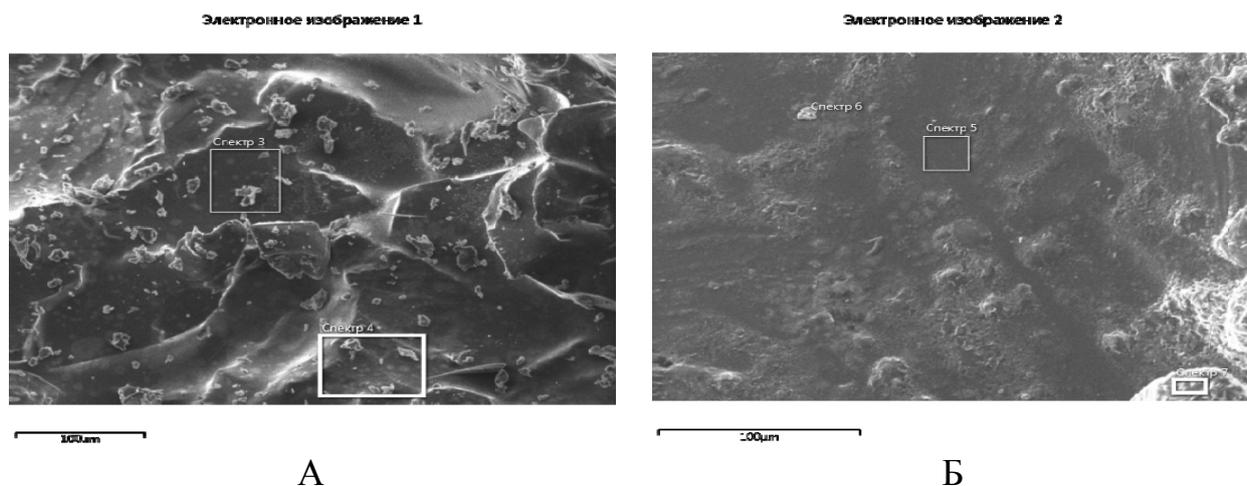


Рис.3. Электронная микроскопическая фотография  $L^2$  (а) и его координационного соединения с  $Cu(II)$  (б).

Таблица 2.  
Результаты элементного анализа  $L^2$  и его координационного соединения с  $Cu(II)$

Элемент	Весь, %	Сигма весь, %	Весь, %	Сигма весь, %
	$L^2 - [C_7H_{12}N_4PO_6]_n$		$[C_7H_{11}N_4PO_6CuCl]_n$	
C	30,56	0,55	23,85	0,64
N	19,86	0,80	14,13	0,58
O	38,35	0,52	30,01	0,49
P	11,23	0,15	7,11	0,19
Cl	-	-	8,45	0,15
Cu	-	-	16,45	0,33
Сумма:	100,00		100,00	

На основании результатов физико-химического анализа состава и строения для координационных соединений, полученных в ходе сорбции, предложены следующие структуры:

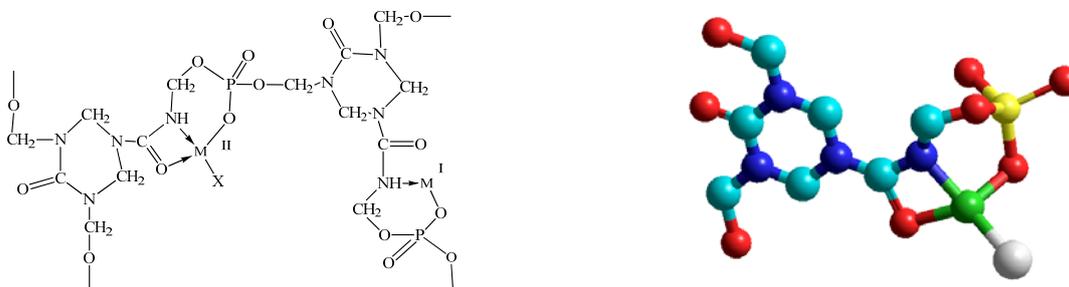
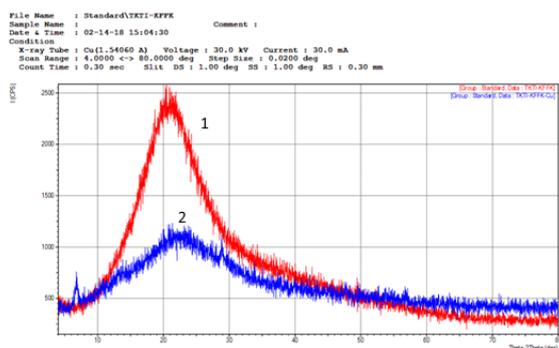


