

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АЛИМНАЗАРОВ БЕКМУРОД ХУРРАМОВИЧ

4-ХЛОР- ВА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИСИРКА КИСЛОТАЛАРИНИНГ
МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИ СИНТЕЗИ ВА КРИСТАЛЛ
ТУЗИЛИШЛАРИ

02.00.01 – Ноорганик кимё

02.00.04 – Физик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2022

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Алимназаров Бекмурод Хуррамович

4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг
металл комплекслари синтези ва кристалл тузилишлари.....3

Алимназаров Бекмурод Хуррамович

Синтез и кристаллические структуры металлокомплексов
4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот.21

Alimnazarov Bekmurod Khurramovich

Synthesis and crystal structures of metal complexes of
4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids39

Эълон қилинган нашрлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....43

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АЛИМНАЗАРОВ БЕКМУРОД ХУРРАМОВИЧ

4-ХЛОР- ВА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИСИРКА КИСЛОТАЛАРИНИНГ
МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИ СИНТЕЗИ ВА КРИСТАЛЛ
ТУЗИЛИШЛАРИ

02.00.01 – Ноорганик кимё

02.00.04 – Физик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.1.PhD/К429 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Термиз давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (рус, ўзбек, инглиз (резюме)) илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziyo.net.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбарлар:

Ашуров Жамшид Менгнорович
кимё фанлари доктори, профессор

Ибрагимов Азиз Бахтиярович
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Рафиков Адхам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Каттаев Нуратдин Тўраевич
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашининг 2022 йил «28» 03 соат 12⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 31 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2022 йил « 15 » 03 куни тарқатилди.

(2022 йил « 15 » 03 11 – рақамли реестр баённомаси)



З.А. Сманова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д., профессор

Ш.А. Кадирова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда глобал миқёсдаги иқлим ўзгаришлари ва экологик муаммолар юзага келаётган бир даврда қишлоқ хўжалиги экинларининг ҳосилдорлиги камайиши кузатилмоқда. Маданий ўсимликларнинг ўсишини бошқарувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи самарали кимёвий бирикмаларга бўлган эҳтиёж ортиб бормоқда. Дунё қишлоқ хўжалигида захарлилиги кам ва юқори самарадор бўлган, ўсимликлар ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар олиш ва турли хил зараркунанда ҳашаротлар ва фитопатоген микроорганизмларга қарши курашиш муҳим масалалардан ҳисобланади.

Жаҳонда моно- ва дихлорфеноксисирка кислота ҳосилалари ҳамда уларнинг d-металл тузлари билан ҳосил қилган аралаш лигандли комплекс бирикмаларининг тадқиқоти, уларнинг таркиби, тузилиши, хоссалари бўйича кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, юқори конформацион ҳаракатчан карбон кислоталар асосидаги лигандларнинг оралик металллар билан янги тузилиш ва функцияларни ўзида намоён этувчи комплекс бирикмалари синтези, ҳосил бўлган комплекс бирикмалар тузилишининг турли омилларга, жумладан, металл табиатига, лиганд ўринбосарининг мавжудлигига боғлиқлигини, шунингдек, марказий ионга лиганднинг координацияланиши, боғ табиати ҳамда физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш катта аҳамият касб этади.

Республикамизда қишлоқ хўжалигини ривожлантиришда маҳаллий хомашёлар асосида юқори самарали, импорт ўрнини босадиган, арзон, ўсимликларнинг ўсишини стимуляциялаш қобилиятига эга янги турдаги воситаларни яратиш ва уларни амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи, уларнинг вегетатив даврини қисқартирувчи ҳамда янги турдаги арзон препаратларни яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ва 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш» даги ҳамда 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сонли «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-хукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг етакчи илмий марказларида 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг оралиқ металллар билан комплексларини синтез қилиш, фазовий тузилиши ҳамда биологик фаоллигини аниқлаш бўйича тадқиқот ишлари амалга оширилган. Ушбу йўналишда D-Y.Ma, F.Yan-jie, L.Zhao, A.Drzewiecka-Antonikлар 4-хлорфеноксисирка кислотаси (4-D)нинг, G.Smith, G.Reck, W.Jahnig, J.Kobylecka, R.Kruszynski, S.Beniak, E.Czubackлар илмий тадқиқот ишларида 2,4-дихлорфеноксисирка кислотаси (2,4-D)нинг моно- ва полиядроли металлокомплекслари синтез қилинган, кристалл тузилиши аниқланган. Кембридж кристаллографик маълумотлар базаси (Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC-2021) базаси таҳлилига кўра, шу вақтга қадар 35 та 4-хлорфеноксисирка кислотаси ва 77 та 2,4-дихлорфеноксисирка кислотасининг оралиқ металлокомплекслари ўрганилган.

МДХ мамлакатларида координацион бирикмалар ҳамда уларнинг амалиётга тадбиқи бўйича Н.Т.Кузнецов, Е.В.Антипов, А.П.Гуля, В.И.Пехньо, Г.В.Цинцадзе бошчилигидаги олимларнинг илмий гуруҳлари ва мактаблари шуғулланишган. Олимлар томонидан комплекс бирикмаларнинг тузилиши, таркиби, хоссаси ва биологик фаоллиги бўйича бир қанча ишларнинг таҳлили амалга оширилган. Координацион кимёнинг супрамолекуляр ва полимер комплекс бирикмалар қисми ривожлантирилган.

Ўзбекистонда координацион бирикмаларнинг синтези, тузилиши ва хоссаларининг тадқиқоти борасида академиклар Н.А.Парпиев ва Б.Т.Ибрагимов, профессорлар: Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилолов, Т.А.Азизов, Х.Х.Тўраев, Ж.М.Ашуров ва Ш.А.Кадирова раҳбарлигидаги олимлар томонидан тадқиқотлар амалга оширилган. Сўнгги йилларда Биоорганик кимё институтида академик Б.Т.Ибрагимов ва унинг шогирдлари томонидан 300 дан ортиқ янги комплекс бирикмалар синтез қилиниб, уларнинг тузилиши рентген структурвий анализ (РСА) ёрдамида аниқланган.

Шу билан бирга адабиёт манбалари таҳлилининг кўрсатишича, моно- ва дихлорфеноксисирка кислотаси ҳосилаларининг d-металллар билан комплекс бирикмаларини таҳлил қилиш бўйича кенг миқёсда тажриба натижалари бўлишига қарамасдан, d-металлларнинг 4-хлор- ҳамда 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари билан металл комплекслари етарли даражада ўрганилмаган. Шу сабабли, 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталар асосида комплекс бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида аҳамият касб этади.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишларини режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-34-сонли “Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари” мавзусидаги (2017-2020 йй.) фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ионлари билан металлокомплекс бирикмаларининг синтези, уларнинг таркиби, кристалл тузилиши ҳамда физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) катионлари билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш ҳамда уларнинг монокристалларини олиш;

комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини замонавий тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлил қилиш;

4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ҳамда уларнинг Co(II), Ni(II) Cu(II), Zn(II), Cd(II) катионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг электрон тузилиши, энергетик, геометрик параметрларини, шунингдек, реакция қобилиятини квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

янги олинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ҳамда уларнинг Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) металл тузлари билан комплекс бирикмалари, ўсишни стимулловчи бирикмалар, ғўза ўсимлиги ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети таркибида донор кислород атоми сақлаган лигандлар ва уларнинг d-металлар билан комплекс бирикмаларининг синтези, таркиби, кристалл тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари сифатида элемент, рентген структуравий анализ (РСА), ДСК, ИҚ-, Раман спектроскопия, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш ва биологик фаоллигини аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) металл катионлари билан 21 та янги комплекс бирикмалари синтез қилинган;

синтез қилинган аралаш лигандли янги комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссалари ва металл ионларининг лиганд донор атомлари билан координацияланиш қонуниятлари элемент, РСА, ДСК, ИҚ-, Раман спектроскопик анализ усуллари ёрдамида аниқланган;

[Cu(2,4-D)₂(Py)₂H₂O] ва [Cu₂(2,4-D)₄(DMSO)₂]·DMSO таркибли комплекс бирикмалар асосида тупроқ унумдорлиги ҳамда пахта ҳосилдорлигини оширувчи янги самарали стимуляторлар синтез қилинган;

мисли комплекслардаги стереокимёвий ва электрон таъсирлар ҳамда Ян-Теллер эффекти ҳисобига металл-DMSO молекуласидаги кислород боғларининг узайиши туфайли тетрагонал-пирамида тузилишидаги марказий атомнинг координацион сони бешга тенг бўлган sp^3d гибридланишли комплекслар ҳосил бўлиши аниқланган;

Хиршфельд сирт таҳлилида $H\cdots Cl/Cl\cdots H$, $H\cdots H$ ва $O\cdots H/O\cdots H$ таъсирлари кўпроқ кузатилган ҳамда молекулалараро таъсирлашиш энергиялари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ каби металл катионлари билан комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

РСА, ДСК, ИҚ-, Раман спектроскопия, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари асосида янги синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, индивидуаллиги ҳамда феноксикислота лигандларининг карбоксил гуруҳи металл катионлари билан монодентант ва бидентант координацияланиши аниқланган;

2,4-дихлорфеноксисирка кислотасининг $Cu(II)$ иони билан комплекслари асосида ғўзанинг ҳосилдорлигини оширувчи $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2H_2O]$ ва $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2]\cdot DMSO$ таркибли самарали стимуляторлари яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги РСА, элемент, ДСК, ИҚ-, Раман спектроскопия, биологик таҳлил ва квант-кимёвий ҳисоблашлар каби замонавий тадқиқот усуллари билан исботланган. Хулосалар тажриба натижаларини таҳлили асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ каби металл билан янги комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг мақбул шароитлари, физик-кимёвий хоссалари аниқланганлиги ҳамда монокристаллари шаклида ажратиб олинганлиги, шунингдек, янги комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари асосида тадқиқ қилинганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти $[Cd(2,4-D)_4(En)\cdot 0,6H_2O]$, $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2H_2O]$ ва $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2]\cdot DMSO$ таркибли комплекс бирикмаларининг кристаллографик маълумотлари Кембридж кристаллографик маълумотлар базаси (Cambridge Crystallographic Data Center) га киритилганлиги ҳамда оралиқ металлларнинг 2,4-дихлорфеноксисирка кислотаси билан аралаш-лигандли комплекс бирикмалари синтез қилиш натижасида микроконцентрацияларда ўсимликлар ўсишини стимулловчи бирикмалар олишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг d-металлар билан комплекслари синтези, кристалл тузилиши ҳамда биологик фаоллиги бўйича олинган илмий натижалар асосида:

[Cd(2,4-D)₄·(En)·0,6H₂O], [Cu(2,4-D)₂(Py)₂H₂O] ва [Cu₂(2,4-D)₄(DMSO)₂]·DMSO таркибли комплекс бирикмаларнинг рентген тузилиш таҳлили натижалари Кембридж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Crystallographic Data Centre, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html> CCDC депозит рақами 2114698, 2124826, 2124827). Натижада, базага киритилган кимёвий бирикмалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда, тузилишини тавсифлашда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган;

2,4-дихлорфеноксисирка кислотанинг металлокомплекслари «NOVA FARM» МЧЖда амалиётга жорий этилган («NOVA FARM» МЧЖнинг 2021 йил 22 декабрдаги 277-сон маълумотномаси). Натижада таркибида Zn(II) иони сақлаган 2,4-дихлорфеноксисирка комплекси ялиғланишга қарши қўлланиладиган дори воситаларига эритма кўринишида 0,5 % гача кўшилганда, уларнинг таъсир самарадорлигини ошириш имконини берган;

янги комплекс бирикмалар синтез усуллари, уларнинг таркиби ва тузилиши бўйича маълумотлардан 2017-2020 йилларда бажарилган ФА-Ф7-012-рақамли «Полифункционал таъсирли қатор металларнинг аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари» мавзусидаги фундаментал лойиҳада металло-комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси 2021 йил 22 ноябрдаги 4-1255-3261-сон маълумотномаси). Натижада, янги комплекс бирикмаларни олиш ва фазовий тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 6 та, жумладан 2 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 10 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола, жумладан, 2 та республика ва 2 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва муҳимлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, унинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, уларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, амалиётга жорий қилиш истиқболи борасида хулосалар чиқарилган

ҳамда чоп этирилган ишлар ва диссертациянинг таркиби тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг координацион бирикмалари**» деб номланган биринчи бобида лигандлар – 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ва улар иштирокидаги комплекс бирикмаларнинг синтези, молекуляр ва кристалл тузилишлари, металлокомплексларнинг хоссалари, биологик фаоллиги, қўлланиш соҳалари ҳамда физик-кимёвий хоссалари бўйича адабиёт манбалари батафсил таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «**4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқот усуллари**» деб номланган иккинчи бобида диссертация тадқиқоти доирасида фойдаланилган асбоб-ускуналар ва реактивлар тавсифи, бирикмаларни синтез усуллари танишга ёндошув, 4-хлор ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари иштирокидаги комплекс бирикмаларни олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва биологик фаоллигини аниқлаш усуллари келтирилган.

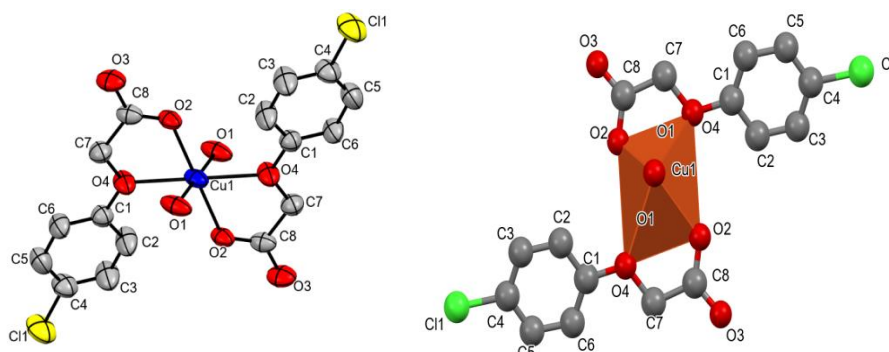
Диссертациянинг «**4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталарининг комплекс бирикмаларининг молекуляр, кристалл тузилишлари ва хоссалари**» деб номланган учинчи бобида 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари билан никель(II), мис(II), рух ва кадмийнинг аралаш лигандли металлокомплекс бирикмалари рентген-структуравий, ИҚ-, Раман спектроскопия ва дифференциал-термик анализ усуллари ёрдамида таҳлил қилинди. Таҳлиллар асосида синтез қилинган бирикмаларнинг структуралари тақлиф қилинди ва синтез қилинган янги металлокомплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва амалиётда қўллаш имкониятлари келтирилди.

