

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Умаров Бако Бафиевич

профессор, д.х.н.

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: umarovbako@mail.ru

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

ст. преподаватель

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: sulaymonovaza75@mail.ru

Ачылова Махбуба Камаловна

преподаватель

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: ximiya@mail.ru

SYNTHESIS OF COMPLEXES BASED ON DERIVATIVES OF FERROCENE WITH CARBOXYLIC HYDRAZIDES ACIDS

Bako B. Umarov

Professor, doctor of chemical sciences

of Bukhara state University

Uzbekistan, Bukhara

Zilola Ab. Sulaymanova

Senior Lecturer of Bukhara state University,

Uzbekistan, Bukhara

Maxbuba K. Achilova

Teacher of Bukhara state University,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Синтезирована серия новых комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами моно-, дикарбонных кислот. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

ABSTRACT

Synthesized series of new complexes based on derivatives of ferrocene with hydrazide mono-, dicarboxylic acids. Methods elemental analysis, IR and PMR spectroscopic methods established the composition and structure of the obtained complexes.

Ключевые слова: лиганд, производные ферроцена, реакция конденсации, гидразиды карбоновых кислот, комплекс.

Keywords: ligand, derivatives of ferrocene, condensation reaction, hydrazides of carboxylic acids, complex.

Неослабевающий интерес к химии комплексных соединений переходных металлов с лигандами на основе ацил- и тиоацилгидразонов моно- и дикарбонильных соединений обусловлен их исключительно важным теоретическим и практическим значением.

Ацил- и тиоацилгидразоны, бис-5 оксипиразолины моно-, α - и β -дикарбонильных соединений могут существовать в различных таутомерных формах в зависимости от природы функциональных заместителей и обладают способностью образовывать металлохелаты различного строения.

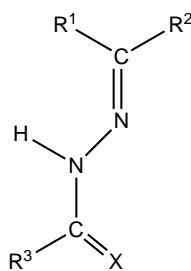
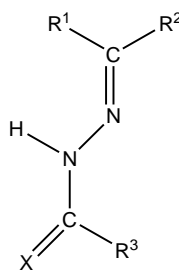
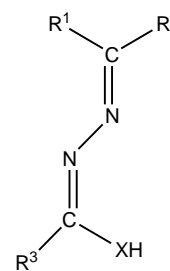
Физико-химическое исследование тонкого строения комплексов металлов с гидразонами представляют самостоятельный интерес для развития теоретических представлений координационной и неорганической химии, так как синтетические возможности этих соединений позволяют целенаправленно изменять лигандное окружение в комплексах, получая соединения с заранее заданными физико-химическими, стереохимическими, электронными и магнитными свойствами.

Практическое значение этих соединений подчеркивается особой ролью комплексов гидразонов в составе противоопухолевых, противовирусных, антибактериальных, антиканцерогенных и канцеропротекторных гентов. Необходимо отметить, что комплексы этого класса являются перспективными объектами для фиксации атмосферного азота, прямого растворения металлов в неводных растворителях, стабилизации полимеров, получения новых типов регуляторов горения и катализаторов. Возможность синтеза на основе новых лигандов наряду с

моноядерными, биядерными комплексов с парамагнитными ионами предопределяют появление новых областей использования этих соединений, проявляющих обменные взаимодействия между парамагнитными центрами металлохелатов через мостиковые звенья [1,2].

Производные ферроцена, в первую очередь, привлекают внимание из-за широкого спектра их биологической активности. Биологическая активность особенно характерна для гидразоновых производных ферроцена, что обусловлено их хелатирующей способностью [3,4].

Нами конденсацией Кляйзена моноацетилферроцена с гидразидами карбоновых кислот синтезированы новые лиганды. Установлено, что эти соединения преимущественно существуют в виде двух потенциальных конфигураций $ZE^I Z^{II}$ (А), $ZE^I E^{II}$ (Б) гидразонной формы и в процессе комплексообразования вступают в реакцию в виде α -оксиазинной формы (В).

