

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ МАЛОНОИЛГИДРАЗОНА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА**

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич

*базовый докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: abdu_sayfiddin@mail.ru*

Умаров Бако Бафоевич

*д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru*

Худоярова Эйтибор Ахадовна

*преподаватель Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xudoyarova81@gmail.com*

SYNTHESIS AND INVESTIGATION BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMISTRY OF MALONOYL HYDRAZONE SALICYLIC ALDEHYDE

Sayfiddin F. Abdurakhmonov

*Doctorant of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

Bako B. Umarov

*Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

Etibor Ak. Khudoyarova

*Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В представленной статье описан синтез N¹,N³-бис((E)-2-гидроксибензили-ден)малонилгидразида. Синтезированное соединение исследовано с применением методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, произведенных в программах Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8.

ABSTRACT

This article describes the synthesis of N¹,N³-bis((E)-2-hydroxybenzylidene)malonoyl hydrazide. The synthesized compound was studied using the methods of elemental analysis, IR spectroscopy, and quantum chemical calculations performed in the Avogadro, Gaussian, and ChemCraft 1.8 programs.

Ключевые слова: малонилгидразон, ИК спектроскопия, лиганд, квантово-химические параметры, квантово-химический расчет.

Keywords: malonoyl hydrazone, IR spectroscopy, ligand, quantum chemical parameters, quantum chemical calculation.

Введение

Гидразоны играют важную роль в неорганической, органической, аналитической химии и меди-

цине из-за их способности образовывать большое количество разнообразных стабильных соединений и комплексов при координации с различными ионами переходных металлов. Гидразоны, благодаря своему строению, потенциальной способности выполнять функции биядерных гексадентантных лигандов при комплексообразовании, а также большой биологической активности, обуславливающей противовоспалительные, антиоксидантные, противоопухолевые и противовирусные свойства, привлекают в настоящее время все большее внимание [1,2]. При этом простота синтеза таких лигандов на основе дигидразонов различных карбонильных соединений, их характерное геометрическое строение, практическая универсальность, позволяет получать на их основе многие координационные соединения с переходными металлами, которые обладают многофункциональными, а порой, уникальными свойствами [3,7].

Биядерные комплексы некоторых переходных металлов с продуктами конденсации β -дикарбонильных соединений, ароматических орто-оксикарбонильных соединений с дигидразидами дикарбоновых кислот изучены достаточно подробно, несмотря на это не ослабевает внимание ученых на эти объекты [4-10].

Взаимодействием спиртовых растворов орто-оксикальдегидов и кетонов с дигидразидами дикарбоновых кислот в молярном соотношении 2:1 были выделены новые органические соединения, проявляющие

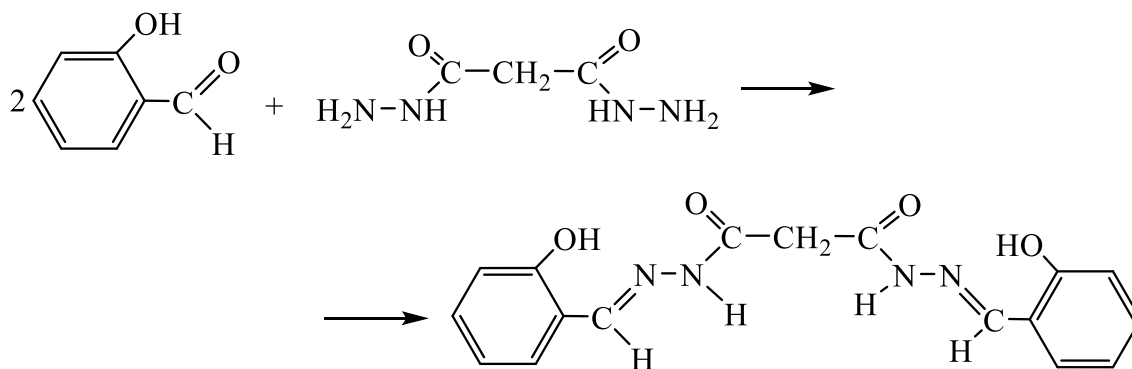
биядерные координационные центры с гексадентантными донорными атомами. В зависимости от природы растворителя и pH реакционной среды эти лиганды могут вступать в реакцию комплексообразования в дикето-, кето-енольной или бис-енольной формах [11,12].

Цель настоящего исследования заключается в синтезе малоноилгидразона салицилового альдегида (H₄L) и исследование его структурных особенностей с применением методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, произведенных в программах Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8.

