



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 12(102)

Декабрь 2022

Часть 3

Москва
2022

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Даминова Шахло Шариповна, канд. хим. наук, проф;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Кадырова Гульчехра Хакимовна, д-р биол. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 12(102). Часть 3.,
М., Изд. «МЦНО», 2022. – 72 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/12102>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2022.102.12

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2022 г.

Содержание	
Статьи на русском языке	5
Неорганическая химия	5
СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТАМИДА И АЦЕТИЛАЦЕТОНА С ХРОМОМ Султонова Ситора Фахриддиновна	5
СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ Сулаймонова Зилола Абдурахмановна Тиллоева Дилдора Муродилловна	9
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОБОЖЖЁННЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Шамадинова Наргис Эркиновна Эшбуриев Турсунали Насруллаевич Жалилов Абдухалил Мамажонов Махамададил Мамажанович	14
МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН Юсупов Сухроб Кахрамон угли Омонов Хайитбой Ахмадалиевич Юсупов Фарход Махамович Ёдгаров Нормухмат Байматова Гулноза Ахмедовна	22
Органическая химия	27
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИАНИРОВАНИЯ АМИНОВ Кодиров Абдухад Абдурахимович	27
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА Куликов Михаил Александрович	31
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ХИНАЗОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ Махмадиёрова Чаросхон Эркиновна Ибодова Нафосатхон Хамидулло кизи Элмурадов Бурхон Жураевич	35
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЦЕТИЛАМИНО-БЕНЗИМИДАЗОЛА Юнусхужа Йулдошхон Толибхужа-огли Машарипов Собир Кадирова Зухра Чингизовна	41
Радиохимия	46
ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ СИСТЕМЫ ЙОДНОЙ ОЧИСТКИ НА РАДИОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ Истомин Игорь Александрович	46
Физическая химия	52
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ (Z)-4-(ТРЕТ-БУТИЛАМИНО)-4-ОКСОБУТЕН-2-ОВОЙ КИСЛОТЫ Ражабов Юсуфбой Нураддин угли Тураева Хуршида Камалбаевна Рахмонов Жахонгир Азизжон угли Акбаров Хамдам Икрамович	52
Papers in english	58
Biological sciences	58
General biology	58
Microbiology	58
AEROBIOLOGICAL MONITORING AND ITS PROSPECTS Inomjon Bakhramov Umida Bakhodirova	58

СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

*PhD, ст. преподаватель
 Бухарского государственного университета,
 Республика Узбекистан, г. Бухара
 E-mail: sulaymonovaza@mail.ru*

Тиллоева Дилдора Муродилловна

*преподаватель
 Бухарского государственного университета,
 Республика Узбекистан, г. Бухара
 E-mail: aliner21@list.ru*

SYNTHESIS AND NMR SPEKTROSKOPIK STUDY OF HYDRAZONE DERIVATIVES OF FERROCENYOYLACETONE AND THEIR COMPLEXES

Zilola Sulaymanov

*Senior Lecturer
 of Bukhara state University,
 Republic of Uzbekistan, Bukhara*

Dildora Tilloyeva

*Teacher
 of Bukhara state University,
 Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы гидразоны монокарбоновых кислот (H_2L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценоилацетоном. На их основе получены комплексы с переходными металлами. Синтезированные соединения изучены спектроскопическими методами. Результаты исследований показали, что H_2L в растворе существует в виде таутомерной смеси: гидразонной, энгидразинной и циклической 5-оксипиразолиновой формах. По результатам спектроскопических исследований комплексам приписано плоско-квадратное строение и в них дважды депротонированный остаток лиганда тридентатно координирован атомом металла через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс- N_2O_2 -координационного узла занимает молекула аммиака.

ABSTRACT

We synthesized monocarboxylic acid hydrazones (H_2L) by reacting carboxylic acid hydrazides with ferrocenoylacetone. Based on them, complexes with transition metals were obtained. The synthesized compounds were studied by spectroscopic methods. The research results showed that H_2L in solution exists as a tautomeric mixture: hydrazone, enhydrazine and cyclic 5-hydroxypyrazoline forms. According to the results of spectroscopic studies, the complexes are assigned a planar-square structure, and in them the doubly deprotonated ligand residue is tridentately coordinated by the metal atom through two oxygen atoms and the nitrogen atom of the hydrazone fragment. The fourth position in the planar square of the trans- N_2O_2 coordination site is occupied by the ammonia molecule

Ключевые слова: гидразид, ферроценоилацетон, таутомерия, гидразон, энгидразин, ЯМР спектроскопия.
Keywords: hydrazide, ferrocenoylacetone, tautomerism, hydrazone, enhydrazine, NMR spectroscopy.

