

УДК 547.313.548.3

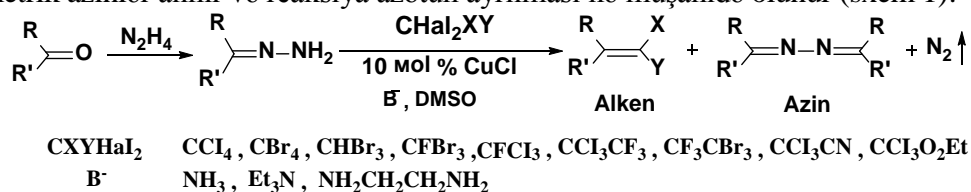
**KATALİTİK OLEFİNLƏŞMƏ REAKSİYASI ƏSASINDA FERROSEN
SIRASI ALKENLƏRİN SİNTEZİ VƏ REAKSİYANIN
STEREOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ****N.Q.ŞIXƏLİYEV**
Bakı Dövlət Universiteti
namiqst@gmail.com

Asetilferrosen əsasında sintez edilmiş hidrazonun müxtəlif polihalogenalkanlarla katalitik olefinləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Bu üsulla ferrosen sırası alkenlərin halogen və funksional əvəzli törəmələrinin sintezinə nail olunmuşdur. Reaksiyanın stereokimyəvi xüsusiyyətləri NMR metodunun köməyi ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ikiqat rabitə yaranan zaman böyük həcmli əvəzedici və ferrosen fraqmenti bir-birinə nəzərən əks vəziyyətdə yerləşirlər.

Açar sözlər: Katalitik olefinləşmə reaksiyası, mis duzları, polihalogen alkanlar, asetilferrosen

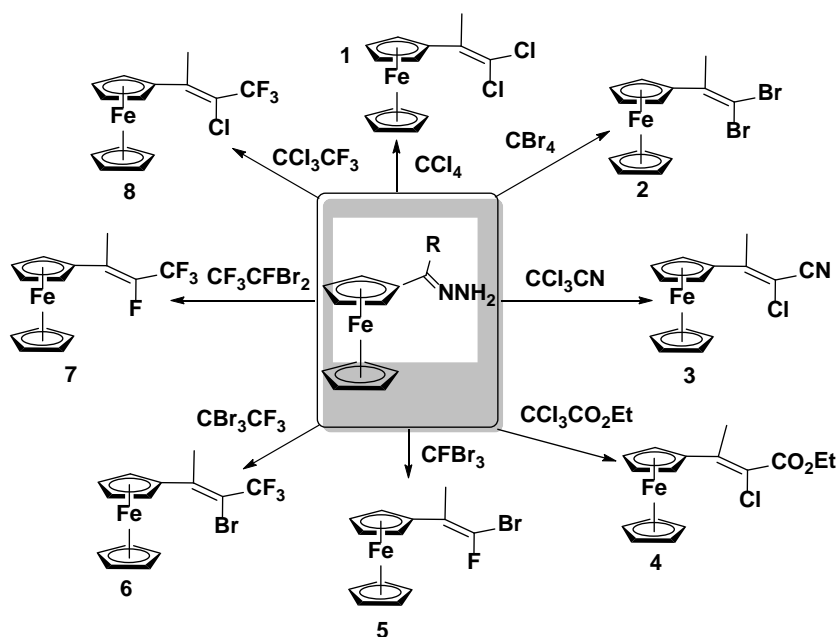
Əvvəlki tədqiqatlarda ferrosenkabaldehidin və asetilferrosenin katalitik olefinləşmə reaksiyaları əsasında müvafiq alkenlərin sintezi, reaksiya məhsullarından (3-Brom-4,4,4-trifülörbut-2-en-2-il)ferrosenin molekulyar quruluşu rentgen quruluş analiz metodu ilə öyrənilmişdir [1-3]. Bu işləri davam etdirərək asetilferrosenin digər polihalogenalkanla olefinləşmə reaksiyaları aparılmışdır. Məqsəd asetilferrosen hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyası zamanı əmələgələn E-Z izomerlərin bir-birinə olan nisbətini, reaksiyanın stereokimyəvi əsaslarını NMR metodu ilə üzə çıxartmaq, eləcə də ferrosen sırası alkenlərin flüorlu və funksional əvəzli törəmələrinin effektiv sintez üsulunu hazırlamaqdır. Belə ki, ferrosenin metalüzvi birləşmələrə nəzərən olduqca yüksək termiki sabilliyə, aşağı toksiki xassəyə malik olması, eləcə də üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olması və çoxsaylı kimyəvi çevrilmələri onun geniş tətbiqinə şərait yaradır. Hazırda ferrosenin mürəkkəb quruluşlu törəmələri son illərdə tibdə dərman ləvazimatları kimi geniş tətbiq olunmağa başlanmışdır. Ferrosenin azotlu törəmələri keçid metallarının ayrılmasında liqand kimi praktiki əhəmiyyətə malikdirlər. Ferrosenil birləşmələri göbələk əleyhinə və anti bakterial aktivliyə malikdirlər və son illərdə ədəbiyyatda antiparazit və antibakterial

