ФЕРРОЦЕНИЛСАЛИЦИЛ КИСЛОТАНИНГ ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИНИ КВАНТ-КИМЁВИЙ ҲИСОБЛАШ УСУЛИДА ТАДҚИҚ ЭТИШ

О.Ш.Абдуллоев, Р.Н.Казаков, Ш.Ҳ.Абдуллаев, И.Р.Асқаров

Мақолада п-ферроценилфенол, ферроценилсалицил кислота молекулаларининг структур катталиклари ва п-ферроценилфенолнинг карбонат ангидрид иштирокидаги карбоксилланиш реакциясини квант-кимёвий ҳисоблаш усулида тадқиқ этиш натижаларининг таҳлилий баёни келтирилган. Замонавий квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида ўрганилаётган молекулалардаги зарядлар тақсимоти, боғ узунлиги ҳисоблаб чиқилган ва қиёсий таҳлил қилинган.

Калит сўзлар: *ферроцен, салицил кислота, п-ферроценилфенол, ферроценилсалицил кислота, квант-кимёвий ҳисоблаш методлари, активланиш энергияси, фазовий тузилиш, боғ узунлиги, зарядлар тақсимоти, реакция кинетикаси.*

В статье приведены анализ данных, полученных методом квантово-химического расчета структурных параметров п-ферроценилфенола, ферроценилсалициловой кислоты и исследования реакции карбоксилирования п-ферроценилфенола с участием углекислого газа. С применением современного квантово-химического расчета вычислены значения и осуществлён сравнительный анализ распределения зарядов, длины связей в изучаемых молекулах.

Ключевые слова: *ферроцен, салициловая кислота, п-ферроценилфенол, ферроценилсалициловая кислота, методы квантово-химического расчета, энергия активации, пространственное строение, длина связи, распределение зарядов, кинетика реакции.*

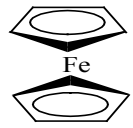
The article presents an analysis of the data obtained by the quantum-chemical calculation of the structural parameters of p-ferrocenylphenol, ferrocenyl salicylic acid, and the study of the carboxylation of p-ferrocenylphenol involving carbon dioxide. With the acceptance of the modern quantum-chemical calculation, the values are computed and a comparative analysis of the distribution of charges, the lengths of bonds in the molecules studied.

Keywords: *ferrocene, salicylic acid,p-ferrocenylphenol, ferrocenylsalicylic acid, quantum-chemicalcalculation method,activation energy,spatial structure, bond length, charge distribution, reaction kinetics.*

---

1. Кириш. Ферроцен сендвич бирикмалар синфининг энг кенг тарқалган металлорганик бирикмаси ҳисобланади. Уни биринчи марта Посон ва Кили 1951 йилда тасодифан синтез қилдилар [1].

Рентген структур анализ методи ёрдамида деярли бир вақтнинг ўзида Э.Фишер (Германия), Г.Уилкинсон (Англия) ва П.Вудвордлар (АҚШ) томонидан 1952 йилда ферроцен молекуласининг тузилиши қуйидагича эканлиги аниқланди [2].



Биз томонимиздан Ўзбекистонда ферроценнинг бир қатор ароматик ҳосилалари синтез қилинган ва хоссалари атрофлича ўрганилган. Булар асосида 500 дан ортиқ илмий асарлар, 30 дан ортиқ ихтиролар яратилди [3].

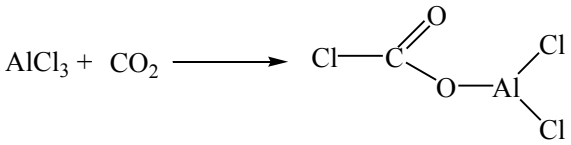
Фридел [4] ва Крафтс [5] бензолнинг $AlCl_3$ иштирокида CO_2 билан карбоксилланиши натижасида бошқа маҳсулотлар билан биргаликда бензой кислотаси ҳосил бўлишини маълум қилган. Бу реакция бензолнинг қайнаш ҳароратида $AlCl_3$ иштирокида ва юқори босим остида CO_2 юборилиши билан содир бўлади. Толуол [6] ва бошқа ароматик бирикмаларнинг ҳам карбоксилланиш реакциялари ўрганилган.

