



СИНТЕЗИИ К СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВ В-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна, Кодирова Зульфия Кобиловна

Ст. преп., Бухарский государственный университет

Чориева Сабина Ахмад кизи

Студент IV курса, Бухарский государственный университет

Abstract: *Нами конденсацией Кляйзена получен β -дикетон-1-ферроценилбутандион-1,3. Синтезированы гидразоны монокарбоновых кислот 1-ферроценилбутандиона-1,3 (H2L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценолацетоном. На их основе получены комплексы с ионами меди(II), цинка(II) и никеля(II). Изучены ИК спектры синтезированных соединений. Результаты исследований показали, что H2L в растворе существует в виде таутомерной смеси: гидразонной, α -оксиазинной и циклической 5-оксипиразолиновой формах. По результатам ИК спектров комплексам приписано плоско-квадратное строение и в них дважды депротонированный остаток лиганда координирован атомом металла через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс-N2O2-координационного узла занимает молекула аммиака.*

Keywords: *моноацетилферроцен, гидразон, сложноэфирная конденсация Кляйзена, таутомерия, ИК спектроскопия.*

В настоящее время в координационной химии применяются огромное количество ферроценсодержащих лигандов [1], а комплексы с 3d металлами широко используются в качестве биостимуляторов [2]. В особой степени биологическая активность присуща гидразоновым производным ферроцена, что обусловлено именно их хелатирующей способностью. Кроме того, они могут использоваться в качестве поверхностно-активных веществ при восстановлении почвы и в качестве селективных колориметрических и электрохимических хемосенсоров, представляющих интерес для сельского хозяйства. Многочисленными опытами установлено, что применение молекулярных и внутрикомплексных соединений на основе ферроценсодержащих производных микроэлементов, как медь, никель и цинк, приводит к улучшению всхожести семян растений и являются сильнодействующими пестицидами и благотворно влияет на рост и развитие растений. Установлено, что стимулирующие свойства комплексных соединений зависят от природы металла, способов координации лигандов, а также химического состава и геометрического строения комплексов [3, 4, 5, 6].

На первом этапе синтеза нами была проведена реакция конденсации моноацетилферроцена с этилацетатом [7, 8, 9, 10, 11]. β -Дикарбонильное производное ферроцена-1-ферроценилбутандион-1,3(I) синтезировано по следующей схеме реакции:

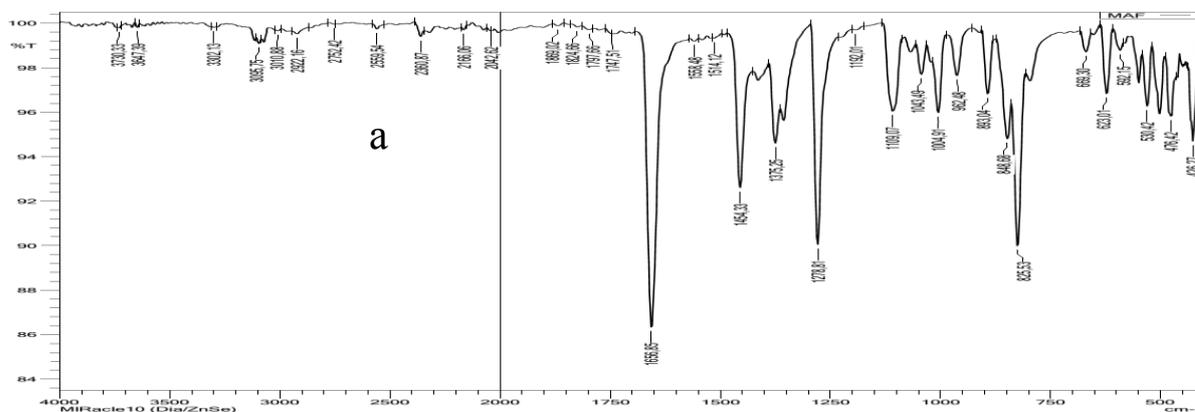


I

Наличие в соединении гидразонной группировки предполагает широкие возможности для таутомерии. Для него можно предположить возможность существования как минимум трех таутомерных форм: гидразонная (А), энгидразинная (Б) и циклическая пиразолиновая (В) формы. Кроме того, следует учитывать для них и конфигурационную изомерию [9, 12, 13, 14, 15].



