

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

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ

**БАЪЗИ d-МЕТАЛЛАРНИНГ ТАРКИБИДА N, P, S
БЎЛГАН ИММОБИЛЛАНГАН ЛИГАНДЛАР БИЛАН
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЛАРИ: СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01–Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2021

Фан (DSc) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Касимов Шерзод Абдузаирович Баъзи d-металларнинг таркибида N, P, S бўлган иммобилланган лигандлар билан металлокомплекслари: синтези, тузилиши ва хоссалари.....	3
Касимов Шерзод Абдузаирович Металлокомплексы некоторых d-металлов с N, P, S-содержащими иммобилизованными лигандами: синтез, структура и свойства.....	29
Kasimov Sherzod Abduzairovich Metal complexes of some d-metals with N, P, S containing immobilized ligands: synthesis, structure and properties	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	59

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

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ

**БАЪЗИ d-МЕТАЛЛАРНИНГ ТАРКИБИДА N, P, S
БЎЛГАН ИММОБИЛЛАНГАН ЛИГАНДЛАР БИЛАН
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЛАРИ: СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01–Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.3.DSc.K/113 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Термиз давлат университетида бажарилган.

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

Илмий маслаҳатчи:

Тураев Хайит Худайназарович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна
кимё фанлари доктори, профессор

Шобилотов Азаджон Ахмедович
кимё фанлари доктори, профессор

Раҳманбердиев Гаппар Раҳманбердиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Умумий ва неорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «16» XII соат 12⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871) 246-07-88; (99871) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№21 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «4» XII куни тарқатилди.

(2021 йил «4» XII даги 16 - рақамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова

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

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раисининг котиби, к.ф.д., доцент

Ш.А. Кадирова

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

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда оралик металлларнинг комплекс бирикмалари координацион бирикмалар кимёсидаги нафақат фундаментал, балки, амалий тадқиқотларнинг ҳам асосий предмети ҳисобланади. Оралик металлларнинг катта миқдордаги реакцион фаол органик лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларини саноатнинг турли тармоқларида қўллаш натижасида эса замонавий чиқиндисиз технологиялар асосидаги муҳим ишлаб чиқариш жараёнларининг кенг истиқболлари очилади. Бундай реакцион фаол органик лигандлар сифатида таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган комплекс ҳосил қилувчи лигандларни турли матрицаларга ковалент ва ноковалент иммобиллаш асосида танловчан сорбентлар олиш муҳим аҳамиятга эга.

Дунё миқёсида танловчан, самарали комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар олишда таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни органик полимер ва минерал матрицаларга иммобиллашга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада лигандларни иммобиллаш асосида янги хелат ҳосил қилувчи сорбентлар олиш, улар ёрдамида оралик металлларни эритмалардан комплекс ҳосил қилувчи сорбцион усуллар ёрдамида ажратиш, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш, сорбентларни эритмалардан комплекс ҳосил қилиш жараёни орқали металлларни ажратиб олишда қўллаш, металлларнинг иммобилланган лигандлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилиш имкониятларини тизимли тадқиқ қилиш, олинган моддаларнинг эритмалардаги барқарорлигини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда кимё саноати маҳсулотларини ишлаб чиқаришга, хусусан, рангли ва нодир металлларни эритмалар таркибидан танлаб ажратиб олишда ҳамда оқава сувларни оғир металллардан тозалаш учун қўлланиладиган сорбентларни олиш бўйича маълум илмий ва амалий натижаларга эришилган. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга эришилган, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган, металл ионларига нисбатан танловчан сорбентлар олинган. Шу боис ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий маҳсулотлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»¹га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, органик лигандларни иммобиллаш асосида танловчан сорбентлар олиш ва улар ёрдамида d-металлар сорбциясида ҳосил бўладиган комплекс бирикмаларни тадқиқ этиш муҳим аҳамият касб этади.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари ижросини таъминлашда 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 ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Баъзи d-металларнинг таркибида N, P, S бўлган иммобилланган лигандлар билан металлокомплекслари синтези, уларнинг таркиби, тузилишини аниқлаш, иммобилланган лигандлар асосидаги сорбцион системалар олиш, шунингдек, ушбу сорбцион системаларнинг реал объектларда турли металл ионларини сорбциялашда қўлланилиши бўйича дунёнинг етакчи илмий марказларида илмий-тадқиқотлар амалга оширилмоқда, жумладан: Department of Chemistry & Biochemistry, University of WI-Milwaukee (АҚШ), Masaryk Institute and Archives of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Чехия), A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute (Украина), School of Chemical Engineering, The University of Adelaide (Австралия), Veer Narmad South Gujarat University (Ҳиндистон), Gaziantep University (Туркия), РФА В.И. Вернадский номидаги геохимё ва аналитик кимё институти, Россиянинг биринчи президенти Б.Н. Ельцин номидаги Урал федерал университети (Россия), А.Б.Бектуров номидаги кимё институти (Қозоғистон), Ўзбекистон Миллий университети, ЎзР ФА умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти (Ўзбекистон).

Таркибида N, P, S бўлган лигандларни турли органик ва полимер матрицаларга ковалент ҳамда ноковалент иммобиллаш, улар асосида олинган сорбентларнинг хоссаларини аниқлаш ҳамда реал объектларда қўллаш бўйича ўтказилган тадқиқотлар давомида қуйидаги бир қатор натижалар олинган, жумладан, формальдегид-катехол асосидаги матрицага салицил кислота, 8-оксихинолин каби лигандларни иммобиллаш асосида олинган сорбентларда Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) ионлари сорбцияси ўрганилган (Veer Narmad South Gujarat University, Ҳиндистон), модификацияланган полиакрилонитрил асосида сорбентлар олинган ва улар ёрдамида нодир

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

металлар сорбцияси бўйича тадқиқотлар ўтказилган (Gaziantep University, Туркия), N-арил-3-аминопропион функционал гуруҳли хелат ҳосил қилувчи сорбентлар олинган ва комплекс ҳосил қилувчи реагентларни хитозан матрицага ковалент иммобиллаш асосида олинган сорбентларнинг хоссалари тадқиқ этилган (Россиянинг биринчи президенти Б.Н. Ельцин номидаги Урал федерал университети, Россия), иммобилланган азореагентлар ёрдамида реал объектлар таркибидаги турли металл ионларини миқдорий аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик ва сорбцион-атом-абсорбцион усуллари ишлаб чиқилган (Ўзбекистон Миллий университети, Ўзбекистон).

Дунёда таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларни турли матрицаларга иммобиллаш асосида танловчан сорбентларнинг мақсадли синтези, уларнинг физик-кимёвий ва аналитик хусусиятларини ўрганиш, лигандлар таркибидаги ўринбосарларнинг табиати ва металл ионлари билан ҳосил бўлган комплекс бирикмаларнинг кислота-асосли хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш, металл-сорбент системаларининг ҳосил бўлиш жараёнини моделлаш ёрдамида металл ионларини мураккаб эритмалардан танловчан ажратиш имконини берувчи сорбцион системаларни ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар ўтказилмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Республикамизда полимер матрицага комплекс ҳосил қилувчи лигандларни ковалент ва ноковалент иммобиллаш асосида сорбентлар синтези ҳамда уларнинг тадқиқоти билан У.Н.Мусаев, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев, М.Г.Мухамедиев, З.А.Сманова, Ш.Ш.Даминова, Д.А.Гафурова, Н.Т.Каттаев, Д.Ж.Бекчанов каби олимлар шуғулланганлар. Улар томонидан комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг оралиқ металллар анализидида қўлланилиши, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларининг тузилиши ва хоссалари таҳлил қилинган.

Хорижда таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни полимер матрицаларга иммобиллаш, иммобилланган лигандлар асосидаги сорбцион системалар синтези ва уларнинг оралиқ металллар сорбциясида қўлланилишига доир тадқиқотлар олиб борилган бўлиб, E.Horwitz, M.Dietz, J.J.Surman, A.Y.Lyapunov, D.K.Singh, Wang Jinnan, A.Wołowicz, S.Tong комплекс ҳосил қилувчи аналитик реагентларни турли матрицаларга иммобиллаш, M.H. Morcali, R.P. Kusy, M. Murakami, D.Mendil, P.P.Coetzee табиий объектлардан металлларни иммобилланган лигандлар ёрдамида сорбцион ажратиш усуллари ва сорбцияда ҳосил бўлган комплекс бирикмалар таркибини ўрганганлар.

МДХ нинг бир қатор олимлари комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар синтези, улар ёрдамида металллар сорбциясини ўрганишга доир бир қатор ишларни бажаришган. Россия ФА В.И.Вернадский номидаги геокимё ва аналитик кимё институти олимлари Н.Г. Полянский, Г.В.Мясоедова, Урал федерал университети олими Л.К. Неудачина, Тюмен давлат архитектура-қурилиш университети профессори Л.А. Пимнева, Россия ФА А.Н. Несмеянов номидаги элементоорганик бирикмалар институти профессори А.В. Даванков иммобилланган лигандларни тадқиқ

қилишнинг термик усулларини, Россия ФА агрофизика илмий-тадқиқот институти профессори Ю.А. Кокотов ион алмашилиш жараёнлари мувозанатини, Курск экологик ҳавфсизлик институти олимлари Н.Н.Басаргин, Д.В. Салихов, О.В. Кичигин хелатли иммобилланган лигандларнинг кислота-асосли, комплекс ҳосил қилиш хоссаларини, Омск давлат университети профессори В.Ф. Борбат иммобилланган лигандлар асосидаги сорбентларнинг кинетик хоссаларини, Қозоғистон ФА А.Б.Бектуров номидаги кимё институти профессори, академик Е.Е. Ергожин ва унинг раҳбарлигидаги олимлар таркибида азот, кислород бўлган эпоксид смолалар асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида мураккаб таркибли эритмалардан оралик металлларни танловчан ажратиш усулларини ўрганишга доир тадқиқотлар олиб бормоқдалар.

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

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-28 «Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металллар билан координацион бирикмалари» (2012-2016 йй.) ва ОТ-Ф7-34-сонли «Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d- металлларни ажратишнинг назарий асослари» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида N, P, S бўлган лигандларни полимер матрицага ковалент ва ноковалент иммобиллаш, уларнинг баъзи d-металллар билан металлокомплексларини синтез қилиш, тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни органик полимер ва минерал матрицага иммобиллаш;

лигандларни органик полимер ва минерал матрицага иммобиллашнинг оптимал шароитини аниқлаш

иммобилланган лигандларнинг реакцион қобилиятларини квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

иммобилланган лигандларнинг кислота-асосли хоссаларини аниқлаш;

иммобилланган лигандларнинг Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларига нисбатан сорбцион хоссаларини аниқлаш;

сорбция натижасида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва сувли эритмалардаги барқарорлигини аниқлаш;

иммобилланган лигандларнинг Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан олинган комплекс бирикмаларининг сувли эритмаларда лиганд алмашилиш реакцияларига ҳарорат, рН, реагент концентрациясининг таъсирини аниқлаш;

таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни органик полимер ва минерал матрицага иммобиллаш асосида олинган сорбентларнинг қўлланилиши.

Тадқиқотнинг объекти сифатида гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, дифенилтиокарбазон, рух диэтилдитиокарбамат, натрий глицинатни карбамид формальдегид смола, эпоксид смола, полистирол, силикагел матрицаларга иммобиллаш асосида олинган сорбентлар ва Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг иммобилланган лигандлар билан координацион бирикмалари танланган.

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

Тадқиқотнинг усуллари: ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик таҳлил, дифференциал сканерловчи калориметрия, сканерловчи электрон микроскопия (элемент таҳлили), кукунли рентген дифрактометрияси, потенциометрия, спектрофотометрия, комплексонометрия, квант-кимёвий ҳисоблаш.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандлар – гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, рух диэтилдитиокарбамат, дифенилтиокарбазон, натрий глицинатни карбамид формальдегид ва полиэфир матрицаларга ковалент иммобиллаш натижасида 10 та комплекс ҳосил қилувчи сорбцион системалар олинган;

калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, рух диэтилдитиокарбамат, дифенилтиокарбазон, натрий глицинатни полистирол ва силикагел матрицаларга ноковалент иммобиллаш натижасида 8 та комплекс ҳосил қилувчи сорбцион системалар олинган;

ионоген ва ноионоген табиатли матрицаларга иммобилланган таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандлар асосидаги сорбентларда Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг сорбция жараёнида ҳосил бўладиган металлокомплексларининг таркиби ва тузилиши замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида аниқланган;

иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентлар мономер звеносининг электрон тузилиши квант-кимёвий усулларда ҳисобланган, уларнинг геометрик параметрлари, энергетик тавсифлари ҳамда заряд текшируви асосида координацион боғнинг энг катта локалланиш марказлари аниқланган;

иммобилланган лигандларнинг эритманинг мақбул муҳит кўрсаткичида сорбент-сувли эритма гетероген системасида баъзи d-металлари билан комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийликлари ҳисобланган ва бир хил лигандлар билан олинган комплекс бирикмалар барқарорлигининг ортиб бориши Ирвинг-Вильямс қаторига мос келиши аниқланган;

иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентларнинг Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларига нисбатан статик алмашилиш сиғимлари аниқланган ва сорбцияланиш қатори тузилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандлар – гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, рух диэтилдитиокарбамат, дифенилтиокарбазон ва натрий глицинатни карбамид формальдегид, полиэфир матрицаларга ковалент иммобиллаш натижасида 10 та ва полистирол, силикагел матрицаларга ноковалент иммобиллаш натижасида 8 та янги комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар олинган;

лигандларни матрицаларга иммобиллаш жараёнига ҳарорат, дастлабки моддалар нисбати, реакция давомийлигининг таъсири аниқланган ва сорбентлар олиш учун мақбул шароитлар кўрсатиб берилган;

иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентларнинг Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларига нисбатан статик ва динамик алмашилиш сиғимлари индивидуал ҳамда аралаш эритмалардан аниқланган;

олинган сорбентларнинг полиэлектролит сифатида диссоциацияланиш доимийликлари ҳисобланган, сорбция жараёнида ҳосил бўлган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, сувли эритмалардаги концентрацион барқарорлик доимийликлари аниқланган.

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

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти комплекс ҳосил қилувчи лигандларни органик полимер ва минерал матрицаларга иммобиллаш натижасида янги сорбцион системалар олиш, ушбу системаларда Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг иммобилланган лигандлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилишининг мақбул шароитлари, сорбция жараёнида ҳосил бўладиган металлохелатларнинг тузилиши аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сорбцион қобилияти юқори бўлган синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбцион системалар республикамиз гидрометаллургия корхоналари чиқинди эритмалари таркибидаги жуда кам

миқдордаги нодир ва рангли металлларни ажратиб олиш ҳамда саноат оқава сувларини тозалашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни полимер матрицаларга иммобиллаш ва улар асосидаги сорбентларнинг қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар асосида сорбент олиш усули учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№ IAP 05534-сон патенти, 28 февраль 2018 йил). Натижада маҳаллий хомашёлардан комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар асосида сорбентлар олиш усулини яратиш имконини берган;

таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентлар эритмалардан Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) металл ионларини сорбцион концентрлашда “Олмалик КМК” АЖ корхонасида қўлланилган (“Олмалик КМК” АЖ корхонасининг 2021 йил 27 августдаги АА-007164-сон маълумотномаси). Натижада, кўп компонентли эритмалардан қимматбаҳо металлларни ажратиш имконини берган.

иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентлар саноат оқава сувларини тозалашда “Олмалик КМК” АЖ корхонасида амалиётга жорий этилган. (“Олмалик КМК” АЖ корхонасининг 2021 йил 27 августдаги АА-007164-сон маълумотномаси). Натижада, оқава сувларни оғир металллардан рухсат этилган концентрациясининг ўндан бир улушигача самарали тозалашга имкон берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 26 та, жумладан, 10 та халқаро ва 16 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 45 та илмий ишлар, жумладан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори (DSc) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола республика ва 6 та мақола хорижий журналларда нашр этилган, 1 та Ўзбекистон Республикаси патенти олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 167 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари

бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ковалент, ноковалент иммобилланган лигандлар, уларнинг комплекс бирикмалари ва аҳамияти**» деб номланган биринчи боби асосан лигандларни органик полимер ва минерал матрицага ковалент ҳамда ноковалент иммобиллаш усуллари, иммобилланган лигандлар асосидаги сорбентлар, уларнинг ўзига хослиги ва комплекс бирикмаларининг тузилишини қиёсий таҳлил қилишга бағишланган ва эритмалардан рангли ҳамда нодир металллар ионларини комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентлар ёрдамида сорбциялаш, шунингдек, сорбция жараёнида ҳосил бўладиган координацион бирикмалар тадқиқотига доир адабиётлар шарҳи келтирилган. Адабиётлардаги маълумотларни танқидий таҳлил қилиш асосида диссертациянинг мақсади ва вазифалари аниқланган.

Диссертациянинг «**Таркибида N, P, S бўлган лигандларни полимер матрицага ковалент ва ноковалент иммобиллаш усуллари, уларнинг тадқиқоти**» деб номланган иккинчи бобида таркибида азот ва фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни *in situ* усулида карбамид формальдегид, полиэфир матрицаларга ковалент ҳамда полистирол, силикагель матрицаларга *ex situ* усулида ноковалент иммобиллаш ва уларнинг кислота-асосли ионланиш доимийликларини аниқлаш усуллари, иммобилланган лигандлар асосидаги сорбентларда Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионлари сорбцияси жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг эритмадаги барқарорлик доимийликларини ҳамда лиганд – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақтини аниқлаш усуллари келтирилган.

Диссертациянинг «**Иммобилланган лигандлар ва уларнинг баъзи d-металлар ионлари билан координацион бирикмаларининг таркиби ҳамда тузилиши**» деб номланган учинчи боби олинган натижалар таҳлилига бағишланган. Бу бобда комплекс ҳосил қилувчи лигандларни матрицаларга иммобиллашда турли омиллар таъсири, олинган сорбентлар билан Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини элемент таҳлили, ИҚ-спектроскопия, дифференциал сканерловчи калориметрия, рентген фазовий дифрактометрия, сканерловчи электрон микроскопик, потенциометрик таҳлил каби усуллар ёрдамида аниқлаш натижалари келтирилган.

Таркибида азот ва фосфор, олтингугурт бўлган лигандларни карбамид формальдегид, полиэфир матрицаларга ковалент ҳамда полистирол, силикагел матрицаларга ноковалент иммобиллаш, уларнинг таркиби ва физик-кимёвий хоссалари, эксплуатацион тавсифларининг тадқиқоти, шунингдек, кимё саноати корхоналарининг металл ионларини тутган чиқинди сувларини тозалаш учун амалда фойдаланиладиган аниқ объектларни излаб топиш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Шунга кўра, гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат, дифенилтиокарбазон, рух диэтилдитиокарбамат, натрий глицинатни *in situ* усулида карбамид формальдегид матрицага

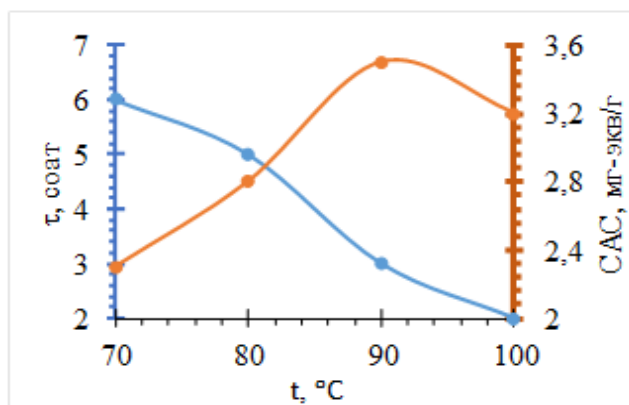
моддаларнинг 1:2,5:1 мол нисбатларида 90°C ҳароратда иммобиллаш натижасида қуйидаги сорбентлар олинди (1-жадвал).

1-жадвал.