Диссертациянинг «**4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ҳамда уларнинг комплексларини замонавий квант-кимёвий ҳисоблашлари**» деб номланган тўртинчи бобида 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислотаси ҳамда уларнинг аралаш лигандли металлокомплекс бирикмаларининг квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари, замонавий физик-кимёвий тадқиқоти келтирилган. Квант-кимёвий таҳлиллар ёрдамида 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ва уларнинг комплекс бирикмаларининг электрон тузилиши ORCA 5 дастурий пакети ёрдамида DFT усулида ўрганилиб, назарий кўрсаткичлар асосида электронодонор ва электроноакцептор марказлари аниқланди.

$[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекс бирикма кристаллнинг элементар ячейкаси параметрлари қуйидагича: фазовий гуруҳи Мис Cu^{2+} ионининг 4-D ва сув молекулалари билан ҳосил қилган ушбу $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекси моноядроли бўлиб, нейтрал табиатга эга. Комплекс таркибидаги Cu1-O1 ва Cu1-O2 боғлари орасидаги масофа мос равишда қиймати 1.958 \AA 1.953 \AA бўлса, Cu1-O4 орасидаги масофа эса 2.395 \AA тенг O2-Cu1-O4 нинг бурчаклари 74.72° (1-расм.).

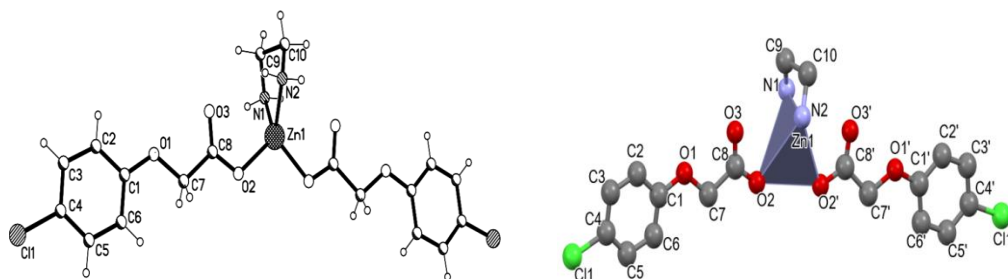
Синтез қилинган комплекс бирикма кристаллографик маълумотлари

Параметр	Комплекс бирикмалар					
	Формула	$C_{16}H_{16}Cl_2$ CuO_8	$C_{18}H_{20}Cl_2$ N_2O_6Zn	$C_{18}H_{18}Cl_4$ N_2O_6Zn	$C_{34}H_{34}Cl_8N_2$ $O_{13.2} Cd$	$C_{34}H_{45}Cl_8$ $NNiO_{21}$
Молекуляр масса	470.73	496.63	565.51	1077.84	1146.03	679.79
Сингония	Триклин- ник	Монокли- ник	Монокли- ник	Монокли- ник	Триклин- ник	Монокли- ник
Фазовий гуруҳ	P-1	P21/n	I2/a	P2/c	P-1	C2
a, Å	5.1108(8)	5.6621 (11)	6.9656(11)	18.1727 (12)	9.8979(5)	15.6657(11)
b, Å	7.0620(13)	19.366 (13)	29.971(2)	7.6199 (6),	11.481(5)	5.8729(4)
c, Å	13.252(3)	18.816 (4)	11.0554(10)	15.3248 (7)	21.649(10)	16.4604(10)
α °	81.783(16)	90	90	90	82.588(4)	90
β °	86.401(14)	96.09 (2)	106.026(12)	96.681 (5)	81.853(4)	111.295(7)
γ °	76.367(15)	90	90	90	87.057(4)	90
V, Å ³	459.84	2051.6 (15)	2218.3(5)	2107.7 (2)	2413.7(2)	1411.01(18)
Z	1	4	4	2	2	2
Dx, г/см ³	1.700	1.608	1.693	1.7241	1.577	1.600
$\mu(CuK\alpha)$, мм ⁻¹	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184

1-расм. $[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ комплекс бирикмасининг тузилиши.

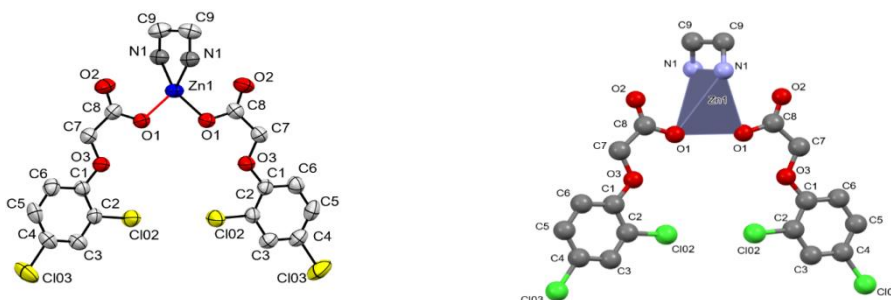
Мис атоми деформацияланган бипирамида типиди (CuO_6) иккита лиганд 4-Днинг карбоксил ва фенокси гуруҳидаги ва 2 та сув молекуларидаги О атомлари билан координацияланади. Бунда 4-Д молекулари O_2, O_4 бидентат ва иккита сув молекуласи эса монодентат лигандлар сифатида қатнашган. Марказий атом Сунинг координацион сони бга тенг бўлиб, sp^3d^2 ҳолатда гибридланган.

$[Zn(4-D)_2En]$ комплекс таркибида рух атомининг координацион сони 4га тенг. $Zn-N_2$ (En) 2.044(4) Å ва $Zn-O_2'$ (4-D) 1.970(3) Å боғ узунликлари орасидаги фарқ 0.074 Å ни ташкил этади. En молекуласида $N_1-C_9-C_{10}-N_2$ торсион бурчак -53.16° га тенг. 4-Днинг бензол фрагменти ва карбосилат ($O_2C_8O_3$) гуруҳи текисликлари орасидаги икки ёқлама бурчак 6° (2-расм).



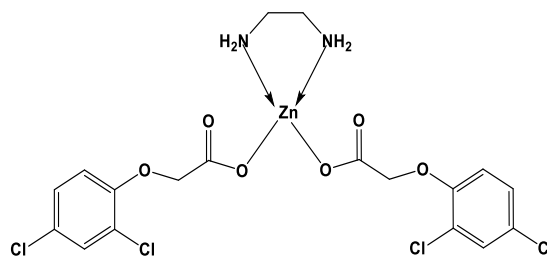
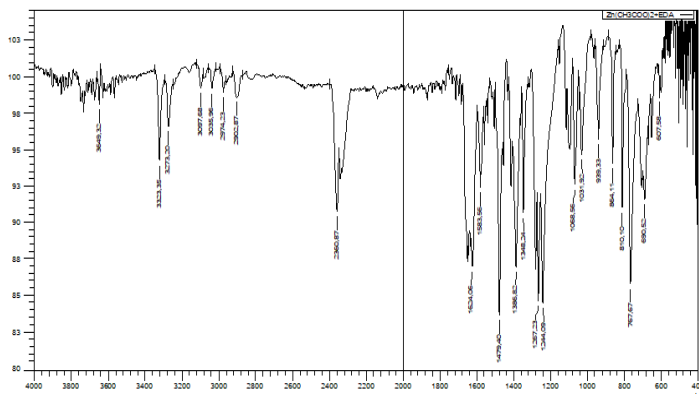
2-расм. [Zn(4-D)₂En] комплекснинг молекуляр тuzилиши.

[Zn(2,4-D)₂En] комплексида Zn-N1 (En) 2.038(5)Å ва Zn-O1 (2,4-D) 1.940(3)Å боғ узунликлари орасидаги фарқ 0.098 Å ни ташкил этади (3-расм.).



3-расм. [Zn(2,4-D)₂En] комплексининг молекуляр тuzилиши.

En молекуласида N1-C9-C9-N1 торсион бурчак -57.2° га тенг. 2,4-Днинг бензол фрагменти ва карбосилат (O1C8O2) гуруҳи текисликлари орасидаги икки ёқлама бурчак 9° . [Zn(2,4-D)₂En] таркибли комплексда Zn иони 2та карбоксил гуруҳи билан монодентант типдаги комплекс ҳосил қилади (этилендиамин билан биргаликда).



4-расм. [Zn(2,4-D)₂En] таркибли комплекс ИҚ-спектри ва тuzилиши.

Комплекс ИҚ-спектрида карбоксил гуруҳи учун $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ва $\nu_s(\text{COO}^-)$ ютилиш чизиклари мос равишда 1624 ва 1386 cm^{-1} кузатилди. Улар орасидаги фарқ $[\Delta=(\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-))=1624-1386\text{cm}^{-1}]$ $\Delta\nu=238 \text{ cm}^{-1}$ эканлиги лиганднинг монодентант ҳолатда координацияланганини билдиради (4-расм.).

Шунингдек, C-O-C (1267, 1244 cm^{-1}) ва C-O (1068, 1031 cm^{-1}) ютилиш чизиклари ҳам лигандга нисбатан силжиган. Бундан ташқари комплекс ИҚ-спектрининг барча соҳаларида лиганд спектрига нисбатан сезиларли ўзгаришлар кузатилади. Масалан, комплекс таркибидаги этилендиамин NH₂

гурухлари валент тебранишларига хос ютилиш чизиқлари 3323 ва 3273 см^{-1} соҳада намоён бўлади. C-H (Ar) ва CH_2 валент тебранишлари натижасида юзага ютилиш чизиқлари мос равишда 3097, 3035 см^{-1} ҳамда 2974, 2902 см^{-1} соҳаларда кузатилади. Аммо ИҚ Фурье-спектрометрларида 400-500 см^{-1} шу соҳада шовқин-сигнал нисбати юқори бўлганлиги сабабли Zn-O чизиқларни илғаш имконияти йўқ.

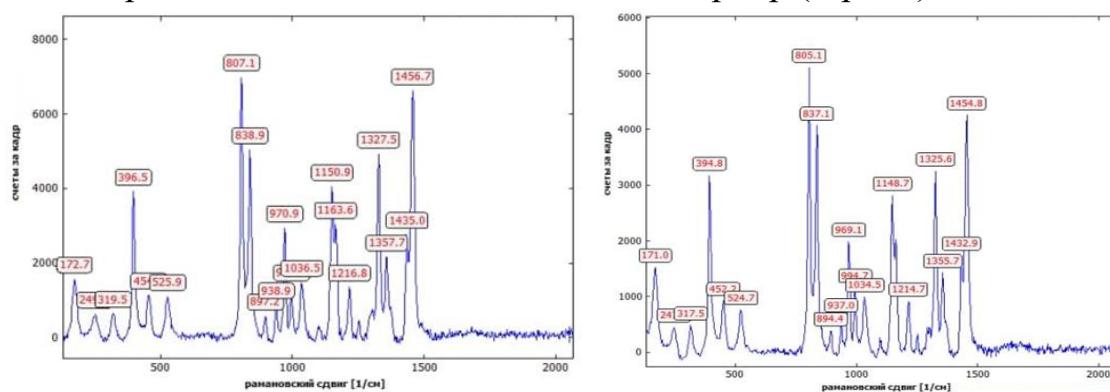
2-жадвал.

Синтез қилинган комплекс бирикмалар ИҚ-спектрлари

Комплекс бирикмалар	νOH	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\nu\text{C}-\text{Cl}$
2,4-D	2856, 2775, 2646, 2574	1722	-	-	-	694, 644
$[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$	-	-	1624	1386	238	690, 607
$[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\cdot\text{En}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$	3473	-	1614	1575	39	648, 607
$[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$	3066	-	1633	1398	235	667, 638
$[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$	-	-	1645	1473	172	648, 623

2,4-дихлорфенокисирка кислота сувли эритмада ўзгаришларга (ион ва туатомер ҳолатларга) учрамаслигини инобатга олган ҳолда, ушбу лиганд ва $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$ таркибли комплекснинг аморф ҳолатдаги ва сувли эритмаларининг Раман-спектрлари ўрганилди.

2,4-дихлорфенокисирка кислота Раман-спектрининг 1457, 1328, 1158, 972, 839 ва 808 см^{-1} соҳаларидаги чизиқлар En Раман-спектрида ҳам мавжуд. Шунинг эътиборга олган ҳолда юқоридаги пиклар $-\text{CH}_2$ гуруҳининг тебранишлари натижасида юзага келган чизиқлардир (5-расм).



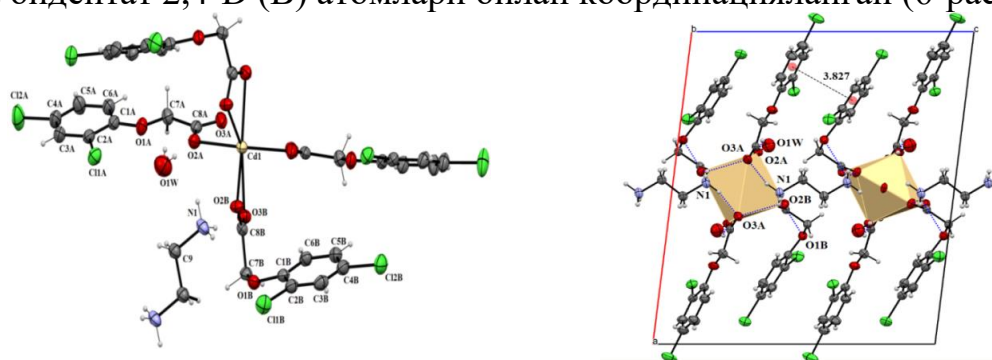
5-расм. $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2(\text{En})]$ таркибли комплекс кристалл ҳолати (чапда) ва сувли эритмасининг (ўнгда) 0-2000 см^{-1} оралиқда олинган Раман-спектри.

