

РЕАКЦИЯ м-ФЕРРОЦЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

М.М.Хожиматов, Ю.Т.Исаев, И.Р.Аскарров

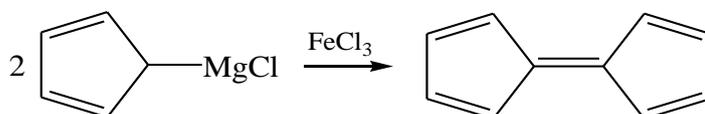
170100 Андижан, ул. Университетская, 129. Андижанский
государственный университет

В статье даются сведения о роли, значении ферроцена и его производных в настоящее время, а также о новых синтезированных соединениях, об их свойствах.

Ключевые слова: ферроцен, биостимулятор, циклопентадиен, антидетанатор, тиомочевина, м-ферроценилбензойной кислоты.

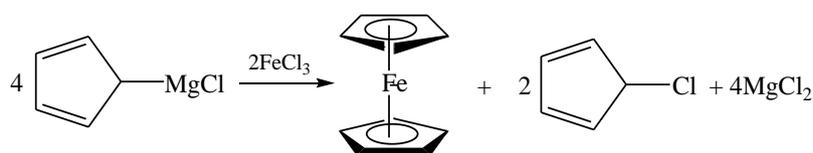
В настоящее время производные ферроцена эффективно применяются в различных сферах народного хозяйства. В частности, в качестве моющих средств, полимерных продуктов, инсектицидов, применяемых против вредителей сельхоз растений, фунгицидов, применяемых в борьбе против микробов и грибов, возбуждающих различные болезни у растений, антидетонаторов, добавляемых в топливо для устранения детонации в моторах, биостимуляторов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, а также в медицине в качестве лекарственных средств против простуды и при лечении анемии [1-2].

В 1951 году шотландские учёные Посон и Кили предприняли попытку синтеза фульвалена на основе циклопентадиенил в присутствии хлорид железа хлорида магния по следующей схеме [].



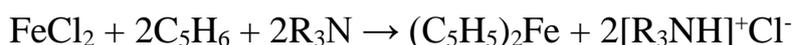
Но вместо ожидаемого вещества образовалось устойчивое вещество оранжевого цвета. При изучении состава полученного вещества выяснилось, что в нём присутствует атом железа и что его состав соответствует $Fe(Cp)_2$ (Cp-циклопентадиенил). Данный синтез в дальнейшем стал толчком для получения многих металл органических соединений [].

Реакция образование ферроцена происходит следующим образом.

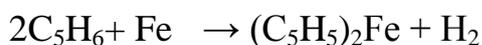


В последствии ферроцен был синтезирован и другими способами.

Например, FeCl_2 при участии третичных аминов вошло в реакцию с циклопентадиеном следующим образом [].



При пропускании парообразного циклопентадиена над нагретым до 300°C железом также образуется ферроцен [].



Эта новость стала толчком для открытия новых сэндвичеобразных соединений таких переменновалентных металлов, металлов, как кобальт, никель, осмий, рутений.

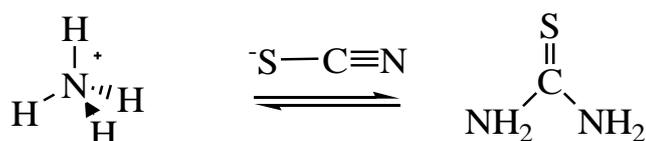
При анализе, строения молекулы ферроцена в твердом состоянии выяснилось, что звенья циклопентадиенила находятся по отношению друг к другу в повернутом состоянии (I), а в газообразном состоянии, напротив, - в параллельном (II). Барьерная энергия поворота составляет приблизительно 5 кЖ, что показывает относительно свободное вращение, воздействие решётчатых сил кристалла на конфигурацию молекул в кристаллическом состоянии [].



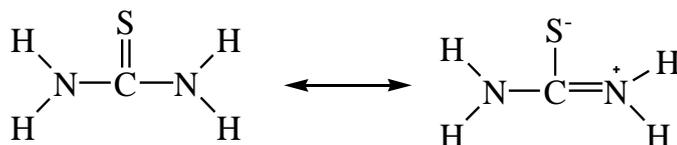
Особо следует отметить научные работы, проведённые сотрудниками института химии элементоорганических соединений (ИНЭОС) Академии наук бывшей СССР (нынешняя Академия наук Российской Федерации). Они провели синтез очень многих производных ферроцена, и было всесторонне

изучено строение полученных веществ. В результате была создана большая научная школа в составе Н.С.Кочетковой, Э.Г.Переваловой, В.А.Сергеева, В.Д.Вильчевской и др.

