

**RUXNING 2,4-DIXLORFENOKSISIRKA KISLOTA VA ETILENDIAMIN
BILAN GETEROLIGAND KOMPLEKSI SINTEZI VA IQ-
SPEKTROSKOPIK TADQIQOTI**

*Bekmurod Xurramovich Alimnazarov¹, Jamshid Mengnorovich Ashurov², Alisher
Gulumbaevich Yeshimbetov², Asal Xurshidjon qizi Ibragimova¹*

¹Termiz davlat universiteti,

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

E-mail:alimnazarov2016@mail.ru

Annotatsiya: 2,4-dixlorofenoksisirka kislota va rux asetat asosida kompleks birikma $[Zn(2,4-D)_2En]$ olindi. Kompleks IQ- va Raman spektrlaridagi xarakteristik guruhlarining chiziqlari B3LYP/def2-TZVP usulida interpretatsiya qilindi. N-Zn-N va O-Zn-O guruhlarining simmetrik va asimmetrik tebranishiga xos chiziqlar kompleksning Raman-spektrida 244 va 319 cm^{-1} sohada kuzatilishi aniqlandi. Shuningdek, Raman usuli imkoniyatidan kelib chiqqan holda, kompleks namunasi amorf holatda va suvli eritma ko‘rinishida tatqiq qilindi va spektrlar bir-biri bilan qariyb mos ekanligi aniqlandi.

Tayanch iboralar: Xlorfenoksi gerbitsidlar, 2,4-dixlorofenoksisirka kislota, ruxli kompleks, IQ-spektroskopiya, Raman spektroskopiya.

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА С 2,4-
ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И
ЭТИЛЕНДИАМИНОМ**

*Бекмурод Хуррамович Алимназаров¹, Джамшид Менгнорович Ашуров²,
Алишер Гулумбаевич Ешимбетов², Асал Хуршиджон кизи Ибрагимова¹*

¹Термезский государственный университет

²Институт биоорганической химии имени акад. А.Садикова АН РУз

E-mail:alimnazarov2016@mail.ru

Аннотация: Комплексное соединение $[\text{Zn}(\text{2,4-D})_2\text{En}]$ получено на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ацетата цинка. Пики характеристических групп комплекса в ИК- и КР-спектрах интерпретировали методом B3LYP/def2-TZVP. Установлено, что пики, обусловленные симметричными и асимметричными колебаниями N-Zn-N и O-Zn-O групп обнаруживаются при 244 и 319 cm^{-1} в спектре КР комплекса.

Также, исходя из возможностей КР-метода, образец исследовался в аморфном состоянии и в виде водного раствора, и для обоих спектров была обнаружена одинаковая картина.

Ключевые слова: хлорфеноксигербициды, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, цинковый комплекс, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия.

SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF A HETEROLIGAND COMPLEX OF ZINC WITH 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID AND ETHYLENEDIAMINE

Bekmurod Khurramovich Alimnazarov¹, Jamshid Mengnorovich Ashurov², Alisher Gulumbaevich Eshimbetov², Asal Khurshijon kizi Ibragimova¹

¹*Termez State University,*

²*Institute of Bioorganic Chemistry named after acad. A. Sodikova AS RUz*

Email: alimnazarov2016@mail.ru

Abstract: The complex compound $[\text{Zn}(\text{2,4-D})_2\text{En}]$ was obtained from 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and zinc acetate. The peaks of the characteristic groups of the complex in the IR and Raman spectra were interpreted by the B3LYP/def2-TZVP method. It has been established that peaks due to symmetric and asymmetric vibrations of N-Zn-N and O-Zn-O groups are found at 244 and 319 cm^{-1} in the Raman spectrum of the complex. Also, based on the capabilities of the Raman method, the sample was studied in the amorphous state and in the form of an aqueous solution, and identical picture was found for both spectra.

Keywords: chlorophenoxy herbicides, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, zinc complex, IR spectroscopy, Raman spectroscopy.

Kirish

Ma'lumki, 4-xlorfenoksisirka (4-D) va 2,4-dixlorfenoksisirka (2,4-D) kislotalari qishloq xo'jaligida gerbitsid va o'simliklar o'sishining 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]. Atrof muhitga kiritilgan shakllarga qaramay (erkin kislotalar, ishqoriy va amin kislotalarning tuzlari va efirlari), ular pestitsid faolligini saqlab qoladilar. Ular tuproqda taxminan 1 oy [3] qoladi va suvda yaxshi eriydi. Tuproqda ular Cu(II), Co(II), Ni(II) kabi metall ionlari bilan bog'lanishi mumkin [4].

