



3,4-ALMASHINGAN
1,2-DIKARBOKSIBENZOL ASOSIDA
OLINGAN ARALASH LIGANDLI

KOMPLEKS BIRIKMANING SINTEZI HAMDA TERMİK TAHLILI

Naima Karimova, tayanch doktorant,
Gulvar Muqimova, dotsent,
Jabbor Suyunov tadqiqotchi,
Maftuna Primqulova, tayanch doktorant,
Dilnoza Ishmuratova, tayanch doktorant.

Annotatsiya:

Organik oraliq bog'lovchi sifatida karboksilat ionlarini o'z ichiga olgan metall koordinatsion polimerlar o'zining hayratlanarli tuzilmalari hamda ommaviy magnit xulq-atvori, yuqori o'lchamlilik, optik faollik va issiqlik barqarorligi kabi afzalliklarga ko'ra so'nggi yillarda katta e'tibor qozondi. Dikarbonat guruhlar bilan mustahkamlangan metall koordinatsion polimerlarning sintez usullari, tuzilmalari va xususiyatlarini o'rganish ayniqsa qiziqarli, chunki "dikarbonat kislotalari yangi turdagi polimerlar va oligomerlar hosil qilish uchun qo'shimcha koordinatsion imkoniyatlarga ega bo'lib, bu esa yakuniy mahsulotlarning magnit, optik yoki katalitik xususiyatlariga sezilarli darajada ta'sir qilishi mumkin". Koordinatsion polimerlarni yaratishda p-ftalik, m-ftalik va o-ftalik kislotalar kabi aromatik dikarbon kislotalar keng qo'llaniladi. Xususan 3-va 4-nitroftal kislotalar pigmentlar, bo'yoqlar, plastifikatorlar va boshqalar kabi turli xil tijorat mahsulotlarini ishlab chiqarish zanjirlarida keng qo'llaniladi. Ushbu maqolada 3-nitroftal kislotasining Co(II) ion bilan hosil qilgan kompleksi sintezi hamda uning termik tahlili o'rganilgan.

Kalit so'zlar:

Kompleks birikma, 3-nitroftal kislota, etil spirit, TGA, DTA, metall ion.

Abstrack;

Metal coordination polymers containing carboxylate ions as organic bridging ligands, due to their amazing structures and collective magnetic behavior, have attracted significant attention in recent years due to their advantages such as high dimensionality, optical activity, and thermal stability. The study of the synthesis methods, structures, and properties of metal coordination polymers reinforced with dicarbonate groups is particularly interesting, because "dicarboxylic acids have additional coordination opportunities for forming new types of polymers and oligomers, which can significantly affect the magnetic, optical, or catalytic properties of the final products." Aromatic dicarboxylic acids, such as p-phthalic, m-phthalic, and o-phthalic acids, are widely used in the creation of coordination

polymers. In particular, 3- and 4-nitro-p-toluic acids are widely used in the production chains of various commercial products such as pigments, dyes, plasticizers, and others. In this article, the synthesis and thermal analysis of the complex formed by 3-nitroftalic acid with Co(II) ions are studied.

Key words:

Complex compound, 3-nitroftalic acid, ethanol, TGA, DTA, metal ion.

Kirish:

3-va 4-nitroftal kislotalar pigmentlar, bo'yoqlar, plastifikatorlar va boshqalar kabi turli xil tijorat mahsulotlarini ishlab chiqarish zanjirlarida keng qo'llaniladi. Ular, shuningdek, 4 va 5 - nitro-2-benzofuran-1,3-dionlarning kashshoflari sifatida ishlatiladi, ular o'z navbatida polipeptidlar sintezida oraliq reagentlar sifatida ishlatiladi.

Nitroftal kislotalar poliamidlar va koordinatsion polimerlarni ishlab chiqarish uchun asosiy sintetik bloklardan biridir¹ [1]. Bundan tashqari, ular katalitik xususiyatlarga ega va metall koordinatsion komplekslarda ligandlar vazifasini bajaradi.

