

## СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ

**Умаров Бако Бафяевич**

*д-р хим. наук, профессор  
Бухарского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [umarovbako@mail.ru](mailto:umarovbako@mail.ru)*

**Сулаймонова Зилола Абдурахмановна**

*преподаватель  
Бухарского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [sulaymonovaza@mail.ru](mailto:sulaymonovaza@mail.ru)*

**Ачилова Махбуба Камоловна**

*преподаватель  
Бухарского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Бухара*

**Муталипова Дилором Бахтиёр кизи**

*преподаватель  
Бухарского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Бухара*

## SYNTHESIS AND IR SPEKTROSKOPIC STUDY OF FERROCENE DERIVATIVES HYDRAZONES AND THEIR COMPLEXES

**Bako Umarov**

*Doctor of chemical sciences, professor  
of Bukhara state University  
Uzbekistan, Bukhara*

**Zilola Sulaymanova**

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

**Maxbuba Achilova**

*Teacher  
of Bukhara state University  
Uzbekistan, Bukhara*

**Dilorom Mutalipova**

*Teacher  
of Bukhara state University,  
Uzbekistan, Bukhara*

### АННОТАЦИЯ

Нами конденсацией Кляйзена получен β-дикетон-1-ферроценил-бутандион-1,3. Синтезированы гидразоны монокарбоновых кислот 1-ферроценилбутандиона-1,3 (H<sub>2</sub>L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценоилацетоном. На их основе получены комплексы с ионами меди(II), цинка(II) и никеля(II). Изучены ИК спектры синтезированных соединений. Результаты исследований показали, что H<sub>2</sub>L в растворе существует в виде таутомерной смеси: гидразонной, α-оксиазинной и цикли-ческой 5-оксипиразолиновой формах. По результатам ИК спектров комплексам приписано плоско-квадратное строение и в них дважды депро-тонированный остаток лиганда координирован атомом металла через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-координационного узла занимает молекула аммиака.

## ABSTRACT

We obtained  $\beta$ -diketone-1-ferrocenylbutanedione-1,3 by Kleisen condensation. Hydrazones of monocarboxylic acids 1-ferrocenylbutanedione-1,3 ( $H_2L$ ) were synthesized by the interaction of carboxylic acid hydrazides with ferrocenylacetone. On their basis, complexes with copper(II), zinc(II), and nickel(II) ions were obtained. The IR spectra of the synthesized compounds were studied. The research results showed that  $H_2L$  in solution exists in the form of a tautomeric mixture: hydrazone,  $\alpha$ -hydroxyazine, and cyclic 5-hydroxypyrazoline forms. According to the results of IR spectra, the complexes were assigned a planar-square structure, and in them the doubly deprotonated ligand residue is coordinated by a metal atom through two oxygen atoms and a nitrogen atom of the hydrazone fragment. The fourth place in the flat square of the trans- $N_2O_2$ -coordination site is occupied by the ammonia molecule.

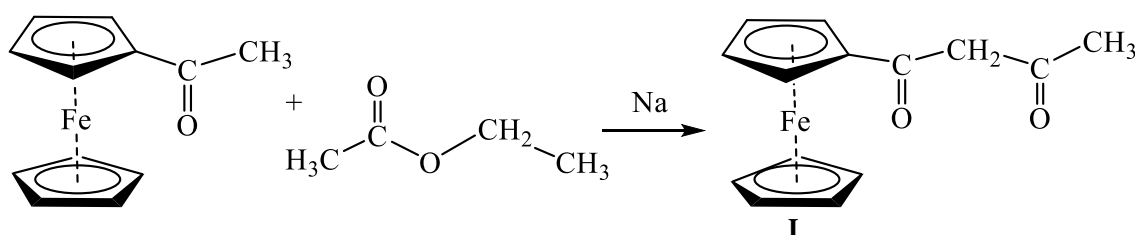
**Ключевые слова:** моноацетилферроцен, гидразон, сложноэфирная конденсация Кляйзена, таутомерия, ИК спектроскопия

**Keywords:** monoacetylferrocene, hydrazone, Claisen ester condensation, tautomerism, IR spectroscopy

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 сильно действующими пестицидами и благотворно влияют 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].