Organik karbon kislotalarning egiluvchan ligandlari yuqori deformatsiyaga, keng konfiguratsiya va konformatsiyaga ega bo'lib, yangi tuzilish va funksiyalarga ega bo'lgan koordinatsion birikmalar sintezi uchun yaxshi imkoniyatlarga ega [5-6].

Ayrim ishlarda [7] 2,4-D va boshqa gerbitsid fenoksikislotalarning donli ekinlarga zaharliligini kamaytirish uchun suvda erishi yaxshilangan alkiltrimetilamoniy galogenli gerbitsid kislotalarning tuzlari olingan, bu esa qayta ishlash jarayonida dori vositalarining dozasini kamaytirish imkonini bergan.

Adabiyotlar tahlili oraliq metallarning 2,4-D asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalarning sintezini amalga oshirish, ularning tarkibi va tuzilishini tahlil qilish, aniqlangan xossalarga ko'ra kompleks birikmalarning qo'llanilish sohalarini belgilash kabi vazifalarni amalga oshirish zaruriyatini mavjudligini ko'rsatdi. Yuqoridagilarni inobatga olgan holda, 2,4-D, rux asetat tuzi va etilendiamin reaksiyasi natijasida olingan kompleks IQ- va Raman-spektroskopiyasi usullarida o'rganildi.

Tadqiqot metodikasi

Sintezda ishlatiladigan reagentlar Sigma-Aldrichdan sotib olindi va hech qanday tozalashsiz foydalanildi. $[\text{Zn}(\text{2,4-D})_2(\text{En})]$ tarkibli geteroligand kompleksni sintez qilish uchun absolyut etil spirtida 442,08 mg (0,2 mkmol) 2,4-dixlorofenoksisirka kislota va distillangan suvda 219,50 mg (0,1 mkmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritildi. Ikkala eritma aralashtiriladi, unga 0,67 ml En qo'shiladi va magnit aralashtirgich bilan 60 °C da 30 daqiqa davomida kuchli aralashtiriladi. Olingan gomogen aralashma xona haroratida sekin bug'latishga qoldirildi. 10 kun davomida monokristallar hosil bo'lishi kuzatildi. Kompleks tuzilishi RTT usulida aniqlangan. Reaksiya unumi 85%, $[\text{Zn}(\text{2,4-D})_2(\text{En})]$ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$ ($M_r=565.51$) ning CHN tahlili nazariy jihatdan - C 38.22, H 3.20, N 4.95 %; ni ko'rsatadi; ma'lum bo'ladiki: C 38.20, H 3.18, N 4.96 %.

Kompleks va ligand namunalari IQ-spektrlari IRTracer-100 (Shimadzu) IQ-Fure-spektrometrida ATR uskunasida yordamida 400-4000 cm^{-1} oraliqda yozib olindi. Kompleks va ligandlarning amorf holatdagi namunasi va suvli to'yingan eritmasi Raman spektrlari 0-2000 cm^{-1} oraliqda lazer nurlanishi to'lqin uzunligi 532 nm bo'lgan EnSpector R532 (Rossiya) Raman spektrometrida olindi.

