

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛФЕРРОЦЕНА****Аскарлов Ибрагим Рахманович**

д-р хим. наук, проф., кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

Киргизов Шахабиддин Мирзарайимович

канд. хим. наук, проф., кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: sh_kirgizov@mail.ru

Алимбоев Собит Ахматович

канд. юрид. наук, доц.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: info@tkti.uz

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

PhD, доц., кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

**THE SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF REACTION ACYLATION
OF ISOPROPHENYL FERROCENE****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, assistant professor,
Tashkent chemical technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, assistant professor, department chemistry,
Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Проведена реакция ацилирования изопропенилферроцена с ангидридами монокарбоновых кислот. Согласно экспериментальным данным, реакция идет путем замещения винильного водорода. Проведены квантово-химические расчеты и представлены результаты с целью определения относительной энергетической выгодности изомерных продуктов реакции ацилирования.

Библиографическое описание: Синтез и квантово-химическое изучение реакции ацилирования изопропенилферроцега // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Аскарлов И.Р. [и др.]. 2020. 1(79). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11164> (дата обращения: 06.01.2021).

ABSTRACT

Was carried out the reaction acylation of propenyl ferrocene with anhydrides monocarboxylic acids. According to experimental data, the reaction proceeds by replacing the vinyl hydrogen. Quantum chemical calculations were carried out and results were presented to determine the relative energy advantage of isomeric products of the acylation reaction.

Ключевые слова: изопропенилферроцен, ацилирование, квантово-химический расчет, метод Хартри – Фока.

Keywords: isopropenylferrocene, acylation, quantum-chemical calculation, method Hartree – Fock.

Реакции замещения производных ферроцена обычно приводят к образованию нескольких продуктов, среди которых представляют научно-практический интерес основные гомо- и гетерозамещенные изомерные продукты. Нами была проведена следующая реакция получения изопропенилферроценилацетата.

Способ получения: В колбу емкостью 250 мл поместили 1,13 г (0,005 моля) изпропилферроцена и 5 мл (0,05 моля) уксусного ангидрида. Через 1 час реакционную смесь нагревали при температуре 70–75 °С в течение 2 часов. После окончания реакции в

реакционную смесь добавили 30 мл бензола, перемешали и вылили в делительную воронку. Смесь промывали водой. Оставшуюся смесь промывали 3 %-ным раствором NaOH. Бензолный слой вылили в чашку и выпарили растворитель. В чашке образовался коричневый осадок и выход продукта 900 мг, из которого хроматографированием выделили 2 соединения. Монозамещенный продукт составляет 18 % от теоретического, т. пл. 120–122 °С, растворяется в бензоле, толуоле, ТГФ, ацетоне, хлороформе, спирте.

Найдено, %	C – 66,89	H – 5,87
Вычислено для C ₁₅ H ₁₆ OFe, %	C – 67,16	H – 5,97

В ИК-спектре имеются полосы поглощения 1010–1110 см⁻¹ для незамещенного цикпентадильного кольца, 1715 см⁻¹ – для карбонильной группы, 3110 см⁻¹ – для ферроцена. Выход второго изомера очень низкий.

Проведенные реакции ацилирования [1; 7; 5; 4] с различными ангидридами кислот показывают, что

с удлинением углеродной цепи их реакционная способность падает. Самым реакционноспособным среди ангидридов кислот оказался уксусный ангидрид. Потому в данной работе в качестве ацилирующего агента выбран последний.