4-nitroftal kislota protonlarni tashuvchi birikmalar hosil qiladi. Umuman olganda, kislotalar qiziqarli magnit, Optoelektronik va fotoluminescent xususiyatlarga ega birikmalar sintezida potentsial qo'llanilishi mumkin. Koordinatsion va nanokimyo bu nitroftal kislota izomerlari istiqbolli foydalanishni topadigan boshqa sohalaridir. Bu kislotalarning kuchli va moslashuvchan vodorod aloqalarini hosil qilish tendentsiyasi bilan bog'liq bo'lib, ular ichida ham, molekulalararo tipda ham, ikkita karboksilik guruhning turli xil kislorod va vodorod birikmalari o'rtasida va nitrobenzol guruhi tomonidan qo'zg'atilgan elektron ta'sirlar bilan birgalikda (ular vodorod aloqalarini shakllantirishda ham ishtirok etishi mumkin). funktsional guruh $-\text{NO}_2$).

Bu supramolekulyar tuzilmalarni loyihalash va maxsus xususiyatlarga ega molekulyar arxitektura uchun qurilish bloklarini ta'minlaydi. Nitroguruhlarining o'zaro joylashuvi yanada ko'proq dizayn variantlaridan foydalanishga imkon beradi².

Kristallarning rivojlanishi bilan bog'liq so'nggi adabiyotlar shuni ko'rsatdiki, faol farmatsevtika tarkibiy qismlarining (AFI) rentgen monokristalli tuzilishini va ularning polimorfik, ko'p komponentli kristall shakllarini o'z ichiga olgan yangi qattiq shakllarini olish, kristallanish, qattiq holat xusu-

1 R.R. Li, D.M. Han, F.Y. Pan, W.P. Jia, Y.X. Jin, J. Zhao, Y.J. You, Solidliquid equilibria of ternary 4-nitro-2-benzofuran-1,3-dione + 5-nitro-2-benzofuran-1,3-dione + 2-propanone at 283.15 K and 323.15 K, J. Chem. Eng. Data 58 (2013) 682-685.

2 S.Y. Zhang, N. Xu, W. Shi, P. Cheng, D.Z. Liao, Syntheses, structural diversities and magnetic properties of four new Co(II) coordination polymers with phthalic acid derivatives, Polyhedron 51 (2013) 283-291.

siyatlarini aniqlash va o'rganishga qiziqish ortib bormoqda. eruvchanlik, barqarorlik, gigroskopiklik kabi AFI ning fizik-kimyoviy xususiyatlarini yaxshilash uchun potentsial qo'llanilishi tufayli kristallar, tuzlar va solvatlar¹ va boshqalar.

Ushbu tadqiqot sohasidagi keyingi yutuqlar kristall strukturani tushunishga, supramolekulyar sintonlarni, vodorod/galogen bog'lanishlarning o'zaro ta'sirini va ular ichidagi boshqa kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlarni o'rganishga qaratilgan va strukturaning fizik-kimyoviy xossalari bilan o'zaro bog'liqligi ochib berilgan². Tuzilish-xususiyat munosabatlari bo'yicha ushbu tadqiqotlar foydali bo'lib, ko'plab tadqiqotchilarni kerakli va o'ziga xos kimyoviy yoki fizik xususiyatlarga ega bo'lgan yangi funksional molekulyar qattiq moddalar, ko'p komponentli AFI komplekslari va boshqa molekulyar shakllanishlarni ishlab chiqish va sintez qilishga undaydi³.