Фенолни натрий ишқори иштирокида карбоксилланиш реакцияси Колбе [7] ва Шмиттлар [8] томонидан ўрганилган бўлиб, бу реакциянинг механизми Линсдей ва Жескейлар томонидан ишлаб чиқилган [9].

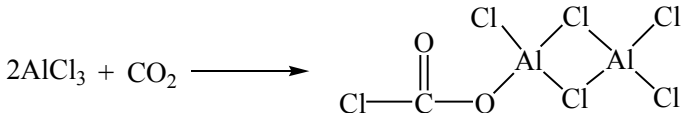
Ароматик бирикмаларни карбонат ангидрид билан карбоксиллаш реакциясига эритувчи табиати ва катализаторларнинг таъсири қозоқ олимлари Х.Суербаев ва Т.Сейлхановлар томонидан эълон қилинган таҳлилий мақолада баён этилган [10].

п-Ферроценилфенолни натрий ишқори иштирокида карбоксиллаш методикаси ҳам адабиётда келтирилган [11].

Юқори критик шароитда ароматик бирикмаларнинг Люис кислоталари ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $ZrCl_4$) иштирокида CO_2 билан тўғридан-тўғри карбоксиллаш реакцияси ўрганилган бўлиб [12], маҳсулотларнинг унуми ва таркиби катализаторлар ва субстрат моль нисбатлари ҳамда CO_2 нинг босими, конверсиясига боғлиқ эканлиги тажрибаларда исботланган. Бензол карбоксилланиши реакциясининг PRIRODA дастурида бажарилган квант-кимёвий таҳлили натижасида реакция механизмининг тахминий йўналиши келтирилган. Унга кўра $AlCl_3$ дастлаб CO_2 билан таъсирлашиб хлорформиат кислотасининг тузи ҳосил бўлади:



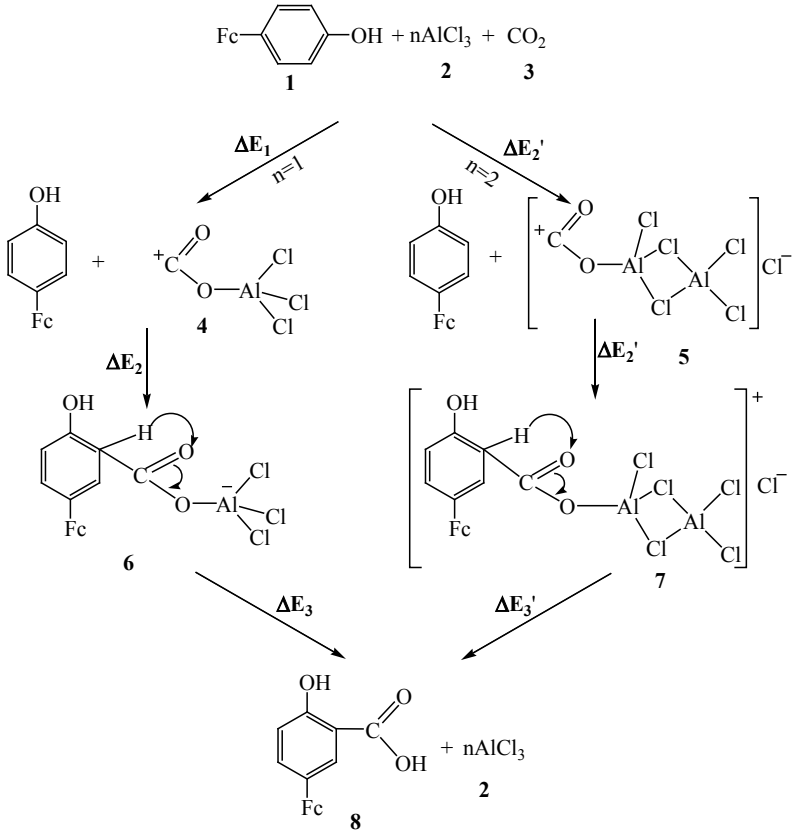
Мазкур жараёнда $AlCl_3$ моль миқдори субстратдан 2 баробар кўп ҳолатда қуйидаги жараён содир бўлади:



Маҳсулот бензол билан σ-комплекс ҳосил қилади ҳамда охирги модда – бензой кислотага айланади.

2. Экспериментал қисм. Юқоридаги адабиётлар таҳлили асосида п-ферроценилфенол (**1**) нинг $AlCl_3$ иштирокида CO_2 билан тўғридан-тўғри карбоксилланишининг икки хил механизми ўрганилди. Бунда реакцияда қатнашаётган п-ферроценилфенолнинг $AlCl_3$га моль нисбати 1:1 ва 1:2 танлаб олинди (1-схема).

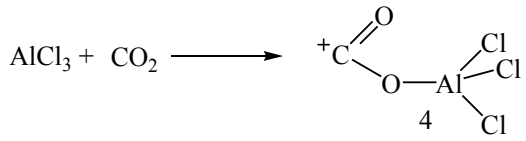
Квант-кимёвий ҳисоблашлар Gaussian 09W Revision дастурида [13] DFT/B3LYP гибрид методи 3-21G базиси билан амалга оширилди. 1-схемадаги **1-8-**моддалар, ферроцен (**9**) ва салицил кислота (**10**)нинг структур оптимизацияси ацетон муҳитида амалга оширилиб, умумий энергиялари (E_1-E_{10}), молекулалардаги атомларнинг заряд тақсимоти ҳисобланди.



1-схема. п-ферроценилфенол ва $AlCl_3$ нинг моль нисбати 1:1 ва 1:2 бўлган ҳолатлардаги карбоксиллаш реакцияси босқичлари.

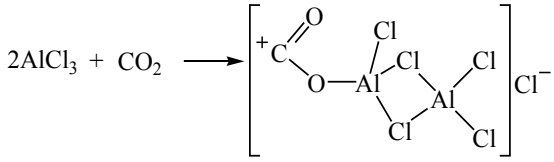
3. Натижалар таҳлили. п-Ферроценилфенолнинг $AlCl_3$ иштирокида карбоксилланиши электрофил бирикиш реакцияси механизми билан содир бўлади. Шунинг учун дастлаб **2** ва **3** ларнинг ўзаро 1:1 ва 2:1 моль нисбатларда бирикиши Gaussian 09 дастурининг IRC методи бўйича реакция координаталари, оралиқ маҳсулот энергияси ва структураси аниқланди. Олинган натижаларга кўра реакциялар қуйидаги схемалар бўйича содир бўлади:

1. 1:1 моль нисбатда:



4

2. 2:1 моль нисбатда:



5

Ҳосил бўлган электрофил заррача п-ферроценилфенол билан аввал π-комплекс, сўнгра σ-комплекс ҳосил қилади. σ-комплекснинг ҳосил бўлиши тез содир бўлади. Сўнгра водород атоми қўшбоғли кислороднинг жуфт электрони билан таъсирлашиб, карбоксил гуруҳга ўтади (1-схема).

1-схемада кўрсатилган **1 – 8-**бирикмаларнинг Хартри энергияларини атом бирлигида(1-жадвал) ва системанинг энергетик ҳолатлари орасидаги фарқни кЖ/мольда (2-жадвал) ҳисоблаш билан икки йўналишдаги реакцияларнинг фаолланиш энергияси ва энтальпиясини аниқлаш мумкин.

