

УДК 547.788;

**СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ
β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА**

Д.ф.х.н. (PhD), доц.

Сулаймонова З.А

Магистрант

Наврүзова М.Б

Бухарский государственный университет

Нами конденсацией Кляйзена получен β-дикетон – ферроценоилацетон. Синтезированы гидразоны монокарбоновых кислот (H_2L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценоилацетоном. 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.

Ключевые слова: гидразон, ферроценоилацетон, сложноэфирная кон-денсация Кляйзена, таутомерия, ЯМР спектроскопия

**SYNTHESIS AND NMR SPECTROSCOPIC STUDY OF HYDRAZONE DERIVATIVES OF
FERROCENYOYLACETONE AND THEIR COMPLEXES**

Doctor of Physical Chemistry (PhD), Assoc. Prof.

Sulaymonova Z.A

Master student Navruzova M.B

Bukhara State University

We obtained β-diketone ferrocenoylacetone by Claisen condensation. Hydrazones of monocarboxylic acids (H_2L) were synthesized by the interaction of carboxylic acid hydrazides with ferrocenoylacetone. 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.

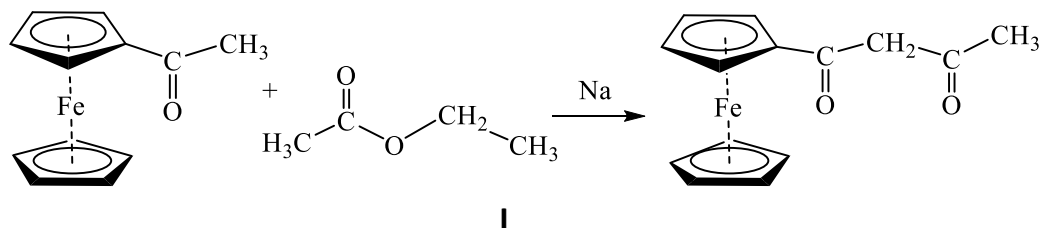
Keywords: hydrazone, ferrocenoylacetone, Claisen ester condensation, tautomerism, NMR spectroscopy

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 био-логической активности производных ферроцена [3]. Особой степени биологическая активность присуща гидразоновым производным ферроцена, что обусловлено именно их хелатирующей способностью. Многочисленными опытами установлено, что применение молекулярных и внутрикомплексных соединений на основе ферроценосодержащих 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 [4, 5].

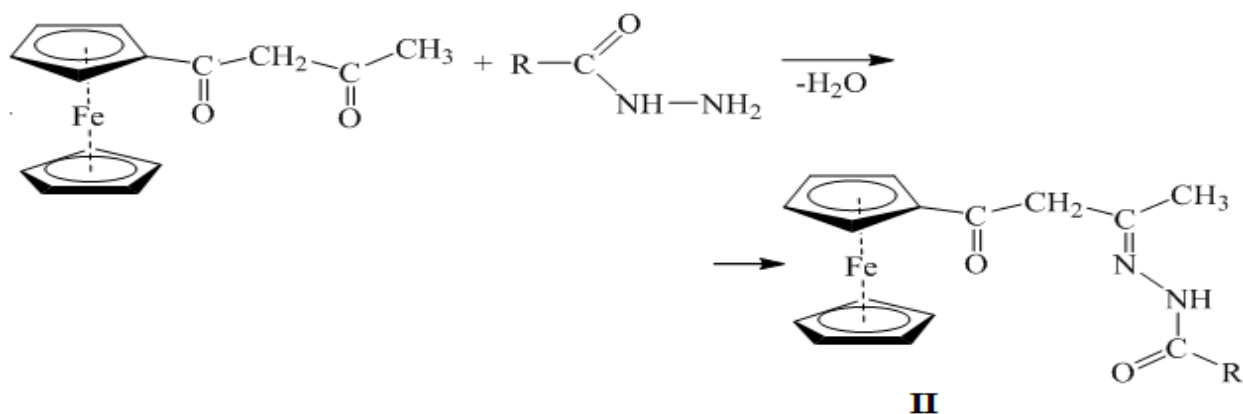
Для расширения ряда тридентатных хелатирующих лигандных систем, содержащих ферроценовые фрагменты, нами синтезированы новые лиганды NL^1 - NL^6 .