А ($ZE^I Z^{II}$)Б ($ZE^I E^{II}$)

В

$R^1=CH_3$, $R^2=Fc$, $X=O$; $R^3=CH_3$ (HL_1), $3-NO_2-C_6H_4$ (HL_2), $C_6H_5-CH_2$ (HL_3); $R^3=NH_2$, $X=S$ (HL_4).

Таблица 1.

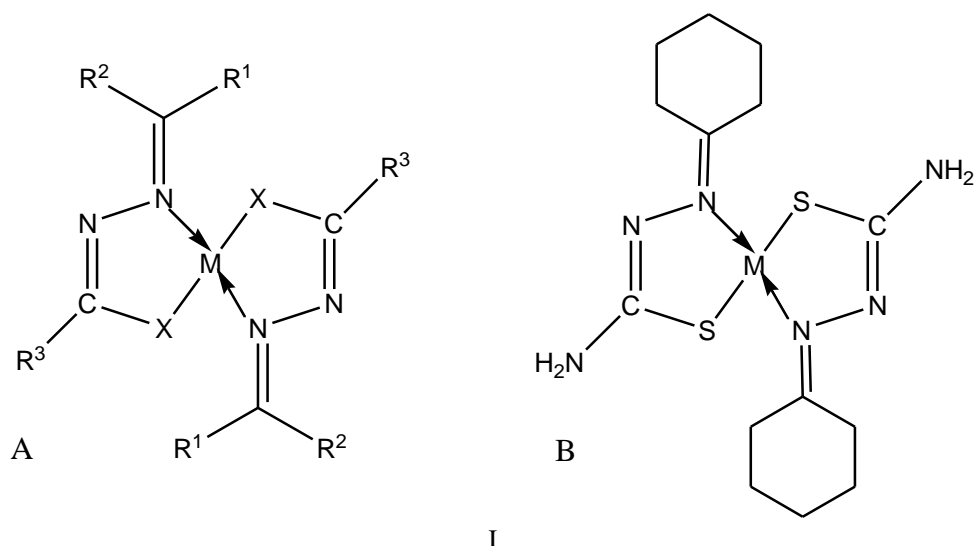
Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа лигандов

HL	Выход %	Т _{плав.} °С	Брутто-формула	Найдено/Вычислено, %			
				С	Н	Н	Fe
HL ¹	35	168-170	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OFe	59,01/59,18	5,37/5,68	10,23/9,86	19,22/19,65
HL ²	43	102-104	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ Fe	58,46/58,33	4,31/4,38	10,95/10,74	14,01/14,28
HL ³	57	155-157	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OFe	66,31/66,68	5,25/5,60	8,07/7,78	15,37/15,50
HL ⁴	49	151-153	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SFe	51,49/51,84	5,14/5,02	14,23/13,95	18,62/18,54

На основе этих лигандов синтезированы комплексные соединения переходных металлов, состав и строение которых установлены методами элементного анализа, ИК-, ПМР спектроскопии.

По данным элементного анализа и ИК спектроскопии показано наличие сходства в строении синтезированных комплексов с ранее установленными структурами аналогичных комплексов.

Взаимодействием спиртовых растворов ацетатов металлов и лигандов HL типа синтезированы комплексы состава ML₂ [5].



I

Соединения типа А: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{Fc}$, $X = \text{O}$, $R^3 = 3\text{-Ni}$ (NiL^2_2), Co (CoL^2_2), $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$, $X = \text{O}$, $M = \text{Zn}$ (ZnL^3_2), $R^3 = \text{NH}_2$, $X = \text{S}$: $M = \text{Ni}$ (NiL^4_2), Co (CoL^4_2).