Ферроцен – уникальное соединение с точки зрения химической и термической стабильности, а также возможности непосредственного применения в различных органических реакциях. Это обусловлено его “сэндвичевой” структурой, представляющей собой трехмерную ароматическую систему. Так, многие ферроценосодержащие соединения широко изучаются

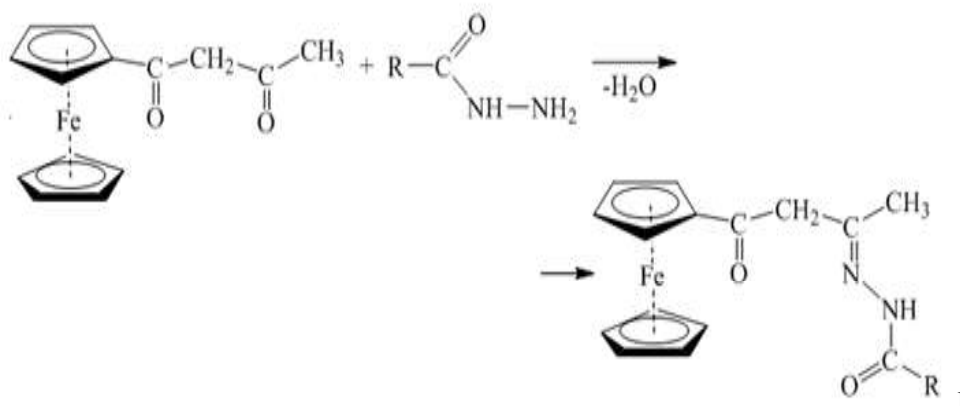
в качестве новых материалов [1] и применяются в координационной химии [2]. В настоящее время проводится огромное число исследований по изучению биологической активности производных ферроцена [3]. Особой степени биологическая активность присуща гидразоновым производным ферроцена, что обусловлено именно их хелатирующей способностью.

Для расширения ряда тридентатных хелатирующих лигандных систем, содержащих ферроценовые фрагменты, нами синтезированы новые лиганды H_2L^1 - H_2L^6 .

Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств 1-ферроценилбутандиона-1,3 со спиртовыми растворами ацетилгидразида, бензо-

илгидразида, *para*- и *meta*-нитробензоилгидразидов, гидразидами 5-бром-салициловой и фенилуксусной кислот синтезированы новые лиганды H_2L^1 - H_2L^6 , соответственно [4, 5, 6, 7].

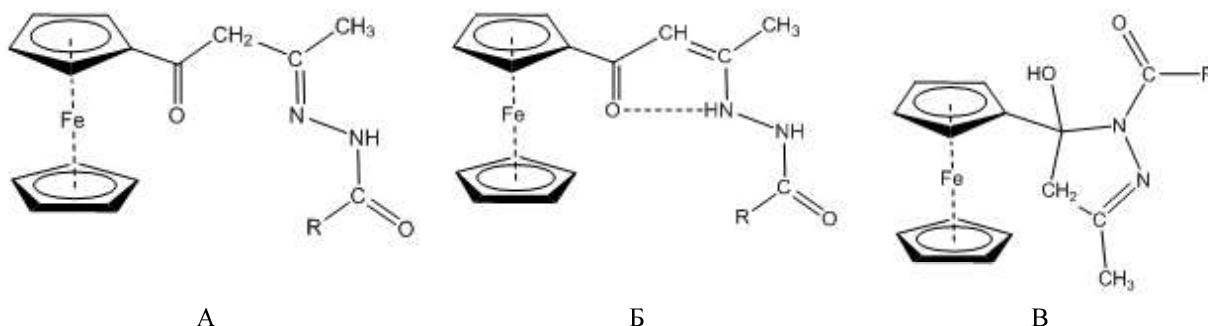
Лиганды H_2L^1 - H_2L^6 синтезированы по следующей схеме реакции:



$R=CH_3$ (H_2L^1), C_6H_5 (H_2L^2), *m*- $NO_2-C_6H_4$ (H_2L^3), *n*- $NO_2-C_6H_4$ (H_2L^4), 2-ОН-5-Br- C_6H_3 (H_2L^5), $C_6H_5CH_2$ (H_2L^6).

Наличие в соединении I 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 [8, 9, 10, 11, 12].



