

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА С ИОНОМ ХРОМА(III): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

PhD, доц. Сулаймонова Зилола Абдурахмоновна,

дх.н., проф. Умаров Бако Бафаевич

Бухарский государственный университет, Узбекистан, г. Бухара

E-mail: sulaymonovaza@mail.ru

Аннотация. Синтезирован гидразон при взаимодействии гидразида бензойной кислоты с моноацетилферроценом. На их основе получен комплексное соединение с ионом хрома(III). Элементный состав был определен методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом. На основании данных СЭМ и ЭДА можно заключить, что комплексобразование иона металла с органическим лигандом приводит к изменению их микроструктуры, в частности, зафиксированы многочисленные пики элементов, что подтверждено ЭДА. ИК спектр снят для выяснения характера связывания центра координации лиганда к центральному атому металла, синтезированного нами комплексного соединения.

Ключевые слова: конденсация, моноацетилферроцен, гидразон бензойной кислоты, сканирующий электронный микроскоп, спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Координационная химия, находящаяся на стыке органической и неорганической химии, продолжает привлекать внимание исследователей благодаря широкому спектру применений синтезируемых соединений в области катализаторов, сенсоров, медицины и материаловедения [1]. Особый интерес вызывают соединения, обладающие как донорно-акцепторными свойствами, так и выраженной электронной и структурной адаптивностью. К числу таких объектов относятся гидразоны — производные гидразина, способные к координации с переходными металлами через атомы азота и кислорода [2-4].

Ацетилферроцен, обладая стабильной ферроценовой структурой и реакционноспособной ацильной группой, представляет собой перспективную платформу для создания новых лигандных систем. Его производные, в частности бензоилгидразоны, могут выступать в роли многофункциональных лигандов, образующих стабильные и структурно разнообразные комплексы с ионами металлов [5-7].

Особое внимание в настоящем исследовании уделяется иону хрома(III), который благодаря своей устойчивости, множеству координационных форм и значительной роли в биологических системах, является важным объектом в координационной химии. Изучение взаимодействия бензоилгидразона ацетилферроцена с Cr(III) позволяет не только расширить фундаментальные представления о таких соединениях, но и открыть путь к потенциальным применениям полученных комплексов в аналитической химии и материаловедении [8-10].

Целью данной работы является синтез бензоилгидразона ацетилферроцена, исследование его координационной способности по отношению к иону хрома(III), а также изучение структуры и свойств образующихся координационных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бензоилгидразона моноацетилферроцена. В круглодонную колбу к раствору 11,4 г (0,05 моля) моноацетилферроцена в 40 мл этанола добавляли раствор 6,8 г (0,05 моля) гидразида бензойной кислоты в 30 мл этанола. Реакционную смесь четыре часа кипятили с обратным холодильником и оставляли на три суток. Выпавший коричневый осадок отфильтровывали, два раза промывали этанолом и высушивали. После кристаллизации из системы растворителей (этанол + ДМСО) получили бензоилгидразонаферроценоилацетона. Поликристаллический коричневый продукт с выходом 68%, Т пл. 143°C.

Синтез комплекса бензоилгидразона моноацетилферроцена с ионом хрома(III). К горячему раствору 2,595 г (0,0075 моля) бензоилгидразона моноацетилферроцена в 30 мл абсолютного этилового спирта смешивали 0,455 г (0,0025 моля) горячий водно-аммиачный раствор ацетата меди(II). Реакционную смесь нагревали 3 часа до выпадения осадка. Выпавший осадок кирпично-коричневого цвета отфильтровывали и промыли несколько раз абсолютным этиловым спиртом. Перекристаллизовывали из раствора этанола. Выход составляет 54%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Количество углерода, азота, кислорода и металлов в синтезированных лиганда и комплекса были определены методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА) (SEM - EVO MA 10 Zeiss, Germany). На основании данных СЭМ и ЭДА можно заключить, что комплексобразование иона металла с органическим лигандом приводит к изменению их микроструктуры, в частности, зафиксированы многочисленные пики элементов, что подтверждено ЭДА (рис. 1) [11-13].