təsirə malik yeni ferrosenil törəmələrinin sintezi və onların vərəmə qarşı aktivliyi haqqında məlumat verilmişdir [4-17]. Bu baxımdan yeni ferrosenil törəmələrinin sintezi və bioloji aktivliyinin tədqiqi öz aktuallığını son illər artırmaqdadır. Asetilferrosenil hidrazonu son illərdə metalüzvi birləşmələrin əsasən də ferrosen əsaslı komplekslərin sintezində ilkin substrat kimi geniş istifadə olunmaqdadır. Bu reaksiyalar hidrazonun müxtəlif karbonilli birləşmələrlə kondensləşmə məhsulları olan qeyri-simmetrik azinlərin bidentant liqand qismində metallarla komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır [18-22]. Məhz bunları nəzərə alsaq tərkibində müxtəlif funksional qruplar saxlayan yeni ferrosen sırası alkenlərin katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında sintezi, bu birləşmələrin sonrakı çevrilmələri əsasında fizoloji aktiv birləşmələrin, yeni liqandların, heterotsikllərin və digər maraqlı birləşmələrin alınması olduqca aktual bir məsələdir. Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəlki tədqiqatlarımızda katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında tereftal və metaftal aldehidləri əsasında sintez edilmiş 1,4;1,3-bis-(2-xlor-2-sianovinil)benzolların müxtəlif binukleofillərlə reaksiyalarından uyğun bis heterotsiklik birləşmələrin, 1,4;1,3-bis-(2,2-dibromvinil)benzolların birli və ikili aminlərlə reaksiyalarından isə uyğun bis amidlərin yüksək çıxımla sintezinə çox asanlıqla nail olunmuşdur [23-29]. Katalitik olefinləşmə reaksiyası aldehid və ketonların N-əvəz olunmamış hidrazonlarının əsası mühitdə katalitik miqdarda mis duzları iştirakında polihalogenalkanlarla reaksiyasından uyğun olefinlərin sintezinə imkan verir. Reaksiya ümumi xarakterə malikdir, belə ki, bu reaksiyaya alifatik, aromatik və heteroaromatik aldehid və ketonların hidrazonları və müxtəlif polihalogenalkanlar daxil olur. Reaksiya zamanı əlavə məhsul olaraq yalnız simmetrik azinlər alınır və reaksiya azotun ayrılması ilə müşahidə olunur (sxem 1).



Sxem 1. Katalitik olefinləşmə reaksiyasının ümumi sxemi.

Təqdim olunan bu işdə asetilferrosen hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında ferrosen sırası olefinlərin sintezi və reaksiyanın stereokimyəvi əsasları öyrənilmişdir. Olefinləşdirici reagentlər qismində müxtəlif polihalogen metanlar - $\text{CBrCl}_3, \text{CBr}_4, \text{CFBr}_3$; polihalogenetanlar - $\text{CF}_3\text{CBr}_3, \text{CF}_3\text{CCl}_3, \text{CF}_3\text{CFBr}_2$, eləcə də funksionaləvəzli alkenlərin alınmasına imkan yaradan etiltriqlorasetat və triqlorasetonitril seçilmişdir (sxem 2).



Sxem 1. Asetilferrosen hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyaları.