Tahlillar va natijalar

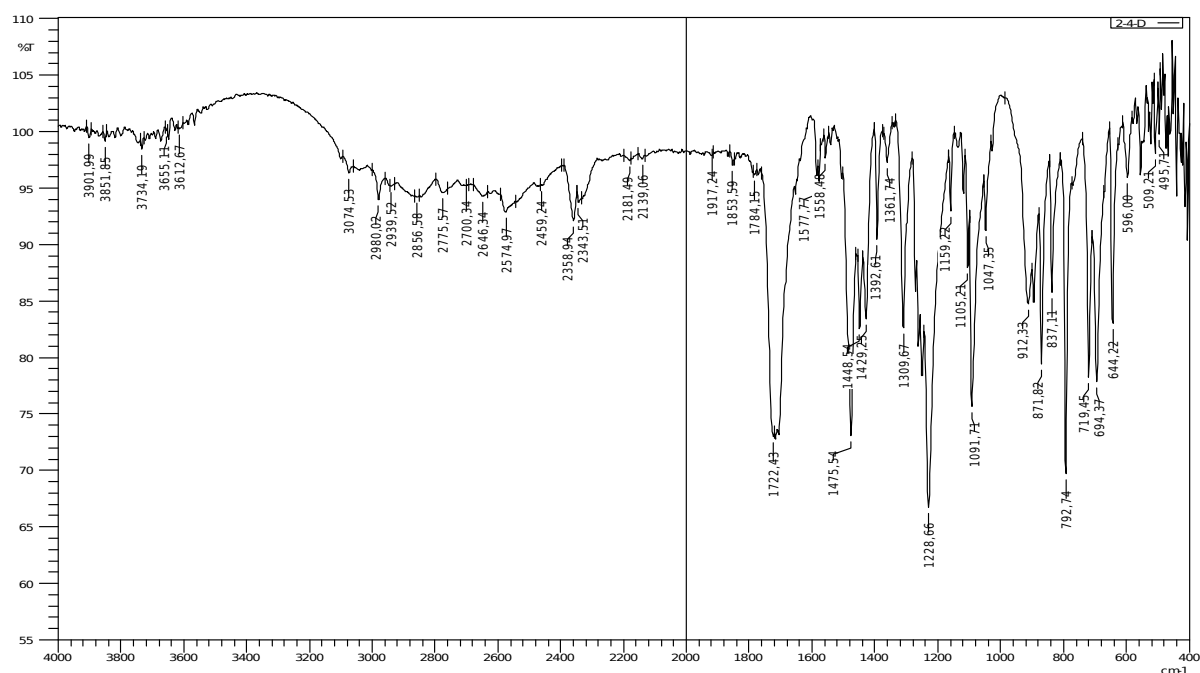
Ma'lumki, chiziqli bo'lmagan N atomdan tarkib topgan birikma 3N-6 tebranishga ega bo'lib, ularning ko'pchilik qismi IQ-spektrometrlarida, bir qismi Raman-spektrida, ayrimlari esa ikkala spektrometrdam ham kuzatiladi. 2,4-dixlorofenoksisirka kislota va $[\text{Zn}(\text{2,4-D})_2\text{En}]$ tarkibli kompleks mos ravishda 51 ($3 \cdot 19 - 6 = 51$) va 102 ta ($3 \cdot 36 - 6 = 102$) tebranishlarga ega. Boshlang'ich birikmadagi elektromanfiy atomlar molekuladagi qariyb barcha bog'larning IQ-spektrda faol bo'lishiga olib kelgan (1-rasm). Xuddi shuningdek, kompleks IQ-spektrida ham qariyb hamma bog'lar faol. Xatto, barmoq izlari sohasidagi yutilish chiziqlarining yuqori intensivlikka ega ekanligidan Zn-O bog'i tebranishi natijasida yuzaga kelgan chiziqni aniqlash murakkab. Shu tufayli Raman spektrda kam sondagi bog'lar tebranishlari chiziqlari kuzatilgan.

Boshlang'ich birikma - 2,4-D IQ-spektrida karbon kislotalarga xos yutilish sohalari kuzatilishi, ya'ni OH guruhi valent tebranishlari natijasida yuzaga kelgan

yutilish chizig'i $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatilmagan, balki $2500 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatilishi aniqlandi. 2,4-D IQ-spektridagi $2856, 2775, 2646$ va 2574 cm^{-1} sohalar ushbu kislotaning dimer holatda ekanligidan dalolat beradi. Nazariy hisoblashlar ushbu birikma IQ-spektrining eng yuqori chastotali sohasidagi kichik intensivlikdagi yutilish chiziqlari ($3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) aromatik halqa C-H bog'lari valent tebranishlariga tegishligini ko'rsatdi. Keyingi yutilish (2980 va 2939 cm^{-1}) chiziqlari metilen guruhi C-H valent tebranishlari natijasida yuzaga kelgan chiziqlardir. 2,4-D C=O guruhi valent tebranishi natijasida yuzaga kelgan yutilish chizig'i eng intensiv chiziqlardan biri bo'lib u 1722 cm^{-1} da joylashgan (1-rasm).