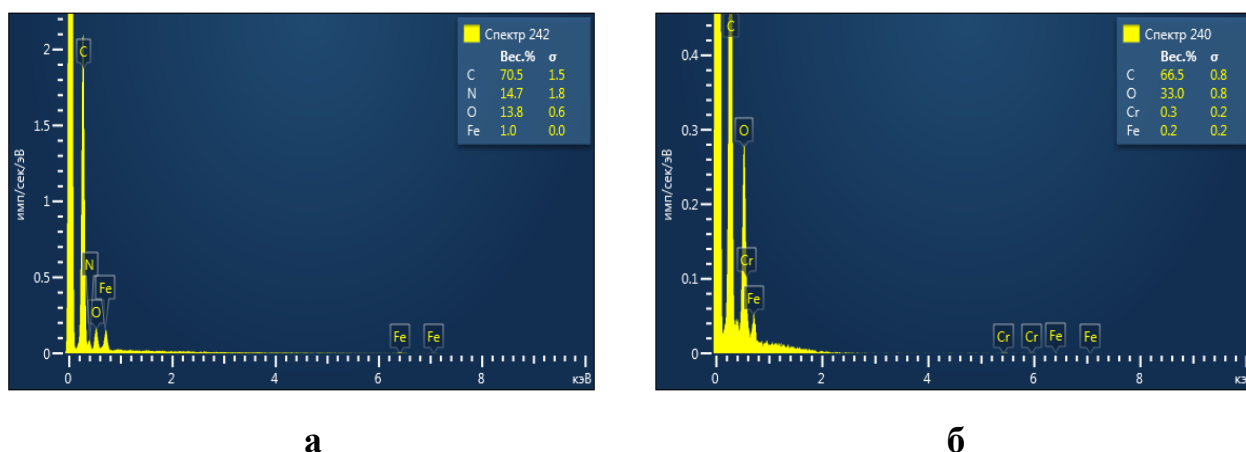


Рис. 1. Данные СЭМ-ЭДА лиганда (а) и его комплекса с ионом хрома(III) (б).

ИК спектр снят для выяснения характера связывания центра координации лиганда к центральному атому металла, синтезированного нами комплексного соединения. Спектры сняты на ИК спектрофотометре «IR Tracer-100» (Shimadzu, Япония 2017) в области 400-4000 см⁻¹ в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с

разрешением – 4 см^{-1} , чувствительность соотношение сигнал /шум - 60,000:1; скорость сканирования – 20 спектров в секунду

В ИК спектре лиганда обнаружены характеристические полосы поглощения, отнесенные к симметричным (ν_s) и антисимметричным (ν_{as}) колебаниям функциональных групп N–N, C–N, C=N, C–H и N–H и связей около 1039 , 1282 – 1303 , 1519 , 2985 см^{-1} . Валентные колебания C–H связи метильной группы кетонного фрагмента отмечены в области 2985 см^{-1} ($\nu_{as} \text{ C–H}$), а также при среднечастотных областях 1519 см^{-1} ($\nu_s \text{ C=N}$) и 1425 см^{-1} ($\nu_{as} \text{ C=N}$) появляются полосы поглощения симметричных и антисимметричных колебаний функциональной группы C=N. В спектре лиганда в низкочастотной области фиксированы полосы поглощения средней интенсивности при 464 и 501 см^{-1} , принадлежащие к валентным колебаниям C–H связей двух цикlopентадиенильных колец (рис. 2).

