1`-(П-ОКСИФЕНИЛ)ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТАНИНГ АЙРИМ СУВДА ЭРУВЧАН ҲОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ

Н.Қ.Тўлаков

Мақолада ферроценнинг ароматик ҳосилалари ва уларнинг аҳамияти тўғрисида сўз юритилиб, 1`-(п-оксифенил)ферроценкарбон кислотасининг сувда эрувчан ҳосилалари синтези ҳамда ИҚ-спектроскопия таҳлили ва модданинг фойдали хусусиятлари баён қилинган.

Калит сўзлар: *ферроценнинг ароматик ҳосилалари, диазотирлаш реакцияси, 1`-оксифенилферроценкарбон кислотасининг тузлари, ИҚ спектроскопия, сувда эрувчан ҳосилалар.*

В статье рассматриваются ароматические соединения ферроцена и их значение, а также синтез водорастворимых производных 1’- (п-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты и анализ методом ИК-спектроскопии, а также свойств полученных веществ.

Ключевые слова: *ароматические производные ферроцена, реакция диазотирования, соли 1’-(п-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты, ИК-спектроскопия, водорастворимые производные.*

The article considers ferrocene aromatic compounds and their significance, as well as the synthesis of water-soluble derivatives of 1’- (p-hydroxyphenyl) ferrocenecarboxylic acid and IR spectroscopy, analyses method as well as the properties of the substances obtained.

Key words: *aromatic derivatives of ferrocene, diazotization reaction, 1 ‘- (p-hydroxyphenyl) ferrocenecarboxylic acid salts, IR spectroscopy, water-soluble derivatives.*

Маълумки, диазотирлаш реакцияси 1858 йилда П.Грис томонидан очилган бўлиб, органик синтезда кенг қўлланади. Мазкур реакция асосида саноат миқёсида азобўёқлар ишлаб чиқариш йўлга қўйилган. Диазотирлаш реакцияси ароматик аминларнинг турли хил бирикмаларини олишда, яъни органик модда молекуласига ароматик бирикма қолдиғини киритишда ҳам кенг қўлланилади [1].

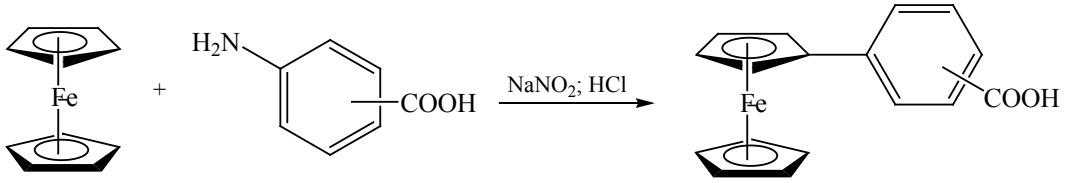
Ферроценнинг кўплаб ароматик ҳосилалари диазотирлаш йўли билан олинган. 1954 йилда биринчи марта ферроценни диазотирлаш йўли билан ариллаш реакцияси амалга оширилган бўлиб, ферроценга 4-нитрофенилдиазоний хлорид таъсир эттирилганда, 4-нитрофенилферроцен ҳосил бўлган [2].

Ферроценнинг арилбирикмалари нисбатан яхши ўрганилган. Ариллаш реакциялари, асосан арендиазоний тузлари билан олиб борилади. Реакция шароитига кўра асосан моно- ва қисман бис-гетероаннуляр диарилферроценлар ҳосил бўлиши аниқланган.

