ФЕРРОЦЕН ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА БИОЛОГИК ФАОЛ МОДДАЛАРНИ ЯРАТИШНИНГ АФЗАЛЛИКЛАРИ

Х.Исақов, И.Р.Асқаров, Қ.Қ.Отахонов, М.М.Ҳожиматов

Мақолада ферроцен ва унинг айрим ҳосилалари синтези устида иш олиб борган олимлар, улар амалга оширган тадқиқотлар ҳамда ферроцен ва биурет асосида янги синтез қилинган бирикмалар тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Калит сўзлар: *Ферроцен, биурет, п-ферроценилбензой кислота, рутеноцен, осмоцен, диэтилэфир.*

В статье представлена информация об ученых, работавших над ферроценом и синтезом его производных, а также о новых синтезированных соединениях на основе ферроцена и биурета.

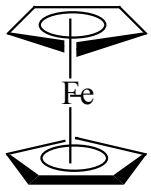
Ключевые слова: *ферроцен, биурет, п-ферроценилбензойная кислота, рутеноцен, осмоцен, диэтиловый эфир.*

The article presents the information on the scientists who worked on ferrocene and the synthesis of its new derivatives, as well as on new synthesized compounds based on ferrocene and biuret.

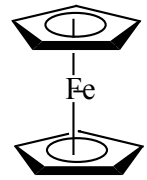
Key words: *ferrocene, biuret, p-ferroticenbenzoic acid, ruthenocene, osmocene, diethyl ether.*

Республикамиз мустақилликка эришгач, кимё саноатини ривожлантириш бўйича кенг кўламли ислоҳатлар олиб борилиб, айниқса, қишлоқ хўжалиги амалиётида қўлланадиган ўғит ва препаратлар яратишга катта эътибор қаратилди.

Ферроцен молекуласининг қаттиқ ҳолатдаги тузилиши таҳлил қилинганда, циклопентадиенил ҳалқалари бир-бирига нисбатан бурилган шаклда эканлиги (I), газ ҳолатида эса, аксинча, параллел (II) жойлашиши аниқланган. Бурилиш баръер энергияси тахминан 5 кЖ ни ташкил қилиши ҳалқалар нисбатан осон айлана олишини, кристалл ҳолатдаги молекуланинг конфигурациясига кристалл панжара кучлари таъсир этишини кўрсатади.



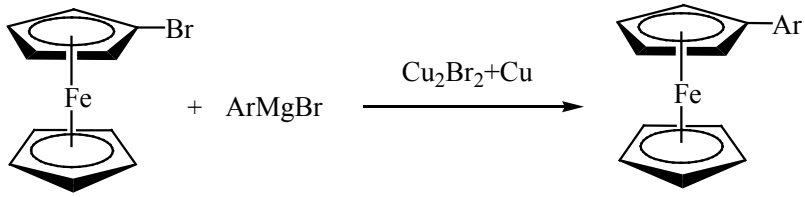
I



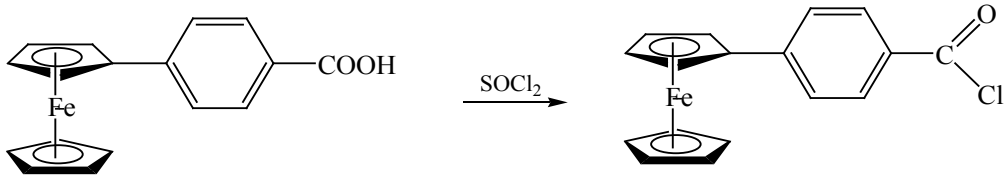
II

Ферроценнинг айрим бирикмалари катализаторлик, антидетонаторлик хусусиятларга эга эканлиги аниқланган [1,2].

Бром ва ферроцен аралашмасига Cu (I) бромид, мис ҳамда Гриньяр реактивининг эфирдаги эритмаси қўшилиб, сўнгра реакцион аралашмадаги эфир ҳайдалади. Шунингдек, 130 ^{0}C да азот иштирокида қиздирилади. Натижада 75-78 % унум билан фенил-α-тианил ва α-нафтилферроценлар ҳосил бўлади [3].



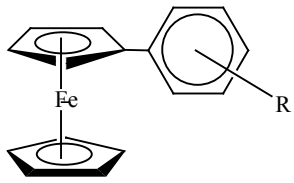
А.Н.Несмеянов ва унинг ҳамкасблари *п*-ферроценилбензой кислотага тионил хлорид таъсир эттириш йўли билан *п*-ферроценилбензой кислотанинг хлорангидридини синтез қилдилар, натижада олинган модда воситасида унинг янги ҳосилаларини синтез қилиш имконияти яратилди.



Рауш, Фишер, Грубертлар рутеноцен, осмоцен ва ферроценнинг реакцияга киришиш қобилиятини ўрганиш учун уларнинг хлорангидридларини танлаб олдилар ва бир қатор тажрибалар ўтказдилар [4].