Ftalik kislota Ni, Co bilan komplekslar hosil qilishi aniqlangan, Cu va Zn turli koordinatsion moddalar bilan monodentatdan heptadentatgacha bo'lgan turli koordinatsion moddalarni hosil qiladi. Nuklear magnit rezonans tadqiqotlari berilliyumning ftalik kislota bilan mononuklear biligand kompleksini hosil qilishini ko'rsatdi, UV-vis spektroskopik o'lchovlar esa vanadil va uranil ionlari pH 4,5 dan yuqori qiymatlarda shunga o'xshash mononuklear va binuklear biligand komplekslarini hosil qilishini aniqladi. Sink ftalik kislota bilan noodatiy bir o'lchovli yagona spiral tuzilma hosil qiladi. Ftalatlarning tektosilikatlar, kvarts, albit va turli xil gil turlari kabi minerallar yuzalari bilan o'zaro ta'siri hamda metallar bilan komplekslanishi ham qayd etilgan. Ftalik kislota mis va kadmiy mavjudligida ferrihidrit yuzasiga adsorbsiyalanganida uchkomponentli kompleks hosil bo'ladi. Atrof-muhitda ftalik kislota mavjudligi keng kuzatilgan bo'lsa-da, uning radionuklidlar bilan kompleks hosil qilish qobiliyati to'liq baholangan emas. Kon qazish va maydalash ishlari-dan hamda yadroviy qurol chiqindilarini ifloslangan plas-

tik buyumlar, masalan, qo'ldoplar va idishlar bilan birga utilitatsiya qilish natijasida atrof-muhitning uran bilan ifloslanishi jiddiy ekologik muammo bo'lib qolmoqda.

Ushbu chiqindilardagi ftalik kislota uran-ftalat komplekslari hosil qilish orqali atrof-muhitda uran eruvchanligini oshirishi mumkin. Biroq ftalik kislota bilan uran o'rtasidagi molekulyar bog'lanish haqida ma'lumotlar kam. Ushbu tadqiqotda mualliflar eritmadagi uranil ion bilan ftalik kislota o'rtasidagi o'zaro ta'sirni o'rganib, hosil bo'lgan asosiy U-ftalik kislota komplekslarining molekulyar tuzilmalarini aniqladik⁴. Dikarboksilat guruhlar bilan mustahkamlangan metall koordinatsion polimerlarning sintez usullari, tuzilishlari va xususiyatlarini o'rganish ayniqsa qiziqarli⁵, chunki "dikarboxil kislotalar yangi turdagi polimerlar va oligomerlar hosil qilish uchun qo'shimcha koordinatsion imkoniyatlarga ega bo'lib, bu esa yakuniy mahsulotlarning magnit, optik yoki katalitik xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin"⁶.

Kordinatsion polimerlarni yaratishda p-ftalik, m-ftalik va o-ftalik kislotalar kabi aromatik dikarbon kislotalar keng qo'llaniladi⁷. Ushbu izomerik shakllar orasida orto-pozitsiyada joylashgan ikki karboksil guruhiga ega o-ftalat ligandi metall ionlarini eng turli bog'lanish moddalarida bog'lay oladi, bu esa alohida birikmalardan tortib ko'p o'lchovli tizimlargacha bo'lgan polinukleer komplekslarning hosil bo'lishiga olib keladi. Hozirgacha o-ftalik kislota bilan ko'plab metall koordinatsion polimerlar, jumladan mis(II)⁸, kobalt(II)⁹ va rux(II)¹⁰ o'rganilgan. Ushbu birikmalar o-ftalat koordinatsiyasining monodentat, shuningdek, xelatlovchi va ko'priq hosil qiluvchi bog'lanish moddalarini namoyon etdi.

Mualliflar tomonidan olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki o-ftalat va malonat bilan mis (II) aralashli-gandli kompleksni o'rganish maqsadida olib borilgan izlanishlar natijasida yangi mis (II)-natriy (I) geterometallak-rovn birikmasini $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{PA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ olishga erishildi¹¹.

1 Bezerra, B.P.; Pogoda, D.; Perry, M.L.; Vidal, L.M.T.; Zaworotko, M.J.; Ayala, A.P. Cocrystal Polymorphs and Solvates of the Anti-Trypanosoma cruzi Drug Benznidazole with Improved Dissolution Performance. *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 4707–4718.