Рис.4. Структура и шар-стерженевая модель координационных соединений некоторых d-металлов с  $L^2$ :  $M^{II}$  -  $Cu, Zn, Cd$ ;  $M^I$  -  $Ag$ ;  $X$  -  $Cl, NO_3^-$ .

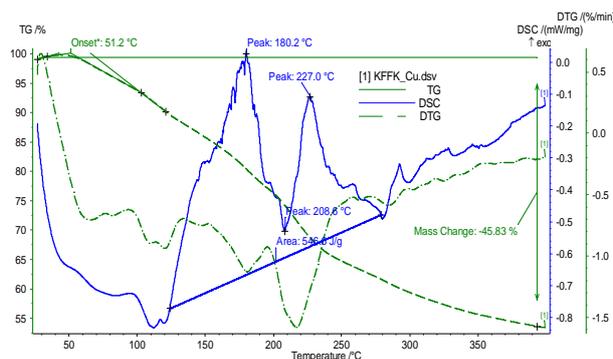
При изучении рентгенограммы полимерного лиганда – поли-2-оксо-1,3,5-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин ( $L^2$ ); и его координационного соединения с ионам  $Cu(II)$  определено, что

координационное соединение иона Cu (II) с L<sup>2</sup> является аморфным строением. Также, наблюдается снижение соответственных значений угла сканирования координационного соединения по отношению к лиганда (рис.5).

В результате изучения ДСК-ТГ-ДТГ графиков координационных соединений иона Cu (II) с L<sup>2</sup>, проявляется, в температурном диапазоне 20-390 °С образец стабилен до 112 °С, выше этой температуры начинается разложение со скоростью 1.5%/мин (при T=227 °С). Энтальпия разложения ΔQ=546.6 Дж/г – процесс экзотермический. Общая потеря массы образца за весь период составляет 45.8% (рис.6).



**Рис.5. Рентгенограмма L<sup>2</sup> (1) и его координационного соединения с Cu (II) (2).**



**Рис.6. ДСК-ТГ-ДТГ-график координационного соединения Cu (II) с L<sup>2</sup>.**

**Таблица 3.  
Частоты поглощений в ИК-спектрах координационных соединений Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с L<sup>3</sup> и L<sup>4</sup>, см<sup>-1</sup>**

Соединения	ν(NH)	ν(C-O)	ν(POC)	ν(P-O)	ν(P=S)	ν(P-S-)
[C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> K] <sub>n</sub>	3324	1070	979	752	665	516
[(C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu] <sub>n</sub>	3312	1074	985	790	635	492
[(C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn] <sub>n</sub>	3308	1079	992	784	642	490
[(C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cd] <sub>n</sub>	3305	1075	986	788	638	501
[C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub> Ag] <sub>n</sub>	3307	1072	991	773	629	487
[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> K] <sub>n</sub>	3296	1074	956	728	684	468
[(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu] <sub>n</sub>	3308	1072	972	752	653	445
[(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn] <sub>n</sub>	3298	1075	968	743	661	456
[(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cd] <sub>n</sub>	3307	1074	983	751	657	443
[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Ag] <sub>n</sub>	3311	1073	971	762	644	435

В составе лигандов L<sup>3</sup> и L<sup>4</sup> содержатся дитиофосфорные кислотные группы, Методом ИК-спектроскопии нами установлено образование координационных соединений ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с

дитиофосфорной группами лиганда при значении среды раствора  $pH=4-6$  (табл.3, рис.7). Видно, что дитиофосфорные группы лиганда координируются к ионами металлов и в результате образуется четырёхчленный хелатный цикл, что не противоречит данным квантово-химического расчета.

