

УДК 547.874.14:546.171.8

СИНТЕЗ АЛКЕНОВ ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ

*А.М.МАГЕРРАМОВ, *Н.Г.ШИХАЛИЕВ, *С.Дж.ГЕЙДАРОВА,
*М.А.МАМЕДОВА, *Н.В.ГУРБАНОВА, **В.М.МУЗАЛЕВСКИЙ,
**А.В.ШАСТИН, **В.Г.НЕНАЙДЕНКО

*Бакинский Государственный Университет

**Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова
namiq155@yahoo.com

Исследована реакция каталитического олефинирования гидразона ферроцена карбальдегида различными полигалогеналкенами. Показано, что это реакция олефинирования ферроцена, позволяет разработать простой и доступный путь к получению галогензамещенных ферроценалкенов.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, полигалогеналканы, соли меди, ферроценкарбальдегид, ферроценилалкены.

Реакция каталитического олефинирования – реакция N-замещенных гидразонов альдегидов и кетонов с полигалогеналканами в присутствии каталитических количеств солей меди – позволяет получить разнообразные галогенсодержащие олефины и олефины с функциональными группами. Реакция имеет общий характер, в нее вступают гидразоны алифатических, ароматических и гетероароматических альдегидов и кетонов и широкий круг полигалогеналканов [1-21] (схема 1).

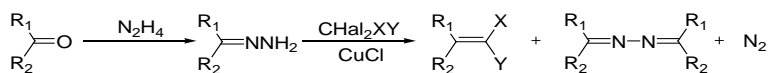


схема 1

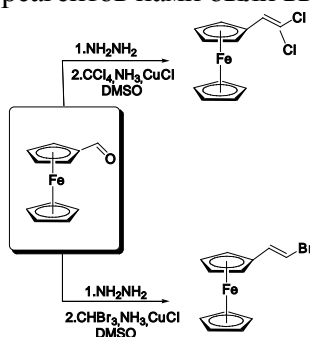
С целью дальнейшего изучения синтетического потенциала реакции каталитического олефинирования, мы исследовали олефинирование ферроценкарбальдегида, представителя класса металлоценов [22-24].

Ферроцен и его производные широко используются в качестве антидетонаторов моторных топлив более безопасных, чем тетраэтилсвинец. Благодаря легкости распада на наночастицы железа, ферроцен применяют

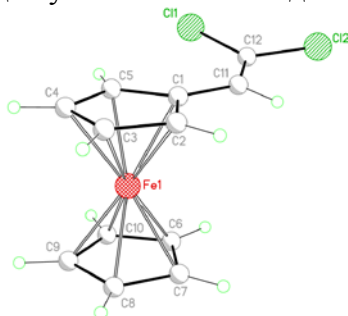
в производстве углеродных нанотрубок. Ферроцен является термостабилизатором полиэтилена и диеновых каучуков (например, бутадиеновых).

Ферроцен и его окисленная форма - ферроцений обладают низкой токсичностью и одновременно являются прекрасной цветовой и редокс-активной меткой, легко присоединяемой ко многим биологически важным молекулам, благодаря чему находят разнообразное применение в биохимических и гистологических исследованиях. Некоторые соли ферроцена проявляют антиканцерогенную активность, а ряд производных ферроцена, например, ферроцерон (ferrocenone) $C_5H_5Fe[C_5H_5COC_6H_4\text{-орто-COONa}]$ используются для лечения заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме [25-36].

Использование ферроценкарбальдегида в реакции каталитического олефинирования открывает путь к разным производным ферроценилалкенов. В качестве олефинирующих реагентов нами были выбраны $CHBr_3$ и CCl_4 .



Важным обстоятельством является доступность исходных соединений, удобство в проведении реакции и выделения продуктов. Структура 2,2-дихлорвинил ферроцен установлена методом РСА.



Таким образом, олефинирование ферроцена карбальдегида позволило разработать простой и доступный путь к получению галогензамещенных ферроценалкенов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре “ Bruker Avance 400” (рабочая частота 400 МГц) в $CDCl_3$. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ТСХ-анализ q проводили на пластинках « Merk 60 F_{254} », проявление производили в подкисленном растворе $KMnO_4$, в каме-

ре с парами йода и в случае ультрафиолетовой лампы. Препаративную хроматографию проводили на колонках с силикагелем (63-200 mesh "Merck")