Экспериментальная часть

Синтез малоноилгидразона салицилового альдегида (H₄L).

К 1,22 г (0,01 моля) свежеперегнанного салицилового альдегида в 50 мл метанола добавляли при перемешивании суспензию 0,66 г (0,005 моля) дигидрида малоновой кислоты в 100 мл метанола. После 0,5 часового нагревания с обратным холодильником, наблюдается сначала помутнение реакционной смеси, а затем во всем объеме выпадает осадок. Реакционную смесь оставили в течении 2 суток при комнатной температуре. Через 2 суток выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством метанола, диэтилового эфира и гексаном. После перекристаллизации из метанола получили 2,82 г (83 %) малоноилгидразона салицилового альдегида (H₄L) с Т. плав. 254°C.



Результаты и исследования

С целью определения способа координации полученного малоноилгидразона салицилового альдегида был изучен его ИК спектр. Отнесение полос поглощения в ИК спектре выполнено с использованием характеристических частот колебаний различных органических радикалов и функциональных групп, присущим исследуемым соединениям [4,8,13,14].

ИК спектроскопическое исследование проводили на базе института биоорганической химии Академии Наук Республики Узбекистана (ИБОХ АН РУз). Инфракрасные спектры с Фурье преобразованием (FTIR) полученных органических веществ были записаны с помощью ИК-спектрофотометра Shimadzu (модель 8300) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ в виде прессованных таблеток с KBr.

Интенсивные полосы поглощения при 1640-1700, 1590-1610 см⁻¹ в ИК спектре

малоноилгидразона салицилового альдегида соответствуют валентным колебаниям групп амид I ($\nu_{C=O}$) и амид II ($\nu_{CN} + \delta_{NH}$). Широкая полоса поглощения в области высоких частот около 3000-3450 см⁻¹ с несколькими интенсивными максимумами отнесены нами к полосам поглощения валентных колебаний связей O-H фенольного гидроксила и $\nu_{(N-H)}$ амидного фрагмента молекулы. Полоса поглощения при 1550-1567 см⁻¹ относится к колебаниям амид II + $\nu_{(C-O)}$ (фенольный). Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что лиганды в твердом состоянии главным образом находятся в линейной кето-форме с одновременным образованием ВМВС [11].

Частота поглощения C-N-связи обычно лежит в области 1400-1200 см⁻¹. В настоящем исследовании была обнаружена интенсивная полоса поглощения

C=N-связи, малоноилгидраза салицилового альдегида в области $1669\text{--}1702\text{ см}^{-1}$ в ИК-диапазоне и достаточно интенсивная полоса при 1578 см^{-1} , а также очень слабые полосы при 1427 см^{-1} и 1418 см^{-1} в спектре FT-IR.

При проведении сравнения ИК-спектров, полученных экспериментальным путем с данными теоретически рассчитанных спектров программой Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8, можно отметить, что некоторые полосы поглощений двух спектров имеют одинаково близкие значения, а другие же – сильно

отличаются друг от друга. (рис. 1, 2, 3). Полосы валентных колебаний связи C–H метиленовой группы наблюдаются в области 3031 см^{-1} и их интенсивность умножается с увеличением числа метиленовых групп в случае других аналогов.

Деформационные колебания этих групп наблюдаются в области $1456\text{--}1420\text{ см}^{-1}$. В области $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ можно идентифицировать валентные колебания связи C–H [$\nu_{\text{C-H}}$] салицилиденильного фрагмента.