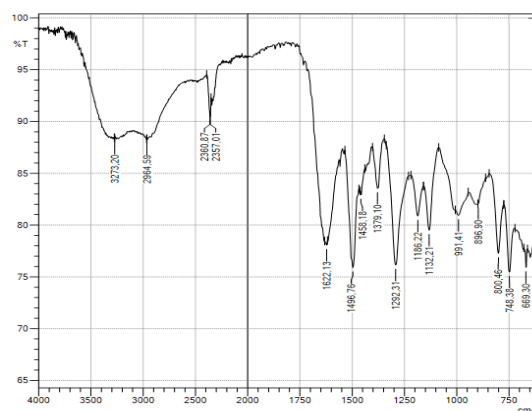
Лигандларни карбамид формальдегид матрицага иммобиллаш натижасида олинган сорбентлар

№	Лиганд	Иммобиллаш усули ва механизми	Олинган сорбент	Иммобилланган лиганд	Сочма оғирлиги, г/л	Тўла алмаши-ниш сиғими, мг-экв/г
1	Гидразин гидрат	Ковалент, in situ	КФГГ	L ¹	610	4,4
2	Фосфат кислота	Ковалент, in situ	КФФК	L ²	680	4,7
3	Калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат	Ковалент, in situ	МФСФ	L ³	570	5,6
4	Дифенилтиокарбазон	Ковалент, ex situ	КФДТ	L ⁴	650	5,2
5	Рух диэтилдитиокарбамат	Ковалент, ex situ	КФ-ДЭДТК	L ⁵	635	4,3
6	Натрий глицинат	Ковалент, ex situ	КФГ	L ⁶	650	4,8

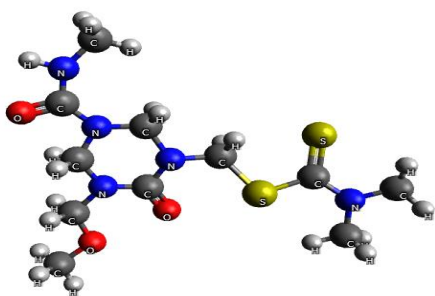
Рух диэтилдитиокарбаматни карбамид формальдегид матрицага иммобиллаш. Олинган сорбент хоссаларига синтез шароити ҳароратининг таъсирини ўрганиш натижалари 1-расмда келтирилган бўлиб, иммобиллаш реакциясининг оптимал ҳарорати учун 90°C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 3 соатни ташкил этади. Олинган сорбентнинг 0,1 N HCl эритмаси бўйича статик алмашиниш сиғими 3,5 мг-экв/г га етади.



1-расм. Рух диэтилдитиокарбаматни карбамид формальдегид матрицага иммобиллаш ва олинган сорбент статик алмашиниш сиғимининг ҳароратга боғлиқлиги.

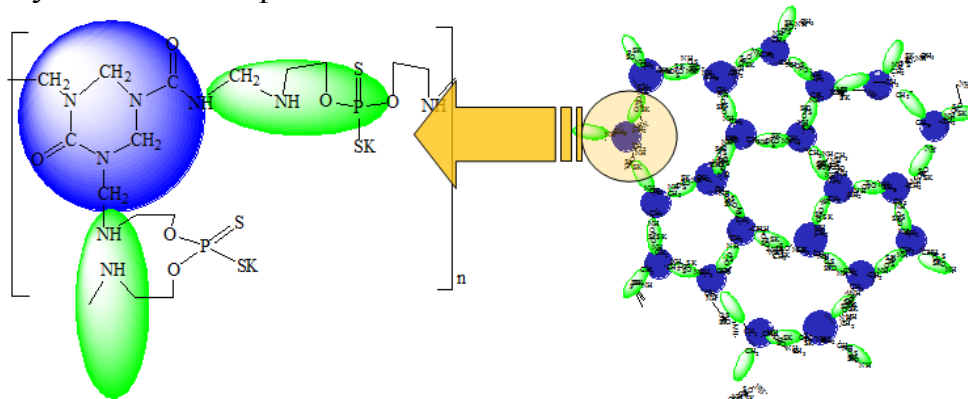


2-расм. Рух диэтилдитиокарбаматни карбамид формальдегид матрицага ковалент иммобиллаш асосида олинган сорбентнинг ИҚ спектри.



3-расм. Рух диэтилдитиокарбаматни карбамид формальдегид матрицага иммобиллаш асосида олинган сорбент фрагментининг шар-стерженли модели

расм.). Иммобиллаш маҳсулоти ИҚ-спектрал анализ натижалари асосида 3-расмдаги тузилиш таклиф этилди.

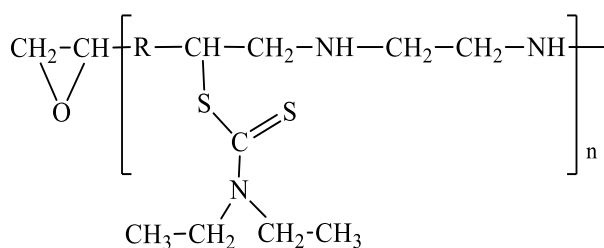


4-расм. Карбамид формальдегид матрицага ковалент иммобилланган калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат.

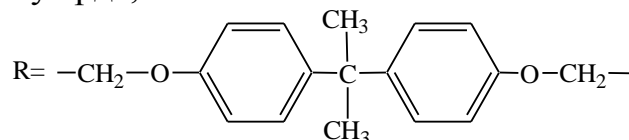
4-расмда карбамид формальдегид матрицага ковалент иммобилланган калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат асосида олинган сорбент тузилиши келтирилган. Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфатни карбамид формальдегид матрицага *in situ* усулида ковалент иммобиллаш реакцияси асосидаги комплекс ҳосил қилувчи сорбент L^3 синтез жараёнининг оптимал шароитни аниқлаш учун иммобиллаш жараёнига дастлабки компонентлар нисбати, ҳарорат ва реакция давомийлиги каби омиллар таъсири ўрганилди. Иммобиллаш реакциясининг оптимал ҳарорати учун 90°C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 2,1 соатни ташкил этади. Олинган сорбентнинг тўлиқ алмашилиш сиғими 5,6 мг-экв/г.

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат, дифенилтиокарбазон, рух диэтилдитиокарбамат, натрий глицинатни *ex situ* усулида карбамид полиэфир матрицага ковалент иммобиллаш натижасида олинган сорбентлар 2-жадвалда келтирилган.

Рух диэтилдитиокарбаматни полиэфир матрицага иммобиллаш натижасида олинган сорбент ЭС-ДЭДТК нинг тузилиш қуйидагича келтирилди:



Бу ерда,



2-жадвал.

Лигандларни полиэфир матрицага иммобиллаш натижасида олинган сорбентлар

№	Лиганд	Иммобиллаш усули ва механизми	Олинган сорбент	Иммобилланган лиганд	Сочма оғирлиги, г/л	Тўла алмашилиш сифими, мг-экв/г
1	Калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат	Ковалент, ex situ	МФСЭ	L ⁷	620	4,5
2	Дифенилтиокарбазон	Ковалент, ex situ	ЭСДТ	L ⁸	630	4,6
3	Рух диэтилдитиокарбамат	Ковалент, ex situ	ЭС-ДЭДТК	L ⁹	620	4,1
4	Натрий глицинат	Ковалент, ex situ	ЭСГ	L ¹⁰	630	4,2

Полистирол матрицага лигандларни ноковалент иммобиллаш учун дастлаб, иккиламчи суспензион полистирол этилацетатда эритилди ва лигандлар полистирол массасига нисбатан 10 % қўшиб интенсив аралаштирилди. Ҳосил бўлган гомоген аралашмадан эритувчи буғлатиш йўли билан ажратилди. Бунда куюқ массани донадорлаш ёки юпка плёнка ҳосил қилиб, металлларни сувли эритмаларидан сорбциялашда қўллаш мумкин (3-жадвал).

3-жадвал.

Лигандларни полистирол матрицага иммобиллаш натижасида олинган сорбентлар

№	Лиганд	Иммобиллаш усули ва механизми	Олинган сорбент	Иммобилланган лиганд	Сочма оғирлиги, г/л	Тўла алмашилиш сифими, мг-экв/г
1	Калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат	Ноковалент, диффузия	ПС-КАЭДФ	L ¹¹	630	5,6
2	Дифенилтиокарбазон	Ноковалент, диффузия	ПС-ДТ	L ¹²	620	5,2
3	Рух диэтилдитиокарбамат	Ноковалент, диффузия	ПС-ДЭДТК	L ¹³	670	4,7
4	Натрий глицинат	Ноковалент, диффузия	ПС-Г	L ¹⁴	610	5,3

Силикагель матрицага лигандларни ноковалент иммобиллаш учун лигандларнинг эритмасига КСГ маркали силикагел доналари ботириб кўйилди (4-жадвал).

4-жадвал.

Лигандларни силикагель матрицага иммобиллаш натижасида олинган сорбентлар

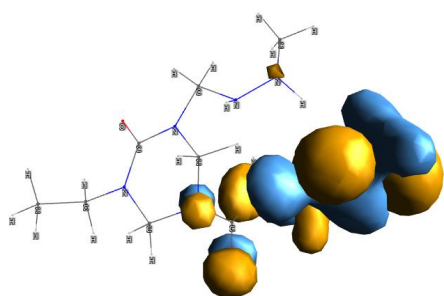
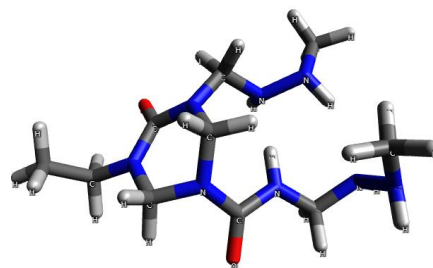
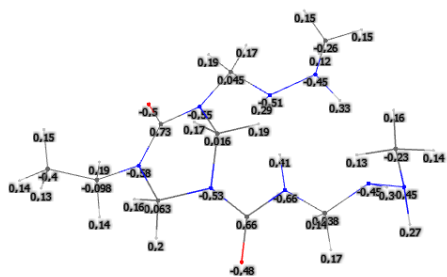
№	Лиганд	Иммобиллаш усули ва механизми	Олинган сорбент	Иммобилланган лиганд	Сочма оғирлиги, г/л	Тўла алмашилиш сифими, мг-экв/г
1	Калий О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат	Ноковалент, адсорбция	С-КАЭДФ	L ¹⁵	680	5,3
2	Дифенилтиокарбазон	Ноковалент, адсорбция	С-ДТ	L ¹⁶	570	4,9
3	Рух диэтилдитиокарбамат	Ноковалент, адсорбция	С-ДЭДТК	L ¹⁷	650	5,4
4	Натрий глицинат	Ноковалент, адсорбция	С-Г	L ¹⁸	635	5,1

Сорбент мономер звеноси донор атомларининг рақобатдош координациялашувини квант-кимёвий таққосланиши

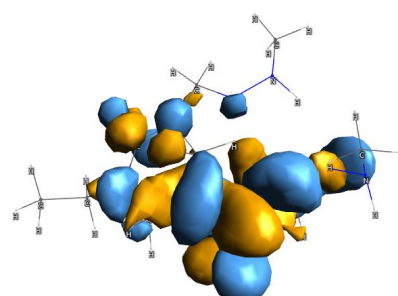
Координацион бирикмаларнинг лигандлари сифатида олинган L¹⁻¹⁰ сорбентлар мономер звенolari металл ионига координацияланадиган марказлар – азот, олтингугурт ва кислород атомлари мавжуд ва улар координация учун рақобатлаша олади. Шунинг учун лигандлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини ҳисоблаш усуллари асосида энг фаол реакцион қобилиятга эга донор марказни аниқлаш керак эди. Ўрганилаётган бирикмаларнинг геометриялари Avogadro дастур тўплами ёрдамида ҳосил қилинган, сўнгра ORCA 5.0 дастурий таъминотидан фойдаланган ҳолда Попл базис тўплами - RHF/6-31G(d, p) ёрдамида тўлиқ оптималлаштирилди. DFT (B3LYP) усулидан фойдаланиб ORCA 5.0 ҳисоб-китобларининг натижалари Малликен усули ва барча атомлардаги зарядларни ҳисоблаш учун чегаравий молекуляр орбитал (FMO) яқинлашувидан фойдаланилди ҳамда Авогадро дастури ёрдамида визуализация қилинди. Ушбу усуллар билан ҳисоблашдан олинган электрон зарядлар қийматларини таққослаш барча ҳисобланган молекулалардаги манфий заряднинг энг юқори қийматига эга бўлган донор атомлар координацияга учраши мумкин деб хулоса қилинди.

L¹ нинг LUMO даги электрон зичлиги гидразин қолдиғидаги азот атомларида тўпланган (5-расм). Бу бирикма учун LUMO ва НОМО ҳолатлар энергияси бир-бирдан катта фарқ қилади. Бундан кўриниб турибдики, L¹

кучли майдон ҳосил қилади ва Пирсоннинг “қаттиқ ва юмшоқ кислоталар ва асослар” принципига кўра қаттиқ асос бўлиб, юмшоқ кислота Ag (I) билан мустаҳкам комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Ушбу комплекс бирикмалар металл иони орбиталлида бўлиниш энергияси юқори бўлганлиги учун Хунд қоида­сига тескари бўлган электрон конфигурацияга эга паст спинли комплекс бирик­ма­лар ҳисобланади.

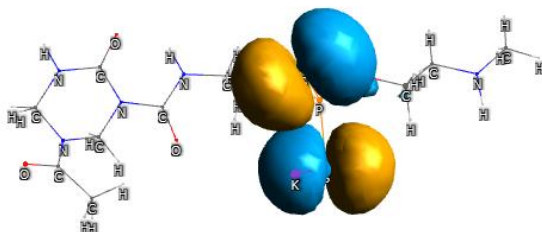
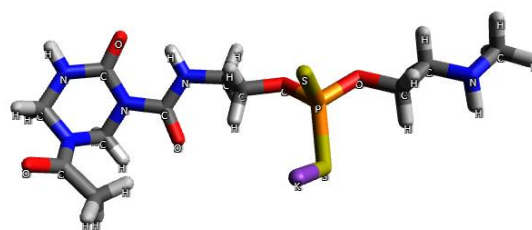
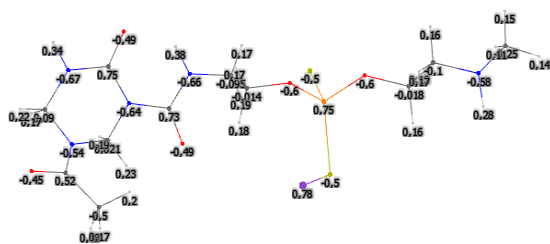


$$HOMO = -5,869 \text{ eV}$$

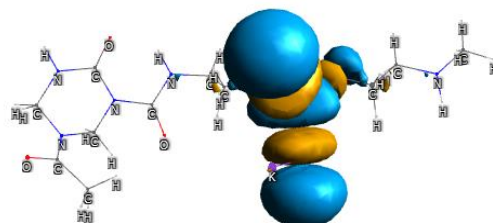


$$LUMO = 1,114 \text{ eV}$$

5-расм. L¹ да заряднинг атомларда тақсимланиши ва чегаравий орбиталларнинг локаллашуви.



$$HOMO = -5,666 \text{ eV}$$



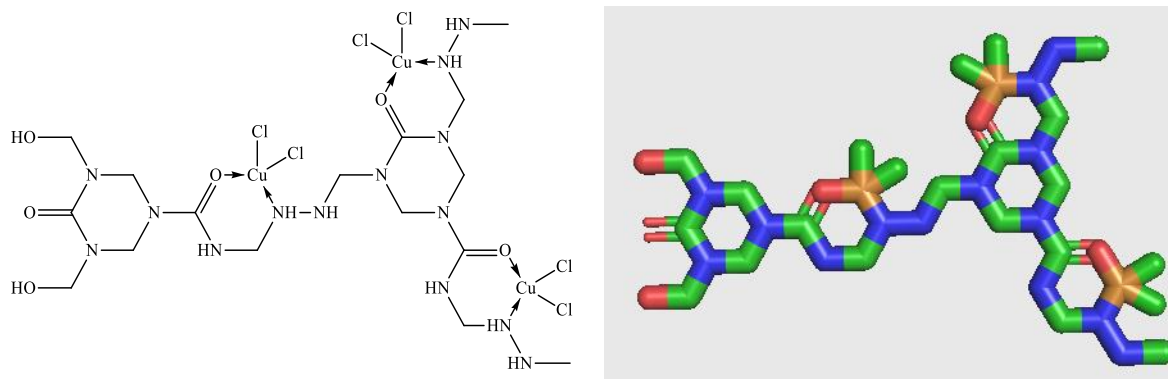
$$LUMO = -0,918 \text{ eV}$$

6-расм. L³ да заряднинг атомларда тақсимланиши ва чегаравий орбиталларнинг локаллашуви.

L^3 нинг LUMO даги электрон зичлиги дитиофосфат қолдиғидаги олтингугурт атомларида жойлашган (6-расм). Бу лиганд учун ҳам LUMO ва НОМО ҳолатлар энергияси бир-биридан катта фарқ қилади. Шунинг учун L^3 ҳам кучли майдон ҳосил қилади ва Пирсоннинг “қаттиқ ва юмшоқ кислоталар ва асослар” принципига кўра, дитиофосфат қолдиғи юмшоқ асос бўлсада, у билан этилен звеноси орқали боғланган иккиламчи аминогугуҳлар, триазин халқасидаги азот атомлари спектатор лиганд сифатида рақобатлашади. Натижада юмшоқ кислота $Ag(I)$, оралик кислоталар $Cu(II)$, $Fe(II)$, $Zn(II)$ билан дитиофосфат гуруҳи тўрт аъзоли мустаҳкам хелат халқали комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Ушбу комплекс бирикмалар металл иони орбиталлида бўлиниш энергияси юқори бўлганлиги учун паст спинли комплекс бирикмалар ҳисобланади.

$Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ag(I)$ ионларининг имобилланган лигандлар билан координацион бирикмалари

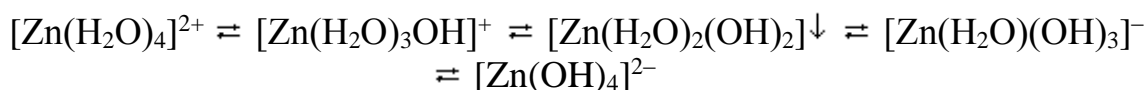
L^1 таркибидаги фаол функционал гидразогуруҳи аминогуруҳга нисбатан кучсиз асосли хоссага эга бўлиб, кучсиз ишқорий ва нейтрал муҳитда металлларга нисбатан қайтарувчилик хоссасини намоён қилади. Эритма муҳитининг $pH=3,4-3,7$ қийматида гидразогуруҳининг протонлашиши лиганднинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш натижасида маълум бўлди. Ўтказилган кимёвий ва ИҚ-спектрал анализ натижалари асосида металл ионларининг лиганд билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг тузилишини қуйидаги кўринишда келтириш мумкин (7-расм):



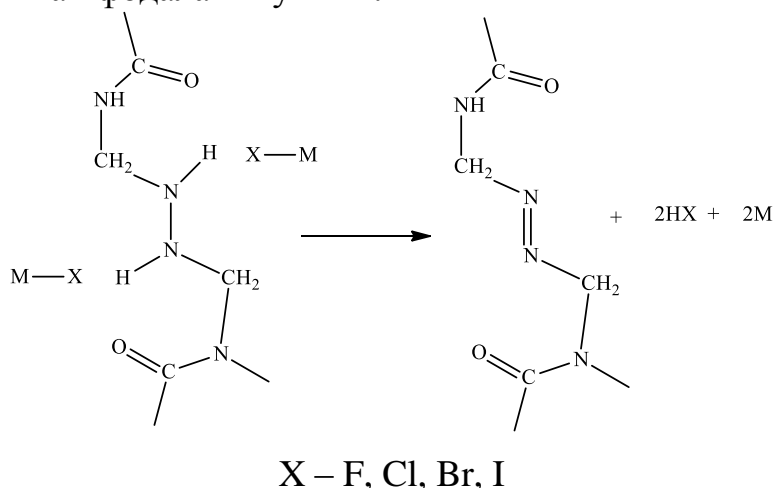
7-расм. Мис (II) ионининг L^1 билан координацион бирикмасининг тузилиши ва модели.

