

MISNING 4-XLORFENOKSISIRKA KISLOTA BILAN KOMPLEKSI SINTEZI VA TADQIQOTI

Bekmurod Xurramovich Alimnazarov¹, Jamshid Mengnorovich Ashurov², Alisher Gulumbaevich Yeshimbetov², Sharifova Lola Baxodirovna¹, Raimov Farhod, Ubaydullayeva Nasiba¹

¹ Termiz davlat universiteti,

² O‘zR FA akad. O.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti

E-mail: alimnazarov2016@mail.ru

Annotatsiya: 4-xlorofenoksisirka kislota va mis (II) sulfat asosida kompleks birikma $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ olindi. Kompleks rentgen strukturaviy analizi, kompleks tuzilishini maqbullashtirgan holda DFT hisoblashlari va Xirshfeld yuzasi tahlilini ham o‘tkazildi. Birikma tarkibidagi 4-D ning fenoksi guruhidagi kislorod va markaziy atom mis orasidagi masofa farqi Yan-Tellar effekti bilan tushuntiriladi. Xirshfeld yuzasi tahlili barmoq izlari sohasi $\text{H}\cdots\text{H}$ ta’sirlarning yuza ta’sirlari orasida eng ko‘p hissa qo‘shishini ko‘rsatadi, bu esa kislorod atomlari dominantlik qiladigan molekulalar uchun kutilgan holatdir.

Tayanch iboralar: Xlorfenoksi gerbitsidlar, 4-xlorofenoksisirka kislota, misli kompleks, rentgen strukturaviy analizi, DFT hisoblashlar, Xirshfeld yuzasi tahlili.

Kirish

Ma’lumki, 4-xlorofenoksisirka (4-D) va 2,4-dixlorofenoksisirka (2,4-D) kislotalari qishloq xo‘jaligida gerbitsid va o‘simliklar o‘shining stimulyatorlari sifatida keng qo‘llaniladi [1]. Xlorfenoksi gerbitsidlari keng tarqalgan pestitsidlar oilalaridan biri bo‘lib, ular makkajo‘xori, sholi va bug‘doy ekiladigan dalalarda begona o‘tlarni nazorat qilish uchun ishlatiladigan sintetik auksinlardir [2].



ISSN (E): 2181-4570 ResearchBib Impact Factor: 6,4 / 2023 SJIF 2024 = 5.073/Volume-2, Issue-5

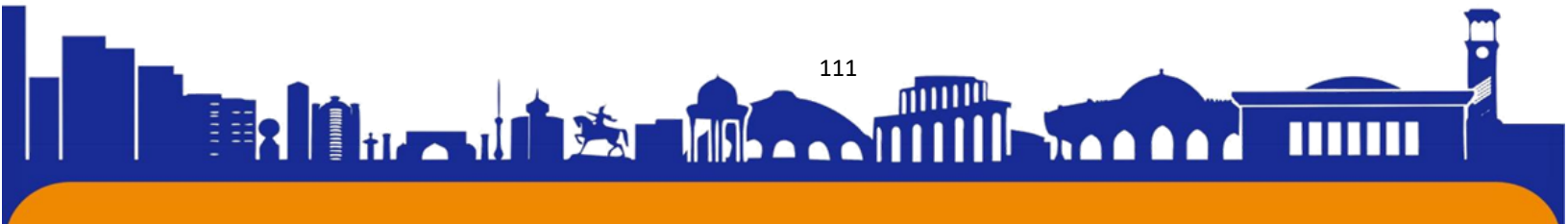
Metall ionlarining 4-D bilan o‘zaro koordinatsiyalashganda monodentat [3] va bidentat [4-6] xolatda komplekslar hosil bo‘lishiga olib keladi. 4-D ligandlari ko‘pirik ko‘rinishida ham koordinatsiyalashishi mumkin [7-8].

Adabiyotlar tahlili oraliq metallarning 4-D asosidagi kompleks birikmalarning sintezini amalga oshirish, ularning tarkibi va tuzilishini tahlil qilish, aniqlangan xossalarga ko‘ra kompleks birikmalarning qo‘llanilish sohasini belgilash kabi vazifalarni amalga oshirish zaruriyatini mavjudligini ko‘rsatdi. Yuqoridagilarni inobatga olgan holda, 4-D, mis (II) sulfat tuzi reaksiyasi natijasida olingan metallokompleks birikmaning rentgen strukturaviy analizi, kompleks tuzilishini maqbullashtirgan holda DFT hisoblashlari va Xirshfeld yuzasi tahlili usullarida o‘rganildi.

Tadqiqot metodikasi

Sintezda ishlatiladigan reagentlar Sigma-Aldrichdan sotib olindi va hech qanday tozalashsiz foydalanildi. $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksni sintez qilish uchun 4-xlorfenoksisirka kislotasidan 373 mg (mkmol) absolyut etil spirtida va $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan 250mg (0,1mkmol) distillangan suvda eritildi. Ikkala eritma aralashtirilib 30 daqiqa davomida 60°C haroratda magnitli aralashtirgich bilan intensiv aralashtirildi. Eritma xona haroratida sekin bug‘latishga qoldirildi, bir haftadan keyin ochiq havo rangli monokristallar shakllanganligi aniqlandi. Monokristall eritmadan filtralab ajratildi va etanolda yuvilib, havoda quritildi. Unumi 75%, $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Cu}$ (470.75) CHN tahlili nazariy jihatdan: C 40.82, H 3.42% ni ko‘rsatadi: ma’lum bo‘ladiki C 40.79, H 3.39 %.