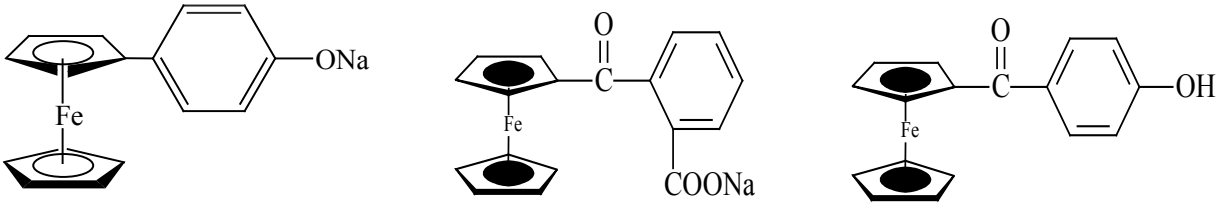
$$(C_5H_5)_2Fe \xrightarrow{ArN_2^+X^-} \begin{cases} \rightarrow C_5H_5FeC_5H_4Ar + HX + N_2 \\ \rightarrow Fe(C_5H_4Ar)_2 + 2HX + 2N_2 \end{cases}$$

Ферроценни ариллаш реакцияларида асосан моноарил бирикмалар ҳосил бўлиши кузатилади. Ферроценнинг диазоний тузлари билан реакцияси ароматик бирикмаларни диазотирлаш каби бориши тахмин қилинган. Ферроценнинг моноалмашинган ҳосилалари асосан иккинчи, яъни бўш турган ҳалқа бўйича арилланади [3].

Ферроценилбензой кислоталари муҳим аҳамиятга эга арилферроценлар ҳисобланади. Аминобензой кислоталаридан тайёрланган диазоний тузлари ва ферроценнинг ўзаро реакцияси натижасида ферроценилбензой кислоталари ҳосил бўлади.



Шундай усул билан ферроценилфеноллар ҳам синтез қилинган. Ферроценилбензой кислоталари ва ферроценилфенолларнинг айрим ҳосилалари биологик фаол бирикмалардир. Масалан, *п*-ферроценилфенолнинг натрийли тузини камқонликни даволашда ишлатиш мумкинлиги кўрсатилган, *о*-карбоксибензоилферроценнинг натрийли тузи эса Ферроцерон номи билан камқонликни даволаш амалиётига жорий қилинган [4,5].



п-Ферроценилфенолнинг натрийли тузи *о-Карбоксибензоилферроценнинг натрийли тузи*

Ўсимликлар табиий муҳитдан оз ёки кўп миқдорда даврий жадвалда кўрсатилган элементларнинг ҳаммасини ютиш қобилиятига эга. Лекин шу элементлардан ҳозиргача фақат 19 тасининг ўсимликлар учун аҳамияти катталиги, уларни бошқа элементлар билан алмаштириб бўлмаслиги аниқланган. Булар углерод, водород, кислород, азот, фосфор, олтингугурт, калий, кальций, магний, темир, марганец, мис, рух, молибден, бор, хлор, натрий, кремний ва кобальт. Шулардан 16 таси минерал элементлар гуруҳига киради. Чунки углерод, водород ва кислород ўсимликка CO_2, O_2 ва H_2O ҳолида қабул қилинади.

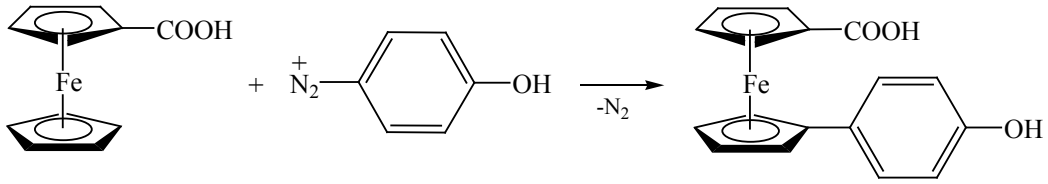
Калий ўсимликлар учун зарур металлар гуруҳига киради. Ўсимликлар танасида унинг миқдори қуруқ оғирлигига нисбатан 0,5-1,2 фоиз бўлади. Тўқималарда калий бошқа катионларга нисбатан анча кўп. Калийнинг умумий миқдори тупроқда ҳам бошқа элементларга нисбатан кўп. Масалан, фосфорга нисбатан 8-40 ва азотга нисбатан 5-50 марта кўп бўлади. Тупроқда калий ўзлаштирилмайдиган ва ўзлаштириладиган шаклларда мавжуд. Асосий ўзлаштириладиган шакли тупроқ эритмасидаги эриган

