

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ГИДРАЗОНОВ ФЕРРОЦЕНА

Сулаймонова Зилола Абдурахмоновна

Доцент кафедры химии и нефтегазовых технологий

Бухарского государственного университета

e-mail: sulaymonovaza@mail.ru (95-222-19-00)

Тошпулатова Гулчехра Джахангир кизи

Магистрант Бухарского государственного университета

Бухарский государственный университет

Аннотация: В работе исследованы координационные свойства монокарбонильных гидразонов ферроцена как перспективных бидентатных лигандов. Показано, что данные соединения способны образовывать устойчивые комплексы с ионами переходных металлов за счёт донорных атомов азота и кислорода. Методом ИК-спектроскопии установлено участие азометиновой группы ($C=N$) и карбонильного фрагмента ($C=O$) в координации. Обнаружены характерные сдвиги валентных колебаний $\nu(C=N)$ и $\nu(C=O)$, а также появление полос, соответствующих связям $M-N$ и $M-O$. Рассмотрено влияние таутомерии (кетто-енольной и амидо-иминной форм) на процесс комплексообразования. Установлено, что координация протекает преимущественно по енольной форме лиганда с образованием хелатных циклов. Полученные результаты свидетельствуют о высокой координационной активности ферроценосодержащих гидразонов и их перспективности для создания функциональных металлокомплексов.

Ключевые слова: ферроцен, гидразоны, координация, ИК-спектроскопия, таутомерия, комплексы металлов.

Введение

В последние десятилетия координационная химия органических лигандов, содержащих функциональные донорные группы, привлекает значительное внимание исследователей в связи с возможностью направленного конструирования металлокомплексов с заданными физико-химическими и биологическими свойствами [1-5]. Особое место среди таких соединений занимают гидразоны карбонильных соединений, обладающие высокой координационной гибкостью и способностью к образованию устойчивых хелатных структур [6-8].

Гидразоны характеризуются наличием азометиновой группы ($-C=N-NH-$), а также карбонильного или енольного фрагмента, что обуславливает их способность выступать в качестве моно- или бидентатных лигандов. Благодаря присутствию донорных атомов азота и кислорода данные соединения эффективно координируются с ионами переходных металлов, образуя разнообразные по

строению и свойствам комплексы [9-13]. Важной особенностью гидразонов является их склонность к таутомерным превращениям (кето-енольная и амидо-иминная формы), что существенно влияет на их координационные свойства, механизм комплексообразования и геометрию образующихся соединений [14-19].

Среди широкого круга гидразонных лигандов особый интерес представляют ферроценосодержащие производные. Ферроцен, обладающий стабильной сэндвич-структурой и выраженными редокс-свойствами, является уникальным органометаллическим фрагментом, способным существенно модифицировать электронные характеристики молекулы [20-24]. Наличие двух циклопентадиенильных колец с делокализованной π -электронной системой обеспечивает эффективное донорное взаимодействие и способствует стабилизации координационных соединений [25-29].

Введение ферроценового фрагмента в структуру гидразона приводит к формированию многофункциональных лигандов, сочетающих в себе координационную активность, редокс-поведение и возможность участия в межмолекулярных взаимодействиях. Такие соединения находят применение в различных областях, включая катализ, создание сенсорных систем, разработку биологически активных веществ и материалов с заданными электронными свойствами [30-32].

Несмотря на значительное количество работ, посвящённых гидразонам и их комплексам, координационные свойства монокарбонильных гидразонов ферроцена остаются недостаточно изученными. В частности, требуют детального рассмотрения вопросы, связанные с влиянием таутомерного равновесия на процесс координации, природой донорных центров, а также спектроскопическими проявлениями образования металл-лигандных связей [33-36]. Особое значение для изучения координационного поведения данных соединений имеют спектроскопические методы, в первую очередь инфракрасная спектроскопия, позволяющая установить участие функциональных групп в комплексообразовании на основе анализа смещения характеристических полос поглощения. Изучение изменений валентных колебаний $\nu_{(C=O)}$, $\nu_{(C=N)}$ и $\nu_{(N-H)}$, а также появление новых полос в низкочастотной области, соответствующих связям металл-лиганд, позволяет сделать обоснованные выводы о способе координации и структуре комплексов [37-39].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследование координационных свойств монокарбонильных гидразонов ферроцена, установление природы их взаимодействия с ионами переходных металлов и выявление особенностей координационного механизма на основе спектроскопических данных.

Экспериментальная часть

Монокарбонильные гидразоны ферроцена получали конденсацией моноацетилферроцена с соответствующими гидразидами в спиртовой среде при нагревании. Образование продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии.

ИК-спектры регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Анализ спектров проводили с целью установления координационных центров лиганда.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе проведён сравнительный анализ координационных свойств ферроценсодержащих монокарбонильных гидразонов, полученных на основе ацильных, бензоильных и фенилуксусных производных моноацетилферроцена. Основное внимание уделено влиянию электронной природы и структурных особенностей заместителя при карбонильной группе на донорные свойства лиганда и его способность к комплексообразованию с ионами переходных металлов.