Rentgen strukturaviy analizi Xcalibur[®] Oxford Diffraction difraktometrda (grafitli monoxromator, Cu- K_α -nurlanish $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) amalga oshirildi. Kristallar strukturasi keltirib chiqarish va aniqlash uchun zamonaviy Pentium IV rusumdagi kompyuterda o‘rnatilgan SHELXS-97, SHELXL97 va Olex2 dasturlari majmuasidan foydalanildi. DFT hisob-kitoblari uchun kompleksning dastlabki geometriyasi rentgen ma’lumotlaridan (*cif fayli) olingan. B3LYP/def2-TZVP usuli bo‘yicha zichlik funksional nazariyasi (DFT) hisoblari ORCA 5.0 dasturiy paketi yordamida amalga oshirildi. Kompleks birikmaning kristallaridagi molekulararo o‘zaro ta’sirlarni



ko‘rish uchun Crystal Explorer 17.5 dasturida SIF fayllar qayta ishlandi. d_{norm} ustidagi Xirshfeld yuzasi tahlil qilindi.

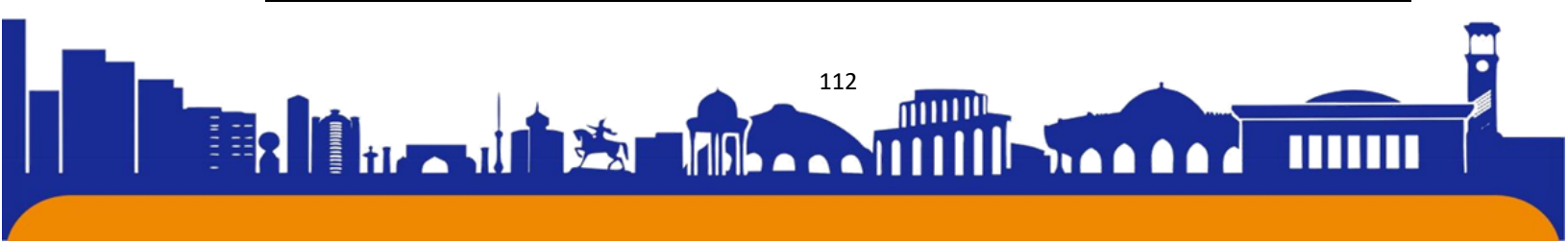
Tahlillar va natijalar

Adabiyotda ma’lum bo‘lgan $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tarkibli kompleks biz tomonimizdan ham qayta sintez qilindi. Biz ushbu kompleksning Xirshfeld yuzasi tahlilini ilk marotaba amalga oshirishga muvaffaq bo‘ldik. Shu bilan birga kompleks tuzilishini maqbullashtirgan holda DFT hisoblashlari ham o‘tkazildi.

1- jadval

$[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleks birikmasining kristallografik ma’lumotlari

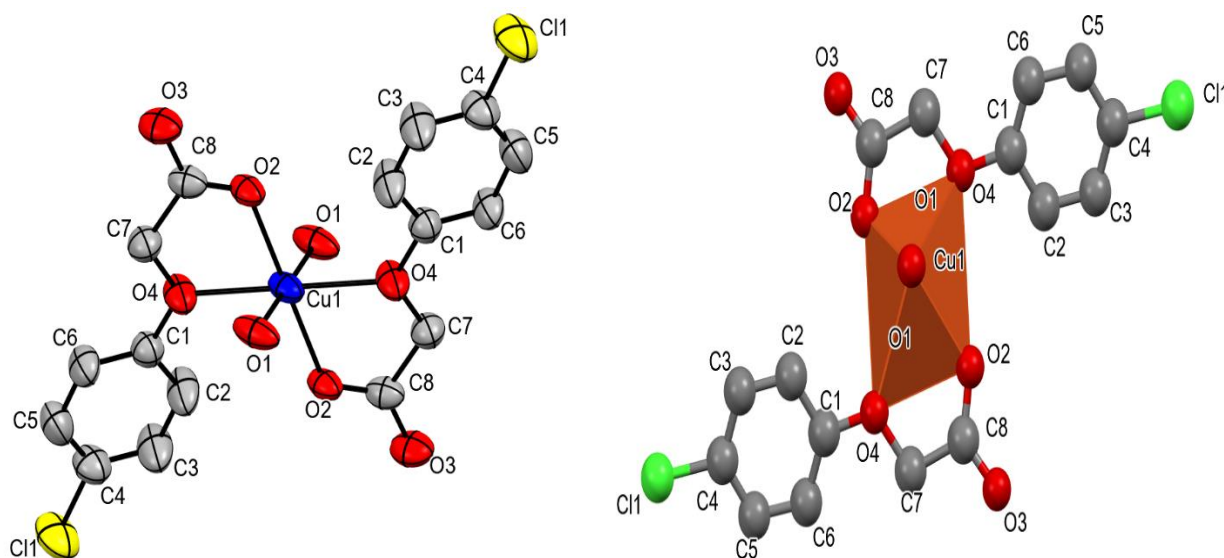
| Parametr | Qiymatlar | Parametr | Qiymatlar |
|---|---|---|------------------------------|
| $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ | | | |
| Formula | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ CuO_8 | $\mu(\text{CuK}_\alpha)$, MM^{-1} | 1.54184 |
| Molekulyar massa | 470.73 | Kristall o‘lchami, mm | $0,2 \times 0,3 \times 0,32$ |
| Singoniya | Triklinik | Harorat T, °K | 293(2) |
| Fazoviy guruh | P-1 | Skanerlash oralig‘i θ , ° | 3.4 –76.0 |
| a, Å | 5.1108(8) | Interval h,k,l | -4:6; -8:8; -16:15 |
| b, Å | 7.0620(13) | Jami reflekslar | 5985 |
| c, Å | 13.252(3) | Mustaqil reflekslar soni | 971 |
| α ° | 81.783(16) | R_{int} | 0.042 |
| β ° | 86.401(14) | $F2 \geq 2\sigma$ (F2) kriteriy | 882 |
| γ ° | 76.367(15) | Aniqlagan parametrlar | 145 |