1-жадвал

1-10 бирикмаларнинг ацетон муҳитида DFT/B3LYP методи, 3-21G базисида ҳисобланган Хартри энергиялари

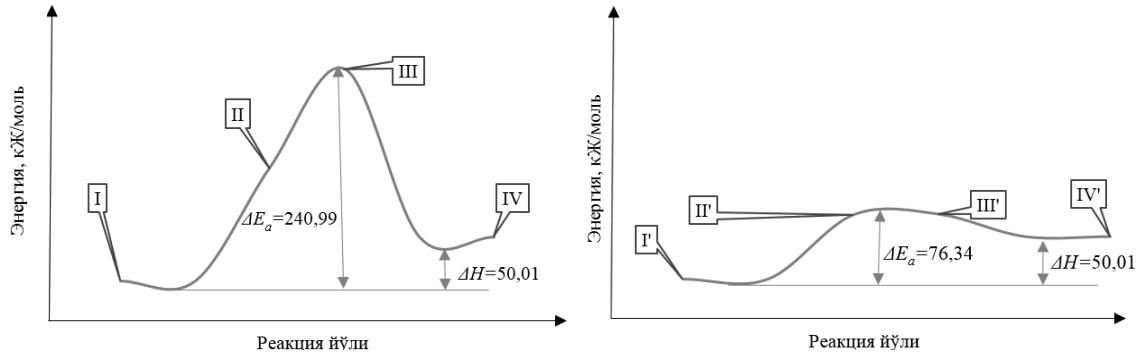
Модда	Хартри энергияси (а.б.)	Модда	Хартри энергияси (а.б.)
1	1947,278	5	3418,162
2	1615,303	6	3750,199
3	187,5266	7	5365,44
4	1802,879	8	2134,823

2-жадвал

п-ферроценилфенол ва $AlCl_3$ моль нисбати 1:1 ва 1:2 бўлган карбоксилланиш реакциясида система ҳолатлари энергиялари ва улар орасидаги фарқни ҳисоблаш натижалари

n=1			n=2		
Система ҳолати	Энергетик фарқ, ΔE(кЖ/моль)		Система ҳолати	Энергетик фарқ, ΔE(кЖ/моль)	
I	ΔE_1=129,22		I’	ΔE_1’=75,81	
II		ΔE_2=111,77	II’		ΔE_2’=0,531
III	ΔE_3=-190,98		III’	ΔE_3’=-26,33	
IV			IV’		

Олинган натижаларни солиштириш асносида 1- ва 2-реакцияларнинг фаолланиш энергияси мос равишда 240,99 кЖ/моль ва 76,34 кЖ/молга тенглигидан 2-реакциянинг осон бориши ҳақида хулоса қилиш мумкин. Реакциялар энтальпиясининг 50,01 кЖ/молга тенглиги уларнинг эндотермиклиги ва шунинг учун юқори ҳароратда содир бўлишини исботлайди (1-график). Буларнинг барчасини адабиётларда [6,10,11,12] келтирилган экспериментал хулосалар тасдиқлайди.



a *b*

1-график. п-ферроценилфенол ва $AlCl_3$ моль нисбати 1:1 (а) ва 1:2 (б) бўлган карбоксилланиш реакцияларида система ҳолатига кўра энергиянинг ўзгариши.

