

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

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ДАМИНОВА ШАХЛО ШАРИПОВНА

**РАНГЛИ ВА НОДИР МЕТАЛЛАРНИ P,S,O,N-САҚЛАГАН ҚАТТИҚ
ЭКСТРАГЕНТЛАР БИЛАН СОРБЦИЯЛАШ ҚОНУНИЯТЛАРИ ВА
УЛАРНИНГ ЎЗИГА ХОСЛИКЛАРИ**

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

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

Тошкент-2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Content of the abstract dissertation of doctor of sciences (DSc)

Даминова Шахло Шариповна

Рангли ва нодир металлари P,S,O,N-сақлаган қаттиқ экстрагентлар билан сорбциялаш қонуниятлари ва уларнинг ўзига хосликлари. 3

Даминова Шахло Шариповна

Закономерности сорбции цветных и благородных металлов с P,S,O,N-содержащими твёрдыми экстрагентами и их структурная особенность. 31

Daminova Shahlo Sharipovna

Regularities of sorption of non-ferrous and noble metals with P, S, O, N-containing solid extragents and their structural features. 59

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works. 63

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

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ДАМИНОВА ШАХЛО ШАРИПОВНА

**РАНГЛИ ВА НОДИР МЕТАЛЛАРНИ P,S,O,N-САҚЛАГАН ҚАТТИҚ
ЭКСТРАГЕНТЛАР БИЛАН СОРБЦИЯЛАШ ҚОНУНИЯТЛАРИ ВА
УЛАРНИНГ ЎЗИГА ХОСЛИКЛАРИ**

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

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

Тошкент-2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc./K2 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

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

Илмий маслаҳатчи:

Шарипов Хасан Турабович

кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Парпиев Нусрат Агзамович,

кимё фанлари доктори, профессор, академик

Ибрагимов Бахтияр Туляганович

кимё фанлари доктори, профессор, академик

Хасанов Абдурашид Солиевич

техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

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

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№___ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824)246-53-21, 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация автореферати 2019 йил «___» _____ куни тарқатилди.

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

Х. И. Акбаров

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

Д.А. Гафурова

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

Н.А. Парпиев

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

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда экологик жиҳатдан хавфсиз, арзон, осон синтез қилинадиган, қўлланишда қулай бўлган сорбентларни олиш ҳамда уларни саноатнинг турли технологик жараёнларида, металлургия, кимё саноатида, жумладан оқава ва ер усти сувларини оғир металл ионларидан тозалашда, рангли, нодир ва камёб металлларни мураккаб эритмалар, технологик аралашмалардан ажратишда қўллаш назарий ҳамда амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади. Айниқса бу борада таркибида турли фаол функционал гуруҳлар тутган полимер сорбентларни яратиш, уларнинг физик-кимёвий, адсорбцион, комплекс ҳосил қилиш ҳамда регенерациялаш хоссаларини яхшилаш муҳим ҳисобланади.

Жаҳонда олиб борилаётган илмий изланишларда керакли физик-кимёвий хусусиятларга эга қаттиқ экстрагентларни (ҚЭ) йўналтирилган ҳолда синтез шароитини ишлаб чиқиш бўйича замонавий тадқиқотлар сорбция ва экстракцияни ўз ичига олган янгича ёндошув асосида амалга оширилмоқда. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан қаттиқ экстрагентларни олиш учун полимер матрицаларни танлаш, уларга таркибида P,S,O,N-сақлаган турли органик лигандларни мақсадли киритиш, металл ионлари сорбцияси кинетикасини, сорбция жараёнида сорбент фазасида кетадиган физик-кимёвий жараёнларни, металл комплексларини ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш бўйича кўплаб ишлар амалга оширилган.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

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

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

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Рангли ва нодир металлларни P,S,O,N-сақлаган қаттиқ экстрагентлар билан сорбциялаш қонуниятларига йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан: University of Tokyo (Япония), Meiji University (Япония), University of Technology (Польша), University of Bath (Буюк Британия), Universitat Polit (Испания), Ege University (Туркия), Atomic Energy Corporation (Жанубий Африка), Россия ФА Вернадский В.И. номидаги геохимия ва аналитик кимё институти (Россия), Россия ФА СБ Николаев А.В. номидаги ноорганик кимё институти (Россия), Sichuan University of Science (Хитой), University of Jammu (Ҳиндистон), Ўзбекистон Миллий университети, Биоорганик кимё институти, Умумий ва ноорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Таркибида N, P, S бўлган органик лигандларни ва улар асосида қаттиқ экстрагентларни синтез қилишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: азотли гетероҳалқали бирикмалар билан аралаш лигандли комплекслар синтез қилинган (Россия ФА СБ А.В. Николаев номидаги ноорганик кимё институти, Россия; Умумий ва ноорганик кимё институти, Ўзбекистон); диалкилдитиофосфат металлларнинг гетероҳалқали бирикмалар билан комплекслари олинган (Sichuan University of Science, Хитой); диалкилдитиофосфор кислоталарнинг супрамолекуляр комплексларининг структуралари аниқланган (University of Bath, Англия); O,O'-диалкилалмашинган дитиофосфор кислоталарнинг комплекс ҳосил қилишдаги аналитик имкониятлари, спектрал хоссалари аниқланган (University of Tokyo, Япония); диалкилдитиофосфат металл комплекслари синтез қилинган, молекуляр ва кристалл тузилишлари аниқланган (University of Jammu, Ҳиндистон; Биоорганик кимё институти); N,P,S-сақлаган органик лигандлар билан импрегнирланган ва иммобилланган сорбентларининг сорбцион хусусиятлари аниқланган (Meiji University, Япония; Universitat

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

Polit, Испания; University of Technology, Полша; Ege University, Туркия; Геокимё ва аналитик кимё институти, Россия; Ўзбекистон Миллий университети); радионуклидлар сорбцияси учун полимер матрицада маҳкамланган қаттиқ экстрагентлар ишлаб чиқилган (Atomic Energy Corporation of South Africa, Жанубий Африка).

Дунёда янги аралаш лигандли комплексларнинг «таркиб-тузилиш-хосса» боғлиқлигини ва уларни олишнинг қонуниятларини аниқлаш, улардан амалда фойдаланиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: янги органик лигандлар билан импрегнирланган юқори самарали қаттиқ экстрагентларни мақсадли олиш; сорбентларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш; металлокомплекс ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш; саноат ва экологик муаммоларни бартараф этишга ёрдам берувчи юқори сорбцион хусусиятли, термик ҳамда кимёвий барқарор материалларни синтез қилиш; саноат корхоналари оқава сувларида, руда ва бошқа минералларда металларнинг миқдорини назорат қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг қатор етакчи илмий марказларида ҚЭ олиш, улардан оқава ва ер усти сувларини тозалашда, технологик жараёнларда фойдаланишга йўналтирилган илмий-тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Жумладан, Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Santos J.S., Soylak M., Ferreira S.L.C., Tewari P.K., Золотов Ю.А., Салдадзе К.М., Мясоедова Г.В., Лосев В.Н. тадқиқотларида ушбу йўналишга алоҳида эътибор қаратилган.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, диалкилдитиофосфорли кислоталар ва 2-амино-1-метилбензимидазол асосидаги аралаш лигандли комплексларнинг синтези ва тузилишини ўрганиш бўйича тизимли тадқиқотлар ўтказилмаган. Drake J.E, Pandey S.K., Larsson A.C., Zou L. K., Иванов А.В., Кокина Т. Е., Ларионов С.В., Пасека А.Е., Родионова Н.А., Брилева Ю.А. каби олимларнинг ишлари диалкилдитиофосфор кислоталарининг ҳосилалари металлокомплекслари ва уларнинг аралаш лигандли комплекслари тадқиқотига бағишланган.

Ўзбекистонда координацион бирикмалар кимёси соҳасида академиклар Парпиев Н.А., Ғаниев А.Ғ., Ибрагимов Б.Т., профессорлар Шарипов Х.Т., Азизов Т.А., Тўраев Х.Х., Шабилалов А.А., Умаров Б.В., Худойбергенов У., Эшонхўжаева М.М., Қодирова Ш.А. илмий мактаблари олимлари фаолият олиб бормоқда. Академиклар Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А.Т., профессорлар Мусаев У.Н., Бобоев Т.М., Мухамедиев М.Г., Сманова З.А. ва бошқа олимлар томонидан кимёвий технология, тиббиёт ва халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида фойдаланиладиган турли полимер сорбентлар ишлаб чиқилган. Бироқ модификацияланган сорбентлар бўйича кенг маълумотлар бўлишига қарамасдан, полистирол-дивинилбензол асосида қаттиқ экстрагентлар олиш, уларнинг сорбцион, комплекс ҳосил қилиш хоссалари тадқиқ қилинмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти ва «Ўзбекистон-Япония ёшлар инновация маркази» ДК илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф7-33 «Нодир ва камёб металлларни ажратиш учун N,O,P,S-полифункционал гуруҳларга эга наноструктурали қаттиқ экстрагентларни олиш қонуниятлари ва ўзига хосликлари» (2012-2016 йй.), ПЗ-20170929194 «НКМК гидрометаллургия чиқиндиларини қайта ишлаб қимматли компонентларни комплекс ажратиб олиш учун N,O,P,S-органик реагентлар билан импрегнирланган қаттиқ фаза полимер сорбентларни олиш» (2018-2020 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади рангли ва нодир металлларни P,S,O,N-сақлаган қаттиқ экстрагентлар билан сорбциялаш қонуниятлари ҳамда уларнинг физик-кимёвий ва комплекс ҳосил қилиш хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) диалкилдитиофосфатларининг 2-амино-1-метилбензимидазол билан аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш шароитларини яратиш;

олинган комплекслар таркиби, тузилишидаги хусусиятларни, кимёвий боғ табиатини ва «таркиб-структура-хосса» орасидаги фундаментал қонуниятларни аниқлаш;

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

импрегнирланган сорбентларни олиш, ноионоген матрицаларни таркибида N, P, S бўлган хелат ҳосил қилувчи полифункционал полидентат лигандлар ёрдамида импрегнирлашда қаттиқ экстрагентларнинг таркиби, тузилиши, микротузилиши ва хоссалари орасидаги боғлиқликни аниқлаш;

қаттиқ экстрагентларнинг Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) ионларига нисбатан сорбцион хоссаларининг сорбентлар микротузилиши, металлларнинг комплекс ҳосил қилиши хоссалари ва органик лигандларнинг реакцион қобилятига боғлиқлигини, шунингдек, сорбция ўтказиш шароитини аниқлаш;

қаттиқ экстрагентларнинг кимёвий барқарорлигини, селективлигини, металл сорбцияси кинетикаси ва десорбциясини тадқиқ этиш;

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

Тадқиқотнинг объекти рангли ва нодир металллар, диэтил-, диизопропил-, диизобутилдитиофосфор кислоталари (DADTP), 2-амино-1-

метилбензимидазол (МAB), полистирол ва дивинилбензол асосидаги полимер матрицалар - Porolas, PAD400 ва PAD600 ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети металл диалкилдитиофосфатларининг МAB билан аралаш лигандли комплексларининг таркиби, тузилиши, хоссалари, импрегнирланган қаттиқ экстрагентлар, сорбент фазасида металл ионларининг комплекс ҳосил бўлиши, физик-кимёвий хоссалар, сорбция, десорбция, кинетика ва жараёнлар термодинамикаси ҳисобланади.

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

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор таркибида диалкилдитиофосфат-ионлари ва МAB бўлган 30 та янги аралаш лигандли комплекс бирикмалар синтез қилинган;

спектроскопик маълумотлар ва квант-кимёвий ҳисоблаш натижаларига кўра аралаш лигандли янги комплексларда DADTP ва МAB молекулаларининг координацияланиш қобилиятлари, тузилиши ҳамда комплекс ҳосил қилувчи ва лигандлар табиатига боғлиқ ҳолда термик ўзгаришлардаги хусусиятлари аниқланган;

илк бор 3 та онийли бензимидазол бирикмалари, Co(II), Cd(II), Bi(III) диизопропилдитиофосфатларининг МAB билан 3 та янги координацион бирикмаларининг кристалл тузилишлари аниқланган ҳамда комплекс $[MAB+H] \times (iC_3H_7O)_2PS_2$ ва $[MAB+H] \times Cl \times 3H_2O$ таркибли иккита барқарор полиморфлар учун бензимидазолий ион жуфтнинг ҳосил бўлиши, полиморфлар органик катионнинг сув молекулалари ва хлорид ионлари билан ўзаро таъсири табиати билан фарқ қилиши исботланган;

металл иони радиуси ва ташқи электрон поғонасига боғлиқ ҳолда дитиофосфат ион билан монодентат координацияланган тетраэдрик N^2S^2 -конфигурациядан ($[Cd(MAB)_2((iC_3H_7O)_2PS_2)_2]$) бидентат координацияланган бузилган пентагонал бипирамидали N^1S^6 -конфигурация ($[Bi(MAB)((iC_3H_7O)_2PS_2)_3]$) ва бузилган тетрагонал-пирамидали N^1S^4 -конфигурацияга $[Co(MAB)((iC_3H_7O)_2PS_2)_2]$ ўтиши аниқланган, шунингдек водород боғланишсиз алоҳида мономер молекуляр тузилишнинг барқарорлашуви содир бўлиши исботланган;

илк бор ноионоген стирол-дивинилбензол сополимери асосидаги полимер матрицага DADTP ва МAB ларни импрегнирлаб, хоссалари олдиндан белгиланган янги қаттиқ экстрагентлар олинган;

илк бор олинган қаттиқ экстрагентларнинг металл ионларига нисбатан сорбцион ва кинетик хусусиятлари, сорбция жараёнининг қулай шароити аниқланган;

сорбент фазасида ҳосил бўладиган комплекслар таркиби ва

тузилишининг Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) металл ионлари сорбциясига таъсири кўрсатилган, сорбция механизми, десорбцион хоссалар ва мультикомпонентли эритмаларда сорбция селективлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) ионларининг DADTF ва МАВ билан аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш шароити яратилган;

ноионоген полимер матрицалар ва DADTF ҳамда МАВ асосида қатор импрегнирланган юқори самарали селектив сорбентлар олинган, улар технологик шароитларда тадқиқ қилинган ва сорбцион хоссаларининг синовдан ўтказилиши натижасида хорижий сорбентлардан қолишмаслиги аниқланган;

импрегнирланган сорбент олиш бўйича бир марталик регламент ва оқава сувларни анализи ҳамда металл ионларидан сорбцион тозалаш учун услубий тавсиялар ишлаб чиқилган;

металл ионларини органик лигандлар ва қаттиқ сорбентлар билан комплекс ҳосил қилиш жараёнларини компьютерда моделлаштириш орқали уларнинг сорбцион хусусиятлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг замонавий, юқори информацион физик-кимёвий усуллари (ИҚ, УБ, ДҚЭС, ААС, ICP-MS, ДТА, РФА, РСА, SEM-EDX, суюқ азот бўйича адсорбция, квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари) қўлланилганлиги билан асосланади. Статистик қайта ишлаш усулларидан фойдаланиб, сорбция кинетикаси ва термодинамикасининг замонавий назариялари асосида ҳулосалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти лигандлар ва комплексларнинг электрон, фазовий тузилишини, DADTF ва МАВ таркиби ва донор атомларининг координацияланиш қобилиятини, шунингдек, импрегнирланган полистиролли сорбентлар хоссалари, таркиби, тузилиши, микротузилиши орасидаги ўзаро боғлиқликни тадқиқ қилишни, қаттиқ экстрагентларнинг сорбцион ва кинетик хоссаларини ҳамда металл ионларининг сорбция механизмларини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти 6 та янги бирикма тузилишининг халқаро Кембриж маълумотлар базасига киритилганлиги, технологик ва экологик аҳамиятга эга бўлган янги сорбцион материаллар яратилганлиги, импрегнирланган қаттиқ экстрагентларни олиш бўйича бир марталик регламент ишлаб чиқилганлиги, улардан саноат ва маиший оқава сувларини тозалаш, металл ионларини атомли-абсорбцион аниқлашда концентрлаш жараёнида фойдаланилганлиги, технологик аралашмалардан ренийни ажратиш, унинг микдорини сорбцион-спектроскопик усулда аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Рангли ва нодир металлларни P,S,O,N-сақлаган қаттиқ экстрагентлар билан сорбциялаш

қонуниятларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

олтита янги бирикмаларнинг рентген тузилиши таҳлили натижалари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC, 1847610, 1847963, 1847965, 1847609, 1846854, 1847608). Натижада базага киритилган янги кимёвий бирикмалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда, тузилишини тавсифлаш имконини берган;

импрегнирланган қаттиқ экстрагентларда металл ионлари сорбцияси ва комплекс ҳосил бўлиши бўйича олинган маълумотлардан юқори инпакт-факторли (IF) 5 та хорижий журналларда намуналарнинг кристалл ва молекуляр тузилиши, қаттиқ экстрагентларнинг физик-кимёвий ва спектрал таҳлили учун фойдаланилган (Journal of Structural Chemistry, 2008, V.49, Springer, IF-0.579; Contemporary Engineering Sciences, 2018, V.11, ResearchGate, IF-0,59; Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, V.6, ResearchGate, IF-3.42; Applied Surface Science, 2019, V.266, Elsevier, IF-4.44; Journal of Cleaner Production, 2019, V.213, Elsevier, IF-5,65). Натижада таркибида N, P, S бўлган органик лигандлар асосидаги импрегнирланган сорбентларни йўналтирилган синтезини амалга ошириш, металл ионларини аниқлаш имконини берган;

сувни тозалашни тезлаштириш ва тозалик даражасини ошириш бўйича услубий тавсиянома Сурхондарё вилояти экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бошқармаси амалиёти маиший чиқинди сувларни сорбцион тозалаш жараёнига жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг 2018 йил 29 январдаги 03-03-751-сон маълумотномаси). Натижада маиший чиқинди сувларни тозалаш самарадорлиги ва тезлигини ошириш имконини берган;

PAD600-MAВ сорбенти «Навоий кон-металлургия комбинати» ДКда технологик эритмаларидан рений ионларни ажратиб олиш жараёнига жорий этилган («Навоий кон-металлургия комбинати» ДКнинг 2018 йил 28 ноябрдаги 02-06-04/15010-сон маълумотномаси). Натижада ренийнинг масса концентрациясини спектрофотометрик усулда аниқлаш имконини берган;

PAD600 асосидаги сорбент «Олмалик кон-металлургия комбинати» АЖ қарашли «Хандиза» кон бойитиш комплексида саноат оқава сувларини тозалаш жараёнига жорий этилган («Олмалик кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2018 йил 29 ноябрдаги ОП-10955-сон маълумотномаси). Натижада чиқинди сувларни тозалаш жараёнини яхшилаш имконини берган;

қаттиқ экстрагентларни олиниш усуллари ва уларнинг сорбцион ҳамда комплекс ҳосил қилиш хоссалари Япониянинг Мейжи университетининг мақсадли илмий тадқиқотида фойдаланилган (Япония Мейжи университетининг 2018 йил 25 ноябрдаги маълумотномаси). Натижада ноионоген стирол-дивинилбензол сополимери асосида янги сорбцион полимерлар олиш имконини берган;

олинган қаттиқ экстрагентлар ва сорбентлар ОТ-Ф7-48 рақамли «Полимер материаллар сиртига имобилланган металллар

нанозаррачаларининг фазавий ўзгаришлари механизмини тадқиқ қилиш» мавзусидаги лойиҳада технологик ва экологик мақсадлар учун янги сорбцион материалларни яратиш ва чиқинди сувлардан металл ионларини тозалашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2018 йил 7 декабрдаги 89-03-4261-сон маълумотномаси). Натижада нодир металлларни сорбентлар ёрдамида концентрлаб спектрофотометрик аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 45 та, жумладан, 27 та халқаро ва 18 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 67 та илмий иш чоп этилган, шулардан, битта монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 21 та мақола, жумладан, 14 та республика ва 7 та хорижий журналларда нашр этилган.

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

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

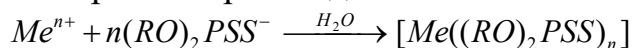
Диссертациянинг «**Металлар диалкилдитиофосфатлари координацион бирикмаларининг тадқиқоти. Қаттиқ фазада металл ионларининг комплекс ҳосил қилиш хусусиятлари**» деб номланган биринчи бобида диалкилдитиофосфор кислоталар ва уларнинг d-металлар билан комплексларининг синтези, тузилиши, хоссаларига доир адабиётлар шарҳи келтирилган. Металлар диалкилдитиофосфатли комплексларининг азотли гетероҳалқали бирикмалар билан аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш бўйича тадқиқотларнинг ҳозирги ҳолати, уларнинг таркибини замонавий физик-кимёвий усуллар билан ўрганиш ва қўллаш соҳалари таҳлил қилинган. Шунингдек, ҚЭ турлари ва ташувчилари, органик реагентларни матрица фазасига бириктириш усуллари, қаттиқ экстрагентларнинг хоссалари ва улардан металл ионларини сорбцион ажратиш олишда фойдаланиш атрофлича ёритилган.

Адабиётлардаги манбаларда мавжуд бўлган тенденциялар таҳлили шуни

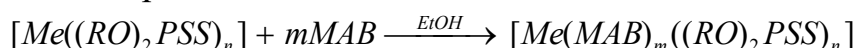
кўрсатадики, таркибида N, P, S бўлган органик лигандлар билан импрегнирланган ҚЭ ва аралаш лигандли координацион бирикмалар олиш долзарблигича қолмоқда, анъанавий сорбентларга қараганда ҚЭ олинишининг соддалиги, сорбция селективлиги, иқтисодий самарадорлиги ва экологик ҳавфсизлиги жиҳатидан афзаллиги уларнинг ривожланиш истикболларига эга эканлигини кўрсатади.

Диссертациянинг «**Металлар дитиофосфатларининг 2-амино-1-метилбензимидазол билан координацион бирикмаларининг олиниши. Сорбцион экспериментни ўтказиш методикаси**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объекти ва усуллари келтирилган, дастлабки органик лигандлар, полиморф бирикмалар, DADTP комплекс бирикмалари ва уларнинг MAB билан аралаш лигандли бирикмалари синтези, полимер матрица тавсифи, реагентларни полимер матрицага импрегнациялаш усули, сорбцион экспериментларни ўтказиш методикаси баён қилинган. Шунингдек, элемент анализ, ИҚ, УБ, ДҚЭС, РФА, РСА, ДТА, ААС, ICP-MS, SEM-EDX, солиштирма сиртни ўлчаш, микротузилиш тадқиқоти ва бошқа тузилишни аниқлаш усуллари тавсифи келтирилган.

Этанолли эритмалардан бензимидазолий диалкилдитиофосфатлари - $[MAB+H](RO)_2PS_2$ (бу ерда $R=Et, iPr, iBu$) қаттиқ ҳолда ажратилди. $[MAB+H] \cdot Cl \cdot 3H_2O$ таркибли 2 та полиморф модданинг монокристаллари олинди. Сувли эритмада металл тузлари ва $(RO)_2PS_2K$ ўртасидаги алмашилиш реакциясидан $[Me((RO)_2PSS)_n]$ (бу ерда $n=1-3, R=Et, iPr, iBu$) таркибли ички комплекс бирикмалар олинди:



Металлар диалкилдитиофосфатларининг MAB билан аралаш лигандли бирикмалари синтези этанолли эритмаларда гетероҳалқани хелатга боғлаш йўли билан амалга оширилди:



Элемент анализ натижаларига кўра комплекслар қуйидагича умумий типдаги таркибга эга: $[Me(MAB)_m((RO)_2PS_2)_n]$, бу ерда $Me=Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II)$ бўлиб, $m=2, n=2$ $Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Pt(II)$; $m=1, n=2$ $Co(II), Ag(I), Au(III)$; $m=1, n=3$ $Fe(III), Bi(III)$ учун.

Бирикмаларнинг индивидуаллиги РФА усули ёрдамида исботланди, бунда комплекслар индивидуал кристалл панжарага эга бўлиб, текисликлараро масофасига кўра дастлабки моддалардан фарқ қилиши аниқланди.

