ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТА СИНТЕЗИ

И.Р.Асқаров, Н.Қ.Тўлаков, Ш.М.Киргизов

Мақолада ферроценкарбон кислотани синтез қилишнинг такомиллашган услуби ўрганилган. Унумдорлик 80% дан юқори бўлиши кўрсатилган.

Калит сўзлар: *ферроцен ҳосилалари, синтез усуллари, спектрал тадқиқотлар*

В статье изучен усовершенствованный способ синтеза ферроценкарбоновой кислоты. Выход продукта составляет боле 80%.

Ключевые слова: *производные ферроцена, способы синтеза, спектральные исследования.*

The article shows that the authors studied the method of synthezing ferrocenecarboxylic acid. The out come of the product is over 80%

Key words: *producing ferrosin, methods of synthez, research on spectrals.*

Ферроцен кашф этилгунга қадар дунё кимёгар олимларининг кўпчилиги орасида темир-органик бирикмаларни синтез қилиш мумкин эмас, деган қатъий фикр ҳукм сурар эди. Чунки темир-органик бирикмалар олиш бўйича амалга оширилган кўплаб тажрибалар самара бермаган. Шунинг учун олимлар темир-органик бирикмалар мавжуд бўлмайди деган хулосага келган эдилар.

Ферроценни биринчи марта Шотландия университетининг ёш кимё фани ўқитувчиси Посон раҳбарлигида талаба Кили 1951 йилда ўзлари аввалдан режалаштирмаган ҳолда синтез қилдилар.

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 бирикмаларини, шунингдек, Mo, Mn, Cr, Ti, V лар билан ҳосил қилинган ана шундай бирикмалар ҳам олинди. Кейинчалик ароматик углеводородлар ҳам металлар билан хусусияти жиҳатидан ферроценга ўхшаш барқарор кристалл моддалар ҳосил қилиши аниқланди [1].

Кили ва Посон ушбу модданинг дастлабки хоссаларини эълон қилганларидан сўнг бу соҳада, айниқса, АҚШ, Англия, Россия, Япония каби давлатларнинг кўзга кўринган кимёгар олимлари зудлик билан унинг ўзига хос бўлган янги хоссалари ҳақида илмий мақолалар эълон қила бошладилар. Ферроцен кашф қилинганидан сўнг собиқ иттифоқ пойтахти Москва шаҳрида янги элемент органик бирикмалар кимёси илмий текшириш институти (ИНЭОС) очилди.

Ушбу иниститут ташкилотчиси органик кимё фанининг етакчи олимларидан бири академик А.Н.Несмеянов бўлди. Унинг жамоасига олимнинг 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].

Рус 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 жорий этилди. Ҳозирги кунга келиб ферроцен моддаси ишлатилмаган соҳалар деярли қолмади. Ушбу модда ҳозирда космонавтикадан бошлаб то маиший техникагача, бир сўз билан, халқ хўжалигининг барча соҳаларида кенг кўламда ишлатилмоқда.

Мамлакатимизда ферроцен кимёсининг ривожланишига Ўзбекистонда хизмат кўрсатган ихтирочи, кимё фанлари доктори, профессор А.Ғ.Махсумов раҳбарлигида к.ф.н. доцент Т.Ю.Насриддинов, к..ф.н., С.К.Каримов, к.ф.н. А.М.Жўраев ва биз томонимиздан қилинган ишларни кўрсатиш мумкин [3-5].

Юқорида айтиб ўтилганларга 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, цитохром системаси ҳужайрада кечадиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг охирги этапида, яъни моддалар алмашинувининг охирги маҳсулоти –

И.Р.Асқаров *– АДУ умумий кимё кафедраси мудири, кимё фанлари доктори, профессор;*
Ш.М.Киргизов *- шу кафедра доценти, кимё фанлари номзоди;*
Н.Қ.Тўлаков *– кафедра катта ўқитувчиси.*

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 алмашинув жараёнида қатнашади ва тирик организмларда маълум бир жараёнларни бошқаришда иштирок этади [3-4].