Комплекс Раман-спектрида лиганд молекуласидаги 1588, 715 ва 644 см^{-1} пиклар йўқолиши кузатилди. Бу пиклар ароматик ҳалқа тебранишлари билан боғлиқ пиклар бўлиб, комплексда боғлар диполь momenti (кутбланиши) ортиши билан Раман-спектрда фаол бўлмаган ҳолатга ўтган.

Эритмадаги комплекснинг Раман-спектри аморф ҳолатдаги Раман-спектри билан қариб бир хил эканлиги аниқланди. Бу эритмада комплекснинг парчаланиб кетмаслигини кўрсатади.

Таркиби $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$ бўлган комплекс моноклиник бўлиб, $P2_1/c$ фазовий гуруҳда кристалланган. Таркиби икки зарядли $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4]^{2-}$ анион ва H_2En^{2+} дикатион ҳамда тартиб билан жойлашган 0.6 моль сув молекуласидан иборат.

Cd атоми ва H_2En^{2+} дикатиони кристаллографик симметрия 2 ўқида ётади. Cd атоми юқори октаэдр режимидаги координацияга эга, иккита монодентат 2,4-D (A) лигандларининг карбоксилат ксилород атомлари ва иккита бидентат 2,4-D (B) атомлари билан координацияланган (6-расм).



6-расм. $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$ комплекснинг молекуляр тузилиши ва комплекс кристалл панжарасида молекулаларнинг тахланиши.

Нукталар водород боғлар ва $\pi \dots \pi$ таъсирларни ифодалайди.

Монодентат 2,4-D(A)-лигандлар билан ҳосил қилинган Cd–O масофа 2.231 (4) Å ва бидентат 2,4-D (B)-лигандлар билан эса 2.346 (4) ва 2.490 (4) Å қийматларга эга бўлиши аниқланди.

3-жадвал.

Комплекс $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$ таркибидаги водород боғлар геометрияси

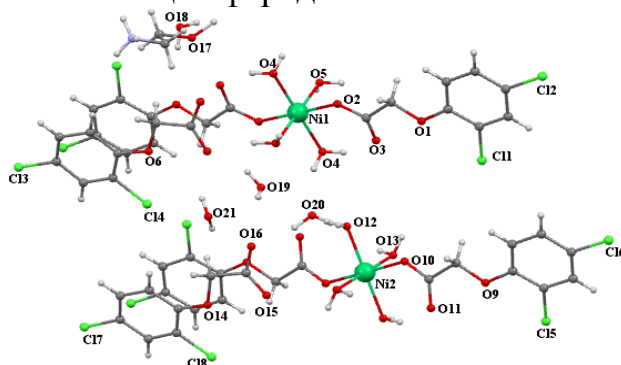
$D\text{---}H \cdots A$	$D\text{---}H$, Å	$H \cdots A$, Å	$D \cdots A$, Å	$D\text{---}H \cdots A$, °
$N1\text{---}H1A \cdots O3A^{iii}$	0.89	2.01	2.829 (7)	153
$N1\text{---}H1B \cdots O2B$	0.89	1.97	2.815 (7)	159
$N1\text{---}H1C \cdots O3B^{iii}$	0.89	2.29	2.944 (7)	130
$N1\text{---}H1C \cdots O3A^{iv}$	0.89	2.36	2.838 (7)	113
$C3B\text{---}H3B \cdots C12A^v$	0.93	2.80	3.681 (7)	158
$O1W\text{---}H1WA \cdots O2A$	0.85	2.18	2.907 (9)	143
$O1W\text{---}H1WB \cdots O3A^{iii}$	0.85	2.51	3.061 (10)	124
$C9\text{---}H9B \cdots O1B^{ii}$	0.97	2.59	3.415 (8)	143

Симметрия кодлари: (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, y+1, -z+1/2$; (v) $x+1, y+1, z$.

Водород боғи ҳосил қилиши мумкин бўлган 5 та симметрик мустақил фаол водород атомлари мавжуд. Улар NH_3^+ -гуруҳининг 3 та водород атоми ва тартибланган гидрат сув молекуласининг 2 та водород атоми. H_2En^{2+} катионнинг ҳар қайси NH_3 -гуруҳи 2,4-D лигандининг карбоксилат гуруҳи билан ҳосил қилинган водород боғда ўз ҳиссасига эга (3-жадвал).

Мураккаб $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ таркибли

супрамолекуляр комплекс синтези амалга оширилди. Комплекс таркибида Ni(II) ионлари 2,4-D лигандлари билан монодентат ҳолда координацияланган. Шунингдек, тўртта сув молекуласи ички сферани эгаллаши натижасида октаэдр конфигурация шаклланган. Кутилмаган ҳолда МЕА молекулаларининг ташқи сферада жойлашганлиги кузатилди (7-расм).



7-расм. $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ супрамолекуляр комплекснинг молекуляр структураси.

Ушбу комплекс таркибида битта ичкимолекуляр ва 11 та молекулалараро O–H...O турдаги водород боғлар мавжуд (4-жадвал). Барча сув молекулалари ёки бошқа O–H гуруҳлари ҳам донорлик қобилиятларини намоён қилмаган. Мавжуд водород боғлар эса етарли даражада кучлидир.

4-жадвал.

Супрамолекуляр $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ комплекс таркибидаги водород боғ катталиклари

Боғ	D–H	H...A	D...A	< D–H...A
O4- H4A...O3	0.8500	1.8900	2.643(9)	147.00
O4- H4B...O20 ⁱⁱ	0.8500	1.9900	2.785(9)	156.00
O5- H5A...O7	0.8500	1.8800	2.696(10)	159.00
O5- H5B...O15 ⁱⁱ	0.8500	2.2300	2.921(9)	139.00
O12- H12A...O11	0.8500	1.8100	2.584(9)	150.00
O12- H12B...O20	0.8500	1.9000	2.737(10)	167.00
O13- H13A...O7 ⁱⁱⁱ	0.8500	2.0100	2.802(9)	154.00
O17- H17B...O8	1.07(13)	1.72(13)	2.721(11)	155(10)
O18- H18A...O3	0.8500	2.3000	2.893(11)	127.00
O20 - H20B...O16	0.8500	1.9100	2.729(11)	162.00
O21 - H21A...O7	0.8500	2.1000	2.743(10)	132.00
O21 - H21B...O16	0.8500	2.0500	2.767(12)	141.00

Симметрия кодлари: (i) -x,1-y,2-z; (ii) 1-x,2-y,2-z; (iii) x,1+y, z.

Синтез қилинган $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ ва $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$ комплекс бирикмаларининг биологик фаолликларини текшириш учун Умумий ва ноорганик кимё институти агрокимё лабораториясига берилди. Таклиф қилинган ўсиш стимуляторларининг ўсимлик ўсишига, ривожланишига ва ҳосилдорлигига таъсири тадқиқ этилди. Маълумки, ўсимлик ўсишини бошқарувчи сифатида тақдим этиладиган препаратлар физиологик фаоллигини баҳолаш бўйича назоратдан ўтказилади.

Тадқиқотлар икки паллали ўсимлик – гўзанинг (*Gossypium hirsutum*) АН-Боявут нави униб чиққан чигит ниҳолларида олиб борилди. Олинган натижаларга кўра, ўрганилаётган $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2H_2O]$ комплекс ўз хоссалари ва юқори самарадорлиги сабабли назоратга нисбатан 20 %га ортиқ бўлган ҳосил шаклланишига олиб келди, $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2] \cdot DMSO$ комплексида эса бу кўрсаткич назоратга (NPK) нисбатан 15 %ни ташкил этди.

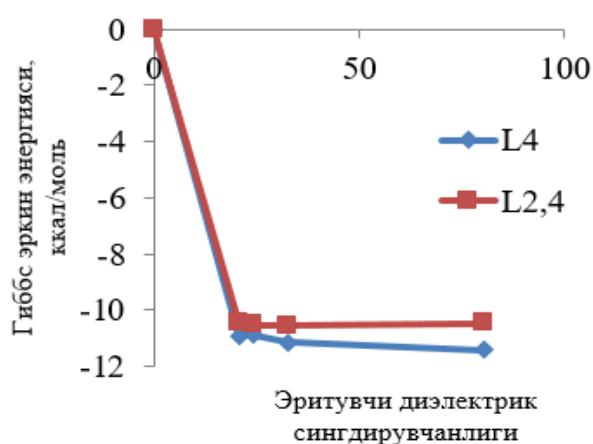
Тузилиши, таркиби жиҳатдан бир-биридан фарқ қилувчи 4-D ва 2,4-D лар учун кенг қўлланиладиган квант-кимёвий кўрсаткичлар B3LYP/def2-TZVP усулида газ фазада ва айрим эритувчилар таъсирини инобатга олган ҳолда ҳисобланди. Газ фазада ҳисобланган квант-кимёвий кўрсаткичлар, яъни юқори банд ва қуйи бўш МОлар энергиялари ва улар асосида аниқланган (η , σ , ΔE , χ ва ω) каби кўрсаткичлар 5–жадвалда келтирилган.

5-жадвал.

4-D ва 2,4-D лар учун ҳисобланган квант-кимёвий параметрлари

Квант-кимёвий параметрлар	4-D	2,4-D
$E_{ЮБМО}$, эВ	-6.72	-6.86
$E_{ҚБМО}$, эВ	-1.17	-1.40
$ \Delta E = E_{ЮБМО} - E_{ҚБМО}$, (эВ)	5.55	5.46
Ионланиш потенциали, $I = -E_{ЮБМО}$, (эВ)	6.72	6.86
Электронга мойиллик, $A = -E_{ҚБМО}$, (эВ)	1.17	1.40
Электроманфийлик, $\chi = (I + A)/2$ (эВ)	3.94	4.13
Кимёвий қаттиқлик, $\eta = (I - A)/2$ (эВ)	2.77	2.73
Кимёвий потенциал, $\mu_p = -(I + A)/2$ (эВ)	-3.94	-4.13
Кимёвий юмшоқлик, $\sigma = 1/(2\eta)$ (эВ ⁻¹)	0.18	0.18
Электрофиллик индекси, $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (эВ)	2.80	3.12
Диполь момент, μ (Дебай)	2.76	3.28

Ҳисоблашлар 2,4- Днинг 4- Дга нисбатан қутбли эканлигини уларнинг диполь момент катталикларидан кўриш мумкин. Шунингдек, кимёвий



8-расм. Лигандларнинг сольватланиш жараёнида Гиббс энергиясининг ўзгариши. $G^\circ(\text{вакуум})=0$.

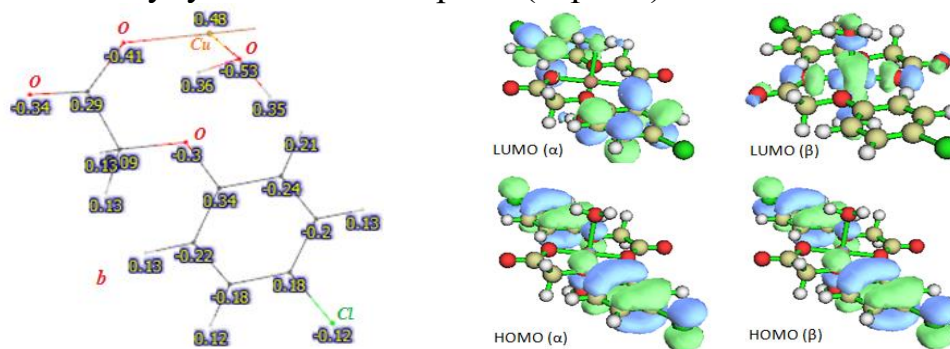
қутбланувчан муҳит модели) усулида олиб борилди. Лиганд молекулаларининг айрим эритувчиларда сольватланиш жараёнидаги Гиббс

энергияси-нинг ўзгариши эритувчилар қутблилиги ортиши билан ўзгариши аниқланди. Газ фазага нисбатан эритувчиларда лигандларнинг солватланиш жараёни Гиббс энергияси ўзгариши қуйидаги графикда келтирилган (8-расм).

Маълумки, СРСМ усулида эритувчи диэлектрик қутбланувчи континуум (муҳит) сифатида ифодаланади ва эриган модда тахминан молекуляр шаклдаги бўшлиққа жойлаштирилади. Эритувчилар сифатида ацетон, метанол, сув ва этанол олинди. Ушбу эритувчиларнинг диэлектрик синдирувчанлиги (ϵ) қуйидаги тартибда ошиб боради: ацетон ($\epsilon=20.7$), этанол ($\epsilon=24.3$), метанол (32.63) ва сув (80.4).

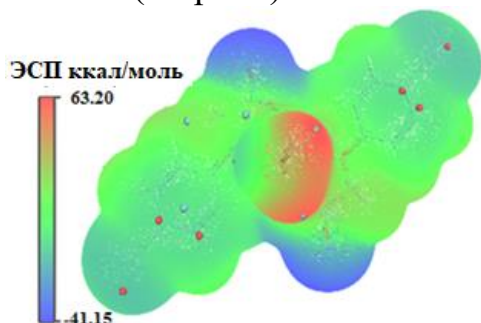
Заряд ҳисоблашнинг кенг тарқалган усули – Малликен усули бўйича $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекс атомларининг умумий зарядлари ҳисоблаб чиқилди. Комплекс молекуласининг кислород атомларида ҳам юқори манфий заряд мавжудлиги аниқланди. Энг катта манфий зарядлар комплексга киритилган сув молекуласининг кислород атомларида локаллашган.

Комплекс ҳолатида альфа ва бета МО ларнинг энергиялари фарк қилади. Комплексда қуйи жойлашган ҚБМО мавжуд бўлиб, унда металл d-орбиталининг улуши 60% дан ортиқ (9-расм).