Дастлабки полимер матрица сифатида стиролнинг дивинилбензол билан сополимерининг тармоқланган ғовак тузилишга эга бўлган гранулаларидан (Porolas, PAD400 и PAD600) фойдаланилган. Импрегнирланган сорбентларни олиш учун дастлабки полимер матрицага умумий ҳажмга кўра турли нисбатларда DADTP $((RO)_2PSSH$, бу ерда $R=Et$ (DEDTP), iPr (DiPDTP), iBu (DiBDTP)) ёки MAB киритилган. Ғоваклари 10% дан 100% гача тўлдирилиб

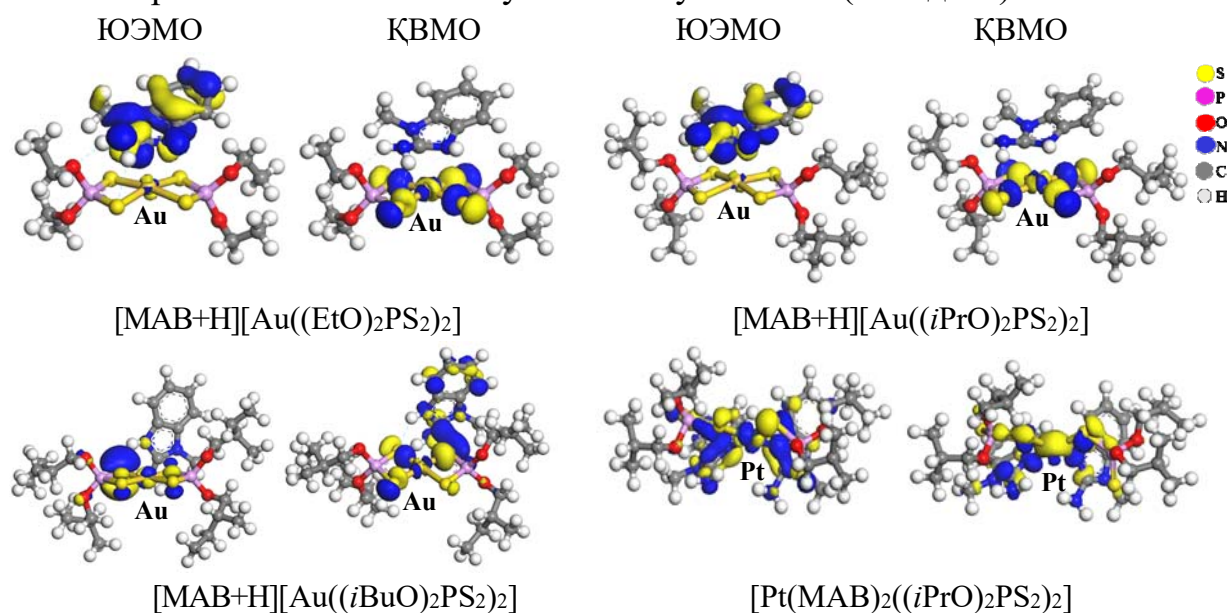
олинган сорбентлар намуналари адсорбцион хусусиятлари билан бири-биридан фарқ қилади. Олинган сорбентлар таркибидаги азот, олтингугурт ва фосфор миқдори элемент анализи ва SEM-EDX маълумотлари асосида аниқланган. Импрегнирланган сорбентлар сувли, спиртли (этанол) муҳитларда, ацетонда барқарор бўлиб, турли кислоталарда (0,1М-3М H_2SO_4) DADTP ва MAB сорбент сиртидан ювилмайди. Сорбентларнинг механик мустаҳкамлиги чайқатишгача ва ундан сўнг фракцион таркибнинг ўзгариши бўйича 93-96% чегарасида бўлиши ва полимер матрица мустаҳкамлигига боғлиқлиги аниқланган. Металл ионларининг матрица ва импрегнирланган сорбентлардаги сорбцияси статик шароитларда ўрганилган. Барча системалар учун сорбентлар сиғими (q_e , ммоль/г), ажратиш даражаси (R , %), тақсимланиш коэффиценти (K_d , мл/г) ва Гиббснинг эркин энергияси (ΔG , кДж/моль) ҳисобланган. Сорбция кинетикасининг турини аниқлаш учун сорбция жараёнидаги кимёвий таъсир босқичининг улушини аниқлаштириш имконини берувчи псевдо-биринчи тартиб, псевдо-иккинчи тартиб ва диффузион кинетика каби маълум моделлардан фойдаланилди. Моделларнинг адекватлиги детерминация коэффиценти R^2 қийматлари бўйича баҳоланган.

Учинчи боб «Турли лигандли комплекслар тадқиқоти» деб номланган бўлиб, бу бобда олинган комплекс бирикмаларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ҳамда Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) диалкилдитиофосфатларининг MAB билан аралаш лигандли координацион бирикмаларининг квант-кимёвий тадқиқот натижалари келтирилган. Молекулаларни квант-кимёвий ҳисоблашлар ярим эмпирик усулларда (PM3/PM6) BIOVIA 2017 дастурида геометрик параметрларни тўлиқ оптималлаштириб бажарилди. $[\text{MAB}+\text{H}](i\text{PrO})_2\text{PS}_2$ учун квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари ва PCA маълумотларини таққослаш MAB нинг донор табиати ва дитиофосфат гуруҳларнинг акцепторлик хоссаларини асосли аниқлаш имконини берган. Заряд ва орбитал назорати бўйича моделлаш DADTP, MAB молекулалари ва металл ионлари ўртасидаги координацион боғланиш локаллашишини исботлашга имкон берган.

$[\text{MAB}+\text{H}][\text{Au}((\text{RO})_2\text{PS}_2)_2]$ типдаги хамма комплексларда Au(I) иони барқарор текис квадратли (S^4) координацияга эга. Олтингугурт атомларида катта манфий заряд тўпланган бўлиб, бу эса унинг координацияловчи қобилиятидан далолат беради (1-расм). Бироқ кислород ва фосфор атомлари MAB нинг $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H}_2$ -гуруҳи водородлари билан водород боғланиш ҳосил қилишда иштирок этиши мумкин. DADTP ва MAB нинг Pt(II) билан бўлиши мумкин бўлган комплексларининг структураларини оптималлаштириш натижасида $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ ионлари билан монодентат координацияланган текис-квадратли изомер термодинамик жиҳатдан энг барқарор комплекс ҳосил қилиши аниқланган. Чегара орбиталар метал иони полиэдри ва лигандлар атрофида делокализацияланган.

ИҚ-спектроскопик тадқиқотлар DADTP ва MAB аралаш лигандли металл комплекслар ҳосил бўлганлигини кўрсатган. Бу ерда C=N, N-H ва

P=S, P-S- гуруҳлари берган ютилиш частоталарининг силжиши, шунингдек сигналларнинг кенгайиши ва бўлиниши кузатилган (1-жадвал).



1-расм. Чегаравий орбиталларнинг локаллашуви

1-жадвал

Баъзи аралаш лигандли металл комплексларнинг ИҚ-спектрларидаги асосий тебраниш частоталари (см⁻¹)

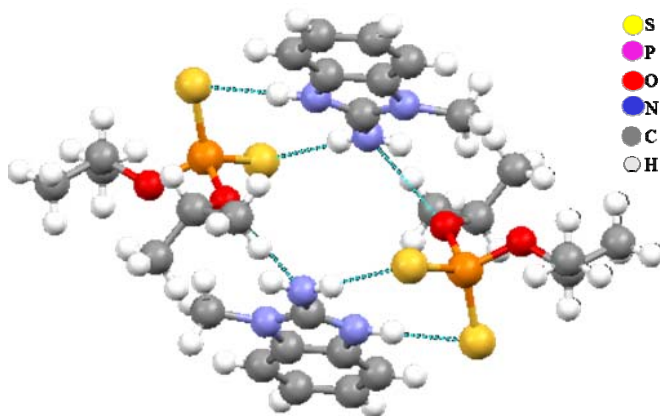
Бирикма	$\nu_{P=S}$	ν_{P-S-}	$\nu_{as}(R-NH_2)$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu(CH)$	$\delta(NH_2)$	$\nu(C=N)$
MAB	-	-	3452 инт 3370	3308 3243	3087 3034	1656	1595 1546
$(iPrO)_2PS_2$	681	562 530 ел	-	-	-	-	-
[MAB+H][$(iPrO)_2PS_2$]	670	587 559	3451 к.и. 3372	3294	3053	1664 1618 ел	1550
[Zn(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	676 660	565 541	3377	3305 3296	3187 3058	1647 1634	1562 1500
[Cd(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	650 631 ел	549 532 ел	3419 3337	3249 3220	3183 3052	1637 1600 ел	1582 1500
[Bi(MAB)((iPrO) ₂ PS ₂) ₃]	667 613 ел	553 526 ел	3317 кенг	*	3100 3059	1674 1642 ел	1544
[Cu(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	666 ел 638	543	3439 3335	*	3058 к.и.	1672 ел 1634	1549
[Ni(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	683 669	559	3451 ел 3370	3333	3135 3052	1656 1617 ел	1552
[Fe(MAB)((iPrO) ₂ PS ₂) ₃]	670 638	555	3305 кенг	3120 кенг	-	1677 1639 ел	1542
[Co(MAB)((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	652 637 ел	557 ел 539	3425 3338	*	3055	1629 1616 ел	1629- 1597
[Ag(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	660	587 566	3452 инт 3309	3246 к.и.	3088	1655	1546
[MAB+H][Au((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	667	587 ел 556	3452	3204	3068	1666 1604 ел	1536
[Pt(MAB) ₂ ((iPrO) ₂ PS ₂) ₂]	638	597 пл 548	3369	*	3139 3052	1658	1554

*- интенсив частоталар билан маскировка қилинган частоталар

Комплексларнинг координацион сферасига МАВ молекуласининг кириши характерли ютилиш частоталарнинг намоён бўлиши ва тегишли частоталарнинг силжиши билан тасдиқланган. Баъзи аралаш лигандли комплекслар учун $\nu(\text{CH})$ ва $\nu(\text{NH}_2)$ берган частоталарнинг кенгайиш кузатилади, буни координацияланишда NH_2 -гурухнинг иштирок этиши ва молекулалар орасидаги ўзаро таъсирлашиш хусусиятларининг ўзгариши билан тушинтириш мумкин.

Аралаш лигандли металл DADTP комплексларининг ютилиш спектрларида ички-лиганд ўтишлар (205-220 нм) билан бирга заряд кўчиши частоталари (ЗКЧ) билан боғлиқ бўлган интенсив лиганд-металл $\pi \rightarrow \sigma^*$ ва $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (280-275 нм) ҳамда 400 нм $[\text{MAB}+\text{H}][\text{Au}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_2]$ ва 416 нм $[\text{Pt}(\text{MAB})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_2]$ кучсиз $d-d$ ўтишлар ҳам намоён бўлади. Текис-квадратли олтин(I) комплекслари учун ЗКЧ 276-277 нм оралиғида жойлашади. Ароматик имидазол системасининг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон кўчиш частоталари 283-250 нм тўлқин узунлиги оралиғида энг сезиларли ҳисобланади.

Олинган аралаш лигандли металл координацион бирикмаларнинг ДТА таҳлиллари шуни кўрсатадики, турли тузилишли металл комплексларининг учувчан маҳсулотлар ҳосил қилишининг бошланғич ҳарорати 170-250 °С оралиғида жойлашган. Комплексларнинг термик парчаланиши мураккаб кўп босқичли жараён бўлиб, босқичма-босқич оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Комплексларнинг парчаланишида дастлабки маҳсулотлар сифатида лиганднинг органик қисми ва H_2S ажралган. Ушбу аниқланган хусусиятлар импрегнирланган сорбентлар учун ҳам кузатилган. 450-500 °С да комплексларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган қаттиқ қолдиқларнинг рентгенофазали таҳлиллари шуни кўрсатдики, текисликлар орасидаги масофалар ZnS , PbS , CdS , NiS , FeS , Ag_2S , Au_2S , PtS учун жадвал маълумотлар билан мос келган. Комплексларнинг тўлиқ парчаланишидан ҳосил бўлган қолдиқ метал оксидига тегишли. $[(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2][\text{MAB}+\text{H}]$

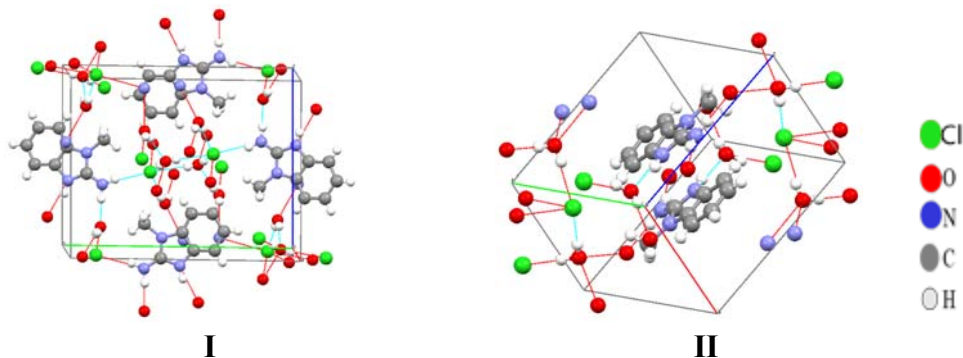


2-расм. $[(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2] \cdot [\text{MAB}+\text{H}]$ тузилиши ва водород боғлар

структурасида фосфор атоми бузилган-тетраэдрик куршалган, OPS бурчаги мос равишда 110.6, 112.00, 105.3 ва 111.50° га тенг. $\text{P}=\text{S}$ боғлари сезиларли равишда заифлашган (1.966 ва 1.956 Å), $\text{P}-\text{O}$ боғ узунлиги (1.588 ва 1.615 Å) якка боғларга мос келади. $\text{N}^{\text{эндо}}\text{H} \dots \text{S}$ типдаги H -боғланишлар ва $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H} \dots \text{S}$ типдаги молекулалараро таъсир туфайли диизопропилдитиофосфат ва МАВ молекулалари кристалларда димерлар ҳосил қилган (2-расм).

I ва II полиморфларнинг структур бирликларини $[MAB+H]^+$ катионлари, Cl^- анионлари ва кристаллизацион сув молекулалари ташкил қилади (3-расм). Протон пиридин ҳалқадаги $N(1)^{endo}$ атомда локаллашган. Органик катионнинг муҳим бир қисми текис бициклик система бўлиб, бензол ҳалқасида C-C боғ узунликлари $(1,386(4) \pm 0,004 \text{ \AA})$ деярли тенг ва N-C боғ узунликларида қисман фарқ кузатилади. Хар иккала полиморф учун УБ- ва ИҚ спектрлар маълумотлари мутлақо бир хил бўлсада, рентгенограммаларида бутунлай бошқа текисликлар, молекулалараро ўзаро таъсирлар тизими мавжуд.

I полиморфда Cl^- бевосита $N^{exo}H$ ва H_2O молекуласи, II полиморфда эса Cl^- фақат сув молекулалари билан ўзаро таъсирлашган. I полиморфда органик катион $\pm 0,03 \text{ \AA}$ аниқликда текис бўлиб, энг яқин Cl^- ва молекулаларга копланар жойлашган сув молекулалари, $N^{exo}H_2$ ва $N^{endo}H$ гуруҳларнинг водород атоми туфайли водород боғланишлар системасини ҳосил қилган ва у кристалл тузилишининг оддий бирлиги ҳисобланган. Саккизта водород боғдан учтаси текис фрагментда 2 молекула сув ва Cl^- иони билан координацияланган. Қўшни сув молекулалари Cl^- иони атрофида координацияланиб, $KC=5$ (4 OH и 1 NH) ҳосил қилган.

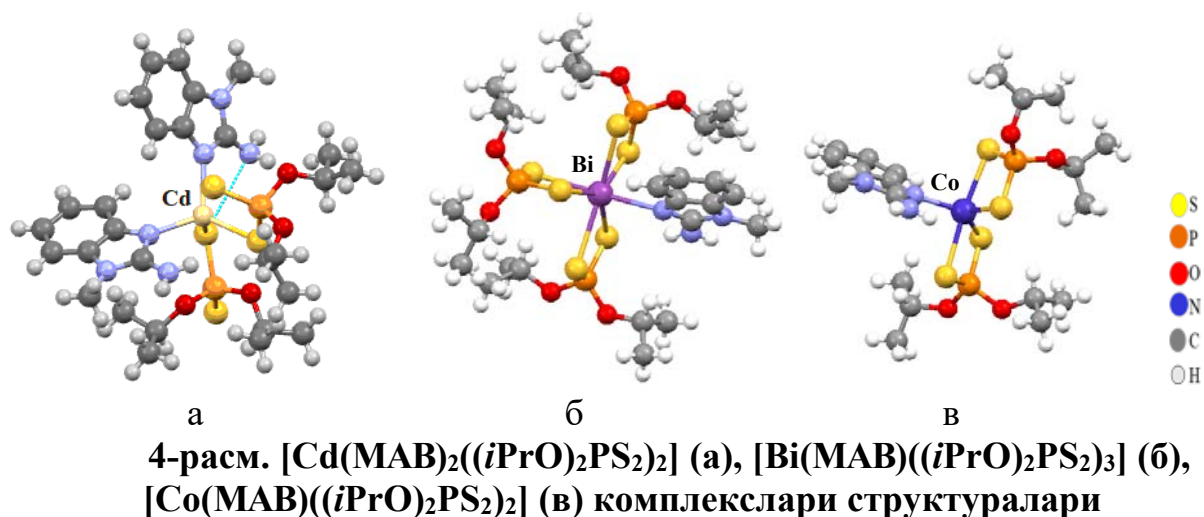


3-расм. Полиморф $[MAB+H] \cdot Cl \cdot 3H_2O$ тахлами ва молекулалараро ўзаро таъсир системаси

II полиморфда иккита текис $[MAB+H]^+$ катиони бир-бири билан $N^{exo}H_2$ -гуруҳ ва H_2O молекулалари билан боғланиб, димер ҳосил қилган. Ароматик катионлар энг яқин Cl^- аниони билан H_2O молекуласи ёрдамида водород боғланиш системасини ҳосил қилган. Еттита водород боғланишдан учтаси $[MAB+H]^+$ да бўлиб, 3 молекула H_2O , Cl^- ионини координациялайди. Cl^- ионининг $KC=4$ га тенг бўлиб, яқин жойлашган 4 молекула H_2O билан қуршалган. H_2O молекуласи ва Cl^- тўпламлари орасида $[MAB+H]^+$ димерлари жойлашиб, қатламли қувурли тузилиш ҳосил бўлган. H_2O молекуласи Cl^- ва $[MAB+H]^+$ ионларини экранлаб, электростатик ўзаро таъсирни вужудга келтирган. Бундан ташқари ароматик катионлар димерларининг кучсиз π - π -стэкинг таъсири туфайли структура стабиллашган бўлади. Шундай қилиб, кам миқдордаги водород боғлар II полиморфда H_2O молекулаларининг кучсиз боғланишига олиб келади. Полиморф структуралардаги сувларнинг боғланишининг турли хиллигини DTA ёрдамида ҳам кузатиш мумкин.

$[Cd(MAB)_2((iPrO)_2PS_2)_2]$ структурасида метал иони атрофида бузилган тетраэдр конфигурация кузатилади, координацион сферага 2 та монодентат

координацияланган диизопропилдитиофосфат ионларидан 2 та олтингугурт атомлари ва 2 та МАВ молекуласидан 2 та азот атоми кирган (4а-расм). Катта ҳажмдаги изопропил ўринбосарлари ва бензимидазол фрагментлари мавжудлиги билан боғлиқ стерик тўсиқлар натижасида Cd-N боғлари узунлиги 2.210-2.555 Å, Cd-S боғлариники эса 2.503-2.559 Å оралиқда ётади. P=S ва P-S боғлар узунлиги 1.935-1.945 Å ва 2.011-2.015 Å оралиғида, гетероҳалқа фрагментидаги N^{экзо}-C=N^{эндо} узунликлар эса C-N^{экзо} 1.327-1.347 Å ва C=N^{эндо} 1.324-1.335 Å оралиғида ўзгаради. Шундай ўзгаришлар валент бурчакларда ҳам кузатилади, бу структурада молекулалараро ўзаро таъсирларнинг мавжудлиги билан боғлиқ. Структурада битта ички молекуляр водород боғланиш (S...N^{экзо} 3.329 Å) мавжуд. Комплекс структурасида молекулалараро боғларларнинг иштирок этмаслиги бир-бирига π -стекинг ўзаро таъсир ёрдамида бириктирилган алоҳида мономер комплекс зарраларининг шаклланишга олиб келади.



Синтез қилинган [Bi(MAB)((iPrO)₂PS₂)₃] комплекси структурасида висмут трис-диизопропилдитиофосфатнинг бузилган псевдооктаэдр конфигурациясига катта ҳажмдаги МАВ молекуласининг кириши кузатилади (4б-расм). Натижада висмут иони атрофида учта диизопропилдитиофосфат ионларидан 6 та олтингугурт атоми бидентат координациялаши ва МАВ молекуласидан азот атоми умумлашмаган электрон жуфти, хелат цикл (бурчак S-Bi-S=67,71,72°) ва *транс*-таъсир ҳисобига молекула конфигурацияси бузилган пентоганал-бипирамидани ҳосил қилади. Структурада водород боғланишлар кузатилмаганлиги сабабли, бир-бири билан π -стекинг ўзаро таъсирида бириккан алоҳида мономерли комплекс заррачалар ҳосил бўлишига олиб келади.

[Co(MAB)((iPrO)₂PS₂)₂] молекуласи диизопропилдитиофосфатнинг S-S-донорли атомлари ва бензимидазолнинг эндоциклик азот атомини ўз ичига олган бузилган N¹S⁴ координацияга эга (4в-расм). Тўрт аъзоли хелат циклда SCoS бурчаклари бир оз чекланишларга эга бўлиб, 82.90-80.96° га тенг. Фосфор атоми атрофи бузилган-тетраэдр (\angle SPS 110,4, 108.7° и \angle OPO 95,71, 100,56°), P-S боғлари (1,971 ва 2,004 Å), P-O боғ узунлиги (1,573-1,579 Å)

якка боғга мос келади. Умуман олганда, МАВ лиганднинг катта ўлчами сабабли $КС=6$ эришиб бўлмаганлиги ҳисобига молекула тригонал бипирамидани ҳосил қилган.

Диссертациянинг «Импрегнирланган сорбентларнинг тузилиши, таркиби ва хоссаларини таҳлил қилиш, металл ионлари сорбцияси механизмини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобда олинган сорбентларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ўрганилган.

Олинган полимер сорбентларда паст ҳароратли (77 К) N_2 адсорбция изотермаси тури полимолекуляр адсорбцияга хос эканлигини кўрсатади (5-расм). Ушбу турдаги сорбентлар учун катта ҳажмли ғовак (V_i) ва ўзига хос солиштирма юза ($S_{вет}$) ҳамда изотерма графигидаги мувозанат концентрациясида N_2

адсорбция

қийматларининг кескин ортиши билан

тавсифланади. DiPDTP

билан шимдирилган

намуналарда $P/P_0 \approx 1$

соҳада изотермалар

жуда ўхшаш ва кескин

кўтарилиш билан

тавсифланади.

Шу билан бирга,

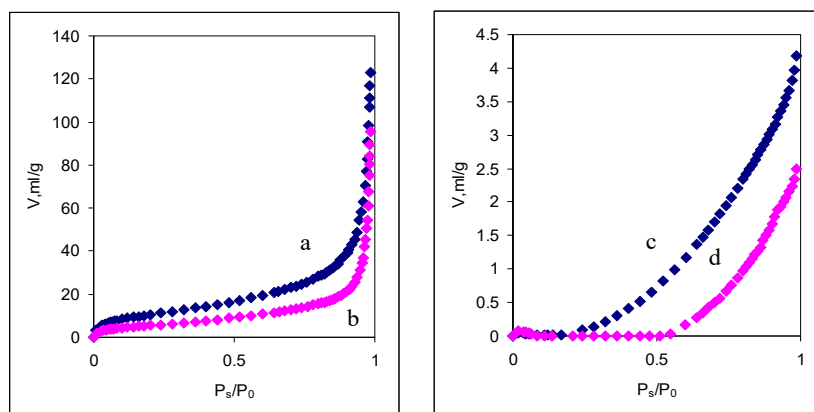
ғовакларнинг ҳажми ва

солиштирма юзасининг

қиймати дастлабки

матрица билан солиштирганда сезиларли даражада камаяди (2-жадвал).

Металл ионларининг сорбциясидан кейин импрегнирланган сорбентларнинг ғоваклик структурлари йўқолади.