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

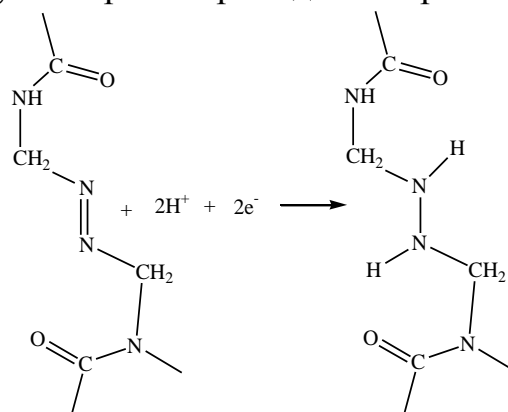
Бироқ, муҳит ишқорийлиги ортиб бориши билан бошқа металллар ионларидан фарқли равишда $Zn(II)$ ионининг сорбция даражаси ортади. Чунки, $Zn(II)$ ионининг аквакомплекслари ишқорий муҳитда қуйидаги схема бўйича гидроксокомплексларга ўтади ва ҳосил бўлган гидроксокомплекс лиганд таркибидаги аминогуруҳларга ион ассоциатлари кўринишида сорбцияланади.



Кучли ишқорий муҳитда гидразонлар кислородли бирикмаларни қайтаради. Кислотали муҳитларда эса кучли оксидловчиларни қайтариш хусусиятига эга. Масалан, кислотали муҳитда Ag (I) ионларининг сорбцияси бошқа металллар ионларига нисбатан анча юқори. Ag (I) ионлари L¹ лиганди билан координацион бирикма ҳосил қилиши билан бир вақтнинг ўзида лиганд фазасига қисман эркин кумуш металлгача қайтарилиб чўкади. Бу жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин:



Шу билан биргаликда оксидланган гидразонлар кислотали муҳитда эритмадаги кучли қайтарувчилар иштирокида яна протонлашади.



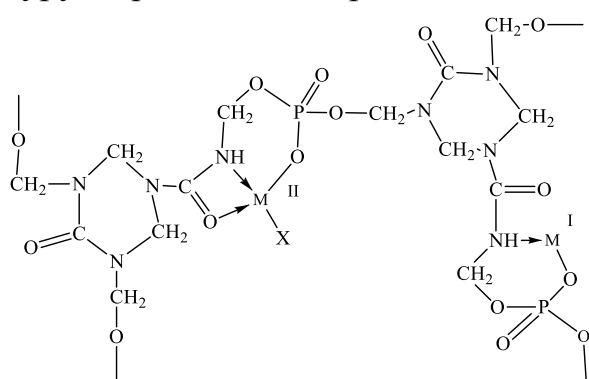
Шунга кўра, L¹ лигандининг оксидланиш-қайтарилиш хоссалари ушбу жараён иштирокида борадиган концентрлаш усулларида мазкур лиганддан фойдаланиш имконини беради.

Квант-кимёвий DFT (B3LYP) усулидан фойдаланиб ORCA 5.0 ҳисоб-китобларининг натижалари ёрдамида барча синтез қилинган иммобилланган лигандларнинг битта мономер звеносининг электрон тузилиши тадқиқ этилди ва полидентат полифункционал лигандлардаги координацион марказлар аниқланди. Бунда потенциал тўққиз – (L¹, L⁷), саккиз – (L²) ва ўн икки – (L³) дентатли лигандлар L¹ L³, L⁴ -бидентатли ва L²-тридентатли бўлиши кўрсатди. Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган иммобилланган лигандлар билан металлокомплекслари олинди ва уларнинг таркиби, тузилиши замонавий

физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботланди ҳамда бу координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликлари аниқланди.

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

Ag (I) ионларининг L^2 , L^3 , L^7 билан эритма муҳитининг $pH=3-4$ интервалида ҳосил қилган координацион бирикмалари уларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларига нисбатан кўпроқ барқарор бўлишини ҳисобга олиб, Ag (I) ионларини эритмадаги Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионларидан ажратиш усули ишлаб чиқилди. Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари эритма муҳитининг $pH=3,4-3,7$ қийматида L^1 нинг карбонил ва гидразо гуруҳлари билан координацияланиб олти аъзоли хелат халқа ҳосил қилади.



L^2 ; M^{II} - Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd; M^I - Ag; X - Cl, NO_3^- .

Ag (I) ионлари эса бу шароитда фақат гидразо гуруҳлар билан координацияланади. L^2 эритма муҳитининг $pH=4-6$ қийматида таркибидаги фосфогуруҳ протонларини металл ионлари билан алмашилиши, амидо ва карбонил гуруҳлар ҳисобига Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари олти аъзоли ва тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил қилиб, Ag (I) ионлари эса фосфогуруҳ протони билан алмашилиб, амидогуруҳ орқали олти аъзоли хелат халқа ҳосил қилиб координацияланиши аниқланди.

L^3 ва L^7 иммобилланган лигандларида Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари дитиогуруҳдаги олтингугурт атоми орқали координацияланади, комплекс ҳосил қилувчининг заряди металл ионларининг эритма муҳитининг $pH=4-6$ қийматида депротонлашган дитиофосфат гуруҳи билан боғ ҳосил қилиши ҳисобига компенсацияланади. Бунда тўрт аъзоли металлохелатлар ҳосил бўлади.

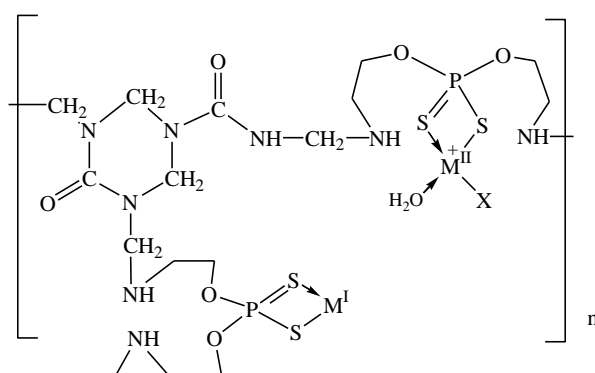
L^3 ва L^7 лигандлар таркибида дитиофосфат кислотали гуруҳи бўлиб, эритманинг $pH=4-6$ қийматида дитиофосфат гуруҳи ҳисобига Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ-спектрал усул ёрдамида исботланди (5-жадвал). Бундан кўриниб турибдики, лигандлардаги дитиофосфат гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил бўлади ва бу ҳолат квант-кимёвий ҳисоблаш натижаларига зид келмайди.

L^3 даги $\nu(NH)$ тебранишлар чизиғи 3328 см^{-1} соҳада жойлашган бўлиб, металл ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг ютилиш спектрларида қуйи частота соҳасига кучсиз силжиган. $\nu(POC)$ боғи тебраниши эса координацион бирикмаларда лиганддагига нисбатан юқори соҳага силжиган.

Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг L³ ва L⁷ билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ-спектрларидаги ютилиш частоталари, см⁻¹

Бирикмалар	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{POC})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{P=S})$	$\nu(\text{P-S-})$
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ K ₂] _n	3328	1072	975	758	661	514
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Cu] _n	3308	1074	988	793	644	501
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Zn] _n	3312	1070	985	786	647	495
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Cd] _n	3315	1071	989	772	650	501
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Ag ₂] _n	3314	1072	981	765	635	491
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ K ₂] _n	3305	1074	958	736	688	464
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Cu] _n	3311	1076	975	762	648	454
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Zn] _n	3308	1072	971	752	647	456
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Cd] _n	3294	1074	991	758	654	453
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Ag ₂] _n	3297	1073	987	766	656	455

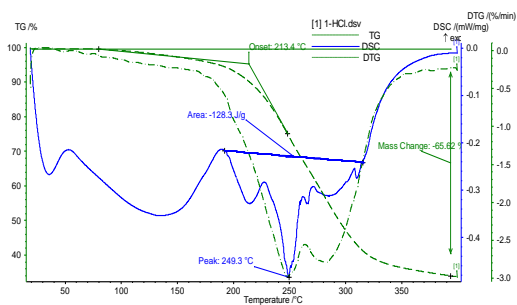
Шунингдек, $\nu(\text{P=S})$ ва $\nu(\text{P-S-})$ тебраниш частоталари ҳам нисбатан 12-33 см⁻¹ гача куйи частотали соҳага силжиган. Бундан кўришиб турибдики лиганддаги амина ва дитиофосфат гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил бўлади. Сорбция натижасида олинган координацион бирикманинг тузилиши ўтказилган тадқиқотлар асосида куйидагича тақлиф этилди.



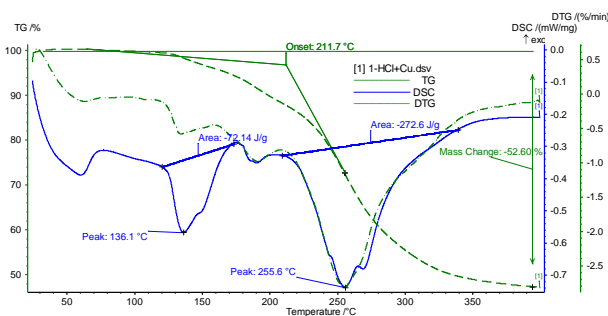
L³; M^{II}- Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), M^I-Ag (I), X- Cl⁻, NO₃⁻.

L³ нинг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390°C ҳарорат соҳасида учта эндотермик чўкки кўринади. Улардан биринчиси 140°C ҳароратда сорбентнинг суюқланишини кўрсатади. Парчаланиш 213,4°C ҳароратда бошланган. 214-360°C ҳарорат интервалида намуна массасининг камайиши 3%/мин тезликда содир бўлган ва 65,6% ни ташкил қилган. Бу жараён иккита эндотермик чўккига мос келади. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -128,31 \text{ J/g}$ (8-расм).

Cu (II) комплекслари бўшаштирувчи орбиталида 1 та кўп электрони бўлишига қарамасдан Ni (II) комплексларига нисбатан барқарорлиги юқори. Бу аномалия Ян-Теллернинг барқарорлаштирувчи таъсир эффекти сабабли келиб чиқади. Бунда Cu (II) нинг тетрагонал сиқилган экваториал текислигида жойлашган тўртта донор атомларнинг металл билан ҳосил қилган боғланиши мустаҳкамланади.



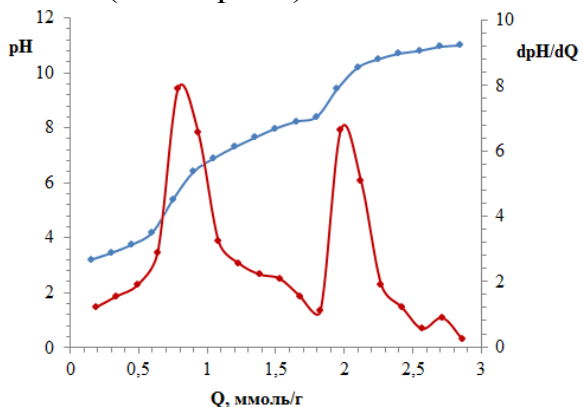
8-расм. L³ нинг ДСК-ТГ-ДТГ графиги.



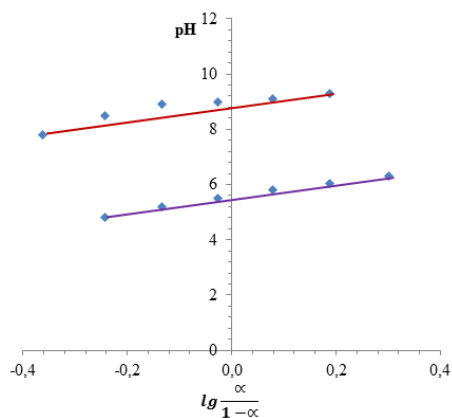
9-расм. Cu (II) ионининг L³ билан ҳосил қилган комплекс бирик-масининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги.

Cu (II) ионининг L³ билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 136,1°C ҳароратда эндотермик эффект кузатилади. Бу эндотермик эффектга мос келувчи ТГ графигидаги масса камайиши 3,8% ни ташкил қилган бўлиб, бу ҳолатни координацион сферада сув молекулаларининг борлиги билан тушунтириш мумкин. Парчланиш 211,7°C ҳароратда бошланган. 255,6°C ҳароратда намуна массасининг камайиши 2,5%/мин тезликда содир бўлган ва 52,6% ни ташкил қилган. Парчланиш энтальпияси $\Delta Q = -272,6 \text{ J/g}$ (9 -расм).

Иммобилланган лигандларнинг диссоциацияланиш доимийликларини потенциометрик титрлаш йўли билан ҳисобланган натрий иони бўйича статик алмашилиш сиғимларидан аниқланди. Олинган маълумотлар асосида Q (титрант миқдори, ммоль/г) – рН координатаси бўйича интеграл потенциометрик титрлаш эгри чизиғи ва ундаги эквивалент нуқталарни тўғри аниқлаш учун Q – $\Delta\text{pH}/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизик чизилди (10-11-расм).



10-расм. L⁷ ни NaOH эритмаси билан потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиклари.



11-расм. L⁷ нинг диссоциацияланиш доимийсини (рК_д) ҳисоблаш учун график.

Q – $\Delta\text{pH}/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизиклардан кўриниб турибдики, титрлаш эгрилари босқичли тузилишга эга бўлиб, ўрганилган лигандларнинг полифункционаллигидан далолат беради.

Эритма рН катталигининг кўшилган ишқор миқдорига боғлиқлигини акс эттирувчи титрлаш эгриси лигандларнинг сорбент сифатида максимал сиғимини аниқлашга ва фаол гуруҳларнинг рК_д қиймати тўғрисида фақат

сифат жиҳатдан хулоса қилишга имкон беради. Потенциометрик титрлашда олинган маълумотлардан гуруҳларнинг ионланиш доимийсининг (рКд) қиймати график усулда ва Гендерсон-Гассельбах тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш йўли билан аниқланди. L⁷ да дитиофосфогуруҳнинг ионланиш доимийлиги 3,35 га тенг. Мономер диалкилдитиофосфат кислоталарнинг кучли кислота бўлиб, кислота кучига матрица таъсири сезиларсиз эканлиги аниқланди. Хусусан, ишқорий ва ишқорий-ер металлари диалкилдитиофосфатларининг сувли эритмаларида муҳит водород кўрсаткичи кучли кислоталар тузлари каби рН=7 бўлиб, улар амалда гидролизланмайди.

Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал иммобилланган лигандларнинг баъзи d-металлари билан координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини аниқлаш учун потенциометрик титрлаш усулидан фойдаланилди. Ўрганилган металл ионларининг хелатли иммобилланган лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ҳисобланган барқарорлик доимийликлари б-жадвалда келтирилган. Металларнинг иммобилланган лигандлар билан комплекс ҳосил қилишининг мақбул муҳит кўрсаткичи ва концентрацион барқарорлик доимийликлари келтирилган б-жадвалдан кўриниб турибдики, металл ионларининг бир хил иммобилланган лигандлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлиги Ирвинг-Вильямс қаторига мос келади.

б-жадвал.

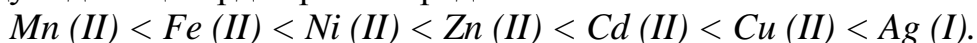
Металларнинг карбамид формальдегид матрицага иммобилланган лигандлар комплекс биркималари ҳосил бўлишининг мақбул муҳит кўрсаткичи ва уларнинг концентрацион барқарорлик доимийликлари

Иммобилланган лиганд		Металл ионлари						
		Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Cu (II)	Zn (II)	Cd (II)	Ag (I)
L ¹	рН _{опт}	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	3,4-3,7	6,2-6,5	4,5-5	3,8-4
	lgK _{барк}	4,25	4,34	3,97	5,73	5,6	5,46	4,94
L ²	рН _{опт}	4,3-5,2	4,5-4,9	5,7-6,2	3,8-4,1	6,5-6,7	4,5-5	4-4,2
	lgK _{барк}	5,62	6,93	5,08	7,13	6,21	7,5	9,4
L ³	рН _{опт}	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	4,2-4,7	6-6,5	4,2-4,5	3,3-3,5
	lgK _{барк}	7,38	7,02	6,73	10,55	8,94	8,72	11,37
L ⁴	рН _{опт}	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	4,3-4,9	6-6,5	4,5-5	3,5-4
	lgK _{барк}	6,43	6,36	5,65	7,47	7,15	9,36	7,27
L ⁵	рН _{опт}	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	2,5-3	6,5-7	4-4,5	1,5-2
	lgK _{барк}	7,06	7,84	6,36	8,82	8,56	8,28	7,52
L ⁶	рН _{опт}	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	3,5-4	6,5-7	4-4,5	3,5-4
	lgK _{барк}	4,58	4,62	4,36	5,25	5,17	5,21	4,02

Диссертациянинг «Иммобилланган лигандлар сорбцион хоссаларининг тадқиқоти» деб номланган тўртинчи боби олинган натижалар таҳлилига бағишланган. Бу бобда комплекс ҳосил қилувчи лигандларни матрицаларга иммобиллаш асосида олинган сорбентларнинг баъзи d-металлар сорбциясида қўлланилиши натижалари келтирилган.

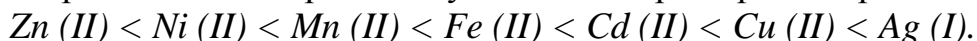
Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи иммобилланган лигандлар аосидаги сорбентларда баъзи d-металлар сорбциясига муҳит рН катталигининг таъсири ўрганилди. L¹ да металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, лиганднинг статик алмашилиш сиғими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) -1,6 (рН=4); Fe (II) – 1,85 (рН=5); Ni (II) – 2,1 (рН=5); Cu (II) – 2,5 (рН=4); Cd (II) - 2,4 (рН=5); Zn (II) - 2,1 (рН=5); Ag (I) - 2,8 (рН=2).

Эритма муҳитининг рН катталиги ортиб бориши билан, яъни рН=2 дан рН=6 гача металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Шунга кўра, ўрганилган металлар ионларининг L¹ да сорбцияланиш даражаси қуйидаги қаторда ортиб боради:

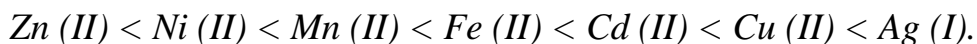


L² да металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, сорбентнинг статик алмашилиш сиғими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) -2,7 (рН=5); Fe (II) – 2,8 (рН=5); Ni (II) – 2,4 (рН=5); Cu (II) – 3,21 (рН=5); Cd (II) - 2,8 (рН=6); Zn (II) - 1,9 (рН=6); Ag (I) - 3,8 (рН=6).

Бу сорбентда эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. L² да сорбцияланиш даражаси қуйидаги қаторда ортиб боради:



L³ да металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, сорбентнинг статик алмашилиш сиғими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) -3,4 (рН=6); Fe (II) – 3,7 (рН=6); Ni (II) – 2,96 (рН=6); Hg (II) – 3,2 (рН=5), Cu (II) – 4,52 (рН=5); Cd (II) – 3,75 (рН=6); Zn (II) - 2,9 (рН=6); Ag (I) – 4,6 (рН=4). Эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. L³ да сорбцияланиш даражаси қуйидаги қаторда ортиб боради:

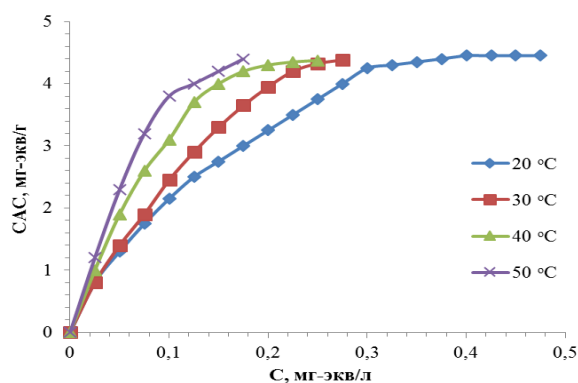


L⁷ да металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, лиганднинг статик алмашилиш сиғими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) -3,2 (рН=5); Fe (II) – 3,2 (рН=5); Ni (II) – 2,78 (рН=5); Cu (II) – 4,25 (рН=6); Cd (II) – 3,42 (рН=6); Zn (II) - 2,3 (рН=6); Ag (I) – 4,5 (рН=4). Эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Ўрганилган металлар ионларининг L⁷ да сорбцияланиш даражасининг ортиб бориши L³ даги сорбцияланиш қаторига мос келади.