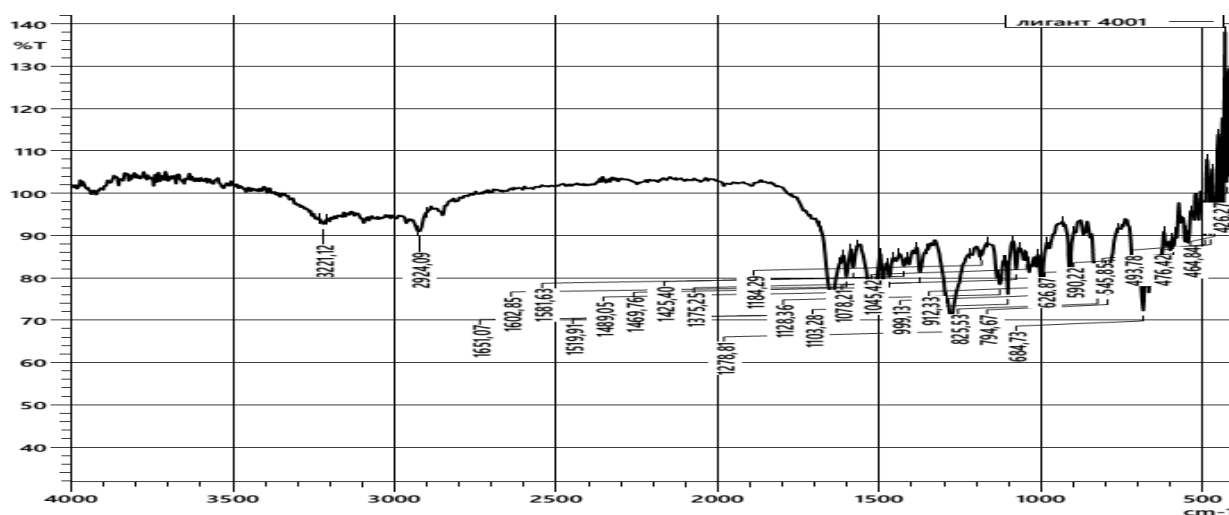


Рис. 2. ИК спектр бензоилгидразона моноацетилферроцена.

Анализ ИК спектра полученного комплекса показал, что в спектре комплексного соединения отсутствуют характерные полосы поглощения свободного лиганда около 3221 см^{-1} $\nu_{(N-H)}$. Это показывает на енолизацию и депротонирование лиганда в процессе комплексобразования. В спектре комплекса одиночная интенсивная полоса при 1539 см^{-1} , которая – отсутствует в спектре лиганда, соответствует валентным колебаниям системы $–N=C–O–$, а

интенсивная полоса в область средней частоты при 1604 см^{-1} относится валентным колебаниям связи $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$. В спектре комплекса полосы средней интенсивности при 1105 см^{-1} относится к $\nu_{(\text{N}-\text{N})}$, которые смещены на 66 см^{-1} в область высоких частот, а для связей $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ в низкочастотную область на 14 см^{-1} по сравнению со спектром свободных лигандов. Это указывает на то, что атом азота в связи азометина также участвует в координации (рис. 3) [14-15].

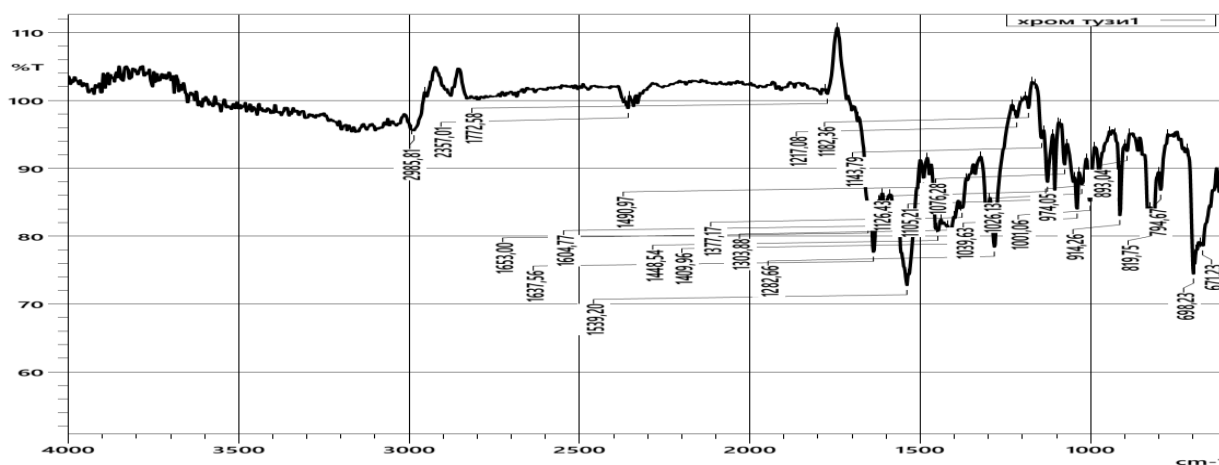


Рис. 3. ИК спектр комплекса хрома(III)

Для всех аммиачных комплексов характерно поглощение в области $3300\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями фрагментов $\text{N}-\text{H}$. Различные виды деформационных колебаний (маятниковые, ножничные, веерные) молекул аммиака отображаются на спектрах в области 1604 , 1303 и 819 см^{-1} .