Aparılmış reaksiyalardan məlum olmuşdur ki, asetilferrosen hidrazonun katalitik olefinləşmə reaksiyaları zamanı əsas məhsul aşağı və yüksək çıxımla alınır (cədvəl 1). Əsas məhsulun çıxımı istifadə olunmuş polihalogenalkanların reaksiya qabiliyyətindən asılıdır. Daha öncə də aparılan tədqiqatlarda qlobal elektrofilləşmə indeksini istifadə edərək müxtəlif polihalogenlərin reaksiya qabiliyyəti qiymətləndirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin reagentdə F atomu onun aktivliyini azaldır, məsələn, daha zəif reaksiya qabiliyyəti olan freonların hidrazonlarla reaksiyası zamanı çıxımın azalması müşahidə olunur [30-35]. Lakin buna baxmayaraq ilkin birləşmələrin asanlıqla əldə olunması, reaksiyanın aparılma sadəliyi və ferrosen sırası funksionaləvəzli alkenlərin asanlıqla alınması katalitik olefinləşmə reaksiyasının mühüm üstünlüklərindəndir.

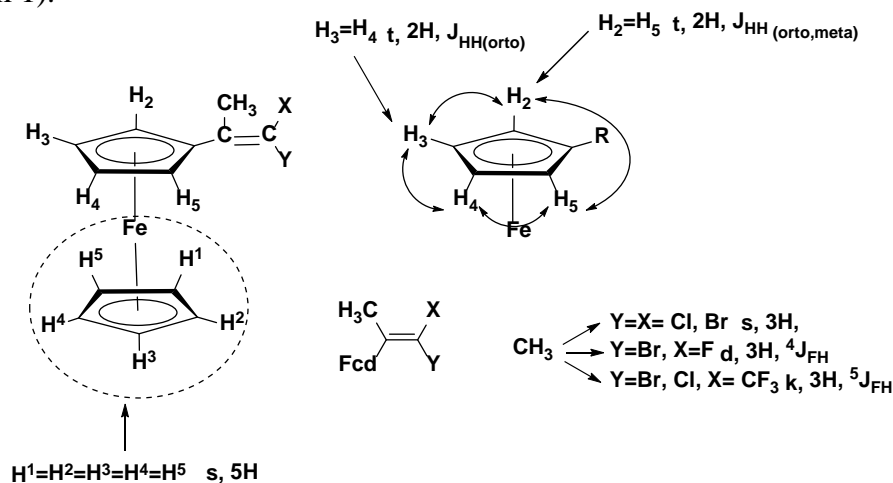
Cədvəl 1

Ferrosen sırası alkenlərin sintezi

No.	Reagent	X	Y	%	İzomerlər
1	CBrCl_3	Cl	Cl	62	-
2	CBr_4	Br	Br	58	-
3	CCl_3CCN	Cl	CN	35	57:43 E:Z
4	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$	Cl	CO_2Et	53	72:28 Z:E
5	CFBr_3	F	Br	48	61:39 E:Z
6	CF_3CBr_3	Br	CF_3	63	52:48 E:Z
7	CF_3CFBr_2	F	CF_3	61	84:14 Z:E
8	CF_3CCl_3	Cl	CF_3	24	85:15 Z:E

Sxemdən görüldüyü kimi 1 və 2 birləşmələri istisna olmaqla digər alkenlərdə 3-8 E/Z izomerlərinin qarışığının alınması mümkündür. Qeyd etmək lazımdır ki, daha öncə aparılmış tədqiqatlarda göstərmişdik ki, katalitik

olefinləşmə reaksiyası yüksək stereoselektivliyə malikdir və daha az fəza çətinlikli alkenlərin alınmasına gətirib çıxarır. Məsələn, tereftal aldehidinin olefinləşməsi zamanı aril fraqmentin və daha sterik həcmli əvəzləyicinin hər iki ikiqat rəbitədə bir-birinə nəzərən trans- vəziyyətdə yerləşən izomerin üstünlük təşkil etməsini göstərmək olar [23-25]. Minor izomerin miqdarı adətən 5-10% keçmir. Asetilferrosen hidrazonunun olefinləşdirilməsi zamanı da konfigurasiyanın müəyyənləşdirilməsi və E/Z izomerlərin nisbətini təyin olunması ^1H , ^{13}C və ^{19}F NMR spektr analizi ilə müəyyən edilmişdir. İlk öncə sintez olunan birləşmələrdə nəzəri olaraq mümkün ola biləcək siqnalları nəzərdən keçirək (şəkil 1).

