

FERROSENILATSETON ASOSIDA LIGANDLAR SINTEZI VA OPTIK XOSSALARI

¹Sulaymonova Zilola Abduraxmanovna, ²Umarov B.B., ³Navruzova Mashhura Baxtiyor qizi

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

²Buxoro davlat universiteti Organik va fizkolloid kimyo
kafedrası professori, k.f.d., professor

³Buxoro davlat universiteti kimyo ta'lim yo'nalishi magistranti
e-mail: sulaymonovaza@mail.ru (99-150-34-46)

Annotatsiya: Klyayzen kondensasiyasi orqali β -diketon – 1-ferrosenilbutandion-1,3 (ferrosenilatseton) olindi. Monokarbon kislota gidrazidlari va ferrosenilasetonning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida ligandlar – gidrazonlar (H_2L) sintez qilindi. Ishda sintez qilingan barcha birikmalarning optik xossalari o'rganildi; yutilish spektrlari ma'lumotlari asosida optik ta'qiqlangan sohaning qiymatlari aniqlandi; barcha sintez qilingan birikmalar d- π tipidagi xromoforlar bo'lib, ta'qiqlangan soha kengligi 1,39-2,26 eV ekanligi, ya'ni tor sohada yarimo'tkazgich xossaga ega ekanligi aniqlandi.

Tayanch so'zlar: monoasetilferrotsen, gidrazon, Klyayzenning murakkab efir kondensasiyasi, elektron spektrlar, xromoforlar, ta'qiqlangan soha

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНИЛАЦЕТОНА

¹Сулаймонова Зилола Абдурахмановна, ²Наврузова Машхура Бахтиёр кизи

¹Бухарский государственный университет, доцент

²магистрант Бухарского государственного университета по специальности химия

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

Аннотация. Нами конденсацией Кляйзена получен β -дикетон–1-ферроценилбутандион-1,3. Синтезированы лиганды - гидразоны монокарбоновых кислот 1-ферроценилбутандиона-1,3 (H_2L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценоилацетоном. Исследованы оптические свойства всех синтезированных в работе соединений; на основе данных спектров поглощения определены значения оптической ширины запрещённой зоны; показано, что все синтезированные соединения являются хромофорами типа d- π и обладают шириной запрещённой зоны 1,39-2,26 эВ, то есть относятся к узкозонным полупроводникам.

Ключевые слова: моноацетилферроцен, гидразон, сложноэфирная конденсация Кляйзена, электронные спектры, хромофоры, запрещенная зона

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF LIGANDS

BASED ON FERROSENILATSETON

¹Sulaymonova Zilola Abduraxmanovna, ²Navruzova Mashhura Baxtiyor qizi

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

²Master student of Bukhara State University with a degree in chemistry

e-mail: sulaymonovaza@mail.ru

Annotation. We obtained β -diketone – 1-ferrocenylbutanedione-1,3 by Claisen condensation. Ligands – hydrazones of monocarboxylic acids 1-ferrocenylbutanedione-1,3 (H_2L) were synthesized by the interaction of carboxylic acid hydrazides with ferrocenoylacetone. The optical properties of all compounds synthesized in the work have been studied; based on the absorption spectra data, the values of the optical band gap were determined; it was shown that all the synthesized compounds are d- π type chromophores and have a band gap of 1,39-2,26 eV, i.e. they belong to narrow-gap semiconductors.

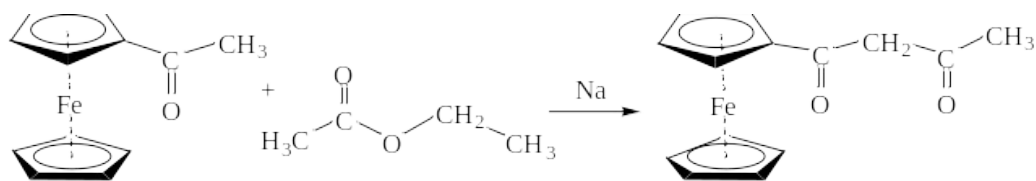
Keywords: monoacetylferrocene, hydrazone, Claisen ester condensation, electronic spectra, chromophores, band gap