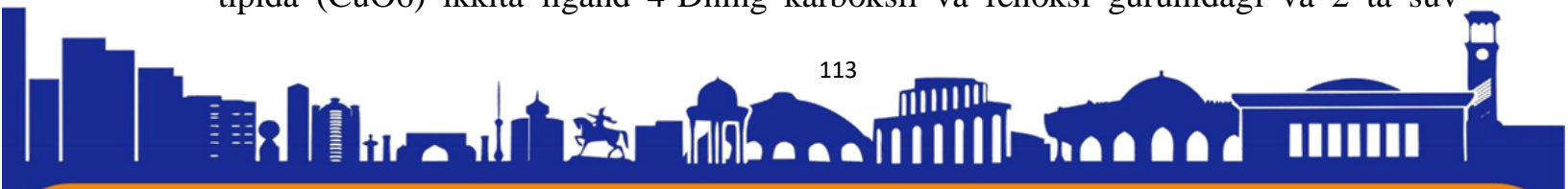
| | | | |
|----------------------|--------|---|-------------------------|
| $V, \text{\AA}^3$ | 459.84 | Strukturani aniqlash sifati | 1.08 |
| Z | 1 | $R_1, wR_2 (I > 2\sigma (I))$ | 0.0648, 0.1535, 0.97 |
| $D_x, \text{g/cm}^3$ | 1.700 | $\Delta\rho_{\text{min/max}}, e\text{\AA}^{-3}$ | 0.40, 0.49 |

Kristalning elementar yacheykasi parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi P-1, $a=5.1108(8) \text{\AA}$, $b=7.0620(13) \text{\AA}$, $c=13.252(3)\text{\AA}$, $\alpha=81.78^\circ$, $\beta=86.40^\circ$, $\gamma=76.36^\circ$, $V=459.84\text{\AA}^3$, $Z=1$. $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi monoyadroli bo'lib Cu^{2+} ionining 4-D va suv molekullari bilan hosil qilingan, neytral tabiatga ega. Kompleks tarkibidagi Cu1-O1 va Cu1-O2 bog'lari orasidagi masofasi mos ravishda qiymati 1.958\AA 1.953\AA bo'lsa, Cu1-O4 orasidagi masofa esa 2.395\AA teng O2-Cu1-O4 ning burchaklari 74.72° . Birikma tarkibidagi 4-Dning fenoksi guruhidagi kislorod va markaziy atom mis orasidagi masofa farqi Yan-Tellar effekti bilan tushuntiriladi.



1-rasm. $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleks birikmasining tuzilishi

Kompleks birikmadagi markaziy atom mis deformatsiyalangan bipiramida tipida (CuO_6) ikkita ligand 4-Dning karboksil va fenoksi guruhidagi va 2 ta suv