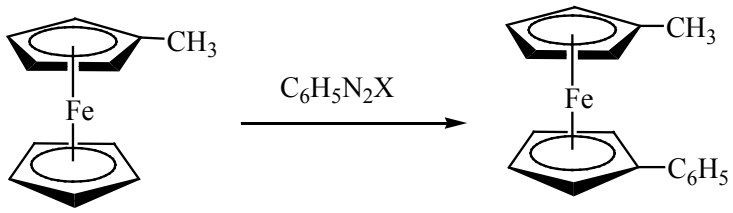
Лутле ва бошқалар ферроценни ариллаш реакцияларини сульфат кислота иштирокида амалга оширишни таклиф этдилар [5].

Юқоридаги ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган тадқиқотлар натижасида галоид, нитро ва карбоксил гуруҳ сақловчи арил ҳосилалари синтез қилиниб, ажратиб олинди. Соф ҳолда ажратиб олинган ферроцен ҳосилаларини умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

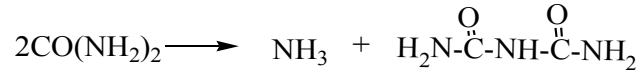


R= -Cl, -Br, -I, -OCH_3, -OC_2H_5, -$COOCH_3$, -$COOC_2H_5$, -CH_2OH, -COOH, -CN.

Метилферроценнинг фенилдиазоний билан таъсирлашиши натижасида унинг фенилланган аралашмаси ҳосил бўлади [6].

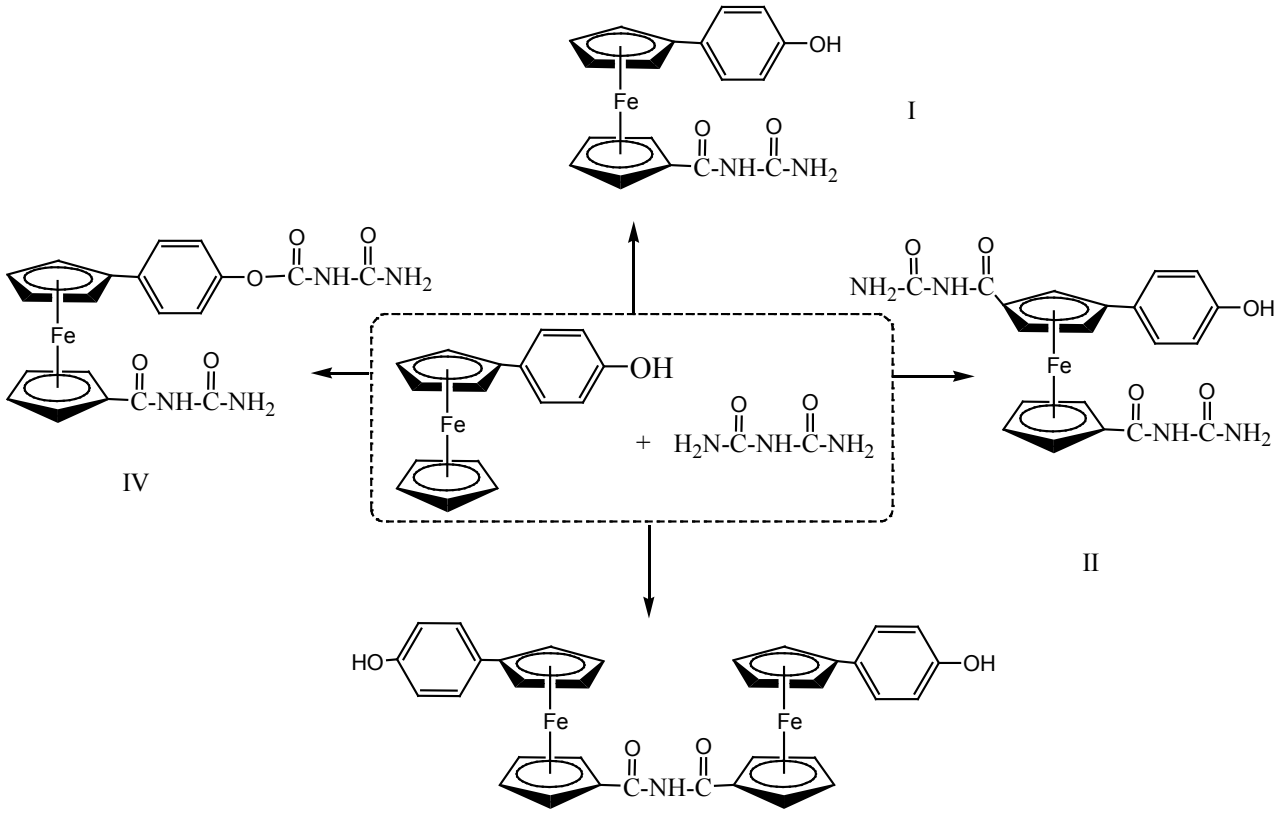


Мочевина қайнаш температурасигача чидамли (133 °С), лекин юқори температурада (180 °С) аммиак ва биуретга парчаланади.