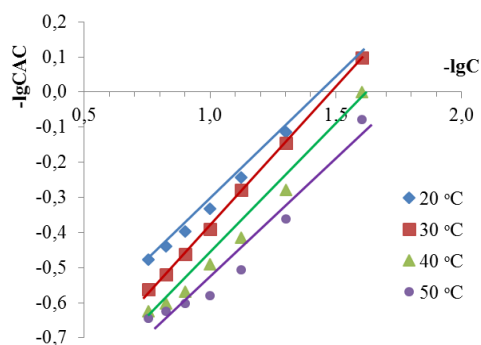
Дифенилтиокарбазонни иммобиллаш асосида олинган сорбентларда металл ионлари сорбцияси ўрганилганда L⁴, L⁸, L¹² да Zn (II) ионлари Cu (II)

дан кейин сорбцияланиши аниқланди. 0,1 N HCl эритмаси ёрдамида Cu (II) ни Zn (II) дан ажратиш мумкин. Ni (II) кучсиз кислотали муҳитда Cu (II) билан бирга сорбцияланади. Cd (II) ионлари кучсиз кислотали муҳитда Cu (II) ни ажратишда халақит бермайди. Zn (II) ионлари L^{16} да силикагель матрица фазасида $pH=6,5-7$ бўлганда нейтрал эритмада диалмашинган дитизонат ҳосил қилади. Рух дитизонат 0,01 N HCl эритмасида осон парчланади ва Zn (II) ни сорбент фазасидан осон десорбция қилиш мумкин. Cd (II) ионлари Zn (II) ионлари билан бир вақтда эритма муҳитининг кенг интервалида $pH=4-12$ да осон сорбцияланади. Cu (II) ва Ag (I) ионлари $pH=2$ да осон сорбцияланади. Бундан келиб чиқиб, Cu (II) ва Ag (I) ионларини Zn (II), Ni (II), Mn (II), Fe (II), Cd (II) ионларидан сорбцион ажратиш осонлашади.

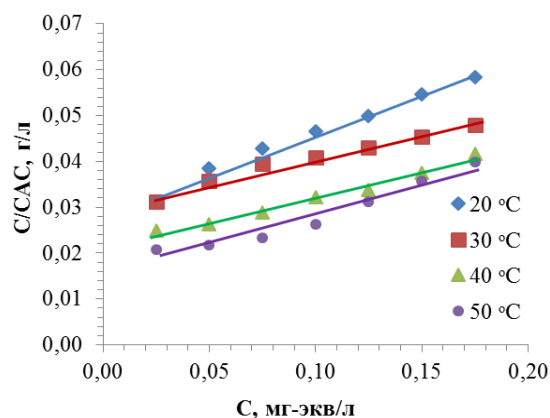
Синтез қилинган иммобилланган L^3 сорбентда сорбция изотермаси Cu (II) иони бўйича ўрганилди ва олинган натижалар 12-расмда график кўринишида келтирилди. Тажрибаларда олинган натижалар Ленгмюр ва Фрейндлих моделлари бўйича қайта ишланди.



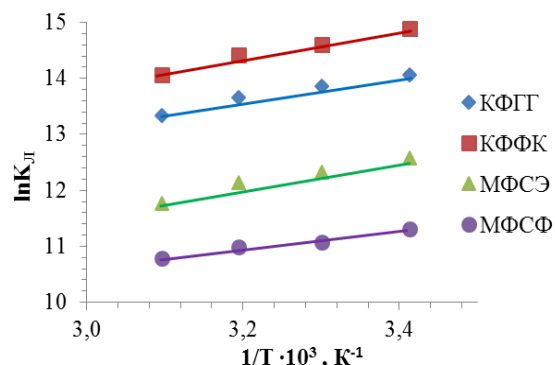
12-расм. L^3 да Cu (II) ионларининг турли ҳароратлардаги сорбция изотермалари ($m_{\text{сорб}}=25$ мг, $\tau=4$ с, $pH=6$, $V=25$ мл).



14-расм. Фрейндлих модели бўйича Cu (II) ионларининг L^3 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари.



13-расм. Ленгмюр модели бўйича Cu (II) ионларининг L^3 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари.



15-расм. Cu (II) ионининг сорбентларда сорбция мувозанат доимийсига ҳароратнинг таъсири.

13-14- расмларда келтирилган изотерма графикларидан кўришиб турибдики, берилган сорбентларда Cu (II) ионлари сорбцияси қуйи ҳароратларда Фрейндлих моделига бўйсунди. Шунга кўра, берилган лигандларда Фрейндлих модели бўйича Cu (II) ионлари сорбция изотермаларининг доимийликлари ҳисобланди. Сорбцион мувозанат доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги термодинамик параметрларни ҳисоблаш имконини беради (15-расм).

7-жадвал

Cu (II) ионининг иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентларда сорбциясининг 20 °C ҳароратдаги шартли термодинамик параметрлари

Иммобилланган лиганд	ΔH , кЖ/моль	ΔS , Ж/моль	ΔG , кЖ/моль
L ¹	-17,6	26,1	-30,8
L ²	-20,8	21,5	-31,7
L ³	-19,4	32,4	-32,1
L ⁷	-18,3	29,25	-31,9

7-жадвалдан кўришиб турибдики, Cu (II) иони иммобилланган лигандлар асосидаги сорбентларда эркин энергия ва энтальпиянинг камайиб, энтропиянинг ортиши билан ўз-ўзидан сорбцияланади. Лиганд фазасида координацион бирикма ҳосил бўлиши билан система энтропиясининг ортишини лиганд фаол функционал гуруҳларининг сольват булутларининг парчаланиши билан тушунтириш мумкин.

ХУЛОСАЛАР

1. Таркибида азот, фосфор, олтингугурт бўлган лигандлар – гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, рух диэтилдитиокарбамат, дифенилтиокарбазон, натрий глицинатни карбамид формальдегид ва полиэфир матрицаларга *in situ* усулида ковалент иммобиллаш натижасида 10 та, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, рух диэтилдитиокарбамат, дифенилтиокарбазон, натрий глицинатни полистирол ва силикагел матрицаларга *ex situ* усулида ноковалент иммобиллаш натижасида 8 та комплекс ҳосил қилувчи янги сорбцион системалар олинди;

2. Лигандлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини ҳисоблаш усуллари асосида энг фаол реакция қобилиятга эга донор марказни аниқлаш учун бирикмаларнинг геометриялари ORCA 5.0 дастурий таъминотидан фойдаланган ҳолда Попл базис тўплами - RHF/6-31G (p, d) ёрдамида тўлиқ оптималлаштирилди. DFT (B3LYP) усулида ORCA 5.0 дастурида ҳисоблашдан олинган электрон зарядлар қийматларини таққослаш асосида барча ҳисобланган молекулалардаги манфий заряднинг энг юқори қийматига эга бўлган координация марказлари аниқланди.

3. L^1 кучли майдон лиганди бўлиб, Пирсоннинг “қаттиқ ва юмшоқ кислоталар ва асослар” принципига кўра қаттиқ асос эканлиги, юмшоқ кислота $Ag(I)$ билан мустақкам комплекс бирикмалар ҳосил қилиши аниқланди. L^3 ва L^7 ҳам кучли майдон ҳосил қилувчи лигандлар бўлиб, “қаттиқ ва юмшоқ кислоталар ва асослар” принципига кўра, дитиофосфат қолдиғи юмшоқ асос бўлсада, у билан этилен звеноси орқали боғланган иккиламчи аминогутуҳлар ва триазин халқасидаги азот атомлари спектатор лиганд сифатида рақобатлашади. Натижада юмшоқ кислота $Ag(I)$, оралик кислоталар $Cu(II)$, $Fe(II)$, $Zn(II)$ билан дитиофосфат гуруҳи тўрт аъзоли мустақкам хелат халқали куйи спинли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши кўрсатилди.

4. L^1 иммобилланган лиганд асосидаги сорбентда кислотали муҳитда $Ag(I)$ ионларининг сорбцияси бошқа металл ионларига нисбатан юқори бўлиши, $Ag(I)$ ионлари L^1 лиганди билан координацион бирикма ҳосил қилиши билан бир вақтнинг ўзида лиганд фазасига қисман эркин кумуш металлгача қайтарилиб чўкиши аниқланди. L^1 иммобилланган лиганд асосидаги сорбентнинг оксидланиш-қайтарилиш хоссалари сабабли оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари иштирокида борадиган концентрлаш усулларида мазкур лиганддан фойдаланиш тавсия этилди.

5. L^1-L^{10} иммобилланган лигандларнинг эритманинг мақбул муҳит кўрсаткичида сорбент-сувли эритма гетероген системасида $Ag(I)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Cu(II)$, металл ионларининг хелатли иммобилланган лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликлари ҳисобланди ва бир хил лигандлар учун Ирвинг Вильямс қаторига мос келувчи барқарорлик қатори тақлиф этилди.

6. Иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбентларнинг металл ионларига нисбатан сорбцион сифими статик шароитда мақбул муҳит рН катталикларида аниқланди ва сорбцияланиш қатори тузилди. Дифенилтиокарбазонни иммобиллаш асосида олинган сорбентлар L^4 , L^8 , L^{12} да $Zn(II)$ ионлари $Cu(II)$ дан кейин сорбцияланиши, 0,1 N HCl эритмаси ёрдамида $Cu(II)$ ни $Zn(II)$ дан ажратиш имконияти аниқланди.

7. $Zn(II)$ ионлари L^{16} да силикагел матрица фазасида рН=6,5-7 да диалмашинган дитизонат ҳосил қилиб, бу комплекс 0,01 N HCl эритмасида осон парчаланиши ва $Zn(II)$ ни сорбент фазасидан осон десорбция қилиш имконияти кўрсатиб берилди. $Cd(II)$ ионлари $Zn(II)$ ионлари билан бир вақтда эритма муҳитининг кенг интервалида рН=4-12 да сорбцияланиши, $Cu(II)$ ва $Ag(I)$ ионлари эса рН=2 да сорбцияланиши аниқланди. Бундан келиб чиқиб, $Cu(II)$ ва $Ag(I)$ ионларини $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Cd(II)$ ионларидан сорбцион ажратиш усули тақлиф этилди.

8. $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ ионлари эритма муҳитининг рН=3,4-3,7 қийматида L^1 нинг карбонил ва гидразо гуруҳлари билан координацияланиб олти аъзоли хелат халқа ҳосил қилиши, $Ag(I)$ ионлари эса бу шароитда фақат гидразо гуруҳлар билан координацияланиши, L^2 эритма муҳитининг рН=4-6 қийматида таркибидаги фосфогуруҳ

протонларини металллар ионлари билан алмашилиши, амидо ва карбонил гуруҳлар ҳисобига Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ионлари олти аъзоли ва тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил қилиб, Ag(I) ионлари эса фосфогуруҳ протони билан алмашилиб, амидогуруҳ орқали олти аъзоли хелат халқа ҳосил қилиб координацияланиши аниқланди.

9. L^3 , L^7 , L^{11} ва L^{15} иммобилланган лигандларида Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) Ag(I) ионлари дитиогуруҳдаги олтингугурт атоми орқали координацияланиши, комплекс ҳосил қилувчининг заряди металл ионларининг эритма муҳитининг $pH=4-6$ қийматида депротонлашган дитиофосфат гуруҳи билан боғ ҳосил қилиши ҳисобига компенсацияланиши аниқланди. L^4 , L^8 , L^{12} ва L^{16} иммобилланган лигандлари металл ионлари билан олтингугурт ва гидразорухдаги протонлашган азот атоми иштирокида беш аъзоли, L^6 , L^{10} , L^{14} ва L^{18} иммобилланган лигандлари металл ионлари билан карбоксил гуруҳ ва аминогуруҳ иштирокида беш аъзоли, шунингдек, L^5 , L^9 , L^{13} ва L^{17} иммобилланган лигандлари металл ионлари билан олтингугурт атоми ва триазин халқанинг учламчи азот атоми орқали олти аъзоли хелат халқа ҳосил қилиб координацияланиши ўтказилган квант-кимёвий ҳамда физик-кимёвий таҳлил натижалари асосида тақлиф этилди.

10. Иммобилланган L^3 ва L^7 лигандлар асосидаги сорбентларда сорбция изотермаси ва кинетикаси Cu (II) ионлари мисолида тадқиқ этилганда қуйи ҳароратларда Фрейндлих моделига бўйсунуши аниқланди. Шунга кўра, берилган лигандларда Фрейндлих модели бўйича Cu (II) ионлари сорбция изотермаларининг доимийликлари ҳисобланди. Cu (II) иони келтирилган сорбентларда эркин энергия ва энтальпиянинг камайиб, энтропиянинг ортиши билан ўз-ўзидан сорбцияланиши, лиганд фазасида координацион бирикма ҳосил бўлиши билан система энтропиясининг ортишини лиганд фаол функционал гуруҳларининг сольват булутларининг парчаланиши билан асосланди.

11. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида, олинган иммобилланган лигандлар асосида олинган сорбцион системалар “Олмалиқ КМК” АЖ корхонасида оқова сувларни оғир металллар ионларидан тозалашда ва нодир металлларни рангли металллардан ажратиш учун қўллашга тавсия этилди.

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

ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАСИМОВ ШЕРЗОД АБДУЗАИРОВИЧ

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ
С N, P, S-СОДЕРЖАЩИМИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА НАУК (DSc)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора наука (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.3.DSc.K/113.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyo.nuuz.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный консультант

Тураев Хайит Худайназарович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кадилова Шахноза Абдухалиловна
доктор химических наук, профессор

Шобилолов Азаджон Ахмедович
доктор химических наук, профессор

Рахманбердиев Гаппар Рахманбердиевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «16» XII 2021 г. в 12⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, НУУз, Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24, факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 21, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ул. Университетская 4, НУУз, Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24, факс: (+99871) 246-02-24)

Автореферат диссертации разослан «4» XII 2021 г.

(реестр протокол рассылки № 16 от «4» XII 2021 г.)


З.А. Сманова
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор
Д.А. Гафурова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н., доцент
Ш.А. Кадилова
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению ученых
степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире комплексы переходных металлов являются главным предметом как фундаментальных, так и прикладных исследований в области координационной химии. Наличие координационных соединений переходных металлов с огромным количеством органических лигандов открывает широкие перспективы целого ряда промышленно важных процессов, на которых базируется современная безотходная технология. В качестве таких реакционно-активных органических лигандов целесообразно получить селективные сорбенты на основе ковалентной и нековалентной иммобилизации азот-, фосфор-, серосодержащих комплексообразующих лигандов в различных матрицах.

Во всем мире проводятся исследования направленные по иммобилизации азот, фосфор и серосодержащих лигандов на органической полимерной и минеральной матрице при получении селективных, эффективных комплексообразующих сорбентов. В связи с этим, особое внимание уделяется получению новых хелатообразующих сорбентов на основе иммобилизации лигандов, использованию их для отделения переходных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами, определению состава, структуры, физико-химических свойств образующихся координационных соединений при сорбции, применению сорбентов при извлечении металлов из растворов путем комплексообразования, систематическому исследованию способности металлов образовывать координационные соединения с иммобилизованными лигандами, определению устойчивости полученных веществ в растворах.

В Республике достигнуты определенные научные и практические результаты по производству товаров химической промышленности, в частности, получение сорбентов, применяемых для селективного извлечения цветных и благородных металлов из растворов и очистки сточных вод от тяжелых металлов. На основе программных мероприятий, предпринятых в этом направлении, в частности, на основе новых подходов, получены селективные сорбенты для ионов металлов. Поэтому принимаются масштабные меры по обеспечению внутреннего рынка импортозамещающими местными сорбентами. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «освоение производства принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечивающих конкурентоспособность национальных товаров на внутреннем и внешнем рынках»¹. В связи с этим важно получение селективных сорбентов на основе иммобилизованных органических лигандов и с их помощью исследование комплексных соединений, образующихся при сорбции d-металлов.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан за № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации³. Научные исследования по синтезу металлокомплексов некоторых d-металлов с иммобилизованными N-, P-, S-содержащими лигандами, определение их состава, строения, получение сорбционных систем на основе иммобилизованных лигандов, а также применение этих сорбционных систем при сорбции различных ионов металлов в реальных объектах осуществляются в ведущих научных центрах мира, в том числе: Department of Chemistry & Biochemistry, University of WI-Milwaukee (США), Masaryk Institute and Archives of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Чехия), A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute (Украина), School of Chemical Engineering, The University of Adelaide (Австралия), Veer Narmad South Gujarat University (Индия), Gaziantep University (Турция), Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН РФ, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (Россия), Институт химии им. А.Б.Бектурова (Казахстан), Национальный университет Узбекистана, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии (Узбекистан).

В результате исследований по ковалентной и нековалентной иммобилизации N-, P-, S-содержащих лигандов на различных органических и полимерных матрицах, определения свойств сорбентов на их основе и их применения в реальных объектах, получен ряд следующих научных результатов, в том числе, изучена сорбция ионов Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) на сорбентах на основе иммобилизации лигандов, таких как салициловая кислота, 8-оксихинолин, в матрице на основе формальдегид-катехина (Veer Narmad South Gujarat University, Индия), получены сорбенты на основе модифицированного полиакрилонитрила, которые использовались для проведения исследований по сорбции редких металлов (Gaziantep University,

³Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

Турция), получены хелатообразующие сорбенты с функциональной группой N-арил-3-аминопропиона и изучены свойства сорбентов на основе ковалентной иммобилизации комплексообразующих реагентов в хитозановой матрице (Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н.Ельцина, Россия), разработаны сорбционно-спектрофотометрические и сорбционно-атомно-абсорбционные методы количественного определения различных ионов металлов в реальных объектах с использованием иммобилизованных азореагентов (Национальный университет Узбекистана, Узбекистан).

В мире проводятся исследования по целенаправленному синтезу селективных сорбентов на основе иммобилизации азот, фосфор, серосодержащих комплексообразующих соединений в различных матрицах, изучению их физико-химических и аналитических свойств, для определения взаимосвязи между природой заместителей в лигандах и кислотно-основными свойствами образующих комплексных соединений с ионами металлов, разработке сорбционных систем, позволяющих селективное извлечение ионов металлов из сложных растворов, с помощью моделирования процесса при образовании системы металл-сорбент.

Степень изученности проблемы. В Республике синтезом и исследованием сорбентов на основе ковалентной и нековалентной иммобилизации комплексообразующих лигандов в полимерной матрице занимались ученые, такие как У.Н.Мусаев, М.А.Аскарлов, А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев, М.Г.Мухамедиев, З.А.Сманова, Ш.Ш.Даминова, Д.А.Гафурова, Н.Т.Каттаев, Д.Ж.Бекчанов. С их стороны проанализировано применение комплексообразующих сорбентов в анализе переходных металлов, изучены строение и свойства координационных соединений, образовавшихся в процессе сорбции.

За рубежом проводятся исследования по иммобилизации азот, фосфор, серосодержащих лигандов на полимерной матрице, синтез сорбционных систем на основе иммобилизованных лигандов и их применение при сорбции переходных металлов, в том числе - E.Horwitz, M.Dietz, J.J.Surman, A.Y.Lyapunov D.K.Singh, Wang Jinnan, A.Wołowicz, S.Tong исследовали иммобилизацию различных комплексообразующих аналитических реагентов в различных матрицах, M.H. Morcali, R.P. Kusy, M. Murakami, D. Mendil, P.P. Coetzee изучали методы сорбционного разделения металлов с иммобилизованными лигандами из природных объектов и состав комплексных соединений образовавшихся в сорбции.