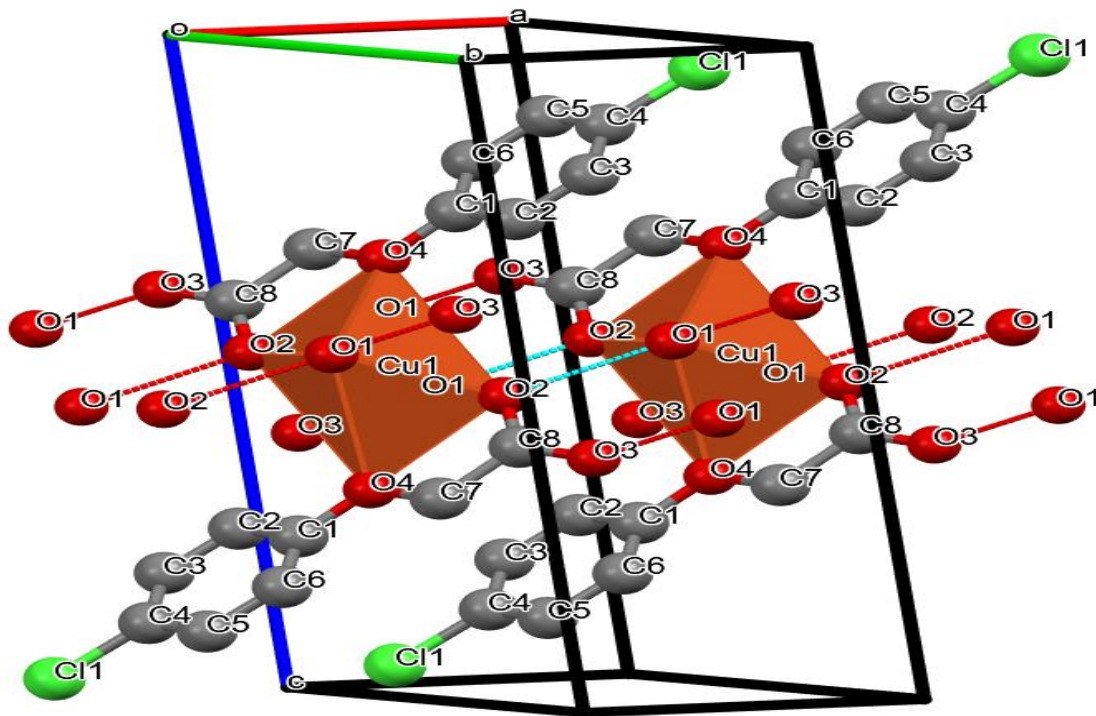


molekulalaridagi O1 atomlari bilan koordinatsiyalanadi. Bunda 4-D molekulalari O2,O4 bidentat va ikkita suv molekulasi esa monodentat ligandlar sifatida qatnashgan. Markaziy atom Cuning koordinatsion soni 6ga teng bo'lib, sp^3d^2 xolatda gibridlangan.

2-jadval**[Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleksdagi bog' uzunliklari va bog' burchaklari**

| Bog'lar | <i>d</i> , Å | Burchaklar | ω |
|----------|--------------|---------------|------------|
| Cu1-O1 | 1.958(4) | O1—Cu1-O2 | 89.56(17) |
| Cu1-O2 | 1.953(4) | O1-Cu1-O4 | 91.40(18) |
| Cu1-O4 | 2.395(4) | O1-Cu1-O1_a | 180.00 |
| Cu1-O1_a | 1.958(4) | O1-Cu1-O2_a | 90.44(17) |
| Cu1-O2_a | 1.953(4) | O1-Cu1-O4_a | 88.60(18) |
| Cu1-O4_a | 2.395(4) | O2-Cu1-O4 | 74.72(16) |
| | | O1_a-Cu1-O2 | 90.44(17) |
| | | O2-Cu1-O2_a | 180.00 |
| | | O2-Cu1-O4_a | 105.28(16) |
| | | O1_a-Cu1-O4 | 88.60(18) |
| | | O2_a-Cu1-O4 | 105.28(16) |
| | | O4-Cu1-O4_a | 180.00 |
| | | O1_a-Cu1-O2_a | 89.56(17) |
| | | O1_a-Cu1-O4_a | 91.40(18) |





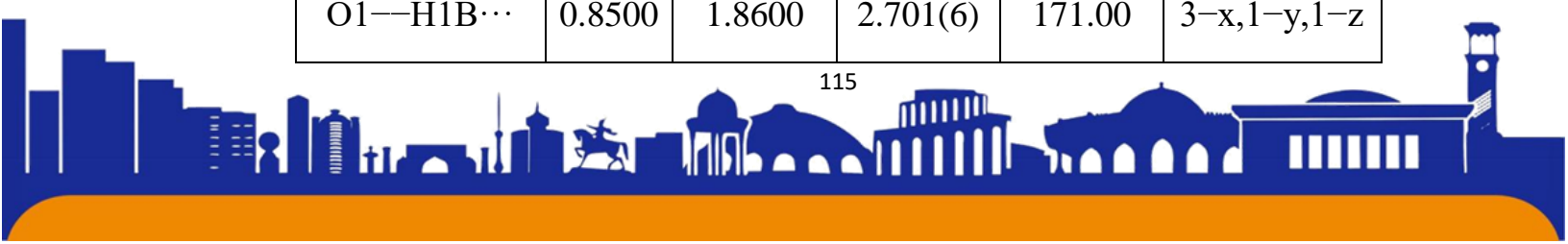
3-rasm. $[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ kompleks birikmaning kristall tuzilishi. (Putktir chiziqlar bilan vodorod bog‘lar ko‘rsatilgan).

Tahlil natijalari ko‘ra kompleks tarkibidagi suv, va 4-D molekulari ishtirokidagi, O—H...O turdagi vodorod bog‘lar (3-jadval) hisobiga bc tekislikiga parallel ikki o‘lchamli qatlam hosil bo‘lganligi hisobiga barqaror bo‘ladi.