KIRISH

Ferrotsen kimyosi butun dunyoda jadal rivojlanishda davom etmoqda. Ferrotsen hosilalarining qo'llanilishi sohalarining kengligi ularning xossalari bilan bog'liq. Bugungi kunda ferrotsen hosilalari asosida xemo- va biosensorlar, redoks-faol DNK markerlar, redoks-nishonlar, "aqlii oynalar", "aqlii soatlar", magnit va operativ xotiraning konstruksion materiallari, suyuq-kristall xossaga ega materiallar, turniketlar, molekulyar magniteklar, quyosh batareyalari ishlab chiqarish katta ahamiyat kasb etmoqda. Tibbiyotda: saratonga, mikroblarga va anemiyaga qarshi vositalar, elektrokimyoviy glyukometrlar, suyuq-kristalli indikatorlar va boshqa maqsadlarda qo'llanilmoqda. Hozirgi vaqtda ferrotsen saqllovchi kompleks birikmalar asosida fotonika va chiziqli bo'lmagan optikada ishlatiladigan materiallar, rotorlar, mokilar, tormozlar va boshqalar ishlab chiqarilmoqda [1, 2, 3].

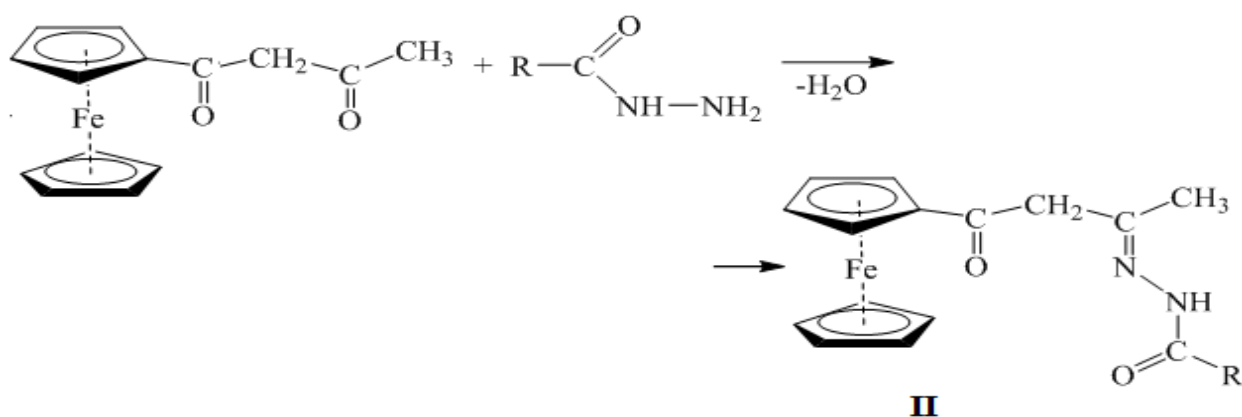
TADQIQODLAR METODOLOGIYASI

Sintezning dastlabki bosqichida monoasetilferrotsenning etilasetat bilan kondensatsiyalanish reaksiyasi orqali 1-Ferrosenilbutandion-1,3 (I) quyidagi reaksiya sxemasiga muvofiq sintezlandi [4-5]:



1-Ferrotsenilbutandion-1,3 va atsetilgidrazid, benzoilgidrazid, *meta*- va *para*-nitrobenzoilgidrazidlari, 5-bromosalitsil va fenilsirka kislota gidrazidlari, tiosemikarbazidning ekvimolyar miqdordagi spirtli eritmalarining o'zaro ta'siri natijasida mos ravishda yangi ligandlar H_2L^1 - H_2L^7 sintez qilindi [6-9].

Ligandlar sintezi quyidagi reaksiya sxemasi bo'yicha amalga oshirildi:



$X=O$: $R=CH_3$ (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). $X=S$, $R=NH_2$, (H_2L^7).