2,2-дихлорвинил ферроцен

В круглодонную колбу на 150 мл поместили 0.55 мл (5.5 ммоль) гидразин-гидрата, 5 мл ДМСО и при перемешивании медленно (примерно 1 мин) прилили раствор 1.07 г (5 ммоль) ферроценкарбальдегида в 15 мл ДМСО. Продолжали реакцию 3 часа, после чего прилили 2 мл водного раствора аммиака, далее охладили реакционную смесь на бане с холодной водой, добавили 10 мг CuCl, перемешивали 2-3 мин, после чего прилили 1.5 мл CCl₄. Оставили реакционную смесь на ночь перемешиваться, добавили 10 мл CH₂Cl₂, перелили смесь в 100 мл воды. Отделили органическую фазу, водную фазу три раза экстрагировали CH₂Cl₂ (10 мл), объединённый экстракт промыли водой (100 мл), сушили над Na₂SO₄, упаривали растворители на роторном испарителе, остаток очистили на колонке с силикагелем, используя смесь гексан-дихлорметан (1:1)

ЯМР¹H (CDCl₃; δ, м.д.) 4.18 (с., 5H, C₅H₅), 4.29 (т., 2H, C₅H₅), 4.58 (т., 2H, C₅H₅), 6.53 (с., 1H=CH) ЯМР¹³C (CDCl₃; δ, м.д.) 69.06 (2CH, C₅H₅), 69.24 (5CH, C₅H₅), 69.25 (2H, C₅H₅), 77.71 (C, C₅H₅), 116.12 (1C=C Cl₂), 127.23 (1CH=CH)

2-бромвинил ферроцен

В круглодонную колбу на 100 мл поместили 2.75 мл (25 ммоль) гидразин-гидрата, 5 мл ДМСО и при перемешивании медленно (примерно 1 мин) прилили раствор 1.07 г (5 ммоль) ферроценкарбальдегида в 15 мл ДМСО. Продолжали реакцию 3 часа, после чего прилили 2 мл водного раствора аммиака, далее охладили реакционную смесь на бане с холодной водой, добавили 10 мг CuCl, перемешивали 2-3 мин, после чего прилили 2.2 мл HBr. Оставили реакционную смесь на ночь перемешиваться, добавили 10 мл CH₂Cl₂, перелили смесь в 100 мл воды. Отделили органическую фазу, водную фазу три раза экстрагировали CH₂Cl₂ (10 мл), объединённый экстракт промыли водой (100 мл), сушили над Na₂SO₄, упаривали растворители на роторном испарителе, остаток очистили на колонке с силикагелем, используя смесь гексан-дихлорметан (1:1).

ЯМР¹H (CDCl₃; δ, м.д.) 4.17 (с., 5H, C₅H₅), 4.18 (д., 5H₁, C₅H₄), 6.19 (д, J=7.78 Hz, 1H=CH), 6.28 (д., J=13.92 Hz, 1H, =CH) ЯМР¹³C (CDCl₃; δ, м.д.) 69.26 (2CH, C₅H₅) 69.36 (2CH, C₅H₅), 69.72 (2CH, C₅H₄), 77.5 (C, C₅H₄), 101.09 (CH=CH), 131.05 (CH=CH)

ЛИТЕРАТУРА

1. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №11, с. 2210-2211 [Russ. Chem. Bull., 1999, 48, №11, p. 2184-2185 (Engl. Transl.)].
2. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // Tetrahedron, 2000, 56, №35, p. 6557-6563.
3. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Коротченко В.Н., Баленкова Е.С. // Изв. АН. Сер. хим., 2001, №6, с. 1003-1006 [Russ.Chem. Bull., Int. Ed., 2001, 50, №6, p. 1047-1050].