Карбон кислоталар синтезининг турли усуллари мавжуд, жумладан, ароматик ёки гетероциклик қатор алкил алмашинган бирикмаларини оксидлаш; Зандмейер реакцияси, Кольбе реакцияси ва бошқа реакциялардан фойдаланилади.

Ферроцен ҳосилаларидан бири бўлган ферроценкарбон кислотани турли хил олиниш усуллари мавжуд бўлиб, карбоксиллаш реакцияси ферроценкарбон кислоталарни синтез қилишнинг асосий усулларидан бири ҳисобланади.

Шунингдек, ферроцен ҳосилаларини оксидлаш методидан ҳам фойдаланиш мумкин [2].

1955 йилда В.Уэнмайр йод таъсирида пиридиндан ацетилферроценни оксидлаш натижасида ферроценкарбон кислота олиниши мумкинлигини изоҳлаб берган.

$$C_5H_5FeC_5H_4COCH_3 \xrightarrow[\text{Пиридин}]{I_2} C_5H_5FeC_5H_4COOH$$

Бу реакция атрофлича ўрганилган лекин спектрал тадқиқотлар ўтказилгани ҳақида маълумотлар келтирилмаган [6].

Линдсей ва Хаусер ҳам галоформли парчалаш ёрдамида ферроценкарбон кислота олиш мумкинлигини ўргандилар. Лекин бу тадқиқотда ҳам муаллифлар томонидан спектрал текшириш ва реакция механизми ҳақида маълумотлар келтирилмаган [7].

Шу кислотани Ито ва унинг ҳаммуаллифлари $AlCl_3$ иштирокида ферроценни карбоксиллаш йўли билан олишган [8].

$$C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow[AlCl_3]{CO_2} C_5H_5FeC_5H_4COOH$$

Бироқ Итонинг ишида спектрал анализ ва уларнинг қўлланилиш соҳаси бўйича маълумотлар йўқ.

Шмитт ва Осман ферроценкарбон кислота ва ферроцен ҳосилаларини 24 соат давомида учламчи-BuOK иштирокида 80 ^{0}C да ДМФА да молекуляр кислород билан оксидлаш орқали қуйидаги реакциялар асосида олдилар [9].

$$\overset{1}{R}C_5H_5FeC_5H_4\overset{2}{R} \longrightarrow \overset{3}{R}C_5H_4FeC_5H_4COOH$$

$$\overset{1}{R} = -CH_2OH, -CHO, -COCH_3, -CH_2(CH_3)_2\ ,\ \overset{2}{R} = -H,$$

$$\overset{3}{R} = -H,\ \overset{1}{R} = \overset{2}{R} = -CH_2OH, -COCH_3,\ \overset{3}{R} = -COOH$$

Ушбу реакциянинг механизми ва спектрал тадқиқотлар натижалари шарҳланмаган. Айни шу муаллифлар монокарбон кислотани бошқа йўллар билан олиш мумкинлигини ҳам ўргандилар [10].

$$C_5H_5FeC_5H_4CH_3 \xrightarrow[\text{ГМФ},80^0C]{t\text{-}C_4H_9OK} C_5H_5FeC_5H_4COOK \xrightarrow[\text{ГМФА},80^0C]{H_2O,\ KOH} C_5H_5FeC_5H_4COOH$$

$$C_5H_5FeC_5H_4CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/C_6H_6} C_5H_5FeC_5H_4COOH$$

Муаллифлар реакция механизмини ўрганишган, лекин олинган моддалардан фойдаланиш соҳалари ҳақида маълумотлар келтиришмаган.