3-jadval

$[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ kompleks birikmasining kristall tizimidagi vodorod bog‘lar geometriyasi

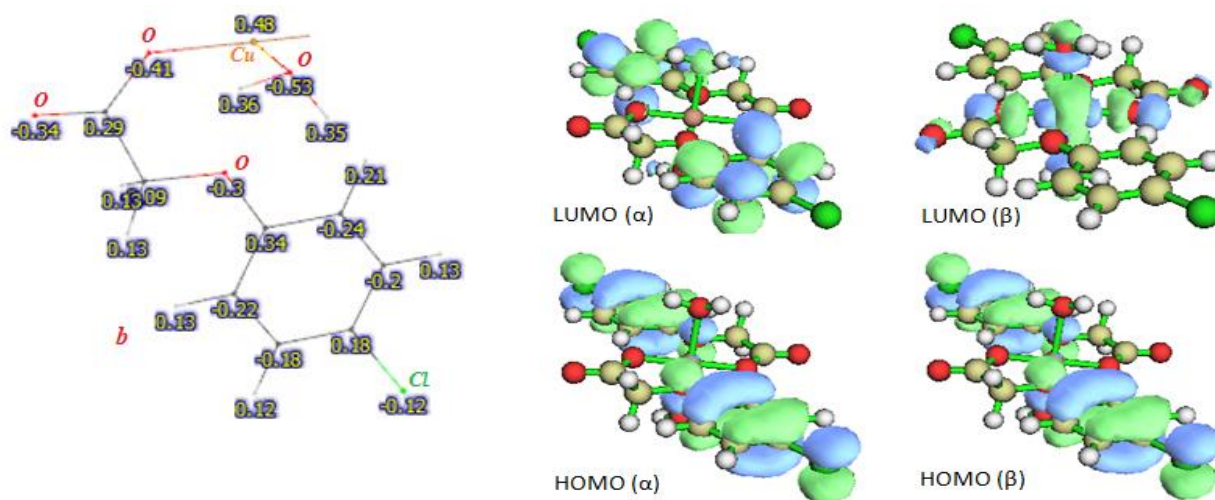
| N-bog‘ | D—H | H...A | D...A | D— H...A | Operatsiya |
|-----------------|--------|--------|----------|-------------|-----------------|
| O1—H1A... O3 | 0.8500 | 1.8800 | 2.668(6) | 153.00 | $x, -1+y, z$ |
| O1—H1B... O3 | 0.8500 | 1.8600 | 2.701(6) | 171.00 | $3-x, 1-y, 1-z$ |





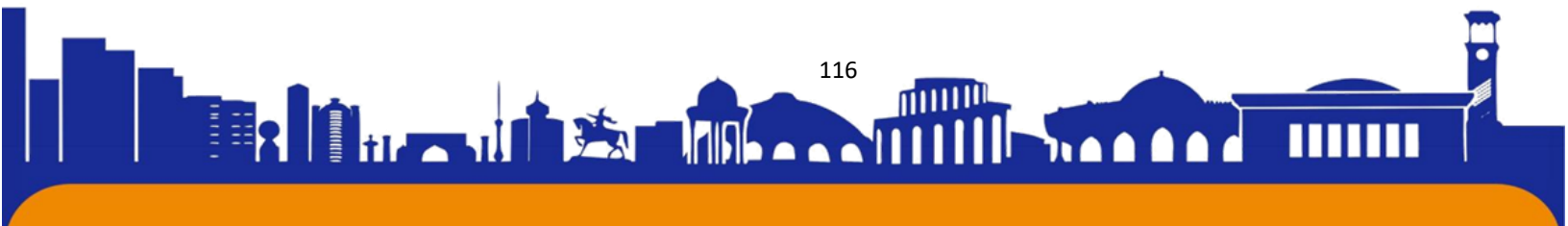
| | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|
| O2 | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|

DFT hisob-kitoblari uchun kompleksning dastlabki geometriyasi rentgen ma'lumotlaridan (*cif fayli) olingan. Ligand molekulasining dastlabki geometriyasi Avogadro dasturiy paketi yordamida tuzilgan [9]. B3LYP/def2-TZVP usuli bo'yicha zichlik funksional nazariyasi (DFT) hisoblari ORCA 5.0 dasturiy paketi yordamida amalga oshirildi [10.]. DFT hisob-kitoblari natijalari Avogadro, MultiWFN [11;] va VMD [12] dasturiy paketlarida tasvirlangan.



4-rasm. [Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleks molekular (assimetrik qism uchun) atomlarida atom zaryadining taqsimlanishi va chegaraviy MOlardagi elektron zichliklar

Kimyoda molekula atomlaridagi zaryad taqsimotlari muhim ahamiyat kasb qiladi, ya'ni ular molekulaning elektrofil va nukleofil markazlarini bashorat qilishda muhim rol o'ynaydi. Shuni e'tiborga olgan holda, zaryad hisoblashning keng tarqalgan usuli – Mulliken usuli bo'yicha ligand molekulasi va kompleks atomlarining umumiy zaryadlari hisoblab chiqildi. Kompleks molekulasining kislorod atomlarida ham yuqori manfiy zaryad mavjudligi aniqlandi (4-rasm). Eng katta manfiy zaryadlar kompleksga kiritilgan suv molekulasining kislorod atomlarida lokallashgan.