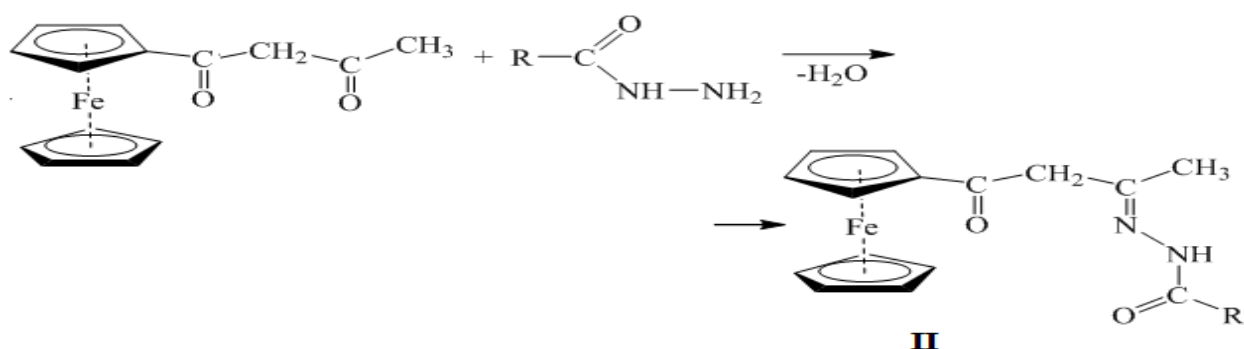
На первом этапе синтеза нами была проведена реакция конденсации моноацетилферроцена с этилацетатом [4, 5, 6, 7, 8, 9].  $\beta$ -Дикарбонильное производное ферроцена – 1-ферроценилбутандион-1,3 (**I**) синтезировано по следующей схеме реакции:



Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств 1-ферроценилбутандиона-1,3 со спиртовыми растворами ацетилгидразида, бензоилгидразида, *мета*-нитробензоилгидразида, гидразидами 5-бромсалициловой и фенилуксусной

кислот синтезированы новые лиганды  $H_2L^1 - H_2L^5$ , соответственно.

Лиганды  $H_2L^1 - H_2L^5$  синтезированы по следующей схеме реакции:



X=O: R=CH<sub>3</sub> ( $H_2L^1$ ), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $H_2L^2$ ), *m*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ( $H_2L^3$ ), *n*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ( $H_2L^4$ ),  
 2-OH-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ( $H_2L^5$ ), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> ( $H_2L^6$ ). X=S, R=NH<sub>2</sub>, ( $H_2L^7$ ).

В ИК спектрах всех лигандов типа **II** зарегистрированы характерные полосы поглощения около 1040-1080, 1270-1300, 1535-1600, ва 3190-3278  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные к  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  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 ферроценосодержащих соединений, отнесенные к крутильным колебаниям циклопента-диенильных фрагментов лигандов относительно оси пятого порядка металоцена.

Также характерными являются полосы поглощения при 835-850  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{C=S}$  лиганда  $\text{H}_2\text{L}^7$  с фрагментами тиосемикарбазона. В ИК спектре  $\text{H}_2\text{L}^4$  зафиксированы полосы поглощения в пределах 3230, 1540 и 1050  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные к  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  колебаниям N-H, C=N, N-N-связей, соответственно. В спектре также присутствуют полосы высокой интенсивности характерные для  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  колебаниям  $\text{NO}_2$  1535  $\text{cm}^{-1}$  и 1346  $\text{cm}^{-1}$  [10, 11, 12].

