ДИАЗОТИРЛАШ РЕАКЦИЯСИ АСОСИДА ФЕРРОЦЕНИЛФЕНОЛЛАР СИНТЕЗИ

И.Р.Асқаров, М.Ш.Абдужабборова, М.М.Ҳожиматов, Н.Қ.Тўлаков

Мақолада бир қатор чет эл ва ўзбек кимёгар олимларининг ферроцен ҳосилаларини синтез қилиш бўйича олиб борган илмий тадқиқот ишлари хақида айрим маълумотлар келтирилган. Жумладан, п-ферроценилфенол синтезида турли хил эритувчиларнинг қўлланиши маҳсулот унумдорлигига турлича таъсир этиши ҳамда синтез қилинган маҳсулотларнинг тузилиши ИК спектрлар ёрдамида ўрганилган.

Калит сўзлар: *ферроцен, ариллаш, ферроценилфенол, ферроценилдиазофенол.*

В статье приведены некоторые результаты научно-исследовательских работ ряда иностранных и узбекских химиков в области синтеза производных ферроцена, в частности, об изучении влияния различных растворителей на выход п-ферроценифенола и исследовании строения полученных веществ с помощью ИК - спектров.

Ключевые слова: *ферроцен, ферроценилфенолы, арилирование, ферроценил-диазофенолы.*

This article provides some information about the results of research works performed by some foreign and Uzbek chemists in the field of synthesis of derivatives ferrocene, particularly about studying the influence of various solvents on an output of n-ferrocenylphenol, and also studying of a structure of the received substances by means of IR – spectra.

Key words: *ferrocene, arriation, ferrocenylphenol, ferrocenyldiasophenol*.

Ҳозирги вақтда металлоценлар асосида бир қатор доривор моддалар, иссиқликка чидамли ўзига хос хусусиятга эга полимерлар, турли-туман антидетонаторлар, тирик тўқимани тикишда фойдаланиладиган елимлар ва бошқа қимматбаҳо кимёвий бирикмалар олинган. Металлоценлар асосида ўзига хос хусусиятга эга бўлган қимматбаҳо бирикмаларнинг олинишига асосий омиллардан бири уларнинг ўзига хос фазовий тузилишга эга эканлиги билан изоҳланади.

Металлоценларнинг дастлабки вакили ферроценнинг 1951 йилда талаба Кили ва университет ўқитувчиси Посон томонидан тасодифан синтез қилиниши металлорганик бирикмалар кимёсида ўзига хос улкан воқеа бўлгани бугунги кунда дунё миқёсида эътироф этилган.

Ферроцен таркибида темир (Fe) сақловчи мураккаб органик бирикмадир. Кили ва Посон лабораторияшароитида циклопентадиенилмагнийбромид моддасидан темир (III) хлорид катализаторлигида дициклопентадиен синтез қилмоқчи бўлишган. Лекин улар ўзлари кутмаган ва билмаган холда дициклопентадиен ўрнига таркибида Fe тутган сариқ кристалл бирикмани ажратиб олдилар [1]. 1952 йилда рентгенструктура анализлар натижасида Германияда Э.Фишер, Англияда Г.Уилкинсон ва АҚШ да Р.Вудворд ходимлари билан дициклопентадиенилтемирни “Ферроцен” деб аташни ва, шунингдек, унинг тузилиш формуласини таклиф этдилар. Бу тузилишга кўра Fe атоми иккита симметрик циклопентадиенил (C_5H_5) ҳалқалари орасида жойлашганлиги маълум бўлди.

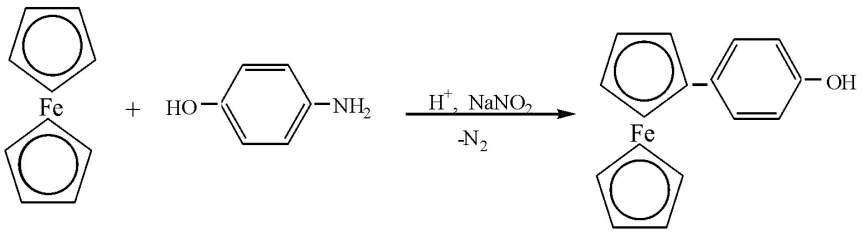
Бир қанча олимлар, жумладан, немис олими В.Шлёгл, америкалик олим Р.Вудворд, россиялик А.Н. Несмеянов, Н.С.Кочеткова ва ўзбекистонлик А.Ғ.Махсумов шогирдлари билан ферроцен кимёси ривожига ўз ҳиссаларини қўшганлар. Бу олимлар томонидан ферроценнинг худди ароматик углеводородларга ўхшаб алмашиниш, бирикиш каби реакцияларга осон кириша олишли аниқланган.

Ферроцен асосида ҳозирга қадар бир қанча физиологик фаол моддалар синтез қилинган. Жумладан, п-ферроценилфенол, о-карбоксибензоил, ферроценнинг натрийли тузи – ферроцерон, п-ферроценилфенолнинг натрийли тузи – Ферранд амалиётга жорий этилган.

1955 йилда А.Н.Несмеянов шогирдлари билан диазотирлаш реакцияси ёрдамида п – ферроценилфенолни 39% унум билан лаборатория шароитида синтез қилдилар [4]. Шу йили Бродхед ва Посон п – ферроценилфенолни 14% унум билан олдилар.

Россия ва Шотландия олимлари амалга оширган ушбу диазотирлаш ре-

И.Р.Асқаров *– АДУ умумий кимё кафедраси профессори, кимё фанлари доктори;*
М.М.Ҳожиматов, Н.Қ.Тўлаков *– шу кафедра катта ўқитувчилари;*
М.Ш.Абдужабборова *– АДУ кимё йўналиши 2-босқич талабаси.*



акцияси сувли ва диэтилэфирли муҳитда амалга оширилди. Диэтилэфир осон алангаланувчан бўлгани учун ундан саноат миқёсида фойдаланиш хавфли. Шунинг учун диэтилэфири саноатда деярли ишлатилмайди.

Ферроценнинг ароматик ҳосилалари турли усуллар ёрдамида олинган бўлиб, улар орасида диазотирлаш реакцияларидан фойдаланиш А.Н.Несмеянов ва унинг шогирдлари томонидан таклиф этилган [2-5].

Биз ферроценилфенолларни синтез қилишда диазотирлаш реакцияси учун турли хил органик эритувчилар таъсирини ўргандик. Олиб борилган тажрибаларда *п* – ферроценилфенол унумига ижобий таъсир кўрсатувчи омил диэтиленгликолнинг диэтилэфири эканлиги аниқланди. Ушбу органик эритувчи диэтилэфирига нисбатан хавфсиз бўлгани учун ундан завод шароитида эритувчи сифатида фойдаланилади.

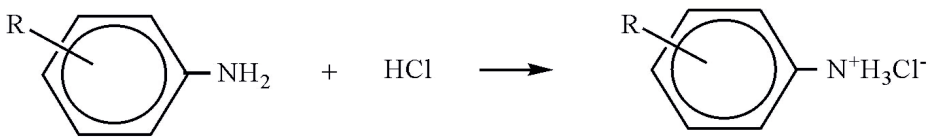
п – Ферроценилфенол бензол, ацетон, хлороформ, гексан, гептан, петролей эфири каби органик эритувчиларда жуда кам унум билан ҳосил бўлиши аниқланди. *п* – Ферроценилфенол унумига органик эритувчилар таъсири қуйидаги тарзда камайиб бориши кузатилади:

диэтилэнгликолнинг диэтилэфири > этилацетат > диэтилэфир> диоксан> бензол > ацетон > хлороформ > гексан > гептан > петролей эфири.

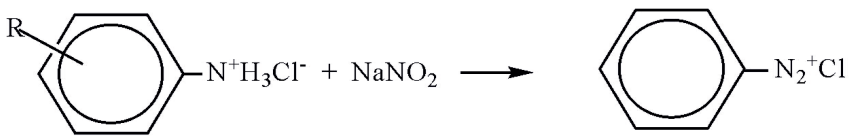
Биз заҳарли *п* – аминофенол ўрнига заҳарлилиги нисбатан кам бўлган *п* – аминофенолнинг хлорид тузидан фойдаландик. Бир қатор қимматбаҳо кимёвий бирикмаларни синтез қилишда муҳим хом ашё ҳисобланган *п* – ферроценилфенол синтези учун диэтилэфири ўрнига саноат учун нисбатан хавфсиз бўлган диэтилэнгликол диэтилэфирининг тавсия этилиши муҳим иқтисодий ва экологик аҳамиятга эгадир. Энг муҳими, бу *п* – ферроценилфенолни завод шароитида синтез қилиш имконини яратади.

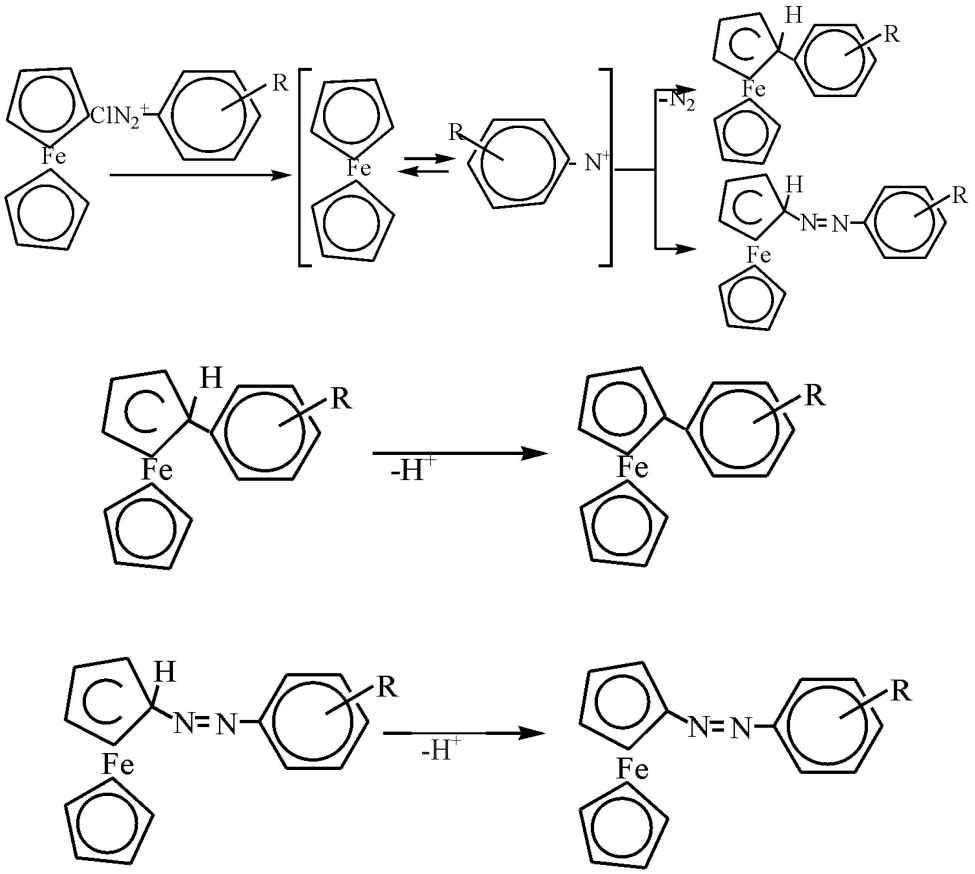
Ферроцен асосида турли хил реакциялар атрофлича ўрганилган. Лекин унинг диазотирлаш реакцияси ва ушбу реакцияни амалга ошириш механизми нисбатан кам ўрганилган. Диазотирлаш реакциясида диазобирикма ёки бошқа маҳсулот ҳосил бўлиши учун таъсир этувчи омиллар етарли даражада тадқиқ этилмаган.

Биз ферроценнинг бир қатор ароматик ҳосилаларини синтез қилиб, уларнинг биологик хоссаларини ўргандик [6]. Ушбу тадқиқотда ферроценнинг ариллаш реакциясини турли хил эритувчиларда аминофеноллар ёрдамида диазотирлаш реакциялари орқали амалга оширдик. Ферроценни аминофеноллар ёрдамида ариллаш реакцияси сувли ва турли хил эритувчилардан иборат муҳитда амалга оширилди. Реакциянинг 1-босқичида аминофенолнинг диазоний тузи, 2-босқичида эса ферроценилфенол ҳамда ферроценилдиазофеноллар ҳосил бўлиши аниқланди. Олиб борилган тажрибалар шуни кўрсатдики, паст температура (0 – 5^{0}C)да, асосан, ферроценилдиазофеноллар ҳосил бўлади. Қиздирилганда эса









азот ажралиб чиқиши оқибатида ферроценилфеноллар ҳосил бўлиши кузатилди. Ферроценни арилаш реакцияси қуйидаги реакциялар асосида амалга ошади:

Олинган ферроценнинг арил ҳосилалари ИҚ – спектрлар ёрдамида ўрганилганда, 1100, 1001 $см^{-1}$ нур ютилиши молекулада алмашмаган циклопентадиенил ядроси мавжудлигини кўрсатади. 3080 – 3005 $см^{-1}$ нур ютилиши эса ароматик ҳалқа мавжудлигидан далолат беради. 3500 – 3400 $см^{-1}$ кенг шаклдаги нур ютилганлиги молекулада гидроксил гуруҳ мавжудлигини кўрсатади.

Адабиётлар:

1. Kealy T.J, Pauson P.L – Nature , 1951, Vol. 168 , p.1039

2. Несмеянов А.Н, Перевалова Э.Г, Головня Р.В, Несмеянова О.В – Реакция замещения водородов ферроцена. – ДАН СССР, 97, 459 - 461 (1954)

3. Несмеянов А.Н, Перевалова Э.Г, Головня Р.В – Взаимодействие ферроцена с диазосоединениями. – ДАН СССР, т. №4, 539 – 542 (1954)

4. Несмеянов А.Н, Перевалова Э.Г, Головня Р.В, Шиловцева – Об алкилферроценах и ферроцениламинах. - ДАН СССР, т. 102, № 3, 535 – 538 (1955)

5. ПереваловаЭ.Г, Решетова М.Д, Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии.- М.: Наука, 1983.

6. Аскаров И.Р. Производные ферроцена.- Фергана , 1999.

2014 йил 24 декабрда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. Ш.Қирғизов)