МЕТАЛЛОЦЕНЛАР КИМЁСИ
1. ФЕРРОЦЕН ВА УНИНГ ИСТИҚБОЛЛАРИ

И.Р.АСҚАРОВ, Ш.М.КИРГИЗОВ, Н.Қ.ТЎЛАКОВ

В статье освещена история открытия ферроцена и актуальность изучения новых производных ферроцена учёными республики Узбекистан.

The article describes the history of investigation of ferrosen and its activity of studying new produced ferrosen by the scientists of Uzbekistan.

Ферроцен моддаси кашф этилганига атиги 60 йил тўлаётган бўлса-да, ушбу янги кимёвий модданинг хоссалари хақида ҳозирги кунда дунё бўйича 6000 дан ортиқ илмий мақола ва тезислар эълон қилинган. Уларнинг анчагина қисми кўплаб ихтиро ва патентларга тўғри келади. Ферроцен соҳаси бўйича жуда кўплаб ривожланган давлатларнинг кўзга кўринган етакчи кимёгар олимлари илмий тадқиқотлар олиб боришган. Ферроцен кашф этилгунга қадар бутун дунё кимёгар олимларининг кўпчилиги орасида темир-органик бирикмалар синтез қилиш мумкин эмас деган қатъий фикр ҳукм сурар эди. Чунки темир-органик бирикмалар олиш бўйича амалга оширилган кўплаб тажрибалар самара бермаган эди. Шунинг учун олимлар темир-органик бирикмалар мавжуд бўлмайди деган хулосага келган эдилар.

Ферроцен моддасини биринчи марта 1951 йилда Шотландия университетининг ёш кимё фани ўқитувчиси Поссон раҳбарлигида талаба Кили ўзлари режалаштирилмаган ҳолда синтез қилдилар. Улар лаборатория шароитида дициклопентадиеннинг циклопентадиенилмагний бромид моддасини темир-(111)-хлорид катализаторлигида синтез қилишмоқчи бўлишган. Лекин режалаштирилган дициклопентадиенил ўрнига ўзлари билмаган ҳолда янги модда – ферроценни ҳосил қилдилар. Уни циклопентадиенни магнийорганик бирикмаси ва темир (II) хлориддан ҳам олиш мумкин:

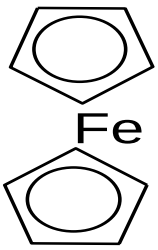
$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2$$

ферроцен

Ҳозирги кунда газ ҳолатидаги циклопентадиеннни қайтарилган темир устидан 300^0C да ўтказиш ферроцен олишнинг анча оддий усулидир:

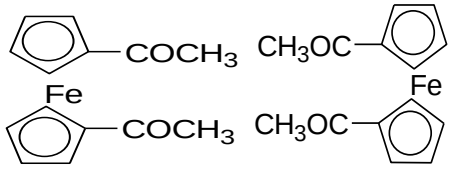
$$Fe + 2C_5H_6 \rightarrow (C_5H_5)Fe + H_2$$

Ферроцен 174^0C да суюқланадиган тўқ сариқ рангли кристалл моддадир. Ферроцен осон сублиматланади, сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Ферроцен бензол ҳалқасига эга бўлмаган биринчи ароматик бирикмадир. Ферроцен синтез қилиб олинганидан кейин циклопентадиеннинг бошқа металлар: Co метали билан кобалтоцен, Ni метали билан никелоцен, Ru метали билан рутеноцен моддасини шунингдек, Mo, Mn, Cr, Ti, V лар билан ҳосил қилган ана шундай бирикмалари ҳам олинди. Кейинчалик ароматик углеводородлар ҳам металлар билан хусусияти жиҳатидан ферроценга ўхшаш барқарор кристалл моддалар ҳосил қилиши аниқланди. Структурасига кўра металорганик бирикмалар қиздиришга ва кислоталар таъсирига чидамсиз бўлиши керак эди. Аммо дициклопентадиенилтемир 470^0C гача қиздириланда, кислота ва асослар билан қўшиб қайнатилганда ҳам ўзгармаслиги аниқланди. Ана шу омилларни ҳисобга олиб ҳамда дициклопентадиенилтемирни рентгенструктура анализ қилиш натижасида 1952 йилда, деярли бир вақтнинг ўзида Э.Фишер (Германия), Г.Уилкинсон (Англия) ва Р. Вудворд ходимлари билан (АҚШ) қуйидаги янги тузилиш формуласини таклиф этдилар.

