



<https://doi.org/10.70728/a.series.tab.v08.i08.055>

METALL ORGANIK KARKASLARNING SINTEZI, STRUKTURAVIY XUSUSIYATLARI VA SORBSION XOSSALARINI TADQIQ ETISH

Tadqiqotchi, Abduraxmonova Maryam Olim qizi,
v.v.b., t.f.d., dots., Ismailov Xalovat Djabbarovna,
t.f.d. k.i.x., Ismailov Feruz Sabirovich
Qarshi davlat texnika universiteti
ismoilovferuz54@gmail.com
+998912102555

Annotatsiya. Metall-organik karkaslar (MOF) - metall ionlari organik ko‘prik-ligandlar yordamida o‘zaro bog‘langan, yaqinda aniqlangan g‘ovak polimer materiallar sinfidir. Ular molekulyar koordinatsion kimyo bilan materialshunoslik tutashgan hududdagi yangi yo‘nalishni ifodalaydi. Ushbu materiallarning qator yangi tuzilmalari kristall birikmalar orasida ma‘lum bo‘lgan eng yirik g‘ovaklarga, juda yuqori sorbsiya sig‘imlariga va alumosilikat seolitlarda kuzatilmaydigan murakkab sorbsiya xususiyatlariga ega. Ushbu sharhda bunday materiallarni sintez qilish yondashuvlari va ularning xossalarini o‘rganish natijalari ko‘rib chiqiladi.

Kalit so‘zlar: Metall-organik karkaslar, seolitlar, ko‘prik-ligandlar, 4,4'-bipiridin, dimetallik tetrakarboksilat.

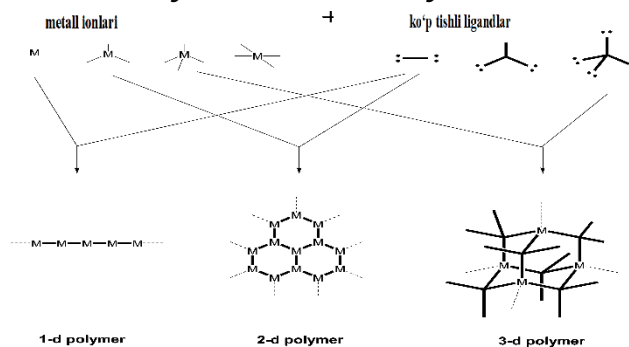
1. Kirish. So‘nggi yillarda g‘ovak materiallar bo‘yicha tadqiqotlar kundalik hayot va yirik sanoat jarayonlariga bevosita ta‘sir ko‘rsatgan ko‘plab amaliy yo‘nalishlarning paydo bo‘lishiga olib keldi. Bunday materiallarning eng muhim misoli g‘ovak alumosilikatlar - seolitlardir. Ularning g‘ovakligi begona molekulalarning tuzilmaning ichki qismiga diffuziyalanishiga imkon beradi [1]. G‘ovaklarning shakli va o‘lchami esa kiritiladigan molekulalarni shakl va o‘lcham bo‘yicha selektiv ajratish imkonini beradi. G‘ovakka kirgan molekulalar keyinchalik kimyoviy o‘zgarishlarga uchrashi mumkin. Bunga katalitik kreking va ksilen izomerlanishi yirik sanoat miqyosidagi misollardir. Ion almashinuvi xossasi esa seolitlarning yuvish vositalari va suvni yumshatish texnologiyalarida qo‘llanilishiga sabab bo‘lgan[2a]. Boshqa elementlarga asoslangan noorganik g‘ovak karkaslar, jumladan metall fosfatlari, sulfidlari va xloridlari ham ma‘lum. Tadqiqotlardan birida sianid ko‘prik guruhi sifatida ishlatilib, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ tarkibli aralash metallardan iborat ochiq karkas olingan [2b]. Unda tetraedrik Zn_2^+ ionlari oktaedrik geksatsianoferrat birliklarini bog‘laydi. Mualliflar ushbu birikma bilan seolitlar o‘rtasidagi o‘xshashlikni ta‘kidlab, tuzilma K^+ qarshi ionlari va suv molekulalari egallagan yirik bo‘shliqlarga ega ekanini ko‘rsatgan. 1990-

