

FERROTSENOYLATSETON GIDRAZON HOSILALARI VA ULAR ASOSIDA KOMPLEKS BIRIKMALAR SINTEZI VA YaMR SPEKTROSKOPIK TADQIQOTI

^{1,2}Sulaymonova Zilola Abduraxmanovna, ³Mirzayeva Gulrux Axtamovna,

⁴Navruzova Mashhura Baxtiyor qizi, ⁵Atoeva Aziza Otabekovna

¹Buxoro davlat universiteti Organik va fizkolloid kimyo
kafedrası dotsenti, k.f.f.d. (PhD)

²Buxoro davlat tibbiyot instituti Biokimyo kafedrası dotsenti

³Buxoro muhandislik-texnologiya instituti kimyo
kafedrası assistenti

⁴Buxoro davlat universiteti kimyo ta'lim yo'nalishi magistranti

⁵Buxoro davlat tibbiyot instituti talabasi

e-mail: sulaymonovaza@mail.ru (99-150-34-46)

Annotatsiya: Karbon kislota gidrazidlari bilan ferrocenoylaceton o'zaro ta'siri natijasida monokarbon kislota gidrazonlari (H_2L) sintez qilindi. Ular asosida oraliq metall bilan komplekslari olindi. Sintezlangan birikmalar spektroskopik usullar bilan o'rganildi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, H_2L eritmada tautomer aralashma shaklida mavjud bo'ladi: gidrazon, engidrazin va siklik 5-gidroksipirazolin shakllari. Spektroskopik tadqiqotlar natijalariga ko'ra, komplekslar yassi-kvadrat tuzilishga ega bo'lib, ularda ikki marta deprotonlangan ligand qoldig'i ikkita kislorod atomi va gidrazon fragmentining azot atomi orqali metall atomi tomonidan tridentat koordinatsiyalaladi. Trans- N_2O_2 koordinatsion tekis kvadrat qurshovning to'rtinchi o'rinni ammiak molekulasiga egallaydi.

Tayanch so'zlar: gidrazid, ferrotsenoylaseton, tautomeriya, gidrazon, engidrazin, YaMR spektroskopiya

СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ

^{1,2}Сулаймонова Зилола Абдурахмановна, ³Мирзаева Гулрух Ахтамовна,

⁴Наврузова Машхура Бахтиёр кизи, ⁵Атоева Азиза Отабековна

¹Бухарский государственный университет, доцент

²Бухарский государственный медицинский институт, доцент

³Бухарский инженерно-технологический институт, ассистент

⁴Магистрант Бухарского государственного университета по специальности химия

⁵Студент Бухарского государственного медицинского института

e-mail: sulaymonovaza@mail.ru (99-150-34-46)

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.

Ключевые слова: гидразид, ферроценоилацетон, таутомерия, гидразон, энгидразин, ЯМР спектроскопия

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

¹Sulaymonova Zilola Abduraxmanovna, ³Mirzayeva Gulrux Axtamovna,

⁴Navruzova Mashhura Baxtiyor qizi, ⁵Atoyeva Aziza Otabekovna

¹Bukhara State University Associate Professor of the Department of Organic and Physical-Colloid Chemistry, (PhD)

²Bukhara State Medical Institute, Associate Professor

³Bukhara Engineering and Technology Institute, assistant

⁴Master student of Bukhara State University with a degree in chemistry

⁵Student of Bukhara State Medical Institute

e-mail: sulaymonovaza@mail.ru

Annotation. 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

Keywords: hydrazide, ferrocenoylacetone, tautomerism, hydrazone, enhydrazine, NMR spectroscopy

KIRISH

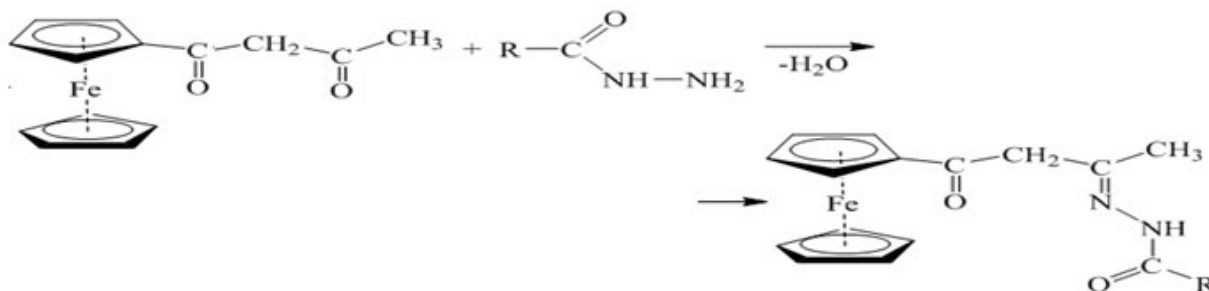
Ferrosen kimyoviy va termik barqarorligi, shuningdek, turli xil organik reaksiyalarda bevosita foydalanish imkoniyati mavjudligi jihatidan noyob birikma hisoblanadi. Bu uning “sendvich” tuzilishi bilan bog'liq. Ferrosen saqlovchi ko'plab birikmalar fan uchun yangi materiallar [1] sifatida koordinatsion kimyoda [2] keng o'rganilmoqda. Hozirgi vaqtda ferrosen hosilalarining biologik faolligini o'rganish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda [3]. Ferrosen gidrazon hosilalarining biologik faolligi yuqori bo'lib, bu esa ularning xelatlanish qobiliyati bilan bog'liqdir.