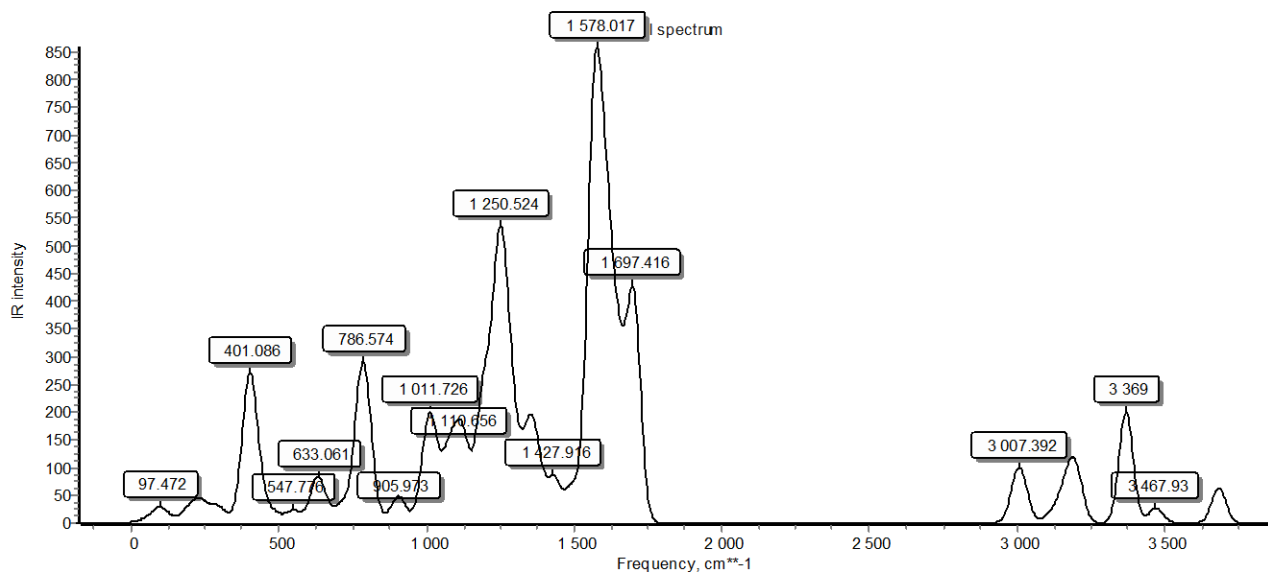


Рисунок 1. ИК-спектр органического соединения *N'1,N'3*-бис-((*E*)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидраза, рассчитанный с помощью программы ChemCraft 1.8

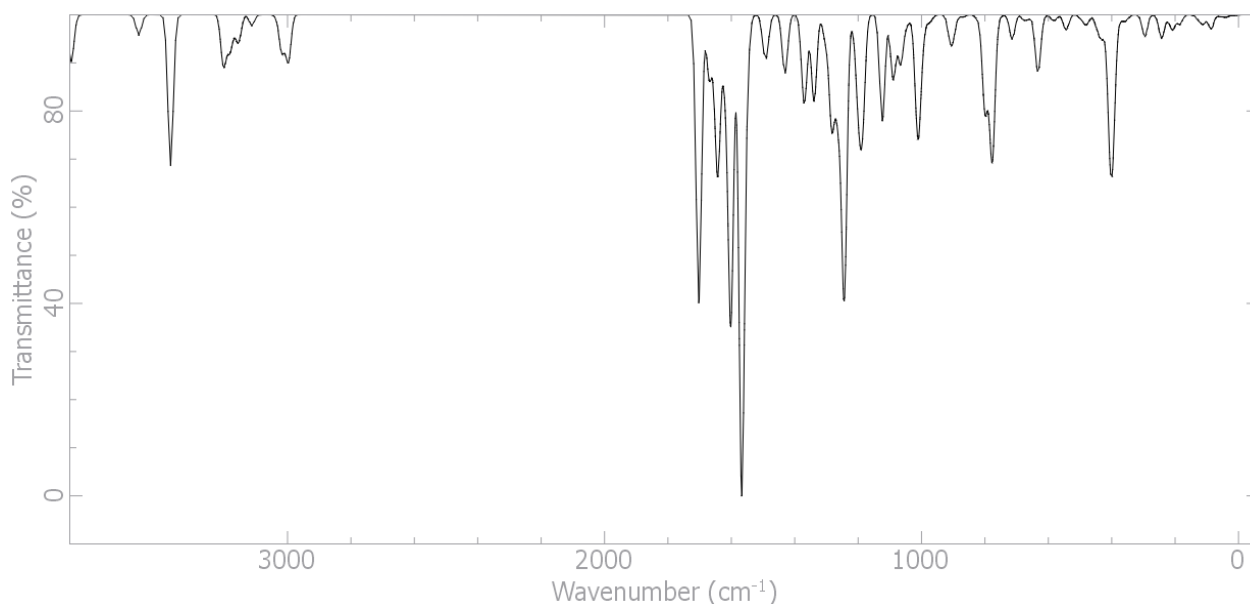


Рисунок 2. ИК-спектр органического соединения *N'1,N'3*-бис-((*E*)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидраза, рассчитанный с помощью программы AVOGADRO