5-расм. Экстрагент киритилган Porolas намуналаридаги азотнинг паст ҳароратдаги (77 К) адсорбцияси изотермаси: а-10%; б-25%; с-75%; д-100%

2-жадвал

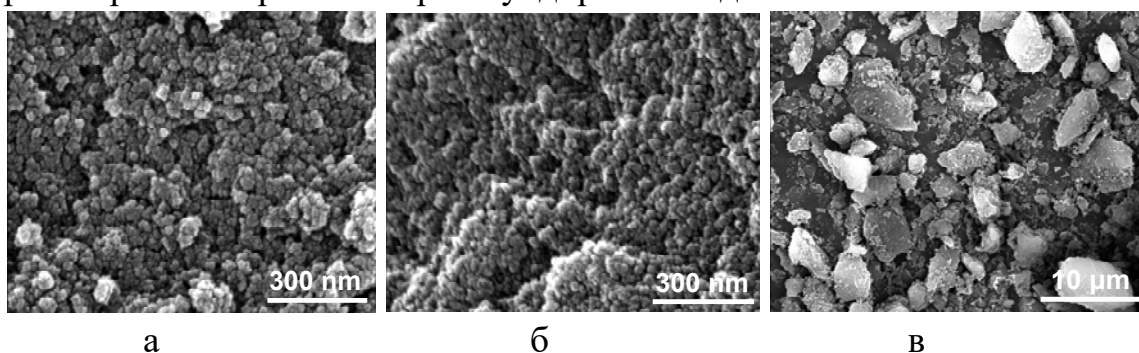
Сорбентларнинг ғоваклик хоссалари

Смола	Импрегнирланиш даражаси (ғовакларнинг тўлганлиги),%	Солиштирма юза $S_{вет}$, м ² /г	Ғоваклар ҳажми V_t , мл/г
Porolas	0	633.43	0.944
	10	40.41	0.231
	25	20.78	0.178
	50	0.04	0.007
	75	0	0.004

Porolas-DiPDTP қаттиқ сорбентида Cu^{2+} ионларининг сорбцияси импрегнирланмаган Porolasга нисбатан юқори бўлиб, DiPDTP концентрацияси ошиши билан ортади. Porolas-DiPDTP да Cu^{2+} ионлари сорбцияси юқори корреляция коэффициенти (R^2) қиймати билан Фрейндлих изотермасига бўйсунди (3-жадвал).

6-расмда Porolas гранулаларининг микрофотографияси келтирилган

бўлиб, ундан гранулаларининг мураккаб тузилишга эга эканлиги кўринади. Porolas мураккаб тузилишга эга бўлган гидрофоб сорбент бўлиб, ўлчами 100 нм бўлган полимер глобулаларнинг ўзаро бир-бирига занжирлар билан қаттиқ тикилган системасидан ташкил топган. Глобулаларнинг ўзлари ҳам бир қанча ғовакларига эга. Porolas матрицасига экстрагент ((i-C₃H₇O)₂PSSH) молекуласи киритилгандан сўнг ҳам унинг ғоваклик тузилиши сақланади. Бунда полимер глобулалар ичидаги мезоғоваклар экстрагентлар билан тўлиб, макроғоваклар эса намуналарнинг импрегнирланиш даражасига қараб экстрагент билан қисман тўлади. Бу дитиофосфат ионининг ўлчамига боғлиқ бўлиб, унинг ўлчами 8,2x4,9 нм дан (РСА бўйича) ошади, бу ўлчамдаги заррачалар эса микроғовакларни тўлдира олмайди.



5-расм. Porolas (а), Porolas-DiPDTP(б) ва эритмадан мис ионлари сорбциясидан кейинги Porolas-DiPDTP (в) микроструктураси

75% дан кам импрегнирланган сорбентларда моно- ва полимолекуляр адсорбция механизмлари бўйича мезо ва макроғовакларнинг тўлиқ тўлишига қадар барча турдаги ғовакларда бир вақтнинг ўзида адсорбция содир бўлади. Мезоғоваклар охириги чегарагача тўлгач, сорбент ғовакларининг тўлиш даражаси 75-100% гача бўлгани каби, макроғовакларнинг сиртида қайтар полимолекуляр адсорбция юз беради. Мис ионлари сорбциясидан сўнг импрегнирланган сорбентнинг юзаси кучли бир жинсли ҳолатга келади. Сорбент юзасида мис ионлари [Cu((i-C₃H₇O)₂PSS)₂] металл комплекси кўринишида тўпланиши натижасида унинг ғоваклик структураси тўлиқ йўқолади Бундай ўлчамдаги комплекслар сорбентнинг мезо- ва макроғовакларида самарали адсорбцияланиб, ундаги ғовакларни бутунлай йўқолишига олиб келади.

3-жадвал

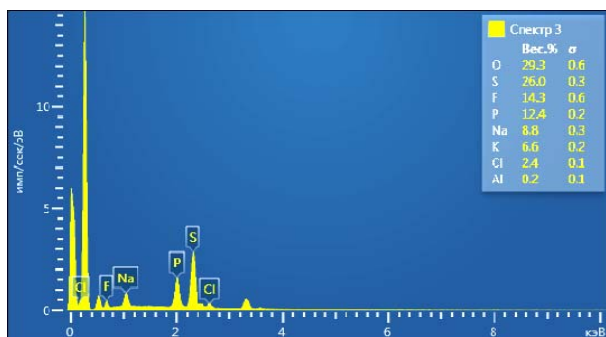
Porolas-DiPDTP да мис ионлари сорбцияси жараёнининг кўрсаткичлари

Импрегнирлаш даражаси (ғовакларнинг тўлиши), %	Лангмюр кўрсаткичлари				$\Delta G = -RT \ln K$ кж/моль	Фрейндлих кўрсаткичлари		
	Q_0		b	R^2		K_f	n	R^2
	ммоль/г	мг/г	л/ммоль					
0	17,48	1119	0,26	0,8006	-13,80	3,57	1,33	0,9741
10	35,84	2294	0,14	0,9691	-12,16	4,33	1,26	0,9988
25	41,84	2678	0,11	0,9701	-11,56	4,10	1,14	0,9958
50	9,81	628	6,37	0,9244	-21,70	8,45	3,05	0,8929
75	13,81	884	1,11	0,9565	-17,36	6,83	1,81	0,9704
100	18,55	1187	0,73	0,9433	-16,32	7,77	1,94	0,9704

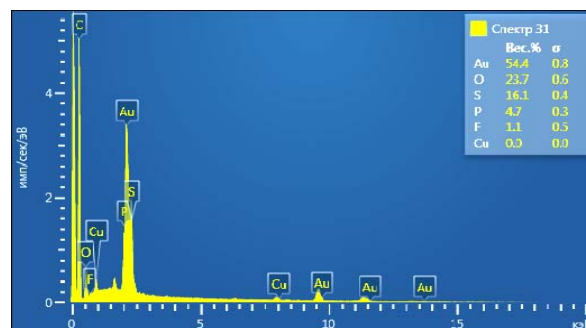
Porolas-DiPDTP юзасида Cu^{2+} ионларини сорбция механизмини ҳам кимёвий ва ҳам физик сорбция сифатида қараш мумкин, бу эса Porolas-DiPDTP даги мис ионларининг умумий сорбциясини оширади. Шу билан бирга Cu^{2+} ионларининг сорбцияланиши матрица фазасида импрегнирланган моддалар миқдори кўпайиши билан ҳам ортади. Мис ионларининг максимал сорбцияланиши ва K_f нинг катта қиймати 50% DiPDTP билан тўлган сорбент Porolas-DiPDTP да кузатилади. Шубҳасиз бу, кўп миқдордаги DiPDTP экстрагентининг комбинацияланиши ва макроғовакларда унинг молекуласини яхшироқ жойлашуви билан боғлиқ бўлиб, бу Cu^{2+} иони сорбциясини ортишига олиб келади.

Квант-кимёвий ҳисоблашлар асосида DADTP билан импрегнирланган полистирол-дивинилбензол матрица асосидаги ҚЭ ларнинг сорбцион хусусиятлари билан сорбцияланган металл комплексларининг ўлчамлари орасидаги боғлиқлик аниқланди. Натижада ғоваклар ўлчамига мос келувчи ва яхши сорбцион хусусиятларга DiPDTP асосидаги лигандлар эга эканлиги исботланди.

Металл ионлари сорбциясидан кейин гранулалар юзасидаги фосфор ва олтингургуртнинг концентрацияси унинг ички қисмига нисбатан бирмунча камаяди, бу эса сорбция жараёнида грануланинг юзасидан десорбция кўпроқ кетганлигидан далолат беради. Шунингдек, гранула юзасида металлларнинг аниқ пиклари (SEM-EDX) намоён бўлиб, бу эса импрегнирланган сорбентнинг юзасида металл сорбцияси кетганлигини тасдиқлайди (7-расм).



а



б

7-расм. PAD600-DiPDTP нинг сорбцияга қадар (а) ва Au(III) сорбциясидан кейинги EDX маълумотлари

Металлларнинг сорбент сиртида ҳосил қилган комплексларининг тузилишини аниқлаш учун ҚЭ фазалари ИҚ- ва ДҚЭ-спектроскопия усулларида ўрганилди. Матрица ИҚ спектрида 400-4000 cm^{-1} частота диапазонида полистиролга хос частоталар кузатилади. 1600-1700 ва 705-795 cm^{-1} оралиғидаги тебраниш частоталари моноалмашилган ароматик углеводороднинг валент ва деформацион тебранишлар частотасига тегишли. 2925-3081, 1350-1512 cm^{-1} даги тебраниш частоталари эса алифатик углеводородларнинг C-H, CH_2 -, CH_3 - боғларининг ν_s и ν_{as} тебранишлари учун хос. 708, 795, 1605 ва 1631 cm^{-1} соҳада стирол учун хос бўлган ва 1700-2000

см⁻¹ соҳада «беш бармоқ» деб аталадиган тебраниш частоталар мавжуд. Сорбент Porolas-MAВ да металл ионлари сорбциясидан кейин характерли тебраниш частоталарининг силжиши (Δ) кузатилиб, бу металл ионлари сорбент сиртида кимёвий боғ ҳосил қилганлигидан далолат беради (4-жадвал).

Молекулалараро ўзаро таъсирларнинг мавжудлиги спектр интерпретациясини мураккаблаштиради, силжиш қиймати катталигига қараб импрегнирланган сорбент юзасида металл боғларининг мустаҳкамлиги ҳақида фикр юритиш мумкин. $\nu(C=N)_{гетероцикл}$ учун нисбатан кам силжиш Cd^{2+} сорбциясидан кейин кузатилади, буни Cd^{2+} иони радиусининг ($r=95$ пм) Cu^{2+} ($r=73$ пм) ва Zn^{2+} ($r=74$ пм) ионлари радиусига қараганда катталиги ва стерик қийинчиликларнинг камлиги билан изоҳлаш мумкин. Худди шундай қонуният Porolas-DADTP сорбентларида Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ларнинг 0,05 М эритмалари сорбциясидан кейин ҳам кузатилди. Бундай ҚЭ лар учун дитиофосфор гуруҳларининг комплекслар ҳосил бўлишида иштироки аниқланди. Хусусан, DADTP бидентат лиганд сифатида металл атомига ҳар иккала олтингугурт атоми билан боғланиб, тўрт аъзоли хелат цикл, МАВ асосидаги ҚЭ лар эса металл атомига гетероҳалқадаги азот атоми билан боғланиб, сорбент сиртида металлокомплекслар ҳосил қилади.

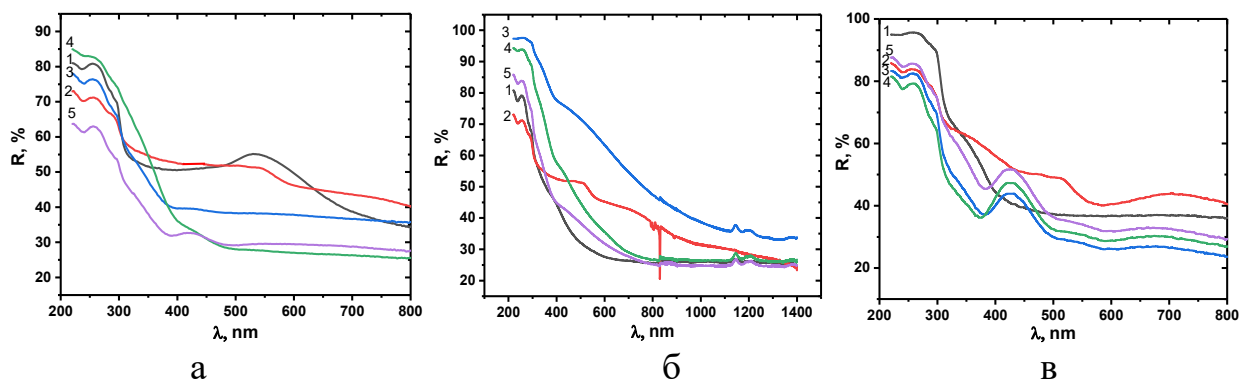
4-жадвал

ҚЭ ларнинг сорбциядан олдинги ва кейинги ИҚ-спектрларидаги характерли частоталарнинг силжиши

Моддалар	$\nu P=S$	$\Delta\nu$	$\nu P-S-$	$\Delta\nu$
DiPDTFK ((iPrO) ₂ PS ₂ K)	679		587, 560	
PAD400 -(iPrO) ₂ PS ₂ K	676, 641	3	557	3
PAD400-(((iPrO) ₂ PS ₂)Ag]	640	39	540	17
PAD400-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₃ Au]	648	31	562	25
PAD400-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₂ Ni]	641	38	547	40
PAD600-(iPrO) ₂ PS ₂ K	675, 642	4	557	20
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂)Ag]	648	31	565	22
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₃ Au]	643	33	544	43
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₂ Pt]	652	37	560	27
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₂ Cd]	648	31	557	30
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂) ₂ Ni]	650	33	547	40

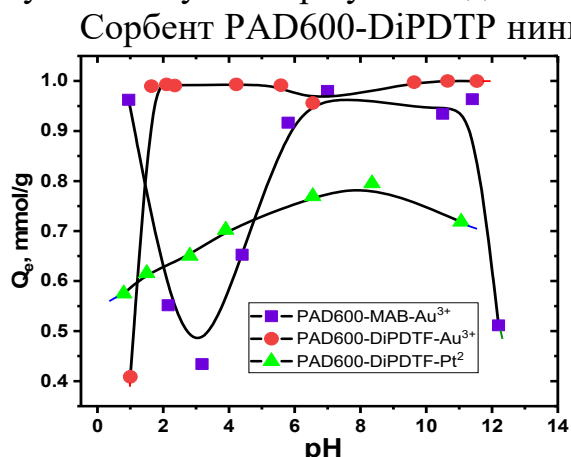
8-расмда сорбент фазасидаги комплексларнинг ДҚЭ спектрлари кўрсатилган. Au(III) и Pt(II) комплекслари учун 38800-39700 см⁻¹ ораликдаги ютилиш частоталари ички лигандли ўтишга тегишли. 30600-35000 см⁻¹ соҳада металл-лиганд ЗКЧ мавжуд. Au(III) комплекслари учун $M \rightarrow L$ (π^*) частоталари 33000-35000 см⁻¹ соҳадаги энг интенсив $L \rightarrow M$ ЗКЧ билан қопланган. Pt(II) комплексларида 21000-26000 см⁻¹ даги ютилиш частоталари $M \rightarrow L$ (π^*) паст спинли кўчишга тегишли. Ушбу частота матрицадан кўра комплексларда интенсив бўлиб, икки валентли платина комплекслари учун

хусусиятли ҳисобланади. Au(III) спектрида ЗКЧ $d-d$ ўтишларни тўсиб қўйган. Баъзи комплекслар учун бу частота бошқа частоталар билан қўшилиб кетган бўлиб, бу сорбент сиртида тузилиши билан фарқ қилувчи қатор аралаш комплекслар ҳосил бўлганлигидан далолат беради.



8-расм. Au^{3+} (а), Pt^{2+} (б), Cu^{2+} (в) ларнинг 1. PAD600; 2. PAD600-MAB; 3. PAD600-DEDTP; 4. PAD600-DiPDTP; 5. PAD600-DiBDTP ларда сорбциядан кейинги ДҚЭ спектрлари

PAD600-DiPDTP ва PAD400-DiPDTP сорбентлари фазасида ҳосил бўлган никел(II) комплексларининг ДҚЭ спектрида 10000-50000 cm^{-1} оралиғида рухсат этилган ўтишларнинг бешта максимуми кузатилади. 14500 cm^{-1} соҳадаги ютилиш частотаси текис квадратли тузилишга хос бўлган $d \rightarrow d$ ўтишлар $^1A_g \rightarrow ^1B_{1g}$ [$4a_g \rightarrow 3b_{1g}(x^2-y^2 \rightarrow xy)$] га тегишли. Шунингдек, сорбентлар фазасида ҳосил бўлган мис комплекслари учун ҳам текис-квадратли тузилиш хос бўлиб, уларнинг спектрларида максимумлари 14800, 14900, 15000 cm^{-1} бўлган $d-d$ ўтишлар кузатилади.



9-расм. Au^{3+} и Pt^{2+} ионлари сорбциясининг муҳит кислоталигига боғлиқлиги ($C_{\text{Me}}=50$ ммоль/л, $m_{\text{сорб}}=10$ мг, $t=2$ ч, $V=20$ мл)

Сорбент PAD600-DiPDTP нинг pH га боғлиқлик графиги эритманинг pH қиймати ошиши билан сорбент фазасидаги ютилган элементнинг миқдори ортиб боришини кўрсатди (9-расм). Импрегнирланган DiPDTP сорбентида Au(III) сорбцияланишининг оптимал pH қиймати PAD600-MAB сорбенти билан таққослаганда pH қиймати кичикроқ томонга силжиган. Буни DADTP нинг PSS-гурухини

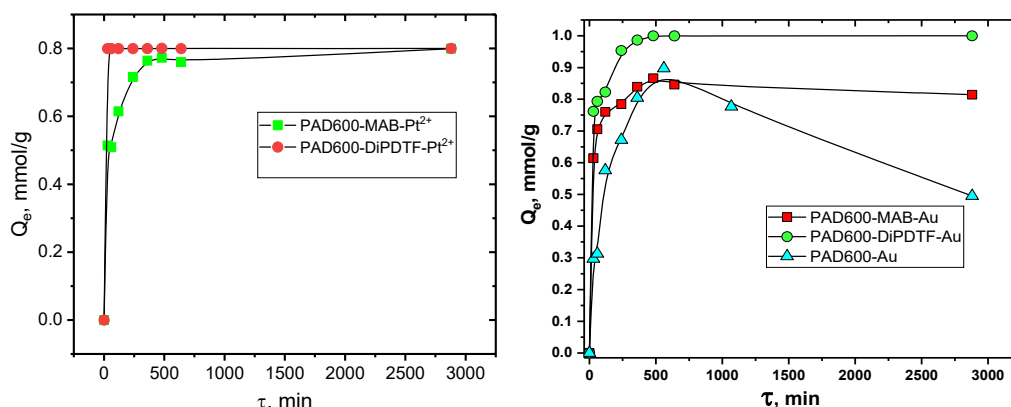
кислотали муҳитда метал комплексининг шаклланишида иштироки билан изоҳлаш мумкин. Бироқ MAB асосидаги сорбентлар Au(III) ни кучсиз кислотали ва кучсиз ишқорий эритмалар (pH 6,0-8,0) дан яхши ажратади. pH 10 да $[\text{Au(OH)}]^{4-}$

ионлари, $[\text{AuOH}]^0$ золлари мавжуд бўлиши мумкин. Ташқи диффузион соҳада юқори тезликда сорбциянинг содир бўлиши, сорбент юзасида золнинг коагуляцияси билан изоҳланади. PAD600-DiPDTP сорбентидаги Pt(II)

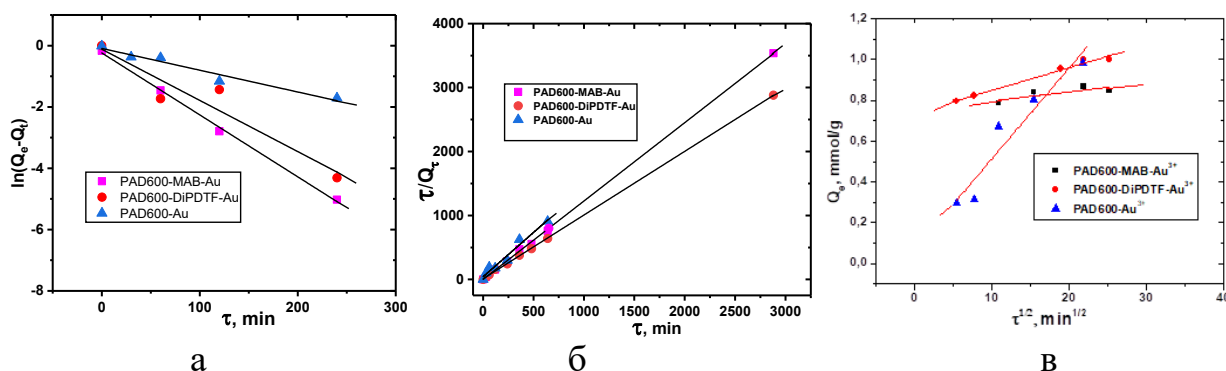
ионлари сорбциясининг муҳит рН қийматига боғлиқлиги максимал сорбция қиймати рН=6-8 да етканда кузатилади. Сувли эритмада Pt(II) асосан $[PtCl_4]^{2-}$ ва $[Pt(OH)_4]^{2-}$ шаклларида бўлади. Кислотали муҳитда (рН<3-4) Zn(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) ионлари сорбциясининг нисбатан кичик қийматда бўлишига сабаб, бундай рН соҳада DiPDTP протонланган ҳолатда бўлиб, сорбция металл ионларининг P=S гуруҳлари билан ўзаро координацияланиши ҳисобига содир бўлади. Эритманинг кислоталик муҳити камайиши билан рН=5-12 оралиғида хелат дитиофосфат комплекслари ва металл гидроксидлари ҳосил бўлиши ҳисобига ионларнинг сорбцияланиши ортади.

Porolas-DiPDTP да сорбция кинетикасини ўрганиш шуни кўрсатдики, Ni(II), Cu(II), Fe(III), Ag(I) учун мувозанатга эришиш вақти 0,5 дан 1 соатгача оралиқда бўлади (10-расм). PAD600 асосидаги импрегнатларда Cd(II), Pt(II), Au(III) ионлари сорбциясини солиштириш шуни кўрсатдики, PAD600-DADTP учун мувозанат PAD600-MAB дан кўра тезроқ ўрнатилади. Импрегнирланмаган PAD600 смоласида Au(III) сорбциясининг мувозанат ўрнатилгунча бўлган вақти анча юқори (10 соат).

Импрегнатларда металл ионларининг сорбцияланиш жараёни псевдо-иккинчи тартибли кинетик тенглама билан яхшироқ тавсифланади, бу сорбциянинг мураккаб механизми турли хил кимёвий ва физик таъсирлар остида ўтишини кўрсатади (11-расм).

