

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА  
С ИЗОМЕРАМИ АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ****Аскарров Ибрагим Рахманович**

д-р хим. наук, проф. кафедра химии Андижанского госуниверситета,  
Республика Узбекистан, г. Андижан  
E-mail: [stek@inbox.ru](mailto:stek@inbox.ru)

**Киргизов Шахабиддин Мирзарайимович**

канд. хим. наук, проф. кафедра химии Андижанского госуниверситета,  
Республика Узбекистан, г. Андижан  
E-mail: [sh\\_kirgizov@mail.ru](mailto:sh_kirgizov@mail.ru)

**Алимбоев Собит Ахматович**

канд. юр. наук, доц., Ташкентский химико-технологический институт  
Республика Узбекистан, Ташкент  
E-mail: [info@tkti.uz](mailto:info@tkti.uz)

**Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович**

PhD, ст. преп., кафедра химии Андижанского госуниверситета,  
Республика Узбекистан, г. Андижан  
E-mail: [muhamatdin@mail.ru](mailto:muhamatdin@mail.ru)

**THE SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF REACTION ACETYLFERROCENE  
WITH ISOMERS AMINOBENZOIC ASID****Ibragim Askarov**

Dr., Prof. department chemistry, Andijan State University,  
Republic of Uzbekistan, Andijan

**Shakhabiddin Kirgizov**

Dr., Prof. department chemistry, Andijan State University  
Republic of Uzbekistan, Andijan

**Sabit Alimbayev**

Candidate of law, dotcent, Tashkent chemical technological Institute,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent

**Mukhamatdin Mamarakhmonov**

PhD, lecturer, department chemistry, Andijan State University  
Republic of Uzbekistan, Andijan

**АННОТАЦИЯ**

В статье описана работа по проведению реакции диазотирования ацетилферроцена с изомерами аминобензойной кислоты. С целью теоретически обосновать процесс реакции, нами проведены квантово-химические расчеты реагентов и продуктов реакций. Сопоставлены и найдены хорошие корреляции между результатами теоретических расчетов и эксперимента: энергетически выгодному продукту соответствует более высокий выход реакции.

**ABSTRACT**

Was carried out the reaction dinitration of acetylferrocene with isomers aminobenzoic acid. In order to theoretically substantiate the reaction process, we performed quantum chemical calculations of the reactants and reaction products. Were compared and found good correlations between the results of theoretical calculations and experiment: energetic advantageous product corresponds to a higher reaction yield.

**Ключевые слова:** ацетилферроцен, диазотирование, аминокислота, метод теории функционала плотности DFT.

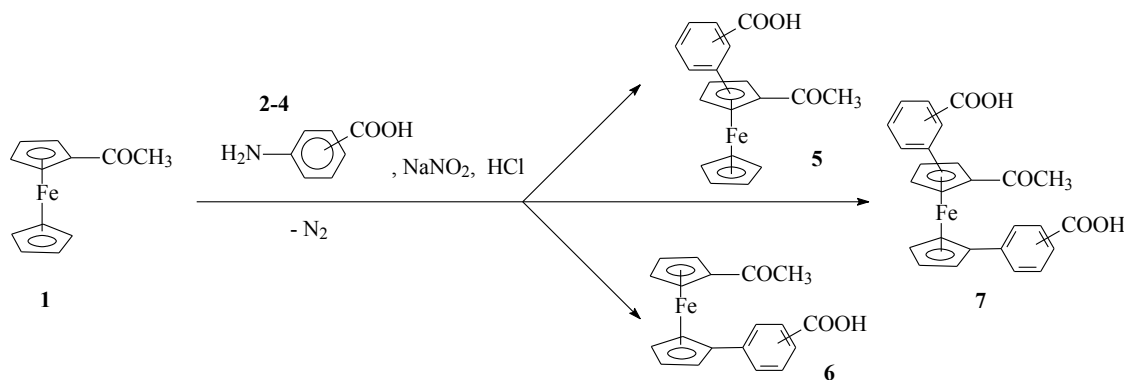
**Keywords:** acetylferrocene, dinitration, aminobenzoic acid, isomer, quantum-chemical calculation, method density functional theory DFT.