Тиомочевина - диамид тиокарбонатной кислоты, вещество бледно-жёлтого цвета с горьким вкусом (тиокарбамид). Тиомочевина используется в органическом синтезе, при получении лекарственных препаратов. Тиомочевину можно получить путём изомерации роданида аммония. Этот процесс проводится на основе реакции Вёллера [8].



Тиомочевина образует клатраты с углеводородами. Химические свойства тиомочевины можно показать через её тииамидных и тииоимидных структур.



Мы добились синтеза новых соединений на основе *m*-ферроценил-бензойной кислоты и тиомочевины, которые ранее не синтезировались.

Экспериментальная часть.

Температуру плавления определяли на приборе SMP10 (Германия), ИК спектры записывали на спектрометре PerkinElmer Spectrum (Версия 10.4.2), масс-спектры зарегистрированы жидкостном хромато-масспектрометре PerkinElmer AxION 2 TOF MS.

Реакция *m*-ферроценилбензойной кислоты с тиомочевинной.

В трёхгорлую круглодонную колбу, вместимостью 500 мл, оснащённую автосмесителем и капельной воронкой, поместили 0,76 г (0,01 моль) тиомочевины (растворённой в 50 мл воды), к нему добавили 25 г льда, 10 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу поместили в ледяную баню. Смесь сильно перемешивали при температуре -5°C. Посредством капельной воронки в

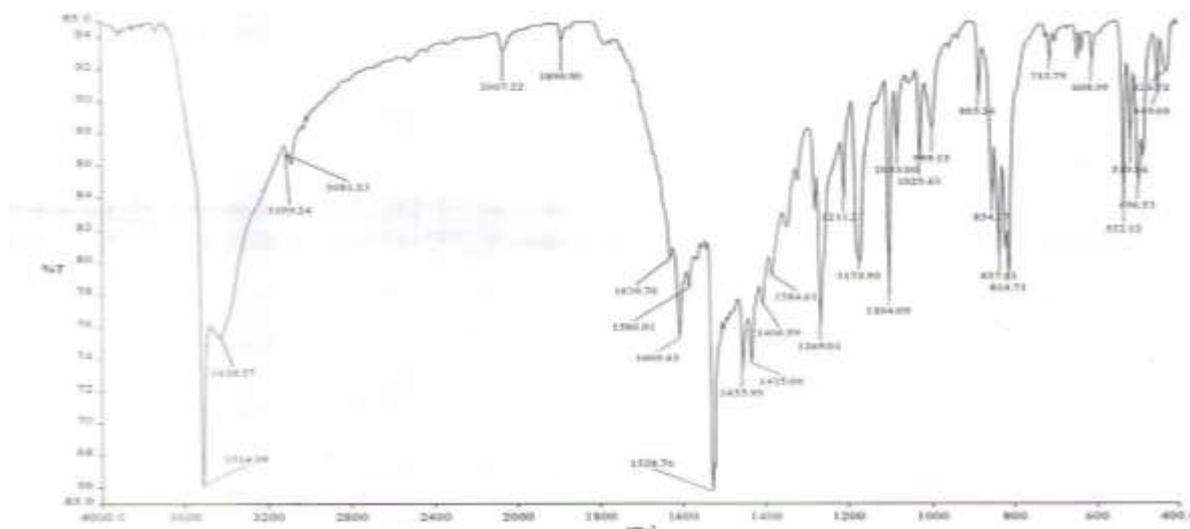
течение 20 минут в смесь по каплям добавили диазотирующего раствора (3,45 г натрия нитрита, растворённого в 50 мл воды). Затем ледяная баня была заменена водяной баней. В реакционную колбу добавили 3,306 г (0,01 моль) *m*-ферроценилбензойной кислоты, растворённой в 100 мл диэтилового эфира, затем реакционную смесь перемешивали при температуре 34-35 °С в течении 3,5 часов. После окончания реакции смесь в колбе была проведена в разделительную воронку. Водную часть отделили от эфирной посредством делительной воронки. Органическая часть была экстрагирована насыщенным раствором гидрокарбоната натрия порциями по 50 мл. Щелочные вытяжки и водную часть объединили и нейтрализовали 5% раствором соляной кислоты и была получена 1`-(3-карбокисфенил)-1-тиоамидферроцен бурого цвета. Выход 2,2 г (52% по *m*-ферроценилбензойной кислоте). Т.пл. = 102-103 °С.

