ПАРА-ФЕРРОЦЕНИЛФЕНОЛНИНГ ПАРА-АМИНОФЕНОЛ БИЛАН БОРАДИГАН АРИЛЛАШ РЕАКЦИЯСИНИ КВАНТ-КИМЁВИЙ ЎРГАНИШ

М.Х. Мамараҳмонов, И.Р. Асқаров

Мақола пара-ферроценилфенолнинг ариллаш реакциясини назарий ўрганишга бағишланган. Замонавий квант-кимё методлари ёрдамида дастлабки моддалар электрон тузилиши ва ҳосилаларнинг энергетик катталиклари ўрганилган. Дастлабки модда реакцион қобилияти ва эҳтимолий диалмашган ҳосилалари энергетик барқарорлиги ўртасидаги корреляцион боғлиқлик кўрсатилган.

Калит сўзлар: *пара-ферроценилфенол, пара-аминофенол, DFT/B3LYP ва ММ методлари, IEFPCM модели, атомларда электрон заряд тақсимоти, реакцион қобилият, энергетик барқарорлик.*

Статья посвящена теоретическому изучению реакции арилирования пара-ферроценилфенола. Современными квантово-химическими методами изучены электронное строение исходного вещества и энергетические характеристики производных. Показана корреляционная взаимосвязь между реакционной способностью исходного вещества и энергетической стабильностью возможных дизамещенных производных.

Ключевые слова:*, пара-ферроценилфенол, пара-аминофенол, методы DFT/B3LYP и ММ, модель IEFPCM, распределение электронного заряда на атомах, реакционная способность, энергетическая стабильность.*

The article is devoted to the theoretical study of the arylation reaction of para-ferrocenylphenole. Modern quantum-chemical methods have been used to study the electronic structure of the initial substance and the energy characteristics of the derivatives. The correlation relationship between the reactivity of the substrate and the energy stability of possible disubstituted derivatives were showed.

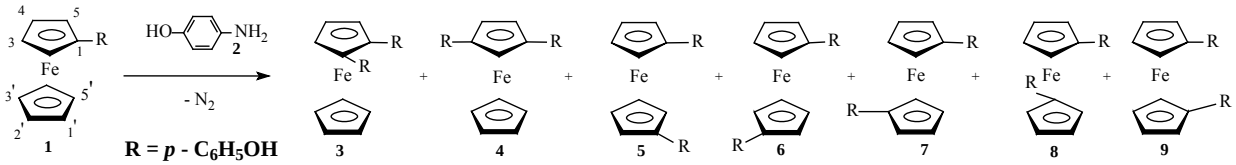
Key words: *para-ferrocenylphenol, para-aminophenol, DFT/B3LYP and MM methods, IEFPCM model, electron charge distribution, reactivity, energy stability.*

Металлоценлар ичида ферроцен (дициклопентадиенилтемир) ўтган асрнинг 2-ярмида очилган бўлиб, кимёвий хусусиятлари ва бирикмаларининг юқори биологик фаоллик намоён қилиши билан кўплаб назарий ва амалий илмий тадқиқотларга сабаб бўлган [1, 2].

Нобензоид ароматик табиатли пара-ферроценилфенол (**1**) молекуласи ароматик ҳалқадаги мавжуд потенциал реакцион марказлар ёрдамида электрофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади. Унинг пара-аминофенол (**2**) билан диазотирлаш орқали борувчи ариллаш реакцияси назарий жиҳатдан гомо- (**3, 4**) ва гетероалмашган (**5-9**) ҳосилаларга олиб келиши мумкин. Ферроцен бирикмалари билан борувчи реакцияларда диҳосилаларнинг кўпроқ унум билан чиқиши ва аксинча, три- ва полиҳосилалар қаторида реакция унумининг кескин равишда камайиб бориши адабиётларда [2] келтирилган.

Сўнгги пайтларда замонавий кимёвий тадқиқотларда квант кимёсининг салмоғи тез ортиб бормоқда. Чунки квант-кимё усулларидаги замонавий назарий тадқиқотлар тезкор компьютерлар воситасида бажарилиб, қулай, тезкор, ишончли, экологик зарарсиз ва арзонлиги билан физик-кимёвий тадқиқот усулларидан ажралиб туради. Ушбу ишда биз замонавий квант-кимёвий Gaussian98W дастури [3] ёрдамида DFT/B3LYP (density functional theory Becke 3, Lee-Yang-Parr) ҳамда молекуляр механика (ММ) методларидан фойдаланиб, пара-ферроценилфенолнинг ариллаш реакциясида (схемага қ.) олиниши мумкин бўлган эҳтимолий маҳсулотлар унумини олдиндан баҳолаб, қиёсий жиҳатидан таҳлил қилдик. Адабиётларда DFT/B3LYP методининг ферроцен ҳосилаларини тадқиқ қилишда қулай ва ишончли экани кўрсатилган [4, 5]. Ҳисоблашлар жараёнида субстратнинг (**1**) дастлабки барча геометрик параметрлари (***d***-боғ узунлиги, ***φ***-валент бурчаклар ва ***τ***-торсион бурчаклар) тўла оптималлаштирилди ва эритувчи (диэтилэфир) таъсири қоплашувчи сфералар яқинлашиши *IEFPCM* моделида ҳисобга олинди.

Схема 1.



Қуйидаги жадвалда субстрат (**1**) молекуласидаги фенил ўринбосари таъсирида циклопентадиенил ҳалқалардаги мавжуд 9 та потенциал реакцион марказда DFT/B3LYP методида 3-21G базисда ҳисобланган электрон зарядларнинг тақсимоти келтирилган.

1-жадвал

Пара-ферроценилфенол молекуласи ароматик халқа углерод атомларида электрон зарядлар тақсимоти (DFT/B3LYP)

Атом	C2	C3	C4	C5	C1’	C2’	C3’	**C4’**	**C5’**
Заряд, (е)	-0.129	**-0.284**	-0.234	-0.225	**-0.261**	-0.257	-0.258	-0.257	-0.259

Кўриниб турибдики, фенилалмашган ҳалқада атомлардаги электрон зарядлар **C3>C4>C5>C2** тартибда; алмашмаган ҳалқа атомларида эса манфий заряднинг **C3’>C2’, C4’>C1’>C2’** тартибда камайиб боради. Манфий заряднинг **C3** ва **C1’** атомларда юқори қийматли экани кузатилади. Айнан шу ҳолатларга заряд назоратида борувчи реакцияларда электрофилнинг ҳужуми осон кетиши мумкин. Реакция давомида **3**, **4** диалмашган гомова **5-9** диалмашган гетероҳосилалар реакциянинг асосий назарий маҳсулотлари бўлади. Реакция унумини (% ҳисобида) диалмашган ҳосилалар қаторида уларнинг ҳисоблаб топилган тўла энергия қийматлари (***E***) билан мос келишини қуйидаги жадвал катталиклари мисолида ўргандик. Жадвал маълумотларига кўра, **4** гомоалмашган ҳосиланинг энергетик жиҳатдан **3** га нисбатан -19,19 кКал/мол га барқарорроқ эканини кўриш мумкин.

2-жадвал

Бирикмаларнинг ММ методида ҳисобланган энергия қийматлари

Бирикма	**E, тўла энергия, (кКал/мол)**	**ΔE, Нисбий энергетик барқарорлик, (кКал/мол)**	**Дипол моменти, (D)**
3	2022,953	0*	5,3112
4	2003,765	-19,1883	2,6057
5	2001,463	-21,4896	6,2996
6	2000,389	-22,5635	6,4063
7	2003,032	-19,9213	0,2641
8	2000,306	-22,6466	6,0145
9	2001,218	-21,7347	6,6316

Изоҳ: **- жадвалда бирикма **3** нинг тўла энергия қиймати саноқ боши сифатида танланган.*

Гетероалмашган диҳосила **7-**бирикманинг барча диалмашган гомо- ва гетероҳосилалар ичида дипол моментининг энг пастлиги (M=0,23D) ва минимал энергетик барқарорликка (ΔE=-19,92 кКал/мол) эгалиги бу ҳосила унумининг нисбатан паст бўлиши мумкинлигини кўрсатади. Гомоалмашин-

ган **3-**диҳосила тўла энергиясининг ортиши қўшни ўринбосар фенил гуруҳи билан ўзаро фазовий таъсирлашув оқибати бўлиб, реакция натижасида бирикманинг улуши энг паст бўлиши мумкинлигини кўрсатади.

Ариллаш жараёнида гетеродиалмашган пара-ферроценилфенолнинг 2 жуфт фазовий изомерлари **6, 8** ҳамда **5, 9** ҳосил бўлади. Айнан реакциянинг асосий маҳсулоти **6** ва **8** бирикмалар бўлиши бу бирикма нисбий энергетик барқарорлигининг (ΔE= -22,56 кКал/мол) юқорилигидан ҳам аниқланади. Маҳсулотда **5** ва **9** диалмашган ҳосилалар улушининг кам бўлиши уларнинг **6** ва **8** га нисбатан энергетик нобарқарор экани билан тушунтирилади. **5** ва **9** бирикмалар унуминнинг нисбатан паст бўлиши эса қўшни гетероалмашинган фенил гуруҳларининг яқиндан фазовий таъсири натижасидир. Бирикма **7** нинг (2-жадвал маълумотларига кўра) кам унум билан олиниши энергетик жиҳатдан нисбатан барқарор эмаслиги (ΔE=-16,7511 кКал/мол) ҳамда дипол моментининг энг паст қийматга эга экани (M=0,26D) билан тушунтириш мумкин.

Адабиётлар:

1. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена.- М., 1969.- 594 с.

2. Аскаров И.Р. - Производные ферроцена.- Фергана,1999.- 206 с.

3. M.J.Frisch, etc. *Gaussian 98, Revision A.5*, Gaussian Inc., Pittsburgh (PA), 1998.-

4. Мамарахмонов М.Х., Беленький Л.И., Джураев А.М., Чувылкин Н.Д., Аскаров И.Р., Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 1. Реакции арилирования с аминобензойными кислотами.// Известия Российской Академии наук. Серия химическая.- 2017.- № 4.- С.721-723.

5. Мамарахмонов М.Х., Беленький Л.И., Чувылкин Н.Д., Аскаров И.Р., Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 2. Реакции арилирования с аминофенолами. // Известия Российской Академии наук. Серия химическая, 2017, № 4, С. 724-726.

Андижон давлат университети,
2017 йил 24 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. Ш.Қирғизов)