Судя по результатам ИК спектров, в твердом состоянии комплексные соединения несимметричных монокарбонильных соединений имеют строение (I) типа А отсутствуют характеристичные полосы поглощения свободных лигандов около $1660\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, 3225 см^{-1} ($\gamma\text{ C=O}$, $\gamma\text{ N-H}$), а в спектре комплексов с лигандом HL^4 – при $835\text{-}850\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=S}$). Это указывает на енолизацию и депротонирование лигандов в процессе комплексообразования. Для ИК спектров комплексов характерными являются полосы поглощения при $1590\text{-}1605\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ N=C-C=N}$) и $1610\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=N}$): последняя смещена в низкочастотную область на $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$ по сравнению с полосой поглощения свободных лигандов (табл. 1, рис.1). Одиночная полоса при $1535\text{-}1540\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям системы N=C-O^- . Полоса слабой

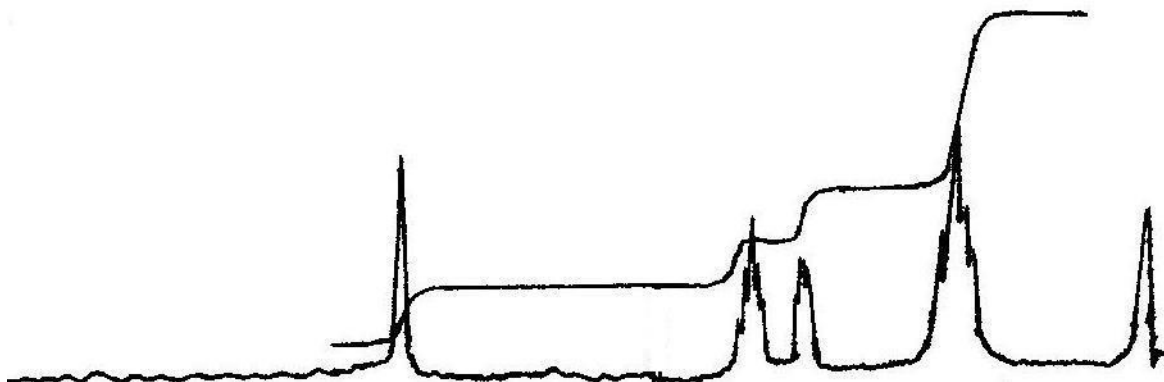
интенсивности при $1040\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах комплексов относится к $\gamma_{\text{N-H}}$, которая смещена на $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот по сравнению со спектрами лигандов. В отличие от комплексов с производными ацил- и ароилгидразонов в ИК спектре комплексов с тиосемикарбазонами зафиксированы полосы поглощения средней интенсивности в области $3420\text{-}3140\text{ см}^{-1}$, которых следует отнести к γ_{S} и γ_{AS} NH_2 -группы тиосемикарбозидного фрагмента. Выделенные комплексы никеля(II) и цинка(II) оказались диамагнитными в растворе различных растворителей. Диамагнетизм и результаты анализа ПМР спектров комплексов никеля(II) указывают на их плоско-квадратное строение.

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) строения (I)

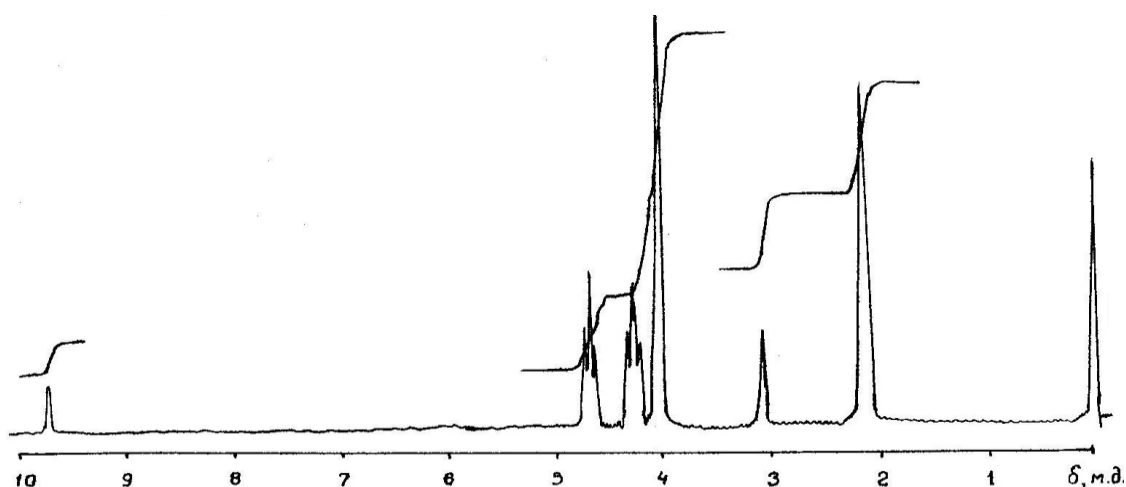
Соединение	NH_2	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O^-	N-N	NO_2	Fe-Cp
NiL^2_2	-	3020	1600	1586	1550	1086	1535/1346	470-500
CoL^2_2	-	3035	1610	1595	1555	1092	1535/1340	465/503
ZnL^3_2	-	3050	1650	1600	1555	1045	-	465/504
NiL^4_2	3420	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500
CoL^4_2	3423	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500

