КАРБОКСИЛ-ФУНКЦИОНАЛ ИНДЕН ҲОСИЛАЛАРИНИНГ КООРДИНАЦИОН ВА КОМПОЗИЦИОН МАТЕРИАЛЛАР УЧУН ОРГАНИК ПРЕКУРСОР СИФАТИДАГИ ПОТЕНЦИАЛИ

Солиев Махаммаджон Исматуллаевич
Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети докторанти
Дадаханова Гулноза Аҳмаджоновна
Наманган давлат техника университети таянч докторанти
Нурмонов Суванкул Эрхонович
Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети профессори

DOI: ***https://doi.org/10.5281/zenodo.23981885***

Аннотация. *Карбоксилат лигандлар металл-органик ва координацион материалларни шакллантиришда кенг қўлланиладиган органик қурилиш блокларидан ҳисобланади. Мазкур ишда инденни фтал ангидрид билан функционаллаш натижасида олинган карбоксил ва карбонил гуруҳли органик бирикмаларнинг координацион материаллар прекурсори сифатидаги имкониятлари назарий жиҳатдан таҳлил қилинди. Молекуладаги -COOH/-COO⁻ марказининг металл ионлари билан монодентат, хелат ва кўприксимон координация ҳосил қилиш қобилияти, кетон карбонилининг қўшимча O-донор сифатидаги роли ҳамда инденнинг конденсирланган π-системасининг материал тузилишига таъсири кўриб чиқилди. Zn (II), Cu (II) ва Fe (III) ионлари модель металл марказлари сифатида таҳлил қилинди. Бир карбоксилатли инден ҳосиласини классик политопик MOF-линкер билан тенглаштириш мумкин эмаслиги, аммо уни ко-лиганд, терминал лиганд, функционал модификатор ёки кейинги кўп функционалли лигандлар синтези учун прекурсор сифатида қўллаш асосли экани кўрсатилди.*

Калит сўзлар: *инден, карбоксилат лиганд, координацион полимер, металл-органик материал, MOF, органик прекурсор, Zn(II), Fe(III), Cu(II), композицион материал.*

Аннотация. *Карбоксилатные лиганды широко используются в качестве органических строительных блоков при формировании металлоорганических и координационных материалов. В данной работе теоретически проанализирован потенциал органических соединений с карбоксильными и карбонильными группами, полученных в результате функционализации индена фталевым ангидридом, в качестве прекурсоров координационных материалов. Рассмотрена способность центра -COOH/-COO⁻ в молекуле образовывать монодентатную, хелатную и мостиковую координацию с ионами металлов, роль кетоновой карбонильной группы как дополнительного O-донора, а также влияние конденсированной π-системы индена на структуру материала. В качестве модельных металлических центров проанализированы ионы Zn (II), Cu (II) и Fe (III). Было показано, что единичное производное карбоксилатного индена нельзя приравнивать к классическому политопному MOF-линкеру, но*

© **Namangan davlat pedagogika instituti** | **Tabiiy fanlar kafedrasi**
© "**Smart Quill Publishing" nashriyoti** | **www.smartquillpublishing.uz**

его использование в качестве со-лиганда, концевого лиганда, функционального модификатора или прекурсора для синтеза последующих многофункциональных лигандов оправдано.

Ключевые слова: *инден, карбоксилатный лиганд, координационный полимер, металлоорганический материал, MOF, органический прекурсор, Zn(II), Fe(III), Cu(II), композитный материал.*

Abstract. *Carboxylate ligands are widely used as organic building blocks in the formation of metal-organic and coordination materials. This work provides a theoretical analysis of the potential of organic compounds-derived from the functionalization of indene with phthalic anhydride and containing both carboxyl and carbonyl groups-to serve as precursors for coordination materials. The study examines the ability of the -COOH/–COO⁻ moiety to engage in monodentate, chelate, or bridging coordination with metal ions, the role of the ketonic carbonyl group as an additional O-donor, and the influence of the fused π-system of the indene core on the resulting material structure. Zn(II), Cu(II), and Fe(III) ions are analyzed as model metal centers. It is demonstrated that a single carboxylate-indene derivative cannot be equated to a classic polytopic MOF linker; however, its application as a co-ligand, terminal ligand, functional modifier, or precursor for the synthesis of more complex, multifunctional ligands is well-justified.*

Keywords: *indene, carboxylate ligand, coordination polymer, metal-organic material, MOF, organic precursor, Zn(II), Fe(III), Cu(II), composite material.*

КИРИШ

Металл-органик каркаслар ва координацион полимерларни мақсадли синтез қилишда органик лиганднинг геометрияси, функционал гуруҳлари сони ва донор атомларининг фазовий жойлашуви ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Ретикуляр кимё концепцияси металл ионлари ёки кластерларини органик линкерлар билан муайян геометрия асосида боғлаш орқали олдиндан режалаштирилган тузилишдаги материалларни шакллантириш имконини беради [1,2].

