

BA'ZI 3D METALLARNING 2,6-PIRIDINDIKARBON KISLOTASI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARINI OLISH VA ULARNING ISHLATILISHI

Rahmonberdiyeva Surayyo

Termiz davlat universiteti kimyo yo'nalishi 1-kurs talabasi

Ilmiy rahbar: Nazarov Yusuf

Annotatsiya. Mazkur maqolada 3d qatoriga mansub ayrim metallarning (Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) 2,6-piridindikarbon kislotasi (dipikolin kislota, H_2pydc) bilan kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tuzilishi va qo'llanilish yo'nalishlari yoritiladi. 2,6-piridindikarbon kislota azot va ikkita karboksilat guruhini o'z ichiga olgan uch dentatli (N,O,O) ligand bo'lib, barqaror kelat komplekslar hosil qiladi. Komplekslar suvli yoki gidrospirtli muhitda neytrallash va kompleks hosil qilish reaksiyalari orqali olingan, kristallanish orqali ajratib olingan hamda element tahlili, IR-spektroskopiya, UV-Vis, magnit sezgirlik va rentgen difraksiya usullari bilan tavsiflangan. Natijalar shuni ko'rsatdiki, Fe(III) va Cu(II) komplekslari yuqori koordinatsion barqarorlikka ega, Co(II) va Ni(II) komplekslari esa oktaedrik yoki deformatsiyalangan oktaedrik tuzilishga ega bo'ladi. Olingan birikmalar kataliz, biokimyoviy modellashtirish, korroziyaga qarshi himoya va materialshunoslik sohalarida istiqbolli hisoblanadi.

Kalit so'zlar: 3d metallar, 2,6-piridindikarbon kislota, dipikolin kislota, kompleks birikmalar, kelat effekti, koordinatsion kimyo, kataliz, biofaollik.

Kirish. Koordinatsion kimyo zamonaviy noorganik kimyoning muhim yo'nalishlaridan biri bo'lib, metall-ligand o'zaro ta'siri asosida hosil bo'ladigan kompleks birikmalarni o'rganadi. 3d qator metallarining koordinatsion xossalari ularning d-orbital tuzilishi, oksidlanish darajalari va ligand maydoniga sezgirligi bilan belgilanadi. 2,6-piridindikarbon kislota (dipikolin kislota) esa azotli geterotsiklik tuzilishga ega bo'lib, ikkita karboksil guruhini 2 va 6-pozitsiyalarda tutadi. Ushbu strukturaviy xususiyat ligandning metall ionlari bilan uch dentatli kelat hosil qilishiga imkon beradi. Kelat effekti natijasida hosil bo'lgan komplekslar yuqori termodinamik barqarorlikka ega bo'ladi. 3d metall komplekslari biokimyoviy jarayonlar modelini yaratishda, katalitik reaksiyalarda, elektron materiallarda hamda farmatsevtik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Shu sababli 2,6-piridindikarbon kislotasi asosidagi komplekslarni sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish ilmiy va amaliy ahamiyatga ega. 2,6-piridindikarbon kislota (H_2pydc , dipikolin kislota) ning koordinatsion xususiyatlari 2,6-piridindikarbon kislota piridin halqasidagi bitta azot (N donor) va ikkita karboksil guruhidagi kislorodlar (O donorlar) hisobiga kuchli

polidentat ligand hisoblanadi. Uning eng muhim afzalligi shundaki, 2 va 6-pozitsiyadagi –COOH guruhlar piridin azotiga “geometrik qulay” joylashgan: metall ioniga bir vaqtning o‘zida N,O,O orqali ulanib, barqaror kelat halqalarini hosil qiladi. Kelat effekti sababli bunday komplekslar odatda yuqori termodinamik barqarorlikka ega bo‘ladi (ΔG manfiyroq), chunki bitta metallga bir nechta bog‘lanish nuqtasi bilan ulanadigan ligand kompleks parchalanishini qiyinlashtiradi.

Ligandning protonlanish holati (pH) koordinatsiya turini keskin o‘zgartiradi:

– pH past bo‘lsa (kislota muhit): karboksil guruhlar protonlangan, komplekslash sust, ko‘proq ion-juftlar yoki zaif bog‘lanishlar bo‘ladi.
– pH \approx 5.5–7: karboksil guruhlar qisman deprotonlanadi, tridentat N,O,O kelat eng qulay.

