

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
Z.M.BOBUR NOMIDAGI ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

Magistratura bo‘limi

Kimyo kafedrası

Qo‘lyozma huquqida

UDK 547:13

“TASDIQLAYMAN”
Bo‘lim boshlig‘i _____ N.I.Asqarov
“ _____ ” _____ 2017yil

“HIMOYAGA QO‘YILDI”
Kafedra mudiri _____ Yu.T.Isayev
“ _____ ” _____ 2017yil

“FERROTSENNING OKSIBENZOY KISLOTALARI BILAN
REAKSIYALARINI KVANT-KIMYOVIY USULLAR YORDAMIDA
O‘RGANISH” mavzusida

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASI

Bajardi: Kazakov Rafiqjon Nabijon o‘g‘li
Kimyo kafedrası magistranti

Ilmiy rahbar: k.f.n., dotsent Sh.H.Abdullayev

ANDIJON – 2017

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
Kirish.....	6
Asosiy qism.....	9
I.1. Ferrotsen va uning hosilalari.....	9
I.2. Ferrotsen molekulasining tuzilishi va baʼzi fizik-kimyoviy tavsiflari.....	14
I.3. Ferrotsenning kimyoviy xossalari.....	16
I.3.1. Ferrotsenni aromatik hosilalari.....	28
I.3.2. Ferrotsen hosilalarini arildiazoniylar bilan taʼsiri.....	31
I.4. Ferrotsen hosilalarini sintez qilish usullari.....	32
II.1. Ferrotsen va uning fizik–kimyoviy xossalarini kvant-kimyoviy usullar yordamida ifodalash.....	41
II.2. Oksibenzoy kislotasi va uning fizik–kimyoviy xossalarini kvant kimyoviy usullar yordamida ifodalash	50
II.3. Ferrotsenilsalitsil kislota sintezi reaksiya mexanizmini kvant-kimyoviy hisoblash vositasida tahlili	53
II.4. Kvant-kimyoviy hisoblash usulida ferrotsen, salitsil kislotasi va ferrotsenilsalitsil kislota molekulalarining fizik kattaliklarini oʻrganish	61
III. Xulosa.....	67
IV. Foydalanilgan adabiyotlar roʻyxati.....	69

Soʻz boshi

“Inson salohiyati – eng kuchli, eng faol, eng bunyodkor omil boʻlib, u mamlakatning islohotlar va tub oʻzgarishlar yoʻlida tinimsiz ilgarilab borishini taʼminlab beradi”... “Bu salohiyatni yuzaga chiqarish jamiyatimizni rivojlantirish va taraqqiy etishining kuchli omili boʻlib xizmat qiladi ”

I.A. Karimov

Bugun biz tarixiy bir davrda — xalqimiz oʻz oldiga ezgu va ulugʻ maqsadlar qoʻyib, tinch-osoyishta hayot kechirayotgan, avvalambor oʻz kuch va imkoniyatlariga tayanib, demokratik davlat va fuqarolik jamiyati qurish yoʻlida ulkan natijalarni qoʻlga kiritayotgan bir zamonda yashamoqdamiz.

Biz oʻz taqdirimizni oʻz qoʻlimizga olib, azaliy qadriyatlarimizga suyanib, shu bilan birga, taraqqiy topgan davlatlar tajribasini hisobga olgan holda, manashunday olijanob intilishlar bilan yashayotganimiz, xalqimiz asrlar davomida orziqib kutgan ozod, erkin va farovon hayotni barpo etayotganimiz, bu yoʻlda erishayotgan yutuqlarimizni xalqaro hamjamiyat tan olgani — bunday imkoniyatlarning barchasini aynan mustaqillik berganini bugun hammamiz chuqur anglaymiz. Biz xalqimizning dunyoda hech kimdan kam boʻlmasligi, farzandlarimizning bizdan koʻra kuchli, bilimli, dono va albatta baxtli boʻlib yashashi uchun bor kuch va imkoniyatlarimizni safarbar etayotgan ekanmiz, bu borada maʼnaviy tarbiya masalasi, hech shubhasiz, beqiyos ahamiyat kasb etadi. Agar biz bu masalada hushyorlik va sezgirligimizni, qatʼiyat va masʼuliyatimizni yoʻqotsak, bu oʻta muhim ishni oʻz holiga, oʻzi boʻlarchilikka tashlab qoʻyadigan boʻlsak, muqaddas qadriyatlarimizga yoʻgʻrilgan va ulardan oziqlangan maʼnaviyatimizdan, tarixiy xotiramizdan ayrilib, oxir-oqibatda oʻzimiz intilgan umumbashariy taraqqiyot yoʻlidan chetga chiqib qolishimiz mumkin.

Taʼlim tizimigi islohotlar bizni demokratik oʻzgarishlar, yangi jamiyat barpo etish yoʻlidan dadil yetaklovchi, barchamizni harakatlantiruvchi ichki kuch boʻlmogʻi zarur. Taʼlim-tarbiya tizimini oʻzgartirmasdan turib, odamlar ongini, demakki, ularning turmush tarzini ham oʻzgartirish mumkin emas. Taʼlim tizimini isloh etish vazifalari muvaffaqiyatli hal etilsa, ijtimoiy siyosiy iqlim

keskin o'zgaradi, odamlar ongida demokratik qadriyatlar qaror topadi, inson jamiyatdagi o'rnini ongli ravishda o'zi belgilaydi.

Jamiyatni yangilash, erkin demokratik davlatni shakllantirish, taraqqiyot va ravnaq yo'lidagi barcha sa'y-harakatlarimizni biz aynan mana shu tamoyil asosida tashkil etishimiz kerak.

Respublika zamonaviy texnologiyalardan foydalangan holda ipakchilik sanoati qora ko'lchilik mahsulotlarini, charm buyumlarini ishlab chiqarishni kengaytirish uchun katta salohiyatga ega. O'zbekistonning ko'pgina noyob mineral xom ashyo va qishloq xo'jaligi resuslariga jahon bozorlarida talab katta. Bu xol uni o'zaro manfaatli savdo-iqtisodiy munosabatlar o'rnatish uchun jozibador qilib qo'ydi. Chet ellik manfaatdor sheriklar ishtirokida iqtisodiyotning rivojlangan zamonaviy tuzilmasini shakllantirish uchun amaliy sharoitlar yaratadi. Bunday iqtisodiyot yaqin yillar ichidayoq mamlakatning barqaror va olg'a rivojlanishini, xalqimizning farovonligi yuksak darajaga yetishini ta'minlashi mumkin.

Hozirgi kunda dunyo bo'ylab ilm-fan yutuqlarining qatori kengayib, axborot-kommunikatsiya, ishlab chiqarish va boshqa bir qator sohalarda rivojlanish jadal suratda bormoqda. Bunday pallada mamlakat ijtimoiy-iqtisodiy salohiyati va rivojlanishini uning ilm-fan va ta'lim sohasidagi islohotlar belgilab beradi. Bizning mamlakatimizda shunday islohotlarning chuqur va izchil amalga oshirilishi hozirgi paytga kelib dunyo mutaxassislarining e'tiborini o'ziga jalb etib ulgirdi. Birgina ta'lim sohasidagi 12 yillik bepul majburiy ta'lim tizimiga o'tish natijasida yoshlarimiz orasidan xalqaro miqyosida tengdoshlari bilan bellasha oladigan, birinchi prizidentimiz ta'biri bilan aytganda "hech kimdan kam bo'lmagan" avlodlar yetishib chiqmoqda. 2012 yilning 17-fevral kuni I.A.Karimov tashabbusi bilan tashkil etilgan "Yuksak bilimli va intellektual rivojlangan avlodni tarbiyalash – mamlakatni barqaror taraqqiy ettirish va modernizatsiya qilishning eng muhim sharti" mavzuidagi xalqaro konferensiyada yoshlarni ta'lim tarbiyasi borasidagi bir qancha fikrlarni keltirib o'tib "Yoshlarni ma'naviy-axloqiy tarbiyalash barkamol avlodni voyaga yetkazishda muhim o'rin

tutadi. Bu yoʻnalishdagi ishlar oʻgʻil-qizlarda zamonaviy dunyoqarash, ularning ongiga vatanparvarlik, milliy va umuminsoniy qadriyatlarga hurmat, oʻz Vataniga xizmat qilish kabi yuksak tuygʻularni kamol toptirishga qaratilgan." degan [1]. Bundan tashqari 2014 yilning 15-may kuni "Oʻrta asrlar Sharq allomalari va mutafakkirlarining tarixiy merosi, uning zamonaviy sivilizatsiya rivojida roli va ahamiyati" mavzusida xalqaro konferensiyadagi nutqida ham yurtimizda yetishib chiqqan olimlar haqida "Sharqu - gʻarbni oʻzaro bogʻlagan, buyuk sivilizatsiyalar tutashgan yurtimiz hududida ilm-fan, madaniyat azaldan rivojlangan. Ayniqsa, oʻrta asrlarda ona zaminimizdan minglab olimu shoirlar, buyuk mutafakkirlar yetishib chiqqan. Ularning matematika, fizika, kimyo, astronomiya, etnografiya, tibbiyot, tarix, adabiyot, axloq, falsafa kabi koʻplab sohalarga oid asarlari, Samarqand, Buxoro, Xiva, Toshkent, Shahrisabz, Termiz va boshqa shaharlardagi qadimiy obidalar butun bashariyatning maʼnaviy mulki hisoblanadi" degan [2].

Mamlakatimizda bunday islohotlar natijasida barcha sohalar qatori kimyo fani, kimyo sanoati ham rivoj topmoqda. Yirik kimyo sanoati obyektlarining qayta ishga tushirilishi, yangilarining qurilishi, tabiiyki, kimyo sohasidagi yetuk yosh kadrlarga boʻlgan ehtiyojni oshiradi. Shunday kadrlarni tarbiyalashda oliy oʻquv yurtlarining oʻrni ham katta.

Shuni faxr va iftixor bilan taʼkidlaymizki, 1997 yilda ustozimiz, kimyo fanlari doktori, professor I.R.Asqarov va T.Risqiyevlar tomonidan Oʻzbekistonda birinchi marta kimyo fanlari tizimida yangi – "Tovarlarni kimyoviy tarkibi asosida sinflash va sertifikatlash" ixtisosligi yaratildi [3]. Hozirgi kunda ushbu ixtisoslik boʻyicha 10 dan ortiq fan doktorlari va fan nomzodlari yetishib chiqdi.

Kirish

Kimyo fani yutuqlari orasida elementorganik, xususan, metallorganik birikmalar kimyosi yutuqlarining o'rni katta. 1951 yili Kili va Posonlar tomonidan sintez qilingan metallorganik birikmalarning yangi vakili ferrotsen o'ziga xos xususiyatlari bilan boshqa metallorganik birikmalardan ajralib turadi. Ferrotsenning yuqori kimyoviy va termik barqarorligi, benzolga o'xshash aromatik xususiyati va sendvichsimon tuzilishi bu sohadagi olimlarning diqqatini o'ziga jalb etdi. Natijada ferrotsen va turdosh birikmalarining kimyosi jadal suratda rivojlandi. Ferrotsenning ko'plab hosilalari orasida fiziologik faol moddalar, metall tutuvchi polimerlar, bioyelimlar, bir qancha kasalliklarga qarshi preparatlar, benzinning oktan sonini oshiruvchi antidetonatorlar va boshqa xususiyatlarga ega bo'lgan birikmalari sintez qilingan. Yurtimiz olimlari A.G.Maxsumov, I.R.Asqarov, N.Madixonov, Sh.M.Qirg'izov, A.M.Jo'rayev va boshqa 20 dan ortiq olimlar tomonidan ferrotsenning 500 dan ortiq hosilalarini sintez qilinib, ularning turli xususiyatlari o'rganilgan [4, 5]. Ular orasida o'simliklarning o'sishiga ijobiy ta'sir etuvchi biostimulyatorlar, kamqonlikni davolovchi preparatlar, bioyelimlar va boshqa ahamiyatli birikmalarni sanash mumkin [6, 7].

Ushbu magistrlik dissertatsiyasida ferrotsenning va salitsil kislatasi bilan olingan hosilalarining ba'zi xossalari, ularni olish jarayoni qonuniyatlari nazariy va amaliy jihatdan o'rganilgan.

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi. Ferrotsen molekulasining o'ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlarini aks ettiruvchi shu kungacha amaliy jihatdan eksperimental tadqiqot natijalari olingan bo'lsada, nazariy jihatdan turli xil fikrlar aytilgan. Bu tortishuvlarning asosiy sababi empirik va yarim-empirik metodlar yordamida kvanto-mexanik hisoblashlar natijasida olingan xulosalardir. Ammo, bu metodlarning kamchiligi shundaki, ferrotsen molekulasidagi temir atomining d-atom orbitallari energiyalarini hisoblashga mo'ljallanmagan. Noempirik metodlarda hisoblash esa yuqoridagi metodlarga nisbatan qiyin va murakkabroqdir.

Bizga ma'lumki ferrotsen va oksibenzoy kislota (salitsil kislota) biologik jihatdan faol moddalar hisoblanadi. Ularning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan moddalarning biologik faolligi yuqori bo'lishi shubhasiz. Ammo, bu moddalarni sintez qilish sharoitlari, ularni unumini oshirish masalasi atroflicha o'rganilmagan. Hozirgi kunda murakkab reaksiyalarning sodir bo'lish mexanizmlarini, borish sharoitlarini aniqlash imkonini beruvchi turli xil kvant – kimyoviy asosda hisoblashlar olib boruvchi kompyuter dasturlari yaratilgan. Bu dasturlar asosida murakkab reaksiyalarning mexanizmlarini, borish sharoitlarini va ular uchun optimal sharoitni nazariy jihatdan yaratish imkonini beradi. Ferrotsen, salitsil kislotasi va ferrotsenilsalitsil kislota kabi biologik faol moddalar sintezini amalga oshirish uchun, kvant–kimyoviy usullar yordamida rekasiyaning mexanizmlarini to'laroq o'rganish, sintez jarayonidagi xato va kamchiliklar, katalizator ta'siri, reaksiya uchun optimal sharoitni yaratish va reaksiya unumini oshirish hozirda dolzarb vazifalar hisoblanadi.

Tadqiqot obyekti va predmeti. Ushbu ishda ferrotsen, uning ayrim hosilalari, oksibeznoykislotalar hamda ularning sintez bo'lish jarayonlarini kvant–kimyoviy metodlar yordamida hisoblash - tadqiqot ob'yektidir. Tadqiqot predmeti esa molekulaning atom va molekulyar energiyalarini hisoblash, molekulyar geometriyani optimallashtirish, ulardan olingan natijalar asosida turli jarayonlar uchun xulosa va takliflar chiqarishdan iborat.

Tadqiqot maqsadi va vazifalari. Tadqiqotni asosiy maqsadi ferrotsen va uning ayrim hosilalarining molekulyar tuzilishini kvantomexanik hisoblashlar asosida o'rganish, tahlil qilish va bu boradagi ayrim muammolarni hal qilishdan iborat. Bundan tashqari, ferrotsen hosilalarini sintez qilishda va olingan moddalarni tozalashda jarayonni nazariy jihatdan o'rgangan holda optimallashtirish va qulaylashtirish ham maqsad etib belgilangan. Tadqiqotning vazifasi ferrotsen va uning salitsil kislotasi bilan hosilalarining molekulyar tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari borasidagi ba'zi mavhumliklarni oydinlatish hamda ularni o'rganish va sintez qilish jarayonlarini optimallashtirishdan iborat.

Tadqiqotda qo'llanilgan uslublarning qisqacha tavsifi. Ferrotsen va ularni hosilalarini molekulyar tuzilishini, energiyalarini, atomlardagi zaryadlar taqsimotini va ferrotsenoksibenzoy kislota hosilalarining hosil bo'lish reaksiya jarayoni energetikasi va mexanizmini hisoblab chiqarish uchun hisoblashning kvantomexanik uslubi qo'llanilgan. Bu usullar yarim empirik va empirik usullarga nisbatan aniqligi yuqori, lekin hisoblashlar uchun ko'p vaqt taqlab qilinadi. Bu hisoblashlarni yuqori tezlikda amallar bajaruvchi zamonaviy elektron hisoblash texnikalarida bajarilganda yaxshi natijalarga erishiladi.

Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot davomida olingan natijalarning nazariy ahamiyati shundan iboratki, ferrotsen molekulasi tuzilishi, undagi halqa va temir orasidagi kimyoviy bog'ning tabiati, ferrotsen halqasiga aromatik xalqaning kirishi natijasida uning fizik-kimyoviy xossalari o'zgarish qonuniyatlari o'rganilib tegishli xulosalar chiqarildi. Tadqiqotning amaliy ahamiyati esa ferrotsenning ba'zi reaksiya qobiliyatlarini hamda uning ayrim hosilalarini sintez qilish usullarini o'rganish davomida bu metodlarni optimallashtirish va takomillashtirish borasida bir qancha takliflar berildi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi. Ushbu tadqiqot davomida ferrotsen va uning salitsil kislotasi bilan hosilasining molekulyar tuzilishi, molekulaning geometrik tavsifi va ularning reaksiya qobiliyatlari o'rganilib tegishli ilmiy xulosalar va amaliy takliflar berildi.

Ishning tuzilishi: Ushbu magistrlik dissertatsiyasi kirish, olingan natijalar muhokamasi, xulosa qism, adabiyotlar ro'yhati qismlari mavjud bo'lib, jami 74 sahifadan iborat. Ushbu ishda olingan natijalar va bajarilgan ishlar 22 ta jadval, 6 ta rasm va 2 ta sxemalardan iborat bo'lib, internet ma'lumotlaridan keng ko'lamda foydalanilgan. Foydalanilgan adabiyotlar ro'yhatida 96 ta ilmiy manba nomi keltirilgan.

ASOSIY QISM

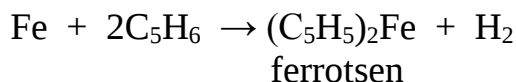
I.1. Ferrotsen va uning hosilalari

Metallorganik birikmalar molekulasida metall—uglerod bog'i bo'lgan organik birikmalardir. "Metallorganik birikmalar" termini ma'lum darajada shartli. Sianidlar, karbidlar, ba'zi hollarda metallar karbonillari ham (Me—C bog'i tutgan bo'lsa ham) anorganik birikmalar hisoblanadi. Bor, fosfor, kremniy, mishyak va boshqa metallmaslarning organik birikmalari ham metallorganik birikmalar jumlasiga kiradi. Shuning uchun keyingi vaqtlarda "elementoorganik birikmalar" degan umumiy nom ko'proq ishlatilmoqda. Ilk bor metallorganik birikmalar ni 1827 y.da V. Seyze (Seyze tuzi $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{H}_2\text{O}$) sintez qilgan. Keyinchalik R. Bunzen magniyorganik birikmalarni (1839), ingliz kimyogari E. Franklend dietil ruxni (1849) olgandan so'ng metallorganik birikmalar kimyosiga asos solindi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Sn, Pb, As, Sb, Bi kabi metallarning metallorganik birikmalari yaxshi o'rganilgan. Ular suyuq va qattiq holatdagi moddalardir. Ko'pchiligi organik erituvchilarda eriydi. Metallorganik birikmalardan, ayniqsa, simob, qalay, qo'rg'oshin birikmalari juda zaharli. Metallorganik birikmalarning ko'pchiligi suv va kislorod bilan reaksiyaga faol kirishadi. Ba'zilar havoda, karbonat angidridli muhitda o'z-o'zidan alangalanadi. Oraliq metallar — Ti, Zr, Y, Nb, Ta, Cr, Mo, U, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Co va Ni ning organik birikmalari katta amaliy ahamiyatga ega. Metallorganik birikmalar dori moddalar, sof holdagi metallar, metall qoplamalari olishda va organik moddalar sintezida ishlatiladi.

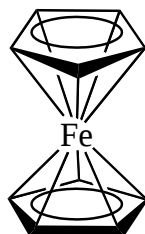
Ferrotsen haqidagi birinchi ma'lumot 1951 yili Kili va Posonlar tomonidan e'lon qilingan edi. Ular siklopentadiyenilmagniy bromidiga FeCl_3 ta'sir ettirib disiklopentadiyenil sintez qilish maqsadida amalga oshirilgan tajriba natijasida kutilmagan, to'q sariq tusli juda barqaror birikma — ferrotsen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ajratib olishdi [8, 9].

Kili va Posonlardan mustaqil ravishda ferrotsenni Miller, Tebbot va Treynmaynlar siklopentadiyenga qaytarilgan temirni metall oksidlari ishtirokida ta'sir ettirib sintez qilishdi [10].

Gaz holatidagi siklopentadienni qaytarilgan temir ustida 330° C da o'tkazish ferrotsen olishning oddiy usuli hisoblanadi[9].



Ferrotsen to'q sariq tusli kristall moddaga 1930 yilda disiklopentenning temir quvurlardagi krekingida, keyinchalik esa 1948 yilda olefinlarning azot bilan metall katalizatorlari sirtidagi reaksiyasini tadqiq qilish chog'ida duch kelingandi. Lekin birikmaning tarkibi o'rganilmagan edi. Ferrotsen sintezi dastlab e'tibordan chetda edi. U oraliq metallarning uglerod bilan hosil qilgan yangi tipdagi bog'lanishga misol ekanligi keyinchalik metallorganik birikmalar kimyosining rivojlanishiga turtki bo'ldi. Ferrotsen pentagonal antiprizmatik "sendvich" I tuzilishga ega:

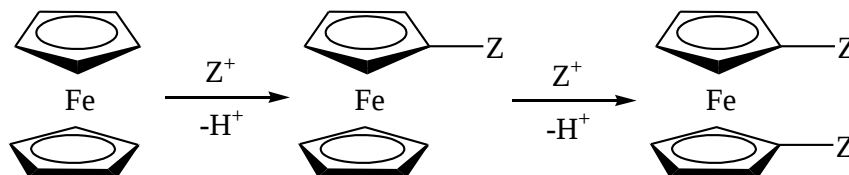


I

Sendvich tuzilishni 1952 yili Vudvort va uning hamkasblari [11] uning magnit va spektral xossalari asoslanib, Fisher va Pfab [12] esa rentgenostruktur analiz ma'lumotlariga asoslanib aniqladilar. Ferrotsenning yuqori simmetrik sendvich tuzilishi aniqlanishi bilan o'q uning ustida har tomonlama kimyoviy va fizik tadqiqotlar boshlandi. Uning tuzilishi va xossalari haqida ma'lumotlar bir qancha ma'lumotnomalarda, monografiyalarda, o'quv qo'llanmalarda [13], ko'plab maqola va sharhlarda berilgan. Keyinchalik o'zbek kimyogar olimi, kimyo fanlari doktori, professor, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan ixtirochi I.R.Asqarov muallifligida "Ферроцен и его производные" nomli monografiyasi chop etildi [4].

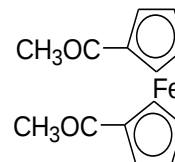
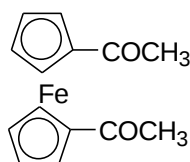
Vudvord va uning hamkasblari [14] disiklopentadiyenil temirning benzol kabi Fridel-Krafts bo'yicha atsillanishini aniqladi va unga benzolga analog sifatida "ferrotsen" (benzene, ferrocene) nomini taklif etdilar. Keyinchalik Nesmeyanov

va uning hamkasblari [13, 15, 16] tomonidan ferrotsenning reaksiya qobiliyati jihatidan nobenzoid aromatik sistemaga yaqqol misol ekanligi aniqlandi. C_5H_5 – xalqadagi vodorod atomi yumshoq sharoitlarda turli guruhlariga almashinadi. Ferrotsenni atsillash, formillash, alkillash, sulfolash, dialkilaminometillash, metallash, arillash reaksiyalari tavsiflangan. Elektrofily almashinishda avval birinchi C_5H_5 – xalqadagi vodorod atomi, keyin ikkinchi xalqadagi vodorod atomi almashinadi:



Yuqorida sanab o'tilgan elektrofily reaksiyalar (alkillashdan tashqari), shuningdek, arillash uchun preparativ unum bilan mono- va geteroannulyar dialmashigan ferrotsenlar olish sharoitlari aniqlangan. Gomoannulyar hosilalar $Z_2C_5H_3FeC_5H_5$ va trialmashigan $Z_2C_5H_3FeC_5H_4Z$ hosilalari juda kam miqdorda hosil bo'ladi.

Ferrotsen strukturasi ko'rinadiki temir halqalaridagi barcha uglerod atomlari bilan bog'langan. Atomning sirtqi qavatidagi 2 ta 4s elektronlar hisobiga temir halqadagi uglerod atomlari bilan kovalent bog' orqali bog'langan. Ferrotsen alkillanish va atsillanish reaksiyalarini o'rganish natijasida halqalarning bir-biriga ta'sir ko'rsatishi aniqlanadi [12]. Jumladan, halqalarning biriga kiritilgan elektronoakseptor gruppasi o'zi joylashgan halqani kuchli dezaktivlab ikkinchi halqaga ham ta'sir ko'rsatadi. Aksincha elektrondonor o'rinbosarlar o'zi bog'langan halqani ko'proq ikkinchisini kamroq aktivlaydi. Buning oqibatida hujum qilayotgan bir elektrofily aktiv gruppasi joylashgan halqaga kiradi. Atsillashda faqat bitta diatsetilferrotsenni olinishi, siklopentadienil halqalari markazlari va temir atomi orqali o'tgan o'q atrofida halqalar erkin aylanishi mumkinligidan dalolat beradi, aks holda yana bir izomer hosil bo'lishi mumkin.