В ПМР спектре комплекса NiL^4_2 , (HL^4 -тиосемикарбазон ацетилферроцена) в растворе DMCO-d_6 не наблюдаются какие-либо парамагнитные уширения сигналов (табл.3, рис.2).

Рисунок 2. ПМР спектр комплекса NiL^4_2

Известно, что ферроценовый фрагмент во всех соединениях гетерометаллических комплексов являются диамагнитным. Сигналы от протонов

циклопентадиенильных колец Fc в комплексе NiL^4_2 по характеру и интенсивности не меняются по сравнению со спектром лиганда HL^4 (рис.3).

Рисунок 3. Спектр ПМР лиганда HL^4 – тиосемикарбазона ацетилферроцена в растворе $DMCO-d_6$.

Следует отметить сдвиг в область сильного поля синглетного сигнала CH_3 -группы в спектре ПМР комплекса (δ 1,65 м.д.), что, на наш взгляд, связано с образованием дативной связи d-л-типа. При хелатообразовании вследствие структурных искажений, иногда появляется парамагнетизм ферроценового фрагмента. Такое anomalous магнитное свойство

ферроцена объясняется отклонением циклопентадиенильных колец от копланарности, что обусловлено трансформацией молекулярных орбиталей ферроцена и переходом иона Fe^{2+} в высокоспиновое состояние с суммарным спином $S=2$. Однако, в случае комплексов цинка(II) с ферроценовыми производными ацилгидразонов такие парамагнитные аномалии нами не отмечены.

Таблица 3.

Параметры спектров ПМР комплексов никеля(II) и цинка(II) (LXYI) в растворе $DMCO-d_6$ (δ , м.д.)

Соединение	R	R	R
$Zn L^2_2$ ^{а)}	2,21/2,35 ^{б)}	4,10/4,18; 4,83/5,03	7,4; 7,94; 8,14; 8,43
NiL^4_2	1,65	4,11; 4,30; 4,76	6,18

Примечания: а) – Спектр ПМР снят в растворе дейтерированной трифторуксусной кислоты.

б) – Сигналы син-анти изомеров от заместителей R^1 и R^2 кетонного фрагмента тетраэдрически искаженного комплекса цинка(II).

Применение синтезированных комплексных соединений на слабозасоленных и вильтовых почвах в Бухарской области снижает степень заболевания фузариозным вильтом, ускоряет рост и развитие

хлопчатника, сокращает процесс вегетации, а также предложен в качестве препарата по повышению урожайности и качество волокна хлопка-сырца.

Список литературы:

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение – М.: Наука. – 1990. – 112с.
2. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами – Ташкент. – Фан. – 1988. – 161 с.
3. Kopf-Maier P., Kopf H. Non-platinum group metal antitumor agents. History, current status, and perspectives // Chem.Rev. - 1987. – Vol. 87. – 1137 – 1152.
4. Ornelas C. Application of ferrocene and its derivatives in cancer researchNew // J. Chem. 2011. – Vol. 35. – р. 1973 -1985.
5. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.