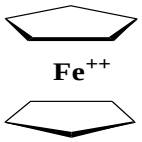


Шунингдек, улар дициклопентадиенилтемирни “ферроцен” деб аташни таклиф қилдилар. Ферроцен структурасидан кўринадики, темир халқалардаги барча углерод атомлари билан боғланган. Халқалар ясси тузилган бўлиб, темир атоми ҳалқанинг ўртасида жойлашади. Бу тип бирикмалар “сендвич» бирикмалар ҳам дейилади. Атомнинг сиртқи қаватидаги 2 та 4S электронлар ҳисобига темир ҳалқадаги углерод атомлари билан ковалент боғ орқали боғланган. Ферроценнинг алкилланиш ва ацилланиш реакцияларини ўрганиш натижасида ҳалқаларнинг бир-бирига таъсир кўрсатиши аниқланди. Жумладан, ҳалқалардан бирига киритилган электроноакцептор группа ўзи жойлашган ҳалқани кучли дезактивлаб, иккинчи ҳалқага ҳам таъсир кўрсатади. Аксинча, электронодонор ўринбосарлар ўзи боғланган ҳалқани кўпроқ, иккинчисини камроқ активлайди. Бунинг оқибатида ҳужум қилаётган электрофиль актив группа жойлашган ҳалқага киради. Ациллашда фақат битта диацетилферроцен-

нинг олиниши, циклопентадиенил халқалари марказлари ва темир атоми орқали ўтган ўқ атрофида халқалар эркин айлана олиши мумкинлигидан далолат беради, акс ҳолда яна бир изомер ҳосил бўлиши мумкин.



Ферроцен марказга нисбатан симметрик жойлашган икки текисликдан иборат тузилишга эга эканлиги рентген структура анализи ёрдамида исботланди. Темир атоми икки параллел циклопентадиенил ҳалқалар марказида ва ҳамма 10 та углерод атомидан баравар узоқликда жойлашган.



Ҳар бир ҳалқадаги углерод атомларининг орасидаги масофа бир хил бўлиб, 1.41Å га тенг, яъни бензолдаги углерод атомлари орасидаги масофага (1.39Å) яқин. Темир атоми икки зарядли катион бўлиб, ҳалқалар эса манфий зарядланган, шунинг учун бутун молекула электронейтралдир.

Ҳалқалар билан темир атоми орасидаги боғ ҳамма 12 π-электронлар ёрдамида амалга оширилади. Ферроценга ўхшаш бирикмалар, масалан, дициклопентадиенилкобальт, дициклопентадиенилникел, шунингдек, дибензолхром ва унинг аналоглари худди шундай тузилган. Комплекс бирикмаларнинг бу янги типи “сендвич бирикмалар” (инглизча) дейилади.[1]

Кили ва Посон ушбу модданинг дастлабки хоссаларини эълон қилишганидан сўнг бу соҳада, айниқса, Америка қўшма штатлари, Англия, Россия, Япония каби давлатларнинг кўзга кўринган кимёгар олимлари зудлик билан унинг ўзига хос бўлган янги хоссалари хақида илмий мақолалар эълон қила бошладилар. Ферроцен кашф қилинганидан сўнг собиқ иттифоқ даврида Россия давлатининг пойтахти Москва шаҳрида янги элемент органик бирикмалар кимёси илмий текшириш институти (ИНЭОС) очилди. Ана шу янги илмий текшириш институтига кўплаб соҳа бўйича етакчи мутахассислар жамланди. Жумладан, кимё йўналиши бўйича органик кимё фанининг етакчи олимларидан бири академик А.Н.Несмеянов, унинг шогирдларидан бўлмиш Н.С.Кочеткова, Р.Б.Материкова, Э.Г.Перевалова, А.М.Полякова, В.А.Сазонова, В.Д.Вильчевская, К.И.Грандберг, В.А.Сергеев, М.Д.Решетова, Д.Н.Курсанов, В.И.Сеткина каби кўзга кўринган олимлар жамланди. Кимё фанининг бошқа соҳалари қаторида ферроцен кимёси ва унинг хоссаларини ўрганувчи илмий лабораториялар очилди.(1-2)

Совет олимлари томонидан олиб борилган чуқур илмий изланишлар натижасида таркибида темир элементи тутувчи камқонлик касалига даво бўлувчи янги доривор модда - “Ферроцерон” яратилди ва тиббиётда ишлатиш учун амалиётга жорий этилди. Ҳозирги кунга келиб ферроцен моддаси ишлатилмаган соҳалар деярли қолмади. Ушбу модда космонавтикадан бошлаб то қишлоқ хўжалигигача барча фан соҳалари бўйича кенг кўламда ишлатилмоқда.