На первом этапе синтеза нами была проведена реакция сложноэфирной конденсации Кляйзена моноацетилферроцена с этилацетатом [6, 7, 8, 9, 10]. β -дикарбонильное производное ферроцена–1-ферроценилбутандион-1,3 (I) (ферроценоилацетон) синтезировано по следующей схеме реакции:



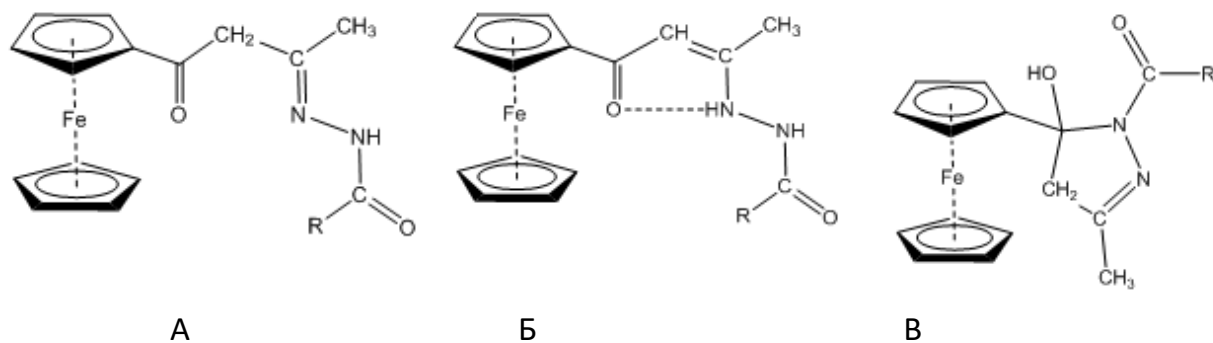
Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств 1-ферроценилбутандиона-1,3 со спиртовыми растворами ацетилгидразида, бензоилгидразида, *пара*- и *мета*-нитробензоилгидразидов, гидразидами 5-бромсалициловой и фенилуксусной кислот синтезированы новые лиганды H_2L^1 - H_2L^6 , соответственно.

Лиганды H_2L^1 - H_2L^6 синтезированы по следующей схеме реакции [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]:



$R = \text{CH}_3$ (H_2L^1), C_6H_5 (H_2L^2), $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ (H_2L^3), $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ (H_2L^4), $2\text{-OH-5-Br-C}_6\text{H}_3$ (H_2L^5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (H_2L^6).

Наличие в соединении II 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 [18, 19, 20, 21, 22].



Состав и строение полученных лигандов изучены элементарным анализом и спектроскопическими методами.

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и результаты элементарного анализа продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами монокарбоновых кислот ($\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^6$)

Соединение	Выход %	T _{пл.} °С	Брутто-формула	Найдено/Вычислено, %			
				C	H	N	Fe
H ₂ L ¹	49	167-169	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ Fe	58,31/58,89	5,37/5,52	8,65/8,58	17,22/17,17
H ₂ L ²	43	150-152	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₂ Fe	64,76/64,95	5,18/5,16	7,19/7,22	14,66/14,43
H ₂ L ³	65	153-155	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₄ Fe	58,1/58,2	4,4/4,39	9,59/9,7	12,73/12,93
H ₂ L ⁴	49	157-158	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₄ Fe	58,1/58,2	4,4/4,39	9,59/9,7	12,73/12,93
H ₂ L ⁵	52	131-133	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₃ BrFe	51,99/52,17	4,12/3,93	5,62/5,8	11,12/11,6
H ₂ L ⁶	54	179	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ Fe	65,99/65,67	5,42/5,47	6,95/6,96	13,98/13,93

В твердом состоянии и в растворах нами сняты ¹H ЯМР спектры лигандов H₂L¹-H₂L⁶. Например, в ¹H ЯМР спектре раствора соединения H₂L² в ДМСО-d₆+CCl₄, 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 ДМСО-d₆+CCl₄ по сравнению с другими растворителями. В спектре ¹H ЯМР лиганда H₂L² 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 H₂L² она составляет в данном случае 80%. Сигналы протонов циклопентадиенильных колец зарегистрированы при δ 4,23; 4,27 и 4,87 м.д. В спектре отмечены набор мульти-плетных сигналов с центрами при δ 7,10; 7,76 и 8,05 м.д., с общей интенсивностью 5H, отнесенная нами к протонам ароматического кольца. Лиганд H₂L² также находится в равновесии гидразон – 5-оксипиразолин. В спектре ¹³C ЯМР лиганда сигнал атома углерода в положении 5-оксипиразолинового цикла лежит при δ 94,90 м.д. и имеет синглетный вид.