yillarning boshidan metall ionlari va organik ko‘prik-ligandlar asosidagi polimer, ba‘zan g‘ovak tuzilmalarga ega materiallarga qiziqish keskin oshdi [3]. Robson [4], Moore [5], Yaghi [6] va Zaworotko [7] ishlarida bunday koordinatsion polimerlar yangi material tuzilmalari va xossalarini yaratish uchun juda katta imkoniyat berishi ko‘rsatildi. Metallni tanlash va ligandlarni deyarli cheksiz loyihalash imkoniyati tufayli strukturaviy, magnit, elektr, optik va katalitik xususiyatlarni maqsadli ravishda materialga kiritish mumkin. Koordinatsion polimer atamasi odatda metall va organik ko‘prik-ligandlardan tashkil topgan har qanday kengaygan tuzilmani bildiradi. Metall-organik karkas esa, odatda, g‘ovaklik namoyon qiladigan bunday tuzilmalarga nisbatan qo‘llanadi. Polimer metal-organik tuzilmalarda g‘ovaklikni ishonchli hosil qilish ushbu sohaning asosiy va murakkab maqsadlaridan biri bo‘ldi, chunki seolitlarga o‘xshash tarzda bu xususiyat yangi kimyoviy ajratish, ion almashinuvi, sensorlik va ehtimol katalitik jarayonlar uchun imkoniyat yaratadi.

2. Tajriba qismi

Birinchi muammo - tarmoq geometriyasini bashorat qilish

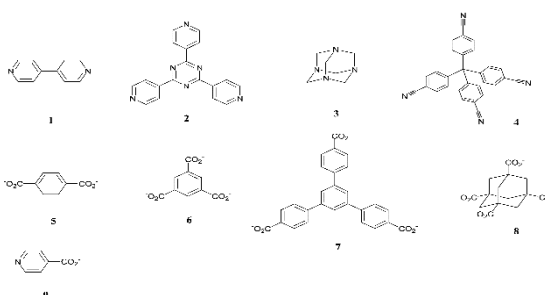
Koordinatsion polimer olish uchun, prinsipial jihatdan, bir nechta bo‘sh yoki labillashgan koordinatsion joylarga ega metall ionini ko‘prik bo‘la oladigan ligand bilan reaksiyaga kiritish kifoya (1-rasm). Tizimning tabiatiga qarab cheksiz davom etuvchi polimer yoki diskret yopiq oligomer tuzilmalari hosil bo‘lishi mumkin. Agar metall markazidagi bir-biridan uzoqlashgan, ya‘ni divergent joylar koordinatsiyalansa, kengaygan polimer tuzilma paydo bo‘ladi. Eng batafsil strukturaviy ma‘lumotlar yagona kristall rentgen difraksiyasi yordamida olinadi. Kristall tuzilma ma‘lum bo‘lmasa, keyinchalik kuzatiladigan xususiyatlarni tushuntirish juda qiyin. Shu sababli ushbu sohadagi sintezlar ko‘pincha rentgen-strukturaviy tahlil uchun yaroqli yagona kristallar olishga yo‘naltirilgan. Amorf qattiq fazalar va gellar esa kamroq o‘rganilgan. Metall-ligand bog‘lari tez va qaytar tarzda hosil bo‘ladigan labilligi yuqori tizimlarda dastlabki kinetik mahsulotlar qayta tashkil topib, termodinamik jihatdan barqarorroq yagona mahsulotni berishi mumkin. Bu jarayon o‘z-o‘zidan yig‘ilish, ya‘ni self-assembly yondashuviga o‘xshaydi. Cu^+ , Cu_2^+ , Ag^+ , Cd_2^+ , Zn_2^+ , Co_2^+ va Ni_2^+ kabi ionlar koordinatsion polimerlar kimyosida ko‘p uchraydi. Biroq labillikning o‘zi muammo tug‘diradi: bunday ionlar ko‘pincha ma‘lum koordinatsion geometriyani qat‘iy belgilamaydi. Ko‘prik-ligandning egiluvchanligi ham tarmoq geometriyasini oldindan aytishni qiyinlashtiradi. Masalan, 1,2-bis(4-piridil) etan ligandining gauche va anti konformatsiyalarni qabul qilishi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bilan turli sharoitlarda uch xil izomer polimer hosil bo‘lishiga olib kelgan. Ularning formulalari bir xil bo‘lsa-da, ligand konformatsiyalarining farqi turlicha tarmoq topologiyalarini yuzaga keltirgan. Konsentratsiya, anion turi va harorat kabi boshqa omillar ham yakuniy tuzilmani o‘zgartirishi mumkin.