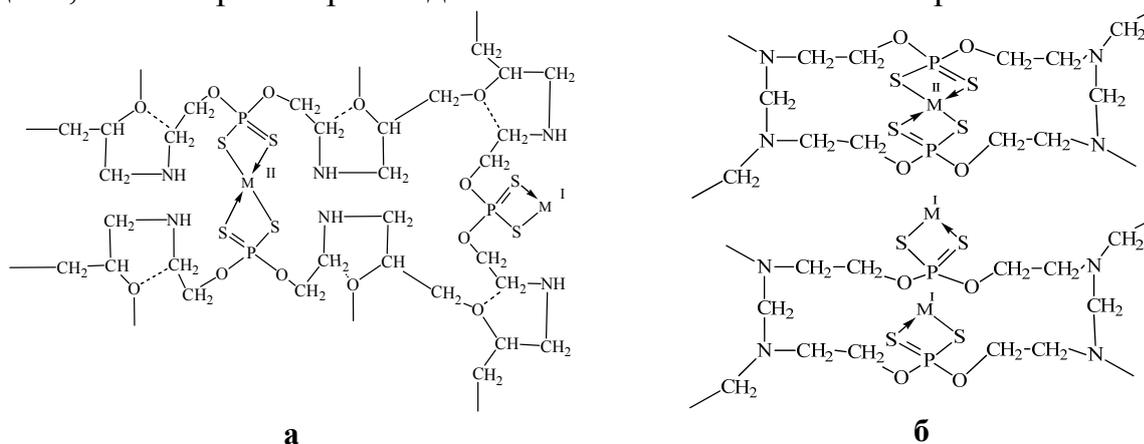


Рис.7. Структура координационных соединений некоторых d-металлов с  $L^3$  (а) и с  $L^4$  (б).  $M^{II}$  - Cu, Zn, Cd;  $M^I$  - Ag.

Для определения константы устойчивости координационных соединений с синтезированными комплексообразующими полифункциональными полимерными лигандами с некоторыми d-металлами, использовано потенциометрическое титрование. В таблице 4 приведены полученные экспериментальные данные вычисления константы устойчивости координационных соединений изученных металлами с хелатными полимерными лигандами.

**Таблица 4.**

**Концентрационные константы устойчивости полученных координационных соединений**

Металл	pH	$K_{уст}$	$lgK_{уст}$	pH	$K_{уст}$	$lgK_{уст}$
$L^1$				$L^2$		
Cu (II)	3,4-3,7	$5,48 \cdot 10^4$	4,74	3,8-4,1	$1,35 \cdot 10^7$	7,13
Zn (II)	6,2-6,5	$4 \cdot 10^5$	5,6	6,5-6,7	$1,64 \cdot 10^6$	6,21
Cd (II)	4,5-5	$5,93 \cdot 10^4$	4,8	4,5-5	$3,2 \cdot 10^7$	7,5
Ag (I)	3,8-4	$8,8 \cdot 10^4$	4,94	4-4,2	$2,56 \cdot 10^8$	9,4
$L^3$				$L^4$		
Cu (II)	4,2-4,7	$3,55 \cdot 10^{10}$	10,55	4,3-4,9	$1,73 \cdot 10^{10}$	10,23
Zn (II)	6-6,5	$8,72 \cdot 10^7$	7,94	6-6,5	$1,42 \cdot 10^7$	7,15
Cd (II)	4,2-4,5	$5,31 \cdot 10^8$	8,72	4,5-5	$2,27 \cdot 10^8$	8,36
Ag (I)	3,3-3,5	$2,38 \cdot 10^{11}$	11,37	3,5-4	$1,86 \cdot 10^{11}$	11,27

Изучено влияние pH значения среды на сорбцию ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с синтезированными комплексообразующими лигандами (рис.8.). По результатам изучения сорбция металлов, статическая обменная емкость (мг-экв/г) лигандов в оптимальном pH значении среды будет следующая:

L<sup>1</sup>: Cu – 2,5 (pH=4); Zn - 2,1 (pH=5); Cd - 2,4 (pH=5); Ag - 2,8 (pH=4);

L<sup>2</sup>: Cu – 3,2 (pH=5); Zn - 1,9 (pH=6); Cd - 2,8 (pH=6); Ag - 3,8 (pH=6);

L<sup>3</sup>: Cu - 4,5 (pH=5); Zn - 2,9 (pH=6); Cd - 3,7 (pH=6); Ag - 4,6 (pH=4);

L<sup>4</sup>: Cu - 4,2 (pH=6); Zn - 2,3 (pH=6); Cd - 3,4 (pH=6); Ag - 4,5 (pH=4).