тузлар ҳолида учрайди. Бу умумий калий миқдорининг 0,5-2 фоизини ташкил этиши мумкин. Агар калий етишмаса тўқималарда натрий, магний, кальций, эркин аммиак ва минерал фосфатлар тўпланиши мумкин. Айниқса, аммиакнинг ортиқча тўпланиши ўсимлик тўқималари заҳарланишига олиб келади. Ўсимликларнинг ташқи кўринишида ҳам ўзгаришлар бўлади. Барглар сарғайиб, қурий бошлайди. Энг юқоридаги ўсувчи куртаклар ўсишдан тўхтайди ва нобуд бўлади. Умуман, калий етишмаслигини акс эттирувчи белгилар ўсишнинг сусайиши, эски баргларда томирлар оралиғида хлороз содир бўлиши, баргларнинг қизғиш-бинафша рангга кириши ва бошқалардан иборат.

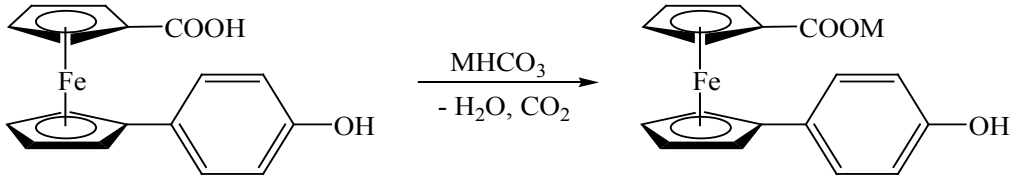
Ўсимликларнинг модда алмашинуви жараёнида темир ҳам муҳим рол ўйнайди. Темирнинг ўсимликлардаги миқдори ўртача 0,02-0,08 фоизга (ёки 20-80 мг қуруқ оғирлик ҳисобида) тўғри келади. Ўсимликлар темирни ионлар (Fe^{2+}, Fe^{3+}) шаклида ўзлаштиради. Одатда тупроққа темир ўғити солинмайди. Чунки тупроқларда ўзлаштириладиган темир кўп бўлади. Лекин оҳаги кўп тупроқларда темирнинг ўзлаштирилиши қийинлашади ва бунинг натижасида ўсимликларда хлороз касаллиги бошланади. Қўшимча темир билан озиқлантириш орқали бунинг олдини олиш мумкин [6].

Ўсимликларнинг ҳосилдорлигини, касалликларга чидамлилигини ошириш мақсадида, таркибида темир тутган ферроцен ҳосилалари устида илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Жумладан, ферроцен ҳосиласи бўлган моноацетилферроцендан ферроцен карбон кислота синтез қилиниб, унинг сувда эрувчан айрим тузларининг биостимуляторлик хоссалари ўрганилди [7].

Юқорида баён қилинган ишларнинг давоми сифатида биз томонимиздан ферроценнинг биологик фаолликка эга янги ароматик бирикмаларини синтез қилиш мақсадида ферроценкарбон кислотасининг *п*-аминофенол билан бирикмаси олинди.



Ушбу кислотанинг сувда эрувчан литийли, натрийли, калийли тузлари тегишли карбонат тузларини таъсир эттириб синтез қилинди. Ўтказилган реакцияларнинг умумий тенгламаси қуйидагича:



M - Li, Na, K

Синтез қилинган 1`-(*п*-оксифенил)ферроценкарбон кислотаси калийли тузи ИҚ-спектроскопия методи ёрдамида ўрганилди. Жумладан, ИҚ- спектрнинг 1125 ва 1025 $см^{-1}$ соҳаларидаги ютилиш чизиқлари гетероаннуляр диалмашинган ферроцен гуруҳига мансуб, 3370 $см^{-1}$ даги кучсиз ютилиш чизиғи димер ҳолатидаги –ОН гуруҳларга хос ютилиш кузатилди. ИҚ спектрнинг 817 $см^{-1}$ соҳасида ютилиш чизиғининг мавжудлиги алмашинган бензол ҳалқасининг деформацион тебранишларига хослигидан, шунингдек, 1635 $см^{-1}$ соҳасида ютилиш чизиқлари карбонил гуруҳининг мавжудлигидан долалат беради [6,7].