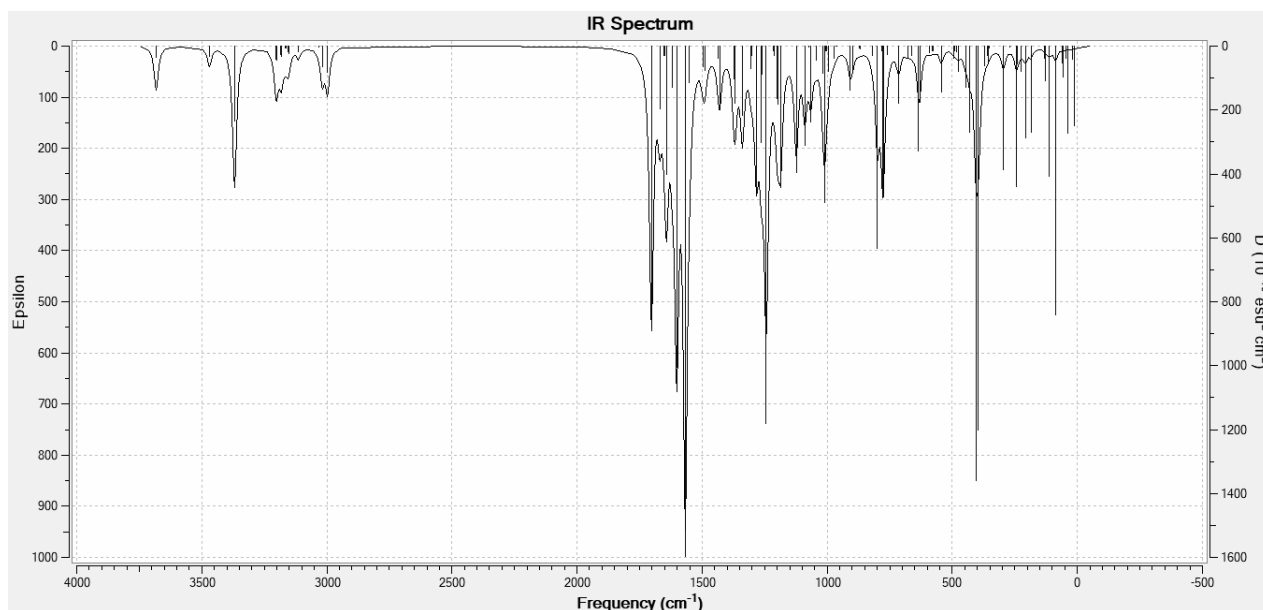


Рисунок 3. ИК-спектр органического соединения *N'*,*N'*3-бис-((*E*)-2-гидроксibenзилиден) малониолгидраза, рассчитанный с помощью программы GAUSSIAN

Однако валентные колебания достаточно сложно определить в ИК-спектре в связи с наложением полос валентных колебания связей C=O, C-O енольного фрагмента, интенсивность которых значительно сильнее.

Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612–1614 до 1618–1622 см^{-1} . Валентные колебания связи углерод–кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1578 см^{-1} . Полоса «амид-I» малониолгидраза салицилового альдегида регистрируется при 1669 см^{-1} .

Наиболее информативные полосы поглощения экспериментальных и теоретических данных малониолгидраза салицилового альдегида представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнение ИК- параметров, полученных квантово-химическим методом (программа ChemCraft 1.8, Avogadro, Gaussian) с экспериментальными данными ИК-спектроскопии

Функциональные группы	Частоты, см^{-1} (программа ChemCraft 1.8)	Интенсивность (программа ChemCraft 1.8)	Частоты, см^{-1} (программа Avogadro)	Интенсивность (программа Avogadro)	Частоты, см^{-1} (программа Gaussian)	Экспериментальные данные спектра
Фенольным C–O ⁻	405.2806	138.0852	405.28	22.015	405.28	405.23
–CH ₂ –	544.1886	19.6937	544.19	3.14	544.19	545.12
–CH ₂ –	634.5815	52.285	634.58	8.336	634.58	654.14
Ar–H	780.9311	2.7783	778.05	14.513	780.93	782.32
Ar–H ~	908.9161	31.0659	908.92	4.953	908.92	924.58
Все атомы подвергается деформационным колебаниям	1009.8771	123.701	1009.88	19.722	1009.88	1102.48
Фенольным C–O ⁻	1123.6715	111.4765	1123.67	17.773	1123.67	1234.23
CON	1243.6863	368.5167	1243.69	58.753	1243.68	1264.44
Ar–CH=	1429.7844	65.7543	1429.78	10.483	1429.78	1449.78
–NH	1567.2214	627.2343	1567.22	100.0	1567.22	1567.22
–CH ₂ –	1669.3278	82.5406	1669.33	13.159	1669.33	1669.33
C=N–NH	1702.6297	380.449	1702.63	60.655	1702.63	1724.12
Ar–H	3018.0836	47.7761	3018.08	7.617	3018.08	3126.08
N–C=O	3368.8437	199.004	3368.84	31.727	3368.84	3378.64
N–C=O	3469.224	27.109	3469.22	4.322	3469.224	3472.27
Фенольным C–O ⁻	3680.8638	29.6192	3680.86	4.722	3680.86	3674.17
Фенольным C–O ⁻	3683.0386	32.8133	3683.04	5.231	3683.04	3674.17