Степень сорбции ионов изученных металлов на лигандов возрастает в следующем ряду: Zn (II) < Cd (II) < Cu (II) < Ag (I).

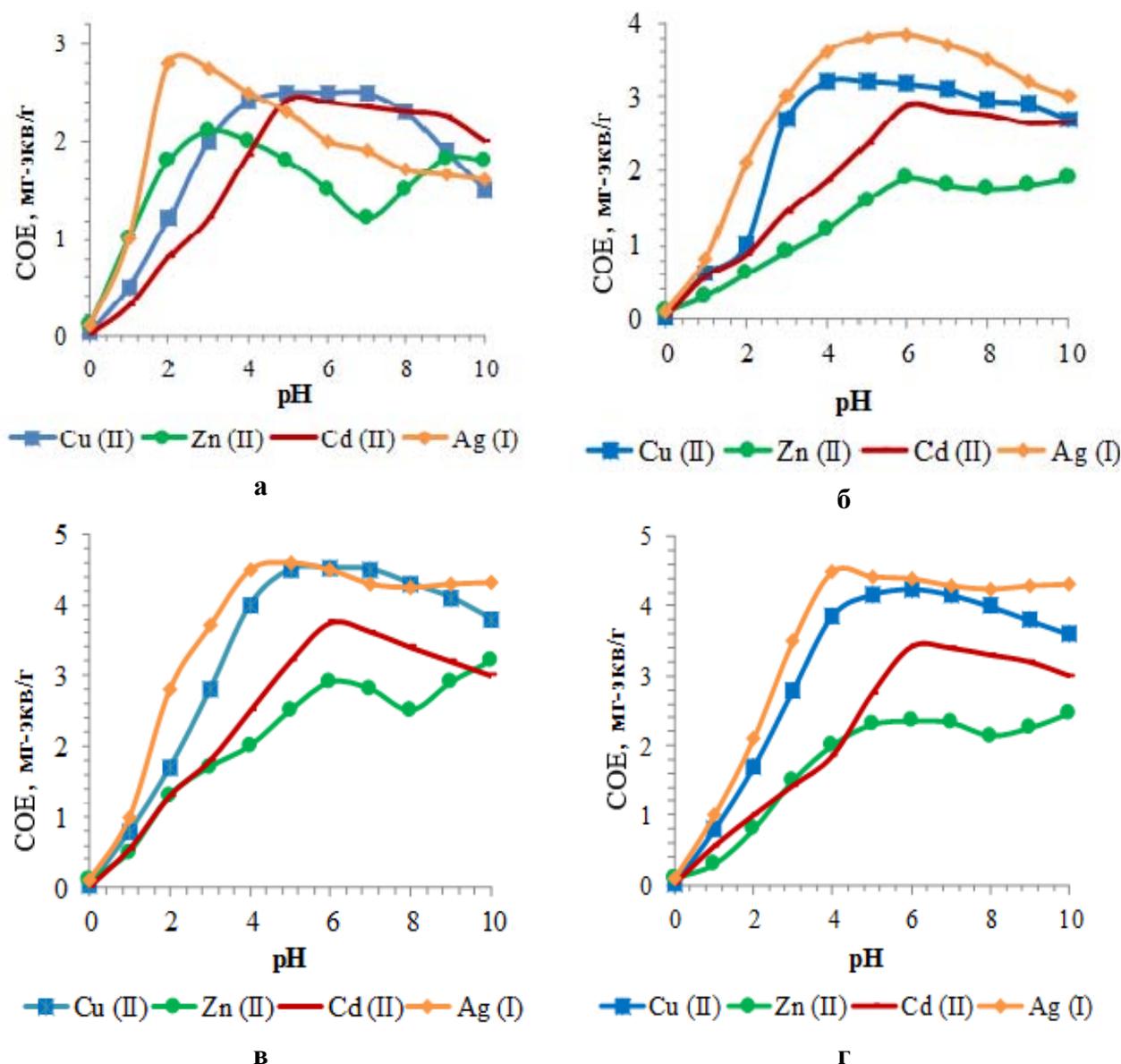


Рис.8. Зависимость сорбции ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) на L<sup>1</sup> (а), L<sup>2</sup> (б), L<sup>3</sup> (в) и L<sup>4</sup> (г) от величины pH среды (C<sub>Me</sub>=0,1 н, m<sub>сорб</sub>=0,1 г, τ=2 с, V=10 мл).