Ряд ученых СНГ выполняли исследования по синтезу комплексообразующих иммобилизованных лигандов и изучению сорбции металлов с их помощью. Ученые института геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского АН России Н.Г.Полянский, Г.В.Мясоедова, ученый профессор Уральского федерального университета Л.К.Неудачина, профессор Тюменского государственного архитектурно-строительного университета Л.А.Пимнева, профессор института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова АН России А.В.Даванков изучали

методы термического исследования иммобилизованных лигандов, профессор научно-исследовательского института агрофизики АН России Ю.А. Кокотов изучал равновесие ионообменных процессов, ученые института экологической безопасности Курска Н.Н. Басаргин, Д.В.Салихов, О.В.Кичигин работали над кислотно-основными и комплексообразующими свойствами хелатных иммобилизованных лигандов, профессор Омского государственного университета В.Ф.Борбат изучал кинетические свойства сорбентов на основе иммобилизованных лигандов, профессор химического института имени А.Б.Бектурова АН Казахстана, академик Е.Е. Ергожин и учёные под его руководством проводят исследования по синтезу комплексообразующих ионитов на основе азот-, кислородсодержащих эпоксидных смол и разработке сорбционных методов селективного извлечения переходных металлов из сложных растворов.

Определение состава и строения продуктов сорбции, изучение закономерностей сорбционных процессов необходимы для правильной интерпретации физико-химических, комплексообразующих свойств сорбентов на основе иммобилизованных лигандов на полимерной матрице, объяснения и предсказания их реакционной способности. При анализе литературных источников было определено, что координационные соединения хелатобразующих сорбентов на основе иммобилизованных лигандов на полимерной матрице с ионами переходных металлов и их строение исследованы недостаточно.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Термезского государственного университета по проектам Ф-7-28 «Синтез бинарных экстрагентов на основе соединений четвертичного азота и фосфора и их координационные соединения с благородными металлами» (2012-2016 гг.) и ОТ-Ф7-34 «Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является ковалентная и нековалентная иммобилизация N-, P-, S- содержащих лигандов на полимерной матрице, синтез их металлокомплексов с некоторыми d-металлами, определение их структуры и свойств.

Задачи исследования:

иммобилизация азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов на органической полимерной и минеральной матрице;

определение оптимальных условий для иммобилизации лигандов на органической полимерной и минеральной матрице

расчет квантово-химическими методами реакционной способности иммобилизованных лигандов;

определение кислотно-основных свойств иммобилизованных лигандов;

определение сорбционных свойств иммобилизованных лигандов к ионам Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I);

определение состава, структуры и устойчивости синтезированных комплексных соединений в результате сорбции в водных растворах;

определение влияния температуры, pH, концентрации реагентов на реакции обмена лигандов в водных растворах полученных комплексных соединений иммобилизованных лигандов с ионами Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I);

применение сорбентов, полученных на основе иммобилизации азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов на органической полимерной и минеральной матрице.

Объектом исследования служили полученные сорбенты на основе иммобилизации гидразина гидрата, ортофосфатной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, дифенилтиокарбазона, диэтилдитиокарбамата цинка, глицината натрия на матрице карбаминоформальдегидной смолы, эпоксидной смоле, полистироле, силикагеле и координационные соединения ионов Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с иммобилизованными лигандами.

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

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

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получено 10 комплексообразующих сорбционных систем в результате ковалентной иммобилизации азот, фосфор, серосодержащих лигандов – гидрата гидразина, фосфорной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, диэтилдитиокарбамата цинка, дифенилтиокарбазона, глицината натрия на карбаминоформальдегидной и полиэфирной матрицах;

получено 8 комплексообразующих сорбционных систем в результате нековалентной иммобилизации азот, фосфор, серосодержащих лигандов – О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, диэтилдитиокарбамата цинка, дифенилтиокарбазона, глицината натрия на полистирольной и силикагельной матрицах;

установлены состав и структура металлокомплексов, образующихся в процессе сорбции Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионов с сорбентами на основе азот, фосфор, серосодержащих лигандов, иммобилизованными на матрицах ионогенной и неионогенной природы с помощью современных методов физико-химического анализа;

вычислены электронные структуры мономерных звеньев полученных сорбентов на основе иммобилизованных лигандов квантово-химическими методами, определены их геометрические параметры, энергетические характеристики, на основании зарядового контроля выявлены наиболее вероятные центры локализации координационной связи;

вычислены константы устойчивости комплексных соединений иммобилизованных лигандов с некоторыми d-металлами в гетерогенной системе сорбент - водный раствор при оптимальном значении среды раствора и установлено, что повышение устойчивости комплексных соединений, полученных одинаковыми лигандами, соответствует ряду Ирвинга-Уильямса;

определена статическая обменная емкость сорбентов на основе иммобилизованных лигандов по отношению к ионам Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) и составлен ряд сорбции.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

получено 10 комплексообразующих сорбционных систем в результате ковалентной иммобилизации азот, фосфор, серосодержащих лигандов – гидрата гидразина, фосфорной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, диэтилдитиокарбамата цинка, дифенилтиокарбазона, глицината натрия на карбамидоформальдегидой и полиэфирной матрицей и 8 систем в результате нековалентной иммобилизации на полистирольной и силикагельной матрицах;

определено влияние температуры, соотношение исходных веществ, продолжительность реакции на процесс иммобилизации лигандов на матрицах и показаны оптимальные условия получения сорбентов;

определена статическая и динамическая обменная емкости сорбентов на основе иммобилизованных лигандов по отношению к ионам Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), как из индивидуальных, так и из смешанных растворов;

вычислены константы диссоциации полученных сорбентов, как полиэлектролитов, определен состав, структура комплексных соединений, образующихся в процессе сорбции, константы концентрационной стабильности в водных растворах.

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

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования объясняется получением новых сорбционных систем за счет иммобилизации комплексообразующих лигандов на органических полимерных и минеральных матрицах, определением оптимальных условий образования координационных соединений ионов Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) с иммобилизованными лигандами в этих системах и структуры металлохелатов, образующихся при сорбции.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что полученные сорбционные системы с высокой сорбционной способностью на основе синтезированных иммобилизованных комплексообразующих лигандов, служат для разделения микроколичеств редких и цветных металлов в растворах отходов гидрометаллургических предприятий республики и очистки промышленных сточных вод.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по иммобилизации азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов на полимерных матрицах предложены метод получения и применение сорбентов на их основе:

получен патент на изобретение способа получения сорбента на основе комплексообразующих иммобилизованных лигандов в Агентстве по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (патента от 28 февраля 2018 года № IAP 05534). В результате это позволило создать метод получения сорбентов на основе комплексообразующих иммобилизованных лигандов из местного сырья;

полученные сорбенты на основе иммобилизованных азот, фосфор, серосодержащих лигандов применены при сорбционном концентрировании ионов металлов Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) из растворов на ОАО «Алмалыкский ГМК» (справка ОАО «Алмалыкский ГМК» от 27 августа 2021 года №А-007164). В результате это позволило отделить драгоценные металлы от многокомпонентных растворов.

сорбенты на основе иммобилизованных лигандов внедрены в АО «Алмалыкский ГМК» для очистки промышленных сточных вод. (справка ОАО «Алмалыкский ГМК» от 27 августа 2021 года №А-007164). В результате это позволило эффективно очищать сточные воды от тяжелых металлов до одной десятой допустимой концентрации.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 26 конференциях, в том числе на 10 международных и на 16 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 45 научных работ, в том числе 1 монография, 11 статей в республиканских и 6 статей в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (DSc) диссертаций, получен 1 патент Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации изложен на 167 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, цель и задачи исследования, приведены объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан,

изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

Первая глава диссертации под названием **«Ковалентные, нековалентные иммобилизованные лиганды, их комплексные соединения и значение»** посвящена, главным образом, сравнительному анализу методов ковалентной и нековалентной иммобилизации лигандов в органической полимерной и минеральной матрицах, рассматриваются сорбенты на основе иммобилизованных лигандов, показана их специфичность и сравнительный анализ строения комплексных соединений, приведен обзор литературы по сорбции ионов цветных и редких металлов из растворов с использованием сорбентов на основе комплексообразующих иммобилизованных лигандов, а также исследование координационных соединений, образующихся при сорбции. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе диссертации **«Методы ковалентной и нековалентной иммобилизации лигандов, содержащих N, P, S в полимерной матрице, их исследование»** приведены методы ковалентной иммобилизации азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов способом *in situ* на карбамидоформальдегидной, полиэфирной матрицах и нековалентной иммобилизации способом *ex-situ* на полистирольной, силикагельной матрицах, рассмотрены определение их кислотно-основных констант ионизации, определение константы устойчивости образующих координационных соединений в процессе сорбции ионов Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) сорбентами на основе иммобилизованных лигандов и установление времени равновесия в системе лиганд-раствор.

Третья глава диссертации **«Состав и структура иммобилизованных лигандов и их координационных соединений с некоторыми ионами d-металлов»** посвящена обсуждению полученных результатов. В этой главе рассматривается влияние различных факторов на иммобилизацию комплексообразующих лигандов в матрицах, результаты определения, состава, структуры и физико-химических свойств координационных соединений ионов Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), образующихся при сорбции с полученными сорбентами, с использованием таких методов, как элементный анализ, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия. потенциометрический анализ.

Ковалентная иммобилизация азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов на карбамидоформальдегидной, полиэфирной матрице и нековалентная иммобилизация на полистирольной, силикагельной матрицах, исследование их состава и физико-химических свойств, эксплуатационных характеристик, а также поиск конкретных объектов, которые можно использовать на

практике для очистки сточных вод, содержащих ионы металлов, предприятиями химической промышленности, имеет большое научное и практическое значение.

Следующие сорбенты были получены путем иммобилизации гидразингидрата, фосфорной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфата калия, дифенилтиокарбазона, диэтилдитиокарбамата цинка, глицината натрия на карбамидоформальдегидной матрице способом *in situ* при температуре 90°C в соотношении веществ 1: 2,5: 1 (таблица 1.).

Таблица 1.

Полученные сорбенты иммобилизацией лигандов в карбамидоформальдегидной матрице

№	Лиганд	Способ и механизм иммобилизации	Полученный сорбент	Иммобилизованный лиганд	Насыпной вес, г/л	Полная обменная емкость, мг-экв/г
1	Гидрат гидразина	Ковалентная, <i>in situ</i>	КФГГ	L ¹	610	4,4
2	Фосфорная кислота	Ковалентная, <i>in situ</i>	КФФК	L ²	680	4,7
3	О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат калия	Ковалентная, <i>in situ</i>	МФСФ	L ³	570	5,6
4	Дифенилтиокарбазон	Ковалентная, <i>ex situ</i>	КФДТ	L ⁴	650	5,2
5	Диэтилдитиокарбамат цинка	Ковалентная, <i>ex situ</i>	КФ-ДЭДТК	L ⁵	635	4,3
6	Глицинат натрия	Ковалентная, <i>ex situ</i>	КФГ	L ⁶	650	4,8

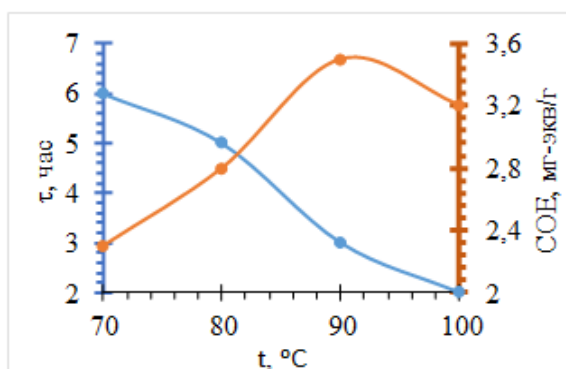


Рис. 1. Зависимость продолжительности иммобилизации диэтилдитиокарбамата цинка на карбамидоформальдегидной матрице и статической обменной емкости полученного сорбента от температуры.

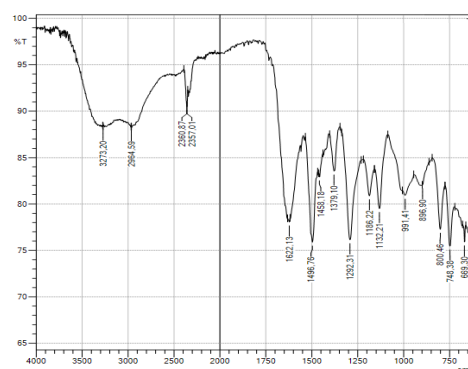


Рис. 2. ИК-спектр сорбента, полученного на основе ковалентной иммобилизации диэтилдитиокарбамата цинка в карбамидоформальдегидной матрице.

Иммобилизация диэтилдитиокарбамата цинка в карбамидоформальдегидной матрице. Результаты исследования влияния

температуры, условий синтеза на свойства полученного сорбента приведены на рис.1. Для оптимальной температуры реакции иммобилизации было выбрано 90°C, продолжительность реакции 3 часа. Статическая обменная емкость полученного сорбента в 0,1 N растворе HCl достигает 3,5 мг-экв/г.

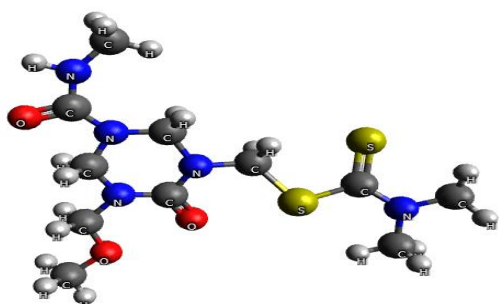


Рис. 3. Шаростержневая модель фрагмента полученного сорбента иммобилизацией диэтилдитиокарбамата цинка в карбамидоформальдегидной матрице

Полученное соединение имеет частоту, соответствующую валентным колебаниям первичных амидных групп в области 3273 см^{-1} ИК-спектра. Колебания в области 1622 см^{-1} связаны с группами C=O, в области 1496 см^{-1} - с колебаниями NH-групп. Валентное колебание связи C-N составляет 1292 см^{-1} , валентное колебание связи C-S составляет 800, 748 см^{-1} , а валентное колебание связи C=S составляет 669 см^{-1} (рис. 2). По результатам ИК-спектрального

анализа продукт иммобилизации был показан следующим образом:

На рис. 4 показана структура сорбента на основе ковалентно иммобилизованного O, O-ди- (2-аминоэтил) дитиофосфата калия в карбамидоформальдегидной матрице. Влияние таких факторов, как соотношение исходных компонентов, температура и продолжительность реакции на процесс иммобилизации для определения оптимальных условий процесса синтеза сорбента L³ на основе реакции ковалентной иммобилизации калия O, O-ди- (2-аминоэтил) - дитиофосфата к карбамидоформальдегидной матрице *in situ*. Оптимальная температура реакции иммобилизации была выбрана равной 90°C, а время реакции - 2,1 часа. Общая обменная емкость полученного сорбента составляет 5,6 мг-экв / г.

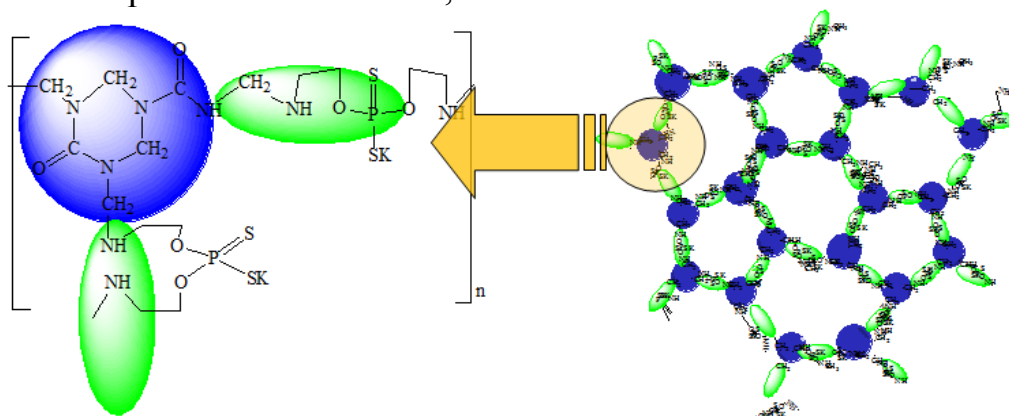


Рис. 4. Ковалентно иммобилизованный O,O-ди- (2-аминоэтил) - дитиофосфат калия на карбамидоформальдегидной матрице.

В таблице 2 показаны сорбенты, полученные ковалентной иммобилизацией O,O-ди- (2-аминоэтил) дитиофосфата, дифенилдитиокарбазона, диэтилдитиокарбамата цинка, глицината натрия в полиэфирной матрице методом *ex situ*.

Таблица 2.

Полученные сорбенты в результате иммобилизации лигандов в полиэфирной матрице

№	Лиганд	Способ и механизм иммобилизации	Полученный сорбент	Иммобилизованный лиганд	Насыпной вес, г/л	Полная обменная емкость, мг-экв/г
1	О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат калия	Ковалентная, ex situ	МФСЭ	L ⁷	620	4,5
2	Дифенилтиокарбазон	Ковалентная, ex situ	ЭСДТ	L ⁸	630	4,6
3	Диэтилдитиокарбамат цинка	Ковалентная, ex situ	ЭС-ДЭДТК	L ⁹	620	4,1
4	Глицинат натрия	Ковалентная, ex situ	ЭСГ	L ¹⁰	630	4,2

Структура сорбента ЭС-ДЭДТК, полученного иммобилизацией диэтилдитиокарбамата цинка на полиэфирной матрице, выглядит следующим образом:

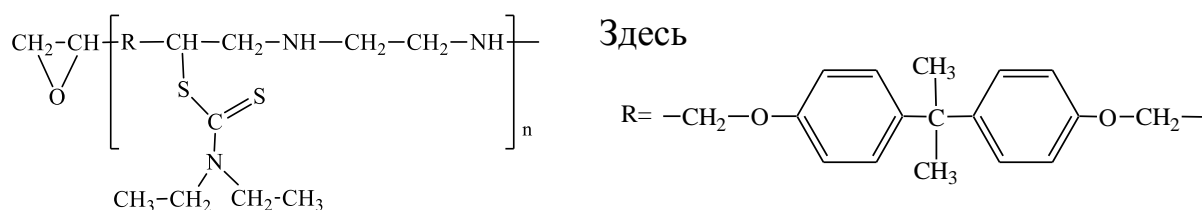


Таблица 3.

Полученные сорбенты в результате иммобилизации лигандов на полистирольной матрице

№	Лиганд	Способ и механизм иммобилизации	Полученный сорбент	Иммобилизованный лиганд	Насыпной вес, г/л	Полная обменная емкость, мг-экв/г
1	О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат калия	Нековалентная, диффузия	ПС-КАЭДФ	L ¹¹	630	5,6
2	Дифенилтиокарбазон	Нековалентная, диффузия	ПС-ДТ	L ¹²	620	5,2
3	Диэтилдитиокарбамат цинка	Нековалентная, диффузия	ПС-ДЭДТК	L ¹³	670	4,7
4	Глицинат натрия	Нековалентная, диффузия	ПС-Г	L ¹⁴	610	5,3

Для нековалентной иммобилизации лигандов в полистирольной матрице сначала, вторичный суспензионный полистирол растворяли в этилацетате и интенсивно перемешивали, добавляли лиганды в количестве - 10% по отношению к массе полистирола. Полученную гомогенную смесь разделяли упариванием растворителя. Продукт можно использовать для гранулирования густой массы или формирования тонкой пленки и сорбции металлов из водных растворов (таблица 3).

Для нековалентной иммобилизации лигандов в матрице силикагеля зерна силикагеля КСГ сначала погружали в раствор лиганда (таблица 4).

Таблица 4.