Ferrotsen markazga nisbatan simmetrik joylashgan ikkita tekislikdan iborat tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. Temir atomi ikki parallel siklopentadienil halqalar markazida va o'nta uglerod atomidan barobar uzoqlikda joylashgan. Har bir halqadagi uglerod atomlarining orasidagi masofa bir xil bo'lib, $1,41 \text{ \AA}$ ga teng ya'ni, benzoldagi uglerod atomlari orasidagi masofaga ($1,39 \text{ \AA}$) yaqin temir atomi ikki zaryadli kation bo'lib, halqalar esa manfiy zaryadlangan. Shuning uchun butun molekula elektroneytraldir. Temir atomi orasidagi bog' hamma 10-ta π elektronlar yordamida amalga oshiriladi. Ferrotsenga o'xshash birikmalar masalan: disiklopentadienilkobalt, disiklopentadienilnikel, shuningdek benzolxrom va ularning analoglari huddi shunday tuzilgan [17]. Ferrotsenning kimyoviy o'zgarish sohasidagi asosiy tadqiqotlar A.N. Nesmiyanov nomi bilan bog'liqdir. Rossiyada N.S. Kochetkova, E.G. Perevalova, B.A. Sergeyev, V.D. Bilcheviskaya, Germaniyada S.A. Shlyogl, Gruziyada L.A.Asatyani, Belorusiyada E.A. Kolennikov, Ya.M. Paushkin. AQSH da P.B.Vudvord kabi olimlar ferrotsenning alifatik, aromatik hosilalarini sintez qildilar. Ferrotsenning ko'plab hosilalari sintez qilingan bo'lishiga qaramasdan ular orasida amaliyotga joriy etilganlari juda oz miqdorni tashkil etadi. Ayniqsa, biologik faol modda sifatida amaliyotda qo'llanilayotgan ferrotsenli birikmalar juda oz sonda ekanligi bu sohadagi tadqiqotlarni jadallashtirish zarurligini taqozo etdi. O'zbekistonda ferrotsen kimyosini rivojlanishiga O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan ixtirochi va ratsionalizator, kimyo fanlari doktori, professor I.R. Asqarov kata hissa qo'shdi. Ferrotsen asosida minglab birikmalar sintez qilish mumkinligi A.N. Nesmeyanovning "Ferrotsen kimyosi" (Moskva, 1967-yil) nomli, E.G. Perevalova, M.D.Reshetova, K.I.Grandberglarning "Elementorganik kimyo metodlari" (Moskva, 1982-yil) nomli, I.R. Asqarovning "Ferrotsen hosilalari" (Farg'ona, 1999-yil) nomli, monografiyalarida atroflicha ilmiy asosda tahlil qilingan. Adabiyotlarda qayd qilinishicha molekulasida ferrotsenil yadrosi saqllovchi birikmalar ferrotsenil yadrosini o'ziga xos molekulyar tuzilishi evaziga kuchli biologik faollikni namoyon qila olishi mumkinligi qayd etilgan [17]. Hozirgi kunda tibbiyot institutining bir qator olimlari ferrotsen asosida sintez

qilingan yangi moddalarni kamqonlik kasalliklarini, shamollash kasalliklarini davolashda hamda, ferrotsen asosida olingan bioyelimlarni xossalarini chuqur o'rganishdi va ularni amaliyotga tadbiq etishgan. Rossiyada A.N. Nesmeyanov va uning shogirdlari tomonidan sintez qilingan o-karboksibenzoilferrotsenni natriyli tuzi (ferrotseron) amaliyotga joriy etilgan. Hozirgi kunda ferrotsen asosida sintez qilingan yangi moddalar tibbiyotda kamqonlik kasalliklarini, shamollash kasalliklarini davolashda, hamda ferrotsen asosida olingan bioyelimlarni xossalarini chuqur o'rganib amaliyotga tadbiq etildi.

Bundan tashqari ferrotsen asosida olingan suvda eruvchan yangi preparatlarni chigitda sinalib, paxta hosilini erta pishib yetilishiga va hosildorligini oshishiga ijobiy ta'sir etishi isbotlandi.

Ferrotsen va uning hosilalari uchun uch xil asosiy turdagi o'zgarishlar xos: 1) besh a'zoli xalqadagi vodorodning almashinishi; 2) temir atom hisobiga oksidlanish; 3) siklopentadiyenil xalqa va temir orasidagi bog'ning uzilishi.

Ferrosen hosilalari ko'p sonli va xilma-xildir. Ulardan ko'plari (masalan, amino-, nitro-, oksiferrotsenlar, ferrotsen karbon kislotalar) ferrotsen qatoridagi elektron effektlarni xarakterlash uchun yoki boshqa ferrotsen hosilalarini sintez qilish uchun oraliq birikmalar sifatida (litiy va galogenferrotsenlar, ferrotsenbor kislotalari) muhim ahamiyat kasb etadi.

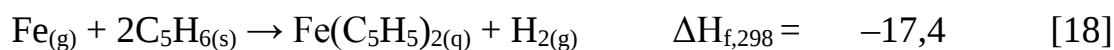
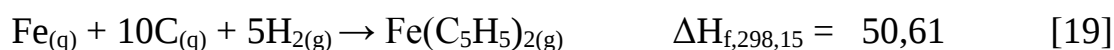
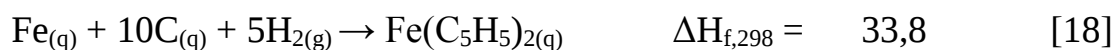
Bugungi kunda ferrotsen – oraliq metallarning eng ko'p o'rganilgan organik π -kompleksidir. Lekin shu bilan birga juda ko'plab murakkab savollar ham mavjud. Ferrotsen tuzilishini ion modelda $\text{Fe}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^-$ ko'rinishida ham valent bog'lar nazariyasi tomonidan kovalent kompleks sifatida ifodalash ham mumkin emas. Bundan tashqari ferrosenning spektral xossalarining interpretatsiyasi ham ulkan muammo edi. Ferrotsenning ochilishi hamda metallorganik kimyoning rivojlanishi bilan nazariy va fizikaviy kimyo sohasi mutaxassislari oldidagi yechimini kutayotgan muammolar nafaqat kamaymadi, balki tez suratda ko'payib bordi.

Turli koordinatsion birikmalar, xususan, ferrotsenning elektron tuzilishining ishonchli tavsiflari vujudga kelgandan so'ng fizikaviy tadqiqotlar natijalarini tushunish, aniqlashtirish imkoni tug'ildi. Keyinchalik kvanto-mexanik hisoblash metodlari orqali olingan natijalar yordamida eksperimental natijalarni to'la tushinish imkoni ortdi. Hozirgi kunda ko'plab mualliflar tomonidan yarim-empirik metodlar yordamida olingan natijalar eksperimental natijalar bilan mos kelmasada, kvanto-mexanik hisoblashlarning fizik va fizik-kimyoviy tadqiqotlarni interpretatsiyasida muhim o'rin tutadi. Mazkur ishda ferrotsenning ayrim hosilalarining kvanto-mexanik hisoblashlar orqali olingan natijalarni tahlil qilish hamda eksperimental natijalar bilan solishtirish orqali ba'zi xulosalar keltirilgan.

I.2. Ferrotsen molekulasining tuzilishi va ba'zi fizik-kimyoviy tavsiflari

Ferrotsen molekulasida qutbsiz, diamagnit, yuqori simmetriyalik bo'lib, C–Fe bog'i kovalent tabiatga ega. Birikma $\sim 500^{\circ}\text{C}$ gacha qizdirilganda tarkibini o'zgartirmaydi va atmosfera bosimida haydaladi.

Ferrotsen hosil bo'lishining termodinamik kattaliklari (ΔH_f va ΔG_f kkal/molda; ΔS_f esa kal/grad·molda) aniqlangan:



Ferrotsen – eng ko'p o'rganilgan metallorganik birikmalardan biri. Uning qattiq, suyuq va gaz holatlari uchun deyarli barcha mexanik, termik, elektr va optik xossalari, masalan, bug' bosimi, qovushqoqlik, elektr tortiluvchanlik, qutblanuvchanlik, refraksiya va boshqa kattaliklar aniqlangan. Ferrotsen ko'plab parametrlari jihatdan qutbsiz organik birikmalarga o'xshash bo'lib, kuchsiz molekulalararo ta'sirga ega.

Hozirgi kunda ferrotsenning molekulyar va kristall strukturasi haqida yetarlicha ma'lumotlar mavjud [20]. Ferrotsenning elektronografik, neytronografik va rentgenografik tadqiqotlar natijalari olingan.

Ferrotsen molekulasini kristallda antiprizmatik, D_{5a} nuqtali guruhlar simmetriyasi tormozlangan konformatsiyasi holatida tuzilgan. Kristaldagi molekulaning asosiy masofalari (Å da): Fe–C 2,000 – 2,075; C–C 1,40 – 1,41 [21,22].

Yuqori haroratda va gaz fazada ferrotsen molekulasini tormozlangan holatda ham, ustma-ust holatda ham mavjud bo'ladi. Elektron difraksiyasi metodi yordamida olingan natijalar bu ikki holatdan birini tanlash imkonini bermaydi. Bu metod bilan aniqlangan o'rtacha masofalar (Å da): Fe–C 2,05; C–C 1,43; C–H 1,11. Turli mualliflar va turli sharoitlarda elektron difraksiyasi metodi yordamida olingan natijalar farqi (Å da) Fe–C 2,03 – 2,07; C–C 1,42 – 1,44 va C–H 1,104 – 1,122 ni tashkil etadi [23, 24].

UB-spektroskopiya metodi bilan ferrotsen molekulasi ionlanish potentsiali o'lchangan [25, 26]. Turli mualliflar tomonidan olingan natijalar orasidagi farq 0,3 eV ni tashkil qiladi. Hozirgi kunda ko'proq adabiyot [27]ga ko'proq murojaat qilinmoqda. Vertikal ionlanish potentsiali (eV): 6,858 (6,72 – adiabatik potentsial); 7,234; 8,715; 9,38; 12,2 va 13,6. Mazkur qiymatlar so'ngi yillarda kvantomexanik hisoblashlar orqali olingan natijalarni eksperiment bilan solishtirish uchun foydalanilmoqda.

Ferrotsen ustida birinchi yarim empirik hisoblash 1956 yilda amalga oshirildi. Ungacha molekulaning elektron tuzilishi ko'p marta va turli yondashuvlar bilan hisoblangan edi. Bu natijalar adabiyotlarda [28,29] jamlangan. Dyatkina M.E., Klimenko N.M., Rozenberg E.L. larning [30,31] sharhini bu borada e'tiborga olish zarur. Bu sharhda koordinatsion birikmalar ustida kvantomexanik hisoblashning yangicha uslubi bayon etilgan.

Kupmens teoremasini qo'llab yarim empirik hisoblash orqali molekulyar orbitallar ketma-ketligini ifodalashda bir-biridan farqli xulosalarga kelindi. Shuningdek, atomlarning effektiv zaryadlarini hisoblashlarda ham katta farqlar vujudga keldi. Spektral tadqiqotlar natijalarini tahlil qilish uslublari ham bu o'rinda o'zgardi. Keyinchalik noempirik hisoblashlar orqali olingan natijalar ferrotsenning elektron tuzilishi haqida butunlay boshqacha xulosaga olib keldi

[28,29]. Ikkala hisoblashlar da ham eksperiment natijalari "muzlatilgan orbitallar"ga yaqinlashish asos bo'lgan Kupmens teoremasisiz moslashtirilgan. Kupmens teoremasining qo'llanilmasligi umumiy holatda molekula ionlanganda yoki qo'zg'alganda uning elektron tuzilishi kuchli ravishda qayta tizilishi bilan tushintiriladi. Hisoblash natijalari [29] ga ko'ra tarkibi jihatdan $3d$ -atom orbitallarga o'xshash e_{2e} va a_{1g} molekulyar orbitallar ligandlarning π -tipdagi e_{1g} va e_{1u} atom orbitallaridan pastda ekanligi ma'lum bo'ldi. Shuningdek, molekula ikki dastlabki elektronlarni yo'qotib ionlanganda birmuncha ichkarida joylashgan e_{2g} va a_{1u} molekulyar orbitallardan chiqib ketadi. Ferrotseniy ionining asosiy va qo'zg'algan holati hamda ferrotsen molekulasiining asosiy holatida hisoblangan umumiy energiya va potensial energiya qiymatlari tajriba ma'lumotlari bilan to'la mos tushadi. Adabiyot [29] dagi qiymat va tajriba natijalari [25] orasidagi farq 0,5 eV ni tashkil qiladi. Kupmens teoremasini qo'llab hisoblash natijasida olingan ferrotsen molekulasiining asosiy holatidagi umumiy energiyasi, molekula va ionning birinchi hamda ikkinchi ionlanish energiyalari qiymatlari tajribada olingan qiymatlar bilan katta farq hosil qiladi (6-7 eV).

Noempirik metod bilan hisoblashlar natijalaridan ferrotsen molekulasiining zaryad taqsimotini $\text{Fe}^{\delta+}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{\delta-}$ ko'rinishida ifodalash kerak degan xulosaga kelish mumkin. Bu esa hozirgi kunda ham nazariyotchi ham amaliyotchi tomonidan birorta e'tirozga sabab bo'lmaydi. Hisoblashlardagi metodlarni tanlanishiga ko'ra zaryad kattaligi $\delta=0,6\div 1,4$ oralig'ida yotadi.

I.3. Ferrotsenning kimyoviy xossalari

Oraliq metallar siklopentadienil birikmalari orasida temir hosilalaridan ferrotsen alohida ahamiyatga ega. Ferrotsenning reaksiyon qobiliyatlarining ajoyib o'ziga hosliligi uning aromatliligidir. Ferrotsen haqida kimyo sohasida olib borilayotgan tadqiqotlar 1953-yilda boshlanib, ikkita asosiy bosqichda bo'ladi.

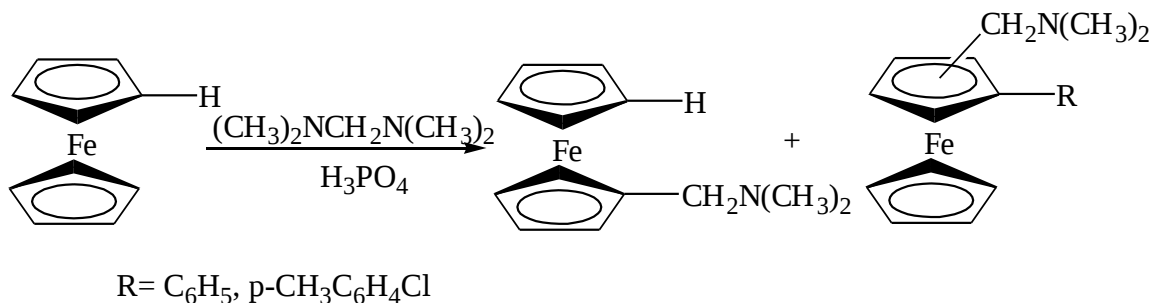
- 1) Ferrotsen vodorod atomlari o'rin olish reaksiyalarini o'rganish,
- 2) Ferrotsen hosilalari sintezi va ularning hosilalarini o'rganish

Ikkinchi bosqich, ferrotsen yadrosida o'rin olish reaksiyalari soni ortgan sari kamayib boradi. Ferrotsen hosilalarini o'rganish bir tomondan ferrotsen

yadrosida reaksiya qobiliyatiga o'rin bosarlar ta'siri harakterini aniqlash, ikkinchidan yadroni funkimerlar guruhlariga ta'sirini o'rganish imkonini beradi.

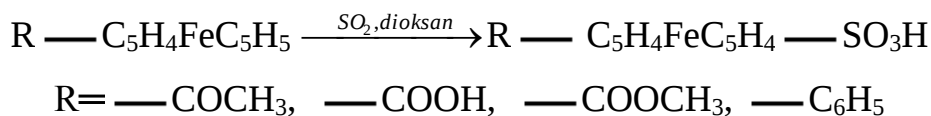
Elektrofil o'rin olish reaksiyasi: Vodorodni o'rin olishi ferrotsen Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha sulfolanadi, alkillanadi, benzolga nisbatan litiy va organik birikmalar bilan fosforlanadi, metall birikmalarida osonroq boradi. Reaksiya sharoitlaridan kelib chiqib mono yoki di o'rin almashgan ferrotsenlar yoki ularning aralashmasi hosil bo'ladi. Ferrotsenni alkillanganida mono va polialkil ferrotsen aralashmasi hosil bo'ladi. Ferrotsen aldegidlar bilan konsentrlangan H_2SO_4 ishtirokida 1,2- diferrotsenil etan va uning hosilalarini hosil qilib ta'sirlashadi. Elektrofil o'rin olishning eng sodda reaksiyasi deterillash kislotali muhitda amalga oshadi. Ferrotsen va uning hosilalarida vodorodni izotop almashinish kinetikligini o'rganish elektrofil o'rin olishda o'rinbosarlar ta'sirida reaksiya qobiliyatini miqdoran baholash imkonini beradi. Deyteriyning eng qulay donori deyterotriktor sirka kislota, ferrotsen vodorod almashinuvi tezligi konstantasi $1,6 \cdot 10^{-4}$ sek ga 25^0 C da benzol eritmasida teng bo'ldi. Benzol atomlari bu sharoitda almashinmaydi. Huddi shu sharoitda toluol uchun vodorod almashinish tezligi konstantasi $3 \cdot 10^{-6}$ sekundga ya'ni ferrotsenga nisbatan 3 marta ko'pligi aniqlandi. Elektroakseptor o'rinbosarlar vodorod almashinuv tezligini keskin kamaytiradi. Asetin ferrotsenda besh halqa vodorodda ferrotsenga nisbatan 1000 marta sekin almashinadi ($k=1,5 \cdot 10^{-7}$ sek $^{-1}$). Elektrofil o'rinbosarlar almashinishi tezligini oshiradi. Alkilferrotsillar ferrotsenga nisbatan 10 marta tez almashinadi. Yod ferrotsen vodorodini deyteriga almashinmaydi, lekin yod almashinuv amalga oshadi. Deyteriylangan ferrotsen ferrotseniy-kationi ko'rinishida hosil bo'lib, bundan tashqari yod ferrotsenni yod bilan kompleks hosil bo'ladi. Brom va xlorferrotsenda galogen ajralishi bilan birga vodorodni izotop almashinuvi amalga oshadi. Elektroakseptor o'rinbosarlar ta'sirida besh halqa vodorodlari elektrofil o'rin olishda reaksiya faollikni kengayishi faqat deyteroalmashinuvidagina emas, balki boshqa elektrofil o'rin olishlarda ham kuzatiladi. Ferrotsen hosilalarini elektronoakseptor o'rinbosarlar bilan aniqlash va sulfolash ferrotsenga nisbatan qiyinroq kechadi va asosan erkin besh halqada

sodir bo'ladi, p-akseptorferrotsen va p-ferrotsen aminosirka anhidridi bilan H_3PO_4 ishtirokida aniqlanadi, bunda ham o'rin almashmagan besh halqada sodir bo'ladi. Ferrotsen, toluol va xlorferrotsenni aminometillash ham asosan erkin halqada boradi. Getero va gomo akulyarlar izomerlar nisbatan taxminan 5:1 fenilferrotsen holatida ikkita gomoakulyar izomerlar ajratib olingan [12].

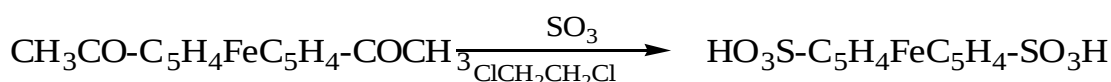


Getero va gomo akulyar izomerlar xromografik usulda Al_2O_3 formaldegid qizdirilgan holda ajratib olingan[11].

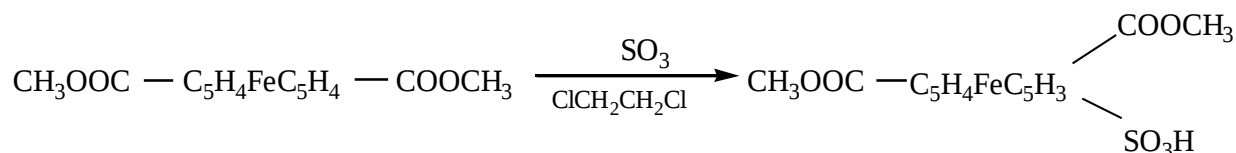
Atsetilferrotsen, ferrotsenkarbon kislota va fenil ferrotsen sulfillanishi erkin besh halqada boradi.



1,1[|] - diatsetilferrotsen 1,1[|] -ferrotsen disulfo kislota va uning xlorangidridi sulfidlanmaydi. 1,1-diaminoferrotsenda dixlor etandagi oltingugurt anhidridi ta'sirida atsetil guruhlar sulfo guruhlarga almashinadi.

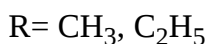
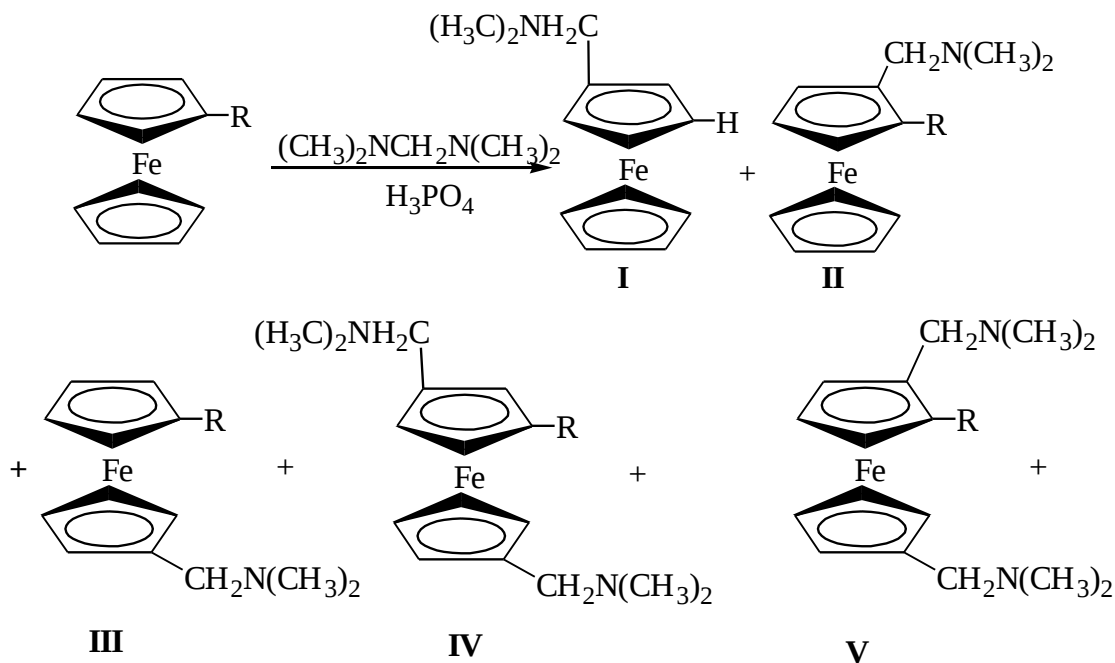


1,1[|] di (karbon metoksi) ferrotsen dixloretandan oltingugurt anhidridi bilan sulfolanadi.



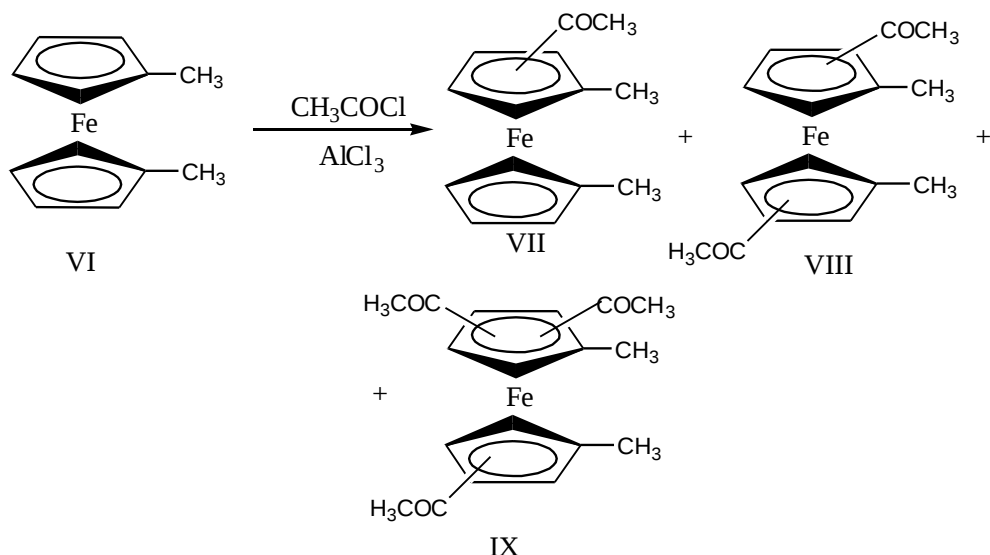
Alkilferrotsenga nisbatan Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha metillanadi, alkillanadi, atsetillanadi. Bunda monoalkilferrotsenlar holatida asosan gomoakulyar izomerlar hosil bo'ladi. Ferrotsenlarni dimetil aminometillash metil

va etil izomer mono (1-3) va di (p,p-dimetilaminometil) alkilferrotsenlar (IV-V) aralashmasi olinadi.