В ИК спектрах всех лигандов типа II зарегистрированы характеристические полосы поглощения около 1040-1080, 1270-1300, 1535-1600, ва 3190-3278 cm^{-1} , отнесенные к ν_s и ν_{as} колебаниям N-N, C-N, C=N и N-H связей, соответственно (рис. 1, табл. 1). В коротковолновой области спектра отмечены две полосы поглощения, характерные для ферроценсодержащих соединений, отнесенные к крутильным колеба-



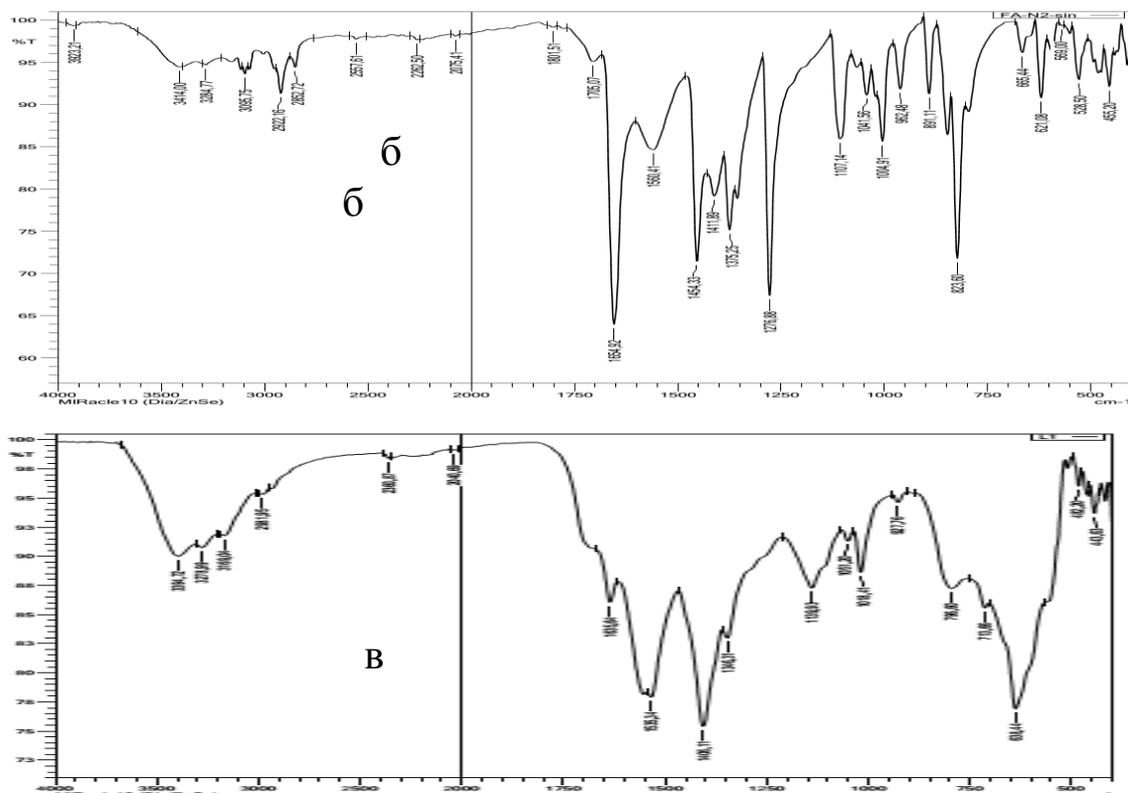


Рис.1. ИК спектры моноацетилферроцена (а), ферроценоилацетона (б), лиганда H_2L^3 (в).

ниям циклопентадиенильных фрагментов лигандов относительно оси пятого порядка металлоцена. Также характерными являются полосы поглощения при $835-850\text{ см}^{-1} \nu_{C=S}$ лиганда H_2L^7 с фрагментами тиосемикарбазона [16, 17, 18, 19, 20].

В ИК спектре H_2L^4 зафиксированы полосы поглощения в пределах $3230, 1540$ и 1050 см^{-1} , отнесенные к ν_s и ν_{as} колебаниям N–H, C=N, N–N–связей, соответственно. В спектре также присутствуют полосы высокой интенсивности характерные для ν_s и ν_{as} колебаниям NO_2 1535 см^{-1} и 1346 см^{-1} .

ИК спектра H_2L^6 в прессованной таблетке КВг продемонстрировало, что соединение в твердом состоянии имеет циклическое 5-оксипиразолиновое строение (В), на что указывает наличие в спектре широкой средней интенсивности полосы поглощения в области 3500 см^{-1} (ν_{O-H}). ИК спектры ведущих характеристичных полос пределах $480-505\text{ см}^{-1}$, соответствующие вращению циклопентадиенильных колец.