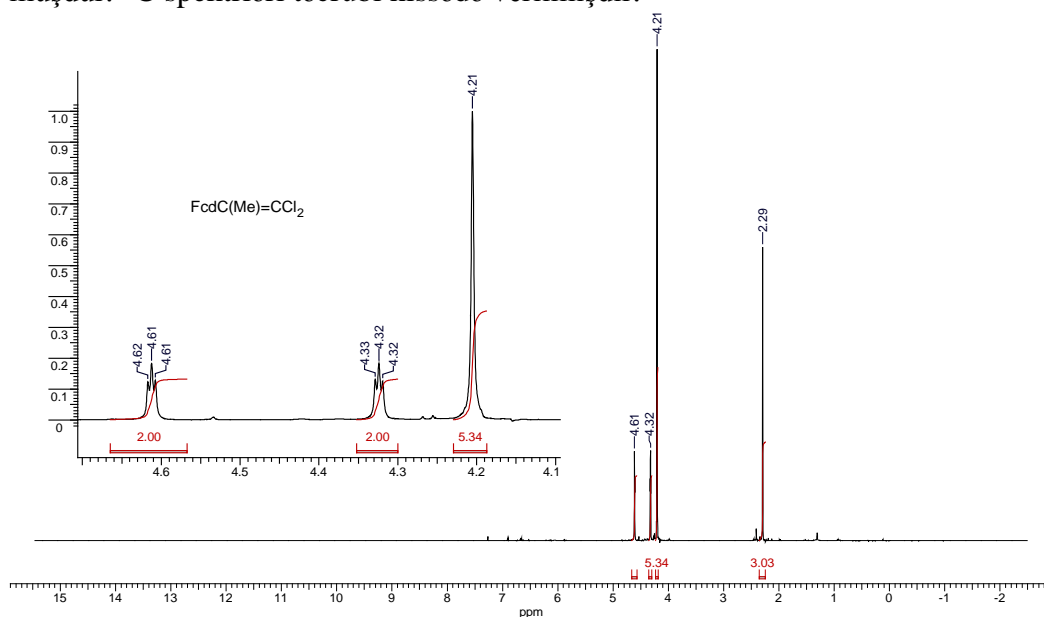


Şəkil 1. Monoəvəzli ferrosen sırası alkenlərdə protonların təbiəti.

Səkindən görüldüyü kimi əvəzlənməmiş pentadienil həlqəsinin protonları (^1H - ^5H) ekvivalent olub bir sinqlet, monoəvəzedicilən həlqədə $\text{H}_2=\text{H}_5$ protonları bir triplet, $\text{H}_3=\text{H}_4$ protonları da bir triplet, metil qrupunun CH_3 siqnalları isə əvəzedicilərin təbiətindən asılı olaraq sinqlet, dublet və ya kvadruplet şəkilində olmalıdır. Bu nəzəri siqnalları əsas götürərək sintez edilmiş alkenlərdən bəzilərinin ^1H , ^{13}C və ^{19}F spektrlərini və onlar əsasında reaksiyaların stereoselektivliyini nəzərdən keçirək.

(1,1-dixlorprop-1-en-2-il)ferrosenin (1) ^1H NMR spektrindən (şəkil 2) görüldüyü kimi 4.21 m.h.-də əvəzlənməmiş tsiklopentadien halqasının 5 protonuna uyğun sinqlet, 4.32 və 4.61 m.h.-də monoəvəzlənmiş tsiklopentadien halqasının 4 protonuna uyğun triplet siqnalların olması əvvəlcədən nəzəri olaraq müəyyən edilmiş mümkün olan siqnalların təbiəti ilə üst-üstə düşür (şəkil 1). Metil qrupunun 3 protonuna uyğun sinqletin 2.29 m.h.-də müşahidə olunması onun ikiqat rəbitəni yaradan karbon atomu ilə birləşməsini, başqa sözlə zəif sahəyə doğru sürüşməsini göstərir. Bu isə olefinləşmə reaksiyasının getdiyini söyləməyə əsas verir. Bu siqnallar eyni ilə (1,1-dibromprop-1-en-2-il)ferrosenin (2) ^1H NMR spektrində də müşahidə edilmişdir (bax təcrübə