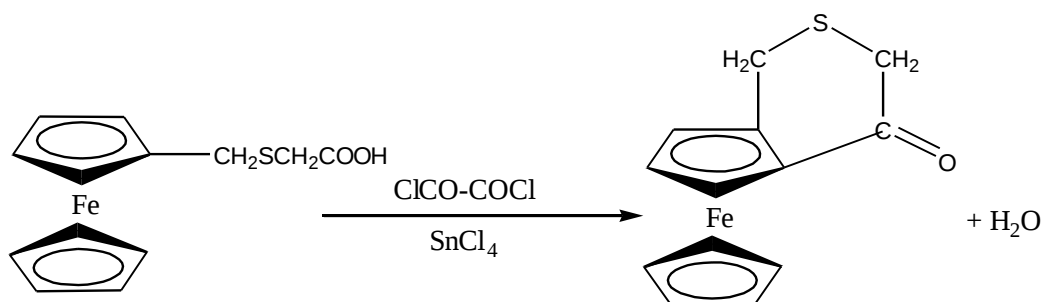


Alkilferrotsenlar (IV,V) sintezi unumi 7-10 % ni tashkil etadi. Ferrotsen bu sharoitda faqat monodimetildiaminometilferrotsen hosil bo`ladi. Monoaminometillangan alkil ferrotsenlar I-III 70-80% unum bilan hosil bo`ladi. I-II ga gomoalkillar izomerlar geteroalkillar (III) larga nisbatan 5-6 marta ko`p, 1,3 -izomerlar esa (I) 1,2 -izomerlar (II) ga nisbatan 2-3 marta ko`p bo`ladi. Demak, alkilinish asosan 3 holatda boradi. Tuzilish holatidan xulosa IK-spektri va askarbin kislota adsorbsion qobilyatiga asoslanib keltirib chiqarilgan[11].

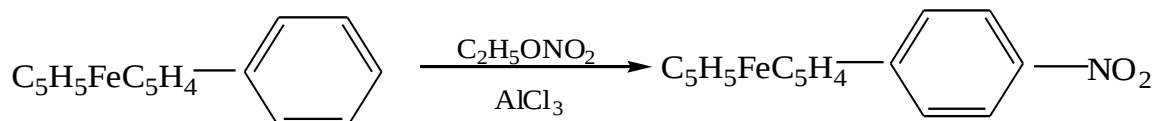
1,1'-dimetil ferrotsenni atsetilxlorid bilan aluminiy xlorid ishtirokida atsetillashda mono -(VI) va diaminolangan dimetilferrotsen (VII) hosil bo`ladi. Bundan tashqari reaksiya mahsulotlari tarkibida triatsetildimetilferrotsen (VIII) borligi isbotlangan: reaksiya mahsulotlari aralashmasi oksidlab dimetilferrotsen trikarbon kislota (IX) olinib uni shu aralashmaga qaytarilib dimetil trietil ferrotsen (X) olingan.



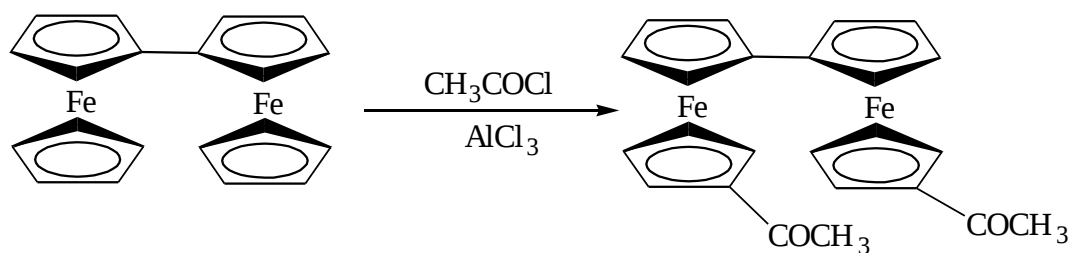
Demak, 1,1[|] dimetilferrotsen Fridel-Krafts reaksiyasida ferrotsen faolroqdir. Ichki molekulyar atsetillash ferrotsen metil trioglikol kislotasi misolida amalga oshirilgan.



Alkilferrotsenlar p-butilamin bilan TGF da metillanadi. Reaksiya ferrotsenga nisbatan qiyinroq boradi. Ferrotsen nitrollash va goloidlashni amalga oshirib bo'lmadi, chunki bu sharoitda ferrotsen feritsenga oksidlanib, u o'z navbatida elektrofili o'rin olish reaksiyasiga kirishmaydi. Ferrotsenil nitrollash sharoiti barqaror. Fenilferrotsenga AlCl_3 ishtirokida etilnitrat ta'sir ettirib p-nitrofenil ferrotsen olingan.

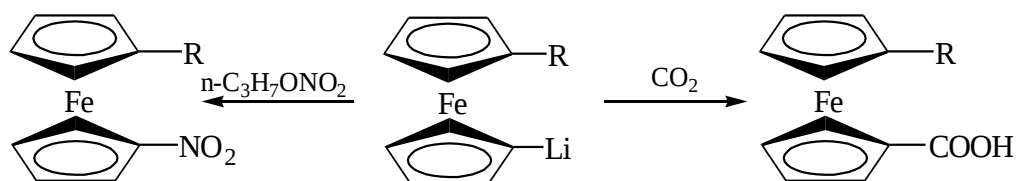


Chunki ferrotsenni benzol halqadan o'rinbosarlar sifatida elektronoakseptor kerak edi. Shuning uchun Fridel-Krafts bo'yicha diferrotsenni atsetillashda o'rin olish asosan erkin besh halqali halqada sodir bo'lib, asosiy mahsulot sifatida dimetil diferrotsenil hosil bo'ladi.



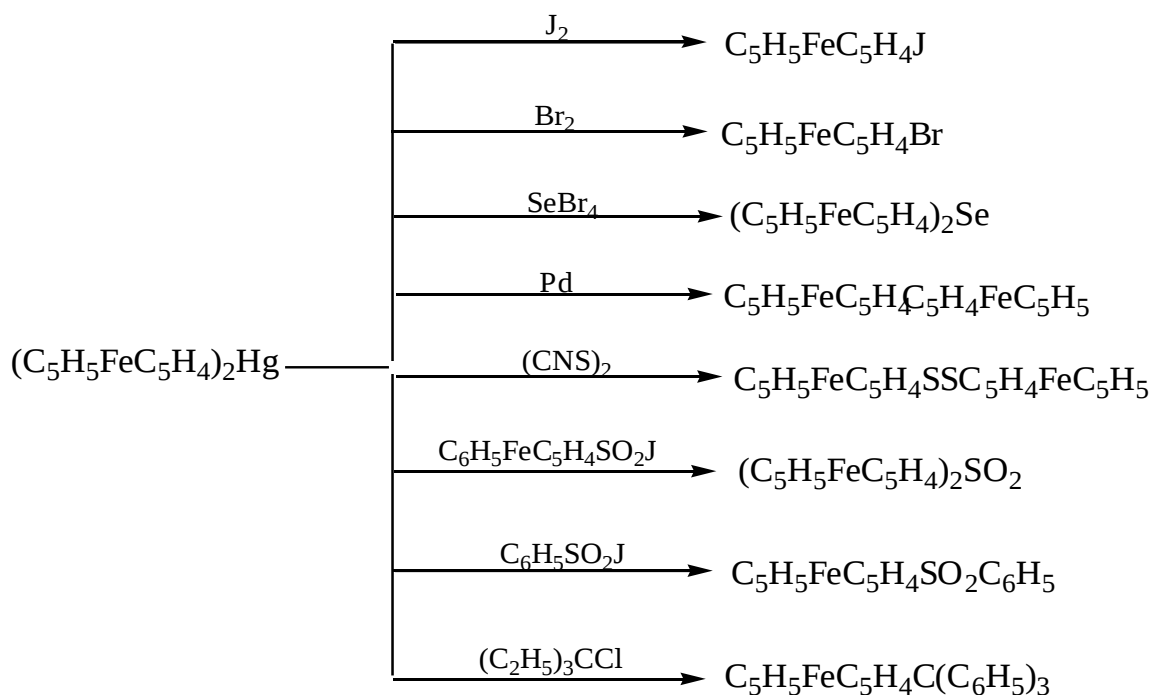
Bu reaksiyadagi elektroakseptor ta'siri AlCl_3 bilan kompleks hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin.

Litiyni o'rin olishi. Ferrotsenni litiyli birikmalari ferrotsen hosilalari oldida katta rol o'ynaydi. Litiy ferrotsenda ferrotsen karbon va ferrotsen bor kislota, ferrotsen anilin, azoferrotsen, diazoaminoferrotsen va benzil diazoamin olinadi. 1,1'-dilitiyferrotsendan dikarbon kislota va diboratkislota, di-(α -piridil) ferrotsen, ferrotsendiazot olindi. Litiy alkil ferrotsenlardan alkilferrotsen karbon kislota nitroalkilferrotsenlar sintez qilingan. Litiy alkilferrotsenlar (R-CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$) alkil ferrotsen dikarbon kislotalar va nitro birikmalarga aylantirilgan.

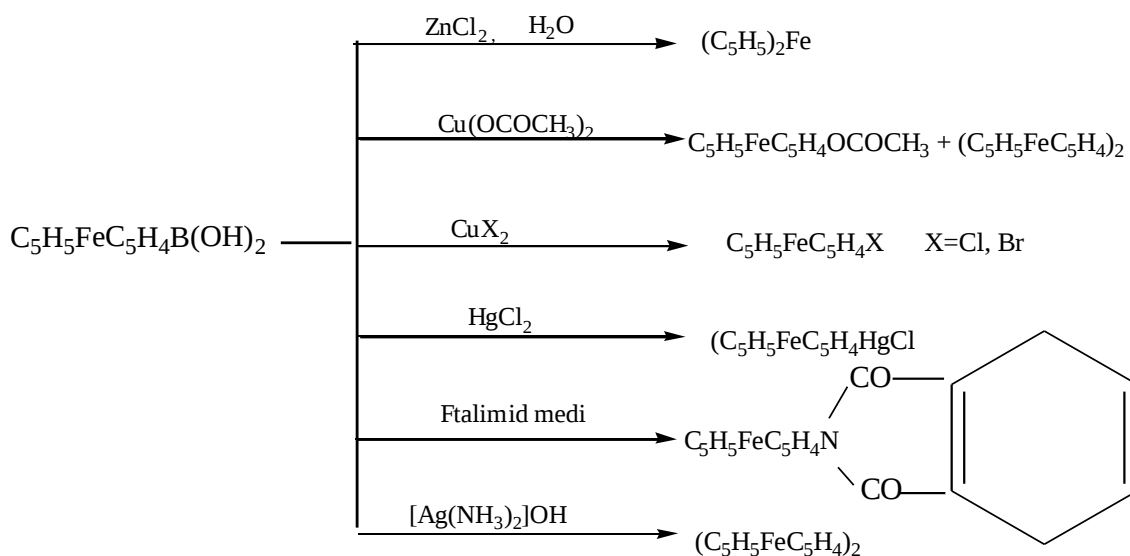


Simobli o'rin olish: ferrotsenning uglerod atomlari yuqori nukleofil faolligi uning simobli hosilalari xossalarida yaqqol ko'rinadi. Boshqa guruhlariga simobni almashtirish oson kechadi. Bu yo'l bilan ferrotsenni ko'p xosilalari olingan. Hususan birinchi bor galogenferrotsenlar olingan:

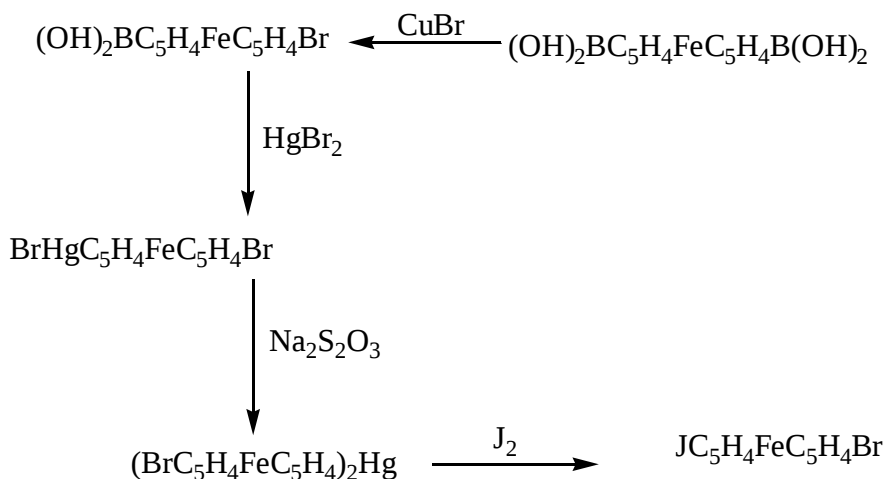
Diferrotsenil simobni protoliz reaksiyasi di-n-amidil simobni shu sharoitdagi parchalanish tezligidan 6 marta kattadir. B(OH)_3 guruh o'rin olish ferrotsen va ferrotsennilen bor kislota xossalari jihatidan arilbor kislotalarga o'xshaydi [8].



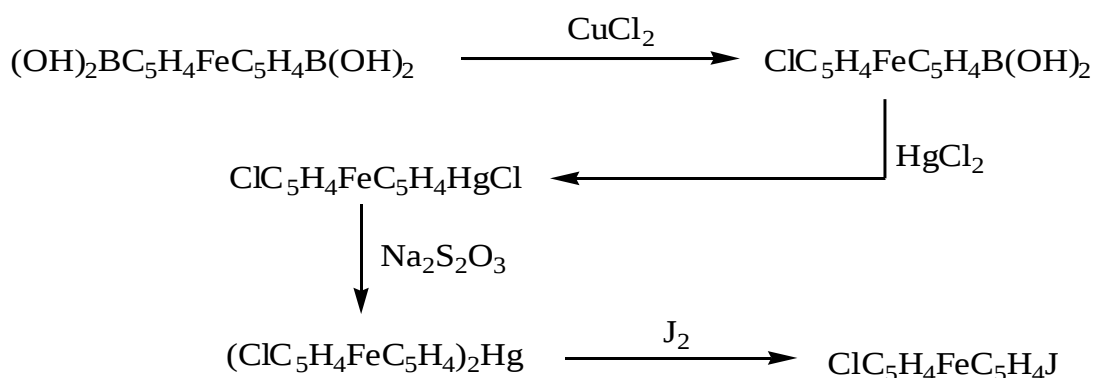
$B(OH)_3$ guruhni almashinishi mono-va di bor kislotada oson boradi. Bu usul bilan birinchi bor mono-va diasitiksiferrotsen, mono-va 1,1[|]- dixlorferrotsen olingan. Quyida ferrotsen bor kislotalar o'zgarishlari sxemasi keltirilgan:



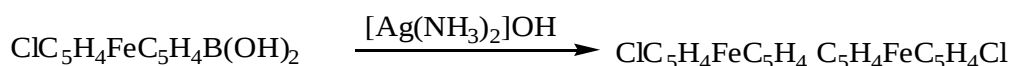
Chunki o'xshash tarzda ferrotsenilbor kislotadan 1,1[|] di o'rin almashgan ferrotsenlar olindi. Mis tuzlarini 1,1[|] - ferrotsenil dibor kislotada ta'sirida avval bitta $B(OH)_3$ guruhni almashtirish mumkin. Bu esa ikkita o'rinbosarni berdi.



Mis tuzlarini 1,1^l-ferrotsenil dixlor kislota ta'sirini ko'ramiz.



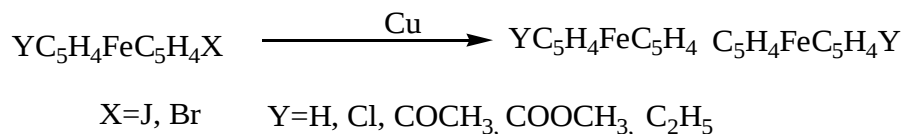
Ferrotsenni bor kislotani Ag_2O ning ammiakli eritmasi ta'sirlashuvida ferrotsen va diferrotsenil hosil bo'ladi. Xlor ferrotsenil bor kislotasidan shu usul bilan bis-1-(1^l-xlorferrotsenil) olindi:



Bu holda ferrotsen bor kislotalar alkil bor kislotalarni eslatadi[12].

Nukleofil reaksiyalar: Galogenlarni o'rin olishi. Galogen galogenferrotsenlarda ammiakli sharoitlarda mis tuzlari ta'sirida almashinadi. 1,1^l-brom metilferrotsen va 1,1^l-brom ferrotsen karbon kislotada bromferrotsendagi kabi oson almashinadi. 1,1^l-brom karboksi ferrotsen qiyinroq, 1,1^l-bromatsetilferrotsenda esa ferrotsenga nisbatan ancha qiyin almashinadi. Shuni ta'kidlash kerakki, mis tuzlari yo'qligida nuklofil almashinuv reaksiyasida gomogen ferrotsenlar galogenlari izomer bo'ladi. Yod ferrotsenni mis bilan

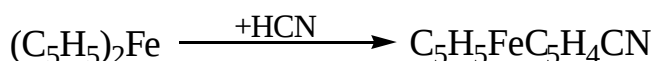
qizdirib, diferrotsenil, o'rin almashingan galogen ferrotsenlardan esa diferrotsenil hosilalari olinadi.



Mis bilan qizdirilganida brom va 1,1^l poliferrotsendan 1,1^l - poliferrotsenilenlar olinadi[13].

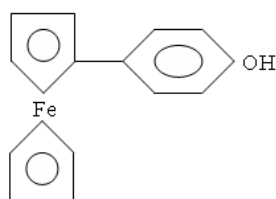
Gomolitik reaksiyalar. Aromatik diazo birikmalar bilan ta'sirlashib, ferrotsen yuqori unum bilan mono-va diarilferrotsenlar hosil qiladi. Diazobirikmalarni p-tolil, metil, etil, atsetil, karbometoksiferrotsenga ta'sirida arillanish mahsulotlari aralashmasi hosil bo'ladi. 1,1^l - diatsetil ferrotsenlar diazobirikmalar bilan ferrotsen yadrosi parchalanishi bilan ta'sirlashadi. Ferrotsen va tri xlor metal radikal reaksiyasida gidrolizdan so'ng ferrotsen karbon kislota hosil bo'ladi.

Tahminiy o'rin olish reaksiyalari: ferrotsenni tuzlari (yoki FeCl₃ ishtirokida ferrotsen) TGF da sianid kislota bilan sianlandi. Bunda ferrotsen karbon kislota nitrili hosil bo'ladi. (unum 80-86%).

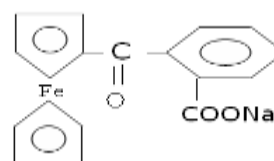


Shu yo'llar orqali ferrotsen boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi.

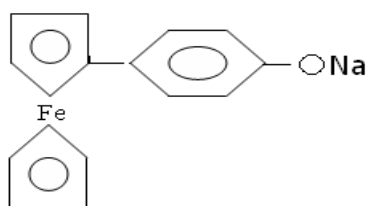
Ferrotsen molekulasining o'ziga hos tuzilishi va unga arillash, atsillash, kondensatsiylanish reaksiyalari o'tkazish natijasida olingan hosilasida ayrim funksional gruppalarning xususiyatlari orqali belgilanadi. Ferrotsen asosida olinishi mo'ljallangan fiziologik faol modda organizmni qo'zg'atuvchi xususiyati past bo'lishi, suvda eruvchan bo'lishi lozim. Ferrotsenni hozirgi kundagi fiziologik faol hosilalari qatoriga quyidagi moddalarni kiritishimiz mumkin.



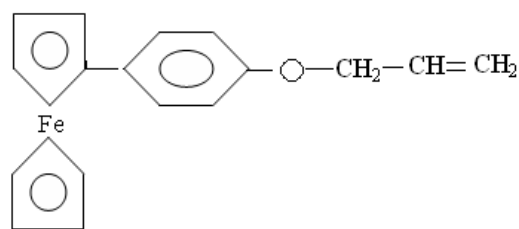
p-ferrotsenilfenol



ferrotseron

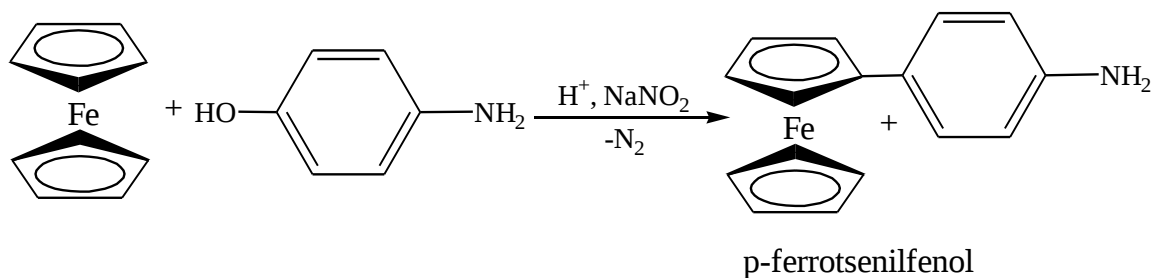


p-ferrotsenilfenolni natriyli tuzi

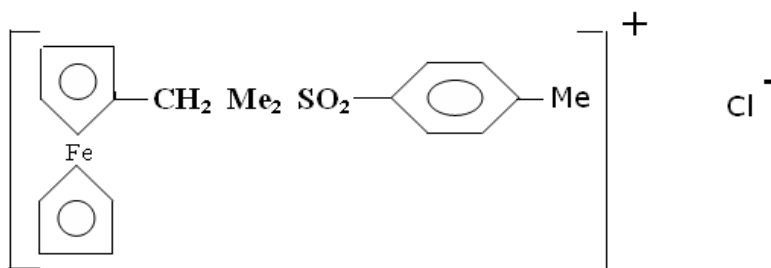


p-Ferrotsenilfenolni allil efiri

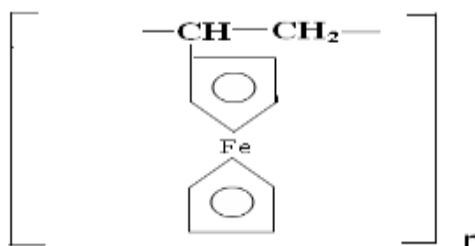
p-Ferrotsenilfenol – ferrotsenning aromatik hosilalari sinfiga kirib u ferrotsenning p-aminofenol bilan o'ziga ta'sir natijasida sintez qilinadi.



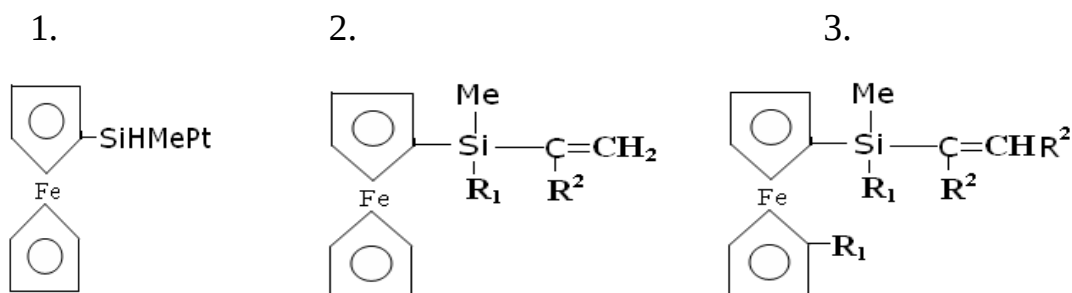
Ushbu reaksiya diazotirlash usuliga asoslangan holda amalga oshadi. Reaksiyada olingan modda miqdori 39% ni tashkil etadi. Ferrotsenning aromatik hosilalaridan Mirinov va uning shogirdlari tomonidan sintez qilingan moddalar diqqatga sazovordir. Ularning umumiy formulasi quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi.



Ferrotsenning bir qator polimer hosilalari ham olingan bo'lib, ulardan ayrimlari chet el olimlari tomonidan tekshirib ko'rilgan. Bu polimer moddalar quyidagicha ko'rinishga egadir.



Ferrotsenning bir qator kremniyli hosilalari ham olingan. Masalan quyidagicha tarkibga ega bo'lgan birikma A.P.Asatiani va boshqalar tomonidan sintez qilingan.



Vatanimizdagi va chet el tibbiyot mutahasislari, medik olimlari tomonidan ferrotsenni har xil turlari antiomenik ya'ni kamqonlikka qarshi birikmalar sifatida tavsiya qilingan ferrotsen birikmalaridan preparat natriyli tuzi- karboksibenzol, ferrotseron nomi bilan sobiq SSSR fanlar akademiyasini elementorganik birikmalar kimyosi instituti (INEOS AN SSSR) va Sankt-Peterburg shahridagi institut hodimlari bilan gemotologiya hamkorligida kamqonlikka qarshi tezkor kurashuvchi vosita sifatida keng qamrovda qo'shimcha sifatida tavsiya etilgan[32]. Kamqonlikka qarshi dori darmonlar orasida ferrotseron oldingi qatorni egallaydi, lekin ba'zi salbiy ta'sirlarga ega, masalan, suvda tarkibi buziladi, va uni ineksiya sifatida qo'llab bo'lmaydi, achchiq ta'sirga ega, metall hidli, bu xususiyatlar uni pediatriyada qo'llashni chegaralab qo'ydi. Bundan tashqari ferrotseron siydik chiqarish yo'llarini yallig'lantiradi, va ayniqsa uning zaharliligi yuqori darajada.