Исследуемые гидразоны содержат два потенциальных координационных центра – атом азота азометиновой группы ($-C=N-$) и кислород карбонильного или енольного фрагмента. В свободном состоянии лиганды способны существовать в кето- и енольной формах, причём в процессе комплексообразования преимущественно реализуется енольная форма, сопровождающаяся депротонированием и координацией через атом кислорода. Таким образом, реализуется бидентатный механизм координации с образованием стабильных хелатных циклов.

Анализ ИК-спектров исходных лигандов показал наличие характерных полос валентных колебаний $\nu_{(C=O)}$ в области 1650–1680 см⁻¹ и $\nu_{(C=N)}$ в области 1600–1620 см⁻¹. В спектрах комплексных соединений наблюдается смещение указанных полос в низкочастотную область, что свидетельствует об их участии в координации. Дополнительно фиксируется появление новых полос в области 400-600 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связей M–O и M–N, что подтверждает образование координационных связей металл–лиганд.

Сравнительный анализ показал, что координационная способность гидразонов существенно зависит от природы заместителя при карбонильной группе и определяется совокупностью электронных и структурных факторов.

Ацильные гидразоны, содержащие алифатические заместители, характеризуются отсутствием π -сопряжения с карбонильной группой, что приводит к сравнительно низкой делокализации электронной плотности. В результате донорные свойства атомов азота и кислорода выражены слабее, что отражается в меньших смещениях характеристических полос в ИК-спектрах и, соответственно, более низкой устойчивости образующихся комплексов.

Фенилуксусный гидразон занимает промежуточное положение. Наличие ароматического кольца, отделённого метиленовой группой ($-CH_2-$), исключает эффективное π -сопряжение с карбонильным фрагментом, однако оказывает положительное индуктивное влияние, повышая электронную плотность на координационных центрах. Дополнительным фактором является повышенная конформационная гибкость молекулы, способствующая более благоприятному формированию хелатного цикла.

Наиболее выраженные координационные свойства проявляют бензоильные гидразоны. Это обусловлено наличием π -сопряжения между карбонильной группой и ароматическим кольцом, что способствует эффективной делокализации электронной плотности и усилению донорных свойств лиганда. В ИК-спектрах таких соединений наблюдаются наиболее значительные смещения полос $\nu_{(C=O)}$ и $\nu_{(C=N)}$, что свидетельствует о более прочном связывании с ионом металла и формировании более устойчивых координационных соединений.

Таким образом, координационная способность исследуемых гидразонов возрастает в следующем ряду:

ацилгидразон < фенилуксусный гидразон < бензоилгидразон

Полученный ряд согласуется с современными представлениями о влиянии π -сопряжения и индуктивных эффектов на донорные свойства органических лигандов. Усиление делокализации электронной плотности в бензоильных производных приводит к повышению эффективности координации и стабилизации хелатных комплексов. Дополнительно следует отметить, что ферроценовый фрагмент оказывает донорное электронное влияние, способствуя увеличению электронной плотности на координационных центрах. Это приводит к дополнительной стабилизации металл-лигандных связей и повышению общей устойчивости комплексных соединений.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ферроценосодержащие монокарбонильные гидразоны являются эффективными бидентатными лигандами, а их координационные свойства могут целенаправленно регулироваться за счёт изменения природы заместителя при карбонильной группе.

Заключение

Ферроценосодержащие монокарбонильные гидразоны проявляют выраженные координационные свойства, координируясь по бидентатному механизму через атомы азота и кислорода с образованием стабильных хелатных циклов. Координационная активность зависит от природы заместителя при карбонильной группе и возрастает в ряду: **ацилгидразон < фенилуксусный гидразон < бензоилгидразон**. Ферроценовый фрагмент дополнительно стабилизирует металл-лигандные связи. Полученные результаты подтверждают перспективность этих соединений как функциональных бидентатных лигандов для синтеза новых координационных комплексов.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Y., Li X., Wang J. Ferrocene-based hydrazones: synthesis, coordination behavior and biological activity // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – Vol. 953. – P. 122061. – DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122061

2. Singh K., Sharma R., Verma R. Transition metal complexes of hydrazones: structural and spectral investigations // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Vol. 1248. – P. 131489. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131489
3. Ahmed S., Khan M., Ali S. Synthesis and characterization of ferrocene-derived hydrazone complexes with transition metals // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 509. – P. 119712. – DOI: 10.1016/j.ica.2020.119712
4. Kumar A., Patel M., Singh V. Spectroscopic and theoretical studies of hydrazone ligands and their metal complexes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – Vol. 285. – P. 121875. – DOI: 10.1016/j.saa.2022.121875
5. Rahman M., Hossain M., Islam M. Coordination chemistry of acylhydrazones: recent advances and applications // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2024. – Vol. 498. – P. 215456. – DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215456
6. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., & Тиллаева, Д. М. (2020). Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно-и дикарбоновых кислот. *Universum: химия и биология*, (3-2 (69)), 19-21.
7. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., & Ачыллова, М. К. (2021). Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот. *Universum: химия и биология*, (1-1 (79)), 85-89.
8. Сулаймонова, З. (2022). СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ МОНО-И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16(16).
9. Сулаймонова, З. (2022). Термическое исследование производных ферроцена. *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16(16).
10. Сулаймонова, З. (2022). Термическое поведение мета-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплекса с ионом меди (II). *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16 (16).
11. Сулаймонова, З. (2022). ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОН ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА И ЕГО КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ. *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16 (16).
12. Сулаймонова, З. (2022). Термическое исследование производных ферроцена. *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16 (16). Сулаймонова, З. (2022). Термическое исследование производных ферроцена. *ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz)*, 16 (16).
13. Сулаймонова, З. А., & Умаров, Б. Б. (2021). Получение мета-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе. *Химическая технология. Контроль и управление*, (4), 100.
14. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., Бахранова Д. А. (2020). Синтез β-дикарбонильных производных ферроцена. *В Науке и инновациях в современных*