1- rasm. Koordinatsion polimerlarning hosil bo‘lishi asosidagi qurilish bloki, ya’ni “modulli” tamoyil.

Qattiq ligandlardan foydalanish

Liganddagi erkin elektron juftlarining yo‘nalish bo‘yicha erkinligini 4,4'-bipiridin kabi qattiq skeletlardan foydalanish orqali kamaytirish mumkin (4 rasm). Ushbu ligand markaziy C-C bog‘i atrofida aylanishi mumkin bo‘lsa-da, bu aylanish ikki donor markazning o‘zaro yo‘nalishini o‘zgartirmaydi. Shu sababli qattiq ligandlar koordinatsion polimerlarni sintez qilishda keng qo‘llanadi. Qattiq uch va to‘rt koordinatsiyali azot donor ligandlari, shuningdek turli qattiq karboksilatlar ham ishlatilgan.



4-Rasm. Koordinatsion polimerlar sintezida ishlatiladigan qattiq ligandlar.

Takrorlanuvchi koordinatsion motivlardan foydalanish. Metall markazidagi koordinatsiya ko‘pincha egiluvchan bo‘lsa-da, ayrim strukturaviy motivlar turli metall komplekslarida qayta-qayta uchraydi. Shunday birliklardan biri dimetallik tetrakarboksilat $M_2(O_2C_R)_4$ bo‘lib, u koordinatsion polimerlarda ham takroran kuzatilgan. Bir nechta metall ionlari va ligandlardan yig‘iladigan, takroriy strukturaviy birlikka ikkilamchi qurilish birligi SBU (secondary building unit) deyiladi. Metall ionlari, ligandlar va anionlarning o‘zi esa birlamchi qurilish birliklari hisoblanadi.

Retikulyar sintez. MOFlarni loyihalash va yig‘ishning konseptual yondashuvi retikulyar sintez deb ataladi. Bunda qurilish birliklarining qanday bog‘lanib, tarmoq yoki retikulyat hosil qilishi aniqlanadi. Ko‘plab MOFlar uchun turli tarmoq topologiyalarini nisbatan kam sonli sodda va yuqori simmetriyali tarmoqlar orqali ifodalash mumkin. Organik bog‘lovchilar ana shu tarmoqlarni kengaytirib, qattiq jism ichidagi bo‘shliqlarni belgilaydi.

Ligand uzunligi, metall geometriyasi va bog‘lanish. Uzoqroq ko‘prik-ligandlardan foydalanish katta g‘ovaklarga ega tarmoqlarni hosil qilish imkonini beradi. Biroq metall markazining koordinatsion geometriyasi va ligandlarning moslashuvchanligi natijasida bir nechta turli tarmoqlar paydo bo‘lishi mumkin. Ayrim tizimlarda halqa-ochilish

polimerlanishi (ROP)ga o‘xshash jarayonlar ham taklif qilingan: eritmada hosil bo‘lgan diskret koordinatsion qafaslar keyinchalik halqa ochilib, kengaygan polimerga aylanishi mumkin.