Экспериментал қисм

0,322 гр (0,001 моль) 1`-(*п*-оксифенил)ферроценкарбон кислотаси чинни косачага солинди. 0,1 гр (0,001 моль) калий гидрокарбонатнинг 10 мл сувдаги эритмаси 1`-(*п*-оксифенил) ферроценкарбон кислота устига оз-оздан томчилатиб қўшилиб, 10 минут давомида 50-60 °С да сув ҳаммомида қиздирилди. Газ ажралиши (CO_2) тўхтагандан сўнг, аралашма иссиқ ҳолатда фильтрлаб конуссимон колбага ўтказилди. Сўнгра сув ҳаммомига қўйиб аста-секин аралаштирилиб турган ҳолда буғлатилди. Сувнинг бир қисми буғлагандан сўнг совитилди ва бир сутка қолдирилди. Тўқ сариқ рангли кристалл модда олинди. Унум-0,29 гр (80,5 %). $Т_{суюқ}$=290 °С. Брутто формуласи: $C_{17}H_{13}FeKO_3$.

1`-(*п*-оксифенил)ферроценкарбон кислотани бир алмашинган калийли ва литийли тузлари юқоридаги усуллар ёрдамида $KHCO_3$ ва $LiHCO_3$ эритмаларини таъсир эттириб олинди.

1`-(*п*-оксифенил)-ферроценкарбон кислотанинг бир алмашинган натрийли тузи. Ташқи кўриниши сариқ тусли кристаллар. Сувда яхши эрийди. Унум-81%. Т.с.= 285 ^oC.

1`-(*п*-оксифенил)-ферроценкарбон кислотанинг бир алмашинган литийли тузи. Ташқи кўриниши оч сариқ тусли кристаллар. Сувда яхши эрийди. Унум-79%. Т.с.= 280 ^oC.

Таркибида темир ва калий сақловчи ушбу янги синтез қилинган модда биостимуляторлик хоссасини намоён этиб, ўсимликларнинг касалликларга чидамлилигини ошириши, пахта ҳосилдорлигини эса 4-5 ц/га орттириши тажрибаларда исботланди.

Адабиётлар:

1. Асқаров И.Р, Исаев Ю.Т, Махсумов А.Г, Қирғизов Ш.М. Органик кимё.- Т., 2012.- Б. 525-526

2. Окулов В.Н. Синтез ферроценсодержащих лигандов со стержнеобразной структурой и получение цитотоксичных комплексов рутения на их основе. Дисс... канд. хим. наук.- М., 2015.- С.8.

3. Перевалова Э.Г, Решетова М.Д, Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен.- М.: Наука. 1983.- С. 109-111.

4. Асқаров И.Р. Производные ферроцена.- Фергана, 1999.- С. 125.

5. Аскаров И.Р., Киргизов Ш.М., Нуритдинова Г.Т. Синтез и изучение антианемического действия *п*-ферроценилфенола. // Хим.-фарм. журнал. 1988.- №5- С.554-557.

6. Хўжаев Ж.Х.Ўсимликлар физиологияси.- Т.: Меҳнат, 2004.- Б.120, 130, 132,135.

7. Тўлаков Н.Қ, Аскаров И.Р, Киргизов Ш.М, Бурхонова Ш.М. «Фарғона водийси биологик хилма-хиллиги: долзарб муаммолар ва уларнинг ечими» мавзусидаги Республика илмий анжумани материаллари тўплами.- Андижон, 2015.- Б.217-219

8. Казицына Л.А, Куплетская Н.Б. Применения УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. 2-е издание. – М.: МГУ, 1979.- С. 127, 210, 211, 215.

9. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ.- М.: Мир, 1992.- С.59.

Андижон давлат университети,
2018 йил 26 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. Ю.Исаев)