Карбоксилатлар бу соҳада энг универсал О-донор лигандлардан бири ҳисобланади. Уларнинг металл маркази билан монодентат, бидентат-хелат, кўприксимон ва аралаш режимларда боғланиш қобилияти дискрет комплекслардан тортиб бир, икки ва уч ўлчамли координацион тармоқларгача бўлган тузилмаларни шакллантириш имконини беради [3]. Лиганднинг қаттиқлиги, донор марказлар орасидаги масофа ва ароматик фрагментнинг геометрияси ҳосил бўладиган материалнинг топологиясига бевосита таъсир кўрсатади.

Бензолдикарбоксилатлар, три- ва тетракарбоксилатлар классик MOF синтезида кенг қўлланилади. Бироқ функционал материаллар кимёси фақат тайёр политопик линкерларни излаш билан чекланмайди. Бир донор марказли ёки асимметрик функционал органик молекулалар ҳам ко-лиганд, модификатор, defect-capping агент ёки мураккаброқ линкерларни синтез қилиш учун прекурсор вазифасини бажариши мумкин.

Инден шу нуқтаи назардан қизиқ молекуляр платформа ҳисобланади. Унинг конденсирланган ароматик системаси молекулага нисбатан қаттиқ геометрия ва ривожланган π-сирт беради. Фтал ангидрид билан функционаллаш эса ушбу углеводород скелетига карбоксил ва карбонил гуруҳларни киритиш имкониятини яратади. Ишнинг мақсади

карбоксил-функционал инден ҳосилаларининг металл ионлари билан эҳтимолий координация усулларини назарий таҳлил қилиш ва уларни координацион ҳамда композицион материаллар учун органик прекурсор сифатида қўллаш имкониятларини баҳолашдан иборат.

Тадқиқот усули. Тадқиқот адабиёт маълумотлари ва молекуляр тузилиш-хосса муносабатларининг қиёсий таҳлили асосида бажарилди. Модель органик компонент сифатида инденнинг фтал ангидрид билан функционалланиши натижасида ҳосил бўлиши мумкин бўлган шартли Ind-C(O)-C_6H_4-COOH типидаги структура қабул қилинди.

Ушбу формула аниқ синтез қилинган ва спектроскопик тасдиқланган бирикманинг номи сифатида эмас, балки координацион имкониятларни муҳокама қилиш учун молекуляр модель сифатида ишлатилди. Лиганднинг карбоксил/карбоксилат маркази, кетон карбонил гуруҳи ва конденсирланган инден π-системаси алоҳида баҳоланди. Металл марказлари сифатида Zn(II), Cu(II) ва Fe(III) танланди.

Натижалар ва муҳокама. Карбоксилат гуруҳнинг координацион роли.

Карбон кислотанинг депротонланиши натижасида ҳосил бўладиган -COO^- гуруҳда манфий заряд икки кислород атоми ўртасида делокалланади. Бу ҳолат карбоксилатни бир нечта координация режимларини амалга ошира оладиган қулай O-донор марказга айлантиради. Монодентат M-OOC-R, бидентат-хелат ва M-O-C(R)-O-M кўприксимон режимлар карбоксилатлар учун хосдир [3,4].

Модель инден ҳосиласида битта -COOH гуруҳ мавжуд бўлган тақдирда уни автоматик равишда "MOF линкер" деб аташ тўғри эмас. Уч ўлчамли каркасни мустақил қуриш учун органик компонент одатда камида икки алоҳида металл марказини боғлай оладиган политопик геометрияга эга бўлиши керак [5]. Шу сабабли мазкур структуранинг биринчи навбатдаги вазифаси терминал ёки ёрдамчи лиганд, ко-лиганд ёки кейинги функционаллаш учун синтон сифатида қаралиши мақбул.