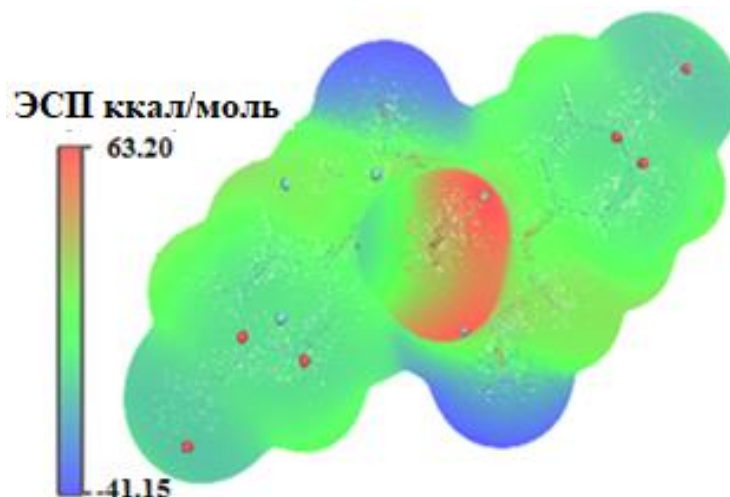


Kompleks holatida alfa va beta MO larning energiyalari farq qiladi. Kompleksda quyi joylashgan QBMO mavjud bo'lib, unda metall d-orbitalining ulushi 60% dan ortiq. [13]

5-jadval**Kompleks uchun chegaraviy molekulyar orbitallar energiyalari va ular orasidagi farq**

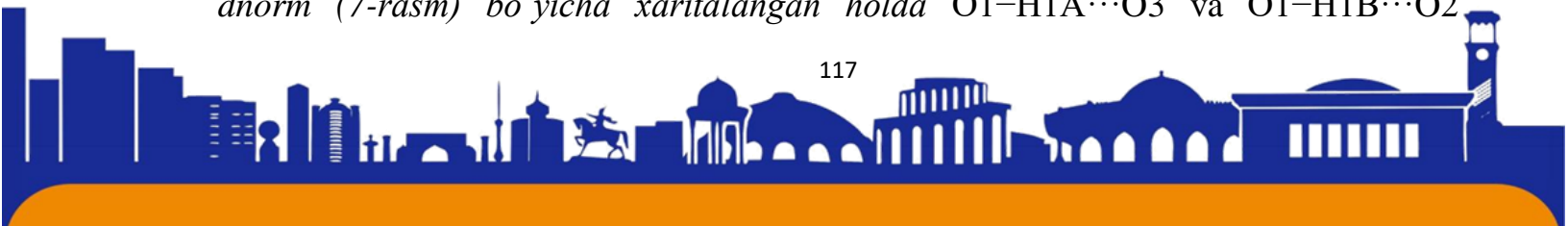
| Kompleks | | | |
|-----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| YUBMO(α), eV | -6.56 | YUBMO (β), eV | -6.56 |
| QBMO (α), eV | -1.02 | QBMO (β), eV | -3.91 |
| ΔE (α), eV | 5.54 | ΔE (β), eV | 2.65 |

Kompleks holatida maksimumlar suv molekulasining H atomlarida lokallashishini va minimumlar C=O guruhlarida kislorodi yaqinida joylashgan (6-rasm).



6-rasm. [Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleksi uchun ESP sathi maksimum va minimumlari. Qizil rangli qism (ko'k doira) - maksimumni, ko'k rangli soha (qizil doiralar) – minimumni ifodalaydi

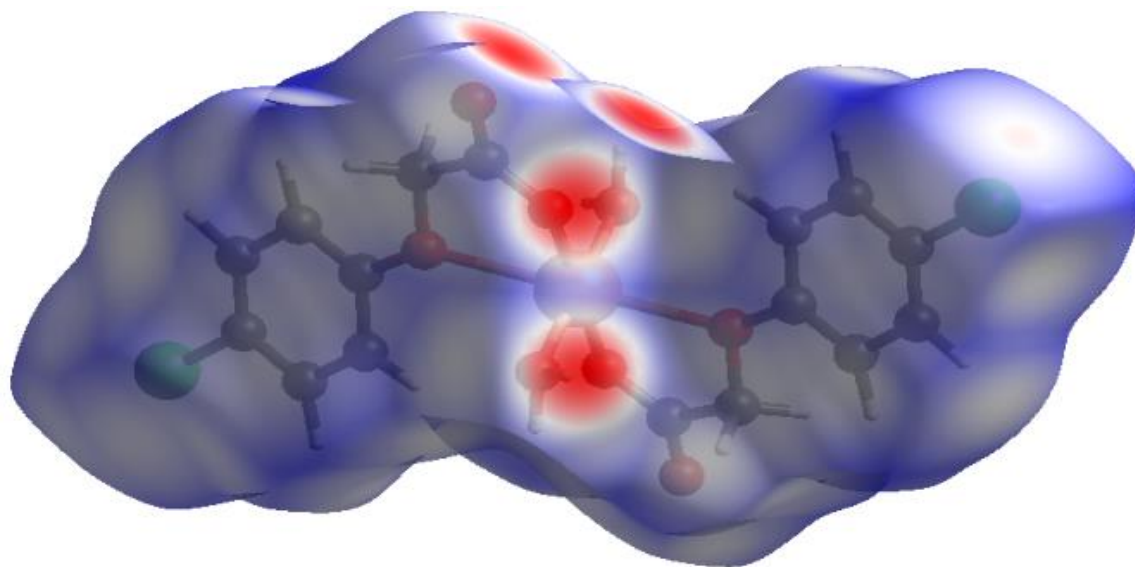
[Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleks tarkibidagi molekulalararo ta'sirlarni vizuallashtirish maqsadida Xirshfeld yuzasi tahlili olib borildi. Xirshfeld yuzasi d_{norm} (7-rasm) bo'yicha xaritalangan holda O1-H1A \cdots O3 va O1-H1B \cdots O2