ВЫВОД

В ходе проведённого исследования были получены следующие результаты:

1. Успешно синтезирован бензоилгидразон ацетилферроцена путём конденсации ацетилферроцена с бензоилгидразидом. Структура целевого соединения подтверждена с помощью спектроскопических методов (ИК- и СЭМ-ЭДА спектроскопия), что свидетельствует о высокой чистоте и идентичности полученного продукта.

2. Изучена координационная активность синтезированного гидразона по отношению к иону хрома(III). Показано, что соединение проявляет способность к комплексообразованию за счёт донорных атомов азота гидразонного фрагмента и кислорода карбонильной группы.

3. Образование координационного комплекса подтверждено спектральными изменениями в ИК- и СЭМ-ЭДА-спектрах. Полученные данные свидетельствуют о том, что координация происходит преимущественно через атомы N и O, формируя устойчивую хелатную структуру.

4. Установлено, что образующийся комплекс с Cr(III) обладает высокой термической стабильностью, что указывает на прочность координационной связи и перспективность таких соединений для дальнейших исследований.

Таким образом, бензоилгидразон ацетилферроцена представляет собой эффективный лиганд для ионов хрома(III), а его комплексы могут найти применение в аналитической химии, сенсорах и потенциально – в области материаловедения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова, С. А., Сафин, Д. А. и др. *Синтез и свойства гидразоновых производных ферроцена* // Журнал общей химии, 2015, т. 85, № 7, с. 1201–1208.
2. Mane, M. S., Vibhute, Y. B. *Hydrazones: A review on their medicinal significance and synthetic methods* // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012, 4(1): 145–153.
3. Dey, S. K., Saha, S. K. *Coordination chemistry of hydrazone Schiff bases: synthesis, structural aspects, and biological studies* // Coordination Chemistry Reviews, 2020, 417: 213371.
4. Friedrich, H., van Koten, G. *Organometallic ferrocenyl hydrazones: synthesis, structural studies, and reactivity* // Organometallics, 2003, 22(11), 2343–2352.

5. Казаков, С. А., Смирнова, Н. А. *Комплексообразование ионов Cr(III) с азотсодержащими лигандами* // Координационная химия, 2010, т. 36, № 5, с. 412–419.
6. Кочеткова, Е. Н., Грачев, А. Н. *Основы координационной химии.* — М.: Химия, 2006. — 352 с.
7. Fatiadi, A. J. *The classical permanganate ion: still a novel oxidant in organic chemistry* // Synthesis, 1976, (2): 65–104. (Для окислительных методов синтеза ацетилферроцена.)
8. Zhou, Z., Zhang, Q., Li, Y. *Chromium(III) complexes with Schiff base ligands derived from hydrazones: synthesis, characterization, and DNA binding* // Inorganica Chimica Acta, 2011, 374(1): 235–242.
9. Chatt, J., Hart, F. A. *The Coordination Chemistry of Chromium(III)* // Journal of the Chemical Society, 1960, 827–831.
10. Popov, A. I., Nikolsky, A. B. *Synthesis and characterization of ferrocene-based hydrazones and their transition metal complexes* // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2019, Vol. 45, No. 3, pp. 220–226.
11. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. *Синтез β-дикарбонильных производных ферроцена* // “Наука и инновации в современных условиях Узбекистана” Республиканская научно-практическая конференция. Нукус– 2020, 20 май. – С. 114-115.
12. 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>
13. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Мирзаева Г.А. *Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений некоторых 3d металлов с продуктом конденсации 1-ферроценилбутандиона-1.3 и дигидразида янтарной кислоты.* Universum:

<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/10100>

14. 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.

15. 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.