Bu salbiy tomonlariga qaramay ferrotseron o'zidan boshqa foydaliroq preparat yo'qligi sababli 30 yildan ortiq muddatda qo'llanib kelinmoqda.

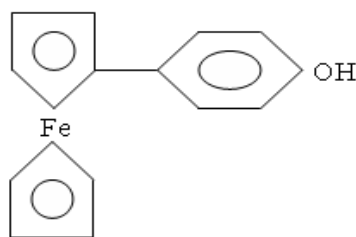
Mashhur horijiy kamqonlikka qarshi qo'llaniladigan preparatlarda ferrumlek, ferropleks va boshqalar ham ma'lum salbiy ta'sirlarga ega. Butun sog'liqni saqlash tashkiloti bergan ma'lumotlarga ko'ra Markaziy Osiyoda temir yetishmovchiligi (kamqonlik) bolalarda 50%, ba'zi hududlarda esa 90% ga yetib qolgan. Mutahasislarning ilmiy ishlarida ko'rsatilishicha, kamqonlikning rivojlanishi bilan organizmning qarshi kurashuvchanligi susayib boradi. Xatto

kamqonlikning yengil shakllarida ham bolaning jismoniy va aqliy rivojlanishiga salbiy ta'siri seziladi.

Kamqonlik ta'sirida periferik qon limfositlarda va miya-suyak hujayralarida nuklein kislotasi sintezi buziladi. Bu esa ichak kasalliklari paydo bo'lishi bilan infeksiyaning xrolik o'choqlari paydo bo'lishiga olib keladi. Ma'lumki, markaziy Osiyo respublikalaridagi bolalar o'sishining yuqori ko'rsatkichligi oshqozon ichak kasalliklari keng tarqalib bormoqda. Masalan, Afrikada 15 yoshgacha bo'lgan bolalarda anemiya 30% dan 60% orasida, Angliyada 5 yoshgacha bo'lgan bolalarda 34%, Gretsiyada 33,6% temir yetishmovchiligi 43,9% ni tashkil etadi. Hindistonda 1 yoshgacha bo'lgan bolalarda anemiya 76% ni tashkil etadi[14].

Ko'plab mualliflarning keltirilishicha Surxondaryo viloyatida bolalarda temir yetishmovchiligi 95,8% dir. Bularning hammasi yuqori foyda beruvchi anemiyaga qarshi preparatlar ishlab chiqarish muommolarining jiddiyligini ko'rsatadi. Shuning uchun yuqori naf beruvchi anemiyaga qarshi preparatlarni izlash maqsadida ferrotsenning qo'shboq' turlarining kamqonlikka qarshi hususiyatlari o'rganilib chiqildi.

Antianemik faollikni o'rganish uchun aromatik ferrotsen birikmalari sifatida p-Ferrotsenilfenol va uning hosilalari foydalanilmoqda hammaga ma'lum kamqonlikka qarshi ferrotseron preparati molekulasida aromatik radikal ferrotsenil guruh karbonil guruh bilan bog'liq. Ferrotsenning suvdagi eritmasi stabil (doimiy bir xil) emas, uning achchiq ta'mi, yuqori darajada zaharliligi va boshqa hususiyatlar molekulasining shu strukturasi bilan bog'liqdir.



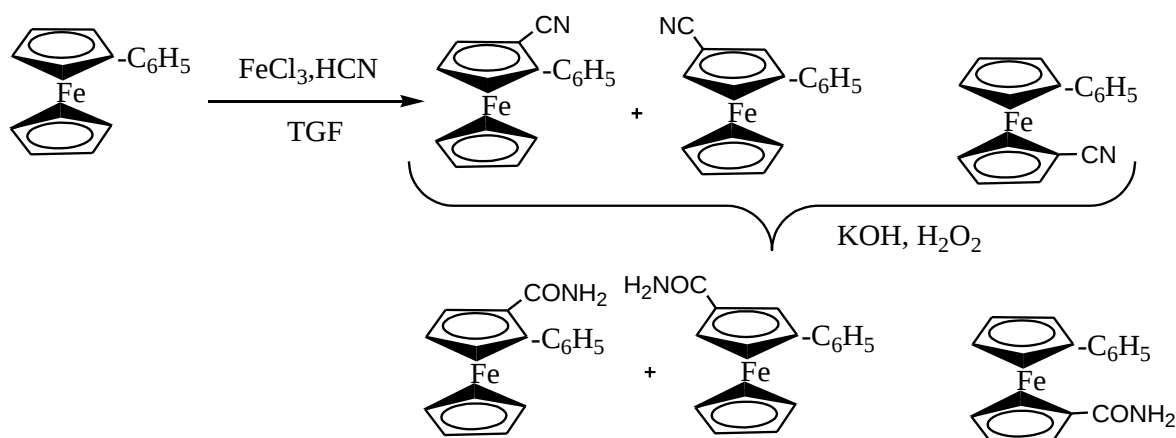
p-Ferrotsenilfenol

Na p-ferrotsenilfenoksidi keng o'rganilganligi sababli ferrotsen mahsulotlarini boshqalari bilan solishtirilganda birmuncha foydaliroq metod, iqtisodiy tomondan ham bunday toksin yo'q va achchiq ta'mga ega emas, uni ineksiyasi tabletka ko'rinishida ham foydalanish mumkin. Bularning hammasi Na p-ferrotsenilfenoksiddir. Shu modda anemiyaga qarshi aktivligi uchun tabletka va ineksiya ko'rinishida foydalaniladi. Bundan tashqari bu moddani zavod sharoitida olish mumkin. Shuning uchun antianimiya Na p-ferrotsenilfenoksidi, posradiatsiya va posgemologik temir yetishmovchiligi modelida o'rganiladi. Bundan tashqari, ferrotseronni yangi kompozitsiyasi na'matak mevasidan qilingan siropi ishlatiladi. Laboratoriyada "Ferraid" deb nomlanadi. Ferrotseron achchiq ta'mni ketkazadi.[33].

Ferrotsenni na'matak mevasidan tayyorlangan yangi kompozitsiyasi Andijon shahrini bolalar shifoxonasida qo'llanilmoqda.

I.3.1. Ferrotsenni aromatik xosilalari

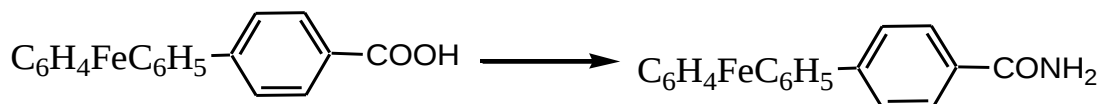
Ularni temir ishtirokida sianid kislota bilan fenil ferrotsenni sianlashda fenilferrotsenkarbonkislota nitrillari izomerlari aralashmasi hosil bo'lib, Al_2O_3 ularni xromotografik usulida ajratish imkoni yo'q. Bu ishda nitrillar aralashmasi H_2O ishtirokida ishqor bilan gidrolizlanib tegishli amidlar olinadi. Ulardan esa Al_2O_3 da xromotografiya usulida 1,2 1,3 va 1,4 fenil ferrotsen karbonkislota amidlari olinadi.



127-128⁰ C da suyuqlanadigan amid getoroamilyar tuzilishiga ega: uning IK-

spektrida 1000-1100 sm^{-1} hududida yutilish chiziqlari yo'q. 1,2 va 1,3 izomerlar tuzilishini ularning Al_2O_3 dan adsorbsion xossalardan aniqlash mumkin.

p-ferrotsenilbenzoy kislota amidi n-ferrotsenil benzoy kislota xlorli tionil va ammiakka ta'sir ettirib olinadi:

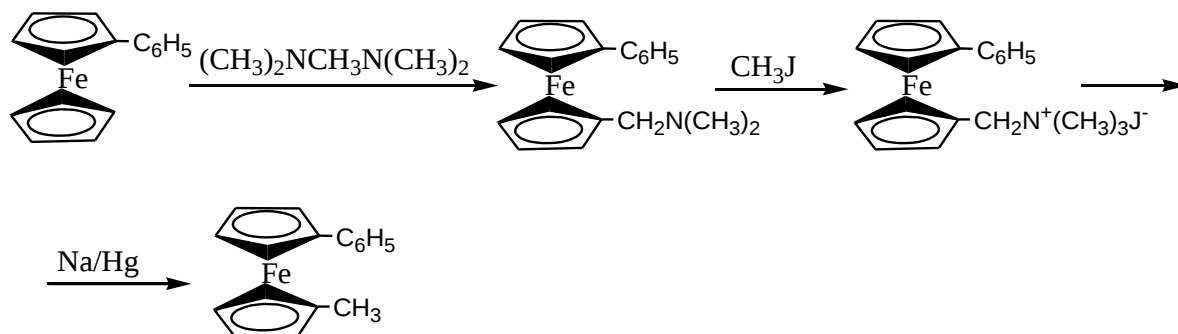


p-ferrotsenil benzoy kislota amidi xossalari (UB spektrda oksidlanish-qaytarilish potentsiali) fenil ferrotsen karbonkislota amidlari xossalardan katta farq qiladi.

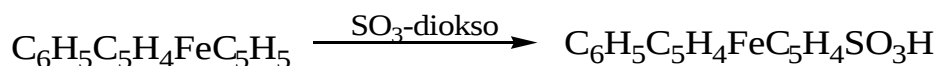
Fenilferrotsen xossalari: Ferrotsen yadro bilan birikkan alkil guruhdan keyingi elektrofil o'rin olishni osonlashtiradi. Bunda u bilan bo'lgan siklopentadienil halqa kuchliroq faollashadi[4]. Ferrotsenil guruhga nisbatan fenil guruh faol hisoblanadi.

Ferrotsenni atsillash bo'yicha Rozenb ishlari natijalarni tasdiqlaydi, boshqa elektrono akseptor o'rinbosar kabi fenil guruh ferrotsen yadrosi vodorodlarni elektirofil o'rin olishga tez faollovchi ta'sir etadi.

Fenil ferrotsenni amino metillash H_3PO_4 ishtirokida tetrametildiaminometan bilan olib boriladi. Bunda fenilferrotsen olinadi. Reaksiya mahsuloti IK spektrida 1000 va 1100 sm^{-1} sohada chizig' bor lekin, chiziqlar intensivligi uncha yuqori emas. Gomomolekulyar izomer juda oz bo'lib fenil ferrotsen yod metilatga aylantirilib Na amalgamasi bilan metilfenilferrotsenga qaytariladi. Reaksiya mahsulotlaridan 70% unum bilan getero alkulyarmetilfenil ferrotsen ajratib olinadi.

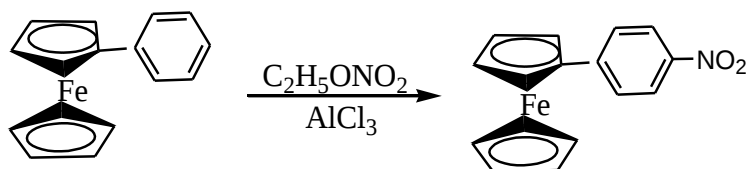


Bu shundan dalolat beradiki, geteroalkulyar izomer fenil ferrotsenlar dastlabki aralashmasini asosiy qismi bo'lib, fenilferrotsenni aminometillash erkin siklopentadienil halqasida boradi. Fenilferrotsenni dioksansulfo bilan sulfollashda 1,1-fenilferrotsensulfo kislota olinadi.



Kislota qo'rg'oshinli tuz ko'rinishida ajratib olindi. Geteromolekulyar sulfokislota hosil bo'lishi fenil bilan bog'langan siklopentafenil halqaning past reaksiyon qobiliyatidan darak beradi[16].

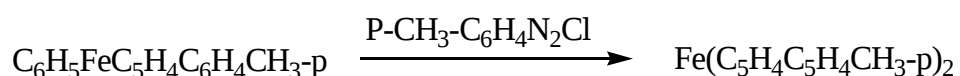
Fredel-Krafts reaksiyasida ferrotsenil halqaga fenil guruhli difaollovchi ta'sir yaqqol ko'rinadi. Masalan: AlCl_3 ishtirokida (1:1:1:1) nisbatda ferrotsen va fenilferrotsen aralashmasi atsetillanganda atsetil xlorid bilan nazariyaga nisbatan 25% unum bilan atsetil ferrotsen olishda, atsetilfenilferrotsenlar aralashmasi 5% unum bilan bunda o'zgarishsiz 64% fenilferrotsen va 30% ferrotsen qaytib chiqdi. Demak, ferrotsen fenilferrotsenga nisbatan osonroq atsillanadi. Fenilferrotsenni nitrollashni biz AlCl_3 ishtirokida seroselerod muhitida etilnitrat ta'sir ettirib, p-nitrofenil ferrotsenni nazariyaga nisbatan 13% unum bilan olingan.



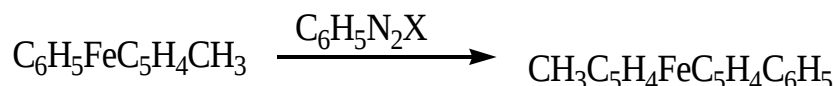
Shuni ta'kidlash kerakki p-nitrofenilferrotsenning asosiy qismi va fenilferrotsenni bir qismi oksidlanmagan shaklda ajraladi. Nitrollash reaksiyasi ferrotsenil kationi bilan emas, balki uning o'zi bilan boradi. Ferrotsenni bu sharoitda oksidlab bo'lmaydi. Ferrotsenni turli reaksiyalar bilan nitrollash (nitroniy boraftorid) samara beradi. Barcha hollarda ferrotsenni kationga oksidlanishi sodir bo'lib o'z navbatida elektrofil o'rin olish reaksiyalarida inertdir[34]

I.3.2. Ferrotsen hosilalarini arildiazoniylar bilan ta'siri

Ferrotsen arildiazoniylar bilan arilferrotsenlar hosil bo'lib ta'sirlashadi. Ferrotsenni ferrotseniy–kationi ko'rinishida arillash, u Eymar tomonidan amalga oshirilgan [9]. Ferrotsenni arillashning asosiy mahsulotlari diarilferrotsenlardir. Diarilferrotsenlarda aril guruhlar turli siklopentadienning halqalarda joylashgan. p-amizildiazoniy ta'siridagina ferrotsendan oz miqdorda gomo ankulyar dianizil bilan arillanib, geteroanimulyar difenilferrotsen hosil bo'ladi [12]. p-tolil ferrotsen, p-tolildiazoniy bilan arillanib, geteroanulyar di(p-tolil) ferrotsenni 9% unum bilan hosil bo'ladi.



Sharaitlarini o'zgartirish unumni oshiradi. Di-(p-tolil) ferrotsen past unum bilan hosil bo'lishi, p-tolil diazoniyning past faolligi bilan barcha hosil bo'layotgan moddaning o'zini xossasiga ham bog'liqdir. Parchalanish vaqtiga ko'ra kation di-(p-tolil) ferrotsoniy n-tolilferrotsoniy kationiga nisbatan 1,5 marta beqaror ekan. Kation sifatida hosil bo'lgan mahsulot kislotalar eritmasida parchalanadi. Metil ferrotsenga fenildiazoniy ta'sir ettirganida fenillangan metilferrotsenlar aralashmasi hosil bo'lib, undan oz miqdorda geteromolekulyar metil fenilferrotsen ajralib chiqadi.

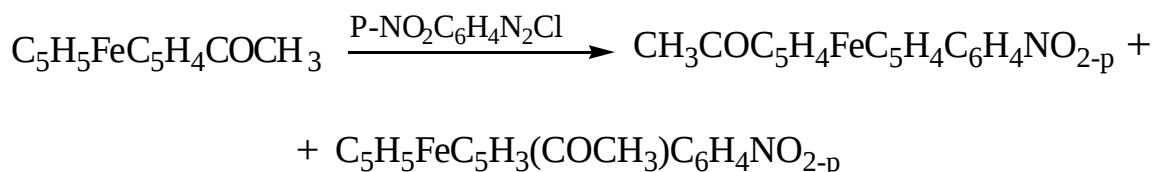


Metil ferrotsenni bir qismi 21% o'zgarishsiz ajralib chiqadi.

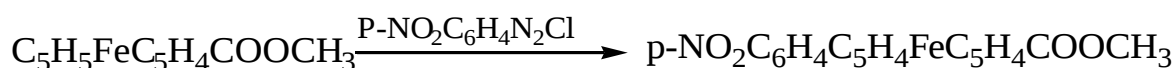
Etilferrotsenni fenildiazoniy bilan arillash orqali etilferrotsenni ferillash mahsulotlar aralashmasi hosil bo'lib, undan xromotografiya usulida 20% unum bilan mono fenillangan etilferrotsen ajratib olingan u geterogen akulyar etilfenilferrotsen bo'lib ozgina gomoakulyar izomer qo'shimchasi bor. U spektral usulda aniqlangan.

Ferrotsendan farqli ravishda 1,1-diatsetilferrotsen diazobirikmalar bilan temirning siklopentadienil halqalar bilan uzunlik bilan borib 1,2,3-oksadiazin hosilalari hosil bo'ladi [4].

1,1-ferrotsendikarbonkislota dimetil efiri bilan p-nitrofenildiazoniy bilan ta'sirini analiz qilingach past unum bilan p-nitrofenildikarbon kislotasining ferrotsenli hosilasi ajratib olinadi. Mono o'rin almashgan ferrotsenlar-atsetil ferrotsen va karbometoksiferrotsen p-nitrofenildiazoni bilan ferrotsen kabilar ta'sirlashadi, lekin arillanish mahsulotlari unumi ancha kam. Monoatsetilferrotsen p-nitrofenildiazoniy bilan gomo va geteromolekulyar (n-nitrofenil) atsetilferrotsen ta'sirlashganda hosil bo'ladi.



Ferrotsenkarbon kislota metil efirini p-nitrofenildiazoni bilan ta'sirlashuvida erkin siklopentadien halqani arillanishi sodir bo'lib, geteromolekulyar p-nitrofenilkarbometoksiferrotsen (7% unum) hosil bo'ladi.



O'rin almashgan siklopentadienil halqa bor yoki yo'qligi barcha halqalarda spektroskopik usullarda tasdiqlanadi. Ferrotsen erkin mono va dikarbon kislotalari ularning natriyli tuzlari p-nitrofenildiazoniy ta'sirida murakkab aralashma hosil qilib, undan aralash mahsulotlarini ajratib bo'lmaydi. Bu hol ferrotsenkarbon kislotalarini Gomberg reaksiyasida benzoy kislotani o'zini tuziga o'xshaydi [18].

I.4. Ferrotsen hosilalarini sintez qilish usullari

Ferrotsenda elektrofil reagentlar ta'sirida vodorodning almashinishi yumshoq sharoitlarda (benzoldagiga nisbatan osonroq) sodir bo'ladi. Reagentning miqdori va reaksiyaning boshqa sharoitlariga bog'liq ravishda mono- va dialmashgan hosilalar yoki ularning aralashmasi (ba'zi holatlarda polialmashgan hosilalar, masalan, ferrotsenni Fridel-Krafts metodi bo'yicha alkillashda) hosil bo'ladi.

Ferrotsen va uning hosilalarini elektrofil o'rin olishning klassik reaksiyalari bo'lgan nitrolash va galogenlash ma'lum emas. Nitrolovchi va galogenlovchi

reagentlar temir yadrosini oksidlaydi va hosil bo'lgan ferrotseniy ioni elektrofil o'rin olishga inert bo'lib qoladi.

Cp-xalqadagi o'rinbosarlarning boshqa ferrotsenil guruhdagi boshqa vodorodlarning elektrofil almashinishiga bo'lgan ta'siri benzol qatori birikmalardagi reaksiyalar singari bo'lib, elektronoakseptor o'rinbosarlar reaksiyani susaytirsang, elektronodonor o'rinbosarlar reaksiyani yumshatadi. Lekin elektronodonor va elektronoakseptor o'rinbosarlar orasidagi chegara benzol qatori moddalardan farq qiladi. Bu ferrotsenning nukleofilligi benzolga qaraganda yuqoriligi bilan, shuningdek, o'rinbosarlarning benzol hamda ferrotsen yadrolariga tautomer va induktiv effektlari turliligi bilan tushintiriladi.

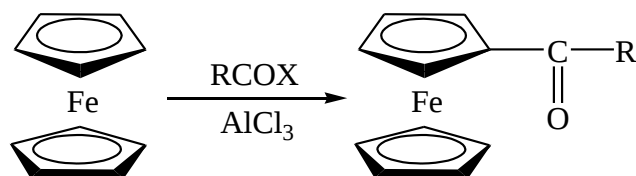
Quyida ba'zi hosilalarining olinishi, xususan, atsillash reaksiyalari haqida so'z boradi. Atsetilferrotsen va benzoilferrotsen olinishi hamda ulardan ferrotsenkarbon kislotasini sintez qilish usullari tahlil qilinadi.

Atsetilferrotsen va benzoilferrotsen sintezi: ferrotsen va uning hosilalarini atsillash ko'plab atsillovchi reagentlar bilan amalga oshirilgan. Atsillash reaksiyasida katalizator sifatida ko'pincha alyuminiy xloriddan foydalaniladi. Shuningdek u ferrotsen yadrosining boshqa qator o'zgarishlarida ham katalizator vazifasini bajaradi, lekin atsilferrotsen juda kam unum bilan hosil bo'ladi yoki umuman hosil bo'lmaydi. Bundan tashqari alyuminiy xlorid temir–xalqa bog'ining uzilish reaksiyasini katalizlaydi.

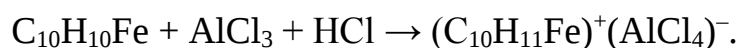
Ferrotsendagi Cp-xalqa vodorodining almashinish reaksiyasi ustidagi tadqiqot atsillashdan boshlangan. Bu reaksiya ferrotsen ochilishi [17] bilan amalga oshirildi va ferrotsenning aromatik sistema sifatida o'rganishga turtki bo'ldi. Ferrotsenning atsillanishida reagentlar miqdoriy nisbatiga, olingan katalizator xarakteriga va miqdoriga qarab mono yoki diatsilferrotsenlar hosil bo'ladi.

Monoatsilferrotsenlar ferrotsenni alyuminiy xlorid ishtirokida ekvimolyar nisbatdagi karbon kislotalar galogenangidridlari yoki angidridlari yordamida

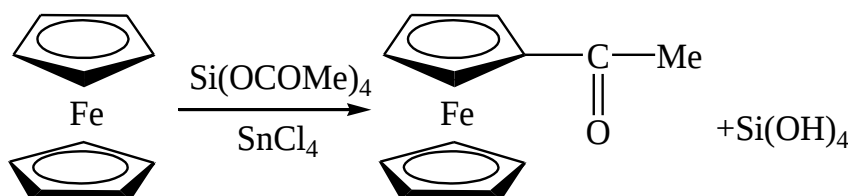
atsillab olinadi. Lekin monoketon bilan bir qatorda doim diketon ham hosil bo'ladi.



Agar alyuminiy xlorid ortiqcha miqdorda olingan bo'lsa, hatto ferrotsen va galogenangidrid ekvimolyar nisbatda olingan bo'lsada diketon hosil bo'ladi. Rozenblum va Santer fikricha, ferrotsen ortiqcha alyuminiy xlorid ishtirokida ajralib chiqayotgan vodorod xlorid ta'sirida protonlanadi va alyuminiy xlorid bilan kompleks holda cho'kadi va atsillanmaydi:

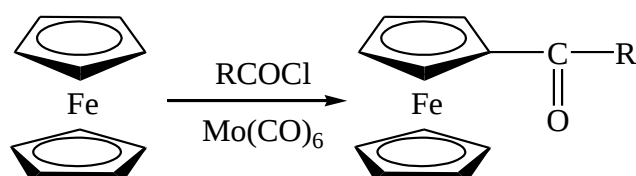


Ferrotsenni monoatsilashni alyuminiy xloridga nisbatan yumshoqroq katalizator (qalay(IV) xlorid, ortofosfat kislota) ishtirokida olib borish samaraliroq. Monoatsetilferrotsen ferrotsenga sirga kislota silikoangidridi va qalay(IV) xlorid ta'sir ettirib olinadi:



Sirka angidrid ferrotsenni fosfat kislota [35], bor trifloridi yoki $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ishtirokida monoatsetilferrotsengacha atsillaydi[36].

Ferrotsenni atsilxloridlar bilan katalizator sifatida Mo(CO)_6 ishtirokida monoatsillash tajribalari bayon etilgan [36].



Ferrotsenni monoatsillash ko'plab tajribalarda amalga oshirilgan. Bu ferrotsenning turli hosilalarini olishdagi boshlang'ich mahsulot bo'lgan atsilferrotsenlarni sintez qilishning asosiy metodidir.