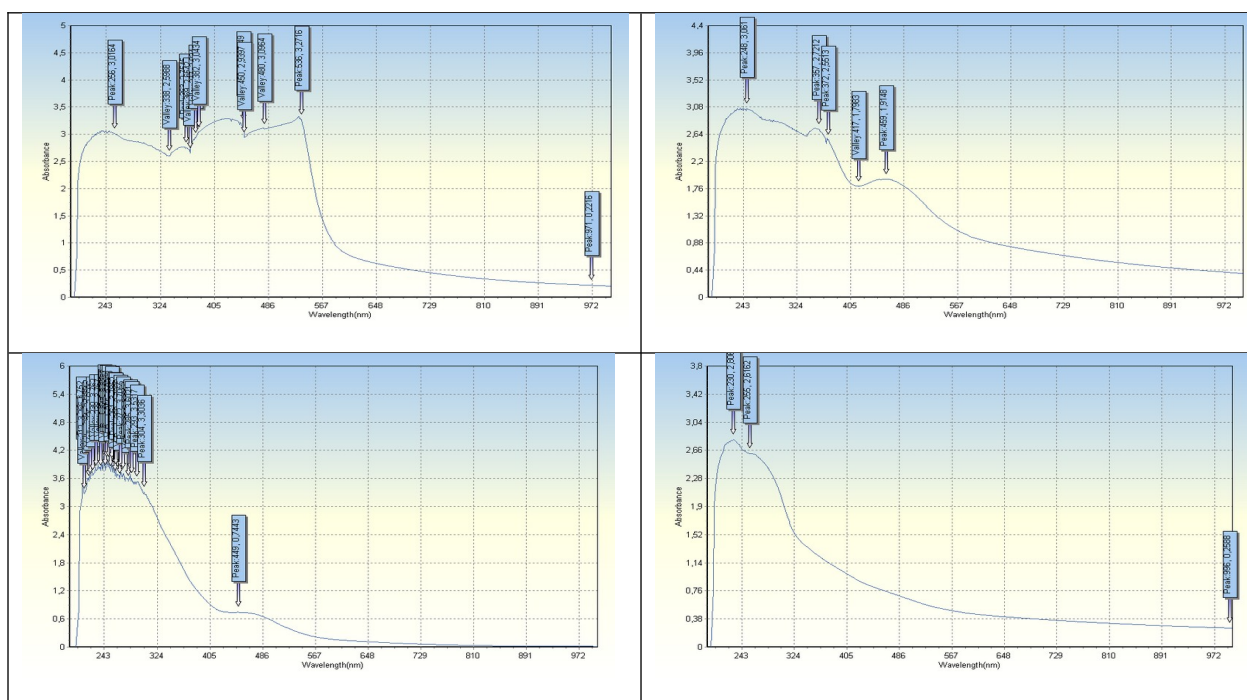
TAHLILLAR VA NATIJALAR

Ishda sintezlangan barcha birikmalarning optik xususiyatlarini o'rganish maqsadida biz olingan ligandlarning etanolda elektron yutilish spektrlarini oldik. Elektron yutilish spektrlari asosida yutilish maksimumlari ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) va yutilishning boshlang'ich qiymati ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$) hamda molyar ekstinktsiya koeffitsiyenti aniqlandi hamda yutilishning boshlang'ich qiymati asosida ta'qiqlangan sohaning optik kenglik qiymati (E_g^{opt}) hisoblandi (1-jadval).

1-rasmda monoatsetilferrotsen, ferrotsenilaseton va ferrotsen saqlovchi H_2L^2 va H_2L^3 ligandlarining yutilish spektrlari ko'rsatilgan. Ligandlar spektrida 417-485 nm sohadagi uzun to'lqinli yutilish maksimumi zariyadning ichki molekulyar

koʻchishi va molekulaning siklopentadienil qismida sodir boʻladigan $\pi-\pi^*$ oʻtishlar bilan bogʻliq. Monoatsetilferrotsen (MAF) spektridagi 256 nm sohadagi qisqa toʻlqinli yutilish maksimumi ferrotsenilasetonda (FA) oʻzgaradi, 450 ($\epsilon=2,94$) va 536 ($\epsilon=3,21$) nm sohadagi yutilish maksimumlari esa gipoxrom effekt namoyon qiladi [417 nm ($\epsilon=1,79$) va 459 nm ($\epsilon=1,91$)]. H_2L^1 - H_2L^7 ligandlar spektrida 310-536 nm sohadagi uzun toʻlqinli yutilish maksimumi yoʻqoladi [10, 11].