Anionlar ham tarmoq tuzilmasini belgilashda muhim rol o‘ynashi mumkin. Ularning hajmi, shakli, koordinatsion qobiliyati va metall markazlari orasida ko‘prik bo‘lish qobiliyati yakuniy topologiyaga ta’sir qiladi. Masalan, nitrat anioni Ag^+ markazlari orasida ko‘prik hosil qilib spiral zinapoya tuzilmasining paydo bo‘lishiga yordam bergan, BF_4^- va PF_6^- kabi anionlar esa ancha kuchsiz koordinatsiyalangan.

Ikkinchi muammo- o‘zaro kirishish

Ikki yoki uch o‘lchamli koordinatsion tarmoq hosil bo‘lishi va uning bog‘lanish tartibi ma’lum bo‘lgach, uzoq ko‘prik-ligandlardan foydalanish juda katta bo‘shliqlar hosil qilish imkonini beradi. Ammo amalda ko‘pincha ikkinchi polimer tarmog‘i birinchi tarmoq ichiga kirib, u bilan o‘zaro kirishadi interpenetratsiya yuz beradi. Natijada potentsial g‘ovaklar qisman yoki to‘liq to‘lib, g‘ovaklik kamayadi.

Ligand uzunligi oshgani sari tabiiy bo‘shliq ham kattalashadi, biroq bir vaqtning o‘zida o‘zaro kirishuvchi tarmoqlar soni ortishi mumkin. $\text{Cd}(\text{CN})_2$ da ikki karra, 4,4’-bipiridin asosidagi ayrim tuzilmalarda to‘rt karra, yanada uzun ligandlarda esa besh va hatto to‘qqiz karra interpenetratsiya kuzatilgan.

Ba’zi hollarda tarmoq interpenetratsiya orqali emas, o‘zining deformatsiyasi orqali bo‘shliqni to‘ldiradi. Masalan, katta olti burchakli oynalarga ega qatlamli tuzilmalarda qatlamlar tekisligini yo‘qotib, bukilgan holatga o‘tishi va qo‘shni qatlamlarning bo‘shliqlariga o‘z uchlarini kiritishi mumkin.

Ikkinchi muammoga yondashuvlar

Interpenetratsiyani cheklash usullaridan biri karkas bo‘shliqlariga yirik qarshi ionlarni joylashtirishdir. Bunday ionlar qo‘shimcha polimer tarmog‘ining bo‘shliqqa kirishiga to‘sqinlik qiladi. Yana bir yondashuv karkas va mehmon molekullari o‘rtasidagi kuchli o‘zaro ta’sirlardan foydalanish. Agar bo‘shliq mehmon molekullari bilan kuchli bog‘lansa, ikkinchi polimer tarmog‘i o‘rniga mehmonlar afzal ravishda joylashishi mumkin.

Karkasning o‘z geometriyasi ham interpenetratsiyani taqiqlashi mumkin. Buning uchun katta hajmli metall klasterlari yoki qafaslar qurilish birligi sifatida ishlatiladi. SBU uchining diametri va ligand uzunligi o‘zaro kirishish darajasini belgilaydi. Yirik SBUlar bir nechta tarmoqlarning bir-biriga kirishishini cheklab, katta erkin hajmni saqlab qolishi mumkin. Hajmi katta ligandlardan foydalanish ham interpenetratsiya ehtimolini kamaytiradi. Ligandning lateral sterik hajmi oshirilganda, qo‘shimcha tarmoqning mavjud oynadan o‘tishi qiyinlashadi. Bundan tashqari, sintez konsentratsiyasini kamaytirish ayrim hollarda interpenetratsiyasiz karkaslarni olishga imkon beradi. Yaghi va hamkorlari juda katta g‘ovak oynalari va bo‘shliqlariga ega Zn-karboksilat karkaslarni suyultirilgan sharoitlarda olgan.

