

УДК: 547.489: 547.469

1'-(п-ОКСИФЕНИЛ)ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТА СИНТЕЗИ
1'-(п-ОКСИФЕНИЛ)ФЕРРОЦЕНКАРБОН КИСЛОТА СИНТЕЗИ
1'-(P-OXIPHENYL) FERROCENE CARBOXYLATE SYNTHESIS

Н.Тўлаков, И.Асқаров, Ю.Исаев

Аннотация

Мақолада ферроценнинг ароматик ҳосилалари ва уларнинг аҳамияти ҳақида сўз юритилиб, ферроценкарбон кислотани п-аминофенол билан диазотирлаш реакцияси натижасида янги модда – 1'-(п-оксифенил)ферроценкарбон кислота синтез қилинганлиги ва олинган ушбу кислотанинг тузилиши ИҚ-спектроскопия методи ёрдамида ўрганилганлиги баён қилинган.

Аннотация

В статье излагаются ароматические производные ферроцена и их значение, синтез нового вещества 1'-(п-оксифенил)ферроценкарбоновой кислоты с помощью реакции диазотирования из ферроцена п-аминофенола, а также изучение ее строения методом ИК-спектроскопии.

Annotation

The article states aromatic derivatives and their significance, the synthesis of the new 1'-(p-hydroxyphenyl) ferrocenecarboxylic acid by the diazotization reaction of ferrocene p-aminophenol, as well as the study of its structure by IR spectroscopy.

Калит сўз ва иборалар: ферроцен ва унинг ҳосилалари, диазотирлаш реакцияси, ўринбосар, 1'-(п-оксифенил)ферроценкарбон кислота, ИҚ спектроскопия.

Ключевые слова и выражения: ферроцен и его производные, заместитель, реакция диазотирования, 1'-(п-оксифенил) ферроценкарбоновая кислота, ИК спектроскопия.

Keywords and expressions: ferrocene and its derivatives, substitute diazotization reaction, 1'-(p-hydroxyphenyl) ferrocenic acid, IR spectroscopy.

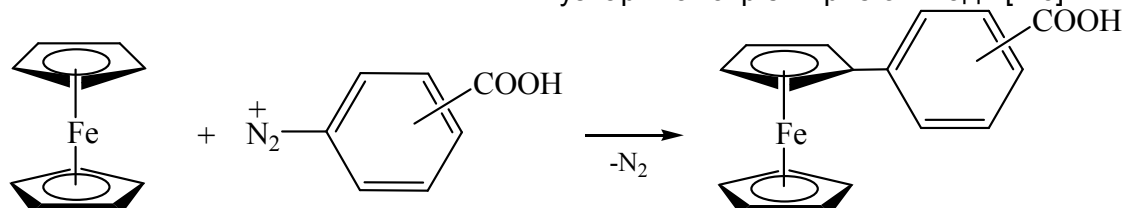
Ферроцен ва унинг ҳосилалари кимёси ҳар томонлама ривожланиб бормоқда. Ҳозирги пайтга келиб, ферроцен ҳосилаларни турли соҳаларда қўллашда янги имкониятлар очилмоқда. Ферроцен ҳосилалар асосида бошқа органик бирикмалар асосида олиш имконияти бўлмаган, ўзига хос молекуляр ва кристалл структурага эга бўлган янги материаллар яратилмоқда.

Ферроценнинг ҳосилалари – антидетонаторлар, ювиш воситалари, бўёқлар, ёруғликка сезувчан препаратлар, аналитик реагентлар ва бир қатор бошқа бирикмаларини халқ хўжалигининг турли соҳаларида, шунингдек, тиббиётда ишлатилиш таклиф этилган [1.7-8; 2.7].

Бунинг билан боғлиқ равишда фенил радикали ферроценил гуруҳи билан узвий боғлиқ бирикма синтезининг технологик схемасини ишлаб чиқиш ва ферроценнинг ҳар хил асослари асосида синтез қилиш, шунингдек, уларнинг биологик фаоллигини ўрганиш ферроцен кимёсининг долзарб муаммоларидан биридир.

Кўпчилик муаллифларнинг ишларида кўрсатилишича, органик молекулага фенил гуруҳининг киритилиши билан уларнинг биологик хоссалари кучаяди [3.554-557].

Ферроценнинг ароматик ҳосилалари, шу жумладан ароматик кислоталари диазотирлаш йўли билан синтез қилинади. Масалан, ферроценилбензой кислоталари ферроценга карбоксифенилдиазоний тузлари таъсир эттириб олинади [4-6].



Н.Тўлаков – АнДУ кимё кафедраси катта ўқитувчиси.