2 Berry, D.J.; Steed, J.W. Pharmaceutical cocrystals, salts and multicomponent systems; intermolecular interactions and property based design. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2017, 117, 3–24.

3 Nangia, A.K.; Desiraju, G.R. Crystal Engineering: An Outlook for the Future. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019, 58, 4100–4107.

4 G. J. Vazquez, C. J. Dodge, and A. J. Francis, "Interaction of uranium(VI) with phthalic acid," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 22, 2008, doi: 10.1021/ic801230s.

5 Baca, S. G., Filippova, I. G., Gherco, O. A., Gdaniec, M., Simonov, Y. A., Gerbelev, N. V., ... & Decurtins, S. (2004). Nickel (II)-, cobalt (II)-, copper (II)-, and zinc (II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorganica chimica acta*, 357(12), 3419-3429.

6 Baca, S. G., Simonov, Y. A., Gerbelev, N. V., Gdaniec, M., Bourosh, P. N., & Timco, G. A. (2001). Synthesis and X-ray diffraction study of Zn (II) complexes with o-phthalic acid and aromatic amines. *Polyhedron*, 20(9-10), 831-837.

7 Li, L., Liao, D., Jiang, Z., & Yan, S. (2004). Ferromagnetic interactions in copper (II) and nickel (II) coordination polymers containing nitronyl nitroxide radical and terephthalate. *Inorganica chimica acta*, 357(2), 405-410.

8 Baca, S. G., Malinovskii, S. T., Franz, P., Ambrus, C., Stoeckli-Evans, H., Gerbelev, N., & Decurtins, S. (2004). Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt (II) and copper (II) coordination polymers assembled by phthalate and 4-methylimidazole. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(8), 2841-2849.

9 Simonov, Y. A., Gdaniec, M., Filippova, I. G., Baca, S. G., Timco, G. A., & Gerbelev, N. V. (2001). Synthesis and Structure of Catena-[Bis (2-Methylimidazole)(μ-Phthalato) cobaltate (II)]. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27(5), 353-359.

10 Baca, S. G., Simonov, Y. A., Gdaniec, M., Gerbelev, N., Filippova, I. G., & Timco, G. A. (2003). Synthesis and structural characterisation of unprecedented dinuclear zinc (II) complex with H-bonded bridging phthalate ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 6(6), 685-689.