Ферроцен (**9**), п-ферроценилфенол (**1**), ферроценилсалицил кислота (**8**) ҳамда салицил кислота (**10**)лар молекуласидаги атомларнинг эффектив зарядлар тақсимоти, боғ масофалари қуйидаги жадвалларда келтирилган:

3-жадвал

Ферроцен (***9**), п-ферроценилфенол (**1**), ферроценилсалицил кислота (**8**) ҳамда салицил кислота (**10**) молекулаларидаги атомларнинг эффектив зарядлар тақсимоти*

Атом	Малликен усулида ҳисобланган эффектив заряд қиймати			
	9	**1**	**8**	**10**
Fe	+1,52	+1,574	+1,577	-
C (Ср ҳалқада)	-0,374 ÷ -0,375	-0,223 ÷ -0,376	-0,228 ÷ -0,375	-
H (Ср ҳалқада)	+0,223	-0,218 ÷ -0,226	+0,221 ÷ +0,225	-
C (Ar ҳалқасида)	-	-0,199 ÷ 0,279	-0,14 ÷ +0,313	-0,141 ÷ +0,295
H (Ar ҳалқасида)	-	+0,203 ÷ +0,210	+0,218 ÷ +0,221	+0,208 ÷ +0,219
H (OH гуруҳда)	-	+0,381	+0,376	+0,391
O (OH гуруҳда)	-	-0,620	-0,638	-0,640
H (COOH гуруҳда)	-	-	+0,404	+0,414
O (COOH да қўшбоғли)	-	-	-0,546	-0,507
O (COOH да OH)	-	-	-0,567	-0,601

4-жадвал

Ферроцен (***9**), п-ферроценилфенол (**1**), ферроценилсалицил кислота (**8**) ҳамда салицил кислота (**10**) молекулаларидаги атомлараро масофалар (нм).*

Атом	Атомлараро масофа (нм = 10^{-9} м)			
	9	**1**	**8**	**10**
C–Fe (Ср–Fe)	2,0455÷2,0458	2,0372÷2,0494	2,0391÷2,0498	-
C–C (Ср ҳалқа)	1,4393÷1,4395	1,4383÷1,4485	1,438÷1,4486	-
C–H (Ср ҳалқа)	1,0766÷1,0767	1,0771÷1,0776	1,077÷1,0776	-
C–C (Ср–Ar)	-	1,4694	1,4685	-
C–C (Ar ҳалқа)	-	1,3908÷1,4072	1,3836÷1,4166	1,3845 ÷ 1,4155

C–H (Ar ҳалқа)	-	1,0824÷1,0848	1,0817÷1,0842	1,0819 ÷ 1,0838
O–C (фенол)	-	1,3842	1,3607	1,3632
O–H (фенол)	-	0,993	1,02617	1,0142
C–C (Ar–COOH)	-	-	1,4565	1,4658
C=O (COOH)	-	-	1,2547	1,2268
C–O (COOH)	-	-	1,36	1,4027
O–H (COOH)	-	-	0,9969	0,995

Жадваллардан кўриниб турибдики, ферроцендаги циклопентадиенил ҳалқасининг углерод атомлари эффектив зарядлари қиймати ҳалқага фенол, салицил кислота қолдиқлари боғланиши билан кескин ўзгаради. Зарядлар тақсимотининг бузилиши, айниқса, қолдиқлар боғланган циклопентадиенил ҳалқасида яққолроқ намоён бўлади. Водород атомларининг зарядлар тақсимоти ҳам шунга ўхшаш. Ҳалқадаги углерод ва темир атомлари орасидаги масофа эса деярли ўзгаришсиз қолади.

Бензол ҳалқасидаги углерод атомларининг эффектив зарядлари **10** да кичик, **1** да эса катта диапазонларда ўзгаради. **1, 10** ва **8** молекулалардаги гидроксил гуруҳ билан боғланган ароматик ҳалқадаги углерод атомлари мос равишда 0,279, 0,295 ва 0,313, гидроксил гуруҳдаги кислород атомлари -0,620, -0,640 ва -0,638, водород атомлари эса 0,381, 0,391 ва 0,376 эффектив зарядлар қийматига эга. Бу ўзгаришлар бензол ҳалқасига карбоксил ва ферроцен гуруҳларининг бирикиши натижасида содир бўлади, деб хулоса қилиш мумкин.