9-расм. $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекс молекулалар (ассиметрик қисм учун) атомларида атом зарядининг тақсимланиши ва чегаравий МОлардаги электрон зичликлар.

Комплекс ҳолатида максимумлар сув молекуласининг Н атомларида локаллашишини ва минимумлар $\text{C}=\text{O}$ гуруҳлари кислороди яқинида жойлашган (10-расм).

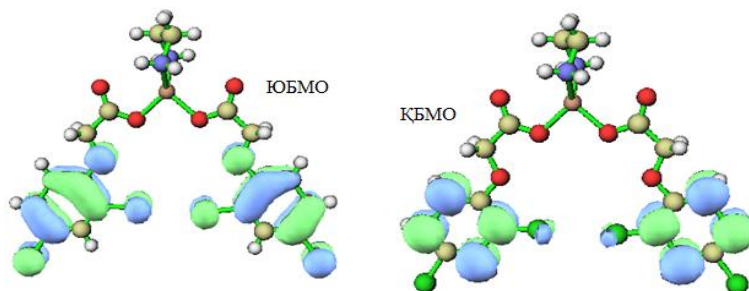


10-расм. $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекси учун ЭСП сатҳи максимум ва минимумлари. Қизил рангли қисм (кўк доира)-максимумни, кўк рангли соҳа (қизил доиралар)–минимумни ифодалайди.

$[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$ комплекси бирикмасининг DFT-зичлик функцияли назарияси таҳлилига асосан молекулалари учун назарий кимёда муҳим аҳамият касб қиладиган ЮБМО ва ҚБМО энергиялари ва улар асосида айрим квант-кимёвий кўрсаткичлар ҳисобланди

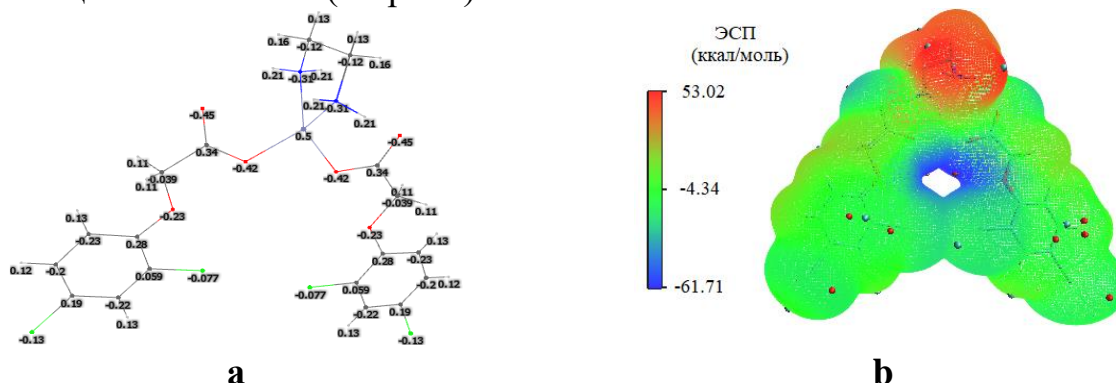
Комплекс молекулаларининг чегаравий МОларида атомлардаги электрон зичлик тақсимоти бир хил эканлиги аниқланди, яъни ЮБМО ва

ҚБМО асосан бензол ҳалқасининг боғловчи ва бўшаштирувчи *p*-электронларидан таркиб топган (11-расм).

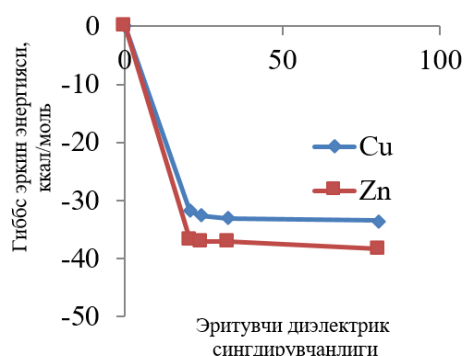


11-расм. Комплекс атомларининг чегаравий (ЮБМО ва ҚБМО) МОлардаги электрон зичлик тақсимоти.

Комплекс ЭСП сатҳи таҳлилидан максимумларнинг E_p N-H гуруҳи H атомларида (53.02 ккал/моль) ҳамда CH_2 гуруҳи H атомларида (44.03 ккал/моль) локаллашиши аниқланди. ЭСП сатҳи минимуми иккала лиганд молекуласидаги sp^3 гибридланган кислород атомлари атрофида жойлашган. Бунинг натижасида комплексдаги иккала лиганд ўртасида электрон зичликка бой соҳа юзага келган (12-расм).



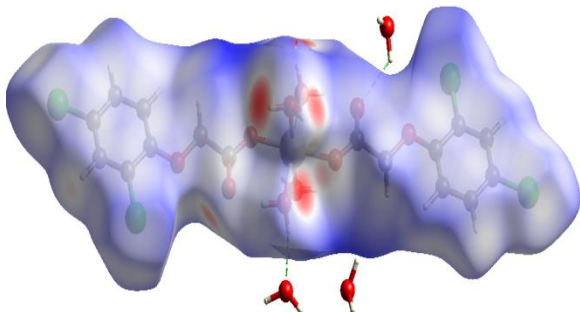
12-расм. Комплекс атомларидаги умумий заряд тақсимоти (а) ва ЭСП сатҳи максимум ва минимумлари: қизил рангли соҳалар ва мовий шарчалар максимумларни, тўқ кўк соҳалар ва қизил шарчалар минимумларни ифодалайди (b).



13-расм. [Cu(4-D)₂(H₂O)₂] ва [Zn(2,4-D)₂En] комплексларининг сольватланиш жараёнида Гиббс эркин энергиясининг ўзгариши. $G^\circ(\text{вакуум})=0$.

Комплекс бирикмаларнинг эритувчилар таъсирида квант-кимёвий кўрсаткичларнинг газ фазага нисбатан ўзгаришини ўрганиш мақсадида ORCA 5.0 дастурида CPCM усулида ацетон, этанол, метанол ва сув муҳитида ҳисоблашлар бажарилди. Ҳисоблашлар натижасида сольватланиш жараёнида термодинамик (H° , G° ва TS°) параметрларнинг ўзгариши мис ва рух комплекслари учун ҳисобланди (13-расм).

Масалан, газ фазадан эритувчи мухитига ўтганда кимёвий қаттиқлик кўрсаткичи ортиб, кимёвий юмшоқлик ва электроманфийлик индекси камайиши кузатилади. Бундан ташқари, газ фазага нисбатан эритувчи мухитида, эритувчи кутбланиш даражасининг ортиши билан комплекс диполь моментининг ортиши кузатилди.

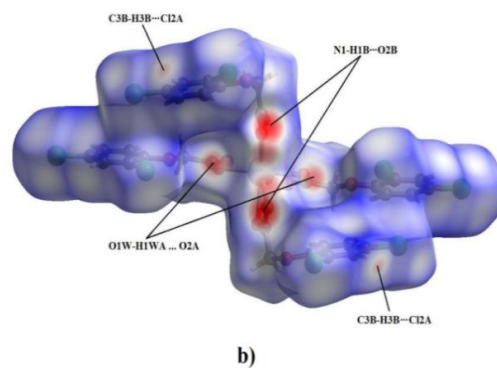
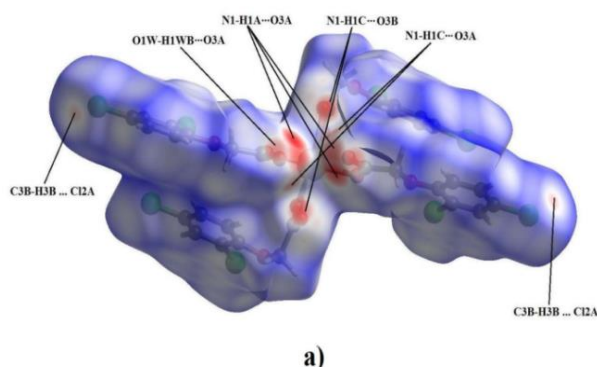


14-расм. Супрамолекуляр $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ комплекс таркибидаги $-0,6591$ дан $1,7187$ а.м.б. оралиғидаги d_{norm} бўйича хариталанган уч ўлчамли Хиршфельд юзаси.

Супрамолекуляр $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ комплекс таркибидаги молекулаларо таъсирларни визуаллаштириш мақсадида Хиршфельд юзаси таҳлили олиб борилди. Хиршфельд юзаси d_{norm} бўйича хариталанган ҳолда O3, O4, O5, O7, O8, O11, O12, H4A, H4B, H5A, H5B, H12A, H12B ва H13A атомлари яқинида кутилган оч-қизил доғлар мавжудлигини кўрсатди, улар эса юқорида келтирилган O–H...O водород боғларини тасвирлайди (14-расм).

d_{norm} бўйича хариталанди (15-расм). Юзадаги қизил доғлар кучли таъсирларни ифодалайди ва N1–H1B...O(2B) ҳамда O1W–H1WA...O2A таъсирларга мос келади.

Комплекс $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$ учун 3-D Хиршфельд юзаси



15-расм. Комплекс $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$ учун уч ўлчамли Хиршфельд юзаси: (а) юза (олд) қисми ва (б) Хиршфельд юзасининг орқа томони.

Кучсиз C3B–H3B...C12A таъсир оч-қизил доғга эга. Хиршфельд юзаси таҳлиliga кўра кристалл таҳланишида H...Cl/Cl...H (42.0%) таъсирлар сезиларли роль ўйнайди, сўнгра H...O/O...H 20.7% ва H...H (12.4%) таъсирлар ўрин олади. Водород C–H...O, N–H...O ва O–H...O боғларга мос келадиган O...H/H...O таъсирлар ҳиссаси ўткир чўкқилар жуфти билан ифодаланган бўлиб, улар кучли водород боғли таъсирларни характерлайди.

ХУЛОСА

1. Илк бор 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn ва Cd металл катионлари билан таркиби $Me:L^1$ 1:2 ва $Me:L^2$ 1:2 ҳамда 1:4 нисбатдаги 21 та янги комплекс бирикмаларини монокристаллари олинди, РСА ёрдамида комплексларнинг таркиби, энергияси, молекуляр ва кристалл тузилишлари аниқланганли, шунингдек, $[Cd(2,4-D)_4En \cdot 0.6H_2O]$, $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2(H_2O)]$ ва $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2] \cdot DMSO$ комплексларининг структур маълумотлари Кембридж кристаллографик маълумотлар базасига киритилганлиги билан изоҳланади.

2. Рентген-структур, элемент, дифференциал сканерловчи калориметр, ИҚ-, Раман спектроскопик анализ усуллари ёрдамида 4-D, 2,4-D ва комплексларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари аниқланиб, $[Zn(4-D)_2En]$, $[Zn(2,4-D)_2En]$ лар тетраэдр ва $[2[Ni(2,4-D)_2(H_2O)_4] \cdot (MEA) \cdot 2(2,4-D) \cdot 4H_2O]$, $[Cd(2,4-D)_4En \cdot 0.6H_2O]$ лар октаэдр ҳамда $[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ бипирамида тузилишли полиэдр металлокомплекс бирикмалар ҳосил бўлиши билан изоҳланади.

3. $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2] \cdot DMSO$ даги стереокимёвий ва электрон таъсирлар ҳамда Ян-Теллер эффекти ҳисобига металл-DMSO боғларининг узайиши туфайли тетрагонал пирамида тузилишдаги мис ионининг координацион сони бешга тенг бўлган sp^3d гибридланишли комплекс ҳосил бўлиши кўрсатилган.

4. DFT усулидаги назарий ўрганишлар асосида лиганд ва комплексларнинг электронодонор ҳамда электроноакцептор марказлари аниқланди. Эритувчилар таъсирини инобатга олган ҳоллардаги DFT ҳисоблашларида 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари ҳамда $[Zn(2,4-D)_2En]$, $[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ комплексларида диполь моменти газ фазага нисбатан кескин ортиши кузатилди.

5. 4-хлор- ва 2,4-дихлорфеноксисирка кислоталари комплексларида молекулалараро ўзаро таъсирларда асосий улушлар $H \cdots Cl/Cl \cdots H$ (13.4-42.0 %), $H \cdots H$ (12.4-33.8 %) ва $O \cdots H/O \cdots H$ (20.7-25.4 %) атомлари орасидаги таъсирларга мос келади. Умумий сирт юзаси ва ҳажми $[Cd(2,4-D)_4 \cdot En \cdot 0.6H_2O]$ комплексида энг катта мос равишда $S=777,52 \text{ \AA}^2$, $V=1014,00 \text{ \AA}^3$ бўлса, $[Cu(4-D)_2(H_2O)_2]$ комплексида энг кичик бўлиб, мос равишда $S=405,30 \text{ \AA}^2$, $V=451,26 \text{ \AA}^3$ га тенг. Бу фарқларни металл атом радиус ўлчамлари билан тушунтириш таклиф этилди.

6. 2,4-дихлорфеноксисирка кислотасининг Cu(II) метали билан $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2(H_2O)]$ ва $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2] \cdot DMSO$ аралаш комплекслари, 2,4-Dга нисбатан юқори стимуляторликни намоён қилиши аниқланди ҳамда комплекс бирикмалари асосида тайёрланган препаратлар тупроқ унумдорлиги ва пахтанинг ҳосилдорлигини оширувчи самарали стимулятор сифатида тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АЛИМНАЗАРОВ БЕКМУРОД ХУРРАМОВИЧ

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 4-ХЛОР- И 2,4-
ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ**

**02.00.01-Неорганическая химия
02.00.04-Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент-2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2022.1.PhD/K429.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (ik-kimyو.nuu.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научные руководители: **Ашуров Жамшид Менгнорович**
доктор химических наук, профессор

Ибрагимов Азиз Бахтиярович
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Рафиков Адхам Салимович**
доктор химических наук, профессор

Каттаев Нуритдин Тураевич
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация: Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «28» 03 2022 г. в 12⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4. Тел: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 31). (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, дом 4. Тел: (+998 71) 246-07-88; (+998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (+998 71) 246-02-24).