3. Natija va taxlillar.

Strukturaviy barqarorlik, suyuqlik va bug‘larning sorbsiyasi hamda almashinuvi

Interpenetratsiya nazorat qilinib, yetarlicha katta bo‘shliq hosil bo‘lgach, keyingi muhim masala karkasning barqarorligidir. Katta bo‘shliqlarga odatda erituvchi molekullari

va qarshi ionlar kiradi. Ayrim hollarda bu mehmonlar karkas tuzilmasini shakllantirishda templovchi rol o‘ynaydi. Muammo shundaki, ko‘plab tarmoqlar erituvchi mehmonlar yo‘qotilganda barqarorligini saqlay olmaydi. Seolitlarning yuqori kinetik barqarorligi mustahkam Si-O va Al-O bog‘larini uzish uchun katta energiya kerakligi bilan bog‘liq. Koordinatsion bog‘lar odatda kuchsizroq bo‘lgani sababli MOFlar seolitlarga qaraganda pastroq termik barqarorlikka ega. Biroq ligand va metall o‘rtasidagi mos kimyoviy qattqlik yoki yumshoqlik bog‘larning mustahkamligini oshirishi mumkin. Lanthanid karboksilatlarining ayrimlari yuqori parchalanish haroratlarini ko‘rsatgan.

Xelat efektidan foydalanish karkas barqarorligini oshirish strategiyalaridan biridir. Ayrim kumush koordinatsion polimerlar atmosferaga ochilganda nitrometan mehmonlarini suv bilan almashtirgan bo‘lsa-da, kristall tuzilma saqlanib qolgan. Boshqa materiallarda benzol yoki boshqa erituvchi molekulalari qizdirilganda chiqarilgan va karkas ma‘lum darajada saqlangan.

Doimiy g‘ovaklikni isbotlash uchun faqat kristall tuzilmaning mavjudligi yetarli emas. Kukun rentgen difraksiyasi, termogravimetrik tahlil va, ayniqsa, gaz sorbsiya izotermalari muhim dalil beradi. Ayrim MOFlar mehmon molekulalarini yo‘qotgandan keyin ham kristall tuzilmasini saqlab qolgan va qayta sorbsiya jarayonida boshlang‘ich holatiga qaytgan. Biroq barcha qaytar sorbsiya jarayonlarini qat‘iy g‘ovaklik sifatida talqin qilib bo‘lmaydi. Ba‘zi Zn-polimerlarda suv va DMF qisman yo‘qotilganda metall ionlari va ligandlarning bog‘lanish tartibi keskin qayta tashkil topgan. Demak, mehmon molekulalarining qaytar kirishi ba‘zan doimiy bo‘shliqqa kirish emas, balki strukturaviy jihatdan moslashuvchan materialning qayta qurilishi bo‘lishi mumkin. Kitagawa tomonidan o‘rganilgan Cu asosidagi karkasda suv molekulalari kanallardan chiqarilganidan keyin ham rentgen difraksiyasi keskin buzilmagan. Suv yoki metanol bilan qayta ishlov berilganda boshlang‘ich difraksiya namunasi tiklangan. Metanol sorbsiya izotermasidagi gisterezis sorbsiya va desorbsiya vaqtida strukturaviy moslashuv sodir bo‘lishini ko‘rsatgan.