Таблица 5.

**Сравнительные данные синтезированных полимерных лигандов  
с некоторыми промышленными сорбентами**

Сорбент	Функциональная группа	Полная сорбционная емкость, мг-экв/л	Размер гранулы, мм	Насыпной вес, г/л
L <sup>1</sup>	=NH (амидо, гидразо);	5,2	0,4-0,7	610
L <sup>2</sup>	=NH; -PO <sub>3</sub> (OH)	4,7	0,45-0,8	680
L <sup>3</sup>	=NH; -PO <sub>2</sub> S(SH)	5,6	0,4-0,8	570
L <sup>4</sup>	=N-; -PO <sub>2</sub> S(SH)	5,3	0,55-0,85	620
Purolite S950 <sup>1</sup>	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	4,7	0,4-0,65	669
Lewatit TP260 Monoplus <sup>2</sup>	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	5,7	0,52-0,6	690
АФИ-22 <sup>3</sup>	$  \begin{array}{c}    \\  -N(CH_2CH_2OP=N-)_2 \\    \\  OH  \end{array}  $	3,6	0,63-1,0	405

<sup>1</sup>«Purolite International Limited», Англия; <sup>2</sup>«Bayer AG», Германия; <sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Россия.

Сорбционные свойства синтезированных полимерных лигандов сравнивались со свойствами промышленных сорбентами. Из таблицы 5 видно, что свойства полученных полимерных лигандов не уступают свойствам промышленных зарубежных сорбентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика синтеза и получены четыре новых комплексообразующих полифункциональных полимерных лигандов - поли-2-оксо-1,3-ди (гидразинометил) -5 -N- гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L<sup>1</sup>); поли- 2- оксо- 1,3- ди (фосфоноксиметил)-5-N-метиламинокарбонил -1,3,5-триазин (L<sup>2</sup>); поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат калия (L<sup>3</sup>) и поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфат калия (L<sup>4</sup>).

2. Квантово-химическими полуэмпирическими методами AM-1, PM3, MNDO исследовано электронное строение одного мономерного звена для всех синтезированных полимерных лигандов и определены предпочтительные центры координации в полидентатных полифункциональных лигандах. Показано, что потенциально девяти – (L<sup>1</sup>, L<sup>4</sup>), восьми – (L<sup>2</sup>) и двенадцатидентатные (L<sup>3</sup>) лиганды должны проявлять бидентатность - L<sup>1</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> и тридентатность L<sup>2</sup>.

3. Получено 16 новых координационных соединений Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) на основе синтезированных полимерных лигандов, установлены их состав и строение с применением современных физико-химических методов анализа и определена устойчивость координационных соединений в растворе:

- координационное соединение Zn (II) с L<sup>1</sup> при значении pH=6,2-6,5 раствора, имеет относительную устойчивость по сравнению с координационными соединениями Cu (II), Cd (II), Ag (I) с L<sup>1</sup>;

- координационные соединения Ag (I) с L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> при значении pH=3-4 среды раствора, устойчивы, по сравнению с координационными соединениями этих лигандов с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II). Это позволяет отделить ионы Ag (I) от ионов Cu (II), Zn (II) и Cd (II) в растворе. Показано, что полученные результаты не противоречат принципу Пирсона “Жестких и мягких кислот и оснований”.

4. Методом ИК-спектроскопии установлено, что ионы Cu (II), Zn (II), Cd (II) образуют шестичленные хелатные кольца при координации карбонильной и гидразогруппы L<sup>1</sup> при значении pH=3,4-3,7 раствора. Ионы Ag (I) при этих условиях координируются только с гидразогруппами. При значении pH=4-6 раствора происходит замещение протонов фосфогруппы лиганда L<sup>2</sup> ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II) и образование шести- и четырехчленного металлохелатов через амидо и карбонильные группы L<sup>2</sup>, в случае комплекса с Ag (I) образуется только шестичленный металлоцикл.