Автореферат диссертации разослан: «15» 03 2022 г.
(реестр протокола рассылки № 11 от «15» 03 2022 г).



З. А. Сманова
Председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д. А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Ш. А. Кадирова
Председатель научного семинара
при Научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии)PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день происходит глобальное изменение климата и возникают экологические проблемы, происходит снижение урожайности сельскохозяйственных культур и поэтому растет потребность в эффективных химических соединениях, контролирующих рост и продуктивность культурных растений. В сельском хозяйстве всего мира важным вопросом является разработка малотоксичных и высокоэффективных стимуляторов, повышающих продуктивность растений и борющихся с различными вредителями и фитопатогенными микроорганизмами.

В мире проводится достаточно исследований по синтезу производных моно- и дихлорфеноксиуксусной кислот и их разнолигандных комплексных соединений с солями d-металлов, изучению их состава, строения и свойств. В связи с этим синтез комплексных соединений с лигандами на основе высококонформных подвижных карбоновых кислот с d-металлами, определение их природы, физико-химических и биологических свойств, строения образующихся комплексных соединений, зависящих от различных факторов, в том числе от природы металла, наличия в лигандах заместителей, являются важными и необходимыми задачами современной химии.

В республике для развития сельского хозяйства достигнут ряд результатов по созданию и внедрению на основе местного сырья новых видов высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих, стимуляторов роста растений. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «последовательное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции, существенное повышение экспортного потенциала аграрного сектора»¹. В связи с этим важно, в частности, повысить урожайность сельскохозяйственных культур, сократить их вегетационный период и создать новые виды дешевых препаратов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует выполнению задач, предусмотренных Указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» в 2017-2021 годах и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В ведущих мировых научных центрах проводились исследования по синтезу, пространственному строению и биологической активности комплексов 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с d-металлами. В этом направлении исследования D-Y. Ma, F. Yan-jie, L. Zhao, A. Drzewiecka-Antonik, G. Smith, G. Reck, W. Jahnig, J. Kobylecka, R. Kruszynski, S. Beniak, E. Czuback очень важны, и они синтезировали 4-хлорфеноксиуксусную кислоты (4-D), моно- и полиадоральные металлокомплексы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоту (2,4-D), определяли их кристаллические структуры. Согласно анализу базы данных Кембриджского центра кристаллографических данных (CCDC-2021) к настоящему времени изучено 35 металло-комплексов 4-хлорфеноксиуксусной кислоты и 77 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

В странах СНГ для изучения координационных соединений и их применения на практике были задействованы научные группы и школы ученых во главе с Г.В. Цинцадзе, Н.Т.Кузнецова, Е.В.Антипова, А.П.Гуля, В.И.Пенько, которые проанализировали строение, состав, свойства и биологическую активность этих соединений. Разработана часть супрамолекулярных и полимерных комплексных соединений координационной химии.

В Узбекистане академики Н.А.Парпиев и Б.Т.Ибрагимов а также профессора: Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилолов, Т.А.Азизов, Х.Х.Тураев, Ж.М.Ашуров и Ш.А.Кадырова проводили исследования по синтезу, строению и свойствам координационных соединений. За последние годы в институте биоорганической химии академиком Б.Т. Ибрагимовым и его учениками синтезировано более 300 новых комплексных соединений, строение которых установлено рентгеноструктурным анализом (РСА).

Однако, анализ литературы показывает, что несмотря на результаты широкомасштабных экспериментов по анализу комплексных соединений производных моно- и дихлорфеноксиуксусной кислот с d-металлами, они изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений на основе 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот, определение их физико-химических свойств, биологической активности приобретает особое значение.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ по фундаментальному проекту Термезского государственного университета ОТ-Ф7-34 «Синтез комплексообразующих полифункциональных ионообменников и теоретические основы разделения их с помощью некоторых d-металлов» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является синтез, определение состава, кристаллической структуры и физико-химических свойств металлокомплексных соединений 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II).

Задачи исследования:

синтез комплексных соединений 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и получение их монокристаллов;

анализ состава, строения и физико-химических свойств полученных соединений с использованием современных методов исследования;

расчет электронное строение, энергетические, геометрические параметры, а также реакционной способности 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот и их комплексных соединений с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) с использованием квантово-химических методов;

определение биологической активности полученных новых комплексных соединений.

Объектами исследования являются 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислоты и их комплексные соединения с солями металлов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), рост-стимулирующие соединения, хлопок.

Предметом исследований являются синтез, состав, кристаллическая структура, индивидуальность, физико-химические и биологические свойства лигандов, удерживаемых донорным атомом кислорода, и их комплексных соединений с d-металлами.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы элементный, рентгеноструктурный (РСА), ДСК, ИК-анализы, Раман-спектроскопия, современные квантово-химические вычисления и методы определения биологической активности синтезированных соединений.

Научная новизна исследований заключается в следующем:

впервые синтезировано 21 новое комплексное соединение 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II);

определены состав, строение, физико-химические свойства и закономерности координации ионов металлов с атомами-донорами лигандов синтезированных разнолигандных комплексов методами элементного, РСА, ДСК, ИК-, Раман спектроскопического анализа;

синтезированы новые эффективные биостимуляторы, повышающие плодородие почвы и урожайность хлопчатника на основе комплексных соединений с составом $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$;

определены стереохимические и электронные эффекты в комплексах меди и удлинение кислородных связей в системе металл-ДМСО за счет эффекта Яна-Теллера, это приводит к образованию sp^3d -гибридизационных комплексов с координационным числом пять центральных атомов в тетрагонально-пирамидальной структуре;

при анализе поверхности по Хиршфельду наблюдались эффекты $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{O}\cdots\text{H}/\text{O}\cdots\text{H}$ и определялись энергии межмолекулярных взаимодействий.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений катионов Co(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) с 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусными кислотами;

определены по результатам РСА, ДСК, ИК-, Раман спектроскопии, современных квантово-химических расчетов, физико-химические свойства, индивидуальности синтезированных новых комплексных соединений и монодентантная и бидентантная координация феноксикислотных лигандов с катионами металлов за счет карбоксильной группы;

разработаны новые эффективные биостимуляторы, повыжающие урожайность хлопка с составом $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ на основе комплексов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с ионом Cu(II) .

Достоверность результатов исследований доказана современными методами исследования, такими как РСА, элементная, ДСК, ИК, Раман спектроскопия, биологический анализ и современные квантово-химические расчеты. Все выводы сделаны на основе экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в определении оптимальных условия синтеза новых комплексных соединений 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с такими металлами, как Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и выделены в виде монокристаллов, а также то, что состав, строение и физико-химические свойства новых комплексных соединений изучены на основе современных физико-химических методов исследования.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что кристаллографические данные по комплексным соединениям $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\cdot\text{En}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ включены в Кембриджский центр кристаллографических данных (The Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC) и в результате синтеза смещаннолигандных комплексных соединений переходных металлов с 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислотой служит для получения соединений, стимулирующих рост растений в микроконцентрациях.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по синтезу, исследованию кристаллического строения и биологической активности комплексов 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с d-металлами;

результаты рентгеноструктурного анализа комплексных соединений состава $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\cdot\text{En}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ включены в Кембриджский центр кристаллографических данных (The Cambridge Crystallographic Data Centre, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievihg.html> CCDC, депозит 2114698,

2124826, 2124827). В результате химические соединения, включенные в базу данных, позволили использовать предоставленную информацию при синтезе подобных соединений, описывая их структуру;

металлокомплексы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты внедрены в практику ООО «NOVA FARM» (Справка ООО «NOVA FARM» №277 от 22 декабря 2021 года). В результате комплексы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с ионами Zn(II), были использованы в качестве противовоспалительных препаратов в виде растворов с концентрацией до 0,5%;

информации о синтезе новых комплексных соединений, их составе и строении использована в фундаментальном проекте № ФА-Ф7-012 «Синтез разнолигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционные возможности и биологические основы биологических свойств» (Справка Академии наук Республики Узбекистан №4-1255-3261 от 22 ноября 2021 года). В результате удалось получить новые комплексные соединения и определить их пространственную структуру и свойства.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 6 научно-практических конференциях, в том числе на 2 международных и 4 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, из них 4 научные статьи, в том числе 2 в республиканских и 2 в международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, охарактеризованы объекты и предмет исследования, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, приведены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведен список внедрения результатов исследования, опубликованность работы и данные о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Координационные соединения 4-хлорной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот**», литературные источники подробно проанализированы по синтез лигандов - 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот и их комплексов, молекулярное и кристаллическое строение, свойства металлокомплексов, биологической активности, области применения и физико-химических свойств.

Во второй главе диссертации «Синтез и методы исследования комплексных соединений 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот» описаны аппаратура и реагенты, использованные в диссертационных исследованиях, подход к выбору методов синтеза 4-хлор и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот, получения их комплексных соединений в присутствии кислот и определения их физико-химических свойств и биологической активности.

Третья глава диссертации под названием «Молекулярные, кристаллические структуры и свойства комплексных соединений 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот» содержит 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусные кислоты, содержащие никель(II), медь(II), цинк и разнолигандные металлокомплексные соединения кадмия, анализированные методами рентгеноструктурного, ИК-, КР-спектроскопии и дифференциально-термического анализа. На основании анализа предложены структуры синтезированных соединений, приведены биологическая активность новых синтезированных металлокомплексных соединений и возможности их применения на практике.

В четвертой главе диссертации «Современные квантово-химические расчеты 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот и их комплексов» представлены результаты квантово-химических расчетов 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот и их различных комплексов с d-металлами, полученных методом DFT с использованием пакета программ ORCA 5, а также идентифицированы электроно-донорные и электроно-акцепторные центры на основе теоретических данных.

Таблица 1.

Кристаллографические данные синтезированных комплексных соединений

Параметры	Комплексные соединения					
	$C_{16}H_{16}Cl_2$ CuO_8	$C_{18}H_{20}Cl_2$ N_2O_6Zn	$C_{18}H_{18}Cl_4$ N_2O_6Zn	$C_{34}H_{34}Cl_8N_2$ $O_{13.2}Cd$	$C_{34}H_{45}Cl_8$ $NNiO_{21}$	$C_{26}H_{22}O_7$ N_2Cl_4Cu
Молекулярная масса	470.73	496.63	565.51	1077.84	1146.03	679.79
Сингония	Триклиническая	Моноклиническая	Моноклиническая	Моноклиническая	Триклиническая	Моноклиническая
Фазовая группа	P-1	P21/n	I2/a	P2/c	P-1	C2
a, Å	5.1108(8)	5.6621 (11)	6.9656(11)	18.1727 (12)	9.8979(5)	15.6657(11)
b, Å	7.0620(13)	19.366 (13)	29.971(2)	7.6199 (6),	11.481(5)	5.8729(4)
c, Å	13.252(3)	18.816 (4)	11.0554(10)	15.3248 (7)	21.649(10)	16.4604(10)
α °	81.783(16)	90	90	90	82.588(4)	90
β °	86.401(14)	96.09 (2)	106.026(12)	96.681 (5)	81.853(4)	111.295(7)
γ °	76.367(15)	90	90	90	87.057(4)	90
V, Å ³	459.84	2051.6 (15)	2218.3(5)	2107.7 (2)	2413.7(2)	1411.01(18)
Z	1	4	4	2	2	2
Dx, г/см ³	1.700	1.608	1.693	1.7241	1.577	1.600
$\mu(CuK\alpha)$, мм ⁻¹	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184

Параметры элементарной ячейки кристалла комплекса $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ следующие: этот комплекс является мооядерным и имеет нейтральную природу. Расстояние между связями Cu1-O1 и Cu1-O2 в комплексе составляет 1,958 и 1,953 Å соответственно, расстояние между Cu1-O4 равно 2,395 Å, а угол O2-Cu1-O4 равен $74,72^\circ$ (Рис. 1).

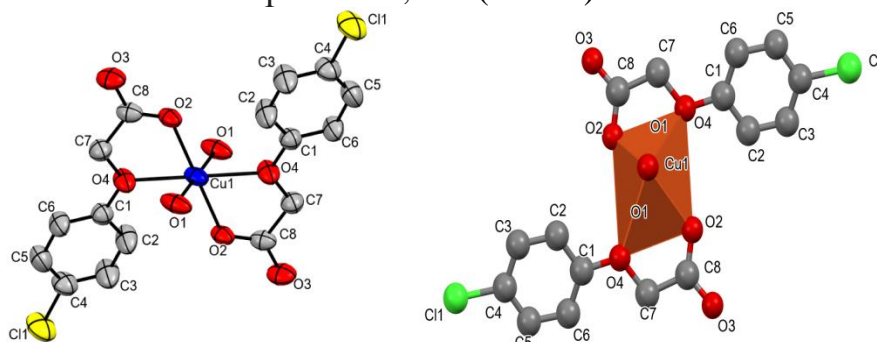


Рис 1. Структура комплекса $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Атом меди в деформированном бипирамидном типе (CuO_6) координирован с атомами О в карбоксильных и феноксигруппах двух лигандов 4-D и 2 молекул воды. Молекулы 4-D были бидентатными O2, O4, а две молекулы воды были монодентатными лигандами. Координационное число центрального атома Cu равно 6, он гибридизован в состоянии sp^3d^2 .

Координационное число атома цинка в комплексе $[\text{Zn}(4\text{-D})_2\text{En}]$ равно 4. Разница между длинами связей Zn-N2 (En) 2044 (4) Å и Zn-O2' (4-D) 1970 (3) составляет 0,074 Å. Торсионный угол N1-C9-C10-N2 в молекуле En составляет $-53,16^\circ$. Двусторонний угол между бензольным фрагментом 4-D и плоскостями карбоксилатной ($\text{O}_2\text{C}_8\text{O}_3$) группы равен 6° (Рис. 2).