И.Асқаров – Ўзбекистонда хизмат кўрсатган ихтирочи, АнДУ, профессори, кимё фанлари доктори.

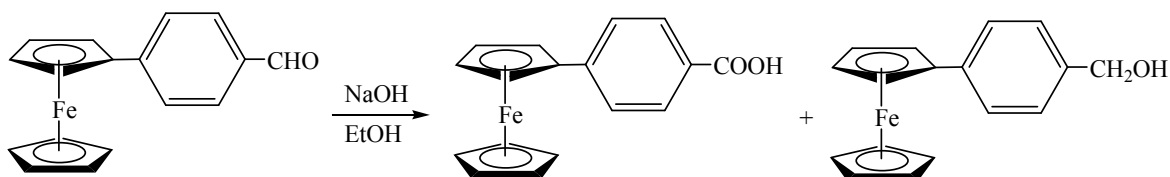
Ю.Исаев – АнДУ кимё кафедраси мудири. кимё фанлари номзоди.

КИМЁ

Шунингдек,
ферроценилбензой

адабиётлардан
кислотаси *p*-ферро-

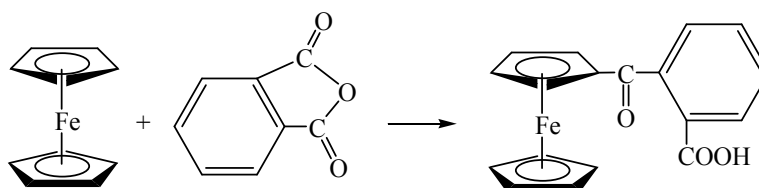
p-
ценилбензальдегиддан Канницаро-Тищенко
методи бўйича олинганлиги ҳам маълум [7].



Академик
шогирдлари
кислоталаридан

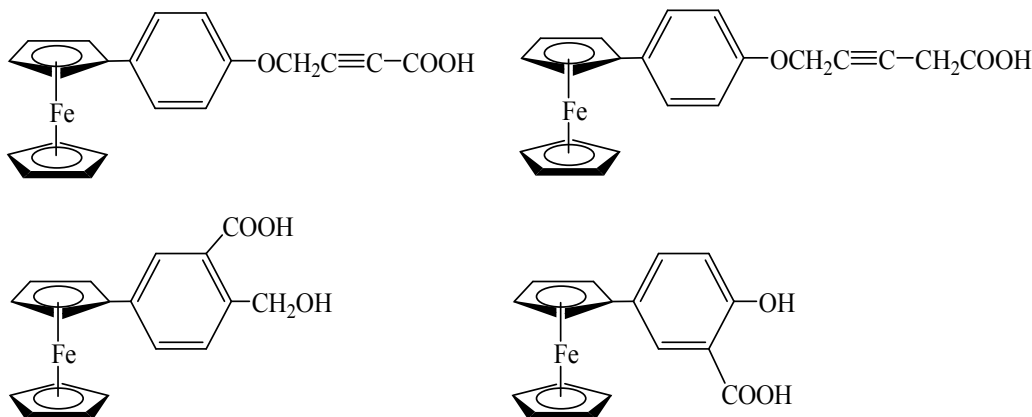
А.Н.Несмеянов ва унинг
ферроценнинг
яна бири

ароматик
- о-
карбоксибензоилферроценни ферроценга
фтал ангидрид таъсир эттириб синтез
қилганлар [8].



Ферроценнинг бир қанча ароматик
кислоталари, жумладан 4-(*p*-ферроценил)-
оксифенилбутин-2 кислота, 5-(*p*-ферроценил)-
оксифенил-пентин-3 кислота, 2-оксиметил-5-

ферроценилбензой кислота, *p*-
ферроценилсалицил кислота профессор
И.Р.Асқаров бошчилигида синтез қилинган [1].



Ферроценнинг карбоксил гуруҳи бевосита
ферроценил гуруҳи билан боғланган
кислоталари ҳам синтез қилинган. Бунда,
асосан, ферроцен ҳосилаларни оксидлаш
методларидан фойдаланилади.