Karkasni hosil bo‘lgandan keyin funksionallashtirish

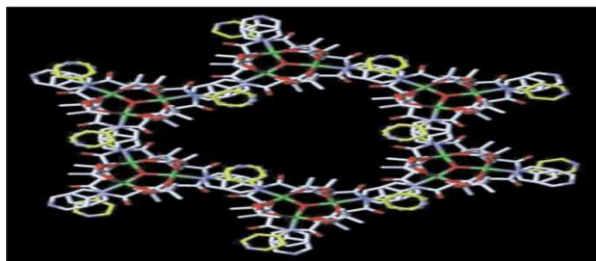
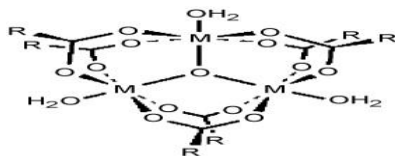
Molekulalar va barqarorlik masalalari bilan bir qatorda, hosil bo‘lgan karkasni keyinchalik kimyoviy funksionallashtirish imkoniyati ham muhim. Kumush ionlari va trinitril ko‘priklaridan tashkil topgan ayrim kanal tuzilmalarida funksional guruhlarni o‘zgartirish karkasning umumiy tuzilmasini qayta tashkil qilmasdan amalga oshirilgani haqida dalillar keltirilgan. Masalan, alkogol funksiyalariga ega tuzilma trifluoroatsetat angidrid bug‘i ta’sirida mos ester-funksionallashtirish karkasga aylantirilgan.

Gaz sorbsiyasi

Gazlarning sorbsiyasi karkaslarning samarali g‘ovakligini, ko‘rinma sirt maydonini va gaz saqlash uchun potensial imkoniyatlarini o‘rganishda ishlatilgan. Yaghi $Zn_4(O)(5)_3$ materialida 78 K da N_2 sorbsiyasini o‘rganib, ko‘pchilik seolitlardagiga o‘xshash qaytariluvchi I-tur izoterma kuzatgan.

Kitagawa $Cu(1)_2(SiF_6)$ karkasi juda katta miqdorda metan sorbsiya qila olishini ko‘rsatgan. Karkas massasiga nisbatan sorbsiyalangan metan miqdori an’anaviy 5A seolitidan yuqori bo‘lgan. Keyinchalik Zn-karboksilat karkasida $240\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ miqdorida

metan sorbsiyasi qayd etilgan. Natijalar metanni an'anaviy gaz ballonlariga qaraganda pastroq bosimda saqlash imkoniyatini ko'rsatgan. MOF ichida kislorod molekularining joylashuvi ham rentgen kristallografiyasi yordamida o'rganilgan. 90 K da O₂ molekulari 3,28(4) Å masofadagi van-der-Vaals dimerlari ko'rinishida kuzatilgan. Bu MOFlar odatiy qattiq jismlardan farq qiladigan noyob mikromuhitlarni yaratishi mumkinligini ko'rsatadi.



Ion almashinuvi va eruvchanlik

Kumush-bipiridil polimer [Ag₍₁₎(NO₃)] kristallari PF₆, MoO₄²⁻, BF₄ yoki SO₄²⁻ kabi anionlar eritmalariga tushirilganda anion almashinuvi kuzatilgan. Eritmadagi ortiqcha anion kristall tarkibiga kirib, nitrat anionlari eritmaga chiqarilgan. PF₆ bilan almashinish taxminan olti soatda deyarli to'liq kechgan va kristallarning difraksiya namunasi o'zgargan. Nitratli eritmaga qayta tushirilganda dastlabki kristall holat tiklangan.

Keyingi mikroskopik va spektroskopik tadqiqotlar ushbu almashinish jarayoni qattiq karkas ichida to'g'ridan-to'g'ri diffuziya emas, balki eritish va qayta kristallanish mexanizmi orqali borishini ko'rsatgan. Shu sababli koordinatsion polimerlarning erituvchilarda yuvilib ketishga barqarorligi ion almashinuvi yoki suvni tozalash kabi amaliy qo'llanmalar uchun muhim masaladir.