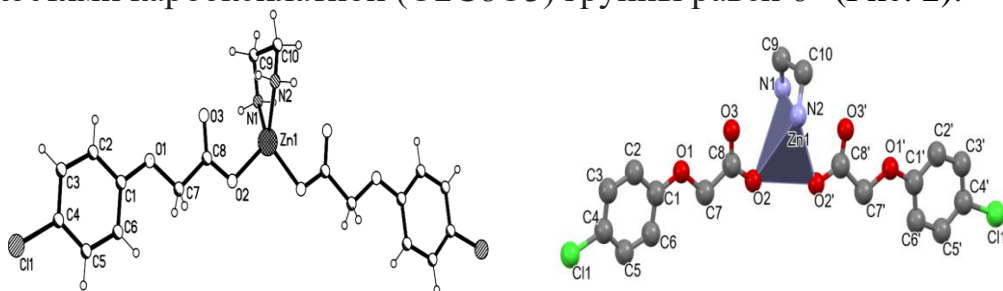


Рис 2. Молекулярное строение комплекса $[\text{Zn}(4\text{-D})_2\text{En}]$.

В комплексе $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$ длины волн Zn-N1 (En) 2.038(5)Å и Zn-O1 (2,4-D) составляет 1.940(3)Å, а разница между расстояниями равно 0.098 Å. (Рис. 3).

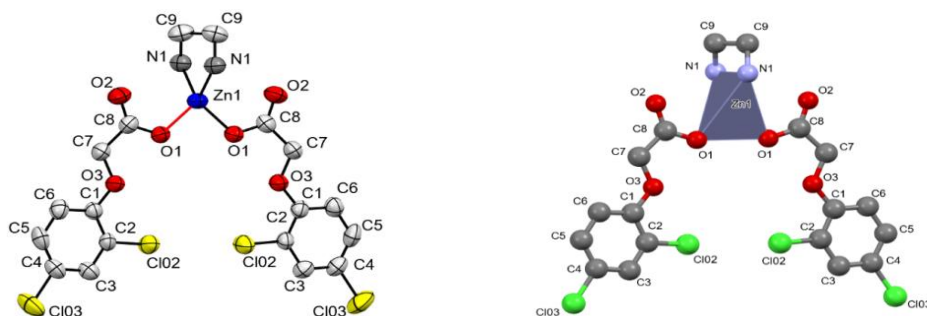


Рис 3. Молекулярное строение комплекса $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$.

В молекуле En торсионный угол N1-C9-C9-N1 равен $-57,2^\circ$. Двусторонний угол между бензольным фрагментом 2,4-D и плоскостями карбоксилатной (O1C8O2) группы равен 9° .

В комплексе, содержащем $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$, ион Zn образует комплекс монодентантного типа с 2 карбоксильными группами (в сочетании с этилендиамином).

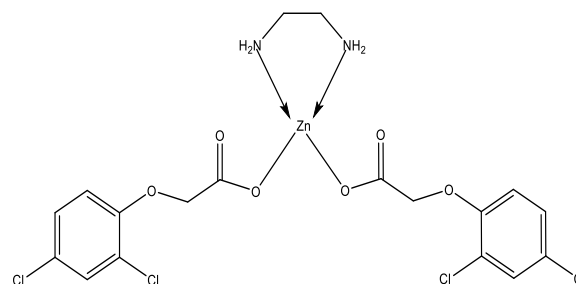
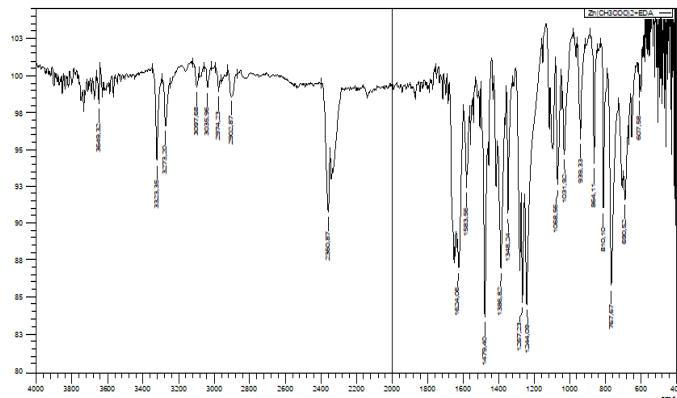


Рис 4. ИК-спектр комплекса $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$.

В ИК-спектре комплекса линии поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ для карбоксильной группы наблюдались при 1624 и 1386 см^{-1} соответственно. Отличие между ними состоит в том, что $[\Delta = (\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))] = 1624 - 1386 \text{ см}^{-1}$ $\Delta = 238 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о координированности лиганда в монодентантном состоянии (Рис.4).

Линии поглощения C-O-C ($1267, 1244 \text{ см}^{-1}$) и C-O ($1068, 1031 \text{ см}^{-1}$) также смещены относительно лиганда. Кроме того, значительные изменения в спектре лиганда наблюдаются во всех областях ИК-спектра комплекса. Например, линии поглощения, характерные для валентных колебаний NH_2 -групп этилендиамина в комплексе составляют 3323 и 3273 см^{-1} соответственно.

Таблица 2.

ИК-спектры синтезированных комплексных соединений

Комплексные соединения	νOH	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\nu\text{C-Cl}$
2,4-D	2856, 2775, 2646, 2574	1722	-	-	-	694, 644
$[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$	-	-	1624	1386	238	690, 607
$[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}]$	3473	-	1614	1575	39	648, 607
$[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$	3066	-	1633	1398	235	667, 638
$[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$	-	-	1645	1473	172	648, 623

В результате валентных колебаний С-Н (Ar) и СН₂ наблюдаются линии поглощения в областях 3097, 3035 см⁻¹ и 2974, 2902 см⁻¹ соответственно. Однако, ИК-Фурье-спектрометры не имеют возможности обнаруживать линии Zn-О из-за высокого отношения шум-сигналов в области 400–500 см⁻¹. Учитывая, что 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота не меняет таутомерное состояния в водном растворе были изучены аморфные и водные растворы этого лиганда и его комплекса [Zn(2,4-D)₂En] с помощью Раман-спектроскопии.

Линии в областях 1457, 1328, 1158, 972, 839 и 808 см⁻¹ спектра КР 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты присутствуют и в спектре КР En. С учетом этого пики выше представляют собой линии, образованные в результате колебаний группы -СН₂ (Рис. 5).

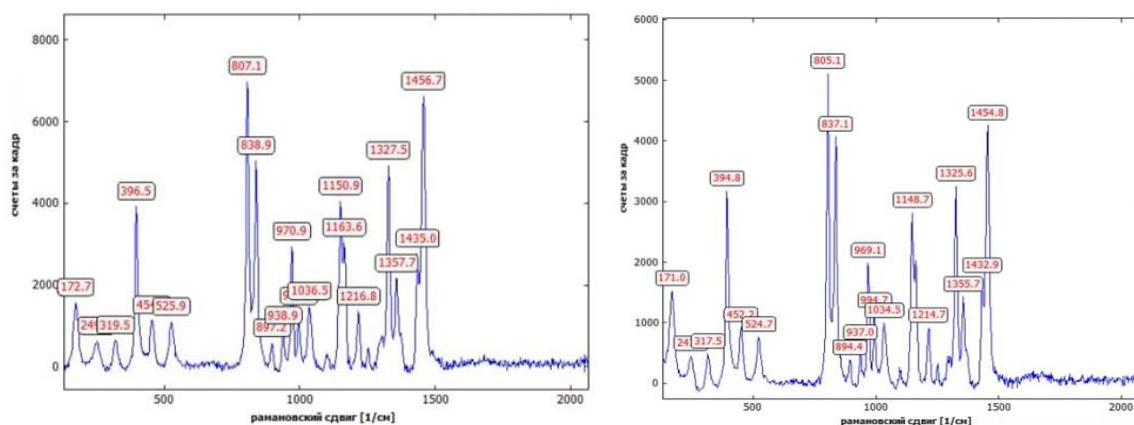


Рис 5. Спектр комбинационного рассеяния комплексного кристаллического состояния (слева) и водного раствора (справа) в диапазоне 0-2000 см⁻¹ комплекса [Zn(2,4-D)₂En].

В спектре КР комплекса наблюдается потеря пиков 1588, 715 и 644 в молекуле лиганда, которые связаны с колебаниями ароматического кольца, при этом связи в комплексе становятся неактивными в спектре комбинационного рассеяния с увеличением дипольного момента (поляризация).

Установлено, что спектр КР комплекса в растворе практически идентичен спектру КР в аморфном состоянии, что указывает на то, что комплекс не распадается в растворе.

Комплекс [Cd(2,4-D)₄En·0,6H₂O] представляет собой сложный моноклинный комплекс, кристаллизующийся в пространственной группе P2/c. Он состоит из двух заряженных анионов [Cd(2,4-D)₄]²⁻, дикатиона H₂En²⁺ и 0,6 моль молекул воды.

Кристаллографическая симметрия атома Cd и дикатион H₂En²⁺ лежит на оси 2. Атом Cd координирован в верхней октаэдрической точке с двумя карбоксилатными атомами кислорода двух монодентатных лигандов 2,4-D (А) и двумя бидентатными атомами 2,4-D (Б) (Рис. 6).

Кристаллографическая симметрия атома Cd и дикатиона H₂En²⁺ лежит на 2-й оси. Атом Cd имеет высокую координацию октаэдрического типа с

двумя монодентатными 2,4-D (А) лигандами, карбоксилатными атомами кислорода и двумя бидентатными 2,4-D (В) атомами.

Расстояние Cd–O, образованное с монодентатными 2,4-D(А)-лигандами составляет 2,231 (4) Å, а с бидентатными 2,4-D(В)-лигандами – 2,346 (4) и 2,490 (4) Å.

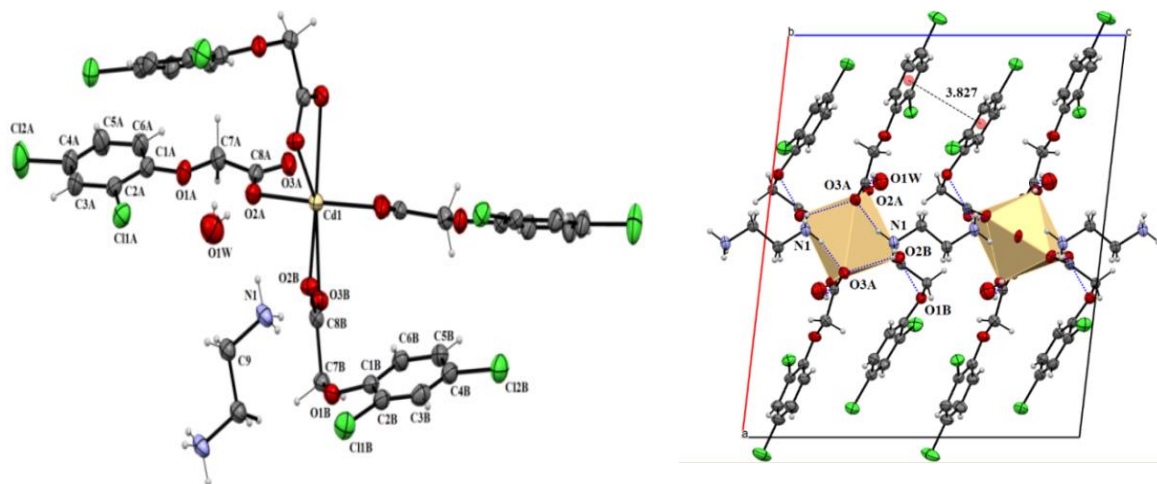


Рис 6. Молекулярная структура комплекса [Cd(2,4-D)₄·En·0,6H₂O] и расположение молекул в кристаллической решетке комплекса. Точками обозначены водородные связи и π...π эффекты.

Имеется 5 симметрично независимых активных атомов водорода, которые могут образовывать водородную связь. Это 3 атома водорода NH₃-группы и 2 атома водорода упорядоченной гидратированной молекулы воды. Каждая NH₃-группа катиона H₂En²⁺ вносит свой вклад в водородную связь, образованную карбоксилатной группой лиганда 2,4-D (табл. 3).

Таблица 3.

Геометрия водородных связей в составе комплекса [Cd(2,4-D)₄·En·0.6H₂O]

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H, Å	H... <i>A</i> , Å	<i>D</i> ... <i>A</i> , Å	<i>D</i> —H... <i>A</i> , °
N1—H1A...O3A ⁱⁱⁱ	0.89	2.01	2.829 (7)	153
N1—H1B...O2B	0.89	1.97	2.815 (7)	159
N1—H1C...O3B ⁱⁱⁱ	0.89	2.29	2.944 (7)	130
N1—H1C...O3A ^{iv}	0.89	2.36	2.838 (7)	113
C3B—H3B...C12A ^v	0.93	2.80	3.681 (7)	158
O1W—H1WA...O2A	0.85	2.18	2.907 (9)	143
O1W—H1WB...O3A ⁱⁱⁱ	0.85	2.51	3.061 (10)	124
C9—H9B...O1B ⁱⁱ	0.97	2.59	3.415 (8)	143

Symmetry codes: (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, y+1, -z+1/2$; (v) $x+1, y+1, z$.

Осуществлен синтез супрамолекулярного комплекса $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{МЭА}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, в котором ионы Ni(II) координируются с лигандами 2,4-D в виде монодентатов. Также октаэдрическая конфигурация образуется в результате того, что четыре молекулы воды занимают внутреннюю сферу. Неожиданно было обнаружено, что молекулы МЭА располагаются во внешней сфере (рис 7).