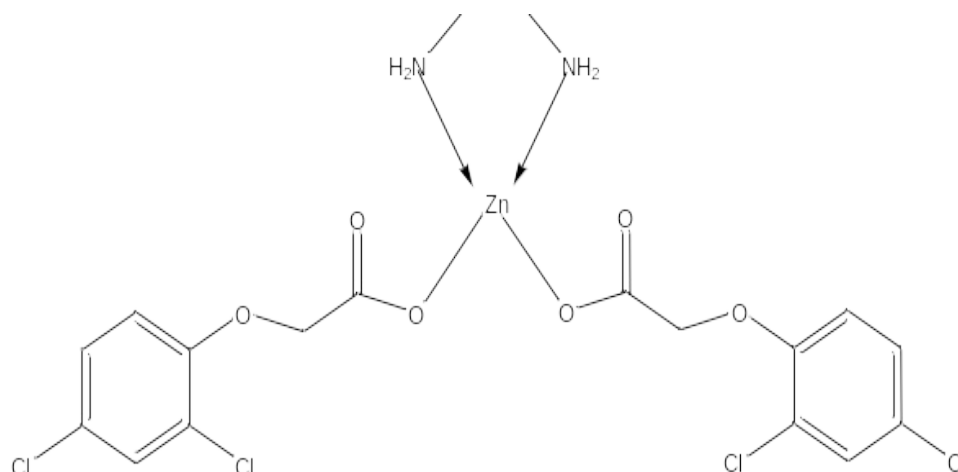
Uchta almashgan aromatik halqa tutgan birikmalar uchun $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ oralig'ida aromatik halqaning halqa tekisligi bo'yicha tebranishi natijasida yuzaga kelgan uchta yutilish chiziqlar (dixlorfenoksisirka kislota uchun $1577, 1558, 1475 \text{ cm}^{-1}$) kuzatiladi. Bundan tashqari, spektrning "barmoq izlari" sohasida halqaning halqa tekisligidan tashqari tebranishlari natijasida yuzaga kelgan ikkita (792 va 871 cm^{-1}) yutilish chiziqlar kuzatiladi.

Hisoblashlar asosida 2,4-Dning tajribaviy IQ-spektridagi C-O (1091 cm^{-1}) hamda C-O-C (1105 cm^{-1}) guruhlari yutilish chiziqlari hamda C-Cl guruhlari (644 va 694 cm^{-1}) yutilish chiziqlari topildi.