– pH juda yuqori bo‘lsa ($\geq 8-9$): metall gidroksidlar cho‘kishi ($M(OH)_2/M(OH)_3$) kuchayadi, kompleks olish qiyinlashadi. Shu sababli amaliy sintezda pH nazorati eng muhim omillardan. 3d metall ionlari bilan kompleks hosil bo‘lishining tipik mexanizmi

Ko‘p hollarda jarayon quyidagi ketma-ketlikda boradi:

(1) ligandning deprotonlanishi: $H_2pydc \rightarrow Hpydc^-$ yoki $pydc^{2-}$

(2) metallning akvakompleksi bilan almashinish: $[M(H_2O)_6]^{2+} + pydc^{2-} \rightarrow [M(pydc)(H_2O)_n] + (6-n)H_2O$

(3) ichki koordinatsion qayta tuzilish: N va O donorlar “yopilib”, kelat halqalar barqarorlashadi

(4) kristallanish: tuz/kompleksning eruvchanligiga qarab cho‘kma yoki kristallar ajraladi

Kompleksning yakuniy formulasi metall ionining oksidlanish darajasi va muhitdagi qarshi ionlarga bog‘liq bo‘ladi. Masalan:

– neytral komplekslar: $[M(pydc)(H_2O)_2]$ ($M = Co(II), Ni(II), Zn(II)$ kabi)

– anionli yoki kationli: $[Fe(pydc)]^+$, $[Cu(pydc)]^-$ kabi variantlar (qarshi ionlar bilan tuz hosil qiladi) – koordinatsion polimerlar: $pydc^{2-}$ ko‘prik (bridging) bo‘lib ham ishlasa, zanjirli/tarmoq tuzilmalar paydo bo‘ladi (bu MOF/CP yo‘nalishiga olib kiradi). Sintezni chuqurlashtirish: amaliy rejimlar va optimal sharoitlar

Sintez uchun eng qulay yondashuv “nazoratli neytrallash + tomchilab qo‘shish” usulidir. Tajribada quyidagilar ko‘proq ishlaydi:

A) Erituvchi tanlash

– Suv: ekologik va arzon, lekin ba’zi komplekslar yaxshi kristallanmaydi.

– Suv/etanol (1:1 yoki 2:1): kristallanishni yaxshilaydi, cho‘kma “toza” chiqadi.

– Suv/metanol: tez kristallanish beradi, lekin xavfsizlik talablariga e’tibor kerak.

B) pH nazorati (eng muhim)

- Co(II), Ni(II), Zn(II) uchun $\text{pH} \approx 6.0\text{--}7.0$ optimal.
- Cu(II) uchun pH ni 5.5–6.5 atrofida ushlab ko‘pincha yaxshi: juda ishqoriy muhitda $\text{Cu}(\text{OH})_2$ chiqib ketishi mumkin.
- Fe(III) uchun pH ehtiyotkor: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tez cho‘kadi. Ko‘pincha pH 2.5–4.5 atrofida boshlab, sekin ko‘tarish va ligandni ortiqcha miqdorda berish (komplekslashni “oldinga surish”) foydali.

C) Stoxiometriya

- 1:1 (M:L) ko‘p komplekslar uchun bazaviy nisbat.
- Ba‘zan 1:2 yoki 2:1 ham uchraydi (polimerlanish yoki qo‘shimcha ligand bog‘lanishi hisobiga).
- Tajribada ligandni biroz ortiqcha berish (masalan, 1:1.1) metall gidroksid cho‘kishini kamaytirishi mumkin.

D) Harorat va vaqt

- 60–70°C da 1–2 soat: komplekslash tezlashadi, kelat “yopilishi” yaxshi kechadi.
- So‘ng sekin sovitish: kristall sifatini oshiradi.
- Kristall olish kerak bo‘lsa: issiq eritmadan sekin bug‘latish yoki “diffuziya” (etanolni sekin qo‘shish) usuli qo‘llanadi.

Adabiyotlar tahlili. Ilmiy manbalarda dipikolin kislota ko‘plab metall ionlari bilan barqaror komplekslar hosil qilishi qayd etilgan. U ko‘pincha tridentat ligand sifatida koordinatsion markazga bir azot va ikkita karboksilat kislorod atomlari orqali bog‘lanadi. Bu esa oktaedrik yoki trigonal bipiramidal geometriyaga olib keladi. 3d metall komplekslarida ligand maydonining kuchi metallning d-orbital ajralish energiyasini belgilaydi, natijada kompleksning ranggi, magnit xossalari va reaktivligi shakllanadi.