Полученные сорбенты в результате иммобилизации лигандов на силикагельной матрице

№	Лиганд	Способ и механизм иммобилизации	Полученный сорбент	Иммобилизованный лиганд	Насыпной вес, г/л	Полная обменная емкость, мг-экв/г
1	О,О-ди-(2-аминоэтил) дитиофосфат калия	Нековалентная, адсорбция	С-КАЭДФ	L ¹⁵	680	5,3
2	Дифенилтиокарбазон	Нековалентная, адсорбция	С-ДТ	L ¹⁶	570	4,9
3	Диэтилдитиокарбамат цинка	Нековалентная, адсорбция	С-ДЭДТК	L ¹⁷	650	5,4
4	Глицинат натрия	Нековалентная, адсорбция	С-Г	L ¹⁸	635	5,1

Квантово-химическое сравнение конкурентной координации донорных атомов мономерного звена сорбента

Мономерные звенья сорбента L¹⁻¹⁰, полученные в качестве лигандов координационных соединений, имеют на ионе металла координационные центры - атомы азота, серы и кислорода, и они могут конкурировать за координацию. Поэтому необходимо было определить донорный центр с наиболее активной реакционной способностью на основе методов расчета характера распределения эффективных зарядов и электронной плотности донорных атомов в молекуле лиганда. Геометрии исследуемых соединений были созданы с использованием программного пакета Avogadro, а затем полностью оптимизированы с использованием базисного пакета Popl - RHF / 6-31G (d, p) с использованием программного обеспечения ORCA 5.0. Результаты расчетов ORCA 5.0 с использованием метода DFT (B3LYP) были использованы методом Малликена и приближением граничной молекулярной орбитали (FMO) для расчета зарядов на всех атомах и визуализированы с помощью программы Avogadro. Сравнивая значения зарядов, полученных в результате этих расчетов, был сделан вывод, что

донорные атомы с наибольшим значением отрицательного заряда во всех рассчитанных молекулах могут быть скоординированы.

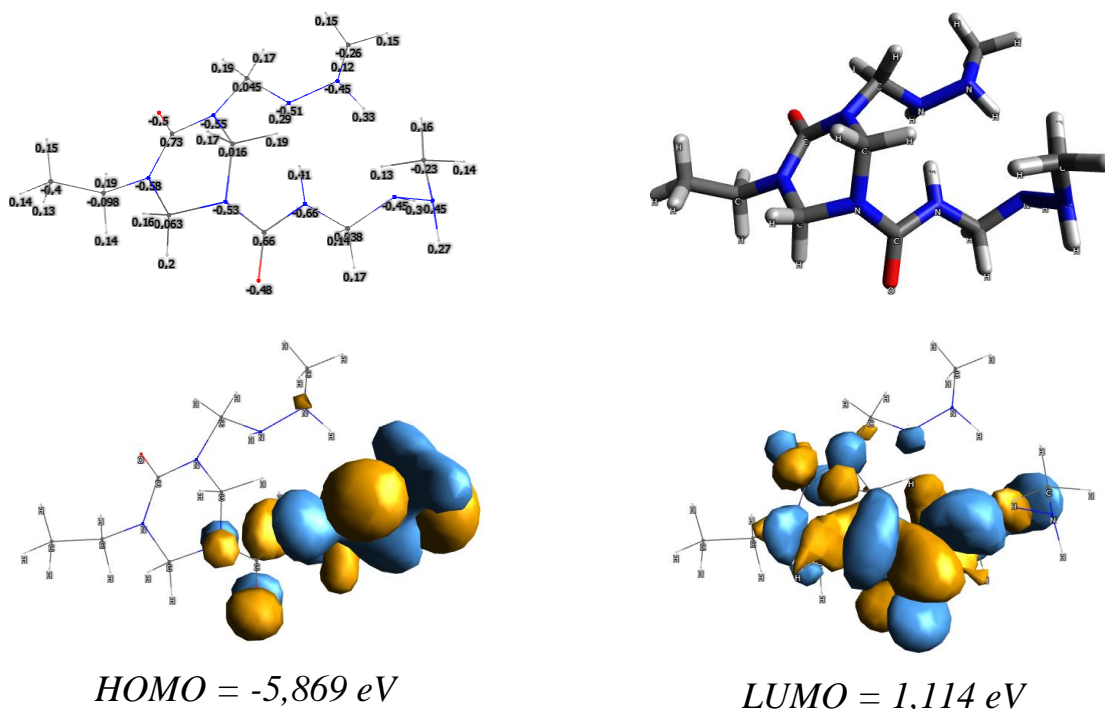


Рис. 5. Распределение заряда в атомах L^1 и локализация граничных орбиталей.

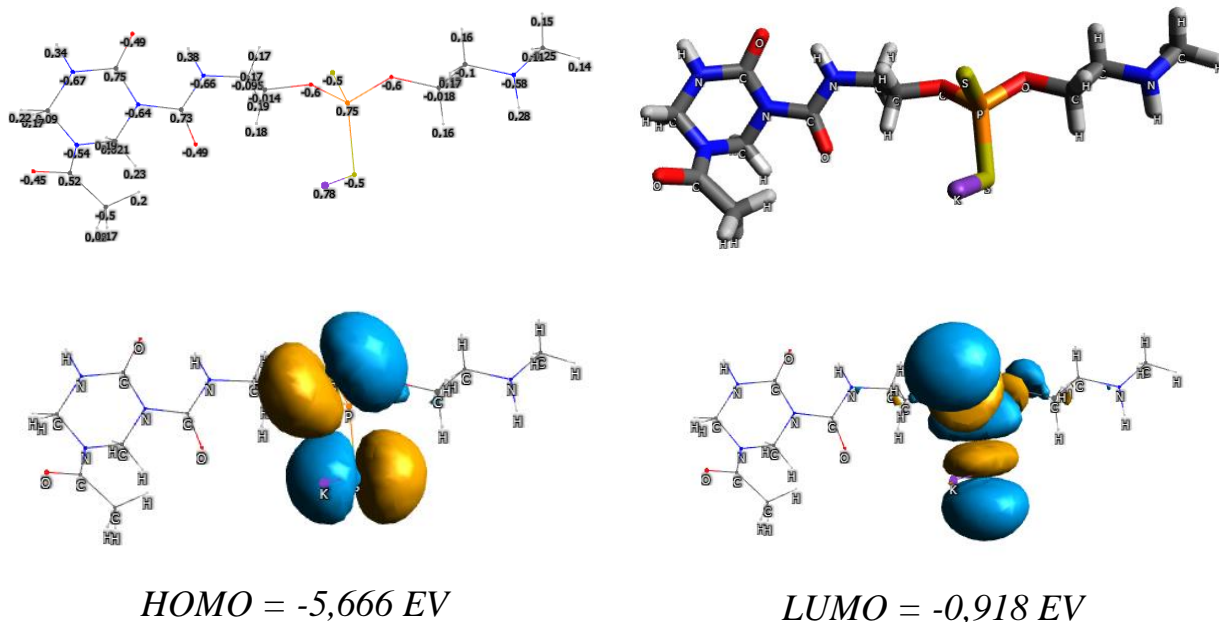


Рис. 6. Распределение заряда в атомах L^3 и локализация граничных орбиталей.

Электронная плотность L^1 в LUMO находится в атомах азота в остатке гидразина (рис. 5). Энергии состояний LUMO и HOMO для этого соединения сильно отличаются друг от друга. Можно видеть, что L^1 образует сильное

поле и является твердым основанием в соответствии с принципом Пирсона «жесткие и мягкие кислоты и основания», в то время как мягкая кислота образует сильные комплексные соединения с Ag (I). Эти комплексные соединения представляют собой низкоспиновые комплексные соединения с электронной конфигурацией с против правило Хунда из-за высокой энергии деления на орбитали иона металла.

Электронная плотность L^3 в LUMO находится в атомах серы в дитиофосфатном остатке (рис. 6). Для этого лиганда энергии состояний LUMO и НОМО сильно различаются. Таким образом, L^3 также образует сильное поле, и в соответствии с принципом Пирсона «жесткие и мягкие кислоты и основания», хотя дитиофосфатный остаток является мягким основанием, вторичные аминогруппы, связанные с ним этиленовой связью, конкурируют с атомами азота в триазине как спектаторные лиганды. В результате дитиофосфатная группа с мягкой кислотой Ag (I), промежуточными кислотами Cu (II), Fe (II), Zn (II) образуют четырехчленные устойчивые комплексные соединения с хелатным кольцом. Эти комплексные соединения являются низкоспиновыми комплексными соединениями из-за высокой энергии деления на орбитали иона металла.

Координационные соединения ионов Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с иммобилизованными лигандами

Активные функциональные гидразогруппы в L^1 имеют свойства более слабой основной группы по отношению к аминогруппе и проявляют восстановительные свойства по отношению к металлам в слабощелочной и нейтральной среде. Протонирование гидразогруппы группы при pH = 3,4–3,7 в растворе определяли путем изучения кислотно-основных свойств лиганда. По результатам химического и ИК-спектрального анализа структуру координационных соединений ионов металлов с лигандами можно представить следующим образом (рисунок 7):

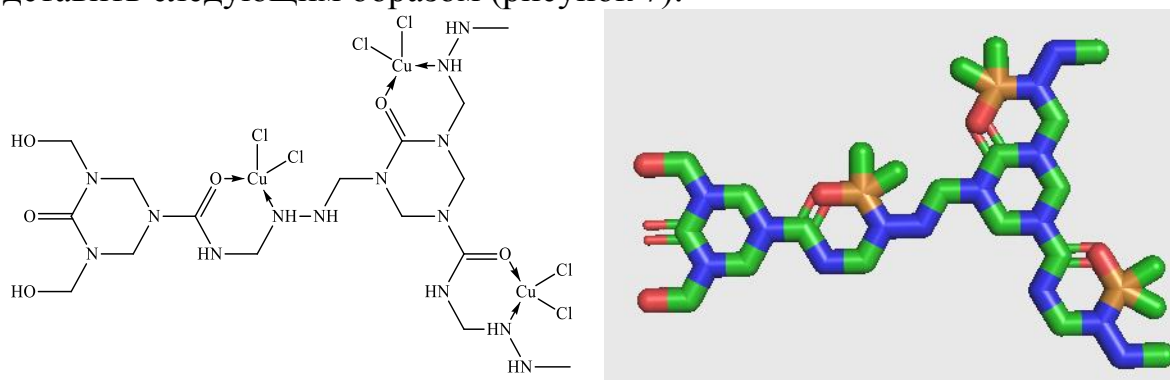
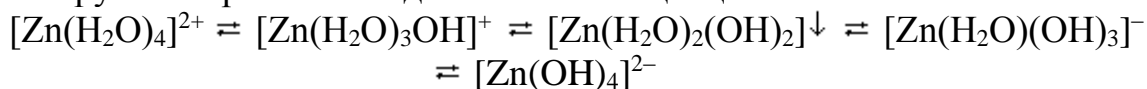


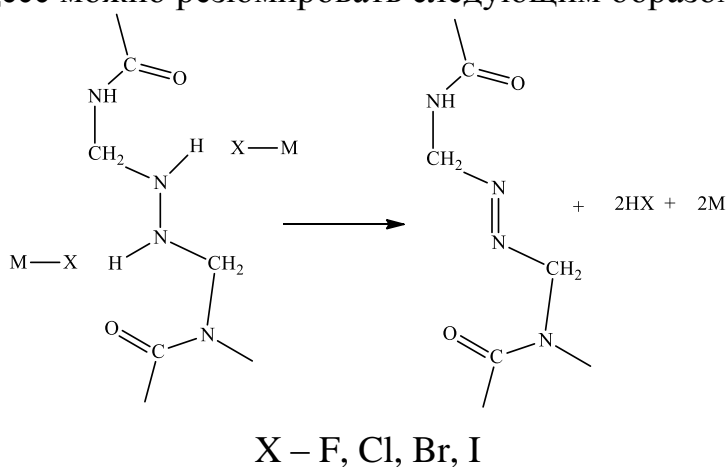
Рис.7. Структура и модель координационного соединения иона меди (II) с L^1 .

При переходе среды раствора из кислой в щелочную, наблюдалось значительное снижение сорбции ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I). Это можно объяснить разложением координационных соединений металлов в щелочной среде и образованием соответствующих гидроксидов.

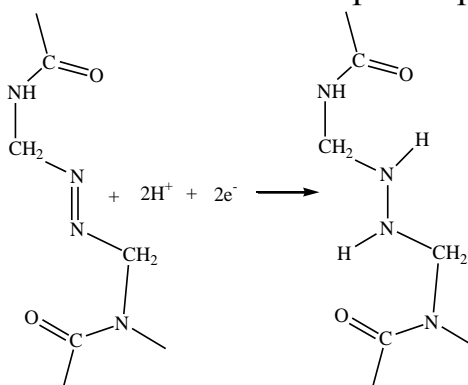
Однако с увеличением щелочности среды скорость сорбции иона Zn (II) увеличивается, в отличие от других ионов металлов. Это связано с тем, что аквакомплексы иона Zn (II) переходят в гидроксидные комплексы в щелочной среде по следующей схеме, а образовавшийся гидроксокомплекс сорбируется на аминогруппы сорбента в виде ионных ассоциаций.



В сильнощелочной среде гидразоны восстанавливают кислородные соединения. В кислой среде они имеют свойство восстанавливать сильные окислители. Например, в кислой среде сорбция ионов Ag (I) намного выше, чем сорбция ионов других металлов. Поскольку ионы Ag (I) образуют координационное соединение с лигандом L^1 , они одновременно осаждаются обратно в фазу лиганда с образованием частично свободного металлического серебра. Этот процесс можно резюмировать следующим образом:



Однако, окисленные гидразоны повторно протонируются в кислой среде в присутствии сильных восстановителей в растворе.



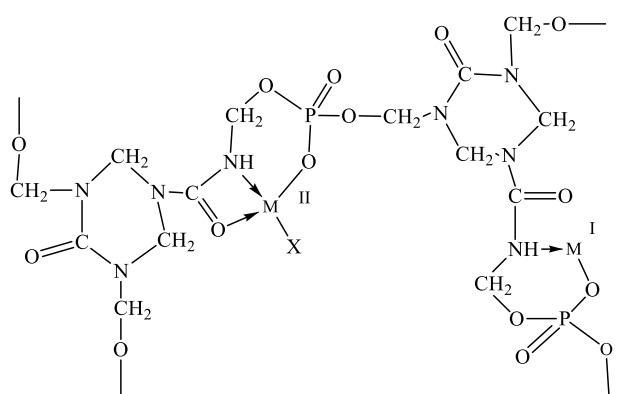
Соответственно, окислительно-восстановительные свойства лиганда L^1 позволяют использовать этот лиганд в методах концентрирования, включающих этот процесс.

По результатам расчетов ORCA 5.0 с использованием квантово-химического метода DFT (B3LYP) изучена электронная структура одного мономерного звена для всех синтезированных иммобилизованных лигандов и идентифицированы координационные центры в полиденатных полифункциональных лигандах. В этом случае потенциальные девять - (L^1 , L^7), восемь - (L^2) и двенадцать - (L^3) дентатных лигандов оказались $L^1 L^3, L^4$ -

бидентатными и L²-тридентатными. Получены комплексы металлов с иммобилизованными лигандами, синтезированы комплексы с ионами Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I), их состав и строение доказаны методами химического анализа и определены константы устойчивости этих координационных соединений.

Координационное соединение ионов Zn (II), образованное с L¹ в среде раствора при pH = 6,2-6,5, имеет специфическую стабильность по отношению к координационным соединениям ионов Cu (II), Cd (II), Ag (I);

Учитывая, что координационные соединения ионов Ag (I) с L², L³, L⁷, образующиеся в растворе в интервале pH = 3-4, более стабильны, чем их координационные соединения с Cu (II), Zn (II), Cd (II), разработан метод отделения ионов Ag (I) от ионов Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) в растворе. Ионы Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) в растворе координированы с карбонильными и гидразогруппами L¹ и при pH = 3,4-3,7 образуют шестичленное хелатное кольцо. С другой стороны, ионы Ag (I) в



L²; M^{II} - Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd; M^I - Ag; X - Cl⁻, NO₃⁻.

этих условиях координируются только с гидразогруппами. В растворе L² при pH = 4-6 происходят обмен протонов фосфорных групп на ионы металлов и координация за счет амидо и карбонильных групп ионов Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Ионы Cd (II) образуют шестичленное и четырехчленное хелатное кольцо, а ионы Ag (I) обмениваются с протоном

фосфогруппы и координируются через амидную группу с образованием шестичленного хелатного кольца.

В иммобилизованных лигандах L³ и L⁷ ионы Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) координируются атомом серы через дитиогруппу, в растворе при pH = 4-6 ионы металлов комплексообразователей связываются с депротонированной дитиофосфатной группой с образованием четырехчленных металлохелатов.

Лиганды L³ и L⁷ содержат дитиофосфатную кислотную группу, в раствора при pH=4-6 координация ионов Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с лигандом образуется за счет дитиофосфатной группы, который определена ИК-спектральным методом (табл. 5). Видно, что дитиофосфатные группы в лигандах обеспечивают координацию иона металла, в результате чего образуется четырехчленное хелатное кольцо, что не противоречит результатам квантово-химических расчетов.

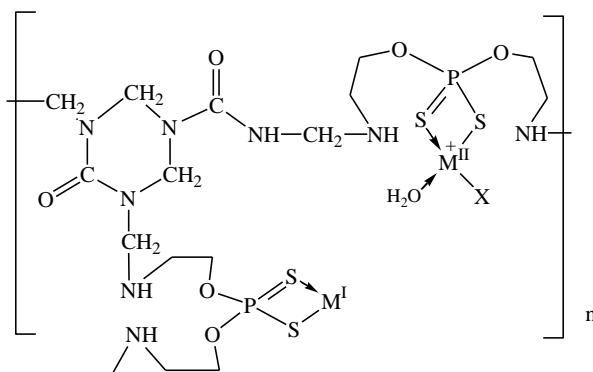
Колебательная линия ν(NH) в L³ расположена в области 3328 см⁻¹ и слабо смещена в низкочастотную область в спектрах поглощения координационных соединений, образованных ионами металлов. Колебания связи ν(POC) смещены в более сильное поле в координационных соединениях, чем в лиганде.

Таблица 5.

Частоты поглощения в ИК-спектрах координационных соединений, образованных ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) с L³ и L⁷, см⁻¹

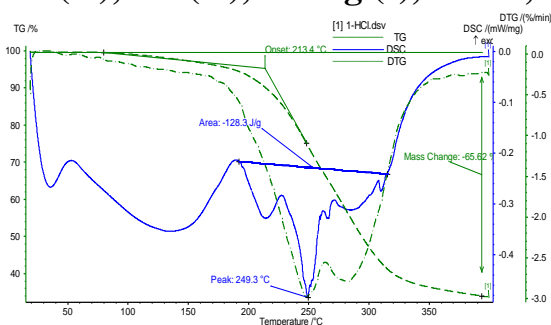
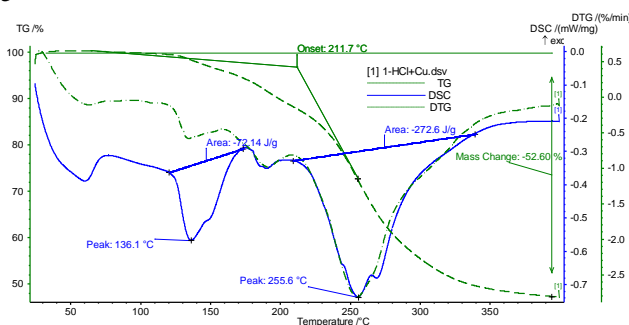
Соединения	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{POC})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{P=S})$	$\nu(\text{P-S-})$
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ K ₂] _n	3328	1072	975	758	661	514
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Cu] _n	3308	1074	988	793	644	501
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Zn] _n	3312	1070	985	786	647	495
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Cd] _n	3315	1071	989	772	650	501
[C ₁₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ P ₂ S ₄ Ag ₂] _n	3314	1072	981	765	635	491
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ K ₂] _n	3305	1074	958	736	688	464
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Cu] _n	3311	1076	975	762	648	454
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Zn] _n	3308	1072	971	752	647	456
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Cd] _n	3294	1074	991	758	654	453
[C ₃₅ H ₆₄ N ₆ O ₆ P ₂ S ₄ Ag ₂] _n	3297	1073	987	766	656	455

Кроме того, частоты колебаний $\nu(\text{P=S})$ и $\nu(\text{P-S-})$ смещены в относительно низкочастотный диапазон на 12–33 см⁻¹. Видно, что амино- и дитиофосфатные группы в лиганде обеспечивают координацию иона металла, образуя четырехчленное хелатное кольцо. На основании проведенных исследований структура координационного соединения, полученного в результате сорбции, была предложена следующим образом.