Таблица1. Отнесение частот валентных колебаний ($\nu, \text{ см}^{-1}$) в ИК спектрах лигандов $H_2L^1-H_2L^5$

Соединение	NH ₂	N-H	C-H	C=O	C=N	NO ₂	C-N	N-N	C=S	Fe-Cp
H_2L^1	-	3230	3030	1655	1535	-	1285	1065	-	480/500
H_2L^2	-	3190	3025	1680	1590		1295	1080	-	485/502
H_2L^3	-	3278	2981	1660	1545	1535/1346	1300	1051	-	482/503
H_2L^4	-	3230	2975	1665	1540	1538/1348	1295	1050	-	483/505



H ₂ L ⁵	-	3193	2972	1680	1540	-	1290	1040	-	485/502
H ₂ L ⁶	-	3233	2995	1665	1595	-	1270	1070	835	482/500
H ₂ L ⁷	3425	3275	2980	1662	1635	-	1300	1051	-	482/503

ИК спектры всех синтезированных нами соединений помимо основных характеристичных полос имеют полосы поглощения средней интенсивности около 480-505 см⁻¹, соответствующие вращению циклопентаденильных колец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cullen W.R., Woollins J.D. Ferrocene-containing metal complexes// *Coord. Chem. Rev.* – 1981. – Vol. 39. – P. 1-30.
2. Colacot T.J. A Concise Update on the Applications of Chiral Ferrocenyl Phosphines in Homogeneous Catalysis Leading to Organic Synthesis // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 3101-3118.
3. Sulaymonova, Zilola Abduraxmonovna. "Preparation of meta-nitrobenzoylhydrazone ferrocenylacetone and synthesis on its basis." *Chemical Technology, Control and Management* 2021.4 (2021): 05-11.
4. Умаров, Бако Бафаевич, Зилола Абдурахмановна Сулаймонова, and Махбуба Камаловна Ачылова. "Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот." *Universum: химия и биология* 1-1 (79) (2021): 85-89.
5. Умаров, Бако Бафаевич, Зилола Абдурахмановна Сулаймонова, and Дильдора Мурадуллаевна Тиллаева. "Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно-и дикарбоновых кислот." *Universum: химия и биология* 3-2 (69) (2020).
6. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроцено-илацетона с гидразидами карбоновых кислот // *Бухоромухандислик технология институти "Фан ва технологиялар тараққиёти" журнали Узбекистан*, - 2020. - №6. - С. 7-12.
7. Сулаймонова, Зилола Абдурахмановна, Бако Бафаевич Умаров, and Зулфия Кобиловна Кодирова. "Термическое поведение мета-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплекса с ионом меди(II)." *Universum: химия и биология* 11-2 (89) (2021): 15-18.
8. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе конденсации производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // *Научный вестник Наманганского государственного университета*. - 2020. - №9. - С. 58-63.
9. Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Choriyeva S.A., Navruzova M.B. Synthesis of Complexes Based On Monocarbonylferrocene Derivatives with Carbonic Acid Hydrazes // *International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR)*. - 2021. - Vol. 5. - С. 134-137.
10. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Синтез комплекса никеля(II) на основе производных ферроцена// *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение*



- высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет" Симпозиум "Химия в народном хозяйстве". Дубровицы -2020. - С. 106-107.
11. Сулаймонова, З. А., М. Б. Наврузова, and С. А. Чориева. "Термическое исследование производных ферроцена." Editor coordinator (2021): 473.
 12. Сулаймонова З.А., Наврузова М., Чориева С. Синтез β -дикарбо-нильного производного ферроцена-ферроценоилацетона // "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" Республика микёсидаги хорижий олимлар ишти-рокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро -2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 375-377.
 13. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез β -дикар-бонильных производных ферроцена// "Наука и инновации в современных условиях Узбекистана" Республиканская научно-практическая конференция. Нукус-2020, 20 май. - С. 114-115.
 14. Сулаймонова З.А., Атаева А.О. Синтез лигандов на основе моно-карбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" Республика микёсидаги хорижий олимлар ишти-рокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро -2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 323-324.
 15. Сулаймонова З.А., Кадирова З.К. Синтез лигандов на основе произ-водных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотлар мавзусидаги конференция материаллари. -2020, 4-5 декабрь, №15, 5 апрель. - С. 180-181.
 16. Сулаймонова З.А., Авезова Ф.М. Комплексы металлов с гидразо-нами моноацетилферроцена // "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" Республика микёсидаги хорижий олимлар ишти-рокидаги онлайн илмий-ама-лий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро-2020, 4-5 декабрь. - С. 393-395.
 17. Сулаймонова, Зилола. "Комплексные соединения никеля (II) на основе производных ферроцена с гидразидами монокарбоновых кислот." ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu. uz) 4.4 (2021).
 18. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Синтез комплексов переходных ме-таллов на основе моноацетилферроцена // ЎзФА академиги, к.ф.д., проф. Парпиев Н.А. таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган "Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика ил-мий-амалий конференция материаллари тўплами. - Ташкент 2021, 14-15 сентябрь. - С. 56.
 19. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Комплексы меди(II) с гидразоном *мета*-нитробензоилгидразона с ферроценоилацетона// ЎзФА академиги, к.ф.д., проф. Парпиев Н.А. таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган "Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. - Ташкент 2021, 14-15 сентябрь. - С. 61-62.
 20. Сулаймонова З.А. Термическое исследование бензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплексов с переходными металлами // Сборник трудов международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости», посвященной 30-летию Независимости Республики Казахстан 23 апрель 2021 г. - С. 9-12.