5. В полимерных лигандах L<sup>3</sup> и L<sup>4</sup> координационные связи с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) образуются через атомы азотов аминогруппы, заряд комплексообразователя компенсируется образованием связи ионов металла за счет депротонирования дитиофосфорных групп при значении среды раствора pH=4-6. При этом образуются четырехчленные внутрикислотные металлохелаты, что было предсказано на основе квантово-химического расчета молекул лигандов. Показано, что ионы Ag (I) образуют один металлоцикл.

6. Синтезированные полимерные лиганды на основе местного сырья, сравнены с комплексообразующими промышленными сорбентами, как Purolite S950, Lewatit TP260 Monoplus и выявлено, что полученные полимерные лиганды не уступают своими сорбционными свойствами зарубежным сорбентам.

7. По результатам проведенных исследований, полученные полимерные лиганды рекомендованы для разделения благородных металлов от цветных металлов и очистки сточных вод гидрометаллургической промышленности от тяжелых металлов.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**TERMEZ STATE UNIVERSITY  
TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE  
OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**KASIMOV SHERZOD ABDUZAIROVICH**

**SYNTHESIS OF NITROGEN-, PHOSPHORUS-, OXYGEN-  
CONTAINING LIGANDS AND THEIR COORDINATION  
COMPOUNDS WITH SOME d-METALS**

**02.00.01 - Inorganic chemistry**

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

**Tashkent - 2018**

**The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B.2017.3.PhD/K60.**

The dissertation has been prepared at the Termez State University and Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology.

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

**Scientific leader:** **Turaev Khayit Khudaynazarovich**  
Doctor of chemical sciences, professor

**Official opponents:** **Umarov Bako Bafoevich**  
Doctor of chemical sciences, dotsent

**Nuraliyeva Guzal Abdukhamidovna**  
Candidate of chemical sciences, dotsent

**Leading organization:** Institute of the general and inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 in «\_\_\_\_\_» at the meeting of Scientific council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № \_\_\_\_\_ (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 year

Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 year

**X.T. Sharipov**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**D.A. Gafurova**  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences

**N.A. Parpiyev**  
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academic

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of research work** is synthesis of nitrogen-, phosphorus-, oxygen-containing complex-forming polyfunctional polymer ligands, obtaining of complex compounds of some d-metals on their basis by sorption method and study the composition, structure and properties of the obtained compounds.

**The objects of the research work** is a new complex-forming polyfunctional polymer ligands synthesized on the basis of urea, hydrazine hydrate, orthophosphoric acid, O,O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate of potassium, formaldehyde, epichlorohydrin and coordination compounds of ions Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) with synthesized ligands.

**The scientific novelty** is as follows:

for the first time synthesized new nitrogen-, oxygen-, phosphorus-containing complexing polyfunctional polymeric ligands - poly-2-oxo-1,3-di (hydrazinomethyl) -5-N-hydroxymethylaminocarbonyl-1,3,5-triazine ( $L^1$ ); poly-2-oxo-1,3-di (phosphonoxymethyl) -5-N-methylaminocarbonyl-1,3,5-triazine ( $L^2$ ); poly-di (3-aza-5,6-dioxohexyl) -dithiophosphate potassium ( $L^3$ ) and poly-di (3-azabutyl) -dithiophosphate potassium ( $L^4$ );

the electronic structures of molecules of polydentate polymer ligands were calculated by semiempirical quantum-chemical methods AM-1, MNDO and PM3, their geometric parameters and energy characteristics were determined, and the most probable centers for localization of the coordination bond were identified based on charge control.

static exchange capacities of synthesized polymer ligands for Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Ag (I) ions were determined and a number of sorptivity of these metals with the resulting ligands was constructed;

16 new coordinated compounds Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) were first obtained chelate type with synthesized polymeric ligands; their composition and structure were determined using modern physicochemical methods of analysis;

determined constant stability and revealed the series of thermal stability of the obtained complex compounds, it is proved that the stability of complexes grows in the series  $L^1 \rightarrow L^2 \rightarrow L^4 \rightarrow L^3$  and Zn (II)  $\rightarrow$  Cd (II)  $\rightarrow$  Cu (II)  $\rightarrow$  Ag (I) in accordance with the Pearson's principle of «Hard and soft acids and bases».