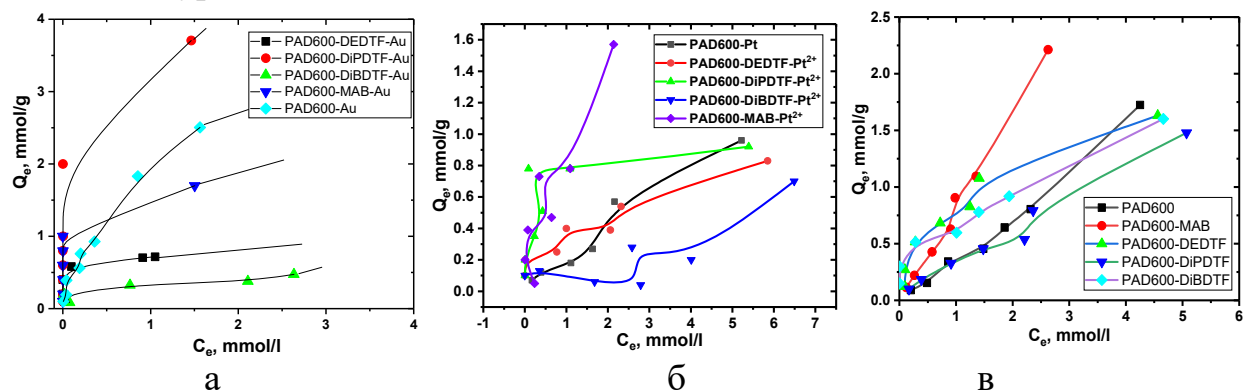


10-расм. Сорбентларда металл ионлари сорбциясининг вақтга боғлиқлиги



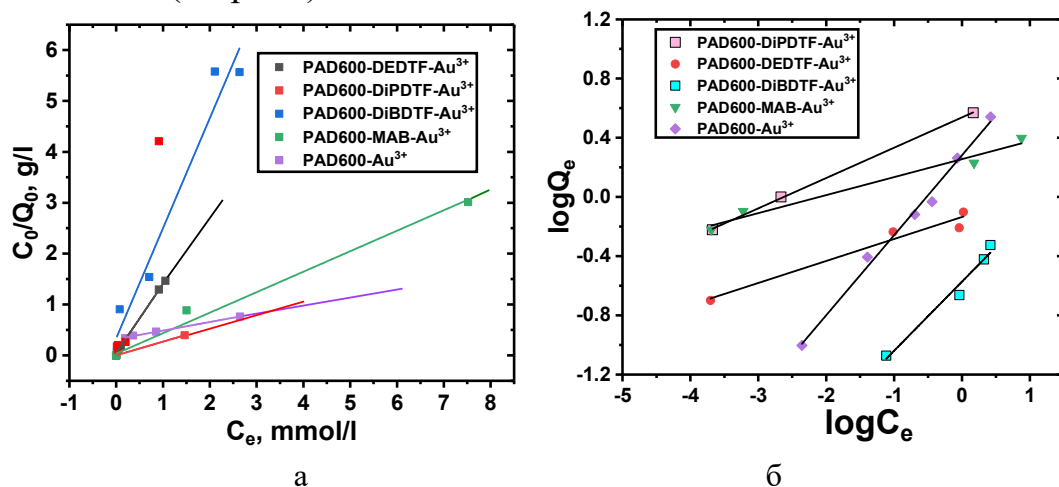
11-расм. Сорбентларда олтин иони сорбциясининг псевдо-биринчи тартибли « $\ln(Q_e - Q_t)$ » (а), псевдо-иккинчи тартибли « $Q/(1-Q)$ » (б) ва диффузион « $Q_e - \tau^{1/2}$ » (в) кинетик моделларига боғлиқлиги

Металл ионларининг сорбцион сиғими изотермаларнинг горизонтал ҳудудларидан аниқланди (12-расм). Ушбу расмдан кўринадикки, DiPDTP ва МАВ импрегнатлари ўрганилган концентрациялар диапазонида бошқа импрегнирланган сорбентларга нисбатан кўпроқ сорбцион сиғимга эга эканлиги кўрилади.



12-расм. PAD600 асосидаги импрегнирланган сорбентларда Au(III) (а), Pt(II) (б), Cd(II) (в) сорбцияси изотермаси

Металл ионлари сорбциясини микдорий тавсифлаш учун Ленгмюр ва Фрейндлих моделларидан фойдаланилди. Au(III) ва Pt(II) ионларининг сорбциясида экспериментал изотермаларни тавсифлаш учун иккала модел ҳам мос келади (13-расм).



13-расм. Ленгмюр (а) ва Фрейндлих (б) тенгламалари чизиқли шакллариининг координаталарда тузилган сорбция изотермаси

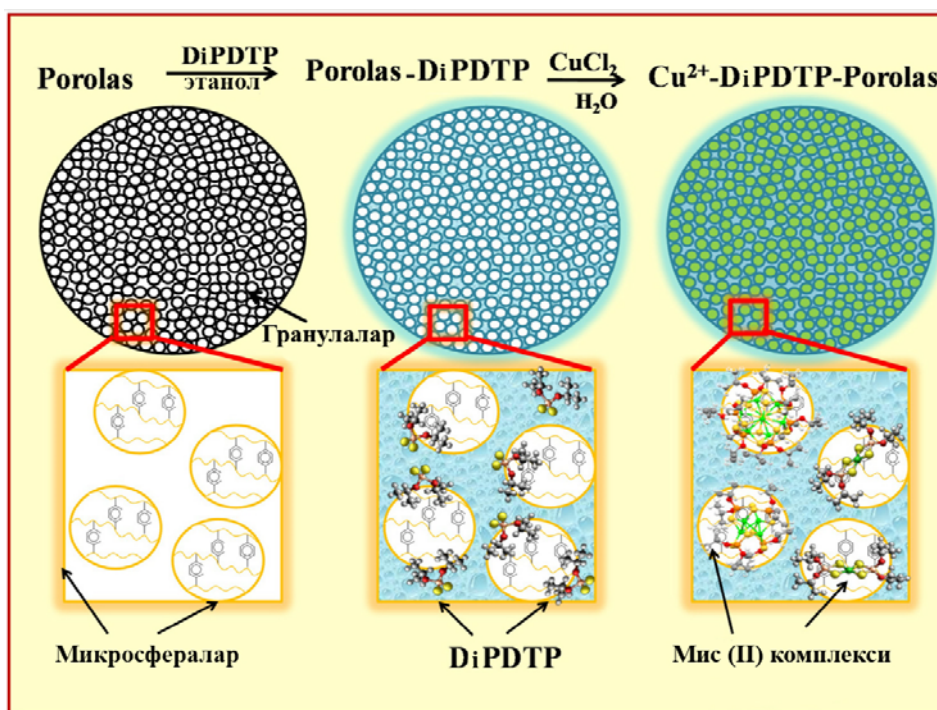
Фрейндлих модели нодир бўлмаган металл ионларининг сорбциясини тасвирлаш учун яхшироқ мос келади (энг катта R^2). Ni(II) сорбцияси учун хар иккала модел ҳам тўғри келади, аммо Фрейндлих модели каттароқ корреляция коэффиценти R^2 билан тавсифланади (5-жадвал)

Гиббс энергиясининг манфий қиймати сорбент сиртида металл ионлари адсорбцияси жараёнининг термодинамик жихатдан афзал эканлигидан далолат беради. Сорбцион катталикларни солиштириш натижасида дитиофосфор кислоталар қуйидаги қаторда металл ионларига нисбатан мойиллиги ортади: $\text{Fe}^{3+} < \text{Ag}^+ < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Бу металл-лиганд боғи мустаҳкамлиги билан тушунтирилиб, Ирвинг-Вильямс қаторига мос тушади.

Сорбентларда металл ионлари сорбцияси параметрлари

Me иони	Сорбент	Лангмюр параметрлари					Фрейндлих параметрлари			
		q _o		B	R ²		ΔG= - RTlnK	K _f	n	R ²
		mmol/g	mg/g	l/mmol						
Cu ²⁺	Porolas- DEDTF	34,93	2235,4	179,98	0,8568	-21,27	5,36	1,30	0,9952	
	Porolas- DiPDTF	9,81	628,07	6,37	0,9244	-21,70	8,45	3,05	0,8929	
	Porolas- DiBDTF	13,59	869,57	2841,7	0,8853	-22,02	7,23	1,59	0,9752	
Ni ²⁺	Porolas- DEDTF	0,88	51,69	1953,2	0,9852	-12,33	0,15	0,99	0,9984	
	Porolas- DiPDTF	35,63	2101,9	8,47	0,9991	-14,18	0,31	1,04	0,9997	
	Porolas- DiPDTF	21,68	1279,0	12,01	0,9961	-13,78	0,26	1,07	0,9976	
Fe ³⁺	Porolas- DEDTF	1,35	75,82	67,16	0,9120	-11,98	0,13	1,79	0,9474	
	Porolas- DiPDTF	1,21	67,82	8257,0	0,8077	-4,29	0,01	0,48	0,7476	
	Porolas- DiPDTF	3,43	191,91	103,00	0,8540	-6,02	0,01	0,66	0,9908	
Ag ⁺	Porolas- DiPDTF	4,44	479,91	43,54	0,6095	-7,60	0,02	0,62	0,9992	

Сорбция механизмини аниқлашда полимер матрицанинг структурасини эътиборга олиш керак. Полимер матрица кутбсиз сополимернинг микросферик глобулаларидан ташкил топган бўлиб, уларнинг тахламларидан макрофоваклар вужудга келади (14-расм).

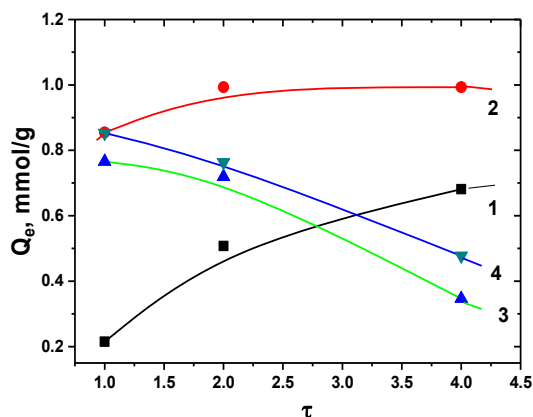


14-расм. Экстрагент сингдирилган матрица гранулеси схемаси

Ғовакларда ва кутбсиз сополимер юзасида экстрагент - DADTP ва МАВ адсорбцияланади. Кутбсиз глобулалар алкилэфир гуруҳ ва гетероҳалқа билан самарали таъсирлашса, функционал гуруҳлар эса металл ионлари билан кимёвий таъсирлашиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилади, шунингдек, водород боғланишларни ҳам вужудга келтиради. Сорбент ғоваклари органик лигандлар билан тўлганлиги сабабли металл ионлари сорбцияси вақтида энг

кичик ғоваклар ҳам комплекс бирикмалар кўринишида тўлган бўлиб, уларда сув молекулалари мавжуд бўлмаслиги мумкин.

Металл ионлари сорбциясига ҳароратнинг таъсири турлича бўлиб, турли омилларга боғлиқ бўлади (15-расм). Керакли энергияда (ҳарорат) металл ионлари ғовакларга кириб бориб, металл комплекслар ҳосил қилади, импрегнатнинг сорбцион сиғими ҳарорат ортиши билан ортади (фаол адсорбция). Шу билан бирга, бошқа экзотермик жараёнлар каби физик сорбция ҳарорат ортиши билан камаяди. Ушбу иккала ҳодиса (фаол ва физик адсорбция) нинг йиғиндиси баъзан аниқ бир ҳарорат максимумга эга бўлиб, металл комплекслар ҳосил қилиши учун оптимал вақтни тавсифлайди.



15-расм. Олтин иони сорбциясининг вақт бўйича ҳароратга боғлиқлиги: 1. PAD600-MAB 40°C; 2. PAD600-MAB 60°C; 3. PAD600-DiPDTF 40°C; 4. PAD600-DiPDTF 60°C.

Диссертациянинг «Импрегнирланган реагентларнинг саноатда ва анализда ишлатилиши» деб номланган бешинчи бобида олинган қаттиқ экстрагентларнинг турли соҳаларда қўлланилиши бўйича натижалар келтирилган. Уларнинг «Хонжиза» кон бойитиш комплекси, Сурхондарё вилояти экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бошқармаси, Сурхондарё вилояти «Сувоқава» УК Термиз филиалидан олинган оқава ҳамда маиший сувлардаги оғир металллар ионлари учун сорбент сифатида қўлланилиши кўрсатилган, синов ҳамда қўлланилиш актлари билан тасдиқланган. Олинган маълумотлар 6-жадвалда келтирилган бўлиб, қўлланилган қаттиқ экстрагентларнинг мультисорбцион қобиляти ҳисобига эритма тозалик даражаси ГОСТ бўйича талаб этилган меъёр даражасидан пасайганлигини кўриш мумкин.

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, импрегнирланган сорбентлар ёрдамида оқава сувларини сорбциялашда металллар миқдори: кадмий - 1000 марта, рух – 5000, мис – 500 марта камайган. Тозалаш самарадорлиги кадмий бўйича 99,9%, рух ва мис бўйича – 99,8% ни ташкил қилган.

НКМК мураккаб технологик эритмаларидан ренийни ажратиш бўйича тадқиқотлар ўтказилган. Таркибида рений бўлган (0.44-0.6 мг/л) технологик эритмалардан ренийни динамик шароитда бошқа металллар ионлари иштирокида ажратиш амалга оширилган (7-жадвал). Синов натижаларидан кўриниб турибдики, импрегнирланган сорбент ренийни технологик эритмалардан ажратганлиги сабабли, сорбент PAD600-MAB ренийни ажратиш жараёнида анъанавий қўлланилиб келинаётган импорт сорбентларга альтернатив сифатида кўриб чиқиш имконини беради.

6-жадвал

**Статик шароитда импрегнирланган сорбентлар ёрдамида
корхоналар оқава сувларини тозалаш натижалари**

Ион	Тозалашгача бўлган концентрация, мг/дм ³	Тозалашдан кейинги концентрация, мг/дм ³	Тозалаш самарадорлиги, %	РЭК, мг/л
Cd ²⁺	0,01 (10 РЭК)	$1 \cdot 10^{-6}$	99,9	0,001
Zn ²⁺	50 (10 РЭК)	$1 \cdot 10^{-3}$	99,8	5,0
Cu ²⁺	10 (10 РЭК)	$2 \cdot 10^{-3}$	99,8	1,0

7-жадвал

**ҚЭ ларнинг НКМК даги тажриба-лаборатория синовлари
натижалари**

Сорбция R, % (8 л/соат, V _k =300 мл)					
Смола	15.10.2016	19.10.2016	23.10.2016	27.10.2016	31.10.2016
RA 174 C	91.7	81.5	36.0	27.3	21.4
RA 172 A	86.7	70.4	40.0	9.1	0
RA 173 B	93.3	85.2	44.0	18.2	14.3
КЭП-200	90.0	77.8	52.0	27.3	14.3
PAD600-MAB	91.7	79.6	38.0	29.5	21.4
PAD600-DiPDTF	33.3	37.0	20.0	4.5	0

Шунингдек, табиий ва оқава сувлардан Cu(II) ни атом-абсорбцион аниқлаш учун концентрлаш усули ишлаб чиқилган. Мисни аниқлаш усули таркибида Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ионлари бўлган сунъий эритмаларда синовдан ўтказилган. Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, эритмадаги бегона ионлар иштирокида сорбентнинг асосий компонентга нисбатан сорбцион сиғими камайган. 8-жадвалдан кўриниб турибдики, мультисорбцияда қаттиқ экстрагент PAD600-DiPDTF Cd²⁺ га қараганда Cu²⁺ ионига ($\alpha > 12000$) нисбатан юқори селективлик даражаси билан энг яхши сорбцион қобилятни намоён қилган. PAD600-MAB сорбентининг селективлиги кам бўлсада, умумий сорбцион сиғим юқори.

8-жадвал

**Импрегнирланган сорбентларнинг Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ионларига
нисбатан индивидуал ва биргаликда сорбцияси учун сорбцион сиғими**

Намуналар	Q _e , ммоль/г (Индивидуал металл иони системаси C ₀ = 14.95 ммоль/л)				Мультисорбция (ммоль/г)				Σ
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	
PAD600-MAB	1.52	4.38	5.5	3.70	0.66	0.84	0.76	0.13	3.30
PAD600- DiPDTF	0.74	4.48	6.8	2.96	0.75	0.34	0.45	0.01	1.55

Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ва Cd^{2+} ионларини аниқлашнинг ишлаб чиқилган сорбцион-атом-абсорбцион усули «Хонжиза» кон бойитиш комплексида қўлланилган. Яратилган усул метрологик тавсифи ва аналитик кўрсаткичлари бўйича юқори ишончлилиқ, такрорланувчанлиқ, анализнинг тезкорлиги ва компонентларни аниқлаш миқдорининг кенг диапозонига эга. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ва Cd^{2+} ионларини аниқлашнинг ишлаб чиқилган сорбцион-атом-абсорбцион усулининг шартли иқтисодий самарадорлиги мавжуд ионитни алмаштирганда йилига 25 млн. сўмни ташкил этган.

ХУЛОСАЛАР

1. Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Fe(III) , Bi(III) , Ag(I) , Au(III) , Pt(II) ларнинг таркибида DADTP ва MAB сақлаган 30 та янги аралаш лигандли комплекс бирикмаларининг синтез усуллари ва тузилишлари кўрсатиб ўтилди.

2. Илк бор $[\text{MAB}+\text{H}]\cdot((i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)$ таркибли комплекс ва $([\text{MAB}+\text{H}]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ таркибли иккита барқарор полиморфларнинг кристалл ва молекуляр тузилишлари РСА аниқланди, уларда бензимидазолий ион жуфтнинг ҳосил бўлиши назарий жиҳатдан асослаб берилди.

3. Илк бор Co(II) , Cd(II) , Bi(III) диизопропилдитиофосфатларининг MAB билан 3 та комплексларининг кристалл ва молекуляр тузилиши аниқланди ҳамда структураларнинг металл иони радиуси ва ташқи электрон поғонасига боғлиқлиги кўрсатилди.

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

5. Спектроскопик маълумотлар (ИК, ДКС) асосида сорбция жараёни ноиноген матрицадаги импрегнирланган лигандларнинг металл ионлари билан комплекслар ҳосил қилиши орқали кетиши исботланди. Нодир металлларнинг сорбцион сифими, тақсимланиш коэффициенти ва сорбцияланиш даражаси $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^- (\text{Ag}^+)$ ва $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2^- (\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{2+})$ асосидаги қаттиқ сорбентларда юқори эканлиги, оралиқ металл ионлари учун $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2$ и MAB асосидаги сорбентлар афзалликларга эга эканлиги ва уларнинг сорбцион қобилияти Ирвинг-Уильямс қаторига тўғри келиши тасдиқланди.

6. Қаттиқ экстрагентларда металл ионлари сорбциясининг кинетик ва термодинамик параметрлари аниқланди. Сорбция кинетикаси иккинчи тартибли тенглама билан тавсифланади, сорбент сиртида металл ионлари сорбцияси термодинамик қулай бўлиб, ўз-ўзидан содир бўлади ($\Delta G < 0$). Мультисорбция жараёнида Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) лардан Cd(II) ни ажратиш учун PAD600-DiPDTF селектив сорбент сифатида тавсия қилинди.

7. Тиомочевинанинг сульфат кислотали эритмаси билан Ag(I) , Au(III) , Pt(II) , Cu(II) ионларининг десорбцияси тадқиқ қилинди. Сорбентдан металл ионларини тўлиқ ажратиш металл табиатига боғлиқ ҳолда тиомочевина

концентрациясини ўзгартириш орқали амалга оширилиш мумкинлиги, шу билан бирга қаттиқ экстрагентларда сорбция ва десорбция жараёни 4 цикл давомида самарали бўлиб (85%), шундан сўнг регенерация қилиш тавсия этилди.

8. Қаттиқ экстрагент PAD600-MAB сорбенти Навоий кон-металлургия комбинати технологик эритмалари таркибидаги ренийни аниқлаш учун синовдан ўтказилди ва импорт сорбент аналоги сифатида тавсия этилди, шунингдек ренийнинг масса концентрациясини спектрофотометрик усулда аниқлашда ишлатилади. Сурхондарё вилоятида маиший оқава сувларни тозалаш учун олинган сорбентлар синовдан ўтказилганда Cd(II), Zn(II), Cu(II) ионларига нисбатан тозалаш самарадорлиги 99,9% ни ташкил этди. «Хонжиза» кон бойитиш фабрикасида PAD600-MAB ва мис ионлари учун юқори селективликка эга бўлган PAD600-DiPDTF сорбентларидан фойдаланиб, оқава сувлари таркибидаги Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ионларини аниқлаш учун сорбцион-атом-абсорбцион усули тавсия қилинди.

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ДАМИНОВА ШАХЛО ШАРИПОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ С P,S,O,N-СОДЕРЖАЩИМИ ТВЁРДЫМИ
ЭКСТРАГЕНТАМИ И ИХ СТРУКТУРНАЯ ОСОБЕННОСТЬ**

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

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

Ташкент-2019

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.DSc/K2.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

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

Научный консультант:

Шарипов Хасан Турабович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Парпиев Нусрат Агзамович
доктор химических наук, профессор, академик

Ибрагимов Бахтияр Туляганович
доктор химических наук, профессор, академик

Хасанов Абдурашид Солиевич
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

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

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

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

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

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

Н.А. Парпиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире получение экологически безопасных, недорогих, легко синтезируемых, простых в использовании сорбентов и их применение в различных технологических процессах промышленности, металлургии, химической промышленности, включая очистку сточных и поверхностных вод от ионов тяжелых металлов, отделение цветных, благородных и редких металлов в сложных растворах и технологических смесях являются важными, как теоретически, так и практически. Особенно актуально в этом отношении создание полимерных сорбентов с различными функциональными группами, улучшение их физико-химических, адсорбционных, комплексообразующих и регенерационных свойств.

В мировой практике современные исследования по разработке условий направленного синтеза твердых экстрагентов (ТВЭК) с заданными физико-химическими свойствами осуществляются на основании новых принципов сочетания сорбции и экстракции. Ведущими учеными мира для получения твердых экстрагентов проводятся многочисленные исследования по подбору полимерных матриц и целенаправленному введению в них различных Р, S, O, N-органических лигандов, изучению кинетики сорбции ионов металлов, физико-химическим процессам, происходящим на фазе сорбента, механизму образования металлокомплексов.

В нашей стране с целью развития химической промышленности особое внимание уделяется производству новых типов сорбентов, отвечающих современным требованиям. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определенные результаты, особенно, по разработке научных основ получения сорбентов, высокоселективных к ионам металлов, и осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортзамещающими химическими сорбентами. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». В этой связи приобретает важное значение создание высокоэффективных и экологических чистых технологий для получения сорбционных материалов на основе местного сырья, синтез новых эффективных сорбентов и их применение для концентрирования и извлечения ионов металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан УП-49-47 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года №3983 «О мерах

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 17 января 2018 г. №3479 «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики: VII. Химические технологии и нанотехнологии.

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на установление закономерности сорбции цветных и благородных металлов с P,S,O,N-содержащими твёрдыми экстрагентами, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: University of Tokyo (Япония), Meiji University (Япония), University of Technology (Польша), University of Bath (Великобритания), Universitat Polit (Испания), Ege University (Турция), Atomic Energy Corporation (Южная Африка), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Россия), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Россия), Sichuan University of Science (Китай), University of Jammu (Индия), Национальном университете Узбекистана, Институте биоорганической химии, Институте общей и неорганической химии (Узбекистан).

В результате исследований по синтезу N,P,S-органических лигандов и импрегнированных сорбентов на их основе получен ряд следующих научных результатов, в том числе: получены смешаннолигандные комплексы с азотистыми гетероциклами (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия; Институт общей и неорганической химии, Узбекистан), синтезированы комплексы диалкилдитиофосфатов металлов с гетероциклическими соединениями (Sichuan University of Science, Китай), определены супрамолекулярные комплексы диалкилдитиофосфорных кислот (University of Bath, Великобритания), изучены аналитические возможности комплексообразования, спектральные свойства O,O'-диалкилзамещенных дитиофосфорных кислот (University of Tokyo, Япония), определены кристаллические структуры диалкилдитиофосфорных металлокомплексов (University of Jammu, Индия; Институт биоорганической химии, Узбекистан), изучены сорбционные свойства импрегнированных и иммобилизованных N,P,S-органическими лигандами сорбентов (Meiji University, Япония; Universitat Polit, Испания; University of Technology, Польша; Ege University, Турция; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия; Национальный университет Узбекистана, Узбекистан), получены твердые экстрагенты на полимерных матрицах для сорбции радионуклидов (Atomic Energy Corporation, Южная Африка).

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

В мире по выявлению закономерностей получения и определению зависимости «состав-структура-свойства» новых смешаннолигандных комплексов и их практическому использованию проводятся исследования по ряду приоритетных направлений, в том числе: целенаправленное получение новых высокоэффективных твердых экстрагентов, определение сорбционных и физико-химических свойств сорбентов, установление механизма образования металлокомплексов, синтез термохимически устойчивых материалов с высокой сорбционной способностью, которые помогают устранить производственные и экологические проблемы, осуществить контроль количества металлов в сточных водах промышленных объектов, рудах и других минералах.

Степень изученности проблемы. Научные исследования, направленные на получение твердых экстрагентов и их использование в технологических процессах, при очистке сточных и поверхностных вод, осуществляются в ведущих научных центрах мира. Особое внимание привлекают исследования Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Santos J.S., Soylak M., Ferreira S.L.C., Tewari P.K., Золотова Ю.А., Салдадзе К.М., Мясоедовой Г.В., Лосева В.Н.

Анализ литературных данных показал, что систематические исследования по синтезу и изучению строения смешаннолигандных комплексов на основе диалкилдитиофосфорных кислот и 2-амино-1-метилбензимидазола не проводились. Исследованиям металлокомплексов с производными диалкилдитиофосфорных кислот и их смешаннолигандных комплексов были посвящены работы таких ученых, как Drake J.E, Pandey S.K., Larsson A.C., Zou L. K., Иванов А.В., Кокина Т. Е., Ларионов С.В., Пасека А.Е., Родионова Н.А., Брылева Ю.А. и др.