Ferrotsenni atsetillab monoatsetilferrotsen olish tajribalari natijalari

Atsetillovchi agent	Erituvchi	Katalizator	Unum, %	Adabiyot
CH ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	85–95	[90]
	CS ₂	AlCl ₃	25	[91]
	CHCl ₃	AlCl ₃	47	[92]
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	58	[93]
	n-C ₇ H ₁₆	Mo(CO) ₆	76	[42]
(CH ₃ CO) ₂ O	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	70	[94]
	CHCl ₃	BF ₃	73	[92]
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	88	[93]
	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (yoki C ₂ H ₄ Cl ₂)	BF ₃	90	[56]
	(CH ₃ CO) ₂ O	BF ₃	–	[95]
	(CH ₃ CO) ₂ O	H ₃ PO ₄	73	[56]
	(CH ₃ CO) ₂ O	HF	83	[46]
	C ₆ H ₆ ·Et ₂ O	MgBr ₂	70	[43]
2CH ₃ COOH·BF ₃	CH ₃ COOH	–	–	[96]
(CH ₃ COO) ₄ Si	C ₆ H ₆	SnCl ₄	–	[96]

Monoatsetilferrotsen sintezi: Aralashtirgich, termometr joylashtirilgan ikki og'izli kolbaga 20 g (0,11 mol) ferrotsen, 5 ml 85 % li ortofosfat kislota eritmasi va 150 ml sirka angidrid solinadi. Reaksion aralashmani 10 daqiqa davomida 100 °C da aralashtiriladi, so'ngra muzga quyiladi va bir kechaga qo'yiladi. Unga to cho'kma tushishi to'xtaguncha sodaning to'yingan eritmasidan qo'shiladi. Cho'kma filtrlanadi va chinni hovonchada ozroq miqdorda konsentrlangan xlorid kislota bilan deyarli barcha cho'kma erib ketguniga qadar ishlov beriladi, so'ngra shotta filtrida tezlik bilan filtrlanadi. Olingan eritma darhol 4–6 barobar hajmli muzli suv bilan suyiltiriladi. Cho'kmaga tushgan atsetilferrotsen filtrlanadi, suv bilan yuviladi va dastlab havoda, so'ngra vakuum-eksikatorida P₂O₅ ustida quritiladi, n-geptandan qayta kristallantiriladi. Atsetilferrotsenning unumi 70-75 % ni tashkil etadi. Suyuqlanish harorati 85 – 86°C.

Atsetilferosenni konsentrlangan xlorid kislotada eritib tozalashni Al_2O_3 da xromatografiyalash bilan almashtirish ham mumkin. Reaksiyadan ortib qolgan ferrotsenni petroley efir bilan, atsetilferrotsenni esa benzol va efirning 1:1 aralashmasi bilan yuviladi.

Ferrotsenga benzoilxlorid ta'sir ettirib monobenzoilferrotsen olish mumkin. Ushbu sintez uchun erituvchilar va katalizatorlarning qo'llanilishi hamda erituvchilarning tanlanishiga qarab chiqish unumi ham har xil bo'ladi. Ulardan ba'zilarini ko'rish mumkin.

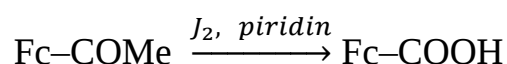
I.2-jadval

Benzoilferrotsen olish tajribalari uchun erituvchi va katalizatorlar.

Atsetillovchi agent	Erituvchi	Katalizator	Unum, %	Adabiyot
PhCOCl	CH_2Cl_2	AlCl_3	85	[37,38,39,40]
	CS_2	AlCl_3	67	[41]
	n- C_7H_{16}	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	73	[42]
	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	MgBr_2	50	[43]

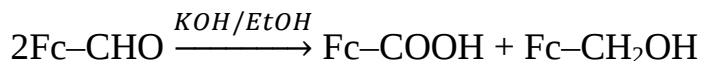
Ferrotsenkarbon kislotalari sintezi: Ferrotsenil guruh tutgan ko'plab sonda mono va dikarbon kislotalar ma'lum. Ferrotsenil guruh karboksil guruh bilan bog'langan, turli o'rinbosarlarga ega bo'lgan ferrotsenkarbon kislotalar olingan. Bundan tashqari karboksil guruhning ferrotsenil guruhdan to'yingan, to'yinmagan uglerod zanjiri yoki fenil guruh orqali ajralgan karbon kislotalar ham farqlanadi. Quyida ferrotsen qatori ba'zi karbon kislotalarning olinishi keltirilgan.

Ferrotsenkarbon kislotalar sintezining asosiy usullaridan biri ferrotsenning metallorganik hosilalarini karboksillashdir. Bundan tashqari turli alamashingan ferrotsen hosilalarini oksidlash ham keng qo'llaniladi. Ferrotsenning atsetilli hosilalari uchun oksidlovchi sifatida natriy gipoxlorit [44,45], kaliy gipoxlorit [46, 47, 48], natriy gipobromit [49], natriy gipoyoditlardan [50] foydalaniladi. Atsetilferrotsen [51] va uning hosilalarini [52, 53, 54] piridinda yod ta'sir ettirib oksidlash ham mumkin.

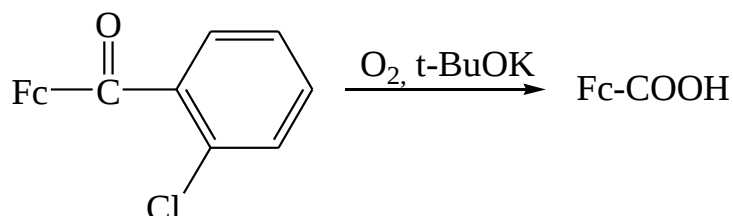


Atsetilferrotsenga galoformli birikish reaksiyasi orqali ham ferrotsenkarbon kislota olingan [55].

Formilferrotsendan havo kislorodi [56] yoki ishqorning suvli eritmasidagi kumush oksidi, shuningdek, Kannitsaro reaksiyasi bo'yicha [55] ham ferrotsenkarbon kislota olingan.



o-xlorbenzoilferrotsen va uning ferrotsenil xalqasi bo'yicha hosilalari dimetoksietandagi kaliy to'rtlamchi butillat ishtirokida kislorod ta'sirida $\text{Fc}-\text{COOH}$ gacha oksidlanadi.



Mono va dialmashigan ferrotsen hosilalarini geksametandagi kaliy uchlamchi butilati ishtirokida havo kislorodi bilan ferrotsenkarbon kislotalargacha oksidlash mumkin [57, 58].

Ferrotsenning AlCl_3 ishtirokida karbonat angidrid bilan ta'sirlashuvida yuqori unum bilan FcCOOH hosil bo'ladi [59].

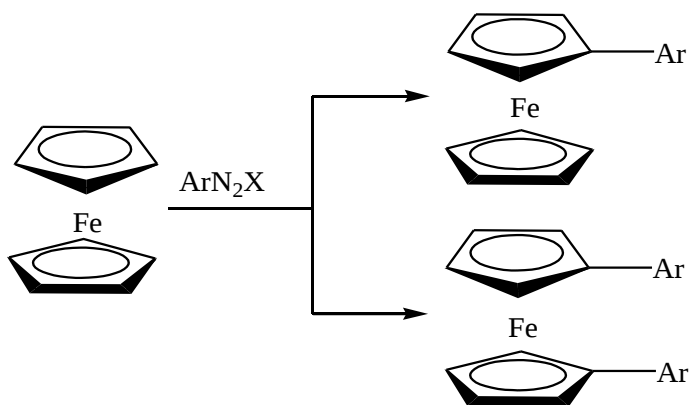
Ma'lumki, ferrotsenni fenildiazoniy bilan xloroformda diazotirlashda fenilferrotsen bilan birgalikda FcCOOH ham hosil bo'ladi [60]. Ferrotsenkarbon kislotalarini olishda ularning hosilalari – amidlari, murakkab efirlari, ayniqsa, nitrillari keng qo'llaniladi.

Ferrotsen qatori birikmalarining sianlanish reaksiyasi ochilganidan so'ng ularning nitrillari, oxirgi mahsulot gidrolizi natijasida esa qator almashigan ferrotsenkarbon kislotalari olindi. Karbometoksiferrotsenning atsillanishi natijasida atsilferrotsenkarbon kislotalar olinadi.

Ferrotsenilbenzoy kislotalari sintezi: Ferrotsenilbenzoy kislotalar izomerlarini tegishli diazoniyl tuzlari bilan ferrotsenni diazotirlab olish haqida ma'lumotlar keltirilgan [61, 62, 63].

Diazoniyl tuzlari olinishining eng asosiy metodi birlamchi arilaminlarga nitrozlovchi reagentlar ($\text{HNO}_2 + \text{H}^+\text{X}^-$, HOX , $[\text{HO}]^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO} + \text{NO}_2$, $\text{RONO} + \text{H}^+\text{X}^-$) ta'sir ettirishdir. Bu jarayon $0 - 5^\circ\text{C}$ da amalga oshirilib birinchi marta 1858 yili P.Gris amalga oshirgan va diazotirlanish deb nomlangan [64].

Ferrotsen arildiazoniyl tuzlari bilan arilferrotsenlar hosil qiladi. Reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda monoaril ferrotsen yoki diarilferrotsen almashingan arilferrotsenlar hosil bo'ladi:



Bundan tashqari gomoannulyar dialmashingan 1,2-bis-arilferrotsenlar, 1,3-bis-arilferrotsenlar va ferrotsenilbifenillar ham juda oz miqdorda hosil bo'ladi. Ular alyuminiy oksidda aniq xromatografiyalash natijasida ajratib olingan [65].

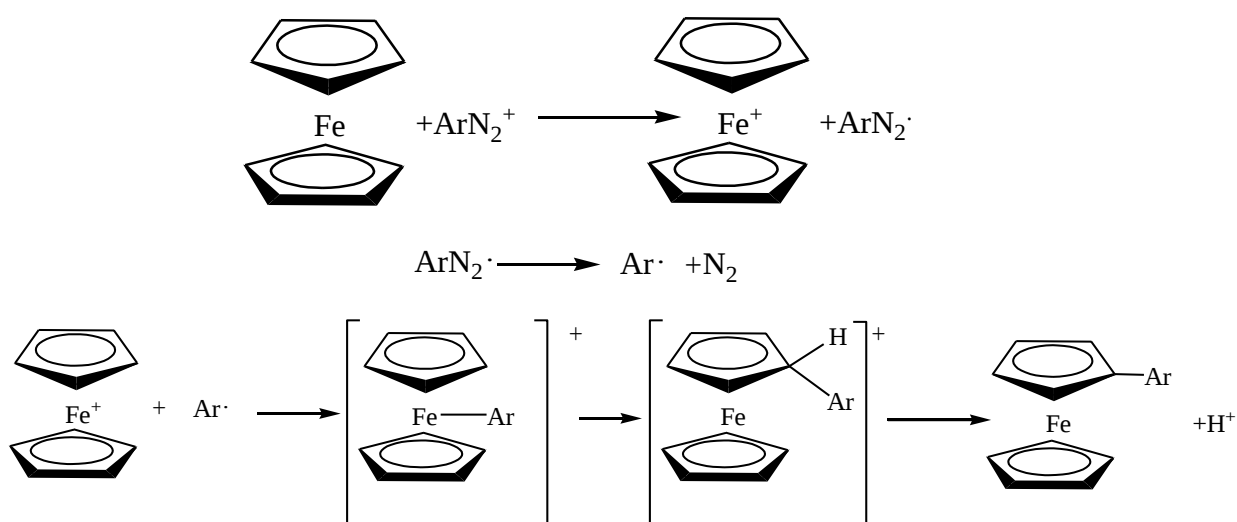
Ferrotsenni diazobirikmalar yordamida arillash arilferrotsenlar olishning juda yaxshi preparativ metodidir. Reaksiya, odatda, sirka kislotada olib boriladi. Bundan tashqari ferrotsenni arildiazoniyl tuzlari bilan arillash suv-efir [66, 67], suvli atseton [68, 69] va galogenuglevodorodlarda [60] olib borilgan.

Arilferrotsenlarning unumi benzol xalqasidagi o'rinbosar xarakteriga monand ravishda (10-20 % dan 60-80 % gacha) o'zgaradi. Odatda, monoarilferrotsenlar bis-arilferrotsenlarga nisbatan ko'proq miqdorda hosil bo'ladi. Mono va bis-arilferrotsenlar nisbati reaksiya uchun olingan arildiazoniyl tuzlari va ferrotsenning mol nisbatiga bog'liq. Ferrotsenning,

monoarilferrotsenning va arildiazo-kationlarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallari bu nisbatning asosiy omili bo'lib xizmat qilishi shubhasizdir. Aril guruhdagi turli xil o'rinbosarlar tutgan arildiazoniy tuzlari yordamida monoarilferrotsenlar olinib ulardagi o'rinbosarlarning o'zgarishi bilan temir atomining oksidlanishi borasida qati'y qonuniyatlar aniqlangan.

Ferrotsenning bir qancha orto-almashingan arildiazoniy tuzlari bilan galogenuglevodorodlardagi reaksiyalari erituvchi bilan ta'sirlashish oqibatida qiyinlashadi va ma'lum miqdorda karbonil birikmalar hosil bo'ladi [60].

Ferrotsenni arildiazoniy tuzlari yordamida arillash mexanizmi to'liq o'rganilmagan. Mualliflar tomonidan taxmin qilinishicha [70], arildiazoniy kationi ferrotsenni ferrotseniya gacha oksidlaydi va kation-radikal keyinchalik aril radikal bilan ta'sirlashadi:



Bunda oraliq kompleksning tuzilishi ferrotsenning elektrofil almashinish reaksiyasidagi oraliq kompleks kabi modellashiriladi. Munday sxemadagi mexanizmni tasdiqlovchi ma'lumotlar quyidagilardir.

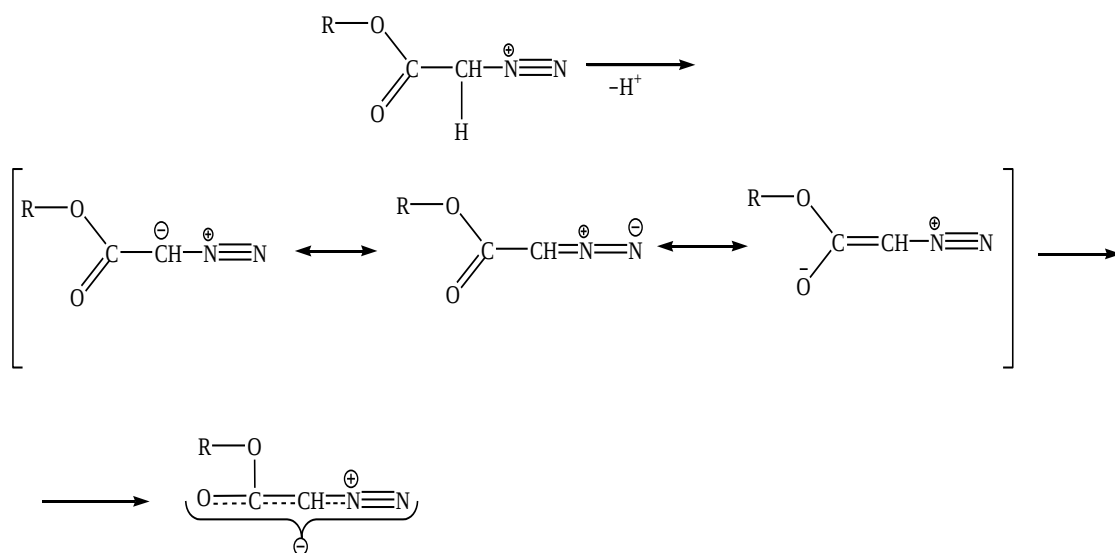
1. Ferrotsen fenilazotrifetilmetan, benzoilperoksid, azo-bis-izobutylonitril va bir qancha birikmalaridan [69,70] hosil bo'lgan radikallar bilan ta'sirlashmaydi, lekin ferrotseniya kationi bu radikallar bilan ta'sirlashadi.

2. Ferrotsenni arildiazoniy tuzlari bilan arillash reaksiya aralashmasida aril radikallarining o'zgarish mahsulotlari borligi (diarillar [67,68], diaminlangan arenlar [65, 67], azobirikmalar aniqlangan.

3. Reaksiya mahsulotlari orasida doimiy ravishda ferrotseniy va almashingan ferrotseniy tuzlari ham mavjud bo'ladi.

4. Ferrotsen hosilalari ferrotsenga nisbatan qiyinroq oksidlanadi va odatda juda past unum bilan arillanadi.

Birlamchi alkilaminlar, shuningdek, α -aminokislotalar va ularning efirlarining diazotirlanishi biroz qiyin kechadi. α -aminokislotalarda karboksil guruhdagi harakatchan vodorodning aminoguruhga ko'chishi natijasida hosil bo'lgan bipolyar tuzda erkin aminoguruh bo'lmagani tufayli unga nitrit kislota ta'sir etmaydi. α -aminokislotalar efirlarida esa diazotirlanish sodir bo'lsada, past haroratda diaminlanish sodir bo'lmaydi. Chunki, hosil bo'lgan diazoniy tuzi aktiv karbonil guruh va diazoguruh π -elektronlari delokallashishi hisobiga barqaror birikmaga aylanadi [71]. Buni glitsin efiri misolida ko'rish mumkin:



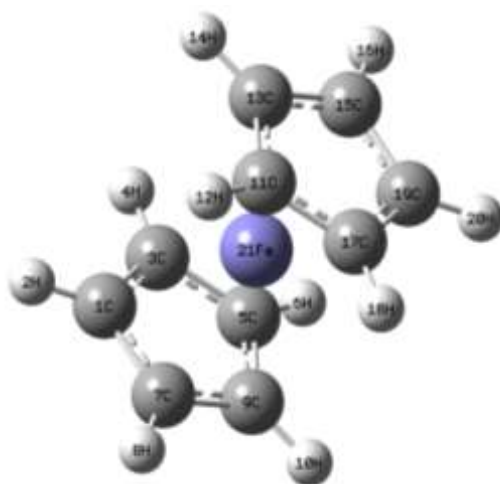
Hosil bo'lgan diazosirka efiri oz miqdorda suv bilan ta'sirlashib glikol kislotasi va azotga parchalanib ketadi [72].

II.1. Ferrotsen va uning fizik–kimyoviy xossalari kvant-kimyoviy usullar yordamida o'rganish

Hozirgi kunda axborot texnologiyalarining rivojlanishi ko'plab sohalarda yangi imkoniyatlar yaratib bermoqda. Xususan, kimyo sohasida ham analiz natijalarini tahlil qilishda, tegishli xulosalar chiqarishda kompyuter vositalarining o'rnini kattadir. Ma'lum molekulaning elektron tuzilishi, reaksiya qobiliyati, u yoki bu reaksiyaning sodir bo'lish mexanizmlari, reaksiya yo'nalishlari va boshqa bir qancha nazariy hisoblashlar orqali erishiladigan natijalarni bugungi kundagi kompyuter dasturlari yordamida ko'p vaqt va kuch sarflamagan holda olish mumkin. Molekulaning elektron energiyalari, molekulyar geometriyasi, atomlardagi zaryadlar taqsimoti kabi fizik-kimyoviy kattaliklarni nazariy jihatdan hisoblab chiqarishda yordam beruvchi bir qancha dasturlar bo'lib, ular orasida Gaussian, HyperChem, ChemOffice ni sanash mumkin. Mazkur ishda ferrotsen va uning hosilalarining molekulyar-energetik kattaliklarini hisoblashda Gaussian 09 dasturlar paketidan foydalanildi [73].

Ferrotsen va uning hosilalarining ko'plab fizik-kimyoviy xususiyatlari fizik, fizik-kimyoviy va kimyoviy metodlar yordamida o'rganilgan. Ulardan olingan natijalarni kvantomexanik hisoblashlar orqali o'rganish, tahlil qilish va taqqoslash orqali ba'zi xulosalarni chiqarish mumkin. Buning uchun ferrotsen va uning hosilalariga mos keluvchi hisoblash metodi tanlab olinishi zarur. Shu maqsadda ferrotsenning molekulyar geometriyasi, ionlanish energiyalari, Malliken bo'yicha atomlarda elektron zichlik taqsimotini kvantomexanik hisoblashlar orqali olingan natijalarni eksperiment natijalariga solishtirish orqali eng maqbul metod tanlash uchun kvantomexanik hisoblashlarni Xartri-Fok (Hartree-Fock – HF) va Funktsional elektron zichlik nazariyasi (Density Functional Theory – DFT) metodlarining turli bazislarida [74, 75, 76] amalga oshirildi. Mazkur metodlarda ferrotsen molekulasi to'liq optimizatsiyasiga erishilgan holda ba'zi natijalar olindi. Quyida ulardan ayrimlari keltiriladi.

Ma'lumki, ferrotsen molekulasining gaz va qattiq holatdagi molekulyar tuzilishi rentgenostruktur va boshqa metodlar orqali o'rganilgan [8, 23, 24]. Ushbu olingan eksperimental natijalarni biz tomonimizdan kvantomexanik hisoblashlar orqali olingan natijalarga solishtirish shuni ko'rsatdiki, ferrotsen molekulasining geometriyasini aniqlashda ferrotsen molekulasida temir atomi mavjudligini, siklopentadiyenil xalqasining tutash aromatik sistema ekanligini Fe–C bog'ining ionli emas, balki kovalent bog' ekanligini hisobga olib, aniqroq hisoblashga yo'naltirilgan, d-atom orbitallarining elektron funksiyalarini qo'llaydigan metod va bazis yordamida hisoblashda olingan natijalar eksperimental natijalarga boshqa metod va bazis natijalariga nisbatan yaqinroq natijani beradi.



II.1-rasm. Ferrotsen molekulasining hisoblab topilgan fazoviy tuzilishi.

II.3-jadval.

Ferrotsen molekulasidagi bog' burchaklari (gradus). Metod: Hartree-Fock

Bog' \ Bazis	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G++
A(2,1,3)	125.9761	125.9661	125.9903	125.9978
A(2,1,7)	125.9724	125.9661	125.9904	125.9978
A(2,1,21)	125.4434	125.4573	123.6118	122.9338
A(3,1,7)	107.9852	108.0	108.0	108.0
A(1,3,4)	125.9757	125.9661	125.9903	125.9978
A(1,3,5)	108.017	108.0	108.0	108.0
A(4,3,5)	125.9389	125.9661	125.9904	125.9978
A(4,3,21)	125.4542	125.4573	123.6117	122.9338

A(3,5,6)	125.9937	125.9661	125.9902	125.9978
A(3,5,9)	107.9928	108.0	108.0001	108.0
A(6,5,9)	125.9468	125.9661	125.9904	125.9979
A(6,5,21)	125.4584	125.4573	123.6113	122.9339
A(1,7,8)	125.9731	125.9661	125.9903	125.9978
A(1,7,9)	107.9916	108.0	108.0001	108.0
A(8,7,9)	125.9683	125.9661	125.9904	125.9979
A(8,7,21)	125.4429	125.4573	123.6113	122.934
A(5,9,7)	108.0134	108.0	107.9999	108.0
A(5,9,10)	125.9906	125.9661	125.9902	125.9978
A(7,9,10)	125.9257	125.9661	125.9905	125.9978
A(10,9,21)	125.4672	125.4573	123.6115	122.9338
A(12,11,13)	125.9945	125.9661	125.9903	125.9979
A(12,11,17)	125.9239	125.9661	125.9904	125.9978
A(12,11,21)	125.4415	125.4573	123.6115	122.9339
A(13,11,17)	108.0145	108.0	108.0	108.0
A(11,13,14)	125.9424	125.9661	125.9905	125.9978
A(11,13,15)	107.9845	108.0	108.0	108.0
A(14,13,15)	126.0053	125.9661	125.9902	125.9978
A(14,13,21)	125.4448	125.4573	123.6113	122.9338
A(13,15,16)	125.9639	125.9661	125.9904	125.9979
A(13,15,19)	108.006	108.0	108.0001	108.0
A(16,15,19)	125.9655	125.9661	125.9903	125.9978
A(16,15,21)	125.3791	125.4573	123.6109	122.934
A(11,17,18)	125.9779	125.9661	125.9904	125.9978
A(11,17,19)	107.9883	108.0	108.0	108.0
A(18,17,19)	125.9673	125.9661	125.9903	125.9978
A(18,17,21)	125.4558	125.4573	123.6119	122.9338
A(15,19,17)	108.0067	108.0	108.0	108.0
A(15,19,20)	125.9655	125.9661	125.9904	125.9978
A(17,19,20)	125.9604	125.9661	125.9903	125.9978
A(20,19,21)	125.4565	125.4573	123.6117	122.9338
A(1,21,5)	62.6539	62.665	61.2315	61.1787
A(1,21,9)	62.6595	62.665	61.2317	61.1786
A(1,21,11)	117.3498	117.3353	118.7644	118.8217
A(1,21,13)	117.3591	117.3345	118.7736	118.821
A(1,21,15)	142.5434	142.5061	143.32	143.3372
A(1,21,17)	142.4977	142.5082	143.2975	143.3389
A(3,21,7)	62.6596	62.665	61.2315	61.1787
A(3,21,9)	62.6542	62.665	61.2317	61.1787
A(3,21,11)	142.5012	142.5081	143.297	143.3388
A(3,21,13)	117.3299	117.3353	118.7631	118.8217
A(3,21,15)	117.3452	117.3344	118.7727	118.821
A(3,21,19)	142.5293	142.5062	143.3195	143.3373

A(5,21,7)	62.6605	62.665	61.2317	61.1787
A(5,21,13)	142.4673	142.5081	143.2959	143.3388
A(5,21,15)	117.3085	117.3353	118.7624	118.8217
A(5,21,17)	142.5354	142.5063	143.3201	143.3372
A(5,21,19)	117.3446	117.3346	118.7728	118.821
A(7,21,11)	117.369	117.3346	118.7743	118.821
A(7,21,13)	142.5509	142.5062	143.3207	143.3372
A(7,21,17)	117.3363	117.3354	118.7644	118.8217
A(7,21,19)	142.474	142.5083	143.2968	143.3388
A(9,21,11)	142.547	142.5063	143.3207	143.3372
A(9,21,15)	142.4596	142.5082	143.2958	143.3388
A(9,21,17)	117.3523	117.3346	118.7737	118.821
A(9,21,19)	117.3161	117.3355	118.7631	118.8217
A(11,21,15)	62.6621	62.6651	61.2316	61.1787
A(11,21,19)	62.6517	62.665	61.2313	61.1787
A(13,21,17)	62.6637	62.665	61.2314	61.1787
A(13,21,19)	62.6653	62.6651	61.2317	61.1786
A(15,21,17)	62.6589	62.6651	61.2314	61.1787

II.4-jadval

Ferrotsen molekulasidagi bog' burchaklari (gradus).