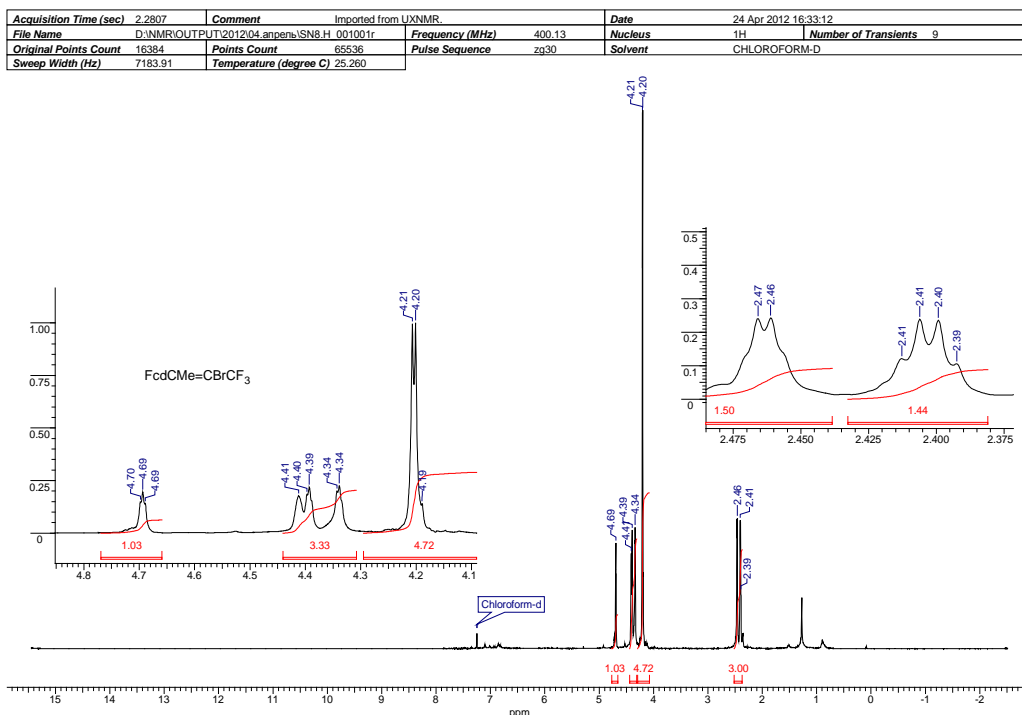
hissəyə). Qeyd edək ki, bu spektrlərdən digər sintez edilmiş birləşmələrin, əsasən də E/Z izomerliyi müşahidə olunan alkenlərin (3-8) spektrlərinin öyrənilməsində bir istinad kimi istifadə olunmuşdur. Beləliklə, sintez edilmiş alkenlərin (1 və 2) quruluşlarının ^1H NMR spektrləri əsasında asetilferrosen hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyasına uğraması təsdiq edilmişdir. ^1H spektri ilə yanaşı ^{13}C NMR spektrləri də uyğun alkenlərin alınmasını göstərir. Belə ki, 1 və 2 birləşmələrinə məxsus olan yeddi ekvivalent olmayan karbon atomlarının müvafiq siqnalları ^{13}C spektrində aydın şəkildə müşahidə olunmuşdur. ^{13}C spektrləri təcrübi hissədə verilmişdir.