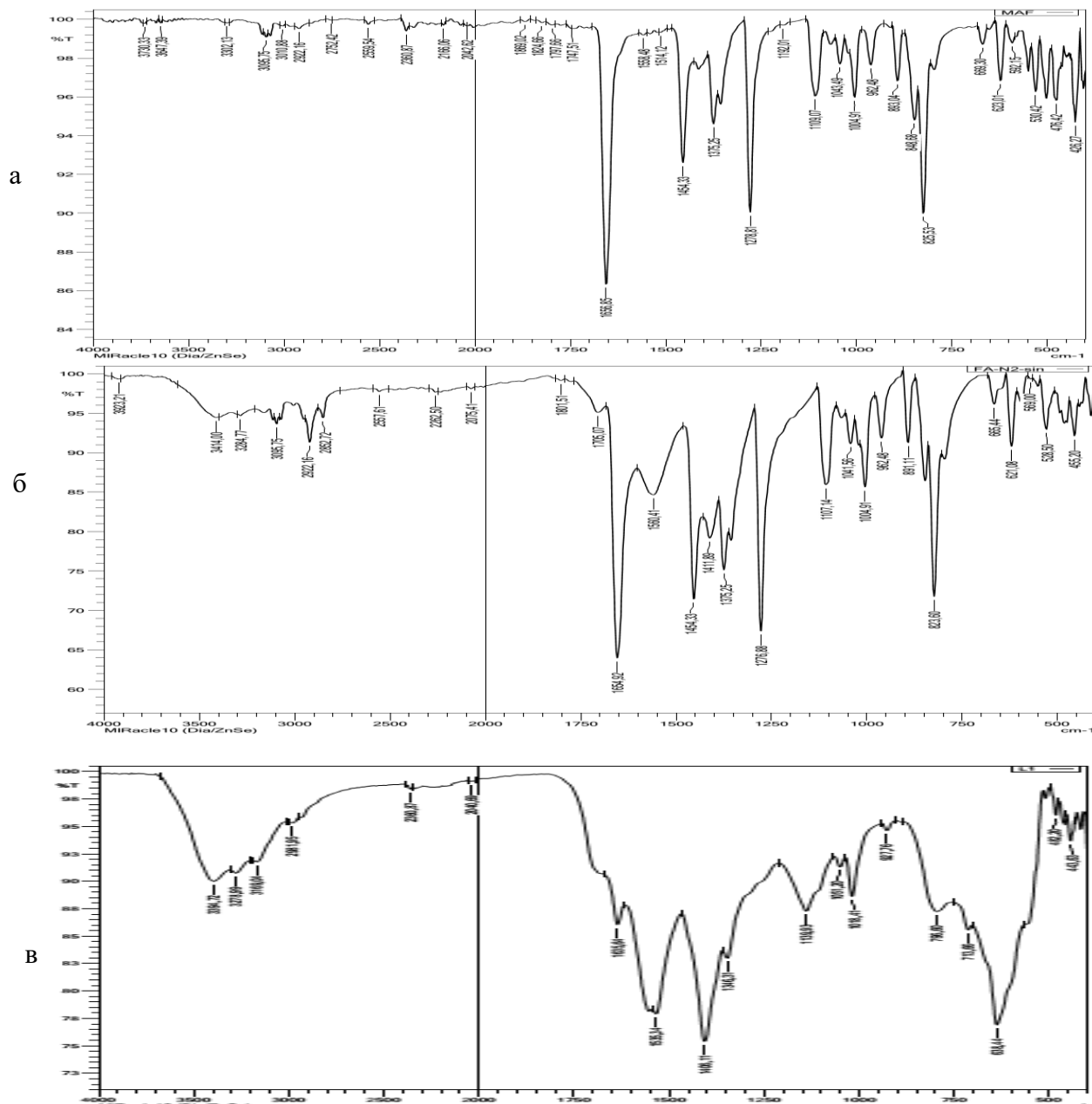


Рисунок 1. ИК спектры моноацетилферроцена: (а) – ферроценолацетона; (б) - лиганда  $\text{H}_2\text{L}^3$  (в)

ИК спектра  $\text{H}_2\text{L}^6$  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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ). ИК спектры ведущих характеристических полос в пределах 480-505  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие вращению циклопентадиенильных колец.



Анализ ИК спектр комплекса  $\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$  показал, что в спектре имеются полосы при  $416\text{ см}^{-1}$ ,  $447\text{ см}^{-1}$ ,  $675\text{ см}^{-1}$ ,  $715\text{ см}^{-1}$ ,  $766\text{ см}^{-1}$ ,  $821\text{ см}^{-1}$ ,  $1103\text{ см}^{-1}$ ,  $1259\text{ см}^{-1}$ ,  $1346\text{ см}^{-1}$ ,  $1527\text{ см}^{-1}$ ,  $1589\text{ см}^{-1}$ ,  $1614\text{ см}^{-1}$ ,  $1687\text{ см}^{-1}$ ,  $3089\text{ см}^{-1}$ ,  $3420\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в ИК спектре комплекса  $\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$  (рис. 2) колебательная частота ( $\nu_{\text{C=N}}$   $1614\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с спектром

свободного лиганда ( $\nu_{\text{C=N}}$   $1635\text{ см}^{-1}$ ) смещена в область низких частот на  $21\text{ см}^{-1}$ , в то же время значение частоты связи  $\text{C=N}$  повышается на  $5\text{-}10\text{ см}^{-1}$ . Это позволяет утверждать о координации лиганда к металлу через амидного и  $\beta$ -дикетонного атомов кислорода и азометинового атома азота.