OH va Br kabi auksoxrom guruhlarni saqllovchi H_2L^5 ligandning yutilish spektrida kutilganidek yutilish intensivligi ortadi, $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 228$ nm ($\epsilon = 3,42$), H_2L^7 spektrida bu yutilish chizigʻi uzun tolqinli sohaga siljiydi (230 nm), yutilish intensivligi esa $\epsilon = 2,7$ gacha kamayadi [11]. Benzol yadrosiga oʻrinbosarlarning kiritilishi tufayli tegishli yutilish chiziqlarida giperxrom effekt bilan batoxrom yoki gipsoxrom siljish kuzatildi. H_2L^2 (ferrotsenilaseton benzoilgidrazoni), H_2L^3 (ferrotsenilaseton *meta*-nitrobenzoilgidrazoni) va H_2L^5 (5-bromsalitsil kislota gidrazoni) ligandlar spektrida qisqa toʻlqinli yutilish maksimumlari mos ravishda 243, 228, 329, 340 va 486 nm da namoyon boʻldi. H_2L^2 va H_2L^5 ligandlarning spektrlarida benzol chizigʻining batoxrom siljishi benzol xromoforidagi $\pi \rightarrow \pi^*$ oʻtishlar bilan bogʻliq [12, 13].



1-rasm. MAF (a), FA (b), H₂L⁶ (c) va H₂L⁷ (d) larning etanoldagi elektron yutilish spektrlari.

1-Jadval

Elektron yutilish spektrlari (erituvchi-absolut etanol, konsentratsiyasi 10⁻⁵ M)
asosida MAF, FA va ligandlarning optik tavsiflari

Birikma	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, nm	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, nm	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, eV	ϵ , l·mol ⁻¹ ·sm ⁻¹
MAΦ	256, 369, 450, 480, 536	729	1,7	3,016; 2,65; 2,94; 3,1; 3,27
ΦA	248, 357, 372, 417, 459	891	1,39	3,06; 2,72; 2,55; 1,798; 1,92
H ₂ L ¹	220, 341	650	1,91	2,88; 2,77
H ₂ L ²	230, 243, 304, 449	650	1,91	3,767; 3,92; 3,3036; 0,7443
H ₂ L ³	230, 255	730	1,7	2,808; 2,6162
H ₂ L ⁴	230, 304, 449	650	1,91	3,767; 3,3036; 0,7443
H ₂ L ⁵	243, 228, 329, 340, 486	648	1,92	3,4248; 3,3316; 2, 8582; 0,7441
H ₂ L ⁶	215, 324	646	1,91	3,31; 3,30
H ₂ L ⁷	220, 328	656	1,89	3,314 3,302
$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$				

XULOSALAR

Ishda sintez qilingan birikmalar xromoforlarning d-π tipiga taalluqli ekanligi aniqlandi. Olingan ligandlar orasida H₂L² eng yuqori yutilish maksimumiga ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 449$ nm), H₂L³ ligandda esa yutilishning boshlang'ich qiymati ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$) eng yuqoriligi ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}} = 730$), natijada mazkur ligandning ta'qiqlangan soha optik kenglik qiymati ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$) sintez qilingan ligandlar orasida eng kichik qiymatga ega ekanligi va 1,7 eV ga tengligi aniqlandi.

Elektron yutilish spektr natijalariga ko'ra, ta'qiqlangan sohaning optik kenglik qiymati 1,39-2,26 eV oralig'ida bo'lishi va ular xromoforlarning d-π tipiga taalluqli ekanligi hamda tor sohada yarimo'tkazgich xususiyatiga ega ekanligi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Kealy T.J., Pauson P.L. A New Type of Organo-Iron Compound. // Nature. -1951. - Vol. 168. - P. 1039-1940.
2. Miller S.A., Tebbboth J.A., Tremaine J.F. Dicyclopentadienyliron // J. Chem. Soc. -1952. - Vol. 632. - P. 632-635.
3. Wilkinson G., Cotton F.A. Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds // Progr. Inorg. Chem. - 1959. - Vol. 1. - P. 1-124.
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 // Бухоро муҳандислик технология институти “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнали Ўзбекистан,– 2020. – №6. – С. 7-12.
6. 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. -C. 134-137.
7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Кетков С.Ю. Электронные спектры поглощения сэндвичевых комплексов переходных металлов в паровой фазе. Дис. ... докт. хим. . - Нижний Новгород: - 2000. - 340 с.

11. Антуфьева А.Д. Синтез и исследование новых сопряженных ферроценсодержащих структур D-A-D` и D-A(D``)-D` типа. Дис. канд. хим. наук. - Пермь. - 2020. -155 с.

12. Meng H., Zheng J., Lovinger A.J., Wang B-C., Van Patten P.G., Bao Z. Oligofluorene-Thiophene Derivatives as High-Performance Semiconductors for Organic Thin Film Transistors / // Chem. Mater. - 2003. - Vol. 15. - P. 1778–1787.

13. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических веществ. - Санкт-Петербург. - 2011. - 43 с.