После открытия ферроцена в 1951 году Шотландскими учеными Кили и Посона, ученые-химики мира начали исследования по синтезу новых производных металлоценов [1]. Российские ученые во главе академика А.Н. Несмеянова также с большим успехом проводили синтезы новых соединений ферроцена. Также в Республике Узбекистан созданы школы ферроцена во главе профессора А.Г. Махсумова и профессора И.Р. Аскарова. Ныне молодыми химиками проводятся экспериментальные и квантово-химические исследования выявления уникальных свойств биологически активных производных ферроцена в лаборатории «Химия товаров».

Рикмонд и Фрезер [2] исследовали электрические моменты моноацетилферроцена. На основе моноацетилферроцена получены ряд азотсодержащих соединений [3]. Диферроценилкетон получен по перегруппировке Виттига под действием бутиллития в среде тетрагидрофурана. А при конденсации ацетил- и 1,1-

диацетилферроценов получены растворимые и нерастворимые полимеры в присутствии хлористого цинка с молекулярной массой  $M^w=3800$  [4].

Целью настоящего исследования является экспериментальное и теоретическое изучение процесса реакции диазотирования ацетилферроцена с изомерами аминокислоты. На основе сопоставления результатов теории и эксперимента выявить своеобразные закономерности протекания реакций такого типа. Нами были исследованы реакции диазотирования моноацетилферроцена с различными изомерами аминокислоты, согласно приведенной ниже схеме. Структуры исходных **1** и полученных соединений **5-7** доказаны данными элементного анализа, Масс- и ИК-спектроскопии. В результате реакции диазотирования получен в основном гетероаннулярный **6**, а в незначительном количестве получен гомоаннулярный продукт реакции **5**.



### Экспериментальная часть

Синтез пара-(моноацетилферроценил)-бензойной кислоты

В 3-х горловую колбу, емкостью 500 мл. поместили 1,37 г (0,01 моля) пара-аминобензойной кислоты, 20 г. льда и 3 мл (0,03 моля) концентрированную  $\text{HCl}$ . Снабдили автомешалкой, а с наружи льдом. При интенсивном перемешивании и охлаждении к этой смеси добавили 0,69 г (0,01 моля)  $\text{NaNO}_2$  в 2 мл воды, 0,2 г мочевины и 2,28 г моноацетилферроцена, и 50 мл толуола и нагревали при температуре до  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. После окончания реакции водный слой отделяли от растворителя и 4 раза экстрагировали толуолом. Тoluольные экстракты объединили, промывали теплой водой и 10%-ним раствором гидроксида натрия. Затем экстракт подкисляли 15%-ним раствором  $\text{HCl}$ , при этом выпали коричневые кристаллики, которые были отфильтрованы. Растворитель удаляли выпариванием. Выход основного осадка 1,750 мг (46% от теоретического). Т.пл.  $200^\circ\text{C}$ . Осадок из водного слоя выход 1,5 г. Из части раствора выпавший осадок оранжево-красного

цвета. Выход 250 мг. При этом Т.пл.  $83^\circ\text{C}$  – это исходный моноацетилферроцен. По аналогичной методике синтезированы другие изомеры моноацетилферроценил бензойных кислот.

Найдено	C-65,12; 64,35;	H-4,72; 5,17
Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Fe}$	C-65,5	H-4,59

Вышеприведенные данные разъясняют схему протекания реакции диазотирования в процессе которого образовались несколько продуктов реакции: монозамещенные так и дизамещенные. Интересно тот факт, что моно-гетерозамещенный продукт реакции образуется относительно больше, чем продукт моногетерозамещения. Например, по результатам эксперимента таковые продукты имеют порядок соотношения 1:1,25, т.е. последняя на четверть часть больше первого.

Для объяснения причины образования различных количеств монозамещенных продуктов, нами

проведены квантово-химические расчеты по программе Gaussian09 [5], по методу DFT B3LYP в газовой фазе, без учета растворителя, с полной оптимизацией

геометрических параметров начальной структуры субстрата. Результаты приведены в таблице 1 и на Рис. 1.

Таблица 1.

Полные энергии, дипольные моменты, энергии ГО соединений.