В Узбекистане изучением координационных соединений занимаются ученые школы академиков Парпиева Н.А., Ганиева А.Г., Ибрагимов Б.Т., профессоров Шарипова Х.Т., Азизова Т.А., Тураева Х.Х., Шабилалова А.А., Умарова Б.В., Худойбергенова У., Ишанходжаевой М.М., Кадировой Ш.А. Академиками Аскарным М.А., Рашидовой С.Ш., Джалиловым А.Т., профессорами Бабаевым Т.М., Мухамедиевым М.Г., Мусаевым У.Н., Смановой З.А. разрабатываются различные полимерные сорбенты, используемые в химической технологии, медицине и других отраслях народного хозяйства. Однако, несмотря на обширный материал о модифицированных сорбентах, получение импрегнированных твердых экстрагентов на основе полистирол-дивинилбензола, их сорбционные, комплексообразующие свойства не исследовались.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного учреждения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментального проекта Ташкентского химико-технологического института Ф7-33 «Закономерности и особенности получения наноструктурных твёрдых экстрагентов с N,O,P,S-полифункциональными группами для выделения благородных и редких

металлов» (2012-2016 гг), прикладного проекта ГП «Узбекско-японский молодежный центр инноваций» №ПЗ-20170929194 «Твердофазные импрегнированные N,O,P,S-органическими реагентами полимерные сорбенты для комплексного извлечения ценных компонентов из отходов гидрометаллургической переработки НГМК» (2018-2020 гг).

Целью исследования является определение закономерности сорбции цветных и благородных металлов с P,S,O,N-содержащими твёрдыми экстрагентами, а также физико-химических и комплексообразующих свойств.

Задачи исследования:

установление условий синтеза смешаннолигандных координационных соединений диалкилдитиофосфатов Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом;

определение комплексообразования, структурных особенностей, природы химической связи и фундаментальных закономерностей «состав-структура-свойство» для полученных комплексов;

получение монокристаллов и исследование кристаллических и электронных структур комплексов, установление особенностей строения в зависимости от электронной конфигурации ионов и способов координации лиганда;

получение импрегнированных сорбентов, установление взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами твердых экстрагентов при импрегнировании неионогенных матриц с помощью N,P,S-содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов;

исследование взаимосвязи сорбционных свойств по отношению к ионам Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) от микроструктуры твердых экстрагентов, комплексообразующих свойств металлов и реакционной способности органических лигандов, а также от условий проведения сорбции;

определение химической устойчивости твердых экстрагентов, селективности, кинетики сорбции и десорбции металлов;

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

Объектами исследования являются цветные и благородные металлы, диалкилдитиофосфорные кислоты (DADTP), 2-амино-1-метилбензимидазол (MAB), полимерная матрица на основе полистирола и дивинилбензола (Porolas, PAD400 и PAD600).

Предметом исследования являются состав, строение, свойства диалкилдитиофосфатов металлов с MAB, импрегнированные твердые экстрагенты, комплексообразование с ионами металлов на фазе сорбента,

физико-химические свойства, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика процессов.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы ИК-Фурье (ИК) и электронная (УФ) спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения (СДО), элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА), дифференциально-термический (ДТА) анализы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX), адсорбция по жидкому азоту.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 30 новых смешаннолигандных комплексных соединений, содержащих диалкилдитиофосфат-ионы и МАВ;

установлены строение и способы координации молекул DADTP и МАВ в новых смешаннолигандных комплексах на основании совокупности спектроскопических данных и квантово-химических расчетов, выявлены особенности термического поведения, которые зависят от природы комплексообразователей и лигандов;

впервые определены кристаллические и молекулярные структуры 3-ониевых соединений и 3 комплексов диизопропилдитиофосфатов Co(II), Cd(II), Bi(III) с МАВ, доказано образование ионных пар бензимидазолия в комплексе $[\text{МАВ}+\text{H}]\cdot(\text{iPrO})_2\text{PS}_2$ и двух стабильных полиморфных модификациях $[\text{МАВ}+\text{H}]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, различие структур полиморфов связано с природой взаимодействия органического катиона с молекулами воды и хлорид-ионом;

установлен структурный переход в зависимости от радиуса и внешней электронной оболочки иона металла от монодентатно-координированной тетраэдрической N^2S^2 -конфигурации ($[\text{Cd}(\text{МАВ})_2((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$) к искаженным пентагонально-бипирамидальной N^1S^6 -конфигурации ($[\text{Bi}(\text{МАВ})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_3]$) и тригонально-бипирамидальной N^1S^4 -конфигурации ($[\text{Co}(\text{МАВ})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$) с бидентатно координированными дитиофосфат-ионами, а также доказана дополнительная стабилизация островной мономерной молекулярной структуры без водородных связей;

впервые получены новые твердые экстрагенты с заданными свойствами путем импрегнации DADTP и МАВ с неионогенными стирол-дивинилбензольными матрицами;

определены сорбционные и кинетические характеристики впервые полученных твердых сорбентов по отношению к ионам металлов, установлены оптимальные условия сорбции;

выявлено влияние состава и строения комплексов, образующихся в фазе сорбентов на сорбцию ионов Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II), установлен механизм сорбции, десорбционные свойства и селективность сорбции в мультикомпонентных растворах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны условия синтеза смешаннолигандных координационных соединений Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) с DADTF и MAB;

получен ряд высокоэффективных селективных импрегнированных сорбентов на основе DADTF и MAB и неионогенных полимерных матриц, в технологических условиях исследованы и испытаны их сорбционные свойства, не уступающие зарубежным сорбентам;

разработаны разовый регламент по получению импрегнированного сорбента, методические рекомендации для анализа и сорбционной очистки сточных вод;

результаты компьютерного моделирования процессов комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами и твердыми экстрагентами позволили прогнозировать их сорбционные свойства.

Достоверность полученных результатов обоснована применением современных высокоинформативных методов физико-химического исследования (ИК, УФ, СДО, ААС, ICP-MS, ДТА, РФА, РСА, SEM-EDX, адсорбция по жидкому азоту, квантово-химические методы расчета). Выводы сделаны на основе современных теорий кинетики и термодинамики сорбции с использованием статистической обработки.

Научная и практическая значимость результатов исследований. Научная значимость результатов исследования заключается в изучении электронного, пространственного строения лигандов и комплексов, установлении состава и способов координации донорных атомов DADTF и MAB, а также установлении взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами импрегнированных полистирольных сорбентов, выявлении зависимости изменения сорбционных, кинетических характеристик твердых экстрагентов и механизма сорбции ионов металлов.

Практическая значимость результатов исследования заключается во внесении 6 новых структур в международную базу данных Кембриджа, создании новых сорбционных материалов технологического и экологического назначения, разработке разового регламента по получению импрегнированных твердых экстрагентов, использовании их в процессах очистки промышленных и бытовых сточных вод, концентрировании ионов металлов при атомно-абсорбционном определении, отделении рения из технологических смесей и его количественном определении сорбционно-спектроскопическим методом.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по установлению закономерностей сорбции цветных и благородных металлов с P,S,O,N-содержащими твердыми экстрагентами внедрены:

результаты рентгеноструктурного анализа шести новых соединений включены в центральную базу кристаллографических данных Кембриджа (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 1847610, 1847963, 1847965, 1847609, 1846854, 1847608). В результате внесённые в базу

новые соединения используются при синтезе и описании структур аналогичных соединений;

материалы по сорбции и комплексообразованию ионов металлов на импрегнированных твердых экстрагентах были использованы в 5 зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (IF) для анализа кристаллической и молекулярной структур веществ, физико-химического и спектрального анализа твердых экстрагентов (Journal of Structural Chemistry, 2008, V.49, Springer, IF-0.579; Contemporary Engineering Sciences, 2018, V.11, ResearchGate, IF-0,59; Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, V.6, ResearchGate, IF-3.42; Applied Surface Science, 2019, V.266, Elsevier, IF-4.44; Journal of Cleaner Production, 2019, V.213, Elsevier, IF-5,65). Результаты дают возможность осуществить направленный синтез импрегнированных сорбентов на основе N,P,S-содержащих лигандов;

методическая рекомендация по сорбционной очистке бытовых сточных вод внедрены в практике Управления по экологии и охране окружающей среды Сурхандарьинской области для ускорения и повышения степени очистки воды (справка Государственного комитета РУз по экологии и охране окружающей среды № 03-03-751 от 29 января 2018 года). В результате повышается эффективность и экспрессность очистки бытовых сточных вод;

сорбент PAD600-MAВ внедрен в процесс извлечения ионов рения из технологических растворов Навоийского горно-металлургического комбината (справка ГП «Навоийского горно-металлургического комбината» №02-06-04/15010 от 28 ноября 2018 года). В результате сорбент использован при анализе массовой концентрации рения спектрофотометрическим методом;

сорбент на основе PAD600 внедрен в процесс очистки промышленных сточных вод на горно-обогатительном комплексе «Хандиза» Алмалыкского горно-металлургического комбината (справка АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината» №ОП-10955 от 29 ноября 2018 года). Результаты позволяют усовершенствовать процесс очистки сточных вод;

результаты исследования по получению твердых экстрагентов и их сорбционными свойствами использованы в целевых научных исследованиях в университете Мейжи, Япония (справка университета Мейжи Японии от 25 ноября 2018 года). В результате были получены новые сорбционные полимеры на основе неионогенного стирол-дивинилбензольного сополимера;

результаты по изучению комплексообразования и сорбционных свойств, полученных твердых экстрагентов использованы в рамках проекта ОТ-Ф7-48 «Теоретические основы иммобилизации и применения иммобилизованных органических реагентов при тестировании и определении приоритетных загрязнителей в объектах окружающей среды» (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №89-03-4261 от 07 декабря 2018 года). В результате удалось спектрофотометрически определить концентрации благородных металлов с помощью сорбентов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 45, в том числе, 27 международных и 18 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 67 научных работ, в том числе одна монография, 21 научных статей, в том числе, 14 в республиканских и 7 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

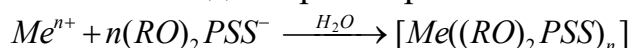
В первой главе диссертации под названием **«Исследование координационных соединений диалкилдитиофосфатов металлов. Особенности комплексообразования ионов металлов в твердой фазе»** приводятся обзор литературы, в котором рассмотрены синтез, строение, свойства диалкилдитиофосфорных кислот и их комплексов с d-металлами. Проанализировано текущее состояние исследований по синтезу координационных соединений смешаннолигандных комплексов диалкилдитиофосфатов металлов с азотистыми гетероциклами, изучению их строения современными физико-химическими методами и области их применения. Также подробно описаны виды и носители ТВЭКС, способы закрепления на фазе матриц органических реагентов, свойства твердых сорбентов и их использование для сорбционного извлечения ионов металлов.

Анализ современных тенденций из литературных источников показал, что получение смешаннолигандных координационных соединений и ТВЭКС, импрегнированных N,P,S-содержащими органическими лигандами, остается актуальным и имеет перспективы развития в силу очевидных преимуществ перед традиционными сорбентами, вследствие простоты получения, селективности сорбции, экономической эффективности и экологической безопасности.

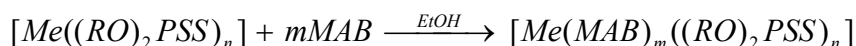
Во второй главе диссертации **«Получение координационных соединений диалкилдитиофосфатов металлов с 2-амино-1-метилбензимидазолом. Методика проведения сорбционных**

экспериментов» приведены объекты и методы исследований, описан синтез исходных органических лигандов, полиморфных соединений, комплексных соединений DADTP и их разнолигандных соединений с MAB, характеристика полимерной матрицы, методика импрегнации реагентов на полимерной матрице, а также методики проведения сорбционных экспериментов. Описаны методы установления структуры, такие как элементный анализ, ИК, УФ, СДО, РФА, РСА, ДТА, ААС, ICP-MS, SEM-EDX, измерение удельной поверхности, исследование микроструктуры и др.

Из этанольных растворов выделены в твёрдом виде диалкилдитиофосфаты бензимидазолия - $[MAB+H](RO)_2PS_2$, где $R=Et, iPr, iBu$. Получены монокристаллы 2 полиморфных соединений состава $[MAB+H] \cdot Cl \cdot 3H_2O$. Внутрикислотные соединения $[Me((RO)_2PSS)_n]$, где $n=1-3$, $R=Et, iPr, iBu$ были получены реакцией обменного разложения между $(RO)_2PS_2K$ и солями металлов в водном растворе:



Синтез разнолигандных соединений диалкилдитиофосфатов металлов с MAB проводили в этанольном растворе путем присоединения гетероцикла к хелату:



По данным элементного анализа комплексы имеют общий состав типа $[Me(MAB)_m((RO)_2PS_2)_n]$, где $Me=Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II)$; $m=2, n=2$ для $Zn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Pt(II)$; $m=1, n=2$ для $Co(II), Ag(I), Au(III)$; $m=1, n=3$ для $Fe(III), Bi(III)$.

Индивидуальность соединений доказана методом РФА, поскольку комплексы имеют индивидуальную кристаллическую решетку, отличную от исходных веществ.

В качестве исходной полимерной матрицы использовали гранулы сополимера стирола с дивинилбензолом (Porolas, PAD400 и PAD600), обладающие развитой пористой структурой. Для получения импрегнированных сорбентов в исходную полимерную матрицу вводили DADTF $((RO)_2PSSH$, где $R=Et$ (DEDTF), iPr (DiPDTF), iBu (DiBDTF)) или MAB в различных соотношениях к общему объему пор. Полученные образцы сорбентов с заполненностью пор от 10 до 100% отличаются адсорбционными характеристиками. Количество азота, серы и фосфора в полученных сорбентах определено методом элементного анализа и на основании данных SEM-EDX. Импрегнированные сорбенты устойчивы в водных, спиртовых (этанол) средах, ацетоне, не происходит вымывание DADTF и MAB с поверхности сорбента и различными растворами кислот (0,1M-3M H_2SO_4). Механическая прочность сорбентов, определенная по изменению фракционного состава до и после встряхивания, как отношение объема сорбента после встряхивания к объему сорбента до встряхивания, находилась в пределах 93-96% и зависела от прочности полимерной матрицы.

Сорбцию ионов металлов с матрицами и импрегнированными сорбентами изучали в статических условиях. Для всех систем рассчитывали

емкость сорбентов (q_e , ммоль/г), степень извлечения (R , %), коэффициенты распределения (K_d , мл/г) и свободную энергию Гиббса (ΔG , кДж/моль). Для установления типа кинетики сорбции использовали известные модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и диффузионной кинетики, позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции. Адекватность модели оценивали по значениям коэффициентов детерминации - R^2 .

В третьей главе «Исследование разнолигандных комплексов» представлены результаты по изучению структуры и физико-химических свойств полученных комплексных соединений и квантово-химических исследований разнолигандных координационных соединений диалкилдитиофосфатов Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) с МАВ. Квантовохимические расчеты молекул проведены полуэмпирическим методом (PM3/PM6) в программе BIOVIA 2017 с полной оптимизацией геометрических параметров. Сравнение квантовохимических результатов и данных РСА для $[\text{MAB}+\text{H}](i\text{PrO})_2\text{PS}_2$ позволяют обоснованно определить донорную природу МАВ и акцепторные свойства дитиофосфатной группы. Моделирование на основе зарядового и орбитального контролей позволило установить локализацию координационной связи между молекулами DADTF, МАВ и ионами металлов.

Так для всех комплексов типа $[\text{MAB}+\text{H}][\text{Au}((\text{RO})_2\text{PS}_2)_2]$ ион Au(I) находится в устойчивой плоскоквадратной координации (S^4). На атомах серы сконцентрирован наибольший отрицательный заряд, что способствует координации. Однако, атомы кислорода и фосфора могут принимать участие в образовании водородной связи с $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H}_2$ -группой МАВ (рис. 1).

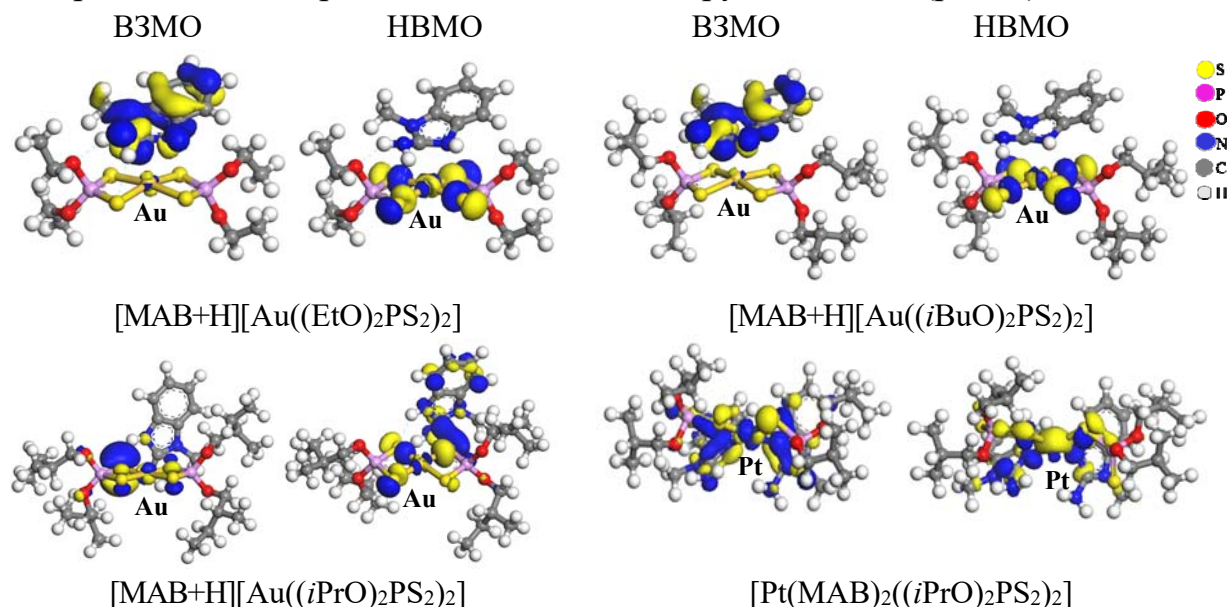


Рис. 1. Локализация граничных орбиталей

Оптимизация структур возможных изомеров комплексов Pt(II) с DADTF и МАВ (рис. 1) позволила определить наиболее термодинамически выгодную плоскоквадратную координацию с монодентатно связанным ионом $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$. Граничные орбитали делокализованы вокруг иона металла по полиэдру и лигандам.

ИК-спектроскопические исследования свидетельствуют об образовании смешаннолигандных металлокомплексов DADTP и MAB, при этом наблюдается смещение полос поглощения группы C=N, N-H, а также уширение и расщепление сигналов P=S, P-S- в спектрах (табл. 1). Вхождение молекулы MAB в координационную сферу комплекса подтверждается наличием характеристических полос поглощения и соответствующих смещений полос. Для некоторых комплексов наблюдается уширение полос $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$, которое может объясняться, как участием в координации NH_2 -группы, так и изменением характера межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения в некоторых смешаннолигандных комплексов металлов

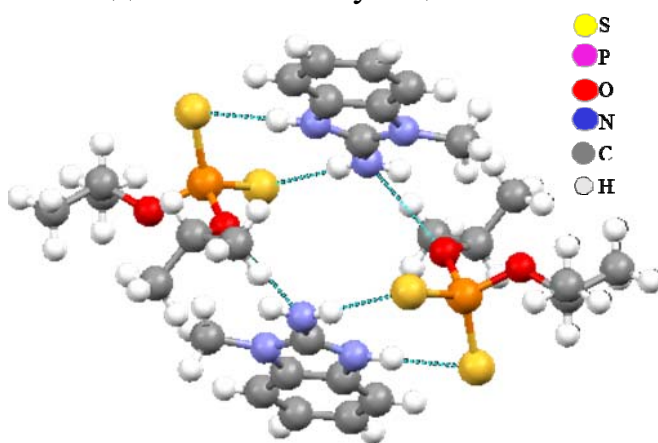
Соединение	$\nu\text{P}=\text{S}$	$\nu\text{P}-\text{S}-$	$\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
MAB	-	-	3452 инт 3370	3308 3243	3087 3034	1656	1595 1546
$(i\text{PrO})_2\text{PS}_2$	681	562 530 пл	-	-	-	-	-
$[\text{MAB}+\text{H}][\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2]$	670	587 559	3451 м.и. 3372	3294	3053	1664 1618 пл	1550
$[\text{Zn}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	676 660	565 541	3377	3305 3296	3187 3058	1647 1634	1562 1500
$[\text{Cd}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	650 631 пл	549 532 пл	3419 3337	3249 3220	3183 3052	1637 1600 пл	1582 1500
$[\text{Bi}(\text{MAB})(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_3]$	667 613 пл	553 526 пл	3317 шир	*	3100 3059	1674 1642 пл	1544
$[\text{Cu}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	666 пл 638	543	3439 3335	*	3058 м инт.	1672 пл 1634	1549
$[\text{Ni}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	683 669	559	3451 пл 3370	3333	3135 3052	1656 1617 пл	1552
$[\text{Fe}(\text{MAB})(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_3]$	670 638	555	3305 шир	3120 шир	-	1677 1639 пл	1542
$[\text{Co}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	652 637 пл	557 пл 539	3425 3338	*	3055	1629 1616 пл	1629- 1597
$[\text{Ag}(\text{MAB})(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)]$	660	587 566	3452 инт 3309	3246 м.и	3088	1655	1546
$[\text{MAB}+\text{H}][\text{Au}(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	667	587 пл 556	3452	3204	3068	1666 1604 пл	1536
$[\text{Pt}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$	638	597 пл 548	3369	*	3139 3052	1658	1554

*- максимум полосы замаскирован более интенсивной полосой

В спектрах полос поглощения смешаннолигандных комплексов металлов DADTP кроме полос, связанных с внутрелигандным переходом (205-220 нм), проявляются интенсивные полосы переноса заряда (ППЗ) в системе лиганд-металл $\pi \rightarrow \sigma^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (280-275 нм) и слабые полосы, отнесенные к $d-d$ переходам при 440 нм $[\text{MAB}+\text{H}][\text{Au}(\text{(EtO)}_2\text{PS}_2)_2]$ и 416 нм $[\text{Pt}(\text{MAB})_2(\text{(iPrO)}_2\text{PS}_2)_2]$. Для плоскоквадратных комплексов золота (I) ППЗ находятся в области 276-277 нм. Полоса электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ от ароматической имидазольной системы является наиболее заметной в области длин волн 283-250 нм.

DTA полученных разнолигандных координационных соединений металлов показывает, что температуры начала образования летучих продуктов располагаются в пределах 170-250 °С. Термическое разложение комплексов является сложным процессом и происходит ступенчато с образованием промежуточных продуктов. Начальными продуктами разложения комплексов являются продукты разложения органической части лигандов и H₂S. Выявленные особенности также проявляются и для импрегнированных сорбентов. Межплоскостные расстояния по данным РФА для твердых остатков разложения комплексов при 450-500 °С совпадают с данными для ZnS, PbS, CdS, NiS, FeS, Ag₂S, Au₂S, PtS, а остаток от полного разложения комплексов соответствует оксидам соответствующего металла.

В структуре ониевого комплекса [(iPrO)₂PS₂][MAB+H] окружение атомов фосфора искаженно-тетраэдрическое, углы OPS равны 110,6, 112,00, 105,3 и 111,50°, соответственно. Связь P=S заметно ослаблена (1,966 и 1,956 Å), расстояние P-O (1,588 и 1,615 Å) соответствует одинарным связям. За счет Н-связей типа N^{эндо}H...S и межмолекулярных контактов типа N^{экзо}H...S молекулы лигандов образуют в кристалле димеры (рис.2).



2-расм. [(iC₃H₇O)₂PS₂]·[MAB+H]
тузилиши ва водород боглар

Структурными единицами полиморфов I и II являются катионы [MAB+H]⁺ (рис.3), анионы Cl⁻ и молекулы кристаллизационной воды. Протон локализуется на атоме N^{эндо} пиридинового типа. Существенной частью органического катиона является плоская бициклическая система с практически выровненными связями C-C в бензольном кольце (1,386 (4)±0,004 Å) и некоторой разницей в длинах связей N-C.