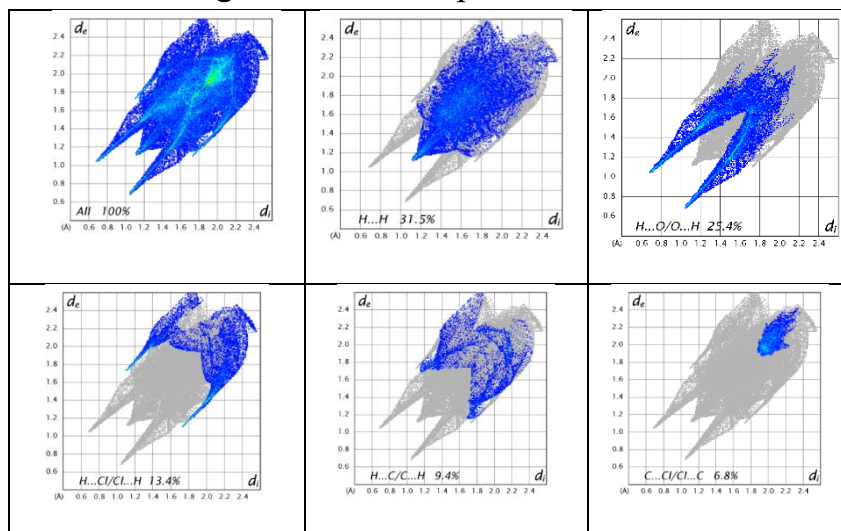
ISSN (E): 2181-4570 ResearchBib Impact Factor: 6,4 / 2023 SJIF 2024 = 5.073/Volume-2, Issue-5

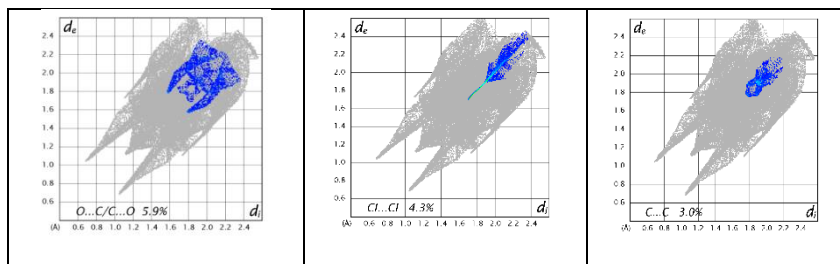
atomlari yaqinida kutilgan och-qizil dog‘lar mavjudligini ko‘rsatdi, ular esa yuqorida keltirilgan O–H...O vodorod bog‘larini tasvirlaydi.



7-rasm. [Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleks tarkibidagi –0,6866 dan 1,2878 a.m.b. oralig‘idagi d_{norm} bo‘yicha xaritalangan uch o‘lchamli Xirshfeld yuzasi

Barmoq izlari sohasi (8-rasm) H...H ta’sirlarning yuza ta’sirlari orasida eng ko‘p hissa qo‘shishini ko‘rsatadi, bu esa kislorod atomlari dominantlik qiladigan molekular uchun kutilgan holatdir. Shuningdek, H...O/O...H, va H...Cl/Cl...H ta’sirlar ham sezilarli bo‘lgani holda, H...C/C...H, C...Cl/Cl...C, O...C/C...O, Cl...Cl, va C...C ta’sirlarning hissasi kamroqni tashkil etadi.