условиях Узбекистана» Республиканская научно-практическая конференция. Нукус–2020 (Том 20, стр. 114-115).

15. Сулаймонова, З. (2022). Термическое исследование производных ферроцена. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz), 16(16).

16. Умаров, Б. Б., & Сулаймонова, З. А. (2021). Комплексы меди (II) с гидразоном мета-нитробензоилгидразона с ферроценоилацетона. ЎзФА академиги, к. ф. д., проф. Парпиев НА таваллудининг, 90, 61-62.

17. Сулаймонова, З. (2022). Синтез β -дикарбонильного производного ферроцена-ферроценоилацетона. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 16 (16).

18. Умаров, Б. Б., & Сулаймонова, З. А. (2021). Синтез комплексов переходных металлов на основе моноацетилферроцена. ЎзФА академиги, к. ф. д., проф. Парпиев НА таваллудининг, 90, 56.

19. Сулаймонова, З. (2022). ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ-ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАЗОНА ЯНТАПНОЙ КИСЛОТЫ С 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАНДИОНОМ-1, З. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 16 (16).

20. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., & Мирзаева, Г. А. (2022). СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЗД МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦИИ 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАНДИОНА-1.3 И ДИГИДРАЗИДА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ. Universum: химия и биология, (10-2 (100)), 19-25.

21. Сулаймонова, З. (2022). СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ МОНО-И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz), 16(16).

22. Сулаймонова, З. (2021). Комплексы металлов с гидразонами моноацетилферроцена. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 3 (3).

23. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., & Ачылова, М. К. (2021). Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот. Universum: химия и биология, (1-1 (79)), 85-89.

24. Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Авезов, К. Г., Севинчов Н. Г., Сулаймонова, З. А., Парпиев Н. А. (2014, ноябрь). Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов. В Материалах 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 (с. 130) .

25. Умаров, Б. Б., Сулаймонова, З. А., Мирзаева Г. А. (2022). СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕННЫХ НЕКОТОРЫХ ЗД МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦИИ 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАНДИОНА-1.3 И ДИГИДРАЗИДА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ. Универсум: химия и биология , (10-2 (100)), 19-25.

26. Сулаймонова, З. (2021). СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz), 3(3).

27. Сулаймонова, З. А., & Наврузова, М. Б. (2023). СИНТЕЗ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. Новости образования: исследование в XXI веке, 1(11), 260-266.

28. Сулаймонова, З. (2023). Синтез и исследование моноацетилферроценбензоилгидразона и его комплекса с ионом хрома (III). ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 31 (31).

29. Сулаймонова, З. (2023). СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz), 32(32).

30. Сулаймонова, З. (2023). СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА МОНОАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ИОНОМ ХРОМА (III). ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 27 (27).

31. Сулаймонова, З. (2023). ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАЗОНА ЯНЧАРНОЙ КИСЛОТЫ С 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАНДИОНОМ-1,3. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 27 (27).

32. Сулаймонова, З. (2023). ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИГИДРАЗОНОМ ЯНЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНОЛАЦЕТОНА. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 27 (27).

33. Сулаймонова, З. (2022). БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz), 25(25).

34. Сулаймонова, З. (2023). Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений некоторых 3d металлов с продуктом конденсации 1-ферроценилбутандиона-1,3 и дигидразида янтарной кислоты. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 32 (32).

35. Сулаймонова, З. (2022). СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАЗОНОВ 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАНДИОН-1,3 И ИХ КОМПЛЕКСОВ. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 16 (16).

36. Сулаймонова, З. (2023). ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 27 (27).

37. Сулаймонова, З. А. (2022). ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. ТАЛИМ ВА РИВОДЖЛАНИШ ТАХЛИЛИ ОНЛАЙН ИЛМИЙ ЖУРНАЛИ , 2 (5), 55-60.

38. Умаров, Б. Б., & Сулаймонова, З. А. (2022). БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА. In *Kimyo va tibbiyot: nazariyadan amaliyotgacha* (pp. 49-51).

39. Сулаймонова, З. (2021). СТРУКТУРА АЦИЮГИДРАСОНОВ ФЕРРОЦЕНА. ЦЕНТР НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ (buxdu.uz) , 8 (8).