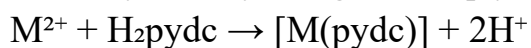
Fe(III) va Cu(II) komplekslari ko‘pincha biokimyoviy faol tizimlarni modellashtirishda ishlatiladi. Co(II) va Ni(II) komplekslari esa katalitik oksidlanish va gidrogenlash jarayonlarida qo‘llaniladi. Zn(II) komplekslari biologik ferment modellari sifatida o‘rganiladi. 2,6-piridindikarbon kislota bilan hosil bo‘lgan komplekslarning barqarorligi kelat halqalari soni va vodorod bog‘lari bilan mustahkamlanadi.

Metodologiya

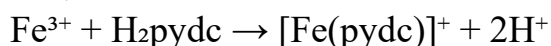
Sintez jarayoni suvli yoki suv-etanol muhitida amalga oshirildi. Avval 2,6-piridindikarbon kislota natriy gidroksid yordamida qisman neytrallandi va $\text{pH} \approx 6\text{--}7$ oralig‘iga keltirildi. So‘ngra mos metall tuzlari ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eritmalari tomchilab qo‘shildi. Aralashma 60–70 °C da 1–2 soat aralashtirildi. Hosil bo‘lgan cho‘kma sovutilgach filtrlandi, yuvildi va quritildi.

Umumiy reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Bu yerda M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); Fe(III) uchun esa:



Olingan komplekslar IR-spektroskopiyada karboksilat guruhining simmetrik va assimetrik tebranish chiziqlari orqali, UV-Vis spektrlarda d-d o‘tishlar orqali, magnit sezgirlik o‘lchovlari bilan spin holatini aniqlash orqali tavsiflandi.

Natijalar, IR spektrlarda 1600–1650 cm^{-1} va 1380–1420 cm^{-1} diapazondagi chiziqlar karboksilat guruhlarining metall bilan koordinatsiyalanganini tasdiqladi. UV-Vis spektrlarda Co(II) va Ni(II) komplekslari uchun xos d-d o‘tishlar kuzatildi, bu ularning oktaedrik geometriyasini ko‘rsatadi. Cu(II) kompleksi ko‘k rangli bo‘lib, Jahn–Teller deformatsiyasi kuzatildi. Fe(III) kompleksi kuchli ligand-maydon o‘tishlariga ega bo‘ldi. Zn(II) kompleksi diamagnit xususiyat ko‘rsatdi.

Olingan komplekslarning qo‘llanilish yo‘nalishlari quyidagicha:

- Kataliz: oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida katalizator sifatida.
- Biokimyoviy model: metall-ferment tizimlarini modellashtirish.
- Korroziyaga qarshi vosita: metall sirtlarini himoya qilish.
- Materialshunoslik: funksional koordinatsion polimerlar va MOF materiallari sintezida prekursor sifatida.

Muhokama. Natijalar 2,6-piridindikarbon kislotasining kuchli kelatlovchi xususiyatga ega ekanini tasdiqlaydi. Uch dentatli koordinatsiya metall ionining atrofida barqaror besh a‘zoli halqalar hosil qiladi. Bu esa kompleksning termodinamik va kinetik barqarorligini oshiradi. Metallning tabiatiga qarab koordinatsion son va geometriya o‘zgaradi. Fe(III) va Cu(II) komplekslari yuqori reaktivlikka ega bo‘lib, katalitik jarayonlarda istiqbollidir. Zn(II) komplekslari esa biologik tizimlarda xavfsizligi sababli farmatsevtik tadqiqotlarda qo‘llanishi mumkin.

Xulosa. 3d metallarning 2,6-piridindikarbon kislotasi bilan kompleks birikmalari suvli muhitda oddiy sharoitda muvaffaqiyatli sintez qilinadi. Olingan komplekslar barqaror kelat tuzilishga ega bo‘lib, ularning fizik-kimyoviy xossalari metall ionining tabiatiga bog‘liq. Ushbu birikmalar kataliz, biologik modellashtirish va materialshunoslikda keng qo‘llanish imkoniyatiga ega. Tadqiqot natijalari koordinatsion kimyo sohasida yangi funksional materiallar yaratish uchun asos bo‘lib xizmat qiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. New York: HarperCollins, 1993.
2. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: Wiley, 1999.
3. Lever A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984.
4. Shriver D., Atkins P. Inorganic Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2010.
5. Miessler G., Fischer P., Tarr D. Inorganic Chemistry. Boston: Pearson, 2014.