Карбонил гуруҳнинг қўшимча донорлик имконияти.

Фтал ангидрид орқали ацилирлашдан кейин молекулада карбоксил гуруҳ билан бирга кетон C=O фрагменти ҳам сақланиши мумкин. Карбонил кислородининг Lewis асослиги карбоксилат кислородлариникидан фарқ қилсада, муайян металл иони ва геометрияда у қўшимча координацион марказ сифатида иштирок этиши мумкин.

Агар карбоксилат ва кетон кислородлари металл марказига фазовий жиҳатдан қулай ҳолатда жойлашса, O, O-донор муҳит шаклланиши эҳтимоли пайдо бўлади. Бироқ бундай хелатланишни фақат структур формуладан келиб чиқиб қатъий тасдиқлаб бўлмайди. Кейинги экспериментал тадқиқотда IR спектрда $\nu_{as}(COO^-)$ ва $\nu_s(COO^-)$ полосалари орасидаги фарқни, C=O полосасининг силжишини ҳамда монокристалл рентген тузилиш таҳлилини биргаликда қўллаш мақсадга мувофиқ [6,7].

Zn (II), Cu(II) ва Fe(III) билан эҳтимолий ўзаро таъсир

Zn^{2+} карбоксилат лигандлар билан барқарор координацион тугунлар ҳосил қилади ва Zn карбоксилат кластерлари MOF кимёсида кенг тарқалган. Бир карбоксилатли инден ҳосиласи бундай тармоқни мустақил қуришдан кўра Zn марказининг координацион муҳитини

модификация қилиши эҳтимоллироқ. Агар молекулага иккинчи -COOH ёки бошқа донор гуруҳ киритилса, унинг connectivity даражаси ошади ва bridging linker сифатидаги қиймати кучаяди.

Cu^{2+}O-донор лигандлар билан турли координацион геометрияларни ҳосил қилиши мумкин. Карбоксилатнинг кўприксимон боғланиши динуклеар ва полинуклеар Cu комплексларининг шаклланишига шароит яратади. Инден фрагментининг ҳажми ва гидрофоблиги бундай комплексларда металл марказининг биринчи координацион сферасидан ташқаридаги молекуляр муҳитни ўзгартириши мумкин.

Fe^{3+} юқори заряд зичлигига эга қаттиқ Lewis кислотаси бўлиб, кислородли донорларга кучли мойиллик кўрсатади. Карбоксилат лигандлар билан Fe-O боғлари асосида полинуклеар тугунлар ҳосил бўлиши мумкин. Бироқ Fe^{3} нинг гидролизга мойиллиги туфайли эритма pH, сув миқдори ва металл лиганд нисбати муҳим технологик параметрларга айланади.

Инден фрагментининг материалшунослик аҳамияти

Молекулага инден фрагменти киритилиши фақат органик скелет ҳажмини ошириш билан чекланмайди. Конденсирланган ароматик π-система материалнинг гидрофоблиги, молекулалараро π-таъсирлари ва электрон поляризацияланишига ҳисса қўшиши мумкин. Бу хусусиятлар карбоксилат металл маркази билан бирлашганда органик ва ноорганик компонентларнинг вазифалари ажратилган гибрид система ҳосил қилиш имконини беради.

Бундай ёндашув композицион материалларда ҳам қизиқ. Металл-карбоксилат комплексини полимер матрица, ғовак ташувчи ёки мембрана материалига киритишда инденнинг ароматик қисми органик фаза билан ўзаро таъсирни кучайтириши мумкин. Бироқ бу ҳолат ҳозирча материал дизайни учун гипотеза бўлиб, уни сорбция, термик таҳлил, механик ва морфологик тадқиқотлар билан текшириш зарур.

MOF дизайни учун кейинги молекуляр модификация

Моно-карбоксил функционал инден ҳосиласи MOF синтезининг якуний линкери сифатида эмас, кейинги молекуляр дизайн учун платформа сифатида қаралиши мақсадга мувофиқ. Унинг MOF-линкер сифатидаги салоҳиятини ошириш учун инден ядросига иккинчи карбоксил гуруҳ киритиш, фтал кислотаси фрагментида иккинчи эркин -COOH марказини сақлаш, инден фрагментини дикарбоксилат ёки трикарбоксилат структурага айлантириш ёки қўшимча N-донор марказ киритиш мумкин.