TADQIQODLAR METODOLOGIYASI

Ferrosen fragmentini saqlovchi tridentat xelatlovchi ligandlar qatorini kengaytirish uchun biz yangi ligandlarni HL^1 - HL^6 sintez qildik.

1-Ferrosenilbutandion-1,3 va atsetilgidrazid, benzoilgidrazid, *para*- hamda *meta*-nitrobenzoilgidrazidlar, 5-bromsalitsil va fenilsirka kislota gidrazidlarining ekvimolyar kattalikdagi spirt eritmalarining o'zaro ta'siri natijasida yangi ligandlar sintez qilindi [4-7].

H_2L^1 - H_2L^6 ligandlari quyidagi reaksiya sxemasiga muvofiq sintezlandi:



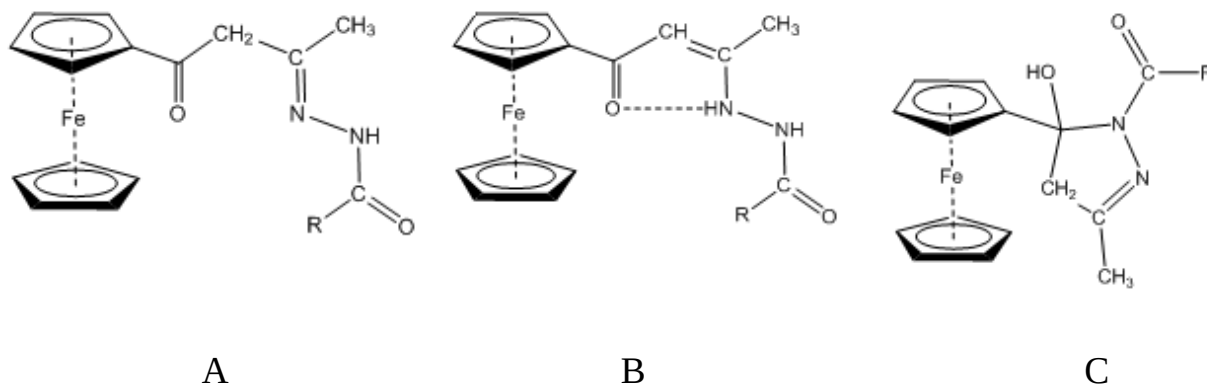
I

$R=CH_3$ (H_2L^1), C_6H_5 (H_2L^2), $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ (H_2L^3), $n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ (H_2L^4), $2\text{-OH-5-Br-C}_6\text{H}_3$ (H_2L^5), $C_6H_5CH_2$ (H_2L^6).

TAHLILLAR VA NATIJALAR

Birikma I da gidrazon fragmentining mavjudligi tautomeriya uchun keng imkoniyatlarni ochib beradi. Bunday tuzilishli moddalar kamida uch xil tautomer

shakllarda mavjud bo'la olishi mumkin: gidrazon (A), engidrazin (B) va siklik pirazolin (C) shakllarda. Bundan tashqari, ular uchun konfiguratsion izomerlar mavjud bo'lishini ham nazarda olish lozim [8-11].



Olingan ligandlarning tarkibi va tuzilishi element tahlil va spektroskopik usullar bilan o'rganildi. Sintez qilingan ligandlarni eritmada o'rganish maqsadida $\text{D}_6\text{MCO} + \text{CCl}_4$ dagi eritmasida YaMR ^1H spektrlari olindi (1-jadval). Masalan, H_2L^2 birikmasining toza tayyorlangan $\text{D}_6\text{MCO} + \text{CCl}_4$ eritmasida olingan YaMR ^1H spektri tahlil qilinganda, moddaning gidrazon tuzilishiga mos keladigan signallar to'plami kuzatildi.