Kataliz

Kataliz ko'pincha MOF larning eng jozibador xususiyatlaridan biri sifatida tilga olinadi, biroq 2003-yilga kelib haqiqiy katalitik faollik haqida xabarlar hali kam edi. Fujita va hamkorlari 1994-yilda kanalli Cd karkasi [Cd₍₁₎₂(NO₃)₂] aldehidlarning siyanosillanishini kataliz qilishini ko'rsatgan. Benzaldegid va trimetilsianid bilan 40⁰C da 24 soat reaksiyadan 2-(trimetilsiloksi) fenilatsetonitril 77% unum bilan olingan. Tadqiqotchilar kataliz karkasning qisman erib, eritmada alohida komplekslar orqali yuz berishi mumkinligini tekshirgan. Eritma fazasining o'zi faollik ko'rsatmagan, bu kataliz qattiq karkas yuzasida sodir bo'layotganini qo'llab-quvvatlagan. Reaksiya substratga nisbatan selektiv bo'lgan: 2-tolualdegid 3-tolualdegidga qaraganda faolroq bo'lgan, 9-antraldegid esa deyarli reaksiyaga kirishmagan. Bu selektivlik karkas bo'shlig'ining cheklangan o'lchami bilan izohlangan. Enantiomerik toza Zn karkasi ham transesterifikatsiya reaksiyalarida katalitik faollik ko'rsatgan va rasemik 1-fenil-2-propanol ishlatilganda mahsulotda taxminan 8% enantiomerik ortiqchalik kuzatilgan.

Xulosa. MOFlar xilma-xil va tez rivojlanayotgan funksional materiallar sinfidir. Organik ko‘prik-ligandlardan foydalanish tuzilmani maqsadli loyihalash va funkcionallashtirish, shu orqali material xossalarini boshqarish imkonini beradi. Xiral karkaslar va alumosilikat seolitlarda kuzatilmaydigan noodatiy sorbsiya xususiyatlari namoyish etilgan. Ayniqsa gaz sorbsiya sig‘imlari bo‘yicha juda ta’sirchan natijalar olingan va ular kelajakdagi amaliy qo‘llanmalar ehtimolini ko‘rsatadi. Tadqiqotchilar o‘z ishlari uchun patentlar ham ola boshlagan. Bundan tashqari, MOFlar yangi inklyuziya hodisalarini o‘rganish uchun cheklangan, boshqariladigan muhit yaratadi. Ushbu kristall birikmalarda erishish mumkin bo‘lgan nihoyatda katta bo‘shliqlar, ayrim hollarda 2 nm va undan katta mezog‘ovak diapazoniga yaqinlashgani sababli, MOFlar nanoskalali materiallarni ‘pastdan yuqoriga’ tamoyili asosida sintez qilishda ham muhim rol o‘ynashi mumkin. Masalan, ular g‘ovaklarida nan simlar va boshqa turdagi materiallar shakllanishi uchun strukturaviy shablon vazifasini bajarishi mumkin.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Халиков Р. М. и др. Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных нанокмпозитов //Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12.№. 5. С. 250-255.
2. Lewis D. W. et al. Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues //CrystEngComm. 2009. Т. 11. №. 11.С. 2272-2276.
3. Desiraju G. R. Crystal engineering: from molecule to crystal //Journal of the American Chemical Society. 2013. Т. 135. №. 27. С. 9952-9967.
4. Wang Z., Kravtsov V. C., Zaworotko M. J. Ternary nets formed by self-assembly of triangles, squares, and tetrahedra //Angewandte Chemie International Edition. 2005. Т. 44. №. 19. С. 2877-2880.
5. Stein A. Advances in microporous and mesoporous solids highlights of recent progress //Advanced Materials. 2003. Т. 15. №. 10. С. 763-775.
6. Katsoulidis A. P. et al. Chemical control of structure and guest uptake by a conformationally mobile porous material //Nature. 2019. Т. 565. №. 7738. С. 213-217.
7. Fukushima T. et al. Solid Solutions of Soft Porous Coordination Polymers: Fine-Tuning of Gas Adsorption Properties //Angewandte Chemie International Edition. 2010. Т. 49. №. 28. С. 4820-4824.