В качестве побочных продуктов выделена 3 вещества:

Выход вещества II 0,2 % по *m*-ферроценилбензойной кислоте,

Выход вещества III 0,1 % по *m*-ферроценилбензойной кислоте,

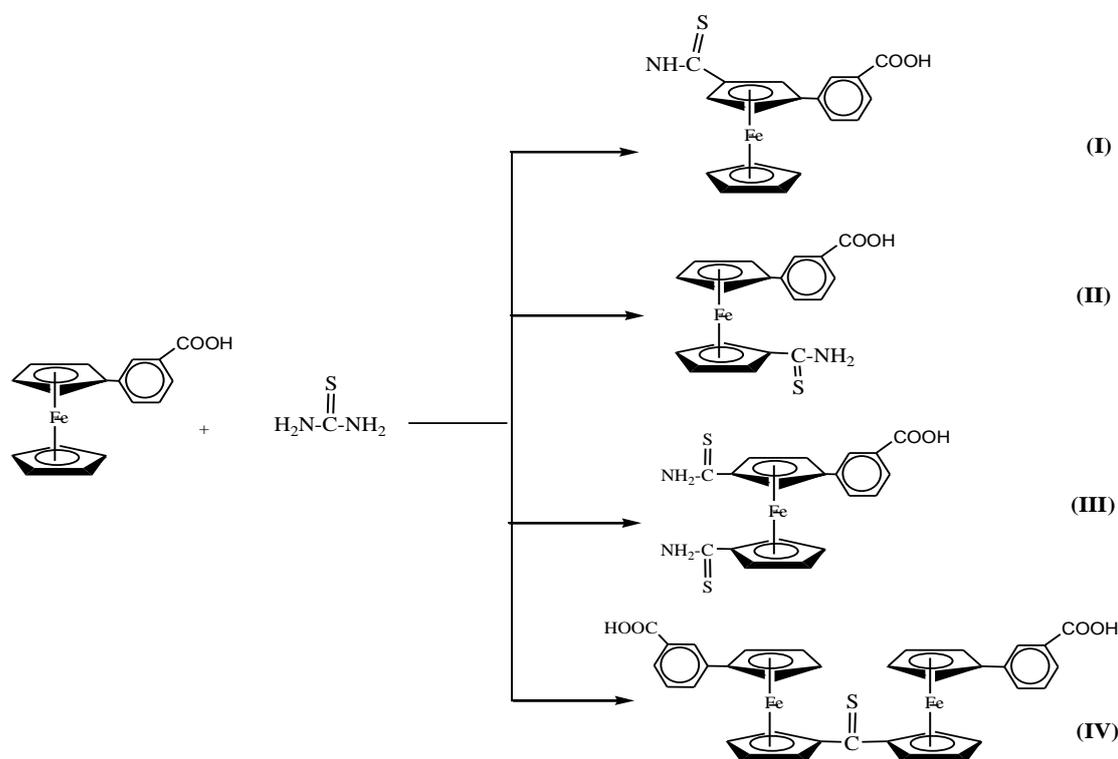
Выход вещества IV 0,1 % по *m*-ферроценилбензойной кислоте.



1-рисунок. 1`-(3-карбокисфенил)-1-дитиоамидферроцен ИК спектри.

Полученную смесь в результате реакции взаимодействия *m*-ферроценилбензойной кислоты с тиомочевинной выделили колоночной хроматографией. Выход синтезированного 1`-(3-карбокисфенил)-1-