Таблица 2

Параметры ¹H ЯМР лигандов H₂L¹-H₂L⁶ в растворе ДМСО-d₆+CCl₄ (δ, м.д.)

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

Таким образом, в результате проведенных ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопических исследований установлено, что лиганды преимущественно существуют в гидразонной форме.

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. Kealy T.J., Pauson P.L. A New Type of Organo-Iron Compound. // Nature. -1951. - Vol. 168. - P. 1039-1940.
4. Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F. Dicyclopentadienyliron // J. Chem. Soc. - 1952. - Vol. 632. - P. 632-635.
5. Wilkinson G., Cotton F.A. Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds // Progr. Inorg. Chem. - 1959. - Vol. 1. - P. 1-124.
6. 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.
7. 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>
8. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б., Кодирова З.К. Термическое поведение *мета*-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплекса с ионом меди(II) // Universum: Химия и биология. Россия, - 2021. 11(89). - С. 15-19 URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/new>

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // SCIENTIFIC COLLECTION «INTER-CONF». - 2021. - №45. - С. 473-478.

13. Сулаймонова З.А., Наврузова М., Чориева С. Синтез β-дикарбонильного производного ферроцена-ферроценоилацетона // "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро -2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 375-377.

14. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез β-дикарбонильных производных ферроцена // "Наука и инновации в современных условиях Узбекистана" Республиканская научно-практическая конференция. Нукус-2020, 20 май. - С. 114-115.

15. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. ЯМР спектроскопическое - исследование дигидразона янтарной кислоты с 1-ферроценилбутандионом-1,3 // "Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари". Республика миқёсидаги илмий-амалий анжуман. Термиз-2022, 19-20 май, 208-209 б.

16. Сулаймонова З.А., Авезова Ф.М. Комплексы металлов с гидразонами моноацетилферроцена // "Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари" Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро-2020, 4-5 декабрь. - С. 393-395.

17. 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.

18. Sulaymonova Z.A., Avezov H.T., Qodirova Z.Q., Mutalipova D.B. Synthesis and IR spektroskopik study of hydrazones of 1-ferrocenylbutanedione-1,3 and their complexes // International Journal of Early Childhood Special Education (INT-JECSE) ISSN: 1308-5581 Vol 14, Issue 03 2022.

19. Sulaymonova Z.A., Umarov B.B. Research of complex compounds transition metals with succinic dihydrazone acids based on ferrocenoylacetone // "The Chemistry of Complex Compounds and Current affairs of analytical chemistry problems". Republic-wide scientific-practical conference. Termiz-2022, May 19-21, P. 19-20.

20. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б., Муталипова Д.Б. Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений некоторых 3d металлов с продуктом конденсации 1-ферроценилбутандиона-1,3 и дигидразида янтарной кислоты // Самарқанд давлат университети илмий ахборотномаси, 2022 йил 5-сон (135), С. 27-32.

21. Sulaymonova Z.A., Sharifova N.A., Xatamov U.F. NMR spectroscopic investigation of succinic acid dihydrazone with 1-ferrocenylbutanedione-1,3. A collection of materials of the international scientific and practical conference on the topic "Current problems of the chemistry of coordination compounds". Bukhara-2022, December 22-23, P. 107-109.

22. Umarov B.B., Achilova M.K., Xudoyberganov O.I. Synthesis and NMR spectroscopic study of hydrazone derivatives of ferrocenoylacetone and their complexes // Journal Actuale Problems of Modern Science, Education and Training. JUNE, 2022 - №6. ISSN 2181-9750. P. 92-100.