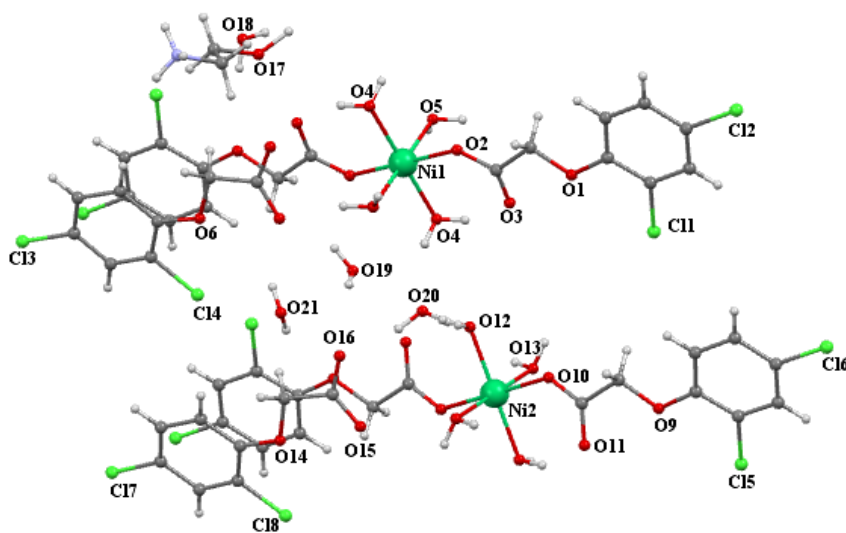


Рис 7. Молекулярная структура супрамолекулярного комплекса $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$.

Этот комплекс содержит одну внутримолекулярную и 11 межмолекулярных водородных связей O–H...O (табл. 4). Не все молекулы воды или другие группы ООН проявляли донорную способность. Существующие водородные связи достаточно прочны.

Таблица 4.

Величина водородных связей супрамолекулярного комплекса $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$

Связь	D–H	H...A	D...A	< D–H...A
O4- H4A...O3	0.8500	1.8900	2.643(9)	147.00
O4- H4B...O20 ⁱⁱ	0.8500	1.9900	2.785(9)	156.00
O5- H5A...O7	0.8500	1.8800	2.696(10)	159.00
O5- H5B...O15 ⁱⁱ	0.8500	2.2300	2.921(9)	139.00
O12- H12A...O11	0.8500	1.8100	2.584(9)	150.00
O12- H12B...O20	0.8500	1.9000	2.737(10)	167.00
O13- H13A... O7 ⁱⁱⁱ	0.8500	2.0100	2.802(9)	154.00
O17- H17B...O8	1.07(13)	1.72(13)	2.721(11)	155(10)
O18- H18A...O3	0.8500	2.3000	2.893(11)	127.00
O20 - H20B...O16	0.8500	1.9100	2.729(11)	162.00
O21 - H21A...O7	0.8500	2.1000	2.743(10)	132.00
O21 - H21B...O16	0.8500	2.0500	2.767(12)	141.00

Коды симметрии: (i) -x,1-y,2-z; (ii) 1-x,2-y,2-z; (iii) x,1+y, z.

Синтезированные комплексы $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$ были переданы в лабораторию агрохимии института общей и неорганической химии АН РУз для проверки на биологическую активность. Исследовано влияние предложенных стимуляторов роста на рост, развитие и урожайность растений. Известно, что препараты, вводимые в качестве регуляторов роста растений, контролируются для оценки их физиологической активности. Исследования проводились на сеянцах двухъярусного растения - хлопчатника (*Gossypium hirsutum*) сорта АН-Боявут. Согласно результатам, исследуемый комплекс $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2\text{H}_2\text{O}]$ благодаря своим свойствам и высокой эффективности обеспечил выход на

20% больше, чем в контроле (NPK), а в комплексе $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$ этот показатель составил 15% от контроля.

Наиболее широко используемые квантово-химические параметры для 4-D и 2,4-D, различающихся по структуре и составу, рассчитаны методом B3LYP/def2-TZVP с учетом влияния газовой фазы и некоторых растворителей. В табл. 4 приведены квантово-химические параметры, рассчитанные в газовой фазе, т. е. энергии верхних зонных и нижних свободных МО и определенные на их основе параметры (η , σ , ΔE , χ и ω) (табл. 5).

Таблица 5.

Квантово-химические расчеты 4-D и 2,4-D лигандов

Квантово-химические параметры	4-D	2,4-D
$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	-6.72	-6.86
$E_{\text{НВМО}}$, эВ	-1.17	-1.40
$ \Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$, (эВ)	5.55	5.46
Потенциал ионизирования, $I = -E_{\text{ВЗМО}}$, (эВ)	6.72	6.86
Электроносклонение, $A = -E_{\text{НВМО}}$, (эВ)	1.17	1.40
Электроотрицательность, $\chi = (I + A)/2$ (эВ)	3.94	4.13
Химическая прочность, $\eta = (I - A)/2$ (эВ)	2.77	2.73
Химический потенциал, $\mu_p = -(I + A)/2$ (эВ)	-3.94	-4.13
Химическая мягкость, $\sigma = 1/(2\eta)$ (эВ ⁻¹)	0.18	0.18
Индекс электрофильности, $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (эВ)	2.80	3.12
Дипольный момент, μ (Дебай)	2.76	3.28

2,4-D поляризован относительно 4-D, что видно из величин их дипольных моментов. Также было установлено, что химический потенциал и электрофильные индексы 2,4-D были выше, чем 4-D. На основании сравнения величин химической твердости и энергетической жесткости можно наблюдать активность 2,4-D по отношению к 4-D.

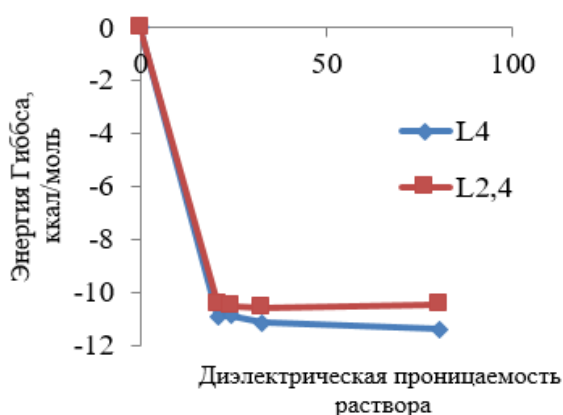


Рис 8. Изменение энергии Гиббса при сольватации лигандов. G° (вакуум) = 0.

растворителях изменяется с увеличением полярности растворителей. Процесс сольватации лигандов в растворителях по отношению к газовой фазе изменение энергии Гиббса показано на (Рис. 8).

Известно, что в методе CPCM растворитель представляется в виде диэлектрического полярного континуума (среды), а растворяемое вещество помещается в полость приблизительно молекулярной формы. В качестве растворителей были использованы ацетон, метанол, вода и этанол.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) этих растворителей увеличивается в следующем порядке: ацетон ($\epsilon = 20,7$), этанол ($\epsilon = 24,3$), метанол (32,63) и вода (80,4).

Распространенным методом расчета зарядов является расчет по методу Малликена. Также было обнаружено, что атомы кислорода в $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ имеют высокий отрицательный заряд. Наибольшие отрицательные заряды локализованы на атомах кислорода молекул воды, в комплексе.

В комплексном состоянии энергии альфа- и бета-МО различаются. Комплекс имеет более низкую НВМО, в которой доля металлических d-орбиталей составляет более 60% (Рис. 9).

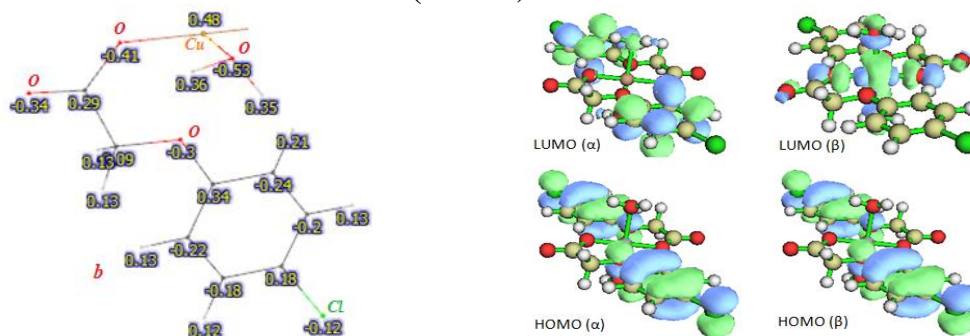


Рис 9. Распределение атомного заряда в атомах сложных молекул (для асимметричной части) и плотности электронов в граничных МО в комплексе $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

В комплексном состоянии максимумы локализованы на атомах Н молекулы воды, а минимумы – вблизи кислорода групп С=О (Рис. 10).

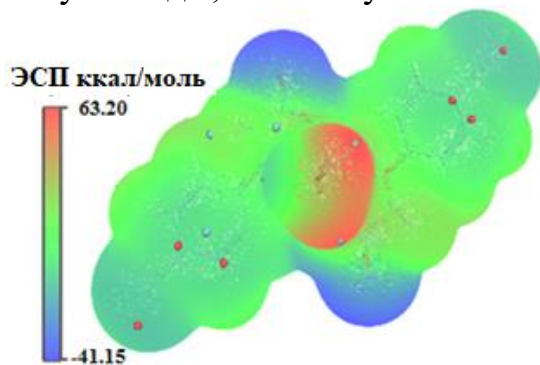


Рис 10. Максимальный и минимальный уровни ЭСП для комплекса $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Красная область (синий кружок) представляет максимум, а синяя область (красные кружки) представляет минимум.

На основе анализа теории функционала плотности комплекса $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$ определены энергии $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$, важные в теоретической химии таких молекул, и рассчитаны некоторые квантово-химические параметры, на их основе.

Установлено, что распределение электронной плотности в атомах граничных МО сложных молекул одинаково, т. е. $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$ состоят в основном из связывающих и освобождающих р-электронов бензольного кольца (рис 11).

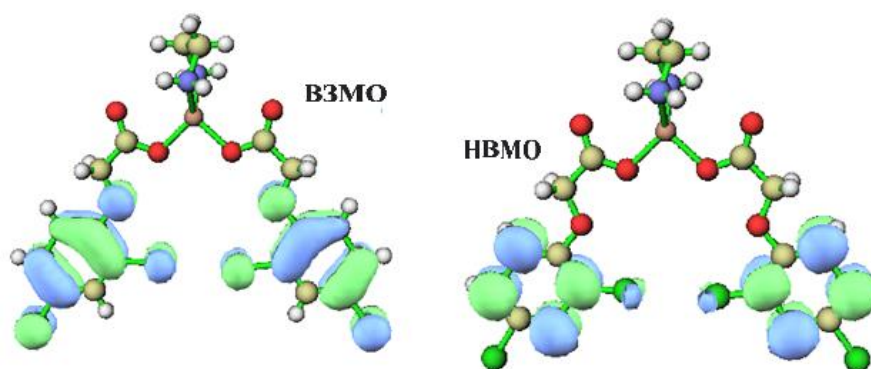


Рис 11. Распределение электронной плотности в граничных МО комплексов ($\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ и $\epsilon_{\text{НВМО}}$).

Комплексный анализ уровня ЭСП выявил локализацию максимумов у атомов N группы En N-H (53,02 ккал/моль) и атомов N группы CH_2 (44,03 ккал/моль). Уровень ЭСП находится, по крайней мере, около sp^3 -гибридизированных атомов кислорода в обеих молекулах лиганда. В результате между двумя лигандами в комплексе образуется область, богатая электронами (Рис. 12).

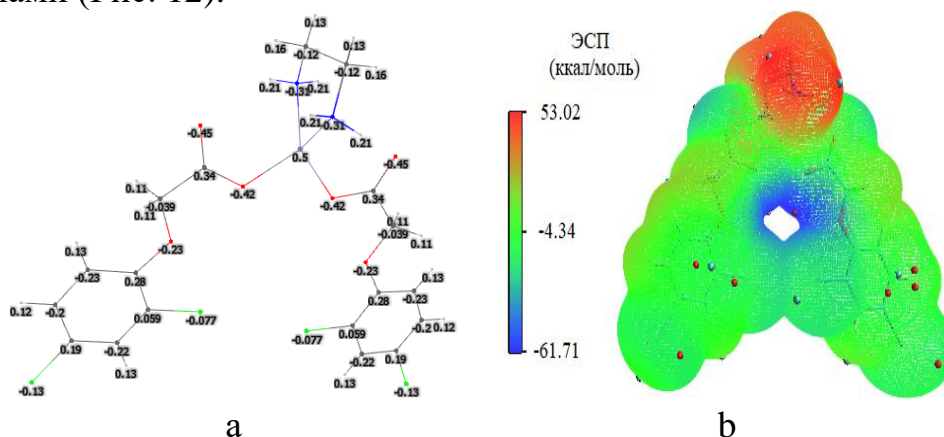


Рис 12. Распределение полного заряда в атомах комплекса (а), а также максимум и минимум уровня ЭСП: красные области и синие кружки представляют собой максимумы, темно-синие области и красные пузырьки - минимумы (b).

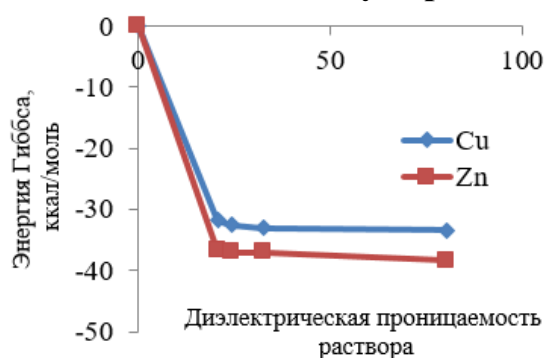


Рис 13. Изменение свободной энергии Гиббса при сольватации комплексов $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$. G° (вакуум) = 0

Для изучения изменения квантово-химических параметров комплексных соединений в газовой фазе и растворителях были проведены расчеты в ацетоне, этаноле, метаноле и водной среде методом CPCM в ORCA 5.0. В результате рассчитано изменение термодинамических параметров (H° , G° и TS°) при сольватации комплексов меди и цинка (Рис. 13).

Например, при переходе

газа растворяющую среду показатель химической жесткости увеличивается, а показатели химической мягкости и электроотрицательности уменьшаются. Кроме того, в среде растворителя по сравнению с газовой фазой наблюдалось увеличение комплексного дипольного момента с увеличением полярности растворителей.