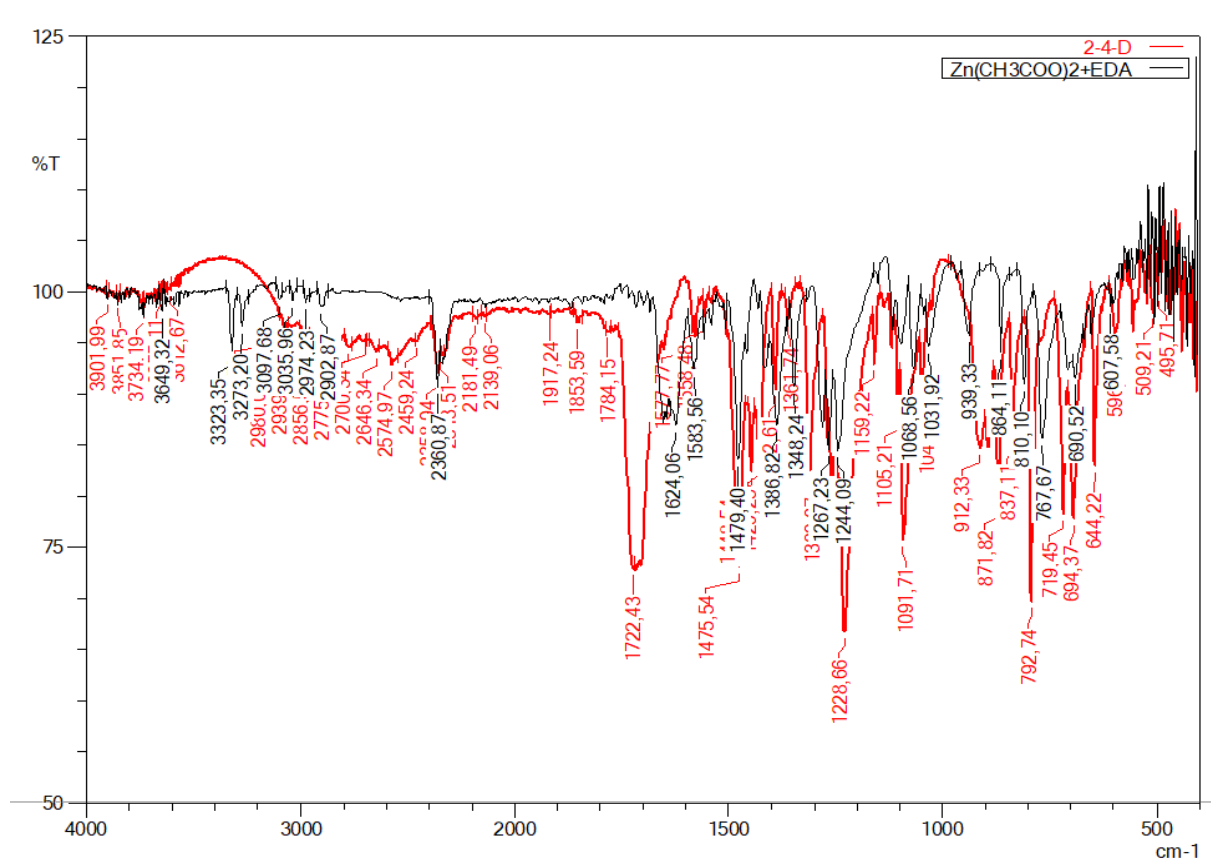


1-rasm. 2,4-dixlorfenoksisirka kislota IQ-spektri

[Zn(2,4-D)₂En] tarkibli kompleksda Zn ioni 2ta karboksil guruhi bilan monodentant tipdagi kompleks hosil qilgan (etilendiamin bilan birgalikda).



Kompleks IQ-spektrida karboksil guruhi uchun $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ va $\nu_s(\text{COO}^-)$ yutilish chiziqlari mos ravishda 1624 va 1386 cm^{-1} kuzatildi (2-rasm). Ular orasidagi farq [$\Delta=(\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-))=1624-1386\text{cm}^{-1}$] $\Delta\nu=238\text{ cm}^{-1}$ bo'lib, ligandning monodentant xolatda koordinatsiyalanganini bildiruvchi $\Delta\nu$ oralig'i bilan mos tushadi [8].

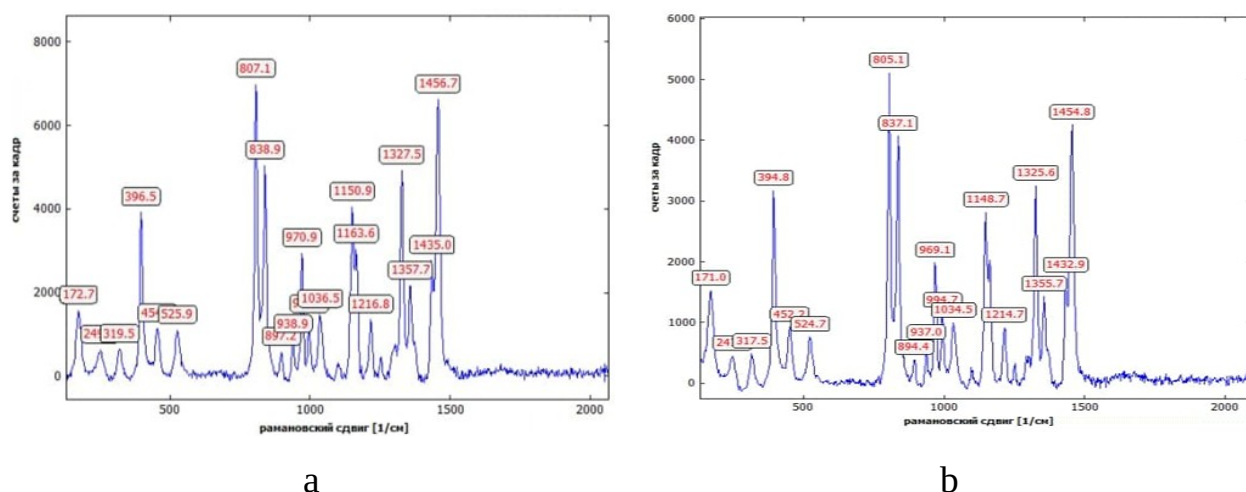


2-rasm. [Zn(2,4-D)₂En] tarkibli kompleks birikma IQ-spektri.