Metod: DFT (I.1-rasm)

Bog' \ Bazis	3-21G	6-31G	6-31G(d)	6-311G
A(2H,1C,3C)	125.9803	126.0055	126.0023	126.0077
A(2H,1C,7C)	125.9745	125.993	125.9907	125.9921
A(2H,1C,21Fe)	128.69	126.5751	125.7902	125.3567
A(3C,1C,7C)	107.9984	107.9968	108.004	107.9996
A(1C,3C,4H)	125.9725	125.996	126.0041	126.0017
A(1C,3C,5C)	108.0061	107.9995	107.9951	107.9978
A(4H,3C,5C)	125.9726	126.0	125.9975	125.9998
A(4H,3C,21Fe)	128.7204	126.5624	125.7816	125.3343
A(3C,5C,6H)	125.9777	125.9902	126.0041	125.9965
A(3C,5C,9C)	107.9945	108.0026	108.0011	108.0058
A(6H,5C,9C)	125.9767	126.0025	125.9917	125.9972
A(6H,5C,21Fe)	128.7823	126.5766	125.7975	125.3627
A(1C,7C,8H)	125.9841	125.9956	125.9993	125.9966
A(1C,7C,9C)	108.0013	108.0038	107.9944	108.0017
A(8H,7C,9C)	125.9658	125.9964	126.0032	126.0013
A(8H,7C,21Fe)	128.7281	126.5348	125.8066	125.3626
A(5C,9C,7C)	107.9998	107.9972	108.0054	107.995
A(5C,9C,10H)	125.973	125.9989	125.9971	126.004
A(7C,9C,10H)	125.978	126.0001	125.994	126.0002

A(10H,9C,21Fe)	128.7327	126.5153	125.7478	125.327
A(12H,11C,13C)	125.9799	125.9931	125.9995	125.9973
A(12H,11C,17C)	125.9747	125.9975	126.0032	125.9968
A(12H,11C,21Fe)	128.6885	126.5322	125.8068	125.3629
A(13C,11C,17C)	107.9986	108.0052	107.9943	108.0055
A(11C,13C,14H)	125.9728	125.9962	125.9902	126.0036
A(11C,13C,15C)	108.0057	107.9952	108.0041	107.9954
A(14H,13C,15C)	125.9726	126.004	126.0027	126.0003
A(14H,13C,21Fe)	128.7211	126.5756	125.7915	125.3276
A(13C,15C,16H)	125.9772	125.9958	126.0039	126.0014
A(13C,15C,19C)	107.9934	107.9987	107.9948	108.0014
A(16H,15C,19C)	125.9783	126.001	125.998	125.9967
A(16H,15C,21Fe)	128.7832	126.5616	125.7813	125.3625
A(11C,17C,18H)	125.984	125.999	125.9938	125.9992
A(11C,17C,19C)	108.0023	107.999	108.0052	107.9978
A(18H,17C,19C)	125.9649	125.9982	125.9975	126.0023
A(18H,17C,21Fe)	128.7268	126.5124	125.7474	125.334
A(15C,19C,17C)	107.9999	108.0019	108.0016	107.9999
A(15C,19C,20)	125.9717	125.9891	126.0033	125.9923
A(17C,19C,20)	125.9791	126.0044	125.992	126.0072
A(20,19C,21Fe)	128.7332	126.576	125.7971	125.3558
A(1C,21Fe,5C)	69.3958	67.9102	68.5036	67.1687
A(1C,21Fe,9C)	69.3961	67.9138	68.5052	67.1697
A(1C,21Fe,11C)	106.4433	123.1636	122.778	112.8262
A(1C,21Fe,13C)	122.0652	108.0719	107.4456	112.8338
A(1C,21Fe,15C)	158.6885	123.3699	122.8229	140.0261
A(1C,21Fe,17C)	122.0478	158.9402	158.8959	140.0082
A(3C,21Fe,7C)	69.3938	67.9131	68.5061	67.169
A(3C,21Fe,9C)	69.3957	67.9116	68.5062	67.171
A(3C,21Fe,11C)	122.0601	158.9827	158.9101	140.0061
A(3C,21Fe,13C)	106.4713	123.2198	122.7823	112.825
A(3C,21Fe,15C)	122.0956	108.1215	107.4362	112.8355
A(3C,21Fe,19C)	158.7083	123.3871	122.806	140.0289
A(5C,21Fe,7C)	69.3962	67.91	68.5042	67.1678
A(5C,21Fe,11C)	122.0895	159.0214	158.9431	140.0085
A(5C,21Fe,15C)	106.4955	123.2366	122.7653	112.8291
A(5C,21Fe,17C)	158.7003	123.3371	122.7952	140.0261
A(5C,21Fe,19C)	122.1015	108.103	107.4208	112.8362
A(7C,21Fe,11C)	122.0524	108.0194	107.431	112.8353
A(7C,21Fe,13C)	158.6632	123.3136	122.8186	140.0272
A(7C,21Fe,17C)	106.4525	123.1417	122.7593	112.8262
A(7C,21Fe,19C)	122.0734	158.9497	158.8846	140.0074
A(9C,21Fe,11C)	158.6716	123.2922	122.7998	140.0261
A(9C,21Fe,13C)	122.0956	159.0004	158.9547	140.0102

A(9C,21Fe,17C)	122.0787	108.0357	107.4127	112.833
A(9C,21Fe,19C)	106.4829	123.1862	122.7547	112.8268
A(11C,21Fe,15C)	69.3959	67.9107	68.5064	67.1678
A(11C,21Fe,19C)	69.3955	67.9075	68.5044	67.1688
A(13C,21Fe,17C)	69.3937	67.9112	68.5055	67.171
A(13C,21Fe,19C)	69.3954	67.9083	68.5037	67.1697
A(15C,21Fe,17C)	69.3952	67.9092	68.5065	67.1693

II.5-jadval

Ferrotsen molekulasidagi bog' burchaklari (gradus).

Metod: DFT (I.1-rasm)

Bog' \ Bazis	3-21G	6-31G	6-31G(d)	6-31G
C-C-C	108,000	108,000	108,000	108,000
H-C-C	125,976	125,998	125,998	125,996
C-Fe-C	69,395	67,911	68,505	68,337

II.6-jadval

Ferrotsen molekulasidagi bog' masofalari (Å).

Metod: Hartree-Fock (I.1-rasm)

Bog' \ Bazis	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G++(2d)	6-31G++(3d)
C-2H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(1C-3C)	1,417	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(1C-7C)	1,417	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(1C-21Fe)	2,2048	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(3C-4H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(3C-5C)	1,4165	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(3C-21)	2,2046	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(5C-6H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(5C-9C)	1,4169	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(5C-21Fe)	2,2047	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(7C-8H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(7C-9C)	1,4168	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(7C-21Fe)	2,2045	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(9C-10H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(9C-21Fe)	2,2041	2,2044	2.249	2,2154	2.2128

R(11C-12H)	1,0662	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(11C-13C)	1,417	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(11C-17C)	1,417	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(11C-21Fe)	2,2047	2,2044	2.2491	2,2154	2.2128
R(13C-14H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(13C-15C)	1,417	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(13C-21Fe)	2,2043	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(15C-16H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(15C-19C)	1,4169	1,4169	1.4158	1,4097	1.41
R(15C-21Fe)	2,2042	2,2044	2.249	2,2154	2.2128
R(17C-18H)	1,0661	1,0661	1.0677	1,0743	1.0724
R(17C-19C)	1,4169	1,4169	1.4158	1,4097	1.41

II.7-jadval.

Ferrotsen molekulasidagi bog' masofalari (Å). Metod: DFT (I.1-rasm).

Bog' \ Bazis	3-21G	6-31G	6-31G(d)	6-31G(2d)	6-311G
R(1C-2H)	1,0767	1,0787	1,0824	1,0831	1,0753
R(1C-3C)	1,4394	1,4356	1,4279	1,4271	1,4319
R(1C-7C)	1,4393	1,4356	1,4279	1,4271	1,432
R(1C-21Fe)	2,0457	2,0793	2,0524	2,0556	2,0942
R(3C-4H)	1,0767	1,0788	1,0823	1,083	1,0753
R(3C-5C)	1,4394	1,4356	1,4278	1,4268	1,4319
R(3C-21)	2,0456	2,0793	2,0525	2,0555	2,0942
R(5C-6H)	1,0767	1,0787	1,0823	1,083	1,0753
R(5C-9C)	1,4394	1,4355	1,4279	1,427	1,4319
R(5C-21Fe)	2,0457	2,0794	2,0524	2,0555	2,0941
R(7C-8H)	1,0767	1,0787	1,0823	1,083	1,0753
R(7C-9C)	1,4395	1,4356	1,4278	1,4271	1,4319
R(7C-21Fe)	2,0457	2,0791	2,0525	2,0559	2,0942
R(9C-10H)	1,0767	1,0787	1,0824	1,083	1,0753
R(9C-21Fe)	2,0456	2,0793	2,0522	2,0556	2,0943
R(11C-12H)	1,0767	1,0787	1,0823	1,083	1,0753
R(11C-13C)	1,4394	1,4356	1,4279	1,4271	1,4319
R(11C-17C)	1,4393	1,4355	1,4278	1,4271	1,4319
R(11C-21Fe)	2,0457	2,0792	2,0525	2,0559	2,0941
R(13C-14H)	1,0767	1,0787	1,0824	1,0831	1,0753
R(13C-15C)	1,4394	1,4356	1,4279	1,4271	1,4319
R(13C-21Fe)	2,0456	2,0794	2,0524	2,0556	2,0943
R(15C-16H)	1,0767	1,0788	1,0823	1,083	1,0753
R(15C-19C)	1,4394	1,4356	1,4278	1,4268	1,432

R(15C-21Fe)	2,0458	2,0794	2,0525	2,0555	2,0942
R(17C-18H)	1,0767	1,0787	1,0824	1,083	1,0753
R(17C-19C)	1,4394	1,4355	1,4279	1,427	1,4319
R(17C-21Fe)	2,0457	2,0793	2,0522	2,0556	2,0942
R(19C-20H)	1,0767	1,0787	1,0823	1,083	1,0753
R(19C-21Fe)	2,0457	2,0795	2,0524	2,0555	2,0942

II.8-jadval.

Ferrotsenning hosil bo'lish energiyasi qiymatlari. Metod: Hartree-Fock.

	Bazis birlik	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G++
ΔH_f	a.b.	-1638,594	-1638,594	-1646,478	-1646,512
	J/mol	-1,028	-1,028	-1,033	-1,033
	J/molekula	-7,144	-7,144	-7,178	-7,178
	Kal/mol	-4,301	-4,301	-4,321	-4,322

II.9-jadval

Ferrotsenning hosil bo'lish energiyasi qiymatlari. Metod: DFT.

	Bazis birlik	3-21G	3-21G	6-31G	6-31G++
ΔH_f	a.b.	-163,594	-1638,594	-1646,478	-1646,669
	J/mol	-1,028	-1,028	-1,031	-1,033
	J/molekula	-7,144	-7,144	-7,178	-7,179
	Kal/mol	-4,309	-4,306	-4,391	-4,321

II.10-jadval

Ferrotsen molekulasidagi atomlarning Malliken bo'yicha zaryadlari

Metod: Hartree-Fock (I.1-rasm)

	Bazis Atom	3-21G	6-31G	6-31G++	6-31G+(d)
1	C	-0.395932	-0.252435	-0.328346	-0.214827
2	H	0.257824	0.255804	0.269467	0.261777
3	C	-0.396355	-0.252427	-0.328346	-0.214876

4	H	0.257830	0.255805	0.269467	0.261772
5	C	-0.395675	-0.252425	-0.328341	-0.214793
6	H	0.257867	0.255805	0.269468	0.261780
7	C	-0.396038	-0.252420	-0.328340	-0.214823
8	H	0.257852	0.255805	0.269468	0.261777
9	C	-0.396727	-0.252437	-0.328348	-0.214878
10	H	0.257812	0.255804	0.269467	0.261772
11	C	-0.396150	-0.252425	-0.328341	-0.214793
12	H	0.257811	0.255805	0.269468	0.261780
13	C	-0.396327	-0.252437	-0.328348	-0.214878
14	H	0.257858	0.255804	0.269467	0.261772
15	C	-0.396248	-0.252420	-0.328340	-0.214823
16	H	0.257863	0.255805	0.269468	0.261777
17	C	-0.395813	-0.252427	-0.328346	-0.214876
18	H	0.257834	0.255805	0.269467	0.261772
19	C	-0.396089	-0.252435	-0.328346	-0.214827
20	H	0.257834	0.255804	0.269467	0.261777
21	Fe	1.382969	-0.033759	0.588769	-0.469364

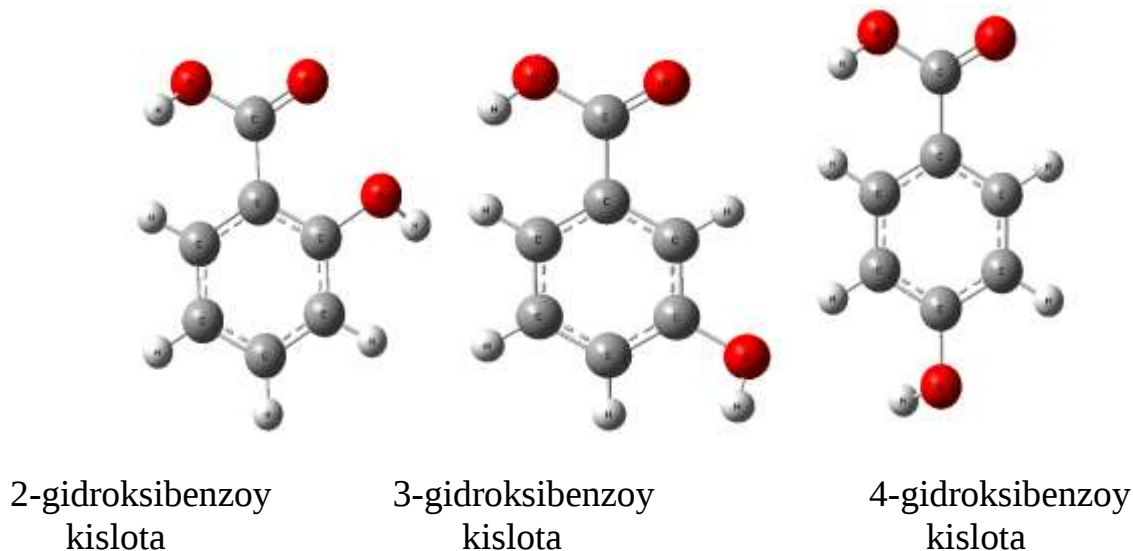
II.11-jadval.

Ferrotsen molekulasidagi atomlarning Malliken bo'yicha zaryadlari Metod: DFT

	Bazis Atom	3-21G	6-31G	6-31G(d)	6-31G(2d)	6-311G
1	C	-0.359437	-0.209171	-0.204798	-0.210624	-0.258754
2	H	0.207893	0.149133	0.148933	0.142140	0.167515
3	C	-0.359695	-0.209227	-0.204761	-0.210384	-0.258472
4	H	0.207844	0.149163	0.148963	0.142159	0.167517
5	C	-0.359572	-0.209315	-0.204621	-0.210411	-0.259044
6	H	0.207811	0.149159	0.148937	0.142219	0.167499
7	C	-0.359640	-0.209220	-0.204594	-0.210567	-0.258934
8	H	0.207850	0.149161	0.148928	0.142143	0.167525
9	C	-0.359578	-0.209106	-0.204774	-0.210429	-0.258415
10	H	0.207837	0.149208	0.148960	0.142128	0.167516
11	C	-0.359445	-0.209219	-0.204594	-0.210567	-0.259030
12	H	0.207894	0.149163	0.148928	0.142143	0.167500
13	C	-0.359719	-0.209165	-0.204803	-0.210625	-0.258429
14	H	0.207841	0.149133	0.148932	0.142140	0.167515
15	C	-0.359541	-0.209241	-0.204757	-0.210384	-0.258922
16	H	0.207812	0.149160	0.148964	0.142159	0.167526
17	C	-0.359638	-0.209106	-0.204769	-0.210429	-0.258473
18	H	0.207853	0.149210	0.148961	0.142128	0.167517
19	C	-0.359567	-0.209312	-0.204624	-0.210410	-0.258765
20	H	0.207838	0.149160	0.148937	0.142219	0.167515
21	Fe	1.517362	0.600433	0.557652	0.683252	0.912095

II.2. Oksibenzoy kislotasi va uning fizik–kimyoviy xossalarini kvant-kimyoviy usullar yordamida ifodalash

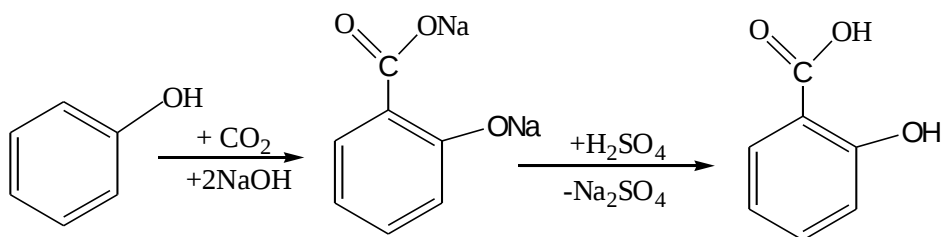
Oksibenzoy kislotasining kimyoviy formulasi $C_7H_6O_3$ ko'rinishida ifodalanadi. Uning 3 xil izomeri mavjud:



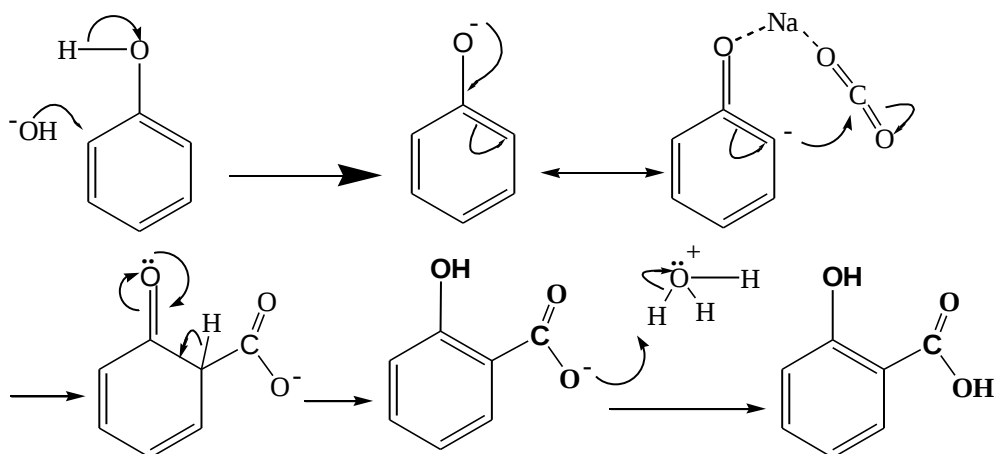
II.2-rasm.

Bulardan bizga 2-gidroksibenzoy kislotasi salitsil kislota nomi bilan mashhur. Bu nom lotincha “salix” – tol so’zidan olingan bo’lib, italyan kimyogari Rafael Piria birinchi bo’lib tol po’stlog’idan ajratib olgan. Tabiatda metilglukozidi ko’rinishida tol daraxtida, erkin holda esa salitsil aldegid bilan birgalikda yog’ efirida spirea (*Spiraea ulmaria* va *Spiraea digitata*) gullarida uchraydi.

Salitsil kislotasi rangsiz kristall bo’lib etanol va boshqa qutbli organik erituvchilarda yaxshi, suvda esa (1.8 gr/l 20 °C) yomon eriydi. Bu kislotani asosan Kolbe-Shmitt reaksiyasi yordamida sintez qilinadi. Kolbe-Shmitt reaksiyasi Adolf Vilgelm Kolbe va Rudolf Shmitt sharafiga qo’yilgan bo’lib, natriygidroksid va fenol eritmasiga yuqori bosim va harorat (100 atm. va 125 °C) da CO_2 yuborish orqali salitsat hosil qilinadi va reaksiya maxsuloti qayta kislota yordamida ishlanadi.



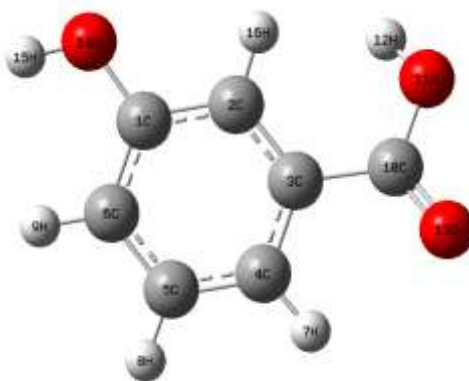
Reaksiya mexanizmiga ko'ra nukleofil birikish hisoblanib, fenolyat ioni uglerod dioksidga birikadi va salitsilat hosil qiladi [86].



Reaksiya yo'nalishi reaksiya uchun olingan fenolyatga bog'liq. Agar reagent sifatida natriy fenolyat olinsa o'rta almashinish maxsuloti hosil bo'ladi. Agar kaliy fenolyat olinsa para almashinish maxsuloti hosil bo'ladi [87].

2-oksibenzoy kislotasi etanol, dietil efirda yaxshi eriydi, uglerod disulfidda va suvda yomon eriydi. Suvdagi eruvchanligi (gr/l): 1,8 gr (20 °C), 8,2 gr (60 °C), 20,5 gr (80 °C) .

Salitsil kislotasi kimyoviy jihatda 2 asosli kislota hisoblanadi, faqat ikkinchi bosqich dissotsilanishi nihoyatda kichik ($pK_1=2,97$; $pK_2=13,82$).



II.3-rasm. m-oksibenzoy kislota molekulasining fazoviy tuzilishi.

II.12-jadval.

II.4-rasm. m-oksibenzoy kislota molekulasidagi bog' burchaklari (gradus).

Metod	DFT		Hartree-Fock	
Atom	321G	631G	321G	631G

1C-2C-3C	120.18	119.74	119.91	119.66
2C-3C-4C	120.29	120.04	120.59	120.25
3C-4C-5C	119.50	119.65	119.27	119.50
4C-5C-6C	120.36	120.59	120.38	120.55
5C-6C-1C	120.22	119.50	120.10	119.53
6C-1C-2C	119.44	120.47	119.74	120.51
15H-14O-1C	110.40	112.19	113.45	115.33
1C-6C-9H	119.95	120.24	120.07	120.27
9H-6C-5C	119.83	120.25	119.83	120.19
6C-5C-8H	119.49	119.45	119.56	119.53
8H-5C-4C	120.15	119.95	120.07	119.93
5C-4C-7H	122.23	121.48	121.73	121.20
7H-4C-3C	118.27	118.87	119.00	119.31
4C-3C-10C	116.61	117.76	117.39	118.05
3C-10C-13O	123.29	123.77	123.16	123.22
13O-10C-11O	116.82	118.96	120.25	119.46
12H-11O-10C	111.77	113.41	115.42	117.20
11O-10C-3C	119.88	117.27	116.60	117.31
10C-3C-2C	123.08	122.19	122.00	121.70
3C-2C-16H	122.7	122.69	122.52	122.72
16H-2C-1C	117.07	117.51	117.52	117.58
2C-1C-14O	116.73	116.38	116.74	116.43

II.13-jadval.

Oksibenzoykislota molekulasidagi bog' masofalari (Å).

Metod	DFT		Hartree-Fock	
Atom	321G	631G	321G	631G
	Kimyobiy bog'lanish uzunligi (Å)			
1C-2C	1.398	1.398	1.383	1.384
2C-3C	1.394	1.40	1.379	1.387
3C-4C	1.399	1.41	1.385	1.392
4C-5C	1.391	1.39	1.378	1.383

5C-6C	1.396	1.40	1.385	1.388
6C-1C	1.398	1.40	1.381	1.384
1C-14O	1.384	1.39	1.374	1.374
14O-15H	0.992	0.967	0.964	0.950
9H-6C	1.085	1.087	1.072	1.074
8H-5C	1.083	1.084	1.071	1.072
4C-7H	1.082	1.083	1.069	1.071
2C-16H	1.083	1.085	1.070	1.072
3C-10C	1.496	1.492	1.491	1.489
10C-13O	1.223	1.230	1.199	1.206
10C-11O	1.383	1.386	1.359	1.357
11O-12H	1.992	0.978	0.963	0.950

II.14-jadval.