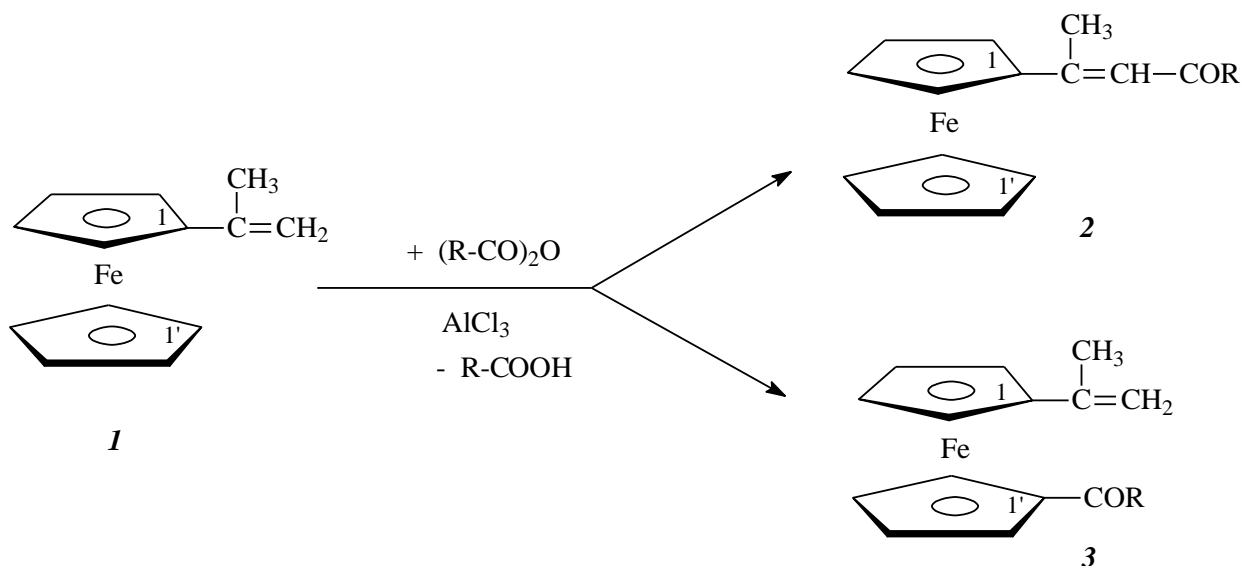


Схема 1. Проведение реакции ацилирования изопропенилферроцена

В процессе реакции ацилирования изопропенилферроцена **1** может образоваться несколько изомерных продуктов **2**, **3**. Нами предполагалось, что реакция должна идти путем замещения винильного атома водорода либо замещением к соседнему ароматическому кольцу.

Поэтому для сопоставления энергетических устойчивостей изомеров нами проведены квантово-химические расчеты методом Хартри – Фока [6]. Ранее нами показана возможность использования данного метода при оценке по определению выгодного изомерного продукта в реакциях с участием ферроценовых производных [2; 3].

Таблица 1.

Энергетические характеристики (Хартри – Фок) продуктов ацилирования

Соединения	Еп, кКал/моль	ΔЕп, кКал/моль
2	-1163288,36	0
3	-1163246,23	42,13

Еп – полная энергия системы.

Результаты расчетов представлены в таблице. Экспериментально доказано получение основного гомоаннулярного продукта реакции на основе изучения ИК-спектра полосы поглощения продукта, о чем свидетельствует наличие пиков при 1000–1015 см⁻¹, 1100–1120 см⁻¹. Таким образом, реакция в основном

идет замещением винильного атома водорода у замещенного ароматического кольца. Представленные данные квантово-химических расчетов также подтверждают энергетическую выгодность полной энергии на ΔЕп = -42,12765 кКал/моль в пользу образования гемозамещенного 2 продукта реакции, относительно гетерозамещенной 3.

Список литературы:

1. Аскарлов И.Р. Химия ферроцена. – Фергана, 1999. – 206 с.
2. Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 1. Реакции арилирования с аминобензойными кислотами / М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, А.М. Джураев, Н.Д. Чувылкин [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4.
3. Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 2. Реакции арилирования с аминофенолами / М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, Н.Д. Чувылкин, И.Р. Аскарлов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4.
4. Новые железосодержащие полимеры на основе ферроцена и их электрофизические свойства / Я.М. Паушкин, Л.С. Полак, Т.И. Вишнякова, И.И. Паталах [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1954. – Т. 6. – № 3. – С. 545–550.
5. Устинюк Ю.В., Перевалова Э.Г., Несмеянов А.Н. О реакционной способности соединения содержащих ферроценилметильных групп. Сообщение 8. Перегруппировка Виттига в ряду простых эфиров ферроценилкарбинола // Известия АН СССР. – 1954. – № 1. – С. 56–59.
6. Frisch M. J. Gaussian 09, Revision A.1. – Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
7. Rikmond H.H., Freizer H. The electric moments of mono- and diacetyl-ferrocene // Note J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. – № 7. – P. 2022–2023.