L³; M^{II}- Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), M^I-Ag (I), X- Cl⁻, NO₃⁻

Комплексы Cu (II) имеют на 1 электрон больше на НВМО орбитали, они более стабильны, чем комплексы Ni (II). Эта аномалия связана со стабилизирующим действием Яна-Теллера. Это усиливает связь, образованную металлом четырех донорных атомов, расположенных в тетрагонально сжатой экваториальной плоскости Cu (II).

Рис.8. ДСК-ТГ-ДТГ график L³.Рис.9. ДСК-ТГ-ДТГ график комплексного соединения иона Cu (II) с L³

Изучение графиков ДСК-ТГ-ДТГ L^3 показывает три эндотермических пика в диапазоне температур 20–390 °С. Первый показывает плавление сорбента при температуре 140 °С. Разложение начиналось при температуре 213,4 °С. В интервале температур 214–360 °С уменьшение массы образца происходило со скоростью 3%/мин и составило 65,6%. Этому процессу соответствуют два эндотермических пика. Полная энтальпия распада $\Delta Q = -128,31$ Дж / г (рис. 8).

В результате изучения графиков ДСК-ТГ-ДТГ координационного соединения иона $Cu(II)$ с L^3 наблюдается эндотермический эффект при температуре 136,1 °С. Уменьшение массы на графике ТГ, соответствующее этому эндотермическому эффекту, составило 3,8%, что можно объяснить присутствием молекул воды в координационной сфере. Разложение началось при температуре 211,7 °С. При 255,6 °С уменьшение массы образца происходило со скоростью 2,5% / мин и составило 52,6%. Энтальпия распада $\Delta Q = -272,6$ Дж / г (рис. 9).

Константы диссоциации иммобилизованных лигандов определяли по статической обменной емкости по ионам натрия, рассчитанным с помощью потенциометрического титрования.

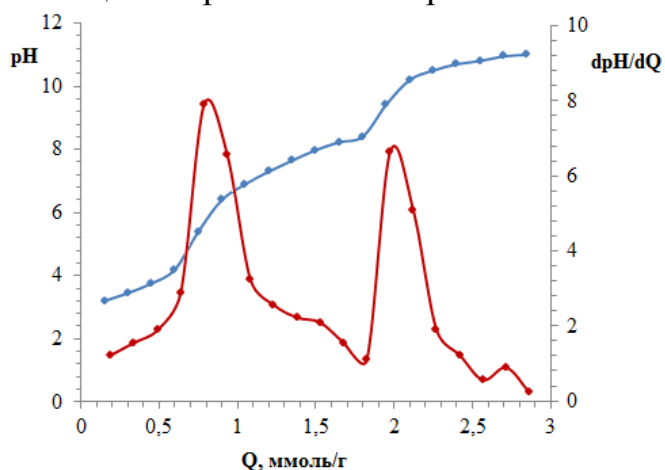


Рис.10. Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования L^7 раствором NaOH.

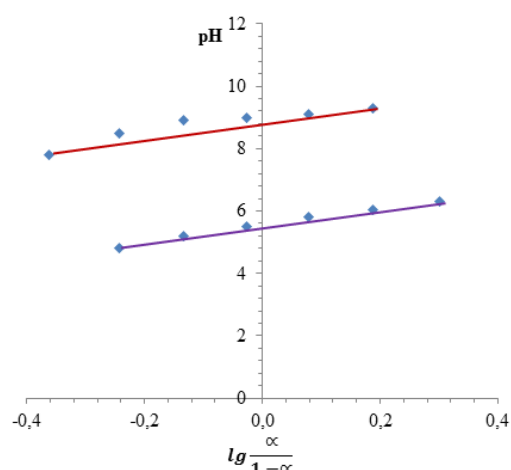


Рисунок 11. График для расчета константы диссоциации (pK_d) L^7 .

На основе полученных данных была построена интегральная кривая потенциометрического титрования с координатами Q (количество титранта, ммоль/г) - pH и дифференциальная кривая с координатами Q - dpH/dQ для точного определения на ней эквивалентных точек (рисунки 10-11).

Из дифференциальных кривых по координате Q - dpH / dQ видно, что кривые титрования имеют ступенчатую структуру, это свидетельствует о полифункциональности исследованных лигандов.

Кривая титрования, отражающая зависимость pH раствора от количества добавленной щелочи, позволяет определить максимальную емкость лигандов и сорбентов, и сделать качественные выводы о величине pK_d активных групп. По данным, полученным при потенциометрическом титровании, значение

константы ионизации (pK_d) групп определяли графически и расчетным путем с использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха. На L^7 константа ионизации дитиофосфорной группы составляет 3,35. Тот факт, что мономерные диалкилдитиофосфатные кислоты являются сильными кислотами, приводит к тому, что влияние матрицы на силу кислоты незначительно. В частности, в водных растворах диалкилдитиофосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов показатель водорода в среде такой же, как у солей сильных кислот, $pH = 7$, которые практически не гидролизуются.

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости координационных соединений с некоторыми d-металлами синтезированных комплексообразующих полифункциональных иммобилизованных лигандов.

Таблица 6.

Оптимальные значения среды для образования комплексных соединений лигандов, иммобилизованных в карбамидоформальдегидной матрице металлов, и их константы концентрационной устойчивости

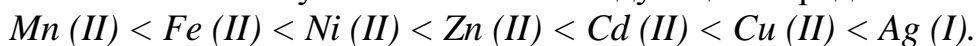
Иммобилизованный лиганд		Ионы металлов						
		Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Cu (II)	Zn (II)	Cd (II)	Ag (I)
L^1	$pH_{\text{опт}}$	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	3,4-3,7	6,2-6,5	4,5-5	3,8-4
	$lgK_{\text{уст}}$	4,25	4,34	3,97	5,73	5,6	5,46	4,94
L^2	$pH_{\text{опт}}$	4,3-5,2	4,5-4,9	5,7-6,2	3,8-4,1	6,5-6,7	4,5-5	4-4,2
	$lgK_{\text{уст}}$	5,62	6,93	5,08	7,13	6,21	7,5	9,4
L^3	$pH_{\text{опт}}$	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	4,2-4,7	6-6,5	4,2-4,5	3,3-3,5
	$lgK_{\text{уст}}$	7,38	7,02	6,73	10,55	8,94	8,72	11,37
L^4	$pH_{\text{опт}}$	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	4,3-4,9	6-6,5	4,5-5	3,5-4
	$lgK_{\text{уст}}$	6,43	6,36	5,65	7,47	7,15	9,36	7,27
L^5	$pH_{\text{опт}}$	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	2,5-3	6,5-7	4-4,5	1,5-2
	$lgK_{\text{уст}}$	7,06	7,84	6,36	8,82	8,56	8,28	7,52
L^6	$pH_{\text{опт}}$	4,5-5	4,2-4,5	5,5-6	3,5-4	6,5-7	4-4,5	3,5-4
	$lgK_{\text{уст}}$	4,58	4,62	4,36	5,25	5,17	5,21	4,02

Расчетные константы устойчивости координационных соединений ионов металлов, образованных с хелатными иммобилизованными лигандами показаны в таблице 6. Как видно из таблицы 6, в которой приведены оптимальные значения среды и константы концентрационной устойчивости для комплексообразования металлов с иммобилизованными лигандами, увеличение устойчивости комплексных соединений ионов металлов, образованных с одинаковыми иммобилизованными лигандами, соответствует ряду Ирвинга-Вильямса.

Четвертая глава диссертации «Исследование сорбционных свойств иммобилизованных лигандов» посвящена анализу полученных результатов. В этой главе представлены результаты применения сорбентов, полученных на основе иммобилизации комплексообразующих лигандов в матрицах, при сорбции некоторых d-металлов.

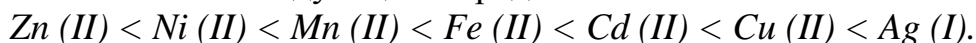
Изучено влияние pH среды раствора на сорбцию некоторых d-металлов в сорбентах на основе синтезированных комплексообразующих иммобилизованных лигандах. Согласно результатам исследования сорбции металлов на L^1 , статическая обменная емкость (мг-экв / г) сорбента при оптимальном pH среды составляет: Mn (II) -1,6 (pH = 4); Fe (II) - 1,85 (pH = 5); Ni (II) - 2,1 (pH = 5); Cu (II) - 2,5 (pH = 4); Cd (II) - 2,4 (pH = 5); Zn (II) - 2,1 (pH = 5); Ag (I) - 2,8 (pH = 2).

Скорость сорбции ионов металлов от pH = 2 до pH = 6 проходит через максимум при увеличении pH среды раствора. Степень сорбции ионов исследуемых металлов на L^1 увеличивается в следующем порядке:

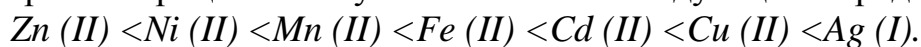


Согласно результатам исследования сорбции металлов на L^2 , статическая обменная емкость (мг-экв/г) лиганда при оптимальном pH среды составляет: Mn(II) -2,7 (pH = 5); Fe(II) - 2,8 (pH = 5); Ni(II) - 2,4 (pH = 5); Cu(II)-3,21 (pH = 5); Cd(II)-2,8 (pH = 6); Zn(II)-1,9 (pH = 6); Ag(I)-3,8 (pH = 6).

В этом сорбенте, степень сорбции ионов металлов проходит через максимум в диапазоне от pH = 4 до pH = 7 среды раствора. В L^2 степень сорбции увеличивается в следующем порядке:



Согласно результатам исследования сорбции металлов на L^3 , статическая обменная емкость (мг-экв/г) сорбента при оптимальном pH среды составляет: Mn (II) -3,4 (pH = 6); Fe (II) - 3,7 (pH = 6); Ni (II) - 2,96 (pH = 6); Hg (II) - 3,2 (pH = 5), Cu (II) - 4,52 (pH = 5); Cd (II) - 3,75 (pH = 6); Zn (II) - 2,9 (pH = 6); Ag (I) - 4,6 (pH = 4). В этом сорбенте степень сорбции ионов металлов проходит через максимум в диапазоне от pH = 4 до pH = 7 среды раствора. Скорость сорбции на L^3 увеличивается в следующем порядке:



Согласно результатам исследования сорбции металлов на L^7 , статическая обменная емкость (мг-экв/г) сорбента при оптимальном pH среды составляет: Mn (II) -3,2 (pH = 5); Fe (II) - 3,2 (pH = 5); Ni (II) - 2,78 (pH = 5); Cu (II) - 4,25 (pH = 6); Cd (II) - 3,42 (pH = 6); Zn (II) - 2,3 (pH = 6); Ag (I) - 4,5 (pH = 4). Даже в этом лиганде степень сорбции ионов металла проходит через максимум в диапазоне от pH = 4 до pH = 7 среды раствора. Увеличение скорости сорбции ионов исследуемых металлов на L^7 соответствует сорбционной серии на L^3 .

При изучении сорбции ионов металлов в сорбентах, полученных на основе иммобилизации дифенилтиокарбазона, было обнаружено, что ионы Zn (II) в L^4 , L^8 , L^{12} сорбируются после Cu (II). Используя 0,1 N раствор HCl, можно отделить Cu (II) от Zn (II). Ni (II) сорбируется вместе с Cu (II) в слабокислой среде. Ионы Cd (II) не препятствуют разделению Cu (II) в

слабокислой среде. Ионы Zn (II) образуют двухзамещенный дитизонат в нейтральном растворе при L^{16} и $pH = 6,5-7$ в фазе матрицы силикагеля. Дитизон цинка легко разлагается в 0,01 н. Растворе HCl, а Zn (II) легко десорбируется из фазы сорбента. Ионы Cd (II) легко сорбируются одновременно с ионами Zn (II) в растворе в широком диапазоне $pH = 4-12$. Ионы Cu (II) и Ag (I) легко сорбируются при $pH = 2$. Таким образом, облегчается сорбционное отделение ионов Cu (II) и Ag (I) от ионов Zn (II), Ni (II), Mn (II), Fe (II), Cd (II).

В сорбентах на основе синтезированных иммобилизованных лигандов изотерма сорбции была исследована для ионов Cu (II), и полученные результаты представлены графически на рисунке 12. Результаты, полученные в экспериментах, обрабатывались по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

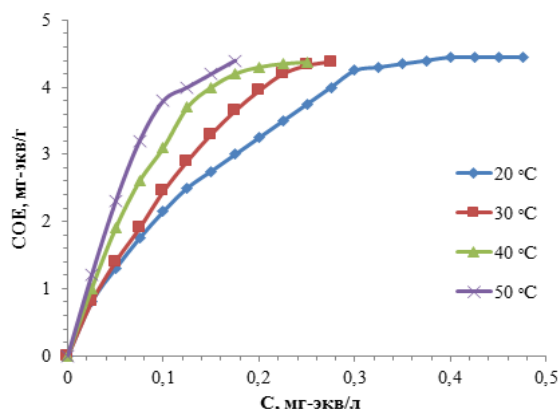


Рис.12. Изотермы сорбции ионов Cu (II) при разных температурах в L^3 ($m_{сорб}=25$ мг, $\tau=4$ с, $pH=6$, $V=25$ мл).

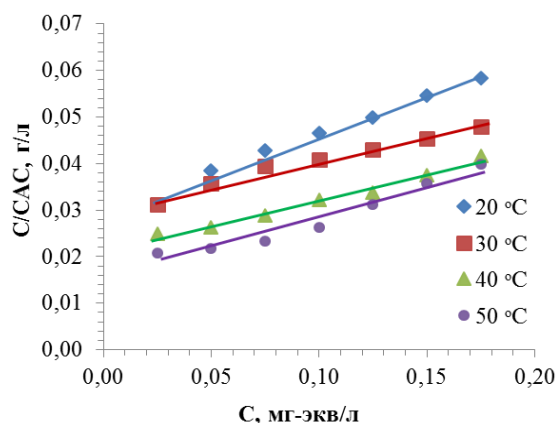


Рис.13. Линейные изотермы сорбции ионов Cu (II) в L^3 по модели Ленгмюра.

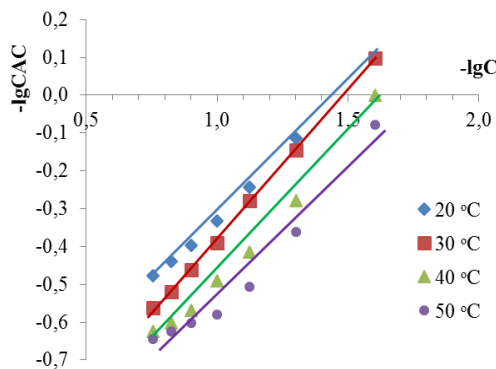


Рис.14. Линейные изотермы сорбции ионов Cu (II) в L^3 по модели Фрейндлиха.

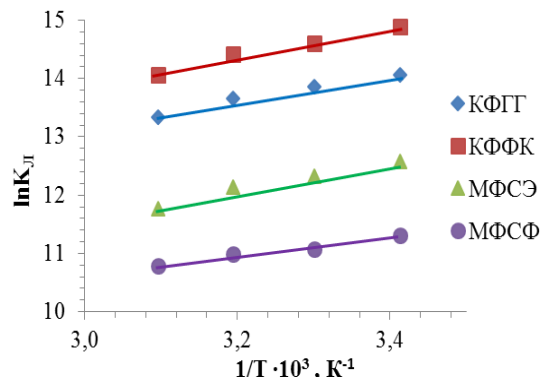


Рис 15. Влияние температуры на константу сорбционного равновесия иона Cu (II) в сорбентах.

Изотермические графики, показанные на рисунках 13-14, показывают, что сорбция ионов Cu (II) в данном лиганде соответствует модели Фрейндлиха при низких температурах. Соответственно, константы изотерм сорбции ионов Cu (II) в данных лигандах рассчитывались по модели Фрейндлиха. Температурная зависимость константы сорбционного равновесия позволяет рассчитывать термодинамические параметры (рис. 15).

Таблица 7

Условные термодинамические параметры сорбции иона Cu (II) в сорбентах на основе иммобилизованных лигандов при температуре 20 °С

Иммобилизованный лиганд	ΔH , кЖ/моль	ΔS , Ж/моль	ΔG , кЖ/моль
L ¹	-17,6	26,1	-30,8
L ²	-20,8	21,5	-31,7
L ³	-19,4	32,4	-32,1
L ⁷	-18,3	29,25	-31,9

Как видно из таблицы 7, ионы Cu (II) самопроизвольно сорбируются в сорбентах на основе иммобилизованных лигандов с уменьшением свободной энергии и энтальпии и увеличением энтропии. Увеличение энтропии системы с образованием координационного соединения в фазе лиганда можно объяснить распадом сольватных оболочек активных функциональных групп лиганда.

ВЫВОДЫ

1. Получено 10 комплексообразующих сорбционных систем в результате ковалентной иммобилизации азот-, фосфор-, серосодержащих лигандов – гидрата гидразина, фосфорной кислоты, О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия, диэтилдитиокарбамата цинка, дифенилтиокарбазона, глицината натрия на карбамидоформальдегидой и полиэфирной матрицах и 8 систем в результате нековалентной иммобилизации на полистирольной и силикагельной матрицах;

2. Геометрия соединений для определения донорного центра с наиболее активной реакционной способностью на основе методов расчета эффективных зарядов и природы распределения электронной плотности донорных атомов в молекуле лиганда была полностью оптимизирована с использованием базисного набора Popl - RHF/6-31G (p, d) с использованием программного обеспечения ORCA 5.0. В методе DFT (B3LYP) координационные центры с наибольшим значением отрицательного заряда во всех рассчитанных молекулах были идентифицированы на основе сравнения значений зарядов электронов, полученных из расчета в ORCA 5.0.

3. L¹ является лигандом сильного поля, который, как было установлено, является жестким основанием в соответствии с принципом Пирсона «жесткие и мягкие кислоты и основания», где мягкая кислота образует прочные комплексные соединения с Ag (I). L³ и L⁷ также являются лигандами сильного поля, и, в соответствии, с принципом «твердые и мягкие кислоты и основания», хотя дитиофосфатный остаток является мягким основанием, вторичные аминокислоты, связанные с ним этиленовой связью, конкурируют с атомами азота в триазиновом кольце в качестве спектаторных лигандов. В результате было показано, что мягкая кислота Ag (I), промежуточные кислоты Cu (II), Fe (II), Zn (II) образуют низкоспиновые комплексные

соединения с четырехчленным устойчивым хелатным кольцом дитиофосфатной группы.

4. В сорбенте на основе иммобилизованного лиганда L^1 было обнаружено, что сорбция ионов $Ag(I)$ в кислой среде выше, чем у других металлов, и, что ионы $Ag(I)$ образуют координационное соединение с лигандом L^1 , одновременно частично восстанавливаясь в фазе лиганда до свободного металлического серебра. Из-за окислительно-восстановительных свойств сорбента на основе иммобилизованного лиганда L^1 было рекомендовано использовать этот лиганд в методах концентрирования, включающих окислительно-восстановительные процессы.

5. Вычислены константы устойчивости координационных соединений ионов металлов $Ag(I)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Cu(II)$, образованных с хелатными иммобилизованными лигандами в гетерогенной системе сорбент-водный раствор при оптимальном значении среды раствора иммобилизованных лигандов и был предложен ряд стабильности координационных соединений ионов металлов с одинаковыми лигандами, соответствующий ряду Ирвинга Вильямса.

6. Сорбционная емкость сорбентов, полученных на основе иммобилизованных лигандов, по отношению к ионам металлов, определялась при оптимальных значениях pH в статических условиях и составлены сорбционные ряды. При исследовании сорбции ионов металлов в сорбентах на основе иммобилизации дифенилтиокарбазона, сорбции ионов $Zn(II)$ на L^4 , L^8 , L^{12} после $Cu(II)$, возможности отделения $Cu(II)$ от $Zn(II)$, используя раствор 0,1 н. HCl .