Şək. 2. (1,1-dixlorprop-1-en-2-il)ferrosenin ^1H spektri

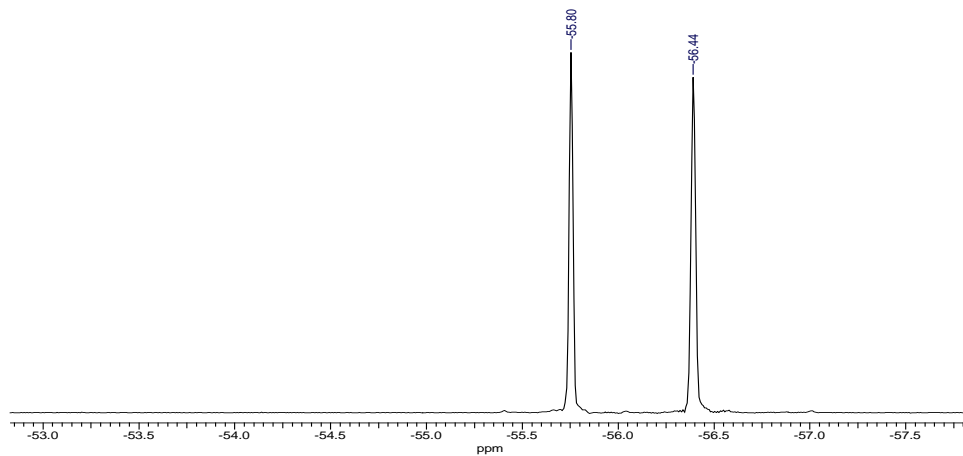
İndi isə E/Z izomerlər qarışığının alınması ilə müşahidə edilən, eləcə də ikiqat rabitədə CF_3 qrupu saxlayan birləşmələrin (6 və 8) ^1H , ^{13}C və ^{19}F NMR spektrlərini nəzərdən keçirək. (3-Brom-4,4,4-trifülörbut-2-en-2-il) ferrosenin (6) ^1H spektrindən (şəkil 3) görüldüyü kimi reaksiya məhsulu E və Z izomerlərin qarışığından ibarətdir. Qeyd edək ki, CF_3 qrupu metil CH_3 qrupunun protonlarını kvadrallupetə parçalamışdır. E və Z izomerlərin ^1H NMR spektrləri uyğun olaraq 2.41 və 2.47 (k, 3H, CH_3), 4.2 və 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.39 və 4.34 (t, 2H, C_5H_4), 4.7 və 4.41 (t, 2H, C_5H_4) şəkilində müşahidə olunmuşdur. Spekrdə E və Z izomerlərin intensivliklərinin uyğun olaraq E:Z = 52:48 olduğu müəyyən edilmişdir. Lakin əvvəlki tədqiqatlarda tərəfimizdən bu maddənin RQA zamanı müəyyən edilmişdir ki, 6 maddəsinin E və Z izomerləri uyğun olaraq 9:1 nisbətində birgə kristallaşırlar. Lakin, 6 birləşməsinin ^1H , eləcə də ^{13}C və ^{19}F spektrlərindən görüldüyü kimi E və Z izomerlərin nisbəti, demək olar ki, bərabərdir (52:48). Bu məhluldan əsasən böyük həcmli əvəzedicinin və

ferrosen fraqmentinin bir-birinə görə əks vəziyyətdə olan izomerin daha yaxşı kristallaşaraq ayrılmasını söyləməyə imkan verir. Başqa sözlə monokristalın formalaşması zamanı əsasən E izomer iştirak etmişdir. ^1H , ^{13}C və ^{19}F NMR spektrləri isə məhlul sistemlərindən əldə edildiyindən, nəticələr E və Z izomerlərinin real mövcud olan miqdarını 52:48 nisbətində olduğunu göstərmişdir.



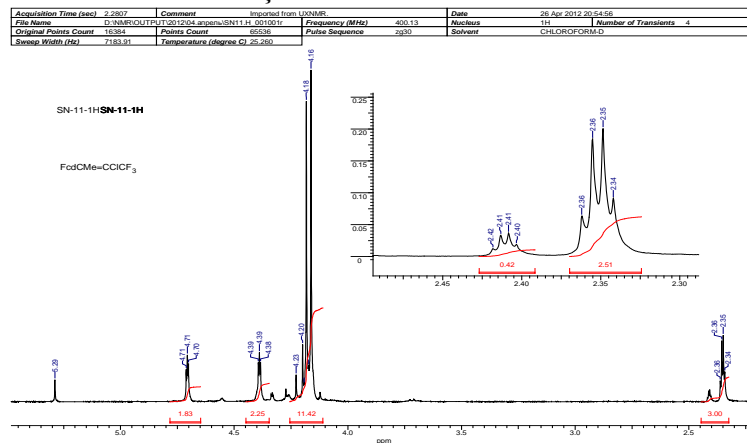
Şəkl. 3 . (3-Brom-4,4,4-triflorbut-2-en-2-il) ferrosenin ^1H spektri.

(3-Brom-4,4,4-triflorbut-2-en-2-il) ferrosenin ^{19}F spektrinə nəzər salsaq E və Z izomerlərin qarışıqdakı nisbətərini təxminən bir-birinə bərabər olduğunu görürük. E izomer 55.80; Z izomer isə 56.44 m.h-də müşahidə olunmuşdur. Bu isə monokristaldan fərqli olaraq məhlulda izomerlərin miqdarının E/Z = 9:1 deyil təqribən E/Z=1:1 olmasını söyləməyə əsas verir.