Соединение	Е <sub>п</sub> , кКал/моль	dE, кКал/моль	μ, D	ЕвзМО	ЕнсМО	ΔЕго
1	-1118524,94		2,08	-0,13	-0,04	
2	<b>-294913,94</b>	0	0,64	-0,14	0,05	0,00
3	-294913,68	0,25	2,14	-0,14	0,05	0,25
4	-294910,11	3,83	1,40	-0,11	0,05	3,83
5	-1378436,10	0,00	1,86	-0,14	-0,04	-0,10
6	<b>-1378476,73</b>	<b>-40,63</b>	2,85	-0,13	-0,04	-40,63

Согласно распределению зарядов на атомах атом С1' нижнего цикlopentadiенила носит самый высокий отрицательный заряд, относительно атомов углерода оба кольца, равный  $q = -0,147e$ . По данным таблицы очевидно, что среди изомеров аминокислоты 2-4 самой выгодной структурой является пара-изомер 2. В результате реакции образуются два продукта монозамещения при его участии - 5, 6.

Далее из полученного моноацетилферроценилбензойной кислоты получили новые сложные эфиры пропаргилового спирта.

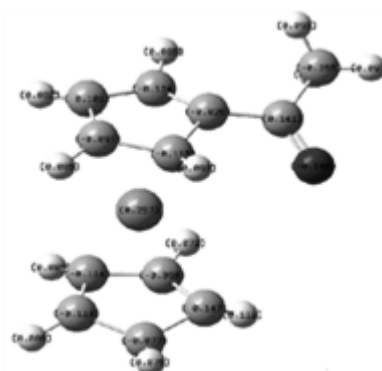


Рисунок 1. Заряды на атомах

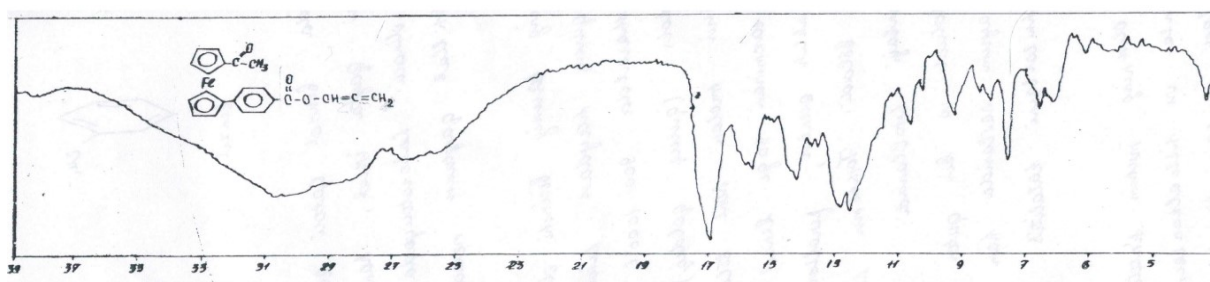


Рисунок 2. ИК-спектр пропаргилового эфира п-моноацетилферроценилбензойной кислоты

В рисунке 2 приведен ИК-спектр вновь синтезированного соединения. Здесь нужно отметить отсутствие полос поглощений равные  $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 1100 \text{ см}^{-1}$ , характерные для незамещенного цикlopentadiенильного кольца. Эти данные свидетельствуют о получении гетероаннулярного продукта реакции.

Таким образом, среди монозамещенных, гетерозамещенный продукт проявляет энергетическую выгоду над гомозамещенных, что сказывается на высокий выход первого.

#### Список литературы:

1. Аскарлов И.Р. Химия ферроцена. Фергана.- 1999 г.- 206 Стр.
2. Rikmond H.H., Freizer H. The electric moments of mono- and diacetyl-ferrocene // Note J. Amer. Chem. Soc. -1955. -V 77. -No 7, -P. 2022-2023.
3. Устилюк Ю.В., Перевалова Э.Г., Несмеянов А.Н. «О реакционной способности соединения содержащих ферроценилметильных групп.// Сообщение 8. Перегруппировка Виттига в ряду простых эфиров ферроценилкарбинола. Изв. АН СССР.- 1954.- № 1.- Стр.56-59.
4. Паушкин Я.М., Полак Л.С., Вишнякова Т.И., Паталах И.И., Мачус Ф.Ф., Соколинская Т.А. Новые железосодержащие полимеры на основе ферроцена и их электрофизические свойства. Высокомолекулярные соединения.- 1954.- том 6.- №3.- Стр. 545-550.
5. M. J. Frisch, etc, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.