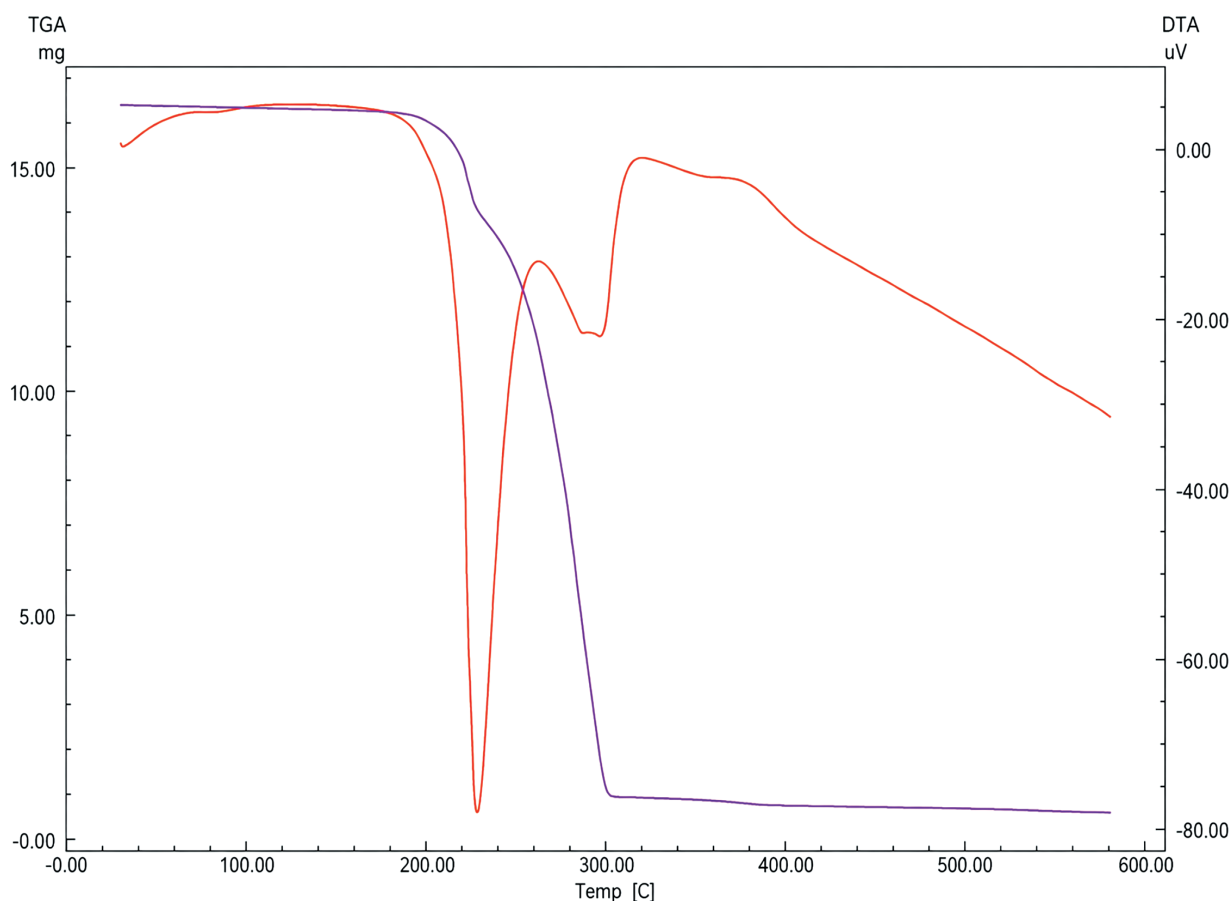
11 Shen, X., Qiao, H., Li, Z., Zhang, H., Liu, H., Yang, R., Chen, P., & Hou, H. (2005). 3D coordination polymer of copper (II)-potassium (I): Crystal structure and thermal decomposition kinetics. *Inorganica Chimica Acta*, 359(2), 642–648. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.10.009>

Tadqiqot metodologiyasi.

Ushbu tadqiqot ishini bajarishda 3-nitroftal kislota va $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratidan foydalanildi. 3-nitroftal kiltadan 1 mmol (0,211 g) analitik tarozida tortib olindi va 96 % li etil spirit va DMFA ishtirokidagi aralash erituvchidagi eritmasi tayyorlandi, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratining 1 mmol miqdori o'lchab olindi. Tajribaning birinchi bosqichida 3-nitroftal kislota eritmasi va Fenontrolin-1.10 1 mmol etilmasi hamda Co^{2+} ioni o'zaro aralashtirib olindi so'ngra xona haroratida magnitli aralashtirgich yordamida 20 minut aralashtirildi. Tajribaning ikkinchi bosqichida tayyor bo'lgan reaksiya aralashma 30–35°C haroratda yana 40–45 min davomida magnitli aralashtirgichda aralashtirildi. Hosil qilingan reaksiya aralashma og'zi to'liq yopiq bo'lmagan holatda, xona haroratida 8–10 sutka davomida kuzatildi. Jarayon oxirida idish tubida qizg'ish rangli kristallar 70% unum bilan sekin bug'latish usulida olindi. So'ngra $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tarkibli kompleks olindi hamda uning termik barqarorligi o'rganildi.