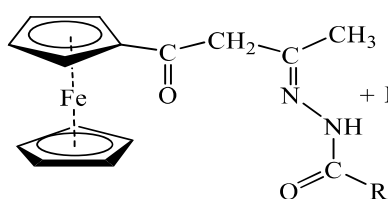
Состав и строение полученных лигандов изучены элементным анализом и спектроскопическими методами. В твердом состоянии и в растворах нами сняты 1H ЯМР спектры лигандов H_2L^1 - H_2L^6 (табл. 1).

Таблица 1.

Параметры 1H ЯМР лигандов H_2L^1 - H_2L^6 в растворе $DMCO-d_6+CCl_4$ (δ , м.д.)

Соединение	CH_2	CH_3	C_6H_5	Fc
H_2L^1	3,58;	2,05	-	4,99; 4,55; 4,18
H_2L^2	4,602	2,67	7,10; 7,76; 8,05	4,23; 4,27; 4,87
H_2L^3	2,12	2,83	7,45; 7,55; 7,96	4,95; 4,57; 4,31
H_2L^4	3,30	2,58	7,35; 7,56; 8,02	4,78; 4,31; 4,10
H_2L^5	3,56; 3,75	2,40	7,50; 7,95	4,68; 4,38; 4,22
H_2L^6	3,02	2,12	-	4,99; 4,55; 4,26
H_2L^7	2,12	2,83	7,46; 7,57; 7,95	4,45; 4,57; 4,31

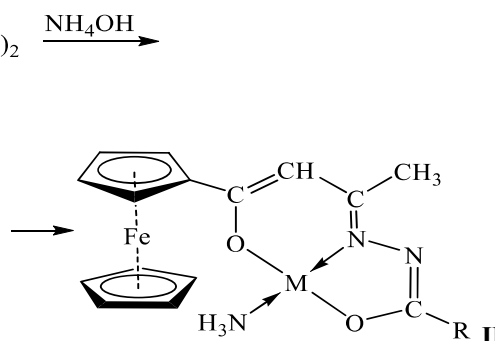
Так, в ^1H ЯМР спектре раствора соединения H_2L^2 в $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$, снятого после приготовления и отражающим строение вещества в твердом состоянии, наблюдается набор сигналов, соответствующих гидразонной структуре. В этом случае доля гидразона возрастает при использовании в качестве растворителя $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ по сравнению с другими растворителями. В спектре ^1H ЯМР лиганда H_2L^2 имеется набор синглетных сигналов при δ 2,67; 4,602 и 11,45 м.д., отнесенные нами к протонам метильной, метиленовой и протон связи N-H. Низкопольное положение последнего сигнала указывает на конфигурацию Б, где возможно образование хелатной водородной связи между группой N-H и карбонильной группой. Положение сигналов и их интенсивность согласуется с гидразонным строением А. Так, для соединения H_2L^2 она составляет в данном случае 80%.



Сигналы протонов циклопентадиенильных колец зарегистрированы при δ 4,23; 4,27 и 4,87 м.д. В спектре отмечен набор мультиплетных сигналов с центрами при δ 7,10; 7,76 и 8,05 м.д., с общей интенсивностью 5H, отнесенных нами к протонам ароматического кольца. Лиганд H_2L^2 также находится в равновесии гидразон – 5-оксипиразолин.

В спектре ^{13}C ЯМР лиганда сигнал атома углерода в положении 5-оксипиразолинового цикла лежит при δ 94,90 м.д. и имеет синглетный вид [13, 14, 15].

Смешиванием спиртовых растворов лигандов типа H_2L и водно-аммиачного раствора $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в эквимолярном соотношении, были получены комплексные соединения состава $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$. Результаты элементного анализа и рассмотрение спектров позволило нам предложить для этих комплексов следующее моноядерное строение II:



$\text{M}=\text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$

$\text{R}=\text{CH}_3$ ($\text{ML}^1\cdot\text{NH}_3$), C_6H_5 ($\text{ML}^2\cdot\text{NH}_3$), $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ($\text{ML}^3\cdot\text{NH}_3$), $o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ($\text{ML}^4\cdot\text{NH}_3$), $2\text{-OH-5-Br-C}_6\text{H}_3$ ($\text{ML}^5\cdot\text{NH}_3$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ($\text{ML}^6\cdot\text{NH}_3$).