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах комплексов меди(II), никеля(II) и цинка(II)

Соединение	$\text{NH}_2$	$\text{C-H}$	$\text{C=N}$	$\text{N=C-C=N}$	$\text{N=C-O-}$	$\text{N-N}$	$\text{NO}_2$	Fe-Cp
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	3384	2935	1630	1586	1550	1086	-	480-500
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	3240	3035	1610	1595	1552	1092	1535/1340	481/503
$\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$	3396	3050	1625	1600	1555	1045	1535/1340	482/504
$\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$	3420	3089	1614	1589	1527	1103	1535/1346	483/500
$\text{CuL}^2\cdot\text{NH}_3$	3423	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500
$\text{ZnL}^1\cdot\text{NH}_3$	3440	3020	1615	1597	1548	1075	-	466/500
$\text{ZnL}^2\cdot\text{NH}_3$	3410	2930	1650	1600	1540	1070	-	465/502
$\text{ZnL}^4\cdot\text{NH}_3$	3395	3035	1620	1592	1542	1088	1535/1340	465/503
$\text{ZnL}^5\cdot\text{NH}_3$	3405	3080	1610	1595	1525	1100	-	468/503

Идентичность ИК спектров соединений меди(II) и никеля(II) с одноименными лигандами свидетельствуют об аналогичном строении этих комплексов. По результатам элементного анализа комплексным соединениям приписана общая формула  $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$ . ИК спектры комплексных соединений отличаются от ИК спектров свободных лигандов тем, что отсутствуют полосы поглощения в области  $1660\text{-}1700$  и  $3400\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о депротонировании лигандов при комплексообразовании.

Сопоставляя ИК спектры  $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^7$  и их комплексы с ацетатами металлов, можно сказать, что положение валентных колебаний связи Fe-остается неизменным, располагаясь, в области  $465\text{-}505\text{ см}^{-1}$ . Полосы, появившиеся в ИК спектрах комплексов при  $3380\text{-}3420\text{ см}^{-1}$ , отнесены к  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  координированной

молекулы аммиака. Отсюда можно сделать вывод, дважды депротонированный остаток лиганда координирован атомом металла через два атома кислорода и атомом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате  $\text{trans-N}_2\text{O}_2$ -координационного узла занимает молекула аммиака. Практически плоские пяти- и шестичленные сопряженные металлоциклы почти копланарны между собой.

Исходя из результатов элементного анализа, ИК спектроскопии и литературных данных, можно предположить, что в комплексах лиганд бидентатно координирован к ионам меди(II), цинка(II) и никеля(II). Ацетат-анион исходных солей выступает в этанольном растворе как депротонирующий агент и комплексам приписано плоско-квадратное строение III.

### Список литературы:

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. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез  $\beta$ -дикарбонильных производных ферроцена // “Наука и инновации в современных условиях Узбекистана” Республиканская научно-практическая конференция. Нукус-2020, 20 май. – С. 114-115.
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., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот // *Журнал Бухарского инженерно-технологического института “Развитие науки и техники” Узбекистан*, – 2020. – №6. – С. 7-12.
6. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // *SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF»*. - 2021. - №45. - С. 473-478.

7. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. Получение *мета*-нитробензоил-гидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе // журн. Химическая технология. Управление и менеджмент. - 2021. - №4 (100). - С. 5-12.
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. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию. –2013. – 264 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М: МГУ. – 2012. – 54 с.
11. Mohammadi N., A. Ganesan C.T. Chantler, F. Wang Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy // J. Organometal. Chem. – 2012. – № 713. – P. 51–59.
12. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М: Мир,1971. – 318 с.