Ўзбекистонда ферроцен кимёсининг ривожланишига профессор А.Ғ.Махсумов раҳбарлигида Т.Ю.Насриддинов, И.Р.Асқаров, С.К.Каримов, Ш.М.Киргизов, А.М.Жўраев, Н.Х.Тўхтабоевлар ўзларининг илмий тадқиқот ишларида ферроцен ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш орқали ўз ҳиссаларини қўшганлар.

Андижон давлат тиббиёт институтининг бир қатор олимлари, жумладан, М.Ғ.Ганиева, А.А.Акбаров, М.М.Мадаминова, Р.Н.Абдуллаев, Г.Т.Нуриддиновалар ферроцен асосида синтез қилинган янги моддаларни камқонлик касалликлари ва шамоллаш касалликларини даволашда қўллашган, феророцен асосида олинган биоелимлар хоссаларини чуқур ўрганишиб, уларнинг энг яхшиларини амалиётга татбиқ этишган [3-5]. Андижон Пахтачилик илмий текшириш институти ходимлари Т.Худоёров, Ғ.Неъматов ва К.Исмоновлар ферроцен асосида олинган сувда эрувчан янги препаратларнинг чигит униб чиқиши ва униш энергиясини ошира олиш хоссаларини ўрганишди [6-8]. Улар орасидан эса энг юқори биостимуляторлик хоссаларини намоён қилган препаратларни дала шароитида микроделянка усулида синовдан ўтказишган. Олинган натижалар эса ферроцен ҳосилари хақиқатан ҳам юқори биостимуляторлик хоссаларини намоён этиб пахта ҳосилининг эрта пишиб етилишига ва ҳосилдорлигининг ошишига ижобий таъсир этишини аниқлашди. Шунингдек, Андижон муҳандислик иқтисодиёт институти олимларидан бир гурухи, жумладан, А.Рахимов, Ш.Эсоновалар ҳамкорликда ферроценнинг сувда эрувчан тузларини пилла чиликда синовдан ўтказишди, яъни ипак қуртини турли ёшларда тут баргларини янги олинган препаратларнинг паст концентрацияли эритмалари билан намлаб парвариш қилишди. Олинган натижалар эса ушбу соҳада ҳам ферроцен ҳосилалари биостимуляторлик хоссаларини намоён этиши кўрсатди [9-10]. Олиб борилган илмий тадқиқот ишлари натижасига кўра Ш.Эсо-

нова техника фанлари номзоди илмий даражасига сазовор бўлди.

Ҳозирги кунда Андижон давлат университетида тадқиқотчилардан Н.Қ.Тўлаков, М.М.Хожиматов, Д.Т.Хасанова, Ф.С.Абдуғоппоровлар ва бакалавр талабаларнинг бир гуруҳи ферроцен ҳосилаларини синтез қилиш ва уларнинг физиологик фаоллигини ўрганиш борасида илмий тадқиқот ишларини олиб боришмоқда. Ушбу илмий тадқиқотлар АДУ умумий кимё кафедраси қошидаги “Товарларни кимёвий таркиби асосида таснифлаш ва сертификатлаш” илмий лабораториясида амалга оширилмоқда.

Юқорида айтилганларга асосланиб шундай фикрга келиш мумкинки, ферроцен асосида олинган янги кимёвий препаратларнинг кўплари юқори биологик фаолликни намоён этади. Ферроцен ҳосилалари бундай ижобий хоссаларни намоён этишининг асосий сабабини унинг тузилиш структураси тирик организмлар ҳужайрасида энг фаол бирикма бўлган гемга яқин келиши билан изоҳлаш мумкин. Биокимёга оид адабиётлардан маълумки, барча тирик организмларда борадиган моддалар алмашинуви жараёнида таркибида гем сақловчи ферментлар фаол иштирок этади. Айниқса, цитохором системаси ҳужайрада кечадиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг охирги этапида, яъни моддалар алмашинувининг охирги маҳсулоти – сув ва карбонат ангидрид гази ҳосил бўлишида асосий ферментлардан бири ҳисобланади. Яъни ушбу цитохром системасисиз ҳужайра ва тўқималарда моддалар алмашинув жараёни охирига етмайди. Демак, ферроцен асосида олинган препаратлар ҳужайрада борадиган моддалар алмашинуви жараёнида фаол иштирок этади ва тирик организмларда маълум бир жараёнларни бошқаришда иштирок этади [3-4]

Хулоса қилиб айтсак, ферроцен моддаси асосида олинган кимёвий моддаларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, олинган моддаларнинг сувда эрувчан ҳосилаларини олиб, уларнинг паст концентрацияли эритмаларини ўсимлик ва ҳайвонларнинг ҳужайра ва тўқималарида борадиган жараёнларда иштирок этишини ўрганиш ҳозирги кунда кимёгар ва бошқа соҳа мутахассислари олдида турган долзарб вазифалардан биридир. Республикамиз олимлари биргаликда ферроцен ҳосилаларининг хоссаларини ўрганишса, олинадиган натижалар ватанимизда ферроцен кимёсининг ривожланишига ҳамда халқ хўжалигининг турли соҳалари учун керакли натижалар берувчи биологик фаол моддалар кашф қилиниши ва амалиётга тадбиқ этилишига замин бўлади.

АДАБИЁТЛАР:

1. А.Н.Несмеянов. Химия ферроцена.- М., 1958
2. И.Р.Асқаров. Производные ферроцена.- Фарғона, 1999
3. И.Р.Аскаров, Ш.М.Киргизов, Г.Т.Нуритдинова. Синтез и изучение антианемического действия п-ферроценилфенола. // Химико-фармацевтический журнал.- 1988.- №5.- С.554-557
4. Ш.М.Киргизов, И.Р.Аскаров, А.А.Акбаров. Актуальность разработки лекарственных препаратов на основе ферроцена. // XI Всесоюзн. конф. по теме “Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве”.- Самарканд, 1990. – С.409-410.
5. И.Р.Асқаров, Ш.М.Киргизов, Х.Алимов. Актуальность поиска новых лекарственных препаратов для лечения сердечно-сосудистых систем среди производных ферроцена. 1 конгресс кардиологов Центральной Азии.- Бишкек, 1993. 360-361.
6. И.Р.Аскаров, Т.Х.Худоёров, Н.С.Кочеткова, Ш.М.Киргизов 2-(п-ферроценил-феноксикарбонил)-бензойная кислота, проявляющая свойства стимулятора роста семян хлопчатника. Муаллифлик гувоҳномаси. 1316226. СССР. 1987.
7. И.Р.Аскаров, В.А.Сергеев, Ш.М.Киргизов, М.П.Форост. Способ получения биостимулятора роста хлопчатника. Муаллифлик гувоҳномаси. №1508543. СССР. 1989.
8. И.Р.Аскаров, Ш.М.Киргизов, А.Ғ.Махсумов, Р.Б.Материкова. Амид м-(1-ацетилферроценил)-бензойной кислоты, проявляющая свойства стимулятора роста семян хлопчатника. Муаллифлик гувоҳномаси. 1631981. СССР. 1990
9. Ш.М.Киргизов, И.Р. Асқаров, А.Рахимов, Ш.Эсонова, Н.Х.Тўхтабоев. Пиллачиликда биостимуляторлардан фойдаланиш истиқболлари ва уларни сертификатлаш. // Товарларни кимёвий таркиби асосида таснифлаш ва сертификатлаш. республика илмий амалий конференцияси. – Андижон, 2008.- Б. 57-58
10. Ш.М.Киргизов, И.Р.Асқаров, А.Рахимов, Ш.Эсонова, Н.Х.Тўхтабоев, Н.И.Асқаров. Пиллачиликда пилланинг технологик хусусиятларини яхшилашда биостимуляторлардан фойдаланиш истиқболлари. // Гулистон давлат университети илмий-амалий конференция материаллари.- Гулистон, 2008.- Б. 148-149

Андижон давлат университети,
2010 йил 9 сентябрда қабул қилинган