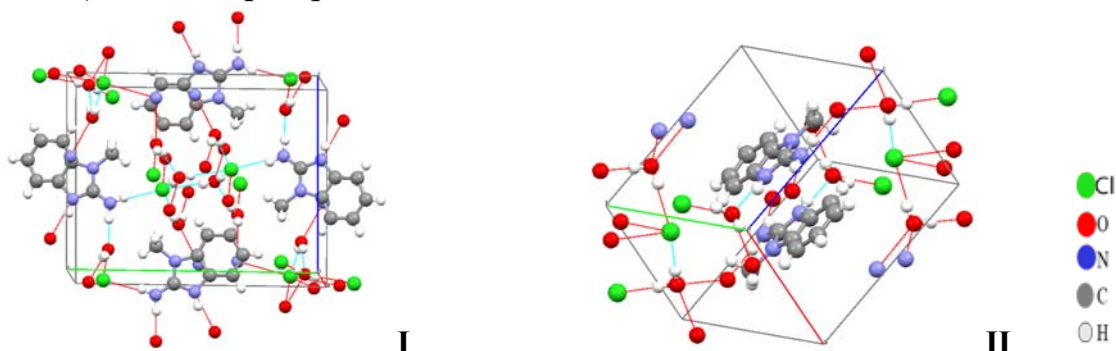


Рис. 3. Упаковка, система межмолекулярных взаимодействий
полиморфных [MAB+H]·Cl·3H₂O

УФ- и ИК спектральные данные для обоих полиморфов являются полностью идентичными, однако, рентгенограммы полиморфов I и II имеют

совершенно разные плоскости отражений, упаковку и систему межмолекулярных взаимодействий.

В полиморфе I ионы Cl^- непосредственно взаимодействуют с $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H}$ и молекулой H_2O , а в полиморфе II ионы Cl^- взаимодействуют только с молекулами H_2O . Органический катион в структуре I плоский с точностью до $\pm 0,03 \text{ \AA}$ и копланарен с ближайшими ионами Cl^- и молекулами, которые образуют систему водородных связей за счет атомов водорода от молекул воды и $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H}_2$ и $\text{N}^{\text{эндо}}\text{H}$, что можно рассматривать как простейшую единицу для кристаллической конструкции. Три из восьми водородных связей при плоском фрагменте координируют между собой 2 молекулы воды и ион Cl^- . Примыкающие молекулы воды координированы вокруг иона Cl^- , который имеет $\text{KЧ}=5$ (4 OH и 1 NH). В целом образуется сложная 3D иерархическая структура, формирующая из молекул $[\text{MAB}+\text{H}]^+$ ячейки, заполненные молекулами H_2O и ионами Cl^- .

В полиморфе II два плоских катиона $[\text{MAB}+\text{H}]^+$ образуют димеры, связанные между собой через $\text{N}^{\text{экзо}}\text{H}_2$ -группу и молекулы H_2O . С ближайшими анионами Cl^- ароматические катионы образуют систему водородных связей, используя молекулы H_2O . Три из семи водородных связей находятся при $[\text{MAB}+\text{H}]^+$ и координируют 3 молекулы H_2O , ион Cl^- , который имеет $\text{KЧ}=4$ за счет ближайшего окружения из 4 молекул H_2O . Образуется близкая к слоистой трубчатая структура, сформированная за счет упакованных в стопки димеров $[\text{MAB}+\text{H}]^+$ и расположенных между стопками молекул H_2O и Cl^- . Молекулы H_2O экранируют ионы Cl^- и $[\text{MAB}+\text{H}]^+$, что приводит к ослаблению электростатических взаимодействий. При этом структура стабилизируется за счет более слабых π - π -стекинг взаимодействий димеров ароматических катионов. Таким образом, меньшее количество водородных связей должно приводить к меньшей прочности связывания молекул H_2O в полиморфе II. Разный характер связывания воды в структурах полиморфов можно наблюдать методом ДТА.

В структуре $[\text{Cd}(\text{MAB})_2(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_2]$ наблюдается искаженная тетраэдрическая конфигурация (N^2S^2) вокруг иона металла, в координационную сферу входят 2 атома серы от 2 монодентатно координированных диизопропилдитиофосфатных ионов и 2 атома азота от 2 молекул МАВ (рис. 4, а). В результате стерических затруднений, связанных с наличием объемных изопропильных заместителей и МАВ, длины связей $\text{Cd}-\text{N}$ лежат в пределах $2.210\text{--}2.555 \text{ \AA}$, $\text{Cd}-\text{S}$ $2.503\text{--}2.559 \text{ \AA}$. Длины связей $\text{P}=\text{S}$ и $\text{P}-\text{S}$ несколько различаются в пределах $1.935 - 1.945 \text{ \AA}$ и $2.011 - 2.015 \text{ \AA}$, а длины в гетероциклическом фрагменте $\text{N}^{\text{экзо}}-\text{C}=\text{N}^{\text{эндо}}$ варьируются в пределах $\text{C}-\text{N}^{\text{экзо}}$ $1.327 - 1.347 \text{ \AA}$ и $\text{C}=\text{N}^{\text{эндо}}$ $1.324\text{--}1.335 \text{ \AA}$, соответственно. Аналогичный разброс наблюдается и для валентных углов, что связано с наличием межмолекулярных взаимодействий. В структуре наблюдается только одна внутримолекулярная связь ($\text{S}\dots\text{N}^{\text{экзо}}$ 3.329 \AA). Отсутствие межмолекулярных связей приводит к образованию отдельных островных мономерных комплексных частиц, объединенных π - π стекинг взаимодействием.

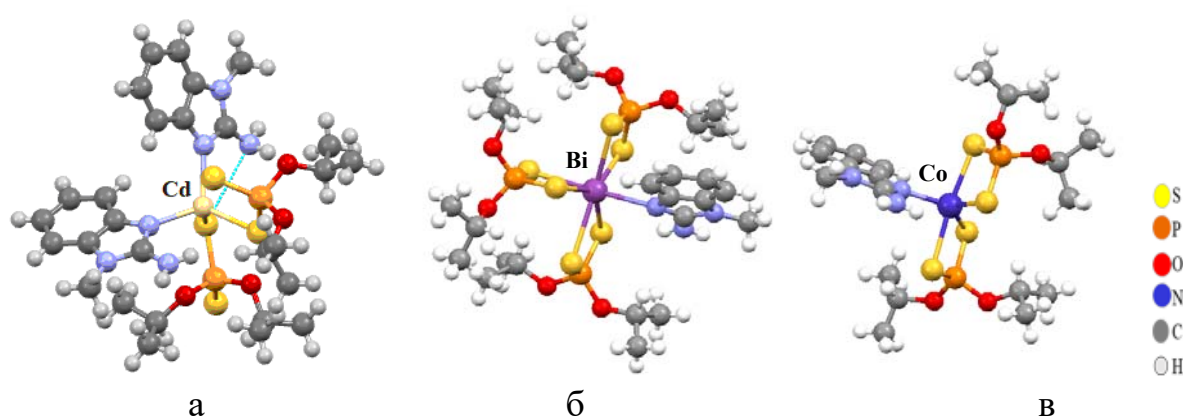


Рис.4. Структуры комплексов [Cd(MAB)₂((iPrO)₂PS₂)₂] (а), [Bi(MAB)((iPrO)₂PS₂)₃] (б), [Co(MAB)((iPrO)₂PS₂)₂] (в)

В структуре синтезированного комплекса [Bi(MAB)((i-PrO)₂PS₂)₃] наблюдается внедрение в искаженную псевдооктаэдрическую конфигурацию (N^1S^6) *трис*-диизопропилдитиофосфата Bi(III) объемной молекулы MAB (рис. 4, б). В результате вокруг иона Bi(III) бидентатно координируются 6 атомов серы DADTP и атом азота от MAB в искаженной пентагонально-бипирамидальной конфигурации за счет наличия неподеленной электронной пары, образования хелатных циклов (угол S-Bi-S = 67,71,72°) и эффекта *транс*-влияния. В структуре не наблюдаются водородные связи, что приводит к образованию отдельных островных мономерных комплексных частиц, объединенных друг с другом π -стекинг взаимодействием.

Молекула [Co(MAB)((i-PrO)₂PS₂)₂] имеет искаженную (N^1S^4) конфигурацию, включающую S-донорные атомы диизопропилдитиофосфата и атом *эндо*-циклического азота бензимидазола (рис. 4, в). Углы SCoS внутри 4 членного хелатного цикла имеют небольшие отклонения и равны 82.90-80.96°. Окружение атомов фосфора искаженно-тетраэдрическое (\angle SPS 110,4, 108.7° и \angle OPO 100,56, 95,71°), связь P-S равна 1,971 и 2,004 Å, расстояния P-O - 1,573-1,579 Å соответствуют одинарным связям. В целом, можно рассматривать образование тригонально-бипирамидальной структуры, как вынужденное из-за невозможности достигнуть КЧ=6, вследствие большого размера лиганда MAB.

В четвертой главе диссертации «**Анализ структуры, состава и свойств импрегнированных сорбентов, исследование механизма сорбции ионов металлов**» изучены физико-химические и сорбционные свойства полученных сорбентов.

Вид изотермы низкотемпературной адсорбции N₂ (при 77 К) на полученных полимерных сорбентах указывает на полимолекулярную адсорбцию (рис. 5). Для такого типа сорбентов характерен большой объем пор (V_t) и удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) и резкое увеличение величин адсорбции N₂ при равновесных концентрациях на графиках изотерм.

В случае образцов, пропитанных DiPDTP, изотермы в области $P/P_0 \approx 1$ имеют большое сходство и характеризуются резким подъемом. При этом объем пор и значения $S_{\text{ВЕТ}}$ значительно снижены по сравнению с исходной

матрицей (табл. 2). После сорбции ионов металлов пористая структура у импрегнированных сорбентов исчезает. Сорбция Cu^{2+} на твердом сорбенте Porolas-DiPDTF выше, чем у Porolas, и она увеличивается с повышением концентрации DiPDTF. Сорбция Cu^{2+} на Porolas-DiPDTF подчиняется изотерме Фрейндлиха с высоким коэффициентом корреляции (R^2) (табл. 3).

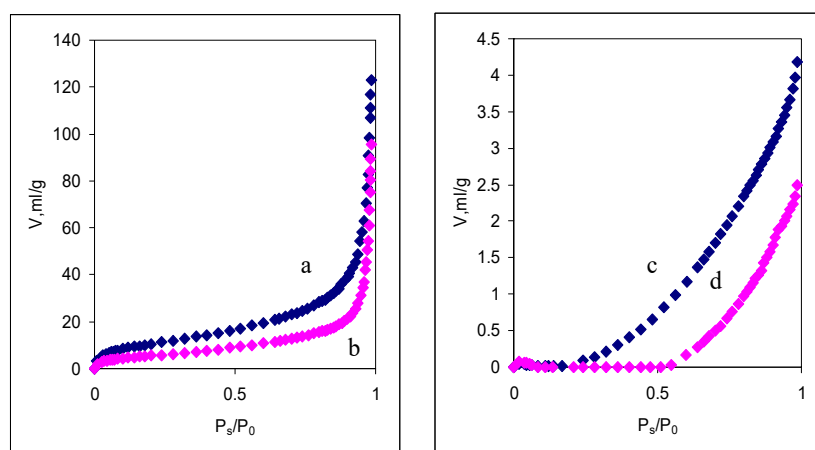


Рис. 5. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на образцах Пороласа, пропитанных экстрагентом: а-10%; б-25%; с-75%; д-100%

Таблица 2

Пористые свойства сорбентов

Смола	Степень импрегнирования (заполненность пор), %	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор V_t , мл/г
Porolas	0	633.43	0.944
	10	40.41	0.231
	25	20.78	0.178
	50	0.04	0.007
	75	0	0.004

На рис. 6 приведены микрофотографии гранул Porolas и отчетливо видно, что гранулы Porolas имеют сложную структуру.

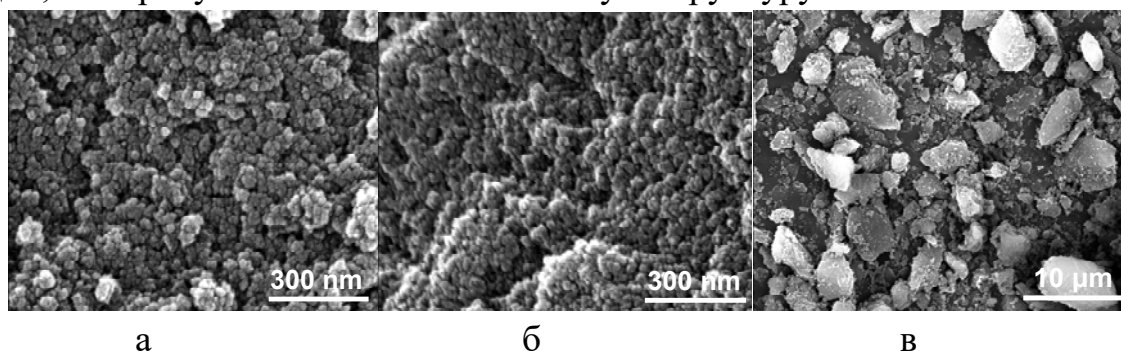


Рис. 6. Микроструктура Porolas (а), Porolas-DiPDTF(б) и Porolas-DiPDTF после сорбции меди из раствора (в)

Porolas гидрофобный сорбент с надмолекулярной структурой, которая представляет собой систему жестко сшитых между собой взаимопроникающими цепями полимерных глобул размером 100 нм, причем сами глобулы обладают некоторой пористостью. После введения молекул экстрагента $((i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PSSH})$ в матрицу Porolas, пористая структура сохраняется. При этом мезопоры внутри полимерных глобул заполняются экстрагентом, а макропоры заполняются экстрагентом лишь частично в

зависимости от степени импрегнирования образцов. Это связано, с тем, что размер дитиофосфатного иона превышает 8,2 x 4,9 нм (по данным РСА), а частицы такого размера не могут заполнять микропоры.

В случае сорбентов, импрегнированных менее чем 75%, адсорбция происходит одновременно в порах всех типов до полного заполнения мезо- и макропор по механизмам моно- и полимолекулярной адсорбции. После предельного заполнения мезопор происходит обратимая полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор, как в случае сорбентов с 75-100% степенью заполненности пор.

После сорбции ионов меди поверхность импрегнированного сорбента становится сильно неоднородной и практически полностью исчезает пористая структура, в результате аккумуляции ионов меди в виде металлокомплексов $[Cu((iC_3H_7O)_2PSS)_2]$ на поверхности сорбента. Частицы подобного размера могут эффективно адсорбироваться в пористой структуре сорбента, приводя к полной потере пористости (табл.3). Механизм сорбции ионов Cu^{2+} на Porolas-DiPDTF можно рассматривать, как хемосорбцию и физическую сорбцию ионов Cu^{2+} на поверхности сорбента, что увеличивает общую сорбцию меди на Porolas-DiPDTF. Причем количество сорбированных ионов Cu^{2+} увеличивается с увеличением импрегнирующего вещества на фазе матрицы (табл. 3). Максимальная сорбция и K_f были получены для Porolas-DiPDTF с 50%-ной степенью заполненности DiPDTF. Очевидно это связано с комбинацией большого количества экстрагента DiPDTF и лучшей доступностью его молекул в макропорах.

Таблица 3

Параметры процессов сорбции ионов меди на Porolas-DiPDTF

Степень импрегнации (заполненность пор),%	Параметры Лангмюра				$\Delta G = -RT \ln K$ кДж/моль	Параметры Фрейндлиха		
	Q_0		b	R^2		K_f	n	R^2
	ммоль/г	мг/г						
0	17,48	1119	0,26	0,8006	-13,80	3,57	1,33	0,9741
10	35,84	2294	0,14	0,9691	-12,16	4,33	1,26	0,9988
25	41,84	2678	0,11	0,9701	-11,56	4,10	1,14	0,9958
50	9,81	628	6,37	0,9244	-21,70	8,45	3,05	0,8929
75	13,81	884	1,11	0,9565	-17,36	6,83	1,81	0,9704
100	18,55	1187	0,73	0,9433	-16,32	7,77	1,94	0,9704

На основании данных квантово-химических расчетов была выявлена взаимосвязь между размерами сорбированных комплексов металлов в структуре полистирол-дивинилбензольной матрицы ТВЭКС на основе DADTP и сорбционной способностью полученных ТВЭКС. Таким образом, наиболее коррелирующими размеру пор и лучшими сорбционными характеристиками обладают лиганды на основе DiPDTF.

При сорбции ионов металлов концентрации фосфора и серы на поверхности гранулы несколько уменьшаются после сорбции, по сравнению с внутренней частью гранулы, что связано с большей десорбцией с поверхности гранулы в процессе сорбции (рис. 7). Также на поверхности

гранулы появляется отчетливый пик металла (SEM-EDX), что подтверждает сорбцию на поверхности импрегнированного сорбента.

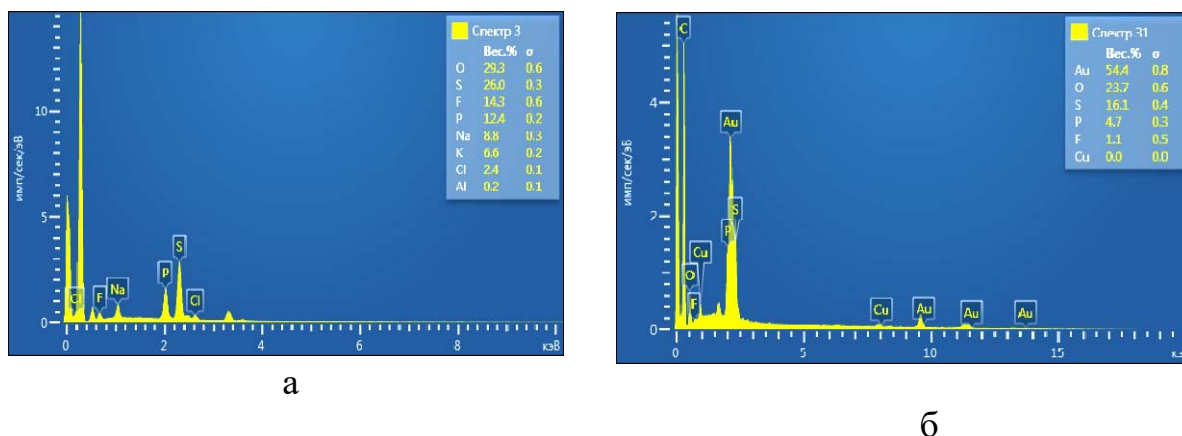


Рис. 7. Данные EDX для PAD600-DiPDTP до сорбции раствором Au(III) (а) и после (б)

Фазы сорбентов исследованы методами ИК и СДО спектроскопии для выяснения строения поверхностных комплексов металлов. На ИК-спектре матриц в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются частоты, характерные для полистирола. Полосы поглощения в области $1600\text{--}1700$ и $705\text{--}795\text{ см}^{-1}$ идентифицированы, как частоты валентных и деформационных колебаний монозамещенного ароматического углеводорода. Присутствие полос поглощения при $2925\text{--}3081\text{ см}^{-1}$, а также при $1350\text{--}1512\text{ см}^{-1}$ относятся к ν_s и ν_{as} колебаниям связей CH- , $\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-}$ алифатических углеводородов. Также четко видны полосы поглощения стирола при 708 , 795 , 1605 и 1631 см^{-1} и так называемые полосы «пяти пальцев» в области $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах сорбентов Porolas-MAV после сорбции ионов металлов из раствора наблюдается смещение характеристических полос (Δ), что свидетельствует о химическом взаимодействии на поверхности сорбента при сорбции из растворов. Несмотря на то, что наличие межмолекулярных взаимодействий осложняет интерпретацию спектра, в первом приближении по величине смещения можно судить о прочности связывания металла на поверхности импрегнированного сорбента.

Относительно меньший сдвиг $\nu(\text{C}=\text{N}^{\text{эндо}})$ наблюдается после сорбции Cd^{2+} , что может быть объяснено меньшими стерическими затруднениями, которые наблюдаются в случае комплексообразования большего по радиусу иона Cd^{2+} ($r=95\text{ пм}$), по сравнению с ионами Cu^{2+} ($r=73\text{ пм}$) и Zn^{2+} ($r=74\text{ пм}$). Аналогичные закономерности наблюдались для сорбентов Porolas-DADTP до и после сорбции из $0,05\text{ М}$ растворов Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , где наблюдалось комплексообразование с участием диалкилдитиофосфорных групп. В частности, было показано, что DADTP выступает как бидентатный лиганд, координирующийся к металлу через два атома серы с образованием четырехчленного хелатного цикла, в отличие от азотсодержащего гетероциклического амина MAV, который образует металлокомплексы в импрегнированном сорбенте через атом гетероциклического азота.

Таблица 4

Смещение характеристических полос в ИК-спектре при сорбции из растворов

Вещество	$\nu_{P=S}$	$\Delta\nu$	ν_{P-S-}	$\Delta\nu$
DiPDTFK ((iPrO) ₂ PS ₂ K)	679		587, 560	
PAD400-(iPrO) ₂ PS ₂ K	676, 641	3	557	3
PAD400-(((iPrO) ₂ PS ₂)Ag]	640	39	540	17
PAD400-(((iPrO) ₂ PS) ₃)Au]	648	31	562	25
PAD400-(((iPrO) ₂ PS) ₂)Ni]	641	38	547	40
PAD600-(iPrO) ₂ PS ₂ K	675, 642	4	557	20
PAD600-(((iPrO) ₂ PS ₂)Ag]	648	31	565	22
PAD600-(((iPrO) ₂ PS) ₃)Au]	643	33	544	43
PAD600-(((iPrO) ₂ PS) ₂)Pt]	652	37	560	27
PAD600-(((iPrO) ₂ PS) ₂)Cd]	648	31	557	30
PAD600-(((iPrO) ₂ PS) ₂)Ni]	650	33	547	40

На рис. 8 показаны спектры СДО для поверхностных комплексов с ионами металлов. Полосы при 38800-39700 см⁻¹ в комплексах Au(III) и Pt(II) относятся к внутрилигандным переходам. В области 30600-35000 см⁻¹ имеется ППЗ металл-лиганд. В случае комплексов Au(III) полоса $M \rightarrow L$ (π^*) вероятно, перекрыта самой интенсивной ППЗ $L \rightarrow M$ в области 33000-35000 см⁻¹. В комплексах Pt(II) полосы при 21000-26000 см⁻¹ относятся к низкоспиновому переходу $M \rightarrow L$ (π^*). Эта полосы более интенсивные, чем у самой матрицы и характерны для комплексов Pt(II). Для спектров Au(III) сигналы ППЗ имеют тенденцию перекрывать $d-d$ переходы.

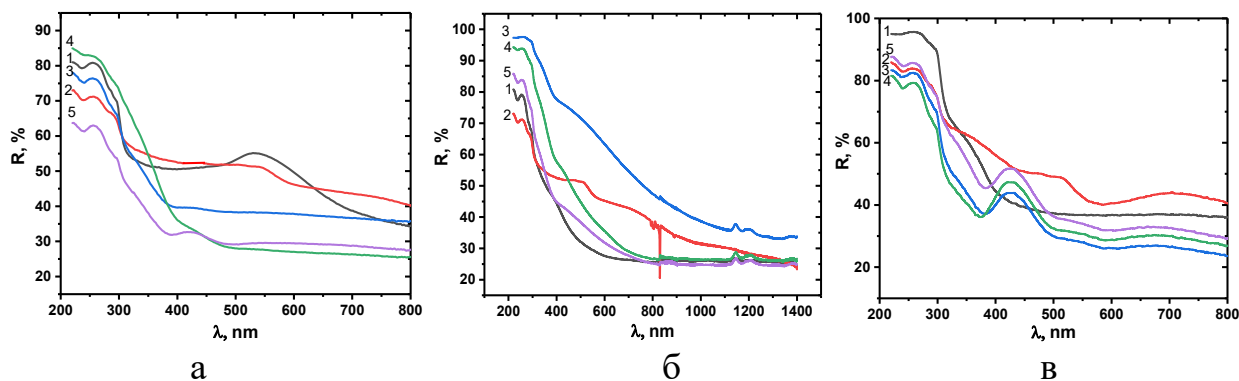


Рис. 8. Спектры СДО комплексов Au³⁺ (а), Pt²⁺ (б), Cu²⁺ (в) адсорбированных на 1. PAD600; 2. PAD600-MAB; 3. PAD600-DEDTP; 4. PAD600-DiPDTP; 5. PAD600-DiBDTP

Поскольку для некоторых комплексов эта полоса размыта, можно предположить, что на поверхности существуют наборы нескольких отличных по строению разнолигандных комплексов металлов. В СДО спектрах образовавшихся на фазе сорбентов PAD600-DiPDTP и PAD400-DiPDTP комплексов Ni(II) существует пять довольно интенсивных максимумов разрешенных переходов между 10000 и 50000 см⁻¹. Полоса при 14500 см⁻¹ относится к $d \rightarrow d$ переходу $^1A_g \rightarrow ^1B_{1g}$ [$4a_g \rightarrow 3b_{1g}(x^2-y^2 \rightarrow xy)$] при плоскоквадратной S^4 координации. Также для комплексов Cu(II),

образовавшихся на фазе сорбентов, характерно плоскоквадратное строение и наблюдаются полосы $d-d$ переходов с максимумами при 14800, 14900, 15000 см^{-1} . В отличие от плоскоквадратной S^4 координации DADTP, для PAD600-MAВ наблюдаются полосы при 14300 см^{-1} , характерные N^4 плоскоквадратной координации.