Oksibenzoykislota molekulasiidagi atomlarning Malliken bo'yicha zaryadlari

Metod	DFT		Hartree-Fock	
Atom	321G	631G	321G	631G
	Atomlarning Malliken bo'yicha zaryadlari, e			
1C	0.302	0.249	0.393	0.354
2C	-0.215	-0.014	-0.248	-0.188
3C	-0.118	0.019	-0.252	-0.154
4C	-0.165	-0.118	-0.199	-0.164
5C	-0.182	-0.141	-0.222	-0.198
6C	-0.207	-0.117	-0.269	-0.214
7H	0.221	0.173	0.290	0.263
8H	0.202	0.145	0.260	0.222
9H	0.188	0.133	0.247	0.214
10C	0.682	0.454	0.972	0.794
11O	-0.560	-0.554	-0.724	-0.734
12H	0.367	0.381	0.417	0.438
13O	-0.468	-0.389	-0.585	-0.520
14O	-0.600	-0.621	-0.746	-0.789
15H	0.361	0.377	0.400	0.422
16H	0.193	0.149	0.266	0.241

II.3. Ferrotsenilsalitsil kislota sintezi reaksiya mexanizmini kvant-kimyoviy hisoblash vositasida tahlili

Fridel [77] va Krafts[78] benzolning AlCl_3 ishtirokida CO_2 bilan karboksillanishi natijasida boshqa mahsulotlar bilan birgalikda benzoy kislotasi

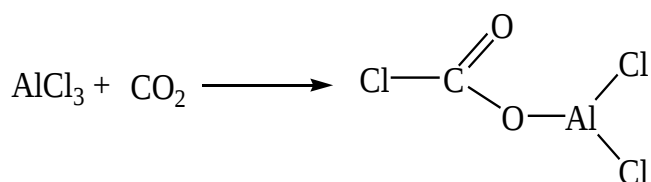
hosil bo'lishini ma'lum qilgan. Bu reaksiya benzolning qaynash haroratida AlCl_3 ishtirokida va yuqori bosim ostida CO_2 yuborilishi bilan sodir bo'ladi. Toluol [79] va boshqa aromatik birikmalarning ham karboksillanish reaksiyalari o'rganilgan.

Fenolni natriy ishqori ishtirokida karboksillanish reaksiyasi Kolbe [80] va Shmittlar [81] tomonidan o'rganilgan bo'lib, bu reaksiyaning mexanizmi Linsdey va Jeskeylar tomonidan ishlab chiqilgan [82].

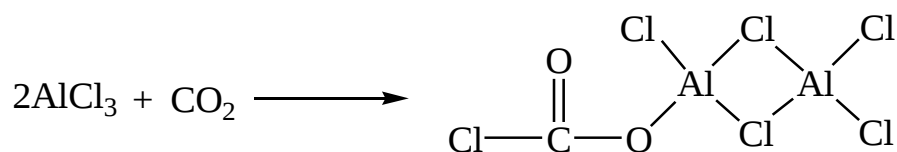
Aromatik birikmalarni karbonat angidrid bilan karboksillash reaksiyasiga erituvchi tabiati va katalizatorlarning ta'siri qozoq olimlari X.Suerbaev va T.Seylخانovlar tomonidan e'lon qilingan tahliliy maqolasida bayon etilgan[83].

p-Ferrotsenilfenolni natriy ishqori ishtirokida karboksillash metodikasi ham adabiyotda keltirilgan [84]

Yuqori kritik sharoitda aromatik birikmalarning Lyuis kislotalari (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2) ishtirokida CO_2 bilan to'g'ridan-to'g'ri karboksillash reaksiyasi o'rganilgan bo'lib [12], mahsulotlarning unumi va tarkibi katalizatorlar va substrat mol nisbatlari hamda CO_2 ning bosimi, konversiyasiga bog'liq ekanligi tajribalarda isbotlangan. Benzol karboksillanishi reaksiyasining PRIRODA dasturida bajarilgan kvant-kimyoviy tahlili natijasida reaksiya mexanizmining taxminiy yo'nalishi keltirilgan. Unga ko'ra AlCl_3 dastlab CO_2 bilan ta'sirlashib xlorformiat kislotasining tuzi hosil bo'ladi:

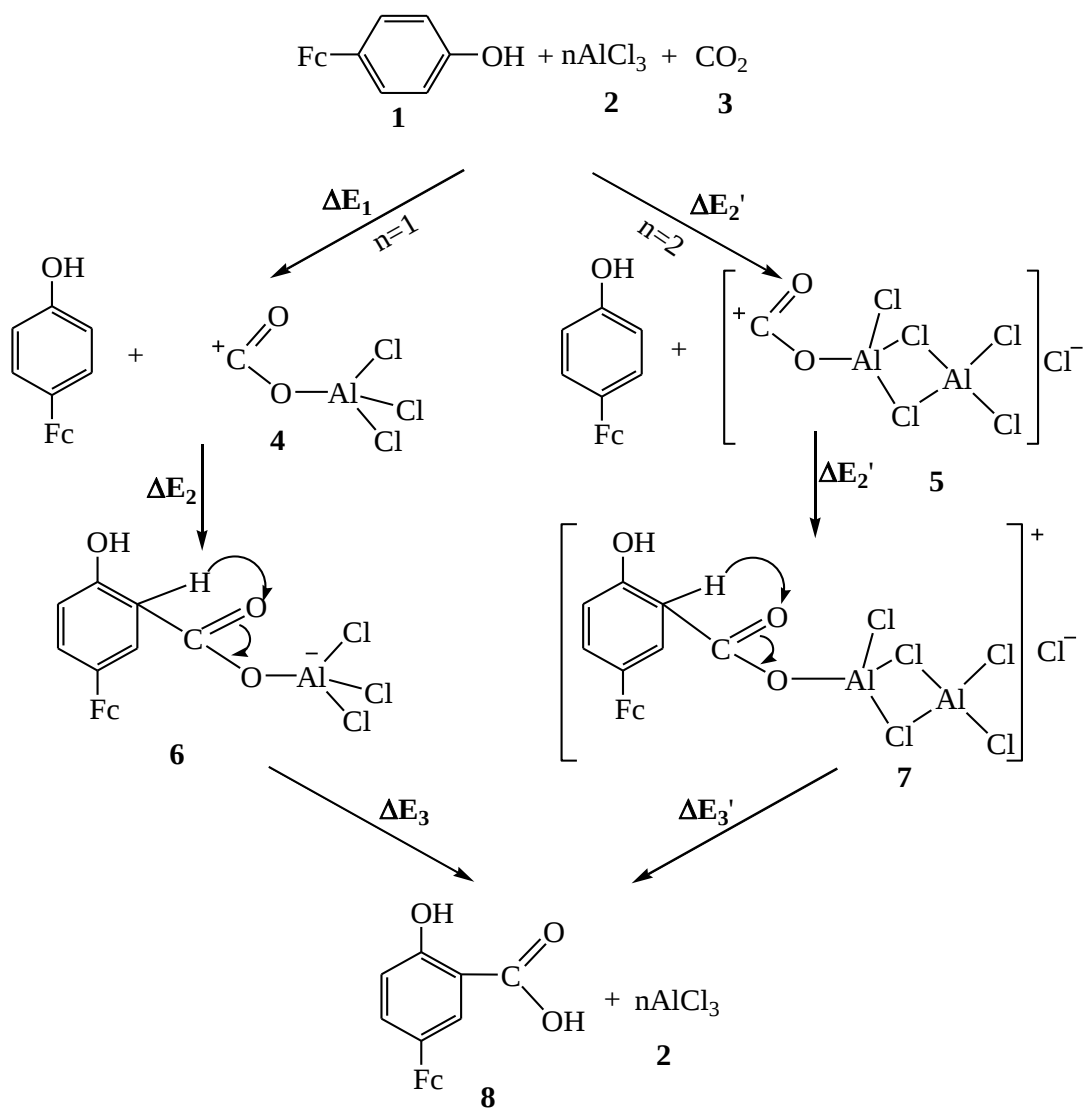


Mazkur jarayonda AlCl_3 mol miqdori substratdan 2 barobar ko'p holatda quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



Mahsulot benzol bilan γ -kompleks hosil qiladi hamda oxirgi modda – benzoy kislotaga aylanadi.

Yuqoridagi adabiyotlar tahlili asosida ferrotsenning AlCl_3 ishtirokida CO_2 bilan to'g'ridan-to'g'ri karboksillanishning ikki xil mexanizmi o'rganildi. Bunda reaksiyada qatnashayotgan ferrotsenning AlCl_3 ga mol nisbati 1:1 va 1:2 tanlab olindi.

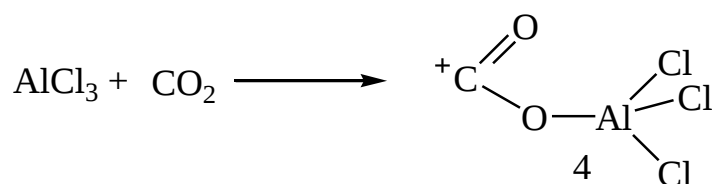


II.1-sxema: *p*-ferrotsenilfenol va AlCl_3 ning mol nisbati 1:1 va 1:2 bo'lgan holatlardagi karboksillanish reaksiyasi bosqichlari.

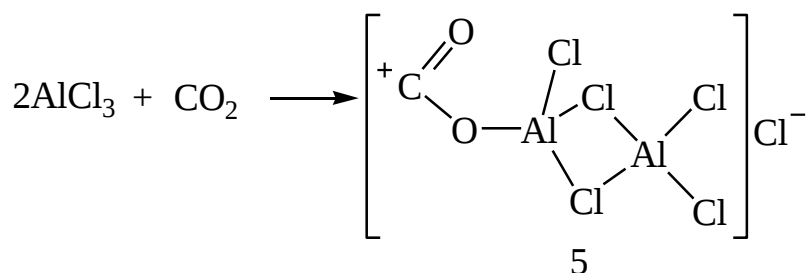
Kvant-kimyoviy hisoblashlar Gaussian 09W Revision dasturida DFTG`B3LYP gibrid metodi 3-21G bazisi bilan amalga oshirildi. 1-10 moddalarning struktur optimizatsiyasi atseton muhitida amalga oshirilib, umumiy energiyalari (E1-E10), molekulalardagi atomlarning zaryad taqsimoti hisoblandi.

3. Natijalar tahlili. p-Ferrotsenilfenolning AlCl_3 ishtirokida karboksillanishi elektrofil birikish reaksiyasi mexanizmi bilan sodir bo'ladi. Shuning uchun dastlab 2 va 3 larning o'zaro 1:1 va 2:1 mol nisbatlarda birikishi Gaussian 09 dasturining IRC metodi bo'yicha reaksiya koordinatalari va oraliq mahsulot energiyasi hamda strukturasi aniqlandi. Olingan natijalarga ko'ra reaksiyalar quyidagi sxemalar bo'yicha sodir bo'ladi:

1. 1:1 mol nisbatda:



2. 2:1 mol nisbatda:



Hosil bo'lgan elektrofil zarracha p-ferrotsenilfenol bilan avval π -kompleks so'ngra δ -kompleks hosil qiladi. δ -Kompleksning hosil bo'lishi tez sodir bo'ladi. So'ngra vodorod atomi qo'shbog'li kislorodning juft elektroni bilan ta'sirlashib, karboksil guruhga o'tadi. Yuqorida ko'rsatilgan 1-10 birikmalarning Xartri energiyalarini atom birligida quyidagi jadval va sistemaning energetik holatlari orasidagi farqni kJ/molda hisoblash bilan ikki yo'nalishdagi reaksiyalarning faollanish energiyasi va entalpiyasini aniqlash mumkin. 1-10 birikmalarning atseton muhitida DFTG'B3LYP metodi, 3-21G bazisida hisoblangan Xartri energiyalari.

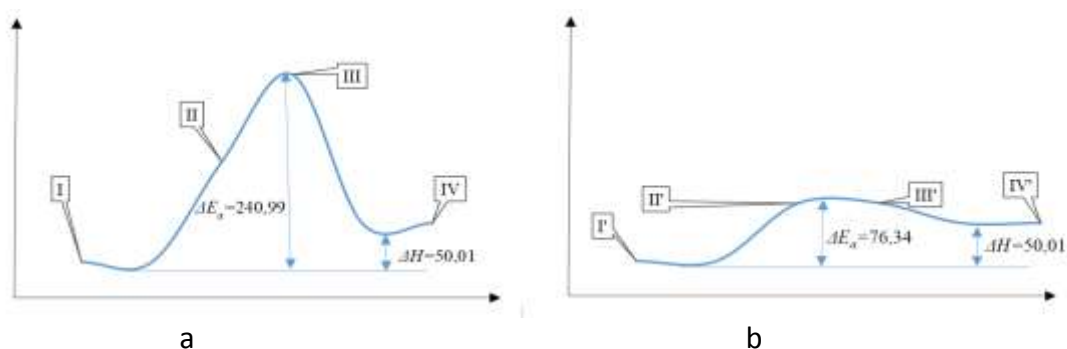
II.1-sxemadagi moddalarning hisoblab topilgan
Xartri energiyasi qiymatlari

Modda	Xartri energiyasi (a.b.)	Modda	Xartri energiyasi (a.b.)
1	1947,278	5	3418,162
2	1615,303	6	3750,199
3	187,5266	7	5365,44
4	1802,879	8	2134,823

p-ferrotsenilfenol va AlCl_3 mol nisbati 1:1 va 1:2 bo'lgan karboksillanish reaksiyasida sistema holatlari energiyalari va ular orasidagi farqni hisoblash natijalari.

n=1			n=2		
Sistema holati	Energetik farq, DE(kJ/mol)		Sistema holati	Energetik farq, DE(kJ/mol)	
I	$DE_1=129,22$		I'	$DE_1'=75,81$	
II			II'		
III	$DE_3=-190,98$	$DE_2=111,77$	III'	$DE_3'=-26,33$	$DE_2'=0,531$
IV			IV'		

Olingan natijalarni solishtirish asnosida 1- va 2-reaksiyalarning faollanish energiyasi mos ravishda 240,99 kJ/mol va 76,34 kJ/molga tengligidan 2-reaksiyaning oson borishi haqida xulosa qilish mumkin. Reaksiyalarning entalpiyasi esa 50,01 kJ/molga tengligi reaksiyalarning endotermikligi va shuning uchun yuqori haroratda sodir bo'lishini isbotlaydi. Bularning barchasini adabiyotlarda [79, 83, 84, 85] keltirilgan eksperimental xulosalar tasdiqlaydi.



II.2-sxema. p-ferrotsenilfenol va AlCl_3 mol nisbati 1:1 (a) va 1:2 (b) bo'lgan karboksillanish reaksiyalarida sistema holatiga ko'ra energiyaning o'zgarishi.

Ferrotsen(13), p-ferrotsenilfenol (1) hamda ferrotsenilsalitsil kislota (8) lar molekulasidagi atomlarning effektiv zaryadlar taqsimoti, bog' masofalari quyidagi jadvallarda keltirilgan:

II.21-jadval

Ferrotsen (13), p-ferrotsenilfenol (1), ferrotsenilsalitsil kislota (8) hamda salitsil kislota (14) molekulalaridagi atomlarning effektiv zaryadlar taqsimoti.

Atom	Malliken usulida hisoblangan effektiv zaryad qiymati			
	13	1	8	14
Fe	+1,52	+1,574	+1,577	-
C (Cp halqada)	-0,374–0,375	-0,223– -,376	-0,228 – -0,375	-
H (Cp halqada)	+0,223	-0,218-0,226	0,221– 0,225	-
C (Ar halqada)	-	-0,199 – -0,279	-0,14 – +0,313	-0,141– +0,295
H (Ar halqada)	-	0,203–0,210	+0,218– +0,221	+0,208-+0,219
H (OH guruhda)	-	0,381	+0,376	+0,391
O (OH guruhda)	-	-0,620	-0,638	-0,640
H (COOH guruhda)	-	-	+0,404	+0,414
O (COOH da qo'shbog'li)	-	-	-0,546	-0,507
O (COOH da OH)	-	-	-0,567	-0,601

II.22-jadval

Ferrotsen (13), p-ferrotsenilfenol (1), ferrotsenilsalitsil kislota (8) hamda salitsil kislota (14) molekulalaridagi atomlararo masofalar (nm).

Atom	Atomlararo masofa (1nm = 10 ⁻⁹ m)			
	13	1	8	14
C–Fe (Cp–Fe)	2,0455–2,0458	2,0372–2,0494	2,0391–2,0498	-
C–C (Cp halqa)	1,4393–1,4395	1,4383–1,4485	1,438–1,4486	-
C–H (Cp halqa)	1,0766–1,0767	1,0771–1,0776	1,077–1,0776	-
C–C (Cp–Ar)	-	1,4694	1,4685	-
C–C (Ar halqa)	-	1,3908–1,4072	1,3836–1,4166	1,3845 – ,4155
C–H (Ar halqa)	-	1,0824–1,0848	1,0817–1,0842	1,0819–1,0838
O–C (fenol)	-	1,3842	1,3607	1,3632
O–H (fenol)	-	0,993	1,02617	1,0142
C–C (Ar–COOH)	-	-	1,4565	1,4658
C=O (COOH)	-	-	1,2547	1,2268
C–O (COOH)	-	-	1,36	1,4027
O–H (COOH)	-	-	0,9969	0,995

Jadvallardan ko'rinib turibdiki, ferrotsendagi siklopentadienil halqasining uglerod atomlari effektiv zaryadlari qiymati halqaga fenol, salitsil kislota qoldiqlari bog'lanishi bilan keskin o'zgaradi. Zaryadlar taqsimotining buzilishi, ayniqsa, qoldiqlar bog'langan siklopentadienil halqasida yaqqolroq namoyon bo'ladi. Vodorod atomlarining zaryadlar taqsimoti ham shunga o'xshash. Halqadagi uglerod va temir atomlari orasidagi masofa esa deyarli o'zgarishsiz qoladi.

Jadvallardan ko'rinib turibdiki, ferrotsendagi siklopentadienil halqasining uglerod atomlari effektiv zaryadlari qiymati halqaga fenol, salitsil kislota qoldiqlari bog'lanishi bilan keskin o'zgaradi. Zaryadlar taqsimotining buzilishi,

ayniqsa, qoldiqlar bog'langan siklopentadienil halqasida yaqqolroq namoyon bo'ladi. Vodorod atomlarining zaryadlar taqsimoti ham shunga o'xshash. Halqadagi uglerod va temir atomlari orasidagi masofa esa deyarli o'zgarishsiz qoladi.

Benzol halqasidagi uglerod atomlarining effektiv zaryadlari 14 da kichik, 1 da esa katta diapazonlarda o'zgaradi. 1, 14 va 8 molekulalardagi gidroksil guruh bilan bog'langan aromatik halqadagi uglerod atomlari mos ravishda 0,279, 0,295 va 0,313, gidroksil guruhdagi atomlari -0,620, -0,640 va -0,638, vodorod atomlari esa 0,381, 0,391 va 0,376 effektiv zaryadlar qiymatiga ega. Bu o'zgarishlar benzol halqasiga karboksil va ferrotsen guruhlarning birikishi natijasida sodir bo'ladi deb xulosa qilish mumkin. Salitsil kislota molekulasiga ferrotsen va karboksil guruhning birikishi natijasida ketma-ket gidroksil guruhdagi vodorod atomining zaryadi kamayib boradi. Mazkur ketma-ketlik asosida benzol halqasidagi gidroksil guruhning kislota xossasi ham kamayadi degan xulosa kelib chiqadi. Buni esa karboksil guruhdagi gidroksil va benzol halqasidagi gidroksil orasida hosil bo'lgan vodorod bog'lanish hamda benzol halqasidagi aromatik sistemaning buzilishi bilan tushintirish mumkin. 8 va 14 dagi benzol halqasiga birikkan gidroksildagi O–H bog'ining 1 ga nisbatan uzoq bo'lishi ham ushbu fikrni tasdiqlaydi. Karboksil guruhdagi vodorod atomining harakatchanligi 8 va 14 da deyarli o'zgarishsiz.

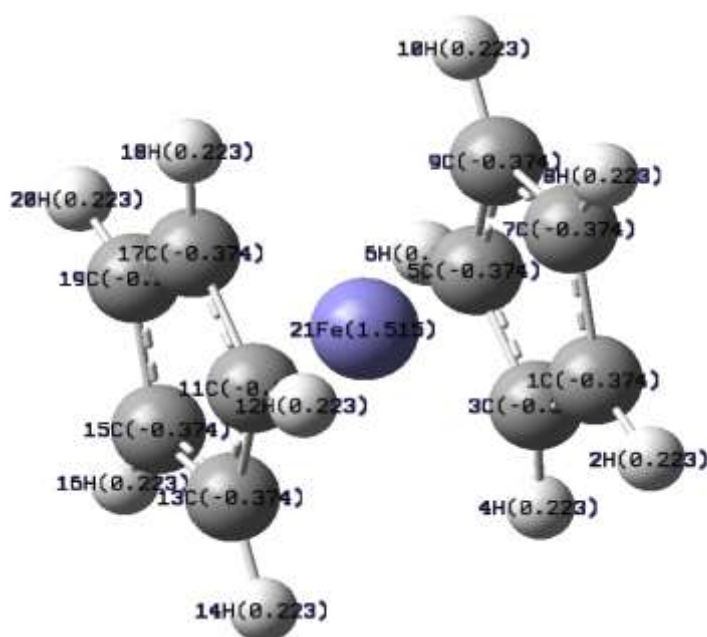
Yuqoridagi barcha fikrlarni umumlashtirgan holda quyidagi xulosalarni keltirish mumkin.

1. Salitsil kislota molekulasiga ferrotsenning kiritilishi uning molekulyar tuzilishini, atomlar zaryad taqsimotini, ayniqsa kislota xossasini deyarli o'zgartirmaydi.
2. Bu esa kelajakda atsetilsalitsil kislotasiga o'xshash ferrotsen hosilalarini olish va ularning dorivor xususiyatlarini o'rganishda asos bo'lib xizmat qiladi.

3. p-Ferrotsenilfenoldan ferrotsenilsalitsil kislota sintez qilishning yangi usullarini ishlab chiqish va salitsil kislota hamda uning hosilalariga o'xshash bo'lgan, ferrotsen birikmalarini olishda kvant-kimyoviy hisoblashlarning o'rni kattadir.

II.4. Kvant-kimyoviy hisoblash usulida ferrotsen, salitsil kislota va ferrotsenilsalitsil kislota molekularining fizik kattaliklarini o'rganish

Ferrotsen (**I**) tuzilishini geometrik tavsiflarini hisoblashda “Gaussian 09” dasturlash paketining DFT metodi B3LYP 321G gibrid bazisini qo'llash yaxshi natijalar berishi aniqlandi [88]. Olungan natijalar quyidagi jadvallarda keltirilgan.



II.3-rasm. Ferrotsen molekulasining fazoviy tuzilishi.

II.15-jadval.

Ferrotsen molekulasidagi atomlarda zaryad taqsimoti.

Atom	Zaryadi (e)	Atom	Zaryadi (e)	Atom	Zaryadi (e)	Atom	Zaryadi (e)
1C	-0.374	7C	-0.374	12H	+0.223	17C	-0.374
2H	+0.223	8H	+0.223	13C	-0.374	18H	+0.223

3C	-0.374	9C	-0.374	14H	+0.223	19C	-0.375
4H	+0.223	10H	+0.223	15C	-0.374	20H	+0.223
5C	-0.374	11C	-0.375	16H	+0.223	21Fe	+1.52
6H	+0.223						

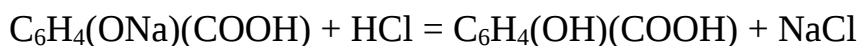
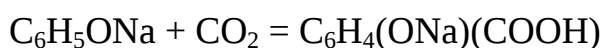
II.16-jadval.

Ferrotsen molekulasidagi bog' uzunliklari va valent burchaklar qiymati.

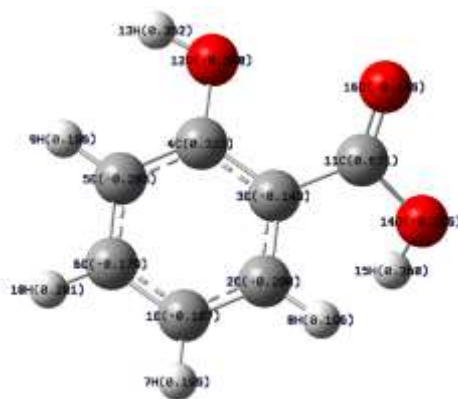
Bog' uzunliklari, (Å)		Valent burchgi, (°)	
C-C	1.44	H-C-C	126
C-H	1.07	C-C-C	108
C-Fe	2.04	C-Fe-C	41.2

Salitsil klotasi benzol molekulasida bittadan –COOH va –OH guruhlar birikishidan hosil bo'lgan birikma bo'lib o'rta, meta va para izomerlarini hosil qilishi mumkin. Salitsil kislotasi rangsiz krisstall modda bo'lib, etanolda, dietil efirda va boshqa qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi, suvda yomon eriydi (1,8gr/litr)[89].

Salitsil kislotasini natriy fenolyatga karbonat angidrid ta'sir ettirib (180°Cda) olinadi. Reaksiya mahsuloti xlorid kislota yordamida qayta ishlanadi. (Kolbe va Shmit reaksiyasi).