Несмеянов ходимлари билан н-бутил литий ёрдамида ферроценнинг металлирлаш хоссаларини ўрганиб, моно ва дилитий ферроценнинг эквимоляр аралашмасини олди. У, ўз навбатида, карбоксилланганда ферроценкарбон ва ферроцендикарбон кислоталарни беради [11].

$$C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow{H\text{-}BuLi} C_5H_5FeC_5H_4Li + Fe(C_5H_4Li)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4COOH + (C_5H_4COOH)_2Fe$$

1957 йилда Рейнхард ходимлари билан ферроценнинг алифатик қатор кислоталаридан айримларини синтез қилиб олдилар. Бу реакция механизмида спектрал тадқиқотлар ўтказилгани ҳақида маълумотлар келтирилмаган [12].

$$C_5H_5FeC_5H_4COCH_3 \xrightarrow{NaOJ} C_5H_5FeC_5H_4COOH \xleftarrow{CO_2} C_5H_5FeC_5H_4Li$$

Бошқа олимлар томонидан ҳам ферроценкарбон кислота синтез қилинган. Лекин уларда ҳам олдин бажарилган ишлардаги каби спектрал анализ, реакция механизми, фойдаланиш соҳалари ҳақида маълумотлар келтирилмаган [13].

Биз лаборатория шароитида ферроценкарбон кислотани олиш механизмини ривожлантириб, моноацетилферроценнинг диоксанли эритмасидан фойдаланган ҳолда оксидлаб олиш усулини такомиллаштириш натижасида ферроценкарбон кислотанинг унумдорлигини 80% оширишга эришдик.

Олинган ферроценкарбон кислотанинг тузилиши ИҚ спектроскопия методи ёрдамида ўрганилди. ИҚ спектрнинг 3098 $см^{-1}$ соҳасида карбоксил гуруҳлардаги эркин –ОН гуруҳларга хос, 3078 $см^{-1}$ соҳада эса водород боғлари орқали боғланган –ОН гуруҳига хос ютилиш кузатилди. Спектрнинг 817, 1360, 1392, 3075 $см^{-1}$ соҳаларида ферроценил радикалига, яъни циклопентадиенил ҳалқасидаги *ν*(С-Н) гуруҳларининг деформацион тебранишларига хос ютилишлар, 2851 ва 2925 $см^{-1}$ соҳаларда эса алифатик С-Н боғларига хос ютилишлар кузатилди. Шунингдек, спектрнинг 1478, 1527 ва 1546 $см^{-1}$ соҳаларида карбонил гуруҳига мансуб ютилишлар, 1625 $см^{-1}$ соҳасида карбоксил гуруҳдаги карбонил гуруҳларнинг симметрик ва асимметрик тебранишларига оид ютилиш чизиқлари мавжуд.

Шунингдек, Розенблюм қоидасига кўра, спектрнинг 1100 ва 1005 $см^{-1}$ соҳаларида ютилишлар мавжуд бўлиб, бу ферроцен молекуласининг фақат биргина ҳалқасида ўринбосар мавжудлигини кўрсатади [13].

Реакция тенгламаси қуйидагича:

$$C_5H_5FeC_5H_4COCH_3 + 8NaOH + 4Br_2 \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4COOH + 8NaBr + CO_2 + 5H_2O$$

Экспериментал қисм

Юқоридаги ишларни ҳисобга олган ҳолда, Андижон давлат университети «Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш» илмий лабораториясида ферроцен ҳосиласи бўлган моноацетилферроценни оксидлаб ферроценкарбон кислотасини янги усулда олиш режалаштирилди ва бу иш қуйидаги усулда амалга оширилди.