1-(4-оксифенил)N-ферроценоил-карбоксамид синтези

n-Ферроценилфенолнинг биурет билан реакциялари натижасида ҳосил бўлган аралашма колонкали хроматография усули билан бир-биридан ажратиб олинди. Синтез қилиниб олинган (I) 1-(4-оксифенил)N-ферроценоилкарбоксамид унуми 35 % ни, II модда 0,2 % ни, III модда 0,3 % ни, IVмодда 0,1 % ни ташкил этди. Ушбу I модданинг эрувчанлиги ўрганилганда, қуйидагича натижа олинди: Ацетон>диэтилэфир>диоксан>ДМФА>хлороформ>диэтиленгликол-диэтилэфир> гексан> гептан>октан. Бу моддани ИК спектроскопия ёрдамида таҳлил қилинганда, 1000 ва 1105 $см^{-1}$ да нурнинг ютилгани ферроцен қолдиғида алмашинган циклопентадиенил ҳалқа борлигидан далолат беради. 1407 $см^{-1}$ да ютилиши эса чизиғи деформацион тебранишли OH^- гуруҳ, 3094 $см^{-1}$ да валент тебранишли -NH- гуруҳлар мавжудлигидан далолат беради. Реакция схемаси қуйидагича:



Экспериментал қисм.

***n*-Ферроценилфенолнинг биурет билан реакцияси**

Автоаралаштиргич, томизгич воронка ва термометр билан жиҳозланган, 3-бўғизли 500 мл ли туби юмалоқ колбага 150 мл сув, 100 г муз бўлаклари қўшилган 5 г биурет ва 11 мл концентрланган хлорид

кислота қуйилди. Колба -2 °С да кучли аралаштирилади. Томизгич воронка орқали 15 гр натрий нитритнинг 40 мл сувдаги эритмаси бир соат давомида томчилатиб қўшилди. Томчилатиш тугагач, ортиқча HNO_3 ни парчалаш учун 5 мл сувда эритилган 1 г мочевина ва нейтраллаш мақсадида 10 мл сувда эритилган 2 г натрий ацетат эритмалари реакцион аралашмага қўшилди. Сўнгра муз ҳаммоми сув ҳаммомига алмаштирилди. Реакцион аралашмага 150 мл диэтил эфирда эритилган 1,68 г *п*-ферроценилфенол қўшилди.. Томизгич воронка қайтарма совитгич билан алмаштирилди. Аралашма 3,5 соат давомида 34-36 °С да аралаштирилиб турган ҳолда қиздирилди. Реакция тугагач, аралашма ажратгич воронкага олиниб, сувли ва эфирли қатламлар бир-биридан ажратилди. Сувли қатлам 3 марта диэтил эфир билан экстракция қилинди. Эфирли қатламлар қўшилиб, 2 марта сув билан ювилди. Эфирли қатламлар қўшилди ва 2 % ли натрий гидроксид эритмаси билан бир неча марта экстракция қилинди. Олинган сувли экстракт 5 % ли хлорид кислота эритмаси билан нейтралланди. Қизғиш-қўнғир рангли чўкма ажратиб олинди ва қуритилди. Олинган маҳсулот унуми-0,77 гр (35 % *п*-ферроценилфенолга нисбатан) Т.с=115-116 °С.

Адабиётлар:

1. BrankaKova, Igor Novak, Obadah S. Abdel-Rahman, Rainer F. Winter. Photoelectron spectroscopy of some substituted ferrocenes // Journal of Organometallic Chemistry. -2013 -Vol.727. -P.64-67.

2. Silva R.M., Silva G.D., Coutinho-Neto M.D., Suffredini H.B. Ferrocene in oil/water interfaces: An electrochemical approach // ElectrochimicaActa. -2016. –Vol. 212. –P. 195-200.

3. Несмеянов А.Н., Сазоновой В.А., Дрозд В.Н. Введение ароматических и гетероциклических радикалов в ферроцен. Реакция бромферроцена с магнийорганическими соединениями. // Докл. АН СССР. 1965. т. 165. -С. 575.

4. Eleanor Fourie, J. MarthinusJanse van Rensburg, Jannie C. Swarts Synthesis, crystal structure and comparative electrochemistry of metallocenyldiphenyl-phosphines of ruthenocene, osmocene, ferrocene and cobaltoceniumhexafluorophosphate // Journal of Organometallic Chemistry.-2014 -Vol.754. -P.80.

5.Little W.E., Reilley C.N., Johnson J.D // Chronopotenti-ometric studies of ferrocene derivatives. I. Determiation of substituent constants with substituted Phenilferrocenes. Vol. 86. P.1376.

6. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Симуковой Н.А. и др. Взаимодействие производных ферроцена с арилдиазониями. // Докл. АН СССР: 1961. - С.77

Андижон давлат университети,
2018 йил 6 июнда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. Ю.Исаев)