**Implementation of the research results:** Based on the scientific results obtained, on the synthesis of complex-forming polymer ligands and their use:

obtained patent for the invention method of obtaining a complex forming ligands in the Agency of Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan (28.02.2018, No. IAP 05534). The results of scientific research made it possible to create a method for obtaining a complex forming polymer ligand based on local raw materials;

Synthesized complex-forming polymeric ligands were used to separate precious metals from mixed non-ferrous metals when grant A13-054 + (KA9-003) was carried out on the topic "Concentration and separation of precious metals from waste solutions of the hydrometallurgical industry using modern nuclear physical methods" (2012- 2014) and for the synthesis of new coordination compounds in

the implementation of the F-7-28 grant on "Synthesis of binary extractants based on quaternary nitrogen and phosphorus compounds and their coordination (2012-2016) (reference FTA-02-11/1308 of the Agency of Science and Technology of the Republic of Uzbekistan of December 15, 2017). As a result, new complex-forming polymeric ligands were created that allow one to concentrate and separate valuable metal ions from the wastewater of the hydrometallurgical industry.

**Structure and volume of the dissertation.** The structure of the dissertation consists of the introduction, three chapters, the conclusion, the list of the used literature, from 155 bibliographic names and the application. The volume of the dissertation consists is 120 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of publications

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшқурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // Научный вестник СамГУ, г. Самарканд. -2017. -№1. -С. 120-124. (02.00.00, №9);

2. Jalilov A.T., Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A. Synthesis and research of nitrogen and oxygencontaining polycondensation sorbent // International innovation forum-2017, 10-12 may, Tashkent. -P.133-139.

3. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2017. -№9 (39). (02.00.00, №2);

4. Kasimov Sh.A., Turayev X.X. Mis (II) ning poliglisidil-N,N-(diaminoetil)-kaliy ditiyofosfat bilan koordinasion birikmasining tadqiqoti // Научный вестник СамГУ, г. Самарканд. -2018. -№ 1 (107) -С. 112-118. (02.00.00, №9);

5. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов с хелатообразующим сорбентом // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2018. -№3 (45). (02.00.00, №2);

6. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшқурбонов Ф.Б. Способ получения комплексообразующих ионитов // Патент № IAP 05534, 28.02.2018. Бюл., №2.

#### II бўлим (II часть; II part)

7. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Пардаев О.Т., Расулов А.А., Эшқурбонов Ф.Б. Развитие теоретических представлений в области комплексных соединений // ЎзФА академиги Н.А. Парпиевнинг 80 ёшга тўлишига бағишланган «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалари тўплами. Тошкент, 13-14 сентябрь, -2011. -С. 71.

8. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мирзаев И.Ж., Пардаев О.Т., Эшқурбонов Ф.Б. Электронные спектры поглощения дитиофосфонатов непереходных металлов // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Конференция приурочена к 80-летию академика Кузнецова Н.Т., г. Суздаль (Россия), 6–11 июня 2011. -С. 334.

9. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эргашева Н.Н., Эшқурбонов Ф.Б. Исследование сорбции некоторых металлов на синтезированных комплексообразующих ионитах // III международная конференция по химии и химической технологии, Ереван (Армения), 16 -20 сентября 2013. -С.453-455.

10. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б., Холназаров Б.А., Эргашева Н.Н. Принципы структурной организации, изомерия, химические и термические свойства дитиофосфатных и дитиокарбаматных комплексов // “Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар” Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Тошкент, 2016 йил 30-31 март, 33-34-б.

11. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Тожиев П.Ж. Исследования фосфорсодержащего сорбента // “Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш” мавзусида Республика микёсидаги илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Наманган-муҳандислик педагогика институти, Наманган ш. 14 март 2017 й. 76-77-б.

12. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Холбоева А.И. Калий ди-(2-аминоэтокси)-дитиофосфат синтези // академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Термиз, 2017 йил, 26-28 апрел, 378-379 б.

13. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Синтез азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Термиз, 2017 йил, 26-28 апрел, 388-389-б.

14. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х. Синтез азот-, фосфор-, кислородсодержащего полимерного лиганда и его координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) // материалы международного научно-практического конференций “Science Time”. – Казань, - 2018. - № 2 (50). -С. 56-59.

Автореферат Ўзбекистон кимё журналы таҳририятида  
таҳрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди 15.03.2018 й. Бичими 84x60<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman»  
гарнитураси. Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи 2,9. Адади 100. Буюртма № 9.

«ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилди.  
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13 - уй