Термометр, томизгич воронка ва аралаштиргич билан таъминланган уч бўғизли 500 мл ли юмалоқ тубли колбага 4 гр натрий гидроксид (NaOH) ва 20 мл сув қуйилади. Реакцион аралашма (температура 10^oC ошмаслиги керак) аралаштирилади ва унга 4,8 гр ёки 1,5 мл бром (Br_2) ўлчаб олиниб, колбага ўрнатилган томизгич воронкаси орқали томчилатиб NaOH эритмаси устига қўшилади. Сўнгра температура 0^oC га туширилади. 2,28 гр моноацетилферроценнинг 10 мл диоксандаги эритмаси томизгич воронка орқали томчилатиб колбадаги аралашма устига қуйилади. Моноацетилферроценнинг диоксандаги эритмаси тугагач, реакцион аралашмани 1 соат давомида хона температурасида аралаштирилади. Жараён тугагач, аралашма ажратиш воронкасига ўтказилади ва тиндирилади. Икки қисмга ажралган аралашманинг остки қисмида бромоформ ($CHBr_3$) чўкиб қолган бўлади. Бромоформли ва диоксанли қисмлар алоҳида ажратиб олингандан сўнг, диоксанли қисмга 1 гр $Na_2S_2O_5$ 15 мл сувдаги эритмаси қўшилади ва аралаштирилади, сўнгра концентрланган хлорид кислота (SO_2 ажралиб чиқиши тугагунча) қўшилади. Бу жараёнларнинг барчаси мўрили шкаф ичида бажарилади. Чўкмага тушган ферроценкарбон кислота оз миқдордаги совуқ сувда ювилади.

Реакция маҳсулоти унуми назарийга нисбатан 80 %. Олинган ферроценкарбон кислота бензинда эритилиб қайта кристалланади. Маҳсулот оч сариқ кристалл кўринишда, кўпчилик органик эритувчиларда жуда яхши, сувда кам эрийди. Суюқланиш температураси 208^oC.

Хулоса қилиб шуни айтишимиз мумкинки, биз қўллаган усул билан ферроценкарбон кислотани синтез қилишда юқори унумга эришилди. Келажакда синтез қилиб олинган кислотанинг сувда эрувчан тузлари олиниб, уларнинг биологик фаоллигини ўрганиш режалаштирилган.

Адабиётлар:

1. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена.- М., 1958.

2. Асқаров И.Р. Производные ферроцена.- Фарғона, 1999

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

4. Киргизов Ш.М., Аскаров И.Р., Акбаров А.А. 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. Аскаров И.Р., Киргизов Ш.М., Махсумов А.Ғ., Материкова Р.Б. Амид м-(1-ацетилферроценил)-бензойной кислоты, проявляющая свойства стимулятора роста семян хлопчатника. Муаллифлик гувоҳномаси. 1631981. СССР. 1990

6. Pat. 2683157 (USA) Weinmayr carboxycyclopentadienyl (Cyclopentadieny) – iran, 49p. 10364 (1954)

7. Lindsey J.K., Hauser C.R. Aminomethylation of ferrocene to form N,N- Dimethylaminomethylferrocene and its conversion to the correspond- ding alchol and aldehyde. J.Org. Chem. 22 p. 355-358 (1957)

8. Ito.T.,Sugahara., Kindaishi Y., Takami Y. Carboxylation of ferrocene with carbondioxide. Convenient synthesis of ferrocenecarboxylic acid. Nippon kadaku kaishi. 1976. p-353-356.

9. Shmitt G., Ozman S. Ferrocenecarboxylic acid iron substituted ferrocene. J.Org.chem. 1976. 41, p.3331-3332.

10. Shmitt G., Ozman S.M., Huffman J.W. Oxidation metalloorganisher verbindungen IV.Mehanistische und energetishce Betrachtungen zar oxidation von methylferrocene. J. Organometal. Chem. 1976. 114 p. 179-197.

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

12.RinexardK.L.,Curby R.I., P.E.- Organik chemistry of ferrocene. II. The preparation of w-ferrocenyl aliphatic acids. J.Am,chem. Soc. 79, p 3420-3424 (1957).

13. Woodward R.B., Rosenblum M., Witting M.C. A.New aromatic system. J.Am,chem. Soc. 1952. 74.p. 3458-3459.

14. Киргизов Ш.М., Асқаров И.Р., Жўраев А.М., Тўлаков Н.Қ. Ферроцен ҳосилалари ва уларнинг истиқболлари. // Биоорганик кимё фани муаммолари VII республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари.- Наманган, 2011.- Б.149-154

2014 йил 15 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. Ю.Т.Исаев)