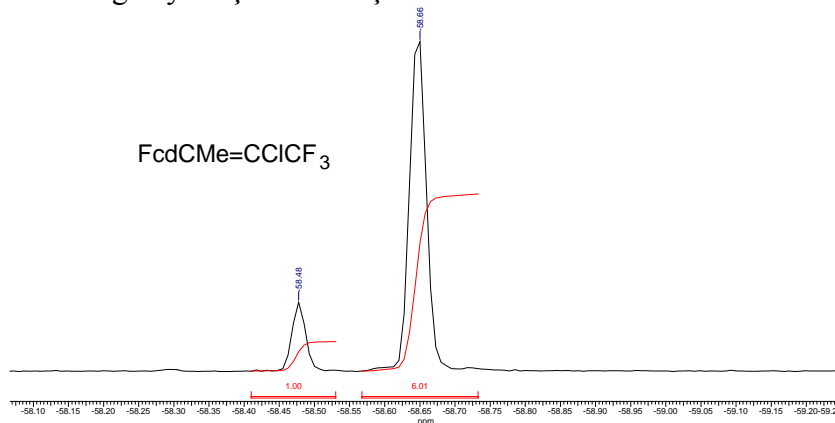
Şək. 4. (3-Brom-4,4,4-trifülörbut-2-en-2-il) ferrosenin ^{19}F spektri

İndi isə (3-Xlor-4,4,4-trifülörbut-2-en-2-il)ferrosenin ^1H NMR spektrinə baxaq. Bu maddənin həm ^1H , həm də ^{19}F spektrinə fikir versək E və Z izomerin 85:15% nisbətində əmələ gəlməsini müşahidə etmiş olarıq. Brom olan izomerlə (6) müqayisədə xlor olan izomerin göstərilən nisbətdə alınmasını həmin atomların atom radiuslarına əsasən izah etmək olar. Belə ki, brom olan izomerdə Br ilə CF_3 qrupunun ikiqat rabitənin hansı tərəfində yerləşməsinin o qədər də əhəmiyyəti olmamış və 52:48 nisbətində E və Z izomerlərin qarışığı alınmışdır. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, (8) birləşməsində E deyil Z-izomer (85%) üstünlük təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir. Belə ki, triflüormetil CF_3 qrupunun həcmi Cl atomunun həcmindən böyük olduğundan ikiqat rabitə yaranan zaman ferrosen fraqmenti ilə CF_3 qrupu bir-birinə nəzərən trans vəziyyətdə yerləşmiş və nəticədə reaksiya stereoselektiv gedərək əsasən Z-izomerin alınması ilə nəticələnmişdir.



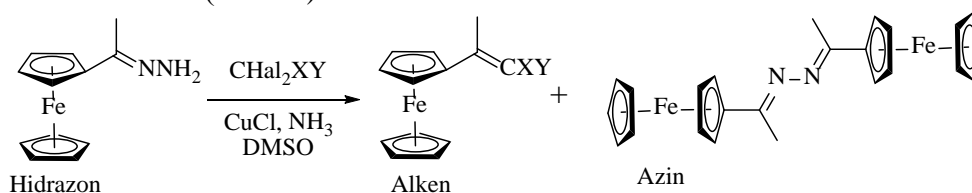
Şək. 6. (3-Xlor-4,4,4-trifülörbut-2-en-2-il) ferrosenin ^1H spektri.

(3-Xlor-4,4,4-triflorbut-2-en-2-il) ferrosenin ^{19}F spektrində (şəkil 7) E və Z izomerlərin nisbətləri haqqında yuxarıda söylənən fikirlər daha aydın şəkildə görsənir. İzomerlərin (E-58.48):(Z-58.66) miqdarının uyğun olaraq 1:6 nisbətində olduğu aydın şəkildə müşahidə edilir.