Заключение

Из квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что молекула N¹,N³-бис((E)-2-гидроксибензилиден) малонаилгидраза будет координироваться атомами азота и кислорода при синтезе комплексных соединений. А также образовавшиеся комплексные соединения с некоторыми 3d-металлами (Cu²⁺, Ni²⁺ и др.) в соотношении 2:1, координируясь гетероатомами N–C=O, C=N–NH и фенольным C–O[–] и завершая координационного числа металл-комплекс-образователя до четырех молекулой аммиака или пиридина.

Интерпретация экспериментальных спектров проводилась по сравнению с нормальными частотами и интенсивности ИК спектров, рассчитанных на уровне DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p). Формы теоретически предсказанных нормальных колебаний были представлены с точки зрения распределения потенциальной энергии.

Таким образом были проведены квантово-химические расчеты N¹,N³-бис((E)-2-гидроксибензилиден) малонаилгидраза.

Предлагаемый нами метод получения вещества может применяться для синтеза новых комплексных соединений с заданными свойствами. Синтезированное вещество обладает антибактериальной и противогрибковой активностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией Института общей и неорганической химии АН РУз, доктору химических наук, профессору Тохиру Азизовичу Азизову и доценту Самаркандского государственного университета, кандидату физико-математических наук Абдулле Куватову, а также сотрудникам Института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан за оказанную практическую помощь при выполнении настоящей работы.

Список литературы:

1. Kajal A., Bala S., Sharma N., Kamboj S., Saini V., 2014. Therapeutic potential of hydrazones as anti-inflammatory agents. *Int. J. Med. Chem.* 2014, 1–11.
2. El-Tombary A., El-Hawash S., 2014. Synthesis, antioxidant, anticancer and antiviral activities of novel quinoxaline hydrazone derivatives and their acyclic C-nucleosides. *Med. Chem.* 10, 521–532.
3. Dey D.K., Dey S.P., Karan, N.K., Lyc̣ka, A., Rosair, G.M., 2014. Structural and spectral studies of diorganotin(IV) complexes containing bis-tridentate N,N-bis(4-oxo-4-phenylbutan-2-ylidene)oxalohydrazide ligand. *J. Organomet. Chem.* 749, 320–326.
4. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
5. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2019. № 10(64). С. 50-55
6. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”.- Туапсе.-2019.- С. 45-46.
7. Луков В.В., Левченко СИ., Коган В.А. Новые биядерные металлхелаты меди (II) на основе бис-ацетилгидразонов 2,6-диформил-4-К-фенолов // *Координац. химия*, 1999, т.25, №1. - С.51-54.
8. Абдурахмонов С. Ф. и др. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: химия и биология.* – 2019. – №. 12 (66). – С. 50-55.
9. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф. Двухядерные комплексы Ni(II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // *Ученый XXI века.- 2016.- №. 2-1.- С. 15-19.*
10. Abdurakhmonov S. F., Xudoyarova E. A., Umarov B. B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper (II) // *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology.* – 2019. – Т. 6. – №. 9. – С. 10665-10701.
11. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты.- 2015.- №. 18.- С. 151-172.*
12. Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г., Аслонова Ф.С. Синтез, строения, таутомерия и исследование некоторых квантово-химических параметров соединения 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразин-карбоксамид. // *Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) - 2020. - №. 7(76). – С. 65-68*
13. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Синтез и исследование методами ИК- спектроскопии и квантовой химии -6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазинан-2,4-диона // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 6(72). – С. 68-73.
14. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry* / K. Nakamoto – New Jersey: Hoboken, 2009. – 419 p.