Салицил кислота молекуласига ферроцен ва карбоксил гуруҳнинг бирикиши натижасида гидроксил гуруҳдаги водород атомининг заряди кетма-кет камайиб боради. Мазкур кетма-кетлик асосида бензол халқасидаги гидроксил гуруҳнинг кислота хоссаси ҳам камаяди, деган хулоса келиб чиқади. Буни эса карбоксил гуруҳдаги гидроксил ва бензол ҳалқасидаги гидроксил орасида ҳосил бўлган водород боғланиш ҳамда бензол ҳалқасидаги ароматик системанинг бузилиши билан тушунтириш мумкин. **8** ва **10** даги бензол ҳалқасига бириккан гидроксилдаги O–H боғининг **1** га нисбатан узоқ бўлиши ҳам ушбу фикрни тасдиқлайди. Карбоксил гуруҳдаги водород атомининг ҳаракатчанлиги **8** ва **10** да деярли ўзгаришсиз.

Юқоридаги барча фикрларни умумлаштирган ҳолда қуйидаги хулосаларни келтириш мумкин. п-Ферроценилфенолдан ферроценилсалицил кислота синтез қилишнинг янги усулларини ишлаб чиқиш ва салицил кислота ҳамда унинг ҳосилаларига ўхшаш ферроцен бирикмаларини олишда квант-кимёвий ҳисоблашларнинг ўрни каттадир. Салицил кислота молекуласига ферроценнинг киритилиши унинг молекуляр тузилишини, атомлар заряд тақсимотини, айниқса, кислота хоссасини деярли ўзгартирмайди. Бу эса келажакда ацетилсалицил кислотасига ўхшаш ферроцен ҳосилаларини олиш ва уларнинг доривор хусусиятларини ўрганишда асос бўлиб хизмат қилади.

Адабиётлар:

1. Посон П. Химия металлорганических соединений.- М.: Мир, 1970.- С. 239.
2. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена.- М.: Наука, 1969.- С. 506.
3. Аскаров И.Р. Производные ферроцена.- Фергана, 1999.- С. 206.
4. Friedel C., Crafts J.M., *Compt. Rend.,* vol. 86, p. 1368, 1878.
5. Friedel C., Crafts J.K., *Ann. Chem. Phys.,* vol. 14, p. 433, 1883.
6. Лебедев Б.Д., Пастухова И.В., Эйдус Я.Т. О взаимодействии двуокиси углерода с толуолом в присутствии хлористого алюминия под давлением // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*- 1972.- т. 4.- С. 967-969.
7. Kolbe H., “Ueber Synthese der Salicylsäure” *Annalen der Chemie und Pharmacie,* vol. 113, no. 1, p. 125–127, 1860.
8. Schmitt R., “Beitrag zur Kenntniss der Kolbe’schen Salicylsäure Synthese” *Journal für Praktische Chemie,* vol. 31, no. 1, p. 397–411, 1885.
9. Lindsey A.S., Jeskey H., “The Kolbe-Schmitt Reaction” *Chem. Rev.,* vol. 57, no. 4, p. 583–620, 1957.
10. Суербаев Х.А.,Сейлханов Т.М. Синтез карбоновых кислот карбоксилированием органических соединений диоксидом углерода и его производными // *Известия научно-технического общества «КАХАК».*- 2012.- № 3.- С. 23-48.

11. Джураев А.М. Синтез и исследование некоторых ароматических кислот ферроцена и их производных. *Дисс... канд. хим. наук.*- Т., 1994.- С. 46-48.

12. Шляхтин А.В., Вацадзе Ц.З., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Забалов М.В. Карбоксилирование ароматических соединений в среде сверхкритического диоксида углерода. // *Сверхкритические флюоиды: теория и практика.*- 2012.- т. 7, № 1.- С. 21-35.

13. Frisch M.J. and etc., “Gaussian 09, Revision A.1” Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Андижон давлат университети,
2017 йил 6 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: т.ф.н. Н.Х.Тўхтабоев)