Bunda erituvchi sifatida $\text{D}_6\text{MCO} + \text{CCl}_4$ ishlatilganda boshqa erituvchilarga nisbatan gidrazonning ulushi ortadi. H_2L^2 ligandning YaMR ^1H spektrida δ 2.67, 4.602 va 11.45 m.h. da metil, metilen va N-H protonlariga tegishli bir qator singlet signallar kuzatildi. Oxirgi signalning kuchsiz maydondagi holati ligandning B konfiguratsiyda ekanligini ko'rsatadi, bu erda N-H va karbonil guruhlar o'rtasida xelat vodorod bog'i bo'lishi mumkin.

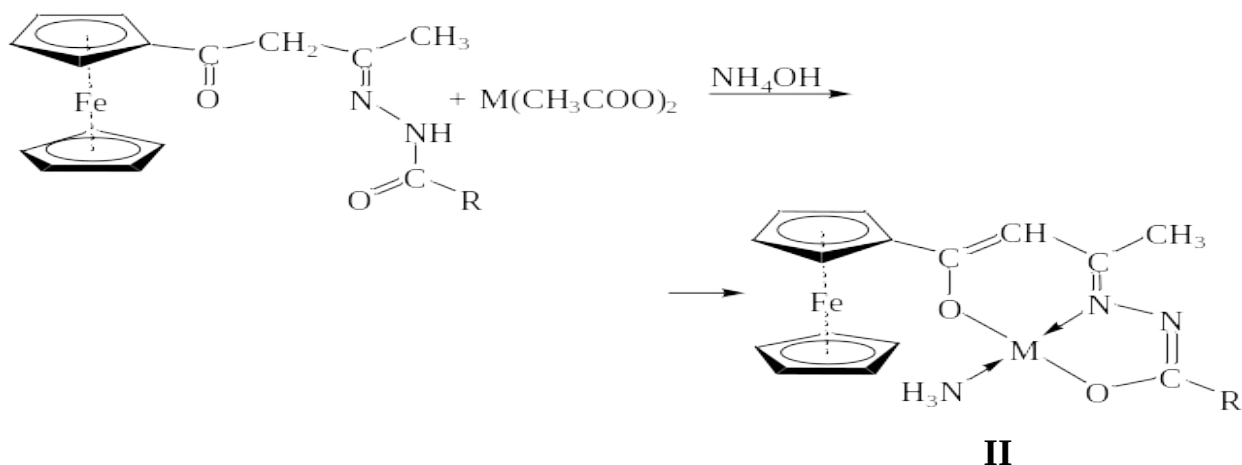
Signallarning holati va ularning intensivligi gidrazon (A) tuzilishiga mos keladi. Siklopentadienil halqalari protonlarining signallari δ 4.23, 4.27 va 4.87 m.h. da qayd qilindi. Spektrda δ 7.10, 7.76 va 8.05 m.h. dagi signallar to'plami aromatik halqaning protonlariga tegishlidir. Ligand H_2L^2 da gidrazon – 5-gidroksipirazolin muvozanatda bo'ladi. Ligandning YaMR ^{13}C spektrida 5-gidroksipirazolin holatidagi C atomining signali δ 94.90 m.h. da singlet signallar ko'rinishida qayd etildi.

$H_2L^1-H_2L^6$ ligandlarning $DMCO-d_6+CCl_4$ eritmasidagi

YaMR 1H spektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	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 tipidagi ligandlarning absolyut etanoldagi eritmaları va metall atsetatlari $M(CH_3COO)_2$ ning suv-ammiakli eritmaları ekvimolyar nisbatda aralashtirib qizdirish orqali $ML \cdot NH_3$ tarkibli kompleks birikmalar olindi. Element tahlil va spektral tadqiqotlar tahlil natijalari bizga ushbu komplekslar uchun quyidagi mononukulyar tuzilish **II** ni taklif qilish imkonini berdi:

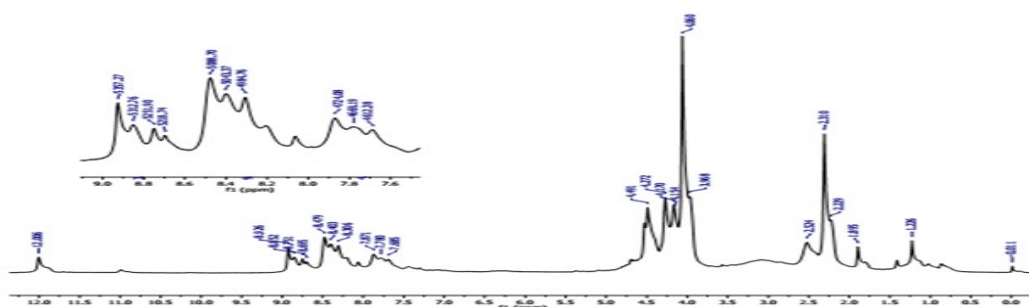


$M=Cu(II), Ni(II)$ и $Zn(II)$

$R=CH_3$ ($ML^1 \cdot NH_3$), C_6H_5 ($ML^2 \cdot NH_3$), $m-NO_2-C_6H_4$ ($ML^3 \cdot NH_3$), $o-NO_2-C_6H_4$ ($ML^4 \cdot NH_3$), $2-OH-5-Br-C_6H_3$ ($ML^5 \cdot NH_3$), $C_6H_5CH_2$ ($ML^6 \cdot NH_3$).

$H_2L^1-H_2L^6$ ligandlari asosida sintez qilingan nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalarining xloroform, DMSO va DMFA kabi erituvchilarda yaxshi eruvchanligi va diamagnit xossalari ularni va YaMR 1H spektroskopiyasi yordamida o'rganish imkonini berdi. YaMR 1H spektrlarining tahlili va ularning diamagnetizmi eritmadagi sintez qilingan komplekslarning yassi-kvadrat tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

Shuni ta'kidlash lozimki, sintez qilingan komplekslarning YaMR 1H spektrlari mos ravishda dastlabki ligandlarning spektrlaridan katta farq qiladi. Misol tariqasida $ZnL^3 \cdot NH_3$ kompleksining YaMR 1H spektrini ko'rib chiqamiz (1-rasm). δ 2,31 m.h. kuchli maydondagi yagona singlet signal CH_3 -guruhining uchta protoniga tegishlidir. Ligandning almashinmagan siklopentadienil (5H) halqasi protonlarining (5H) signallari δ 4,07-4,41 m.h. da multiplet signallar ko'rinishida qayd etildi.

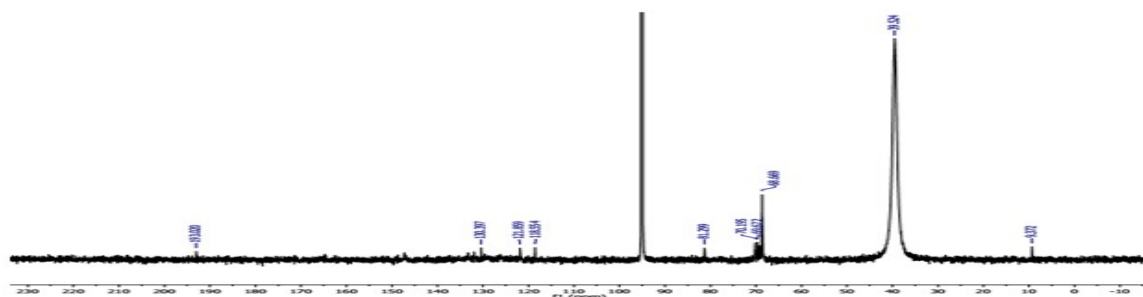


1-Rasm. $ZnL^3 \cdot NH_3$ kompleksining $DMCO-d_6 + CCl_4$ eritmasida YaMR 1H spektri.

Almashingan siklopentadienil halqasi protonlarining signallari kuchsiz maydon tomon siljigan. 4,49 (2H, *o*- C_5H_4) va 4,27 (2H, *m*- C_5H_4) m.h. da kimyoviy siljishlar kuzatilgan. Kuchsiz maydonda 7.68, 7.78 va 7.87 m.h. da umumiy intensivligi to'rt protonga tegishli multiplet signallar fenil halqasining *m*-nitrobenzidrazid fragmentiga tegishlidir. $ZnL^3 \cdot NH_3$ kompleksida kuchli elektronoaktseptor NO_2 -guruhining kiritilishi, kutilganidek, spektrdagi proton signallarining kuchsiz maydon tomon siljishiga olib keladi. YaMR 1H spektrda koordinatsiyalangan ammiak molekulasini protonlariga tegishli kengaygan intensivligi past signallar esa δ 12 m.h. da qayd etildi.

YaMR 1H spektrlarning tahlil natijalari **II** tuzilishga ega olingan kompleks birikmalar yassi-kvadrat tuzilishga ega degan xulosaga kelishga imkon beradi.

YaMR ^{13}C spektrlarning tahlili ham yuqoridagi fikrimizni tasdiqlaydi (2-rasm). $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ kompleksning YaMR ^{13}C spektrida δ 39,524; 68,669; 69,672; 70,195; 81,299; 96,48; 118,554; 121,859; 130,397; 193,020 m.h. da signallar qayd etilgan.