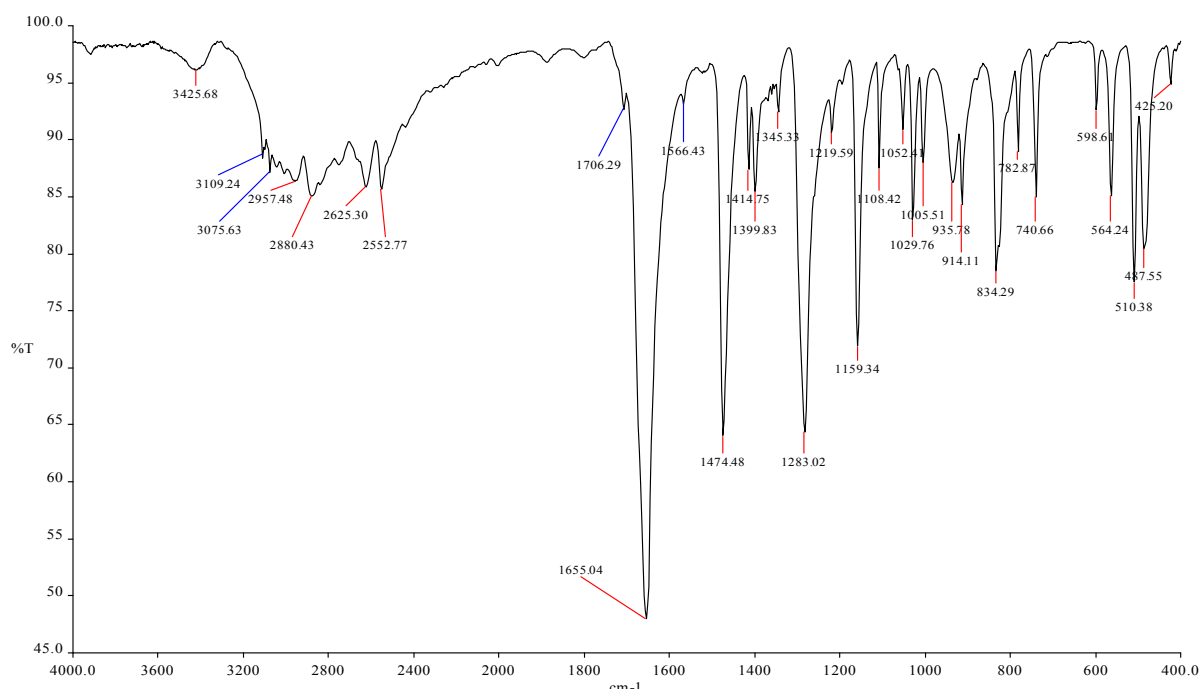
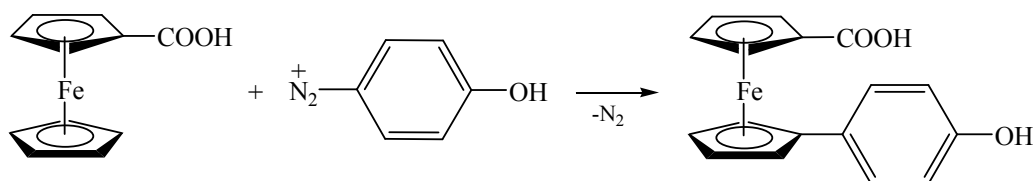
Биз, ферроценнинг биологик фаолликка
эга янги ароматик бирикмаларини синтез
қилиш мақсадида, ферроценкарбон кислотани
p-аминофенол билан реакциясини амалга
оширдик.

Ферроценкарбон кислотаси
моноацетилферроценни оксидлаб олинди.
Олинган кислотага *p*-аминофенолнинг
диазоний тузи таъсир эттирилди. Реакция
маҳсулотининг индивидуаллиги юққа қатламли
хроматография усули билан текширилди.

Синтез қилинган 1'-(*p*-оксифенил)
ферроценкарбон кислотанинг тузилиши ИҚ-
спектрлар ёрдамида ўрганилди. ИҚ спектрнинг
1159 ва 1030 cm^{-1} соҳаларидаги ютилиш
чизиқлари гетероаннуляр диалмашинган
ферроценил гуруҳига мансуб, 3426 cm^{-1} даги
кучсиз ютилиш чизиғи димер ҳолатидаги -ОН
гуруҳларга хос, 2625, 2880 cm^{-1} соҳалардаги
ютилиш чизиқлари карбоксил гуруҳнинг -ОН
гуруҳига тегишли, спектрнинг 834 cm^{-1}
соҳасида 1,4-диалмашинган бензол
ҳалқасининг деформацион тебранишларига
хос ютилиш чизиғи, шунингдек, 1655 cm^{-1}
соҳасида -COOH нинг >C=O гуруҳи
тебранишларига тегишли ютилиш чизиқлари

мавжудлигидан далолат беради [9.127-210- 211-217-215; 10.59; 11.25-27].

Олинган натижаларга кўра реакция тенгламаси қуйидагича деб ҳисоблаймиз:



1`-(*p*-оксифенил)ферроценкарбон кислотанинг ИҚ-спектри.