Анализ зависимостей рН для сорбента PAD600-DiPDTP показал, что с увеличением рН раствора увеличивается и количество сорбированного элемента в фазе сорбента (рис.9). Область рН при оптимальной сорбции

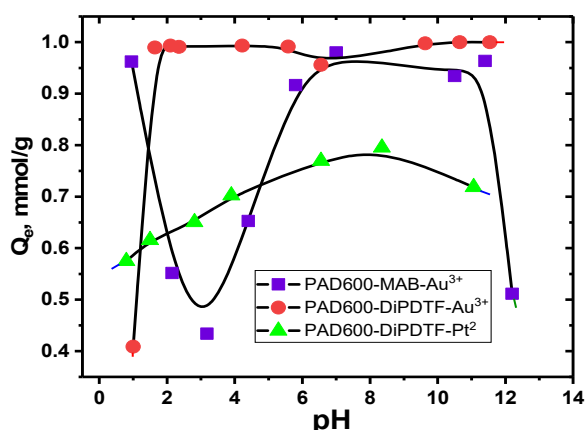


Рис. 9. Зависимость сорбции Au^{3+} и Pt^{2+} от кислотности среды ($C_{\text{Me}}=50$ ммоль/л, $m_{\text{сорб}}=10$ мг, $t=2$ ч, $V=20$ мл)

Au(III) сорбентом, импрегнированным DiPDTP, смещена в сторону меньших значений рН по сравнению с сорбентом PAD600-MAВ. Это можно объяснить вовлечением PSS^- группы DADTP в образование металлокомплекса в более кислой среде. Однако, сорбенты на основе МАВ хорошо извлекают Au(III) из слабокислых и слабощелочных растворов (рН 6,0-8,0). При рН 10 возможно существование ионов $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ и золя $[\text{AuOH}]^0$, а высокую скорость сорбции во внешнедиффузионной области можно объяснить коагуляцией золя на

поверхности сорбента. Изучение зависимости сорбции ионов Pt^{2+} от рН среды на сорбенте PAD600-DiPDTP показывает, что максимальные величины сорбции достигаются при рН=6-8, когда основными формами Pt^{2+} в водном растворе является $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Относительно малая степень сорбции ионов $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ в кислой области (рН<3-4) вызвана, по-видимому, тем, что в этой области рН сорбент DiPDTP находится в протонированном состоянии и сорбция протекает в результате координационного взаимодействия с $\text{P}=\text{S}$ группами. С уменьшением кислотности раствора в интервале рН=5÷12 сорбция ионов увеличивается за счет образования хелатных дитиофосфатных комплексов и гидроксокомплексов металлов.

Изучение кинетики сорбции импрегнатов Porolas-DiPDTP показало, что время достижения равновесия для $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ag}(\text{I})$ находится в пределах от 0,5 до 1 ч. При сравнении сорбции $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$ на импрегнатах PAD600 показано, что равновесие для импрегнатов DADTP устанавливается быстрее, чем для импрегнатов МАВ (рис. 10). При этом время сорбции Au(III) до установления равновесия на неимпрегнированных смолах PAD600 значительно выше (10 ч).

Процесс сорбции ионов металлов на импрегнатах лучше описывается кинетическими уравнениями псевдо-второго порядка, что свидетельствует о сложном механизме сорбции с протеканием различных химических и физических взаимодействий (рис.11).

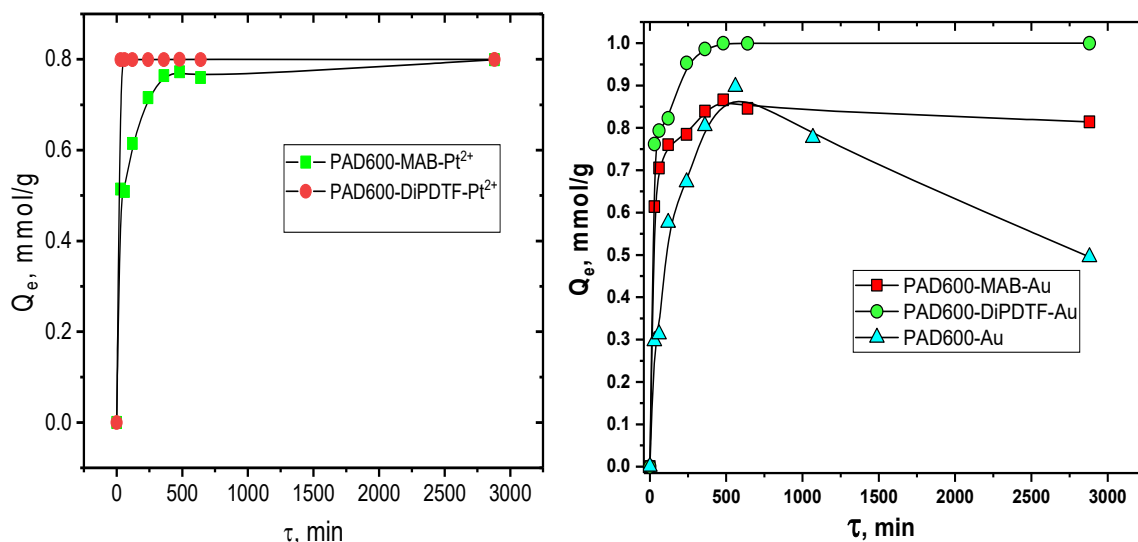


Рис.10. Время сорбции ионов металлов на полученных сорбентах

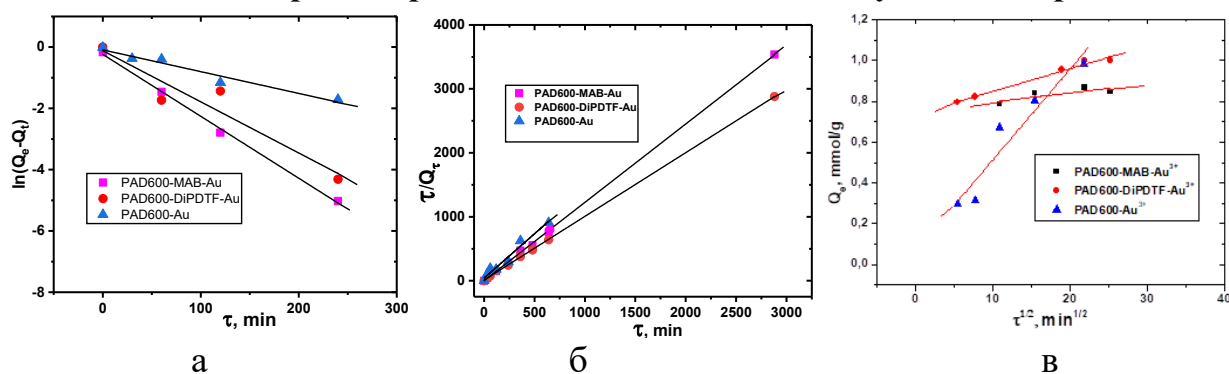


Рис. 11. Зависимости кинетических моделей псевдо-первого « $\ln(Q_e - Q_t)$ » (а), псевдо-второго « $Q/(1-Q)$ » порядка (б) и диффузионной кинетики « $Q_e - \tau^{1/2}$ » (в) при сорбции ионов золота на сорбентах

Из горизонтального участка изотерм определены сорбционные емкости ионов металлов (рис.12). Из данного рисунка следует, что импрегнаты DiPDTF и MAB обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с другими импрегнированными сорбентами в исследованном интервале концентраций. Для количественного описания сорбции ионов металлов нами использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

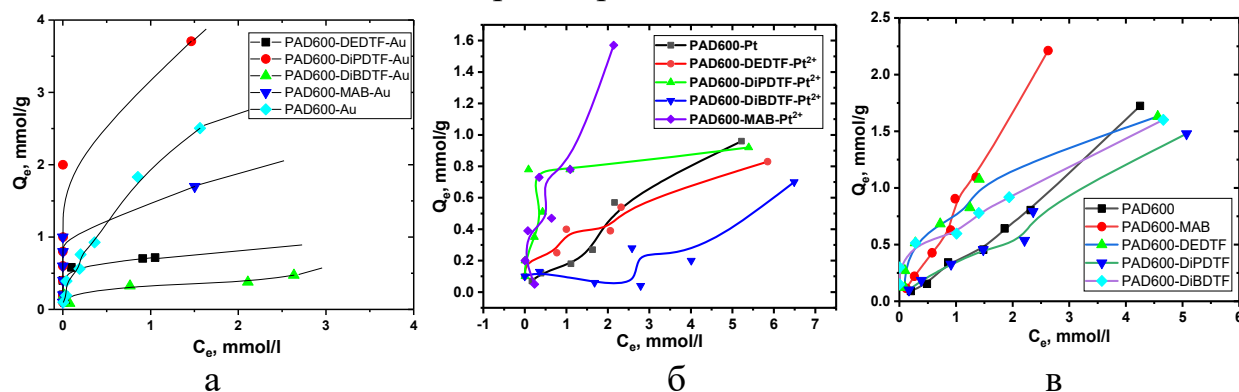


Рис.12. Изотерма сорбции Au(III) (а), Pt(II) (б), Cd(II) (в) на импрегнированных сорбентах на основе PAD600

При сорбции ионов Au(III) и Pt(II) для описания экспериментальных изотерм хорошо подходят обе модели (рис. 13). Для описания сорбции ионов неблагородных металлов лучше всего подходит модель Фрейндлиха (наибольший R^2). При сорбции Ni(II) подходят обе модели, но модель Фрейндлиха имеет больший коэффициент корреляции R^2 (табл. 5).

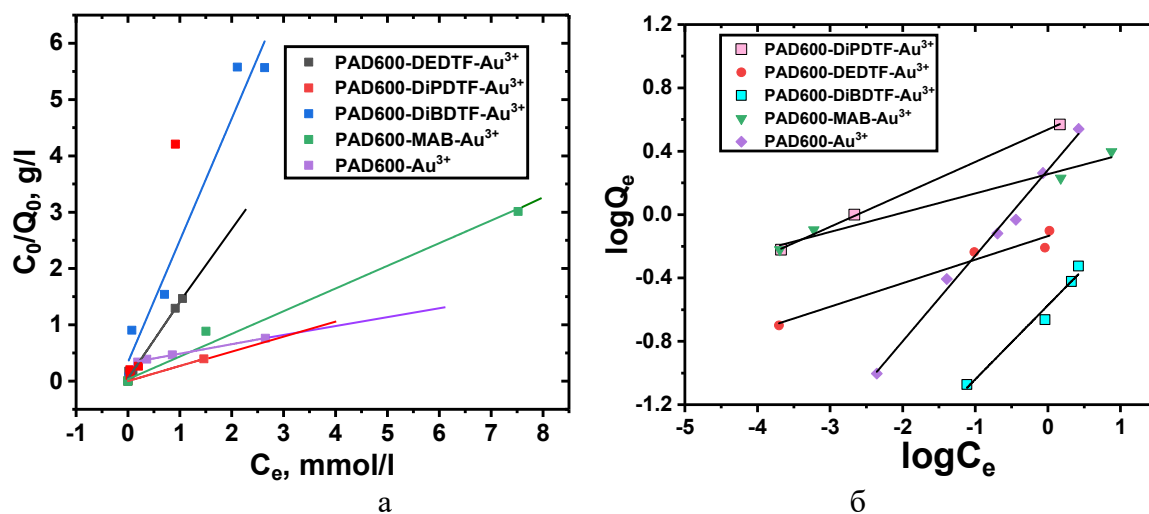


Рис.13. Изотермы сорбции, построенные в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

Таблица 5

Параметры процессов сорбции ионов металлов на сорбентах

Ионы Me	Сорбент	Параметры Ленгмюра				Параметры Фрейндлиха			
		q_0		b	R^2	$\Delta G = -RT \ln K$	K_f	n	R^2
		mmol/g	mg/g	l/mmol		kJ/mol			
Cu ²⁺	Porolas-DEDTF	34,93	2235,4	179,98	0,8568	-21,27	5,36	1,30	0,9952
	Porolas-DiPDTF	9,81	628,07	6,37	0,9244	-21,70	8,45	3,05	0,8929
	Porolas-DiBDTF	13,59	869,57	2841,7	0,8853	-22,02	7,23	1,59	0,9752
Ni ²⁺	Porolas-DEDTF	0,88	51,69	1953,2	0,9852	-12,33	0,15	0,99	0,9984
	Porolas-DiPDTF	35,63	2101,9	8,47	0,9991	-14,18	0,31	1,04	0,9997
	Porolas-DiPDTF	21,68	1279,0	12,01	0,9961	-13,78	0,26	1,07	0,9976
Fe ³⁺	Porolas-DEDTF	1,35	75,82	67,16	0,9120	-11,98	0,13	1,79	0,9474
	Porolas-DiPDTF	1,21	67,82	8257,0	0,8077	-4,29	0,01	0,48	0,7476
	Porolas-DiPDTF	3,43	191,91	103,00	0,8540	-6,02	0,01	0,66	0,9908
Ag ⁺	Porolas-DiPDTF	4,44	479,91	43,54	0,6095	-7,60	0,02	0,62	0,9992

Отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном термодинамически выгодном процессе адсорбции металлов на поверхности сорбента. При сравнении сорбционных параметров можно заключить, что дитиофосфорные кислоты имеют повышенное сродство к ионам металлов в следующем ряду: Fe³⁺ < Ag⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺, что обусловлено прочностью связи металл-лиганд и соответствует ряду Ирвинга-Вильямса и стерическим факторам.

Механизм сорбции из растворов предусматривает, что надмолекулярная структура полимерной матрицы состоит из микросферических глобул неполярного сополимера, упаковка которых приводит к возникновению

макропористости (рис.14). В порах и на поверхности неполярного сополимера адсорбируются молекулы экстрагента - DADTP и MAB.

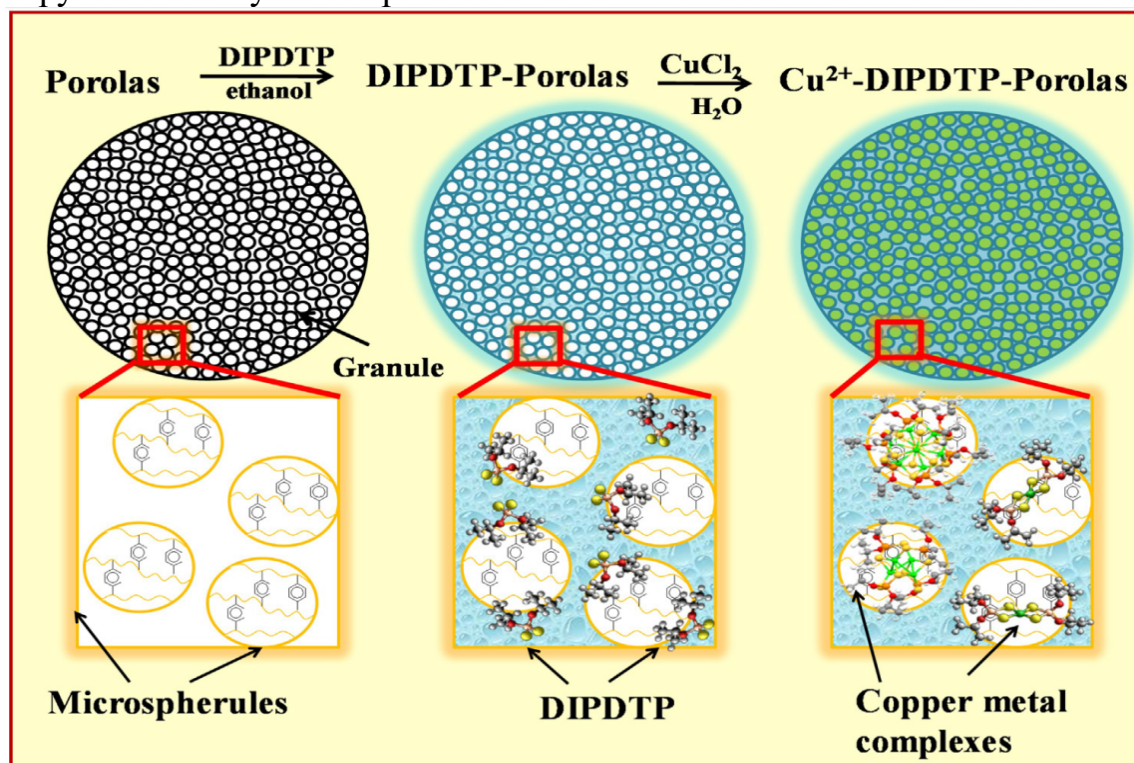


Рис. 14. Схема гранулы матрицы пропитанного экстрагентом

Неполярные глобулы наиболее эффективно взаимодействуют с алкилэфирной группировкой и гетероциклом, а функциональные группы стерически способны к взаимодействию с ионами металлов за счет образования комплексов путем химического взаимодействия при комплексообразовании, образовании водородных связей и межмолекулярных взаимодействий. При сорбции за счет заполнения объема пор сорбента органическими лигандами их сечение может существенно уменьшаться, а наиболее узкие поры могут быть полностью блокированы адсорбированными ионами металла в виде комплексов с экстрагентом и могут быть недоступными для молекул воды.

Влияние температуры на сорбцию ионов металлов неоднозначно (рис.15) и зависит от ряда факторов.

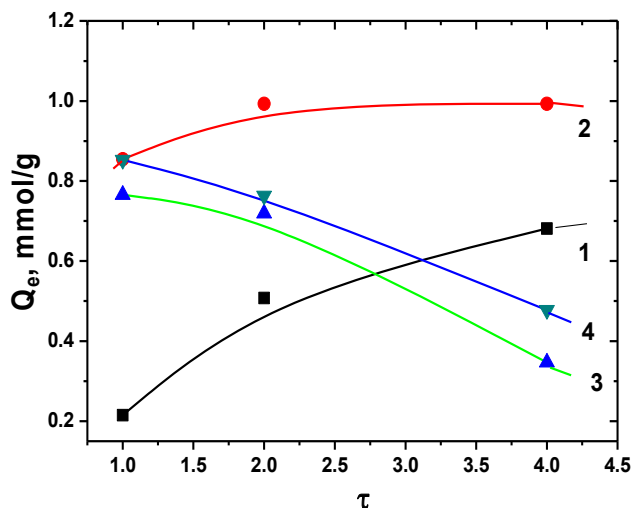


Рис.15. Зависимость сорбции ионов золота температуры в течение времени: 1. PAD600-MAB при 40°C; 2. PAD600-MAB при 60°C; 3. PAD600-DiPDTP при 40°C; 4. PAD600-DiPDTP при 60°C

При достаточной энергии (температуре) ионы металлов проникают в поры и образуют металлокомплексы, сорбционная емкость импрегната повышается с ростом температуры (активированная адсорбция). Но в то же время физическая сорбция, как и любой экзотермический процесс, в целом ухудшается с ростом температуры. Суммарное проявление этих двух явлений (активированной и физической адсорбции) иногда может иметь максимум при определенной температуре. Возникновением максимума также характеризуется образование устойчивого металлокомплекса на поверхности.

В пятой главе диссертации «**Применение импрегнированных реагентов в промышленности и анализе**» приведены результаты по применению полученных ТВЭКС в различных областях. Показано применение их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов в сточных, бытовых водах, подтвержденное актами испытаний и внедрений, полученными из УП «Сув окова» Сурхандарьинской области Термезского филиала, Управления по экологии и охране окружающей среды Сурхандарьинской области и горно-обогатительного комплекса «Хандиза». Полученные данные приведены в таблице 6 свидетельствуют о снижении степени очистки раствора за счет мультисорбционной способности до требуемых норм по ГОСТ.

Таблица 6

Результаты очистки сточной воды предприятия после очистки с помощью импрегнированных сорбентов в статических условиях

Ион	Концентрация до очистки, мг/дм ³	Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	ПДК, мг/л
Cd ²⁺	0,01 (10 ПДК)	$1 \cdot 10^{-6}$	99,9	0,001
Zn ²⁺	50 (10 ПДК)	$1 \cdot 10^{-3}$	99,8	5,0
Cu ²⁺	10 (10 ПДК)	$2 \cdot 10^{-3}$	99,8	1,0

Как видно из представленных данных, при сорбции сточной воды импрегнированными сорбентами, содержание кадмия уменьшилось в 1000 раз, цинка – в 5000, меди – в 500 раз. Эффективность очистки по кадмию составила 99,9%, по цинку и по меди – 99,8%.

Проведены исследования по выделению рения из сложных технологических растворов НГМК. Было осуществлено выделение рения в динамических условиях из технологического ренийсодержащего раствора (0.44-0.6 мг/л) в присутствии других ионов металлов (табл.7).

Результаты испытаний выявили, что импрегнированный сорбент позволяет выделять рений из технологического раствора, что позволяет рассматривать сорбент PAD600-MAV в качестве возможной альтернативы традиционно применяемым в процессе извлечения рения импортным сорбентам.

Разработана методика концентрирования для атомно-абсорбционного определения Cu(II) в природных и промышленных сточных водах. Метод

определения меди апробирован на искусственной смеси, содержащей ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Данные показывают, что присутствие постороннего иона в растворе приводит к снижению сорбционной емкости относительно основного компонента. Из таблицы 8 видно, что при мультисорбции лучшей сорбционной способностью с высокой степенью селективности (α) по Cu^{2+} ($\alpha > 12000$) относительно Cd^{2+} обладает твердый экстрагент PAD600-DiPDTF. Для PAD600-MAB селективность незначительна, хотя суммарная сорбционная емкость выше.

Таблица 7

Результаты опытно-лабораторных испытаний ТВЭКС на НГМК

Сорбция R, % (8 л/час, $V_k = 300$ мл)					
Смола	15.10.2016	19.10.2016	23.10.2016	27.10.2016	31.10.2016
RA 174 C	91.7	81.5	36.0	27.3	21.4
RA 172 A	86.7	70.4	40.0	9.1	0
RA 173 B	93.3	85.2	44.0	18.2	14.3
КЭП-200	90.0	77.8	52.0	27.3	14.3
PAD600-MAB	91.7	79.6	38.0	29.5	21.4
PAD600-DiPDTF	33.3	37.0	20.0	4.5	0

Таблица 8

Сорбционная емкость импрегнированных сорбентов по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} для индивидуальной и совместной сорбции

Образцы	Q_e , ммоль/г (Система индивидуального иона металла $C_0 = 14.95$ ммоль/л)				Мультисорбция (ммоль/г)				Σ
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	
PAD600-MAB	1.52	4.38	5.5	3.70	0.66	0.84	0.76	0.13	3.30
PAD600-DiPDTF	0.74	4.48	6.8	2.96	0.75	0.34	0.45	0.01	1.55

Разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} была внедрена на горно-обогатительном комплексе «Хандиза». Созданная методика по метрологическим характеристикам и аналитическим параметрам имеет высокую достоверность, воспроизводимость, экспрессность анализа и широкие диапазоны определяемых содержаний компонентов. Условный экономический эффект от внедрения разработанных сорбционно-атомно-абсорбционных методик определения Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} составляет 25 млн. сум/год при замене существующего ионита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены способы синтеза и структура 30 новых смешаннолигандных комплексных соединений Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Bi(III), Ag(I), Au(III), Pt(II), содержащих DADTF и MAB.

2. Впервые методом РСА установлены кристаллические и молекулярные структуры $[\text{MAB}+\text{H}]\cdot((i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)$ и двух устойчивых полиморфных соединений состава $[\text{MAB}+\text{H}]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в которых выявлена тенденция к образованию ионных пар бензимидазолия.