Taqqoslash uchun Gaussian dasturlash paketi vositasida salitsil kislota **(II)** molekulasining geometrik tavsiflarini va zaryadlar taqsimotini hisobladik. Olingan natijalar quyidagi jadvallarda keltirilgan.



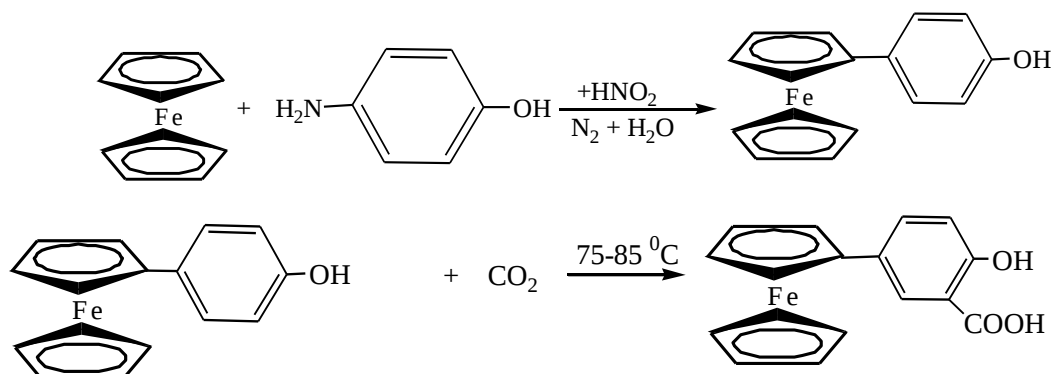
II.4-rasm. *Salitsil kislota* molekulasining fazoviy tuzilishi

II.17- jadval.

Salitsil molekulasidagi atomlarda zaryad taqsimoti va geometrik tavsiflar.

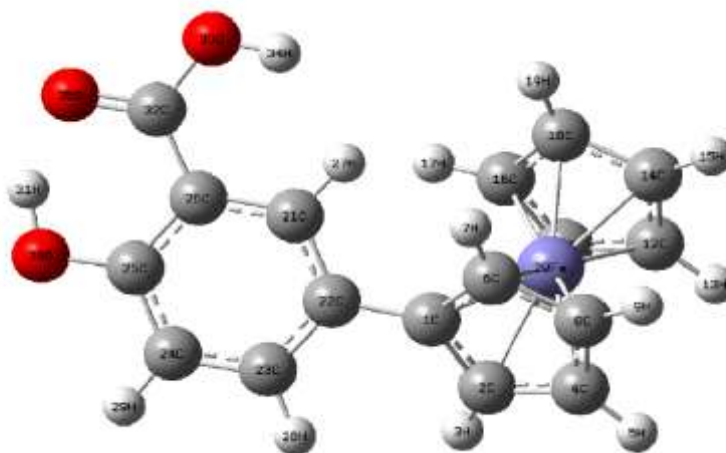
Atom	DFT				
	Zaryadi, e	Bog' uzunliklari, (Å)		Valent burchgi, (°)	
1C	-0.187	1C-2C	1.39	1C-2C-3C	121.44
2C	-0.2	2C-3C	1.4	2C-3C-4C	119.25
3C	-0.143	3C-4C	1.4	3C-4C-5C	119.1
4C	+0.323	4C-5C	1.4	4C-5C-6C	121
5C	-0.205	5C-6C	1.39	5C-6C-1C	120.23
6C	-0.179	6C-1C	1.4	6C-1C-2C	119.02
7H	+0.195	1C-7H	1.082	13H-12O-4C	110.4
8H	+0.196	2C-8H	1.083	12O-4C-5C	122.6
9H	+0.186	3C-11C	1.49	4C-5C-9H	119.33
10H	+0.201	11C-16O	1.22	9H-5C-6C	119.72
11C	+0.671	11C-14O	1.4	5C-6C-10H	119.57
12O	-0.58	14O-15H	0.993	10H-6C-1C	120.2
13H	+0.362	4C-12O	1.37	6C-1C-7H	120.54
14O	-0.555	12O-13H	0.992	7H-1C-2C	120.43
15H	+0.36	5C-9H	1.085	1C-2C-8H	120.06
16O	-0.445	6C-10H	1.083	8H-2C-3C	118.44
				2C-3C-11C	119.71
				3C-11C-16O	126.9
				16O-11C-14O	119.41
				11C-14O-15H	110.39
				3C-4C-12O	118.28

Ferrotsenilsalitsil kislotasini olish uchun dastlab ferrotsen diazotirlash reaksiyasi orqali arillandi, so'ngra unga Kolbe metodi bo'yicha karbonat angidrid biriktirildi va ferrotsenilsalitsil kislotasi olindi.



Mazkur ishda ham ferrotsenilsalitsil kislota molekulasining geometrik tavsiflarini kvant – kimyoviy hisoblash uchun yuqorida keltirilgan usuldan foydalanildi.

Ferrotsenilsalitsil kislota (III) molekulasining geometrik tavsiflari va atomlarda zaryad taqsimoti quyidagi rasm va jadavallarda keltirilgan.



II.5-rasm. Ferrotsenilsalitsil kislota molekulasining fazoviy tuzilishi.

II.18-jadval.

Ferrotsenilsalitsil kislota (III) molekulasidagi zaryadlar taqsimoti va geometrik tavsiflar.

Atom	DFT				
	Zaryadi, (e)	Bog' uzunliklari, (Å)		Valent burchgi, (°)	
1C	-0.274	1C-20Fe	2.04	1C-2C-4C	108.27
2C	-0.385	2C-20Fe	2.04	2C-4C-8C	108.1

3H	+0.249	4C-20Fe	2.04	4C-8C-6C	108.1
4C	-0.398	6C-20Fe	2.04	8C-6C-1C	108.2
5H	+0.25	8C-20Fe	2.04	6C-1C-2C	107.32
6C	-0.355	10C-20Fe	2.05	1C-2C-3H	125.8
7H	+0.244	12C-20Fe	2.05	3H-2C-4C	125.9
8C	-0.4	14C-20Fe	2.05	2C-4C-5H	126
9H	+0.248	16C-20Fe	2.05	5H-4C-8C	126
10C	-0.377	18C-20Fe	2.05	4C-8C-9H	126
11H	+0.245	1C-22C	1.47	9H-8C-6C	125.9
12C	-0.39	22C-21C	1.4	8C-6C-7H	126
13H	+0.243	21C-26C	1.4	7H-6C-1C	125.7
14C	-0.396	26C-25C	1.42	1C-22C-21C	121.77
15H	+0.248	25C-24C	1.4	22C-21C-27H	117.6
16C	-0.443	24C-23C	1.38	27H-21C-26C	120.55
17H	+0.454	23C-22C	1.41	21C-26C-32C	123.3
18C	-0.409	25C-30O	1.36	26C-32C-35O	122.34
19H	+0.25	30O-31H	1.03	26C-32C-33O	121
20Fe	1.626	26C-32C	1.47	32C-33O-34H	114.4
21C	-0.61	32C-35O	1.25	35O-32C-33O	116.7
22C	+0.059	32C-33O	1.36	26C-25C-30O	122.8
23C	-0.202	33O-34H	0.99	25C-30O-31H	106.6
24C	-0.19			30O-25C-24C	118.77
25C	+0.244			25C-24C-29H	118
26C	-0.048			29H-24C-23C	121.7
27H	+0.236			24C-23C-28H	119.6
28H	+0.228			28H-23C-22C	119
29H	+0.225			23C-22C-1C	120.6
30O	-0.598				
31H	+0.382				
32C	+0.749				
33 O	-0.592				
34H	+0.417				
35 O	-0.525				

Izoh: Hisoblash natijalari ferrotsen molekulasidagi C_5H_5 halqasidagi $C \equiv C$ bog' uzunliklari o'zaro $1.44 \text{ \AA}$ ga teng bo'lib, C-H bog' uzunliklari $1.077 \text{ \AA}$ ni tashkil qildi. Ferrotsen molekulasidagi temir atomi bilan bog' hosil qilgan uglerod atomlarining orasidagi burchaklar 41° ga tengligi, benzol molekulasini hosil qilishda qatnashgan uglerodlarning valent burchaklari 120.4° ga tengligi va benzol halqasidagi C-H bog'lari $1.083 \text{ \AA}$ ga tengligini ko'rsatdi. Shuning uchun bu kattalilar jadvalda keltirilmadi.

I, II, va III moddalar uchun taqqoslash natijalarini bir –biriga taqqoslash quyidagilarni ko'rsatdi:

1. I modda, ya'ni ferrotsen molekulasidagi temir atomining zaryadi $+1.52$, III da esa temir atomining zaryadi $+1.626$ ga teng. Demak hosilada temir atomining zaryadi oshmoqda.
2. II dagi 12 O atomining zaryadi -0.58 , III dagi shu kislorodning zaryadi -0.598 ga tengligi OH guruhning xossasi o'zgarishidan dalolat beradi.
3. II dagi 15H, ya'ni karboksil guruhidagi vodorod atomining zaryadi $+0.36$ ga, III molekulasida esa 34H (COOH guruhidagi vodorod)ning zaryadi $+0.417$ ga teng bo'ldi.
4. II dagi 1C ning zaryadi -0.187 ga teng, hosila (III) da esa shu C atomining zaryadi -0.059 ga tengligi ma'lum bo'ldi.

Xulosa

1. Ferrotsen va oksibenzoy kislotalarining tuzilishini, xossalarni hamda ular asosidagi reksiyalarni sodir bo'lish mexanizmlarini kvantomexanik tadqiq etish bo'yicha mavjud ilmiy adabiyotlar tahlil qilindi.
2. Gaussian dasturiy paketidan foydalangan holda, Xartri-Fok va FunkSIONal elektron zichlik nazariyasi metodlarini qo'llab ferrotsen, oksibenzoy kislotalar va ularni reaksiyaga kirishish mahsulotlari molekulalarinig fazoviy va elektron tuzilishini hamda atomlardagi zaryadlar taqsimotini kvant–kimyoviy hisoblash bo'yicha amallar bajarilib, natijalar olindi. Turli bazislar bo'yicha nazariy hisoblab topilgan natijalar bir-biridan juda oz farq qilgan holda, eksperimental qiymatlarga yaqin ekanligi qayd etildi.
3. Ko'rsatib o'tildiki, ferrotsendagi siklopentadienil xalqasining uglerod atomlari effektiv zaryadlari qiymati xalqaga fenol, salitsil kislota qoldiqlari bog'lanishi bilan keskin o'zgaradi. Zaryadlar taqsimotining buzilishi, ayniqsa, qoldiqlar bog'langan siklopentadienil xalqasida yaqqolroq namoyon bo'ladi. Vodorod atomlarining zaryadlar taqsimoti ham shunga o'xshash. Xalqadagi uglerod va temir atomlari orasidagi masofa esa deyarli o'zgarishsiz qoladi.
4. Fenol molekulasiga ferrotsen va karboksil guruhning birikishi natijasida ketma-ket gidroksil guruhdagi vodorod atomining zaryadi kamayib boradi. Mazkur ketma-ketlik asosida benzol xalqasidagi gidroksil guruhning kislota xossasi ham kamayadi, degan xulosa kelib chiqadi. Buni esa karboksil guruhdagi gidroksil va benzol xalqasidagi gidroksil orasida hosil bo'lgan vodorod bog'lanish hamda benzol xalqasidagi aromatik sistemaning buzilishi bilan tushintirish mumkin.
5. p-Ferrotsenilfenolning AlCl_3 ishtirokida karboksillanishi elektrofil birikish mexanizmi bilan sodir bo'lishini hisobga olib, Gaussian dasturi IRC metodidan foydalanib p-ferrotsenilfenol va AlCl_3 ning 1:1 va 1:2 mol nisbatlarda birikish jarayoninig reaksiya koordinatalari va oraliq mahsulot energiyasi hamda strukturasi aniqlandi.

6. Olingan natijalarni solishtirish asnosida 1- va 2-reaksiyalarning faollanish energiyasi mos ravishda 240,99 kJ/mol va 76,34 kJ/molga tengligidan 2-reaksiyaning oson borishi haqida xulosaga kelindi. Reaksiyalarning entalpiyasi esa 50,01 kJ/molga tengligi reaksiyalarning endotermikligi va shuning uchun yuqori haroratda sodir bo'lishini isbotlandi. Bu eksperimental natijalarga mos keladi.
7. Yuqoridagi barcha fikrlarni umumlashtirgan holda quyidagi xulosalarni keltirish mumkin: p-ferrotsenilfenoldan ferrotsenilsalitsil kislota sintez qilishning yangi usullarini ishlab chiqish va salitsil kislota hamda uning hosilalariga o'xshash bo'lgan, ferrotsen birikmalarini olishda kvant-kimyoviy hisoblashlarning o'rni katta ekanligi ko'rsatildi. Salitsil kislota molekulasi ferrotsenning kiritilishi uning molekulyar tuzilishini, atomlar zaryad taqsimotini, ayniqsa kislota xossasini deyarli o'zgartirmaydi. Bu esa kelajakda atsetilsalitsil kislotasiga o'xshash ferrotsen hosilalarini olish va ularning dorivor xususiyatlarini o'rganishda asos bo'lib xizmat qiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining matbuot xizmati, "Barkamol avlod – mamlakatimizni rivojlantirishda hal qiluvchi kuch," 17.02.2012. [online]. available: <http://www.press-service.uz/uz/document/4810/>. [accessed 12.05.2015].
2. "Buyuk ajdodlarimiz merosi – butun insoniyatning ma'naviy boyligi," 15.05.2014. [Online]. Available: <http://www.press-service.uz/uz/document/4953/>. [Accessed 12.05.2015].
3. O'zbekiston milliy ensiklopediyasi, vol. 11, Toshkent: «O'zbekiston milliy ensiklopediyasi» Davlat ilmiy nashriyoti, 2011, p. 451.
4. Аскарлов И.Р., Ферроцен и его производные, Фергана, 1999.
5. Аскарлов И.Р., Исаев Ю.Т., Қирғизов Ш.М., Махсумов А.Г., Органик кимё. Олий о'қув юртлири учун дарслик, Тошкент: Гофур Гулом номидаги нашриёт, 2012, р. 607.
6. Мадумаров Т.А., Аскарлов И.Р., Қирғизов Ш.М., Исаев Ю.Т., “МАКСИТ-1 препаратининг биостимуляторлик хоссасини о'рганиш,”Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истикболлари мавзусидаги 3-республика анжумани материаллари, Андижон, 2013.
7. Аскарлов И.Р., Мадумаров Т.А., Исаев Ю.Т., Жо'раев А.М., Қирғизов Ш.М., "Моноацетилферроцен асосида янги биостимуляторлар.," in Биоорганик кимё фани муаммолари. 7-республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари, Наманган, 2006.
8. Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Железоорганические соединения. Ферроцен., М.: Наука, 1983, р. 5
9. Kealy T.J., Pauson P.L., Nature, vol. 168, p. 1039, 1951.
10. Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., J. Chem. Soc., p. 632, 1952.
11. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B., J. Amer. Chem. Soc. , vol. 74, p. 2125, 1952.
12. Fischer E. O., Pfab W., Ztschr. Naturforsch., vol. 7b, p. 377, 1952.

13. Несмеянов А.Н., Химия ферроцена. — Избр. тр., М.: Наука, 1969, р. 606.
14. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C., J. Amer. Chem. Soc., vol. 74, p. 3458, 1952.
15. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Успехи химии, т. 27, р. 3, 1958.
16. Nesmeyanov A.N., "Substitution im Ferrozen-Kern.," in Referatenband XIV Intern. Kongr. fiir reine und angew. Chem., Zurich, 1955.
17. D. M. B. etc., Ed., "Organometallic compounds," vol. 1, Spring.-Verl., 1966.
18. Cotton F.A., Wilkinson G., J. Amer. Chem. Soc., vol. 74, p. 5764, 1952.
19. Lippincott E. R., Nelson R. D., Ibid., vol. 77, p. 4990, 1955
20. Старовский О.В., Стручков Ю.Т., в Кристаллохимия: Итоги науки., М., ВИНТИ, 1967, р. 104.
21. Eiland P. F., Pepinsky R. , J. Amer. Chem. Soc., vol. 74, p. 4971, 1952.
22. Fischer E. O., Fritz H. P., Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., vol. 1, p. 55, 1959.
23. Haaland A., Nilsson J. E., Acta chem. scand., vol. 22, p. 2653, 1968.
24. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Бредикина Т. Н., Журн. структур. химии, т. 2, р. 476, 1961.
25. Rabalais J. W., Werme L. O. et al., J. Chem. Phys., vol. 57, p. 1185, 1972.
26. Prins R., Mol. Phys., vol. 19, p. 603, 1970.
27. T. D.N., "— In: / Ed. By . : , , p. .," in Physical methods in advanced inorganic chemistry, P. D. H.A.O Hill, Ed., N. Y., Interscience, 1968, p. 74.
28. Bagus P. 5., Walgren U. I., Almof J., J. Chem. Phys., vol. 64, p. 2324, 1976.
29. Contieri M. M., Demuynck J., Veillard A., Theor. chim. acta, vol. 281, p. 27, 1972.
30. Dyatkina M. E., Klimenko N. M., Rosenberg E. L. , Revs Pure and Appl. Chem., vol. 38, p. 391, 1974.
31. Дяткина М. Е., Клименко Н. М., Розенберг Е. Л., в Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей, М., Наука, 1975, р. 148.
32. Грин М., Металлоорганические соединения переходных элементов, М.: Мир, 1972.

33. Н.И.Якушкин Физиология растений Москва “прссвишение” 1980
34. Pat. 2683157(USA) Weinmayr “Carboycyclopentadienyl (Cyclopentadienyl)-iran”, 49p 10364 (1954)
35. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.В. – Реакции замещение водородов ферроцена – ДАН СССР, 97, 459-461 (1954)
36. А.Н Несмеянов «Химия б и П комплексов железа, марганца и рения» Москва «Университет» 1956 320стр.
37. Toma S., Kaluzayova E., Chem. zvest., Bd. 23, p. 540, 1969.
38. Schaaf R. L., Leuk C. T., J. Org. Chem., vol. 28, p. 3238, 1963.
39. Cais M.J., Eiseustadt A., Ibid., vol. 30, p. 1148, 1965.
40. Rausch M., Vogel M., Rosenberg H. , J. Org. Chem., vol. 22, p. 903, 1957.
41. Weliky N., Gould E. S. , J. Amer. Chem. Soc., vol. 79, p. 2742, 1957.
42. Alper H., Kempuer S. H., J. Org. Chem., vol. 39, p. 2303, 1974.
43. Несмеянов А. Я., Пушин А. Н., Сазонова В. А. , Изв. АН СССР. Сер. хим., р. 1685, 1978.
44. Lehner H., Schlogl K., Monatsh. Chem., Bd. 101, p. 895, 1970.
45. Touchard D., Dabard R., Compt. rend., vol. C275, p. 841, 1972.
46. Wolf L., Beer M., Naturwissenschaften, Bd. 44, p. 442, 1957.
47. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Паушкин Я. М., Высокомолекуляр. соединения, т. 8А, р. 181, 1966.
48. Голубева И. А., Вишнякова Т. П., Бульон Я. Я., Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром-сти им. И. М. Губкина, № 72, р. 61, 1967.
49. Sonoda A., Moritani I., J. Organometal. Chem., vol. 26, p. 133, 1971.
50. Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C. , J. Amer. Chem. Soc., vol. 74, p. 3458, 1952.
51. Weimmayr V., J. Amer. Chem. Soc., vol. 77, p. 3009, 1955.
52. Rinehart K. L., Jr., Motz K. L., Moon S., Ibid., vol. 79, p. 2749, 1957.
53. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Изв. АН СССР. Сер. хим., р. 45, 1962.

54. Cotton F.A., Wilkinson G., J. Amer. Chem. Soc., vol. 74, p. 5764, 1952.
55. Lindsay J. K., Hauser C. J. , J. Org. Chem., vol. 22, p. 355, 1957.
56. Hauser C. R., Lindsay J. K., Lednicer L.J., Cain C. E., Ibid., p. 717.
57. Schmitt G., Oxman S., Hoffmann B., Fleischhauer J., J. Organometal. Chem., 1976.
58. Schmitt G., Ozman S. , Tetrahedron Letters, p. 3689, 1975.
59. Ito T., Su^oahara N., Kindaichi Y., Takami Y., Nippon Kagaku Zasshi, p. 353, 1976.
60. Little W. F., Lynn K. N., Williams R., J. Amer. Chem. Soc., vol. 85, p. 3055, 1963.
61. Nesmeyanov A. N., in Substitution in Ferrozen-Kern: Referatenband XIV International Kongress fur reine and angewandte Chemie, Zurich, 1955.
62. Bublitz D. E., McEwen W. E., Kleinberg J., J. Amer. Chem. Soc., vol. 84, p. 1845, 1962.
63. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Жарикова Н. А. и др., Изв. АН СССР. Сер. хим., p. 832, 1966.
64. Нейланд О. Я., Органическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов., М.: Высш. шк., 1990, p. 751.
65. Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C. , Chem. and Eng. News, vol. 40, p. 48, 1962.
66. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В. , ДАН СССР, т. 99, p. 539, 1954.
67. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. В., Шиловцева Л. С., ДАН СССР, т. 102, p. 535, 1955.
68. Rosenblum M., Howells W. G., Banerjee A. K., Bennett C., J. Amer. Chem. Soc., vol. 84, p. 2726, 1962.
69. Broadhead G. Z., Pauson P. L., J. Chem. Soc., p. 367, 1955.
70. Beckwith A. L., Leydon B. J. , Tetrahedron, vol. 20, p. 791, 1964.
71. Гринштейн Ж., Вениц М., Химия аминокислот и пептидов, Москва: Мир, 1965, p. 821.

72. Физер Л., Физер М., Органическая химия. Углубленный курс. В 2т., vol. 2, Москва: Химия, 1966, p. 784
73. Сербя П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф., Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур», Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012, p. 100.
74. Bildstein B., Loza O., Chizhov Yu., Organometallics, vol. 23, no. 8, p. 1825–1835, 2004.
75. Chermette H., Coordination Chemistry Reviews, Vols. 178-180, p. 699–721, 1998.
76. han Ch-G., Nichols J.A., and Dixon D.A., J. Phys Chem. A., vol. 107, p. 4184–4195, 2003.
77. Friedel C., Crafts J.M., Compt. Rend., vol. 86, p. 1368, 1878.
78. Friedel C., Crafts J.K., Ann. Chem. Phys., vol. 14, p. 433, 1883.
79. Лебедев Б.Д., Пастухова И.В., Эйбус Я.Т. , «О взаимодействии двуокиси углерода с толуолом в присутствии хлористого алюминия под давлением.,» Изв. АН СССР. Сер. хим., т. 4, pp. 967-969, 1972.
80. Kolbe H., "Ueber Synthese der Salicylsдure," Annalen der Chemie und Pharmacie, vol. 113, no. 1, p. 125–127, 1860.
81. Schmitt R., "Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsдure Synthese," Journal fыr Praktische Chemie, vol. 31, no. 1, p. 397–411, 1885.
82. Lindsey A.S., Jeskey H., "The Kolbe-Schmitt Reaction," Chem. Rev., vol. 57, no. 4, p. 583–620, 1957.
83. Суербаев Х.А., Сейлханов Т.М., «Синтез карбоновых кислот карбоксилированием органических соединений диоксидом углерода и его производными.,» Известия научно-технического общества «КАХАК», № 3, pp. 23-48, 2012.
84. Джураев А.М., Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, Андижан, 1992.
85. Шляхтин А.В., Вацадзе Ц.З., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Забалов М.В., «Карбоксилирование ароматических соединений в среде

- сверхкритического диоксида углерода.» Сверхкритические флюиды: теория и практика, т. 7, № 1, pp. 21-35, 2012.
86. R.Schmitt (1885). "Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure Synthese" *Journal für Praktische Chemie* 31: 397-411
87. Hermann Kolbe (1860). "Ueber Synthese der Salicylsäure" *Annalen der Chemie und Pharmacie* 113: 125-127.
88. Аскарлов И.Р., Абдуллаев О.Ш., Абдуллаев Ш.Х. Анализ результатов квантово-химических расчётов геометрических и энергетических характеристик молекул ферроцена. – В кн.: Актуальные проблемы отраслей химической технологии. –Материалы международной научно-практической конференции. –Бухара. 10-12 ноября 2015г. -292 -293 с.
89. Vlot A.C., Dempsey D.A., Klessig D.F. Salicylic acid, a Multifoceted Hormone to Combat Disease // *Annu Rev. Phytopathol* 2009. 47: 177-206
90. Rosenblum M., Santer J. O. , *Ibid.*, vol. 81, p. 5517, 1959.
91. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Губин С. П. и др., *ДАН СССР*, т. 139, р. 888, 1961.
92. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L., *J. Chem. Soc.*, p. 650, 1958.
93. Pat. 1361470 (France), 1964," *C. A.*, vol. 63, p. 13461, 1965.
94. Rinchart K. L., Motz J. K. L., Moon S., *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 79, p. 2749, 1957.
95. Паушкин Я. М., Бочаров Б. В., Смирнов А. П. и др., *Пласт.массы*, № 9, р. 3, 1964.
96. Губин С. П., Шепилов И. П., Несмеянов А. Н. , *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, р. 384, 1966.