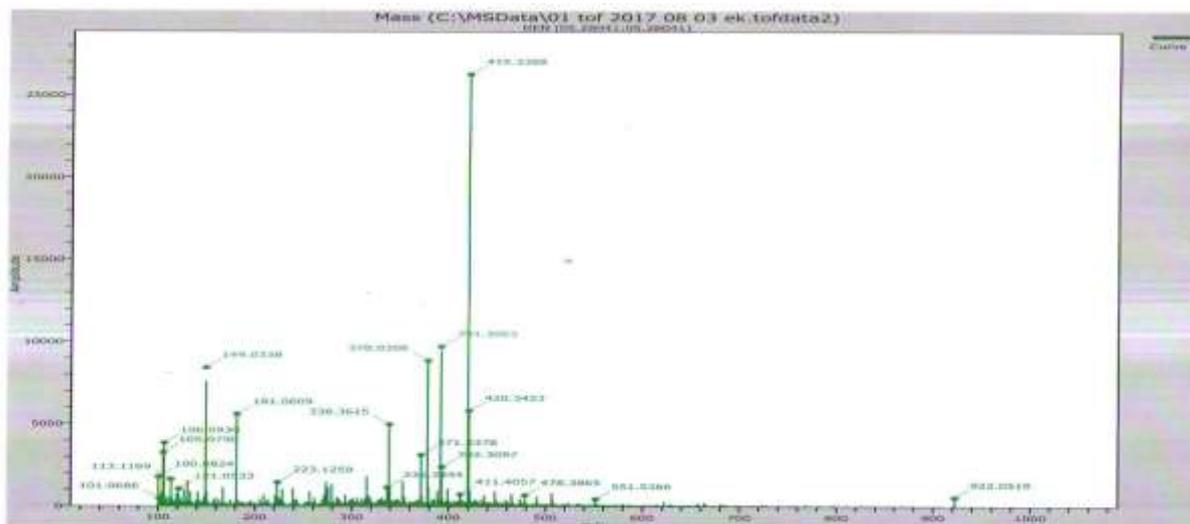
тиоамидферроцен (I) составил 95%. По результатам анализа результатов ИК-спектра производного, имеется сигнал поглощение света в $1000-1104\text{ см}^{-1}$, указывающий на присутствие замещенного циклопентадиенильного кольца в ферроценовом остатке. Линия поглощения при 1269 см^{-1} свидетельствует о наличии -C(S)-групп, при $814-1230\text{ см}^{-1}$ бензольная группа, а сигнал при 3428 см^{-1} подтверждает наличие -NH- группы. По данным ИК спектроскопического анализа и результатам квантохимических расчетов можно предположить, что реакция протекает по следующей схеме:



Результаты химического анализа реакции м-ферроценилбензой кислоты с тиомочевинной.

Модда №	Формуласи	C, %		H, %		N, %		T _{суюк.} , °C
		Топ.	Хис.	Топ.	Хис.	Топ.	Хис.	
I	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FeNSO}_2$	59,11	59,18	4,04	4,11	3,79	3,83	102-103
II	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FeNSO}_2$	59,11	59,18	4,04	4,11	3,79	3,83	145-146
III	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeN}_2\text{S}_2\text{O}_2$	53,70	53,77	3,69	3,77	6,4	6,6	131-132
IV	$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{SO}_4$	64,14	64,22	3,88	3,97			110-111

Строение 1`-(3-карбоксифенил)-1-дитиоамидферроцена анализировали и с помощью хроматомасс-спектрологии. Пик с m/z 419, 391 относится к депротонированным тиамидным группам.



2-рисунок.1`-(3-карбоксифенил)-1-дитиоамидферроцен хроматомасс спектри.

Литература.

1. Аскарлов И.Р. // Производные ферроцена. Фергана. 1999. С.
2. Аскарлов И.Р., Исаев Ю.Т., Махсумов А.Г., Қирғизов Ш.М. // Органик кимё. Т: Ғ. Гулом номидаги нашриёт-матбаа ижодий уйи. 2012.
3. Коллмен Дж. и др. // Металлорганическая химия переходных металлов. В 2-частях. Часть 1. М., Мир. 1989. С. 18.
4. Леменовский Д.А., Левицкий М.М. // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева). — 2000. — Т. XLIV, вып.6. — С. 63-86.
5. Нейланд О.Я. // Органическая химия. М.: ВШ. 1990. стр. 265-266.
6. Хьюи Дж. // Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия. 1987. стр. 427-428.
7. Леменовский Д.А. // Сендвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен. Соросовский образовательный журнал. №2, 1997. стр.64-69
8. Патент. Исаков Х., Усманов С., Тогатаев Т., Рахимов Х.Р., Ахмедов Р.Р. п-Акводиацето (№-оксиметилтиомочевина)-Ме-гидрат в качестве стимуляторов роста хлопчатника. №1831867 (ДСП) СССР от 13.10.92 г.