Диамангнитные свойства и хорошая растворимость синтезированных комплексных соединений никеля(II) и цинка(II) на основе лигандов $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^6$ в таких растворителях, как хлороформ, ДМСО и ДМФА позволили нам изучать их методом ^1H ЯМР спектроскопии. Данные ^1H ЯМР спектров и их диамагнетизм свидетельствует о плоско-квадратном строении полученных комплексов в растворе. Следует отметить, что ^1H ЯМР спектры синтезированных комплексов сильно отличаются от спектров соответствующих исходных лигандов. Рассмотрим в качестве примера спектр ^1H ЯМР комплекса $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ (рис. 1). Синглетный сигнал при δ 2,31 м.д. относится к трем протонам CH_3 -группы. Сигнал от (5H) протонов незамещенного циклопентадиенового лиганда зарегистрирован в виде мультиплетного сигнала при δ 4,07-4,41 м.д. Сигналы протонов замещенного циклопентадиенового кольца сдвинуты более слабое поле, показывая химические сдвиги

4,49 (2H, орто- C_5H_4) и 4,27 (2H, $m\text{-C}_5\text{H}_4$) м.д. В области слабых полей мультиплетные сигналы при 7,68, 7,78 и 7,87 общей интенсивностью в четыре протона обусловлены протонами фенильного кольца m -нитробензгидразидного фрагмента. Введение сильной электроноакцепторной NO_2 -группы в комплексе $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ вызывает слабопольное смещение сигналов протонов в спектре, чего и следовало ожидать. Уширенный малоинтенсивный сигнал от протонов координированной молекулы аммиака фиксируется в спектре ^1H ЯМР при δ 12 м.д. Результаты изучения ^1H ЯМР спектров позволяет сделать вывод о плоско-квадратном строении полученных комплексных соединений строения III. Такое заключение следует из рассмотрения спектра ^{13}C ЯМР (рис. 2). В спектре ^{13}C ЯМР комплекса $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ зарегистрированы сигналы при δ 39,524; 68,669; 69,672; 70,195; 81,299; 96,48; 118,554; 121,859; 130,397; 193,020 м.д.

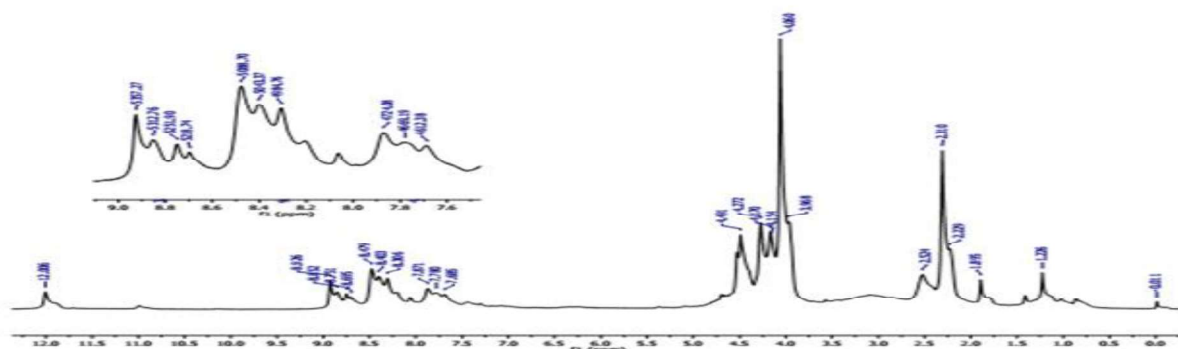


Рисунок 1. ^1H ЯМР спектр комплекса $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ в растворе $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$

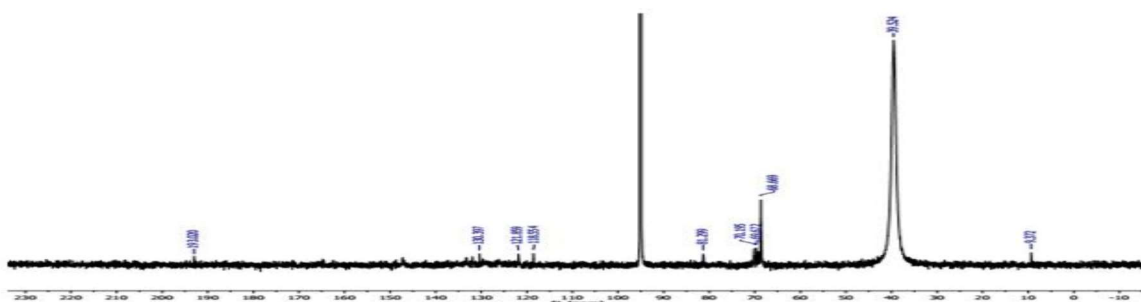


Рисунок 2. ^{13}C ЯМР спектр комплекса $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ в растворе $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$