2-Rasm. $\text{ZnL}^3\cdot\text{NH}_3$ kompleksining $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ eritmasida YaMR ^{13}C spektri.

Benzol halqasida Br-, OH- kabi o`rinbosarlarni saqlovchi aroilgidrazid fragmenti protonlarining signallari  $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$  kompleksining YaMR  $^1\text{H}$  spektrida, adabiyotda ma'lum bo'lgan ma'lumotlardan farqli o'laroq, biroz boshqacha namoyon bo`ladi. Nikel(II) komplekslarining $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ dagi eritmalarida olingan YaMR ^1H spektrlarining parametrlari 2-jadvalda keltirilgan. $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$ kompleksidagi terminal guruhlar protonlarining signallari $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ kompleksidagi proton signallari bilan solishtirganda, kuchli maydon tomon siljigan, bu esa benzol halqasiga elektronodonor guruhlarini kiritilishi bilan izohlanadi.

Umumiy intensivligi 5 ta protonga tegishli δ 7,22 va 7,64 m.h. da qayd etilgan multipler signallar fenil halqasi gidrazid qoldig'i protonlariga tegishlidir. Olingan nikel(II) kompleks birikmalari turli erituvchilar eritmalarida diamagnet xossani namoyon qiladi. YaMR ^1H spektr tahlillari va diamagnetizmni o'rganish natijalari **II** tuzilishga ega nikel(II) kompleks birikmalari tekis-kvadrat tuzilishga ega degan xulosaga kelishga imkon beradi.

Namuna sifatida $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmasining YaMR ^1H spektrini ko'rib chiqamiz. $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmasining $\text{DMSO-d}_6+\text{CCl}_4$ eritmasidagi YaMR ^1H spektrida markazlari δ 7.31, 8.064 va 8.068 m.h. da aromatik yadro protonlariga tegishli multipler signallar kuzatildi. Signallarning ko'rinishi ularning bir-birini qoplashi tufayli biroz murakkab bo`ladi. Koordinatsiyalangan ammiak

molekulasi protonlarining signallari δ 10,2 m.h. da qayd etilgan va biroz pastroq integral intensivlikka ega.

Bizning fikrimizcha, bu ammiak molekulasi kuchli elektronodonor erituvchi molekulasi bilan qisman almashtirilishi bilan izohlanadi. $\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$ kompleksining YaMR ^1H spektri $\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ spektridan biroz farq qiladi. Molekula vinil qismi protonlaridan kelgan signallar δ 5.52 m.h. da qayd qilingan. Aromatik o`rinbosar protonlarning signallari molekulaning benzol halqasida bromning mavjudligi sababli murakkabroq ko'rinishga ega bo'lib, δ 7,87; 8,41; 8,75; 8,85 m.h.da signal beradi.

Koordinasiyalangan ammiak molekulasi protonlari δ 10 m.h. da intensivligi past signal bergan. Vinil protonlari signallarining bir oz kuchli maydon tomon siljishi nikel(II) d-elektronlari va besh- hamda olti-a'zoli metallosikllar konyugasiyalangan tizimining π -orbitallari o'rtasida d- π -tipidagi dativ bog'lanishlarning paydo bo'lishi bilan izohlash mumkin.

2-Jadval.

II tuzilishli nikel(II) komplekslarining $\Delta\text{MCO-d}_6+\text{CCl}_4$ eritmasida ^1H YaMR spektr parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	-CH=	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	C_6H_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

XULOSALAR

Shunday qilib, YaMR ^1H va ^{13}C spektroskopik tadqiqotlari natijasida erituvchi sifatida $\text{DMSO-d}_6+\text{CCl}_4$ qo'llanilganda ligandlar asosan gidrazon shaklda mavjud bo'lishi aniqlandi. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ikki marta

deprotonlangan ligand qoldig'i besh va olti a'zoli metallotsikllarni hosil qilish uchun yassi-kvadrat shaklida tridentat koordinasiyalanadi. Nikel(II) va rux(II) komplekslari uchun benzgidrazid fragmentining aromatik halqasidagi o'rinbosarlar tabiatining komplekslar elektron tuzilishiga ta'siri YaMR ^1H va ^{13}C spektroskopiyasi bilan aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

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. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. Получение *мета*-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе // Химическая технология. Контроль и управление. - 2021. - №4(100). - С. 5-11.
6. 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>
7. 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.

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

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. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию. –2013. – 264 с.

11. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Синтез комплексов переходных металлов на основе моноацетилферроцена // 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. 56.