Kompleksning C-O-C ($1267, 1244 \text{ cm}^{-1}$) va C-O ($1068, 1031 \text{ cm}^{-1}$) yutilish chiziqlari ligandga nisbatan quyi astotali sohaga siljigan. Bundan tashqari, kompleks IQ-spektrining barcha sohalarida ligand spektriga nisbatan sezilarli o'zgarishlar kuzatiladi. Masalan, kompleks tarkibidagi etilendiamin NH_2 guruhlariga xos yutilish chiziqlari 3323 va 3273 cm^{-1} sohada namoyon bo'ladi. C-H (Ar) va CH_2 valent tebranishlari natijasida yuzaga yutilish chiziqlari mos ravishda $3097, 3035 \text{ cm}^{-1}$ hamda $2974, 2902 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda kuzatiladi.

Zn-O va Zn-N guruhlariga yutilish chiziqlari IQ- va Raman spektroskopiyasi hamda hisoblash usullari uyg'unlikda qo'llanilgandagina to'liq aniqlanishi mumkin [9].

Kompleks nazariy IQ-spektri tahlili N-Zn-N ($310, 432 \text{ cm}^{-1}$) va O-Zn-O ($353, 451 \text{ cm}^{-1}$) guruhlariga uchun asimmetrik va simmetrik tebranishlarning mavjudligini ko'rsatdi. Amaliy IQ-spektrda $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ sohasida shovqin-signal nisbati yuqori bo'lganligi sababli Zn-O(N) guruhlariga yutilish chiziqlarini ilg'ash imkoniyati yo'q. Ammo, Raman spektrida ularni kuzatish mumkin. Nazariy spektrlarning amaliy spektrlarga nisbatan yuqori chastotali sohada kuzatilishini e'tiborga olib, kompleks Raman-spektridagi 244 va 319 cm^{-1} chiziqlarini N-Zn-N va O-Zn-O guruhlarining simmetrik hamda asimmetrik tebranishlari natijasida yuzaga kelgan chiziqlar deb qarash mumkin.



4-rasm. $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$ tarkibli kompleks birikmasining kristall holatida (a) va suvli eritmasi (b) $0\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ oraliqda olingan Raman-spektri

Eritmadagi kompleksning Raman-spektri amorf xolatdagi Raman-spektri bilan qariyb bir xil ekanligi aniqlandi. Bu eritmada kompleksning parchalanib ketmasligini ko'rsatadi.

Xulosa

Shunday qilib, 2,4-D, rux tuzi va etilendiamin asosida sintez qilingan geteroligandli kompleks birikmasi IQ-spektroskopik va Raman spektroskopik usuli bilan o'rganildi. Kompleks IQ-spektrida karboksil guruhi uchun $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ va $\nu_s(\text{COO}^-)$ yutilish chiziqlari mos ravishda 1624 va 1386 cm^{-1} kuzatildi. Ular orasidagi farq $[\Delta=(\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-))=1624-1386\text{cm}^{-1}]$ $\Delta\nu=238 \text{ cm}^{-1}$ ekanligi topildi. Eritmadagi kompleksning Raman-spektri amorf xolatdagi Raman-spektri bilan qariyb bir xil ekanligi aniqlandi. Bu eritmada kompleksning parchalanib ketmasligini ko'rsatadi.

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. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> – PPDB Pesticide Properties Database; EXTTOXNET – Extension Toxicology Network
4. Skiba, E., et al., Influence of 2,4-D and MCPA herbicides on uptake and translocation of heavy metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) // Environmental Pollution 10.072. -2016. -P. 2-9 <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol>.
5. Xu X.X., Ma Y., Wang E.B., Different aliphatic dicarboxylates affected assemble of new coordination polymers constructed from flexible-rigid mixed ligands // J. Solid State Chem. 180 (11). -2007.–P. 3136-3145.
6. Zhang W.H., Wang Y.Y., Lermontova E.K., et al., Interaction of 1,3-adamantanediacyetic acid (H(2)ADA) and ditopic pyridyl subunits with cobalt nitrate under hydrothermal conditions: pH influence, crystal structures, and their properties // Cryst. Growth Des. 10 (1). -2010. P 76-84.

7. Stasiewicz M., Trugata A. Oxidation of alyltrimethylammonium salts with herbicidal anion // Chemik. V. 70. № 9. -2016. –P. 564–569.
8. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир. -1991. -С.536.
9. Ferenc W., Bernat M. and Sarzyński J., The physico-chemical properties of 2-methoxyphenoxyacetates of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) // Eclética Química, vol. 35. núm. 2. -2010. –P. 89-98