В ^1H ЯМР спектре комплекса $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$, в отличие от известных в литературе данных, несколько иначе проявляются сигналы протонов содержащий Br-, OH-заместители в бензольном ядре ароилгидразидного фрагмента. Пара-метры спектров ^1H ЯМР растворов в дейтерированном $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ комплексов никеля(II) приведены в табл. 2. Сигналы протонов концевых групп в комплексе $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$ смещены в область сильных полей по сравнению с сигналами протонов в комплексе $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$, что обусловлено введением электро-нодонорных групп в бензольном ядре. Мультиплетные сигналы с центрами при δ 7,22 и 7,64 м.д. общей интенсивностью в пять протонов обусловлены протонами фенильного кольца гидразидного остатка. Выделенные комплексные соединения никеля(II) оказались диамагнитными и в растворах различных растворителей. Результаты изучения ^1H ЯМР спектров и диамагнетизм позволяет сделать вывод о плоско-квадратном строении синтезированных комплексных соединений никеля(II) строения II.

В качестве примера рассмотрим ^1H ЯМР спектр комплексного соединения $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$. В ^1H ЯМР спектре комплексного соединения $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ в растворе $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ наблюдаются мультиплетные сигналы

с центрами при δ 7,31, 8,064 и 8,068 м.д. обусловлены протонами ароматического ядра. Вид сигналов несколько усложнен ввиду их перекрывания. Сигнал от протонов координированной молекулы аммиака зарегистрирован при δ 10,2 м.д. и имеет несколько меньшую интегральную интенсивность. На наш взгляд, это объясняется частичной заменой молекулы аммиака молекулой до-норного растворителя. ^1H ЯМР спектр $\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$ несколько отличается от спектра $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$. Сигнал от протона винильной части резонирует при δ 5,52. Сигналы от протонов ароматических заместителей имеют более сложный вид ввиду присутствия брома в бензольном ядре молекулы и проявляются при δ 7,87; 8,41; 8,75; 8,85 м.д. Слабый сигнал от протонов координированной молекулы аммиака обнаружен при δ 10 м.д. Несколько сильное смещение сигнала от винильного протона следует объяснить образованием дативных связей d- π -типа между d-электронами никеля(II) и π -орбиталью сопряженной системы пяти- и шестичленного металлоциклов.

Таблица 2.

Параметры спектра ^1H ЯМР комплексов никеля(II) строения III в растворе $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ (δ , м.д.)

Соединение	-CH=	CH ₃ -C=N	C ₆ H ₅	Fc
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	5,18	2,27	7,31; 8,064; 8,068	4,04; 4,45; 4,87
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	5,48	2,51	7,12; 7,32; 7,64	4,12; 4,41; 4,69
$\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$	5,52	1,90	7,87; 8,41; 8,75; 8,85	4,20; 4,41; 4,57

Таким образом, в результате проведенных ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопических исследований установлено, что лиганды преимущественно существуют в гидразонной форме. При комплексообразовании дважды депротонированный остаток лиганда тридентатно координируется в плоско-квадратной форме

с образованием пяти- и шестичленного металлоциклов. Влияние природы заместителей ароматического кольца бензгидразидного фрагмента на электронное строение комплексов установлено ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопией для комплексов никеля(II) и цинка(II).

Список литературы:

1. Togni A., Hayashi T. (Eds.), *Ferrocenes: Homogenous Catalysts, Organic Synthesis, Material Science*, VCH. - Weinheim. - 1995. - 540 p.
2. Cullen W.R., Woollins J.D. Ferrocene-containing metal complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1981. – Vol. 39. – P. 1-30.
3. 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.
4. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот // *Universum: Химия и биология. Россия*, –2020. № 3(69). – С. 19-22 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8966>
5. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Ачылова М.К. "Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот." *Universum: химия и биология* 1-1 (79) (2021): 85-89.
6. 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.
7. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. Получение мета-нитробен-зоилгидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе // *Химическая технология. Контроль и управление*. - 2021. - №4(100). - С. 5-11.
8. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Ачылова М.К. Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // *Universum: Химия и биология. Россия*, - 2021. - №1(79). - С. 85-89 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/11144>
9. Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Choriyeva S.A., Navruzova M.B. Synthesis of Complexes Based On Monocarbonyl Ferrocene Derivatives with Carbonic Acid Hydrases // *International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR)*. - 2021. - Vol. 5. - С. 134-137.
10. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // *SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF»*. - 2021. - №45. - С. 473-478.
11. Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Choriyeva S.A., Navruzova M.B. Synthesis of Complexes Based On Monocarbonyl Ferrocene Derivatives with Carbonic Acid Hydrases // *International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR)*. - 2021. - Vol. 5. - С. 134-137.
12. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // *SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF»*. - 2021. - №45. - С. 473-478.
13. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М.: Книга по Требованию. –2013. – 264 с.
14. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир. -2003. – 683 с.
15. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.