Экспериментал қисм

Муз ҳаммомига жойланган уч оғизли юмалоқ тубли 500 мл. ҳажмли, автоаралаштиргич, томизгич воронка ва термометр билан жиҳозланган колбага 2,18 гр. (0,02 моль) *p*-аминофенол, 20 мл. сув, 15 гр. муз, 2 мл. концентранган хлорид кислота жойланади. Колбага эритмага аралаштириб турган ҳолда 1,5 гр. (0,02 моль) натрий нитритнинг 5 мл. эритмаси томчилатиб куйилади.

Диазотрлаш тугагач, реакцион аралашмага 5 мл. сувда эритилган 0,04 гр. мочевина ва 5 мл. сувда эритилган 0,08 гр. натрий ацетат кетма-кет куйилади. Шундан сўнг диазоаралашмага 25 мл эфирда эритилган 2,3 гр. (0,01 моль) ферроценкарбон кислота қўшилади, муз ҳаммоми сув ҳаммомига алмаштирилади.

Реакция аралаштириб турган ҳолда 33-35 °C температурада 2-3 соат давом

этирилади. Реакция тугагач, колбада ҳосил бўлган масса ажратиш воронкасига куйилади ва сувли қисм эфирли қисмдан ажратилади. Сувли қисм 3 марта эфир билан ювилади. Эфирли қисм ажратилиб, 3 марта сув билан ювилади. Эфирли қисм натрий гидрокорбанатнинг 5 % ли эритмаси ёрдамида экстракция қилинди. Дастлабки қўнғир тусли фракциялар хлорид кислотанинг 7% ли эритмаси билан нейтралланди. Ҳосил бўлган чўкма филтрланди ва қурилди.

Реакция унуми назарийга нисбатан 60%. Олинган 1`-(*p*-оксифенил)-ферроценкарбон кислота колонкали хроматография усулида бензол-ацетон (1:2) аралашмаси ёрдамида ажратилди ва гександа қайта кристалланди. Бунда сариқ рангли кристаллар ҳосил бўлади. Органик эритувчиларда яхши, сувда кам эрийди. Т.с. = 204-205 °C. Умумий формуласи C₁₇H₁₄FeO₃.

КИМЁ

Шундай қилиб, таркибида ферроцен бўлган янги кислота синтез қилинди.

References:

1. Asqarov I.R. Proizvodnie ferrotsena. – Fergana, 1999.
2. Okulov V.N. Sintez ferrotsensoderjashix ligandov so sterjneobraznoy strukturoy i poluchenie tsitotoksichnix kompleksov ruteniya na ix osnove. Avtoreferat kand. diss. – M.: 2015.
3. Askarov I.R., Kirgizov SH.M., Nuritdinova G.T. Sintez i izuchenie antianemicheskogo deystviya *p*-ferrotseniilfenola. – Xim.-farm. jurnal. -1988.- №5.
4. Nesmeyanov A.N., Perevalova E.G., Gubin S.P. Electronic properties of the ferrocenyl as substituted. et al. – Tetrahedron let. -№ 22, r.2381. -1966.
5. Franz M. Ferrocene-lablete proteins (III) cobelling of proteins with 3-carboxy-4-ferrocenylphenyl isotiocyanate. Ztschr.Chem.7, p.427. -1967.
6. Shih S.C., Sung H.T., Lee F.C. Synthesis and reactions of *p*-formyl-phenylferrocene. Kohsuen T, ung Pao-1965.p.78-79. -C.A-1965.63.13314.
7. Kondo T., Yamamote K., Kunade M. 1-Exo- and 1-endo-(trimetylsilyl)-2,3-ferrocenindene. Preparation and methalysis in the presence of ferric chloride. J. Org. Chem. 63, №3, p 347-354 1973.
8. Nesmeyanov A.N., Vilchevskaya V.D., Kochetkova N.S. Reaktsii *o*-karboksi-benzoilferrotsena. 1961. 138, s
9. L.A.Kazitsyna, N.B.Kupletskaya. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy ximii. 2-e izdanie. Izd. MGU. 1979.
10. D.Braun, A.Floyd, M.Seynzberi. Spektroskopiya organicheskix veshchestv. –M.: Mir, 1992.
11. Abdulloev O.SH., Asqarov I.R., Abdullaev SH.X. Analiz kolebatelnix spektrov ferrotsena nekotorix yego proizvodnix na osnove kvantovo-ximicheskogo raschyota // Ilmiy xabarnoma. –Andijon, 2017.–№ 4..

(Тақризчи: А.Ибрагимов, кимё фанлари доктори, профессор).