4. Коротченко В.Н., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. // ЖорХ. 2003, 39, №4, с. 562-567 [Russ. J. Org. Chem. 2003, №4, 39, p. 527-531 (Engl. Transl.)].
5. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2002, №7, p. 883-887.
6. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // Synthesis, 2001, №14, p. 2081-2084.
7. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // Org. Biomol. Chem., 2003, 1, №11, p. 1906-1908.
8. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Варсеев Г.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. // ЖорХ. 2003. 39, №3, с. 433-436 [Russ. J. Org. Chem. 2003. 39, №3, p. 403-407 (Engl. Transl.)].
9. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // Tetrahedron, 2001, 57, №35, p. 7519-7527.
10. Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Korotchenko V.N., Varseev G.N., Balenkova E.S. // Eur. J. Org. Chem., 2003, №2, p. 302-308.
11. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. // J. Fluorine Chem., 2003, 124, p. 115-118.
12. Nenajdenko V.G., Lenkova O.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. // Synthesis, 2004, №4, p. 573-576.
13. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Голубинский И.В., Ленкова О.Н., Баленкова Е.С. // Изв. АН. Сер. хим., 2004, №1, с. 218-222 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, №1, p. 228-232].
14. Ненайденко В.Г., Коротченко В.Н., Шастин А.В., Тюрин Д.А., Баленкова Е.С. // Изв. АН. Сер. хим., 2003, №8, с. 1740-1745 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2003, 52, №8, p. 1835-1840].
15. Ненайденко В.Г., Коротченко В.Н., Шастин А.В., Баленкова Е.С. // Изв. АН. Сер. хим., 2004, №5, с. 991-1021 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, №5, p. 1034-1064].
16. Nenajdenko V.G., Reznichenko A.L., Lenkova O.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. // Synthesis. 2005, №4, p. 605-609.
17. Shastin A.V., Muzalevsky V.M., Balenkova E.S., Nenajdenko V.G. // Mendeleev Comm. 2006, №3, p. 179-180.
18. Hinman R. L. // J. Org. Chem. 1960, 25, p. 1775.
19. Щепин В.В., Русских Н.Ю., Десятков Д.А. // ЖорХ. 1993. 29, №11, с. 2316-2317.
20. Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Ненайденко В.Г. // Изв. АН. Сер. хим., 2011, №11, с. 2298-2301.
21. Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Ненайденко В.Г., Гурбанова Н.В. // ВЕСТ.Моск.Ун-та. сер-2. Химия. 2011, т.52, №6, с.456-460.
22. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951, v. 168, p. 1039.
23. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
24. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972, с. 456.
25. Kealy T.J., Pauson P.L. (1951). "A New Type of Organo-Iron Compound". Nature 168 (4285): 1039. doi:10.1038/1681039b0.
26. Wilkinson G., Pauson P.L., Cotton F.A. (1954). J. Am. Chem. Soc. 76 (7): 1970. doi:10.1021/ja01636a080.
27. Wilkinson G., Cotton F.A. (1959). "Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds". Progress in Inorganic Chemistry. Progress in Inorganic Chemistry 1: 1. doi:10.1002/978-0-470-16602-4.ch1. ISBN 978-0-470-16602-4.
28. Geoffrey Wilkinson (1963), "Ferrocene", Org. Synth.; Coll. v. 4: 473
29. Jolly W.L. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall: New Jersey, 1970.
30. Алкилирование ферроцена (совместно с Н.С.Кочетковой, С.В.Виттом, В.Б.Бондарев

- вым и Е.И.Ковшовым).
31. Синтез 1,2-дизамещенных ферроценов (совместно с Э.Г.Переваловой, Л.И.Леонтьевой и Ю.А.Устынюком).
 32. Оксиферроцены и их производные (совместно с В.А.Сазоновой, В.Н.Дроздом и Л.А.Никоновой).
 33. О реакциях галогенпроизводных этил- и ацетилферроцена (совместно с В.А.Сазоновой и В.Н.Дроздом).
 34. Синтез производных ферроцена с помощью иодметилата N, N-диметиламино-метилферроцена (совместно с Э.Г.Переваловой, Л.С.Шиловцевой и Ю.А.Устынюком).
 35. Синтез простых эфиров ферроценилкарбинола (совместно с Э.Г.Переваловой, Ю.А.Устынюком и Л.С.Шиловцевой).
 36. Пространственные эффекты в реакциях алкилирования четвертичными аммониевыми солями (совместно с Э.Г.Переваловой, Ю.А.Устынюком и Л.А.Устынюком).

KATALİTİK OLEFİNLƏŞMƏ REAKSİYALARI ƏSASINDA FERROSEN SIRASI ALKENLƏRİN SİNTEZİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, N.Q.ŞİXƏLİYEV, S.C.HEYDƏROVA, M.A.MƏMMƏDOVA, N.V.QURBANOVA, V.M.MUZALEVSKIY, A.V.ŞASTİN, V.Q.NENAYDENKO

XÜLASƏ

Ferrosen karbalhidin hidrazonunun müxtəlif polihalogenalkanlarla katalitik olefinləşmə reaksiyası tətqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ferrosen karbalhidin olefinləşmə reaksiyası müxtəlif halogenəvzli ferrosenalkenlərin alınması üçün sadə və əlverişli üsuldür.

Açar sözlər: katalitik olefinləşmə reaksiyası, polihalogenalkanlar, mis duzu, ferrosenkarbalhid, ferrosenalkenlər.

SYNTHESIS OF FERROCENE SERIES OF ALKENES BY THE REACTION OF CATALYTIC OLEFINATION

A.M.MAHARRAMOV, N.G.SHIKHALIYEV, S.J.HEYDAROVA, M.A.MAMMADOVA, N.V.GURBANOVA, V.M.MUZALEVSKIY, A.V.SHASTIN, V.G.NENAYDENKO

SUMMARY

The reaction of catalytic olefination of ferrocenecarbaldehyde with polyhaloalkane has been studied. It was determined that the reaction of catalytic olefination of ferrocenecarbaldehyde is a simple and suitable method for obtaining various halogenesubstituted ferrocenealkenes.

Key words: catalytic olefination reaction, polyhaloalkanes, copper salt, ferrocenecarbaldehyde, ferrocenealkenes.

Поступила в редакцию: 02.03.2012 г.

Подписано к печати: 31.05.2012 г.