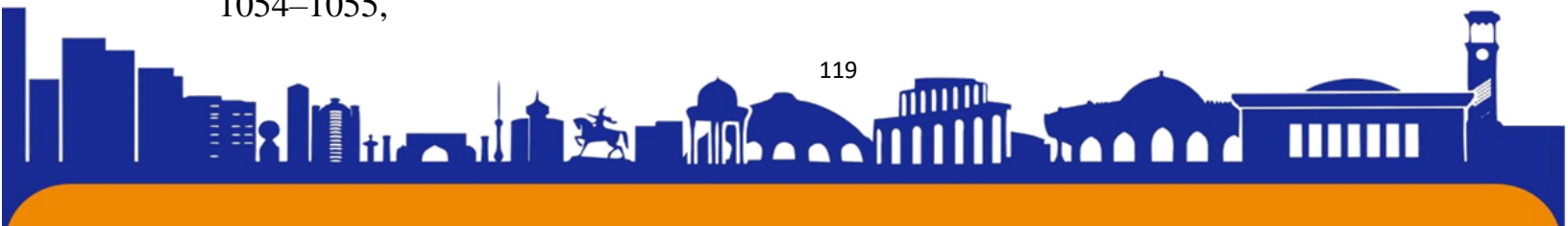
8-rasm. [Cu(4-D)₂(H₂O)₂] kompleksning to‘liq ikki o‘lchamli barmaq izlari sohasi. Xirshfeld yuzasida berilgan nuqtadan eng yaqin ichki va tashqi masofada (Å) joylashgan d_i va d_e qiymatlari

Xulosa

Shunday qilib, 4-D, mis (II) sulfat tuzi asosida sintez qilingan kompleks birikmasi rentgen strukturaviy analizi, kompleks tuzilishini maqbullashtirgan holda DFT hisoblashlari va Xirshfeld yuzasi tahlil usullari bilan o‘rganildi. Kompleks birikmaning rentgen strukturaviy analizida Cu1–O1 va Cu1–O2 bog‘lari orasidagi masofasi mos ravishda qiymati 1.958 Å 1.953 Å bo‘lsa, Cu1–O4 orasidagi masofa esa 2.395 Å teng. Birikma tarkibidagi 4-Dning fenoksi guruhidagi kislorod va markaziy atom mis orasidagi masofa farqi Yan-Tellar effekti bilan tushuntiriladi. Kompleks molekulasining kislorod atomlarida ham yuqori manfiy zaryad mavjudligi aniqlandi, eng katta manfiy zaryadlar kompleksga kiritilgan suv molekulasining kislorod atomlarida lokallashgan. Xirshfeld yuzasi tahlili barmaq izlari sohasi H···H ta’sirlarning yuza ta’sirlari orasida eng ko‘p hissa qo‘shishini ko‘rsatadi, bu esa kislorod atomlari dominantlik qiladigan molekular uchun kutilgan holatdir.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Ghoshdastidar A., Treatment of organophosphorus insecticides and phenoxyacetic acid herbicides using membrane bioreactor technology // MS thesis, Acadia University, Spring Convocation. -2012. –P. 169.
2. Krieger R., Hayes’ Handbook of Pesticide Toxicology, third ed., // Academic Press. -2010. –P. 58-65.
3. Ma, D.-Y., Guo, H.-F., Dong, J. & Xu, J. Unusual self-assembled 1D tape of tetramers and water–nitrate clusters trapped in a zinc(II) complex: Synthesis, characterization, luminescence and catalytic properties //J. Mol. Struct. -2013. –P. 1054–1055,





4. Li L., Diaoa K., Ding Y. & Yin X. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure of Five Novel Complexes Based on 4-Chlorophenoxyacetic Acid, Molecular Crystals and Liquid Crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 575. -2013 –P. 173–187.
5. A. Drzewiecka-Antonik et al. Structural characterization and cytotoxic evaluation of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid // Polyhedron. 165 . -2019.–P. 86–96.
6. Sun Y., Wang Z., Zhang H., Cao Y., Zhang S., Chen Y., Huang Ch. & Yu X. Self-assembly of three novel mixed-ligand coordination polymers: Formation of 2-D grids, 1-D chains and ladders and crystal band structure // Inorg. Chim. Acta. 360. -2007. –P. 2565–2572.
7. Liwporcharoenvong, T. & Luck, R. L. Tetrakis(1-4-chlorophenoxyacetato-j2 O,O)- dimolybdenum(II)//Acta Cryst. 61. -2005. –P. 1191–1193
8. Jin, Sh., Liu, H., Chen, G., An, Z., Lou, Y., Huang, K. & Wang, D Syntheses and crystal structures of copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes containing pyridine, quinoline and 2-methylquinoline// Polyhedron. 95. -2015. –P. 91–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.04.017>
9. Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G.R. 2012, J Cheminform, 4:17.
10. Neese F. ORCA Program system // Comput. Mol. Sci. 2.-2012. –P.73.
11. Lu, T., & Chen, F.W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer// J. Comp.Chem., 2. -2012. –P. 15
12. Humphrey, W. Dalke, A., & Schulten K. “VMD - Visual Molecular Dynamics”// J. Molec. Graphics. vol. 14. -1996. –P. 33-38
13. Alimnazarov B.Kh., Ashurov J.M., Eshimbetov A.G.,. Turaev Kh. Kh, Ibragimov B.T. Electronic structure of diaquabis(p-chlorophenoxyacetato) copper(II) complex by DFT method// ISJ Theoretical & Applied Science. 10 (102). -2021. –P. 964-968.