Natijalar va muhokama:

Derivatogramma (DTA) egri chizig'ida 228,39°C va 296,43°C, 177,75 °C larda ikkita egzotermik effekt aniqlandi va endotermik effekt ko'zatladi. Termogravimetriya (TGA) egri chizig'ining tahlili shuni ko'rsatadiki, TGA egri chizig'ida 3 ta intensiv parchalanadigan temperatura oralig'ida amalga oshadi. 1-parchalanadigan oraliq 34,46°C–232,86 °C harorat oralig'ida sodir bo'ldi 2,583mg yoki 15,782 % massa yo'qotildi. 2-parchalanadigan oraliq 234,16–315,96 °C temperaturalarda kuzatildi 12,817 mg yoki 78,310.% massa yo'qotganligini aniqlandi. 3-parchalanadigan oraliq 315,96–563,71 °C harorat oralig'ida sodir bo'ldi 0,307mg yoki 1,876% massa yo'qotganligini aniqlandi. 34,46– 563,71 °C harorat intervalida massaning umumiy kamayishi 15,707 mg ni tashkil etganligi aniqlandi, bunga 54,97 daqiqa vaqt saflandi.



Termogravimetrik analiz egri chizig'i va differensial termik analiz egri chizig'ining tahlili, quyidagi 1-jadvalda keltirilgan. Jadvaldan ko'rishimiz mumkinki 2- oraliq parchalanishda eng yuqori massa yo'qotilishini ko'rishimiz mumkin ya'ni bu oraliqda massaning 78,310% yo'qotilgan.

1-jadval.

Termogravimetriya (TGA) egri chizig'ining tahlili.

Temperatura °C	Vaqt minut	Massa (mg)	Yo'qotilgan massa (%)
34,46C-232,86	21,7	2,583	15,782
234,16-315,96	7,49	12,817	78,310
315,96-563,71	25,35	0,307	1,876

Termogravimetrik analiz egri chizig'i va differensial termik analiz egri chizig'ining batafsil tahlili, quyidagi 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval.

[Co(C₈H₃NO₆)₃(C₁₂H₈N₂)₂]+H₂O kompleksining vazn yo'qotishiga haroratning ta'siri

№	dw 12,174	1/T	dw/dt	M.g	Mint	T ⁰ +K
1	16,3347	0.0026	0,0048	0,0323	6,7667	373
2	16,187	0.0021	0,0107	0,18	16,758	473
3	5,3595	0.0017	0,4112	11,008	26,767	573
4	0,7719	0.0014	0,4242	15,595	36,767	673
5	0,7001	0.0012	0,335	15,667	46,767	773
6	0,6057	0.0011	0,2779	15,761	56,717	873

uchun ushbu jarayonning faollashuv energiyasi qiymatlari ko'rsatilgan. (3-jadval).

3-jadval.

$[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$ kompleksining termal-oksidlanish tahlili natijalari.

№	dw 26,020	$\text{Ln}(W_1/W_2)$	$1/T \cdot 10^{-3}$
1	16,3347	0,001975433	2.6
2	16,187	0,011058662	2.1
3	5,3595	1,116396425	1.7
4	0,7719	3,054167384	1.4
5	0,7001	3,15179921	1.2
6	0,6057	3,296637578	1.1

Shunday qilib, 250 dan 800 K gacha bo'lgan harorat oralig'idagi jarayonlar kinetikasi bo'yicha olingan eksperimental ma'lumotlar asosida $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$ termik-oksidlanish degradatsiyasining xususiyatlari o'rganildi.

Xulosa:

Ushbu ishda siz 3-nitroftal kislota asosida Co(II) ioni hamda aralash ligand sifatida tanlangan fenantrolin-1.10 bilan olingan kompleks birikmasining sintez usuli hamda zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida ushbu kompleksning tahlili chuqur o'rganilganiga ishonch hosil qilasiz. Yuqoridagi dunyoning yetakchi olimlari tomonidan yozilgan ilmiy maqolalarda keltirilgan izohlarga tayangan holda ushbu kompleks- kompleks birikmalar kimyosida muhim ahamiyat kasb etadi va uning biologik xususiyati kelajakda ko'plab tadqiqot ishlarining rivojiga asos bo'ladi degan xulosaga keldik.