3. Впервые установлены кристаллические и молекулярные структуры 3 комплексов диизопропилдитиофосфата Co(II), Cd(II), Bi(III) с MAB и показана зависимость структуры от радиуса и внешней электронной оболочки иона металла.

4. Получены новые твердые экстрагенты на основе полимерных неионогенных стирол-дивинилбензольных матриц Porolas, PAD400, PAD600. Показан механизм взаимодействия импрегнантов с матрицей, который происходит за счет Ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий.

5. На основании спектроскопических данных (ИК, СДО) доказано, что сорбция происходит посредством образования комплексов металлов с импрегнированными в неионогенной матрице лигандами. Подтверждено, что сорбционная емкость, коэффициенты распределения и степень извлечения благородных металлов выше для сорбентов на основе $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^- (\text{Ag}^+)$ и $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2^- (\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{2+})$, для переходных металлов предпочтительнее сорбенты на основе $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2^-$ и MAB, способность к сорбции соответствует ряду Ирвинга-Уильямса.

6. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов металлов на твердых экстрагентах. Кинетика сорбции описывается уравнением второго порядка, сорбция ионов металлов на поверхности сорбента является самопроизвольной и термодинамически выгодной ($\Delta G < 0$). Сорбент PAD600-DiPDTF рекомендован для селективного отделения Cd^{2+} от Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} при мультисорбции.

7. Исследована десорбция ионов Ag(I), Au(III), Pt(II), Cu(II) сернокислотным раствором тиомочевина. Полное выделение ионов металлов из сорбента рекомендуется осуществлять путем изменения концентрации тиомочевины, в зависимости от природы металла, при этом сорбция и десорбция твердых экстрагентов эффективна в течение 4 циклов (85%) с последующей регенерацией.

8. Твердый сорбент PAD600-MAB испытан для определения рения в технологических растворах Навоийского горно-металлургического комбината и рекомендован в качестве аналога применяемым импортным сорбентам, а также используется при анализе массовой концентрации рения спектрофотометрическим методом. При испытаниях сорбента PAD600-

DiPDTF для очистки сточных вод в Сурхандарьинской области эффективность очистки по ионам Cd(II) , Zn(II) , Cu(II) составила 99,9%. На сточных водах горно-обогатительного комплекса «Хандиза» рекомендована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) в сточных водах с использованием сорбента PAD600-MAB и высокоселективного к меди сорбента PAD600-DiPDTF.

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

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

DAMINOVA SHAHLO

**REGULARITIES OF SORPTION OF NON-FERROUS AND NOBLE
METALS WITH P, S, O, N-CONTAINING SOLID EXTRAGENTS AND
THEIR STRUCTURAL FEATURES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

02.00.04 – Physical chemistry

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

Tashkent – 2019

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.DSc /K2.

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical-Technological Institute.

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

Scientific supervisor:	Sharipov Khasan, Doctor of Chemical Sciences, professor
Official opponents:	Parpiyev Nusrat, Doctor of Chemical Sciences, professor, academic Ibragimov Baxtiyor, Doctor of Chemical Sciences, professor, academic Xasanov Abdurashid, Doctor of Technical Sciences, professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic chemistry

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

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The aim of the research work is to determine the regularities of sorption of non-ferrous and noble metals with the P, S, O, N-containing solid extragents, as well as, physical-chemical and complex formation properties.

The objects of the research work are non-ferrous and noble metals, dialkyldithiophosphoric acids (DADTF), 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), polymeric matrix based on polystyrene and divinylbenzene (Porolas, PAD400 and PAD600)

The scientific novelty of the research work is as follows:

30 new mixed-ligand complex compounds containing dialkyldithiophosphate ions and MAB were synthesized for the first time;

the structure and coordination modes of the DADTF and MAB molecules in new mixed-ligand complexes have been determined from the set of spectroscopic data and quantum chemical calculations, and features of the thermal behavior have been revealed that depends on the nature of complexing agents and ligands;

for the first time, crystalline and molecular structures of the 3 onium compounds and the 3 complexes of the Co(II), Cd(II), Bi(III) diisopropyldithiophosphates with MAB were refined, and the formation of benzimidazolium ion pairs of the $[\text{MAB}+\text{H}]\cdot(\text{iPrO})_2\text{PS}_2$ complex and two stable polymorph modifications of $[\text{MAB}+\text{H}]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were proved, the difference in the polymorphs structures is due to the nature of interaction of the organic cation with water molecules and chloride ion;

depending on the radius and outer electron shell of the metal ion, the structural transition from the monodentate-coordinated tetrahedral N^2S^2 configuration of $[\text{Cd}(\text{MAB})_2((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$ to the distorted pentagonal-bipyramidal N^1S^6 configuration of $[\text{Bi}(\text{MAB})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_3]$, and the trigonal bipyramidal N^1S^4 configuration of $[\text{Co}(\text{MAB})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$ with bidentate coordinated dithiophosphate ions was established, as well as, it is proved the additional stabilization of the island monomeric molecular structure without hydrogen bonds;

using impregnation of the DADTF and MAB to non-ionic styrene-divinylbenzene matrixes, the new solid extragents with specified properties were obtained for the first time;

sorption and kinetic characteristics of solid sorbents related to the ratio of metal ions were determined, the optimal sorption conditions were established;

the influence of the composition and structure of the complexes formed in the sorbents phase on the Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I), Au(III), Pt(II) sorption, the mechanism of sorption, the desorption properties, and the selectivity of sorption in multicomponent solutions were revealed.

Implementation of research results. Based on the results of the scientific study on the establishment of the regularities of the non-ferrous and noble metals sorption with the P,S,O,N-containing solid extragents were introduced following:

X-ray analysis results of six new compounds included in the Cambridge crystallographic database (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>,

CCDC: 1847610, 1847963, 1847965, 1847609, 1846854, 1847608). As a result, new compounds included into the database are used in the synthesis and description of structures of similar compounds;

materials on complexation and sorption on impregnated solid extragents were used in 5 foreign journals with high impact factor (IF) for analysis of the crystal and molecular structure of compounds, and physical-chemical and spectral analysis of solid extragents (Journal of Structural Chemistry, 2008, V.49, Springer, IF-0.579; Contemporary Engineering Sciences, 2018, V.11, ResearchGate, IF-0,59; Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, V.6, ResearchGate, IF-3.42; Applied Surface Science, 2019, V.266, Elsevier, IF-4.44; Journal of Cleaner Production, 2019, V.213, Elsevier, IF-5,65). The results give possibility to carry out the directed synthesis of impregnated sorbents based on N, P, S-containing ligands;

methodical recommendation on the sorption purification of domestic wastewater was introduced in the practice of the Office for Ecology and Environmental Protection of the Surkhandarya Region to speed up and increase the degree of water purification (Certificate of the State Committee of the Republic of Uzbekistan on Ecology and Environmental Protection No. 03-03-751 dated on January 29, 2018). As a result, the efficiency and the expressivity of domestic wastewater purification are increased;

PAD600-MAB sorbent was introduced into the process of the rhenium ions extraction from the Navoi Mining and Metallurgical Combine process solutions (Certificate of the SE «Navoi Mining and Metallurgical Combine» No.02-06-04 / 15010 dated on November 28, 2018). As a result, the sorbent was used to analyze the mass concentration of rhenium by the spectrophotometric method;

The sorbent based on PAD600 was introduced into the process of the industrial wastewater treatment at the mining and processing complex «Handiza» of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine (Certificate of the JSC «Almalyk Mining and Metallurgical Combine» No. OP-10955 dated on November 29, 2018). The results allow to improve the wastewater treatment process;

The results of the study on the solid extragents preparation and the study of their sorption properties were used in the aimed scientific researches at Meiji University, Japan (certificate of the Meiji University dated on November 25, 2018). As a result, new sorption polymers based on a non-ionic styrene-divinylbenzene copolymer were obtained;

The results of the study on complexation and sorption properties of the prepared solid extragents were used in the scientific project OT-F7-48 «Theoretical basis of immobilization and use of the immobilized organic reagents for testing and determining the priority pollutants in the environmental objects» (Certificate of Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan №89-03-4261 from December 7, 2018). As a result, it was possible spectrophotometric determination of the noble metals concentrations by using sorbents.

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

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Шарипов Х.Т., Борбат В., Даминава Ш.Ш. Кадинова З.Ч. Химия и технология платиновых металлов // Монография. Ташкент: «Университет». - 2018. -311 с.

2. Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование благородных металлов с импрегнированными сорбентами на основе стирол-дивинилбензола //Узбекский химический журнал. -2018. -№2. –С.3-11. (02.00.00.№6).

3. Даминава Ш.Ш. Исследование состояния ионов металлов в фазе импрегнированных сорбентов методом ЭСДО // Химия и химическая технология. -2018. -№3. –С.50-53. (02.00.00.№3).

4. Эсбергенова Б.З., Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Шарипов Х.Т. Сорбция ионов Au^{3+} на полимерным сорбенте PAD600 и импрегнированных твердых экстрагентах // UNIVERSUM: Химия и биология. -2018. 5(47). – С.53-58. (02.00.00.№2).

5. Ходжихамедов Ф., Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Шарипов Х.Т. Изучение кинетики сорбции ионов золота (III) твердыми экстрагентами // UNIVERSUM: Химия и биология. -2018. 5(47). –С.47-52. (02.00.00.№2).

6. Hojamberdiev M., Daminova S. S., Kadirova Z. C., Sharipov K. T., Mitalo F., Hasegawa M. Ligand-immobilized spent alumina catalyst for effective removal of heavy metal ions from model contaminated water // Journal of Environmental Chemical Engineering. -2018. -Т. 6. -№. 4. -С. 4623-4633. (RF, IF-3.42).

7. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T., Stoyko O.V., Hojamberdiev M. Diisopropyldithiophosphoric acid-impregnated macroporous non-ionogenic styrene-divinylbenzene polymeric sorbent (Porolas) for effective copper extraction // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. -2017. -V.55. -P.204-214. (Elsevier, IF-4.841).

8. Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Талипов С.А., Шарипов Х.Т. Синтез, свойства и кристаллическая структура комплекса кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом и диизопропилдитиофосфатом // Узбекский химический журнал. -2017. -№1. -С. 27-36. (02.00.00.№6).

9. Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Шарипов Х.Т., Рахматов И.Х. Синтез и свойства комплексных соединений диалкилдитиофосфатов Cu(II), Ni(II), Zn(II) с производными бензимидазола // Химия и химическая технология. - 2017 -№3 –С.42-47. (02.00.00.№3).

10. Шарипов Х.Т., Даминава Ш.Ш., Кадинова З.Ч., Хужамбердиев М. Исследование процесса сорбции ионов цинка N,P,S-содержащими импрегнированными сорбентами // Композиционные материалы. - 2017. -№3. –С. 57-60. (02.00.00.№4).

11. Шарипов Х.Т., Даминова Ш.Ш., Чепульский С.А., Кадилова З.Ч., Стойко О.В., Шарофуддинов У.З. Координационные соединения с 2-амино-1-метилбензимидазолом и 7-метокси-1-метил-9H-пиридо (3,4-b) индолом // Композиционные материалы. - 2017. - №3. - С.10-14. (02.00.00.№4).
12. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Наноструктурированные твердые экстрагенты на основе стирол-дивинилбензольных матриц и N,O,P,S-полифункциональных лигандов // Химия и химическая технология. -2016. -№1. -С.45-48. (02.00.00.№3).
13. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Композиционные сорбционные материалы на основе Пороласа // Композиционные материалы. -2016. -№3. -С. 30-35. (02.00.00.№4).
14. Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование переходных металлов с импрегнированными сорбентами на основе Пороласа // Узбекский химический журнал. -2016. -№6. -С.3-9. (02.00.00.№6).
15. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov H.T. Investigation of copper, nickel (II), and iron (III) ions sorption on SIR by using FTIR and DRS methods // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. -2016. -N9-10. -P.79-83. (02.00.00.№2).
16. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov H.T. Sorption of Ag(I) ions on solid impregnated resins PAD-600 and PAD 400 // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences -2016. N11-12. -P. 60-63. (02.00.00.№2).
17. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov H.T., Talipov S. Synthesis and crystal structure of Co, Cd, Bi mixed ligand complexes of diisopropyldithiophosphate and 2-amino-1-methylbenzimidazole // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences -2016. -N11-12. -P. 66-71. (02.00.00.№2).
18. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Сорбция ионов никеля (II) на твердых экстрагентах на основе Пороласа и диалкилдитиофосфорных кислот // Узбекский химический журнал. -2015. - №6. -С. 6-11. (02.00.00.№6).
19. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. Комплексообразование Cu(II) в процессе сорбции фосфор- и серосодержащими сорбентами // Узбекский химический журнал. -2013. - №4 -С.4-11. (02.00.00.№6).
20. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола и их комплексов с Ag(I), Cu(II), Ni(II), Fe(III) // Узбекский химический журнал. -2013. - №6. - С. 6-10. (02.00.00.№6).
21. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Талипова Л.Л., Рузиева Б.Ю. Химическая связь в диалкилдитиофосфатах по данным квантовохимических расчетов // Узбекский химический журнал. -2010. -№5. -С.8-11. (02.00.00.№6).

22. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Талипова Л.Л., Чориева Н.Б. Изучение пространственного строения координационных соединений диалкилдитиофосфатов в растворах // Узбекский химический журнал. – 2010. -№ 4. -С.9-11. (02.00.00.№6).

II бўлим (II часть; part II)

23. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Талипова Л.Л. Кристаллическая и молекулярная структура диизопропилдитиофосфата родия // Журнал структурной химии. -Москва. -2002. –Т.43. -№2. -С.394-397.

24. Daminova S. S., Talipova L. L., Sharipov K. T. The complex compounds of noble metals with diisopropyldithiophosphoric acid //Abstracts of papers of the American Chemical Society. – 1155 16th ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA : AMER CHEMICAL SOC, 2002. – V. 224. – P. U674-U674.

25. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х. Синтез и физико-химическое исследование комплексного соединения Ag(I) с диизопропилдитиофосфорной кислотой // XXIV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г. -С.55-56.

26. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Абдурахмонов Ш. ИК-спектроскопическое изучение строения комплексов металлов с дитиокислотами фосфора // XXIV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г. -С.177.

27. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Бозоров Л.У. Синтез, электронные и ИК-спектры диалкилдитиофосфанатов металлов // XIV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г. -С.178.

28. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Сафаров Ё.Т. Комплексообразование Pd(II) при сорбции хелатообразующими сорбентами // Навоий, 2010 г. С.238.

29. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Чориева Н.Б., Тураев Х.Х. Синтез и исследование координационных соединений золота (III) с диалкилтиофосфорными кислотами // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 2010 г. -С. 93-94.

30. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Пардаева Н. ИК-спектроскопическое исследование соединений Pd(II), Pt(II, IV) и Rh(III) с тиокислотами фосфора // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 2010 г. -С. 95-96.

31. Даминова Ш.Ш., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т., Шарипов Х.Т. Термическое исследование диизобутилтиофосфатных хелатов некоторых металлов // Всероссийская науч.конф. «Современные проблемы естествознания». Тез. докл. Чебоксары, 11 февраля 2011г. С.39-41.

32. Даминова Ш.Ш., Сафаров Ё.Т. Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. Комплексообразование Rh(III) с тиофосфонными кислотами // Матер. республ. науч.-техн. конф. Перспективы развития техники и технологии и достижения

горно-металлургической отрасли за годы независимости республики Узбекистан. Навои, 12-14 май 2011г. С. 267-268.

33. Даминова Ш.Ш., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Шарипов Х.Т. Изучение сорбции меди фосфорсодержащим хелатным сорбентом // XXV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Суздаль, 6-11 июня, 2011г. –С.526-527.

34. Даминова Ш.Ш., Хайриев Ж. Н., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Шарипов Х.Т. Синтез и свойства координационного соединения Cu(II) с производными дитиоокислот фосфора // XXV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Суздаль 6-11 июня, 2011г. –С.220-221.

35. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х., Шарипов Х.Т., Пардаев О.Т., Тиллаев Х.Р. ИК-спектроскопическое исследование соединений Pd(II) и Rh(III) с тиокислотами фосфора // XXV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Суздаль 6-11 июня, 2011г. –С.335-336.

36. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х., Иззатиллаев Н.А., Шарипов Х.Т., Пардаев О.Т. Синтез и исследование координационных соединений золота (III) с диалкилтиофосфорными кислотами // XXV Межд.Чугаевская конф. по координационной химии. Тез.докл. Суздаль 6-11 июня, 2011г. –С.346-347.

37. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Тураев Х.Х. Изучение координационных соединений Pd(II) с диалкилдитиофосфорными кислотами // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября 2011 г. Т.1. –С.499.

38. Даминова Ш.Ш., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Шарипов Х.Т., Тураев Х.Х. Изучение комплексообразования Zn(II) с производными дитиофосфорных кислот // Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы химии комплексных соединений», посвященная 80-летию юбилею акад. Парпиева Н.А. г. Ташкент, 13-14 сентября 2011 г. -С. 156-157.

39. Даминова Ш.Ш., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Хайриев Ж.Н., Шарипов Х.Т. Изучение сорбции никеля фосфорсодержащим хелатным сорбентом // Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы химии комплексных соединений», посвященная 80-летию юбилею акад. Парпиева Н.А. г. Ташкент, 13-14 сентября 2011 г. -С. 159-160.

40. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Хайриев Ж.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов твердыми растворами производных тиокислот фосфора // Материалы научно-практ.конф. «Инновационные технологии горно-металлургической отрасли». Ташкент, 21 октября 2011 г. –С. 179-181.

41. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Назарбекова С.М., Якубова Ш.М., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т. Комплексообразование никеля(II) при сорбции хелатообразующим сорбентом // XIV Медж.научно-техн.конф. «Наукоемкие химические технологии-2012» 21-24 мая 2012 г. Тула. –С.293.

42. Даминова Ш.Ш., Якубова Ш.М., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т. Синтез и свойства комплексных соединений диизопропилдитиофосфата меди(II) с производными бензимидазола // «Кимё

ва озиқ-овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари» илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент, 22 ноябр 2012 йил 207-208 бет.

43. Даминова Ш.Ш., Якубова Ш.М., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Шарипов Х.Т. Координационные соединения железа (III) с диалкилдитиофосфат-ионами и азотистым гетероциклом // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Ташкент, 2013. –С. 30-31

44. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т. Сорбция золота серофосфорсодержащими хелатообразующими сорбентами // XX Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 7-12 октябрь 2013. г. Красноярск –С.88.

45. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Кадырова З.Ч., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т., Рузиева Б.Ю. Синтез и строения комплексных соединений Pt(II) и Pt(IV) с серо- и фосфор содержащими органическими лигандами // XX Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 7-12 октябрь 2013 г. Красноярск -С.37.

46. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч. Наноструктурированные твердые экстрагенты на основе пороласа и диизопропилдитиофосфорной кислоты // XIX международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество», 15-16 декабря 2015г. Новокузнецк. – С.225-229.

47. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Талипов С., Шарипов Х.Т. Кристаллическая структура пятикоординационного комплекса кобальта с О'-О-диизопропилдитиофосфорной кислотой и аминокбензимидазолом // IV международной конференции по химии и химической технологии 14-18 сентября 2015 г, г. Ереван (Армения). -С. 221-222.

48. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Сорбция серебра на твердых экстрагентах на основе пороласа и диизопропилдитиофосфорной кислоты // VIII международная научно-техническая конференция Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития. – Навои. 19-21 ноября 2015г. –С.150.

49. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. ИК спектроскопическое исследование импрегнированных твердых экстрагентов // Сб. материалов V Всероссийской конф. С межд. участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» г.Чебоксары. 26-27 ноября 2015г. –С.98-99.

50. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т., Сафаров Ё.Т., Кабулов Б.Д. Кристаллическая структура О'-О-диизопропилдитиофосфата бензимидазолия // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, Экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, 24-25 ноября 2015, Санкт Петербург.

51. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Имобилизированные экстрагенты на основе пороласа и

диалкилдитиофосфорных кислот // Сборник статей международной научно-технической конф. «Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение» октябрь 2015, Пенза. –С. 21-24.

52. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Махмудов Х.Э. Исследование влияния среды на процесс сорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} с помощью импрегнированных сорбентов // Материалы Респ. научно-техн.конф «Перспективы развития композиционных и наноконпозиционных материалов». г. Ташкент 11-12 ноября 2016 г

53. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Рахматов И.Х., Махмудов Х.Э., Шарипов Х.Т. Исследование микроструктуры импрегнированных сорбентов на основе PAD400 // Пятая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2017» Сборник тезисов докладов. Минск, 19—20 мая 2017 г. -С. 64.

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

55. Рахматов И.Х., Турсунова Д.Р., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Твердые экстрагенты на основе полимерной смолы ПАД600 и диалкилдитиофосфорных кислот // Респ.межвузовский сб. научных трудов «Актуальные вопросы в области техни-ческих и социально-экономических наук». Тошкент 2017 г. Ч.1. –С.199-200.

56. Рахматов И.Х., Эсбергенова Б.З., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Исследование сорбции ионов Ni^{2+} с импрегнированными полимерными сорбентами // Респ.межвузовский сб. научных трудов «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». Тошкент 2017 г. Ч.1. –С.201-202.

57. Даминова Ш.Ш., Шарофова Д.Х., Кадырова З.Ч., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. Изучение сорбции ионов серебра на импрегнированных сорбентов на основе PAD400 // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Респ.илмий-амалий анжумани. –Термиз. 26-28 апрель 2017 йил. 53-54 б.

58. Рахматов И.Х., Турсунова Д.Р., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Тураев Х.Х., Шарипов Х.Т. Сорбционные извлечения меди, никеля и железа на носителях, импрегнированных производными диалкилдитиофосфорных кислот // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Респ.илмий-амалий анжумани. –Термиз. 26-28 апрель 2017 йил 23-25 б.

59. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Пардаев О.Т., Тураев Х.Х., Шарипов Х.Т. Квантовохимическое исследование свободных и координированных молекул диизопропилдитиофосфата бензимидазолия // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Респ.илмий-амалий анжумани. –Термиз. 26-28 апрель 2017 йил -473-476 б.

60. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Адилов Б.Ш., Шарипов Х.Т., Рахматов И.Х. Сорбция ионов никеля (II) на твердых экстрагентах на основе RAD600 и диалкилдитиофосфорных кислот // Материалы IX межд.научно-техн. конференции: «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса». Навои, 12-14 июня 2017г. - С.452.

61. Шарипов Х.Т., Камолов Т.О., Ахмедова Ф.С., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Рахматов И.Х. Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов Zn(II) // Респ.научно-техническая конф. «Современные технологии получения и переработки композиционных и нанокоспозиционных материалов» Ташкент, 25-26 май 2017г. –С.190-192.

62. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T. Complex formation of Pt (II) in the process of sorption by phosphorus and sulfur-containing impregnated sorbents // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry» October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. –P.321

63. Daminova Sh.Sh., Talipov S., Kunafiev R., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T. Crystal structure of the bismuth complex with 2-amino-1-methylbenzimidazole and diisopropyldithiophosphate // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry» October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia P. 320

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

65. Шарипов Х.Т., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Борбат В.Ф., Данияров Б.Т., Ахмедова Ф.С. Смешаннолигандные комплексные соединения диалкилдитиофосфата золото(III) с производными бензимидазола// XII конф. «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». Раздел "Металлургия цветных и редких металлов". Красноярск, 10-14 сентября 2018 г. С. 1598-1603.

66. Даминова Ш.Ш., Абдусатторов Г.Т., Эсбергенова Б.З., Кадырова З.Ч. Сорбция ионов меди на носителях иммобилизованных с 2-амино-1-метилбензимидазолом//Шестая респ.конф. по аналитической химии с межд. Участием «Аналитика РБ-2018» 16-19 мая 2018 г. Минск. –С. 220.

67. Хаджихмедов Ф., Эсбергенова Б.З., Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое изучение импрегнированных сорбентов на основе сополимера стирола-дивинилбензола и метиламинобензимидазола//Респ.межвузовский сборник научных трудов «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» . Ташкент, 2018г.-С. 141-142.

Автореферат “Kimyo va kimyo texnologiyasi” тахририятида тахрир қилинди.

Бичими 60x841/16. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табоғи:4,5. Адади 100. Буюртма № 10.

Баҳоси келишилган нархда.

«Тошкент кимё-технология институти» босмахонасида чоп этилган.

Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.