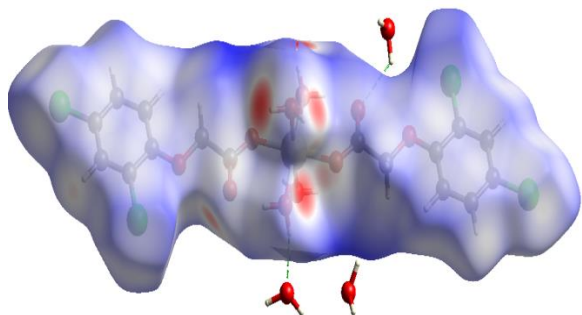


Рис 14. Супрамолекулярный {2[Ni(2,4-D)₂(H₂O)₄]·(МЭА)·2(2,4-D)·4H₂O} комплексный состав от - 0,6591 до 1,7187 а.е. трехмерная поверхность Хиршфельда, отображаемая по норме d в диапазоне

поверхность Хиршфельда картировалась при d_{norm} (Рис. 15).

Для визуализации межмолекулярных взаимодействий супрамолекулярного комплекса $\{2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{MEA}) \cdot 2(2,4\text{-D}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ был проведен анализ поверхности по Хиршфельду, который построен по норме d , что показало наличие ожидаемых светло-красных пятен вблизи атомов O3, O4, O5, O7, O8, O11, O12, H4A, H4B, H5A, H5B, H12A, H12B и H13A, которые описывают O–H...O водородные связи вышеупомянутые (Рис. 14).

Для комплекса $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$ трехмерная

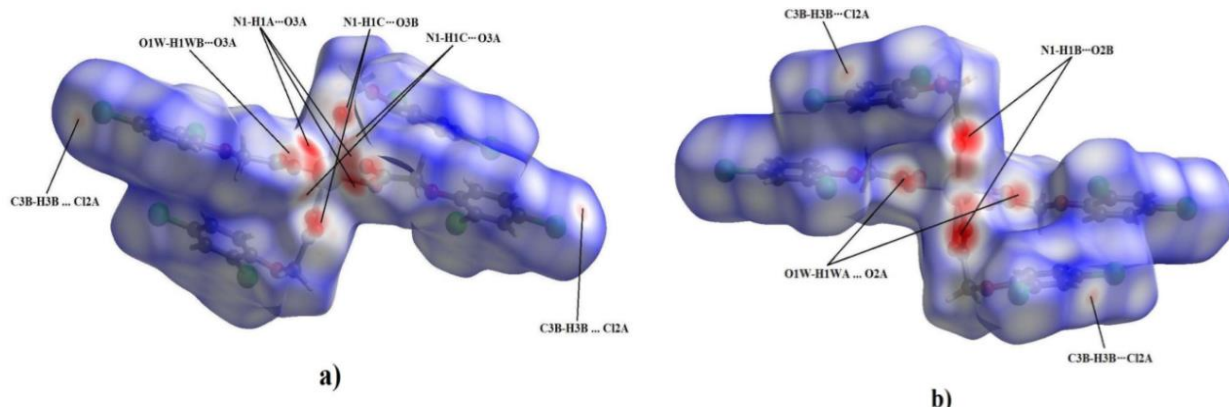


Рис 15. Трехмерная поверхность Хиршфельда для комплекса $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4 \cdot \text{En} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$: (а) передняя поверхность и (б) задняя поверхность Хиршфельда.

Красные пятна на поверхности представляют сильные эффекты и соответствуют эффектам N1–H1B...O (2B) и O1W–H1WA...O2A. Слабый C3B–H3B...C12A эффект имеет светло-красное пятно. Согласно анализу поверхности Хиршфельда, эффекты H...Cl/Cl...H (42,0%) играют значительную роль в осаждении кристаллов, за ними следуют H...O/O...H 20,7% и H...H возникают эффекты (12,4%). Водород C–H...O, N–H...O и O–H...O, соответствующие связям O...H/H...O вклад эффектов представлен парой острых пиков, которые относятся к сильным водородным связям.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы комплексы 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот с катионами металлов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd Me: L1 1:2 и Me: L2 1:2 и получены монокристаллы 21 нового комплексного соединения в соотношении 1:4; состав, энергетическая, молекулярная и кристаллическая структуры комплексов определены с помощью РСА, а также данные комплексов $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\text{En}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ внесены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных.

2. Методами рентгеноструктурного, элементного, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-, Раман-спектроскопического анализа определены состав, строение и свойства 4-D, 2,4-D и их комплексов, в которых образуются тетраэдрические $[\text{Zn}(4\text{-D})_2\text{En}]$, $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$, октаэдрические $[2[\text{Ni}(2,4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{MЭA})\cdot(2,4\text{-D})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\cdot\text{En}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$, а также бипирамидальные $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ металлокомплексы.

3. Выявлен эффект Яна-Теллера комплекса $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ установлена его гибридизация sp^3d с координационным числом пять, ионов меди в тетрагональной пирамидальной структуре за счет удлинения связей металл- DMSO и стереохимических, и электронных эффектов.

4. На основании теоретических исследований методом DFT идентифицированы электронодонорные и электроноакцепторные центры лигандов и комплексов. В расчетах методом DFT с учетом влияния растворителей дипольный момент в 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислотах и комплексов $[\text{Zn}(2,4\text{-D})_2\text{En}]$, $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ выражен сильнее, чем газовой фазе.

5. Установлено, что основные доли в межмолекулярных взаимодействиях в комплексах 4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот соответствуют взаимодействиям между атомами $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$ (13,4-42,0%), $\text{H}\cdots\text{H}$ (12,4-33,8%) и $\text{O}\cdots\text{H}/\text{O}\cdots\text{H}$ (20,7–25,4%), при этом общая площадь поверхности и объем наибольшие у комплекса $[\text{Cd}(2,4\text{-D})_4\cdot\text{En}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}]$, $S=405,30\text{\AA}^2$, $V=451,26\text{\AA}^3$ соответственно, а наименьшие значение у комплекса $[\text{Cu}(4\text{-D})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $S=405,30\text{\AA}^2$, $V=451,26\text{\AA}^3$, соответственно. Высказано предположение, что эти различия объясняются атомными радиусами металлов.

6. Определены высокие стимулирующие свойства по сравнению с 2,4-D, разнолигандных комплексов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с Cu(II) $[\text{Cu}(2,4\text{-D})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cu}_2(2,4\text{-D})_4(\text{DMSO})_2]\cdot\text{DMSO}$ и препараты на их основе рекомендованы в качестве эффективных стимуляторов, повышающих плодородие почвы и урожайность хлопчатника.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

TERMEZ STATE UNIVERSITY

ALIMNAZAROV BEKMUROD

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF METAL COMPLEXES
OF 4-CHLORO- AND 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACIDS**

**02.00.01 – Inorganic Chemistry
02.00.04 – Physical Chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2022

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2022.1.PhD/K429.

The dissertation has been carried out in the Termez State University.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online of Scientific council www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information - educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Ashurov Jamshid

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Ibragimov Aziz

Doctor of Chemical Sciences

Official opponents:

Rafikov Adham

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kattaev Nuritdin

Doctor of Chemical Sciences, Docent

Leading organization:

Tashkent Pharmaceutical Institute

The defense of the dissertation will take place on «28» 03 2022 at «12⁰⁰» at the meeting of Scientific Council DSc 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, Universitet str, 4. Ph.: (99871)227-12-24, fax: (99871)246-53-21; (99871)246-02-24, e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National University of Uzbekistan (registered number 31). (Address: 100174, Tashkent, Universitet str., 4. Ph.: (99871)227-12-24, fax: (99871)246-53-21; (99871)246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «15» 03 2022 year.
(protokol at the registr №. 11 dated «15» 03 2022 year).



Z. Smanova

Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova

Scientific Secretary of Scientific Council
on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor

Sh. Kadirova

Chairman of the Scientific Seminar
Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD thesis)

The aim of the research work is the synthesis of metal complex compounds of 4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ions, determination of their composition, crystal structure, and physico-chemical properties.

The objects of the research work are 4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids and their complex compounds with cations Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II).

The scientific novelty of the research work is in follows:

for the first time 21 new complex compounds of 4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids with cations Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) were synthesized;

the composition, structure and physico-chemical properties of 4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids and its complexes were determined by X-ray diffraction analysis, DSC, elemental, IR, Raman spectroscopic analysis;

at analyzing the surface according to Hirschfeld, the effects of $H\cdots Cl/Cl\cdots H$, $H\cdots H$ and $O\cdots H/O\cdots H$ were observed and the energies of intermolecular interactions were described;

In $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2]\cdot DMSO$, with the elongation of metal-DMSO bonds due to stereochemical and electronic effects, as well as the Jahn-Teller effect, a complex with a coordination number of five copper ions with sp^3d hybridization in an elongated tetragonal pyramid structure was determined.

Implementation of the research results. Based on scientific results on the synthesis and determination of physico-chemical and biological properties of new biologically active metal complex compounds of 4-chloro- and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids with d-metals:

XRD results for complex compounds $[Cd(2,4-D)_4(En)0,6H_2O]$, $[Cu(2,4-D)_2(Py)_2H_2O]$, $[Cu_2(2,4-D)_4(DMSO)_2]\cdot DMSO$ were entered into the Cambridge Structural Database (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievihg.html> CCDC 2114698, 2124826, and 2124827). The results make it possible to synthesize and characterize new similar chemical compounds.

Metal complexes of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid were put into operation at NOVA PHARM LLC (Certificate of the NOVA PHARM LLC No.277 dated 12/22/2021). As a result complex of 2,4-dichlorophenoxyacetic with Zn(II) ions was used as anti-inflammatory drug in the form of a solution with concentration up to 0.5%.

The synthesized complexes were used in the fundamental grant FA-F7-012 "Synthesis of mixed-ligand coordination compounds of a number of polyfunctional metals, the specifics of their structure, reactivity and biological basis of biological properties", to the synthesis of metal-complex compounds, to determine their structure and properties (Certificate of the Academy of Sciences of the RUz No. 4-1255-3261 dated November 22, 2021). As a result, it was possible to obtain new complex compounds and determine their spatial structure and properties.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, a list of used literature and supplement. The volume of the dissertation is 118pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; part I)

1. Alimnazarov B.Kh., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Mengnorov I.J., Sabirov V.K., Khodjaniyazov K.U. Hirshfeld surface analysis of the tetra- (2,4-D)-Cadmium (II) Ethylenediamine monohydrate // Доклады Академии Наук РУз., 2021. – № 2. – С. 82-85 (02.00.00. № 3).
2. Alimnazarov B.Kh., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Mengnorov I.J., Sabirov V.Kh., Ibragimov B.T. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of tetra- (2,4-dichlorophenoxy acetate)-cadmium (II) ethylenediamine 0.6H₂O // Chemical Data Collections, 2021. Vol 34. – P. 100712. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100712> (№ 34. ResearchGate. IF-1,8).
3. Alimnazarov B.Kh., Ibragimov A.B., Abduvakhidov D.I., Ashurov J.M., Ibragimov B.T. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the supramolecular complex on the base of [Ni(2,4-dichlorophenoxyacetate)₂(H₂O)₄], 2-4-dichlorophenoxyacetate and mono-ethanolamine // O‘zbekiston kimyo jurnali. – Toshkent, 2021. – № 4. – B. 92-97 (02.00.00. № 4).
4. 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 // International Scientific Journal Theoretical Applied Science, 2021. V. 10 (102). – P. 964-968 (SJIF. IF-7,18).

II бўлим (II часть; part II)

5. Ashurov J.M., Alimnazarov B.X., Choriev O.E., Amanov B.Sh., Mamadrahimov A.A., Ibragimov B.T. Heteroligand zinc (II) complex with p-chlorophenoxyacetic acid and ethylenediamine: synthesis and crystal structure // “Bioorganik kimyo fani muammolari” IX Respublika yosh kimyogarlari konferensiyasi materiallari. – Namangan, 2019. 26-27 aprel. III tom. – B. 203-204.
6. Алимназаров Б.Х., Ашуров Ж.М., Ибрагимов А.Б., Ходжаниязов Х.У. Смешанно-лигандный комплекс меди (II) с 2,4-дихлорфеноксигуксусной кислотой и пиридином // “XXI аср – Интеллектуал ёшлар асри” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Тошкент, 2019. 29 март. – Б. 68.
7. Alimnazarov B.Kh., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Khodjaniyazov K.U. Mixed ligand complexes of Cu (II) with dichlorophenoxyacetic acid and pyridine // “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Термиз, 2020. 24-26 апрель. – Б. 328-329.
8. Alimnazarov B.Kh., Ashurov J.M., Amanov B.Sh., Ibragimov A.B., Mengnorov I.J., Sabirov V.Kh. Synthesis and Hirshfeld surface analysis of [Cd (2,4-D)₄]En·0.6H₂O (where 2,4-D is 2,4-dichlorophenoxyacetate anion, En –

ethylenediamine) // “Табий фанларнинг долзарб масалалари” мавзусидаги II Халқаро илмий-назарий анжуман материаллари тўплами. – Нукус, 2021. 19 май. – Б. 5-8.

9. Alimnazarov B. Kh., Ibragimov A.B., Ashurov J.M. Crystal structure of the new supramolecular complex on the base of $[\text{Ni}(\text{2,4-dichlorophenoxyacetate})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, 2-4-dichlorophenoxyacetate and monoethanolamine // “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Тошкент, 2021. 14-15 сентябрь. – Б. 127-128.

10. Алимназаров Б.Х., Ашууров Ж.М., Ибрагимов А.Б., Ешимбетов А.Г., Аллаев Ж. 4-хлорфеноксисирка кислота ва мис (II) сульфат асосида олинган $[\text{Cu}(4-D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекси электрон тузилишини DFT усулида назарий ўрганиш // Материалы Международной научно-технической конференции по теме “Современные проблемы биоорганической химии”. – Фергана, 2021. 23 ноябрь. – С. 445-448.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 13.03.2022 йил.
Бичими 60x84 1 /16 , «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 70.
Тел (99) 832 99 79; (97) 815 44 54.
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
100031, Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй