# МЕТАЛЛОЦЕНЛАРНИНГ АЙРИМ АРОМАТИК ҲОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ

**И.Р.АСҚАРОВ, М.М.ҲОЖИМАТОВ, Ш.М.ҚИРҒИЗОВ, Қ.Қ.ОТАХАНОВ**

*Мақолада ферроцен тарихи, яъни 1951 йилда Кили ва Посон томонидан дастлабки металлоорганик бирикма тасодифан синтез қилингани ва унга ферроцен деб ном берилгани мухтасар баён қилинган. Ферроценнинг айрим ароматик ҳосилаларини синтез қилиш усуллари таҳлил килинган.*

***Калит сўзлар:*** *металлоорганик бирикма, ферроцен, ароматик ҳосилалар.*

*В статье освещена история металлоорганического соединения, случайно синтезированного в 1951 году Кили и Посоном, и названного ферроценом; изучены способы синтеза некоторых его ароматических производных.*

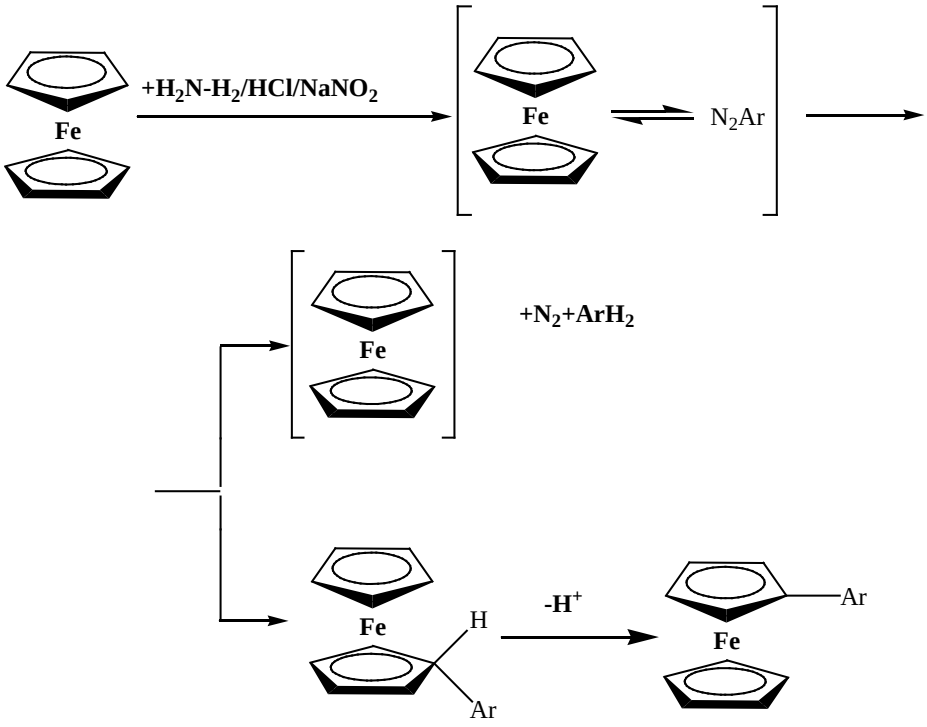
***Ключевые слова:*** *металлоорганическое соединение, ферроцен, ароматические производные.*

*In this article the authors try to describe the initial metalloorganic compound synthesized by Keali and Pauson in 1951, which was named ferrocene. They also analyzed methods of synthesis of some aromatic derivatives of ferrocene.*

***Key words:*** *metalloorganic compound, ferrocene, aromatic derivatives.*

1951 йилда шотландиялик олимлар Кили ва Посон томонидан тасодифий синтез қилинган [1] металлоценларнинг дастлабки вакили дициклопентодиенил темир кейинчалик ферроцен деб аталадиган бўлди. Ферроценнинг кимёвий тузилиши тасдиқлангандан сўнг бир қатор олимлар [2-5] томонидан ферроцен водородлари алмашиниши билан борадиган реакциялар ўрганилиб, циклопентадиенил ядроси ароматик хоссага эга эканлиги исботланди.

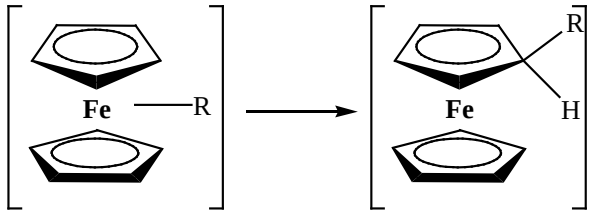
Ферроценнинг дастлабки ароматик ҳосилаларининг диазотирлаш реакциялари орқали олиш мумкинлиги Россия ва бошқа давлат олимлари томонидан ўрганилди [6-7]. Розенблюм шогирдлари билан ҳамкорликда [8] ферроценнинг ароматик аминлар билан реакцияси турли хил эритувчилар иштирокида амалга ошишини ўрганди. Ушбу олимларнинг таъкидлашича, арилдиазоний тузлари билан ферроцен ароматик комплексларни ҳосил қилади. Ҳосил бўлган оралиқ комплекслар осон парчаланиб, эркин азот ажратиб чиқарадилар, реакция маҳсулоти сифатида арилферроцен ҳосил бўлади.



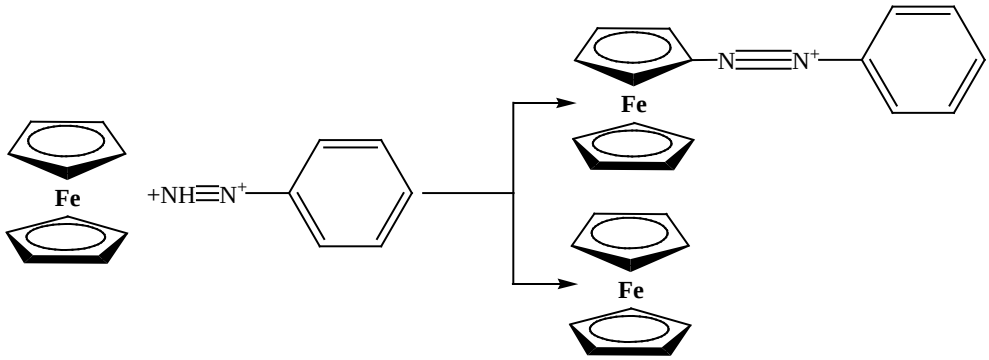

А.Беклер, К.Хайданларки [9] таъкидлашича, ариллаш реакциялари радикал механизми бўйича қуйидаги тарзда амалга ошади:

$$FeH + PhN_2^+ \rightarrow FeH^+ + PhN_2^+$$
$$PhN_2^+ \rightarrow Ph^+ + N_2$$
$$FeH + Ph^+ \rightarrow FePh + H^+$$
$$FeH + Ph^+ \rightarrow FePh + H^+$$

Ферроцен амалда беқарор бўлган қуйидаги шаклдаги оралиқ компонент ҳосил қилади:



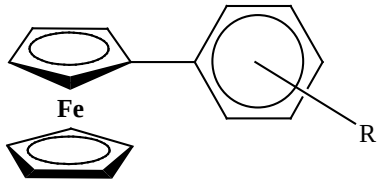

Н.Ж.Лорновский [10] ферроцен ариллаш реакциясини кислотали муҳитда диазобирикмаси билан қуйидаги тарзда амалга ошириш мумкинлигини кўрсатди:




А.Н.Несмеянов [11] томонидан ферроценни арилдиазоний билан реакцияга киришиш қобилияти атрофлича ўрганилиб, реакция натижасида турли-туман тузилишга эга бўлган ферроцен бирикмалари ҳосил бўлиши мумкинлиги кўрсатиб ўтилган.

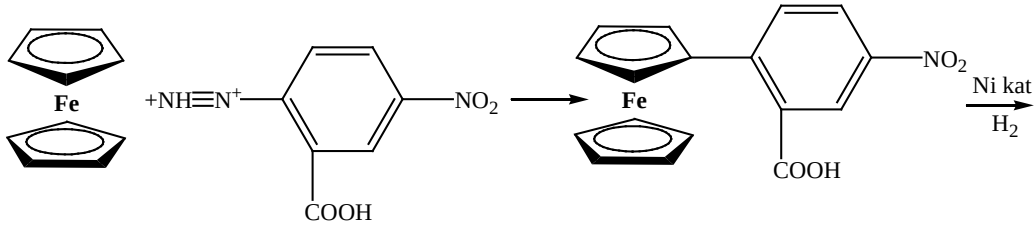
Лутле ва бошқалар [12] ферроценни ариллаш реакцияларини сульфат кислота иштирокида амалга оширишни таклиф этдилар.

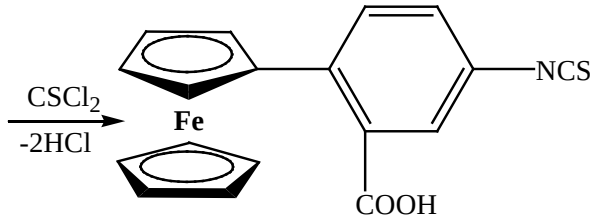
Олиб борилган тадқиқотлар натижасида галоид, нитро ва карбоксил гуруҳ сақловчи арил ҳосилалари синтез қилиб, ажратиб олинди. Улар томонидан соф ҳолда ажратиб олинган металлоцен ҳосилаларини умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



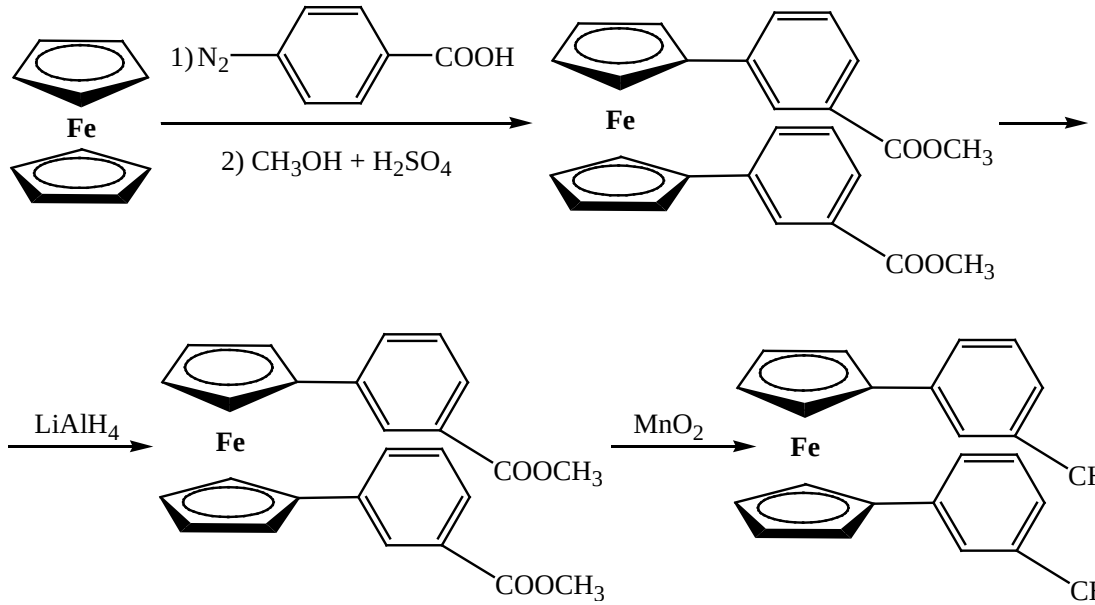

R= O-Cl, O-$B_2$O-Y, O-$OCH_3$, $OC_2H_5$, *o*-$COOCH_3$, *p*-$COOCH_3$, *m*-$COOC_2H_5$, O-$CH_2$OH, *m*-COOH, V-$CH_3$, p-CN.

Ферроценни 2-амино–5-нитро бензой кислотали диазобирикмаси муаллифлар томонидан [13] қуйидаги реакция асосида синтез қилинади:

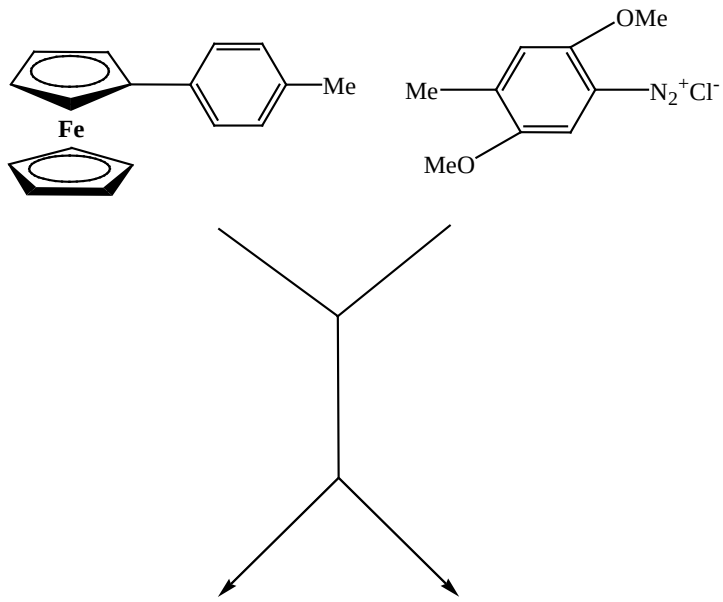


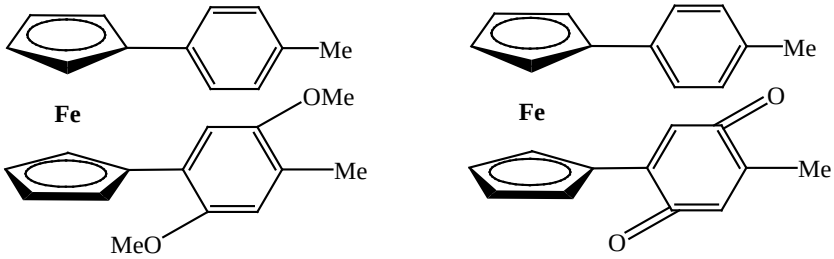



А.Касахара ва бошқалар [14] томонидан ферроценни ариллаш реакцияси атрофлича ўрганилиб, қуйидаги тузилишдаги реакциялар амалга оширилди. Натижада ферроценнинг арилальдегид тузи ва бошқа ҳосилалари синтез қилиниб, уларнинг тузилишини ИК, ЯМР ва УФ- ва МАСС спектрлари ўрганилади.




Юқоридаги муаллифлар [15] ферроценни диазотирлаш реакцияларини моноалмашган ҳосилалари асосида гетероануляр диалмашинган ҳосилаларининг синтезини қуйидаги тарзда амалга оширишди:






Электроноакцептор алмашинган ҳосилалар билан гетероаннуляр ҳосилалар олиниши исботланган. Юқорида қайд этилган реакциялар шуни кўрсатадики, металлоценлар вакили бўлган ферроцен муҳитга кўра ўз водородини бошқа функционал гуруҳларга осон алмаштириб ароматиклик хоссаларини намоён қилади.

**Адабиётлар:**

1. Keali T.J., Pauson P.L. - Nature, vol. 168, P. 1039 (1951)

2. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Шиловцева Л.С. – Об алкилферроценах и ферроцениламине – ДАН СССР, 97, 459-461 (1954)

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

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

5. Weinmayr V. - Hydrogen Fluoride as a condensing Agent. V. Reactions of Dicyclopentadienyliron in Anhydrous Hydrogen Fluoride. J Am. Chem. Soc. 77., 3009 - 3010 (1955)

6. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Симукова Н.А., Шейнкер Ю.Н., Решетова М.Д. - Образование 1,2,3 - оксидиазонового цикла при взаимодействии 1,1- диэтилферроцена с арилдиазониями. - ДАН СССР, 133, 851 (1963)

7. Little W. F., Lynn K. N., Williams R.- Novel Side Reaction Accompanying the Arylation of Ferrozene. An Example of Free Radical Sudstation. J. did., vol. 30055 (1963)

8. Rosemblum M., Hovebls W.G., Raneriee C., - The structure and chemistry of FerroceneIV. Mehanism of Arybation Reaction J. Amer. Soc., vol. Chem. 84, P. 2726 (1962)

9. Becwith A.H.J. Heydon K. J.- Free- Radical phenylat- ion of Ferrocenumlon- J. Amer. Chem. Soc. vol. 86. P 952 (1963)

10. Lorkowski H. J “iesyentese von Metoxy – und Hydroxy….. aryl – ferrocenen “Journal praktische Chemie.4. Reithe. Band 27

11. Nesmeyanow A.N. - “Substitutions in the ferrocenenuc - leus” Proc. Royal Soc. (London), 246, 495 (1955).

12. Little W. E. Reilley C. N. Johnson J. D- Chronopotentiometrie studies of ferrocenederiatives. J. Determiation of substituent constants with substituted phenilferrocenes” vol. 86. P. 1376.

13. Harimit Frank. – proteinmorcierungmic 3- carboxy – 4 ferrocenylphenylisothisochiocyatot – Z. Chem. J.G. (1967) hebt. 11 427-428

14. Kasahara A., Zumi T., Umezawa H. – Syntesis of (O) metacycla (O) (1,1 – Ferrocenophne- 7- ne) Chemictry Liters, P N 39 – 1042 (1980)

15. Kasahara A., Zumi T., Shimusul, (Kawaken fine Chemicals co Ltd) Jpn. Kokai tokkyo Koho J.P. 60188393 1985 Sep -25. Chem- Abst. 104 130053 (1986)

*Андижон давлат университети*
*2014 йил 4 мартда қабул қилинган*
*(Тақризчи: доц. Ш.Х.Абдуллаев)*