7. Определено, что ионы $Zn(II)$ образуют двухзамещенный дитизонат при $pH = 6,5-7$ в фазе силикагеля на L^{16} , показано, что этот комплекс легко разлагается в 0,01 N растворе HCl и $Zn(II)$ легко десорбируется из фазы сорбента. Установлено, что ионы $Cd(II)$ сорбируются при $pH = 4-12$ в широком диапазоне pH среды раствора одновременно с ионами $Zn(II)$, а ионы $Cu(II)$ и $Ag(I)$ сорбируются при $pH = 2$. На основе этого предложен метод сорбционного отделения ионов $Cu(II)$ и $Ag(I)$ от ионов $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Cd(II)$.

8. Определено, что ионы $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ с L^1 при $pH = 3,4-3,7$ среды раствора образуют шестичленное хелатное кольцо, с координацией через карбонильные и гидразогруппы, с другой стороны, ионы $Ag(I)$ в этих условиях координируются только с гидразогруппами, L^2 образуют шестичленное и четырехчленное хелатное кольцо с ионами металлов $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ за счет обмен протонов группы фосфора и амидо и карбонильных групп сорбента, а ионы $Ag(I)$ обмениваются с протоном фосфогруппы и координируются через амидную группу сорбента с образованием шестичленного хелатного кольца.

9. В иммобилизованных лигандах L^3 , L^7 , L^{11} и L^{15} ионы $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ координируются ионами $Ag(I)$ через атом серы дитиогруппы, заряд комплексообразователя компенсируется образованием связи между ионами металла и группой депротонированного дитиофосфата в

среде раствора при $pH = 4-6$. Имобилизованные лиганды L^4 , L^8 , L^{12} и L^{16} образуют пятичленные циклы с ионами металлов в присутствии протонированного атома азота и серы и гидразо-группами, а иммобилизованные лиганды L^6 , L^{10} , L^{14} и L^{18} образуют пятичленные циклы с ионами металлов в присутствии карбоксильной группы и аминогруппы. Также были предложены на основе полученных результатов квантово-химического и физико-химического анализ, что иммобилизованные лиганды L^5 , L^9 , L^{13} , L^{17} координируются с ионами металлов с образованием шестичленного хелатного кольца через атомы серы и третичного атома азота триазинового кольца.

10. При исследовании изотерм и кинетики сорбции на примере ионов $Cu(II)$ в сорбентах на основе иммобилизованных лигандов L^3 и L^7 было обнаружено, что они подчиняются модели Фрейндлиха при низких температурах. Соответственно, константы изотерм сорбции ионов $Cu(II)$ в данных лигандах рассчитывались по модели Фрейндлиха. Уменьшение свободной энергии и энтальпии в данных сорбентах с ионом $Cu(II)$ приводит к самопроизвольной сорбции с увеличением энтропии, увеличение энтропии системы с образованием координационного соединения в фазе лиганда происходит за счет распада сольватных облаков лигандные активные функциональные группы.

11. В результате исследований сорбционные системы на основе полученных иммобилизованных лигандов рекомендованы к применению в ОАО «Алмалыкский ГМК» при очистке сточных вод от тяжелых металлов и для отделения редких металлов от цветных.

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

TERMEZ STATE UNIVERSITY

KASIMOV SHERZOD ABDUZAIROVICH

**METAL COMPLEXES OF SOME D-METALS WITH
N, P, S CONTAINING IMMOBILIZED LIGANDS:
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES**

02.00.01 - Inorganic chemistry

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

Tashkent - 2021

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 B2021.3.DSc.K/113.

The dissertation has been prepared at the Termez State University.

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

Scientific adviser:

Turaev Khayit Khudaynazarovich
Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Kadirova Shakhnoza Abdukhalilovna
Doctor of chemical sciences, professor

Shobilolov Azadzhon Akhmedovich
Doctor of chemical sciences, professor

Rakhmanberdiev Gappar Rakhmanberdievich
Doctor of chemical sciences, professor

Leading organization:

Institute of the general and inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on « 16 » XII 2021 in « 12⁰⁰ » at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871) 246-07-88; (99871) 227- 12-24, Fax: (+99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24, e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 121 (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871) 246-07-88; (99871) 227- 12-24, Fax: (+99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 4 » XII 2021 year

Protocol at the register № 16 dated « 4 » XII 2021 year



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

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

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

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of the study is the covalent and non-covalent immobilization of N-, P-, S-containing ligands on a polymer matrix, the synthesis of their metal complexes with some d-metals, and the determination of their structure and properties.

The object of the study was the obtained sorbents based on the immobilization of hydrazine hydrate, orthophosphate acid, O, O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate of potassium, diphenylthiocarbazon, zinc diethyldithiocarbamate, sodium glycinate on a matrix of urea formaldehyde resin, polysilicate resin Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ions with immobilized ligands.

The scientific novelty is as follows:

10 complexing sorption systems were obtained as a result of covalent immobilization of nitrogen, phosphorus, sulfur-containing ligands - hydrazine hydrate, phosphoric acid, O,O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate potassium, zinc diethyldithiocarbamate, diphenylthiocarbazon, sodium polyamido-formate on matrix;

8 complex-forming sorption systems were obtained as a result of non-covalent immobilization of nitrogen, phosphorus, sulfur-containing ligands – O,O-di-(2-aminoethyl) -dithiophosphate of potassium, zinc diethyldithiocarbamate, diphenylthiocarbazon, sodium glycinate on polystyrene and silica gel matrices;

proved the composition and structure of metal complexes formed during the sorption of Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ions in sorbents based on nitrogen , phosphorus, sulfur-containing ligands, immobilized on matrices of ionic and non-ionic nature using modern methods of physicochemical analysis;

the electronic structures of the monomeric units of the obtained sorbents based on immobilized ligands were calculated by quantum-chemical methods, their geometric parameters and energy characteristics were determined, based on the charge control, the most probable centers of localization of the coordination bond were identified;

the stability constants of complex compounds of immobilized ligands with some d-metals in a heterogeneous system sorbent-aqueous solution were calculated at the optimal value of the solution medium and it was found that an increase in the stability of complex compounds obtained with the same ligands corresponds to the Irving-Williams series;

the static exchange capacity of sorbents based on immobilized ligands with respect to Fe(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ions was determined and a series of sorption.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained, on the immobilization of nitrogen, phosphorus, sulfur-containing ligands on polymer matrices and the use of sorbents based on them:

a patent for an invention was obtained for a method for producing a sorbent based on complexing immobilized ligands at the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan (patent dated February 28, 2018 No. IAP 05534). As a

result, it was possible to create a method for obtaining sorbents based on complexing immobilized ligands from local raw materials;

the obtained sorbents based on immobilized nitrogen, phosphorus, sulfur-containing ligands were used in the sorption concentration of metal ions Zn (II), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) from solutions at JSC Almalyk MMC (certificate of OJSC "Almalyk MMC" dated August 27, 2021 No. A-007164). As a result, it made it possible to separate precious metals from multicomponent solutions.

sorbents based on immobilized ligands have been introduced at Almalyk MMC for industrial wastewater treatment. (certificate of OJSC "Almalyk MMC" dated August 27, 2021 No. A-007164). As a result, it made it possible to effectively purify wastewater from heavy metals up to one tenth of the permissible concentration.

Structure and volume of the dissertation. The content of the thesis consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the thesis is presented on 167 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

I бўлим (I часть; I part)

1. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б. Изучение кинетических свойств полученного комплексобразующего анионита. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, -2017 - №1. - С. 21-27. (02.00.00, №6);

2. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Маматкулов Ш.И., Эшкурбонов Ф.Б., Эшкурбонова М.Б. Исследование морфологии и оптических свойств комплексобразующих ионитов // Узбекский химический журнал. – Ташкент, -2017 - №6. - С. 10-15. (02.00.00, №6);

3. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б. Способ получения комплексобразующего ионита // № IAP 05534. (Узбекистан). Опубл. 09.01.2018.

4. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Маматкулов Ш.И., Эшкурбонов Ф.Б., Эшкурбонова М.Б. Изучение морфологии комплексных соединений некоторых металлов с полученными ионитами // Узбекский химический журнал. – Ташкент, -2018 - №1. - С. 12-17. (02.00.00, №6);

5. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б., Гидразо-, фосфо- ва дитиофосфогурухли комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар // Монография, -Т.: -Университет, -2019, 158 б.

6. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Чориева Н.Б., Амонова Н.Д. ИК спектроскопические исследование и квантово-химические характеристики азот и фосфорсодержащего полимерного лиганда // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 6(60). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400> (02.00.00, №2);

7. Chorieva N.D., Ermuratova N.A., Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A. (2021) Synthesis and research of chelate forming sorbent based on carbamide, formaldehyde, ditizone // Chemistry and chemical engineering: -2020. -№ 4, -p. 19-23. doi: 10.51348/RWHC6586 (02.00.00, №3);

8. Kasimov S.A., Turaev H.K., Jalilov A.T., Alikulov R.V., Mukumova G.Z. IR spectroscopic and thermal characteristics of the covalent immobilized sulfur-containing ligand and its coordination compounds with copper (II) // ISJ Theoretical & Applied Science, -2021. -№09 (101), -p. 234-238. №23. SJIF. IF-7,18

9. Kasimov S.A., Turaev H.K., Jalilov A.T., Umbarov I.A. Determination of thermal stability and surface morphology of the obtained immobilized ligand // Galaxy International Interdisciplinary Research Journal, -2021. -№9(9), -p.33–36. №23. SJIF. IF-7,47

10. Kasimov S.A., Turaev H.K., Jalilov A.T., IR spectroscopic study of sulfur- and phosphoric-containing immobilized ligand. // Galaxy International Interdisciplinary Research Journal, -2021. -№ 9(9), -p.44–48. №23. SJIF. IF-7,47

11. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Умбаров И.А., Бозоров Л.У. Получение сорбента на основе ковалентной иммобилизации азотсодержащего лиганда в полимерной матрице и сорбция меди (II) // Вестник НУУз, Химия, -2021, №3/2, -с. 275-279. (02.00.00, №12);

12. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Умбаров И.А., Чориева Н.Б. Якубова Д.Т. Сорбция меди (II) с нековалентно иммобилизованный на полистирольной матрице О,О-ди- (2-аминоэтил) - дитиофосфатом калия и исследование образующегося координационного соединения // Вестник НУУз, Химия, -2021, №3/2, -с. 329-333. (02.00.00, №12);

13. Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Jalilov A.T., Narmuratov F.B., Zhumaeva Z.E. Determination of the stability of complex compounds of copper (II), zinc (II), cadmium (II) and silver (I) with covalently immobilized sulfur contain ligands // Chemistry and chemical engineering, 2021: No.4, -pp. 32-37. (02.00.00, №3);

14. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Бабамуратов Б.Э., Ишонкулова М.М., Муминова Ш.Н. Кислотно-основные свойства ковалентно иммобилизованного азот-, серосодержащего лиганда и координационные соединения с цинком // БухМТИ “Фан ва технологиялар тараққиёти” илмий-техникавий журнали, №5. - С. 93-98. (02.00.00, №14);

15. Kasimov Sh.A., Turaev X.X., Sodiqov S.H., Eshqorayev S.Ch., Ahatov A.A. Karbamid va ortofosfat kislota asosida yangi ionit sintezi va reaksiya qobiliyatlarining kvant-kimyoviy tavsifi // БухМТИ “Фан ва технологиялар тараққиёти” илмий-техникавий журнали, №5. - С. 99-104. (02.00.00, №14);

16. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Назаров Ю.Э., Мирзаева Ф.Дж. Получение ковалентно иммобилизованного серосодержащего лиганда и координационные соединения некоторых d-металлов // Узбекский химический журнал. – Ташкент, -2021 - №5. - С. 21-27. (02.00.00, №6);

17. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Бабамуратов Б.Э. Определение термической стабильности иммобилизованного лиганда и его комплексного соединения с медью (II) // НамДУ илмий ахборотномаси-Научный вестник НамГУ.–Наманган, -2021 -№11. -С. 12-17. (02.00.00, №18);

18. Kasimov Sh. A., Turaev Kh. Kh., Mardonov A. B. Thermogravimetric study of sorbent based on covalently immobilized zinc dithiocarbamate on a polyester matrix // ISJ Theoretical & Applied Science, -2021. -№11 (103), -p. 379-383. №23. SJIF. IF-7,18.

19. Kasimov Sh. A., Turaev Kh. Kh., Mardonov A. B. Research of sorption properties of covalently immobilized nitrogen- and sulfur-containing ligand and coordination compounds of certain d-metals // ISJ Theoretical & Applied Science, -2021. -№11 (103), -p. 444-449. №23. SJIF. IF-7,18.

II бўлим (II часть; II part)

20. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Чориев О.Э., Пардаев О.Т. ИК спектроскопического исследование комплексообразования некоторых d-металлов синтезированном хелатообразующим сорбентом //

Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари Республика илмий – амалий анжумани, -Тошкент, -2018, 11 май, 150-б.

21. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Бекназаров Х.С., Пардаев О.Т., Гелдиев Ю.А., Холназаров Б.А. Синтез сорбента на основе эпихлоргидрина // XXI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием).- Нижний Новгород, -15-17 мая, -2018. –с.117.

22. Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Пардаев О.Т., Рашидова Г.Э., Ахадов А.А. Таркибида азот ва кислород бўлган лиганд синтези // Н.Т.Турабовнинг 70 йиллик юбилейига бағишланган XXI аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истикболлари республика илмий-амалий анжумани, -Тошкент. Ўзбекистон Миллий университети, -2018, 10 декабрь, 57-б.

23. Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Сафарова Э.Р., Тоштемиров А.Э. Баъзи d-металларнинг таркибида азот ва кислород бўлган лиганд билан координацион бирикмалари // Н.Т.Турабовнинг 70 йиллик юбилейига бағишланган XXI аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истикболлари республика илмий-амалий анжумани, -Тошкент. Ўзбекистон Миллий университети, -2018, 10 декабрь, 83-б.

24. Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Пардаев О.Т., Ортиқова Н.Ч. Таркибида азот, олтингугурт ва фосфор бўлган лиганд синтези // Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари республика илмий-амалий анжумани. –Қарши, - 2019, 27 апрель, 303-б.

25. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшқурбонов Ф.Б., Ортиқова Н.Ч. Исследования азот и фосфорсодержащего ионита// Актуальные проблемы очистки от смесей нефти и газа от смесей различными физико-химическими методами, Материалы республиканской научно-практической конференции. –Қарши, - -2019, 27 апрель., -с. 305.

26. Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A. Extraction of Platinum Metals from Strongly Acid Solutions // 36ICSC, Xining, Aug. 4-8, 2019, -P. 37.

27. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Чориева Н.Б., Йулчиева М.Г. Исследование комплексообразования ионов некоторых 3d-металлов хелатообразующим сорбентом // Сб.тезис. 21-Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, -Санкт-Петербург, -2019, 9-13 сентябрь, -Т.1., -с. 321.

28. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Рашидова Г.Э. Синтез и исследование фосфорсодержащего полимерного лиганда // Сб.тезис. 21-Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, -Санкт – Петербург, - 2019, 9-13 сентябрь -Т.1., -с. 405.

29. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Эшқурбонов Ф.Б. Количественное определение палладия с О,О-(ди-2-аминоэтил)-дитиофосфатом калия // Сб.тезис. 22-международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, -Москва -2019,18-22 ноябрь, -с.108.

30. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Эшқурбонов Ф.Б. Экстракция палладия (II) с О,О-(ди-2-аминоэтил)-дитиофосфатом калия // Сб.тезис. 22-

международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, -Москва, -2019, 18-22 ноябрь, -с.109.

31. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Мўминова Ш.Н., Умирова Г.А., Эшонқулова М.М. Таркибида азот ва кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи сорбент хоссаларига дастлабки моддалар нисбатининг таъсири // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» VI-Республика илмий-амалий конференцияси, -Термиз, -2020, 24-26 апрель, 149-150-б.

32. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшқурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот-, кислород-, фосфорсодержащего комплексобразующего сорбента // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» VI-Республика илмий-амалий конференцияси. -Термиз, -2020, 24-26 апрель, 171-174-б.

33. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Умиркулова Ф.А., Аннаев У., Қодирова М. Таркибида азот ва кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези шароитининг сорбент хоссаларига таъсири // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» VI-Республика илмий-амалий конференцияси. -Термиз, -2020, 24-26 апрель, 263-264-б.

34. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Умиркулова Ф.А. Эпихлоргидрин ва калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат асосида синтез қилинган ионитнинг дифференциал термик тадқиқоти // «Табиий фанлар соҳасидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар» мавзусидаги халқаро илмий-амалий on-line анжумани, -Тошкент, -ТДТУ, 1-том, -2020, 20-21 ноябрь, 269-270-б.

35. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Аннаев У., Қодирова М. О,О-диаминоэтилдитиофосфат кислота ва формальдегид асосида олинган сорбентнинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. -Бухоро, -2020, 4-5 декабрь, 28-29-б

36. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Аннаев У., Қодирова М. Синтез қилинган МФСФ сорбентида сорбция жараёнида мис (II) ионлари билан ўрин алмашинган протонлар сонини аниқлаш // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. -Бухоро, -2020, 4 -5 декабрь, 30-б.

37. Касимов Ш.А. Таркибида азот, фосфор, олтингурут бўлган полимер лигандларнинг термик тавсифи // Ҳ.И.Акбаров таваллудининг 70 йиллиги ҳамда илмий фаолиятининг 45 йиллигига бағишланган кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. -Тошкент, -2021, 4-5 февраль, 42-43-б.

38. Якубова Д.Т., Суюнова Г.М., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х. Гидразин, карбамид, формальдегид асосида комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд

синтези ва иқ спектрал тавсифи // «Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосида инновацион технологиялар» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция. Урганч, Урганч давлат университети, -2021. 19-20 апрель. 2- жилд. 244-б.

39. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Хамроева М.Ф., Содиков С.Х. Поли-2-оксо-1,3-ди (фосфоноксиметил) - 5 - N- метиламинокарбонил - 1,3,5-триазин ва унинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ-спектроскопик тадқиқоти // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” халқаро илмий-амалий онлайн-конференция, Ўзбекистон Республикаси Тошкент. -2021, 28 май. 164-б.

40. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Алиқулов Р.В., Нармуратов Ф.Б., Эшқурбонова М.Б. Калий поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфатнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан координацион бирикмалари синтези ва ИҚ спектроскопик тадқиқоти // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” халқаро илмий-амалий онлайн-конференция, Тошкент. -2021, 28 май. 165-б.

41. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Мирзаева Ф.Ж., Мўминова Ш.Н., Ишонқулова М.М. Поли- 2- оксо- 1,3-ди(гидразинометил) -5-N-гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазиннинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан координацион бирикмаларининг ИҚ-спектрал тадқиқоти // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” халқаро илмий-амалий онлайн-конференция, Тошкент. -2021, 28 май. 168-б.

42. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Мирзаева Ф.Ж., Мўминова Ш.Н., Ишонқулова М.М. Комплекс ҳосил қилувчи ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d- металлар сорбцияси // “Ёшларни қўллаб қувватлаш ҳамда инновацион тадқиқотлар ва уларни ривожлантиришда табиий фанларнинг истиқболлари” мавзусидаги онлайн анжуман, -Денов, -2021, 29 май, 4-б.

43. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Назаров Ю.Э. Синтез и исследование иммобилизованные комплексные соединения некоторых d-металлов с кислород и азотсодержащим полиэлектролитом // Н.А.Парпиев таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. -Тошкент. -2021, 14-15 сентябрь, -64-65-б.

44. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Хамроева М.Ф., Джалилов А.Т. Синтез сорбента на основе ковалентно иммобилизованного дитиокарбамата цинка на полиэфирной матрице // 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development, UJISY, Tashkent, Uzbekistan, 29-30 November, -2021. –р. 66.

45. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Хамроева М.Ф., Джалилов А.Т. Исследование влияние соотношения исходных веществ на сорбционных свойств полученного сорбента // 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development, UJISY, Tashkent, Uzbekistan, 29-30 November, -2021. –р. 67.