Линкернинг геометрияси ва connectivity даражаси MOF топологиясини белгилашда асосий омиллардан ҳисобланади [8,9,10]. Шу сабабли инден платформасининг энг катта имконияти унинг кейинги функционаллашга мослигидадир.

Материал яратишнинг таклиф этилаётган босқичлари

Таҳлил асосида тадқиқотнинг кейинги экспериментал алгоритми қуйидагича шакллантирилиши мумкин: инден → карбоксил-функционал инден → структурани NMR/IR/MS билан тасдиқлаш → карбоксилат тузи → Zn(II), Cu(II), Fe(III) билан комплекс ҳосил қилиш → координацион структурани аниқлаш → композицион ёки ғовак материал таркибига киритиш. Бу кетма-кетликда ҳар бир босқич кейинги босқич учун экспериментал далил вазифасини бажаради.

ХУЛОСА

Инденни фтал ангидрид билан функционаллаш асосида шаклланиши мумкин бўлган карбоксил-карбонил органик структуралар координацион кимё учун истиқболли молекуляр платформа ҳисобланади. Карбоксилат марказ Zn(II), Cu(II), Fe(III) каби металл ионлари билан асосий координацион боғларни ҳосил қилиш имкониятига эга; кетон кислороди муайян шароитда қўшимча донор марказ вазифасини бажариши мумкин. Инденнинг конденсирланган π-системаси эса органик қисмнинг гидрофоблиги ва молекулалараро таъсирларини ўзгартириш имконини беради.

Шу билан бирга, битта карбоксилат марказига эга молекулани мустақил MOF-линкер сифатида баҳолаш етарли асосга эга эмас. Уни терминал лиганд, ко-лиганд, функционал модификатор ёки кўп донорли янги линкерлар синтези учун прекурсор сифатида қараш мақсадга мувофиқ. Инден платформасига қўшимча карбоксил ёки бошқа координацион гуруҳларни киритиш орқали унинг denticity ва connectivity кўрсаткичларини ошириш кейинги тадқиқотларнинг асосий йўналиши бўлиши мумкин.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Yaghi O.M. Reticular chemistry-construction, properties, and precision reactions of frameworks. Journal of the American Chemical Society. 2016; 138: 15507-15509. DOI: 10.1021/jacs.6b11821.

2. Chen Z., Hanna S.L., Redfern L.R., Alezi D., Islamoglu T., Farha O.K. Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs. Coordination Chemistry Reviews. 2019.

3. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis and functionality of metal-organic materials. Chemical Reviews. 2013; 113: 734–777.

4. Carboxylate-Ligand-Based Coordination Polymers and Metal Complexes: From Structural Diversity and Supramolecular Descriptors to Function-Oriented Design. Molecules. 2026; 31:3059.

5. Ghasempour H., Wang K.-Y., Powell J.A., ZareKarizi F., Lv X.-L., Morsali A., Zhou H.-C. Metal-organic frameworks based on multicarboxylate linkers. Coordination Chemistry Reviews. 2021; 426:213542. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213542.

6. Hadjiivanov K.I. et al. Power of infrared and Raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules. Chemical Reviews. 2021. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00487.

7. Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Topological analysis of metal–organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. Chemical Reviews. 2014.

8. Bhadra B.N., Ahmed I., Lee H.J., Jhung S.H. Metal-organic frameworks bearing free carboxylic acids: Preparation, modification, and applications. Coordination Chemistry Reviews. 2022;450:214237. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214237.

© **Namangan davlat pedagogika instituti** | **Tabiiy fanlar kafedrasi**
© "**Smart Quill Publishing" nashriyoti** | **www.smartquillpublishing.uz**

9. Wang J., Gao X., Huang H., Zhao X. Free carboxyl-rich metal-organic frameworks: Design, synthesis, application, and perspectives. Coordination Chemistry Reviews. 2025;542:216874. DOI: 10.1016/j.ccr.2025.216874.

10. O’Keeffe M., Yaghi O.M. Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets. Chemical Reviews. 2012;112:675–702. DOI: 10.1021/cr200205j.

© **Namangan davlat pedagogika instituti** | **Tabiiy fanlar kafedrasi**
© **“Smart Quill Publishing” nashriyoti** | **www.smartquillpublishing.uz**