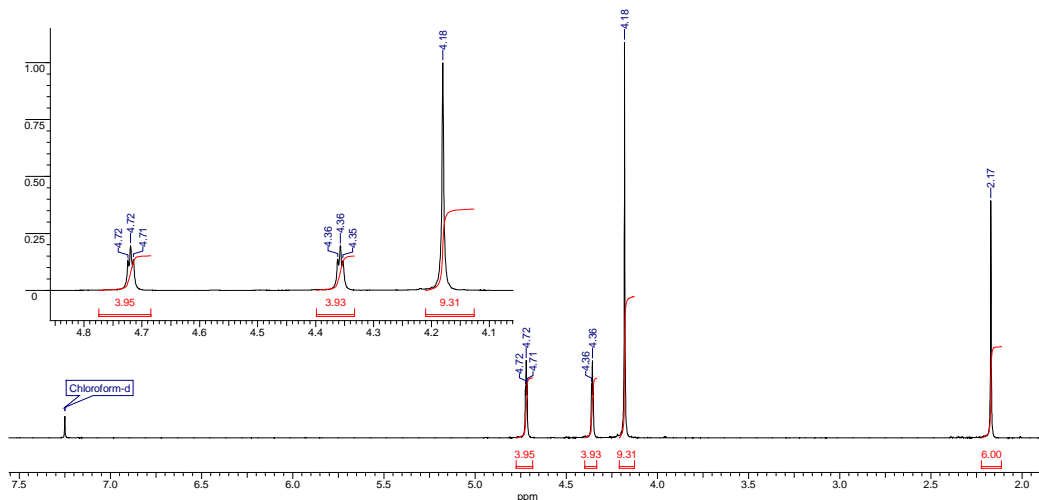
Şək. 7. (3-Xlor-4,4,4-triflorbut-2-en-2-il) ferrosenin ^{19}F spektri.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalitik olefinləşmə reaksiyasının üstün cəhətlərindən biri də alkenlərlə yanaşı əlavə reaksiya məhsulu olan simmetrik azinlərin alınmasıdır (sxem 3).



Sxem 3.

Asetilferrosen hidrazonunun olefinləşdirilməsi reaksiyaları zamanı alınan simmetrik azin fizoloji aktiv maddə kimi istifadə edilə bilər. Məhz bunu nəzərə alaraq reaksiyalarda sintez olunan azin toplanaraq götürülmüş və onun fizoloji aktivliyinin yoxlanılması nəzərdə tutulmuşdur. Əlavə reaksiya məhsulu olan asetilferrosenin simmetrik azininin quruluşu ^1H NMR spektri vasitəsilə təsdiqlənmişdir (şəkil 8). Bununla yanaşı asetilferrosenil hidrazonu aromatik aldehidlərlə reaksiyası əsasında yeni qeyri-simmetrik azinlərin sintezi və onlardan metalüzvi liqand kimi komplekslərin alınmasında geniş istifadə olunmasını nəzərə alaraq bu sahədə tədqiqatların davam etdirilməsi nəzərdə tutulmuşdur.



Şək. 8. Azinin ^1H NMR spektri.

Beləliklə, təcrübələr göstərir ki, bu üsulun üstünlüyü – onun sadəliyi, başlanğıc maddələrin ucuz və asan əldə olması, məqsədli məhsulların alınması və onların reaksiya mühitindən asan ayrılma bilməsidir. Beləliklə, katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında ferrosen sırası alkenlərin halogen, flüor, eləcə də funksional əvəzli uyğun törəmələrinin bu üsulla ilk dəfə olaraq sintezinə nail olmuş və reaksiyaların stereokimyəvi xüsusiyyətləri NMR metodunun köməyiylə öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə

NMR ^1H , ^{13}C və ^{19}F spektrləri Bruker Advance 400 (iş tezliyi uyğun olaraq 400.1 Mhz və 100.6 Mhz) spektrometrində CDCl_3 və DMSO-d_6 da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe_4 istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış KMnO_4 -ün məhlulundan, UB lampası şüalarının altında və ya yod buxarları kamerasından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikagelində aparılmışdır. Asetil ferrosenin başlanğıc hidrazonu əvvəlcə müəyyən edilmiş metodikaya əsasən alınmışdır. Hidrazonun NMR ^1H və ^{13}C spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

Asetilferrosenin olefinləşdirilməsi (ümumi metodika)

Əvvəlcə 100 ml kolbada 1.21 qr asetilferrosen hidrazonu 10 ml DMSO -da həll edilib üzərinə 2 ml ammoniyak və 0.05 qr CuCl ardıcılıqla olaraq əlavə edilir. Azacıq qarışdırıldıqdan sonra buzlu su hamamında reaksiya qarışığına 5mmol uyğun polihalogenalkan əlavə edib 24 saat otaq temperaturunda qarışdırılır (NTX nəzarət). Reaksiya qarışığı metilen xloridlə (50ml) 3 dəfə ekstraksiya edilib Na_2SO_4 -lə quruduldu. Diclormetan vakkumda rotor buxarlandırıcıda qovulmuş, qalıq isə elüentin $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}$ (1:1) müvafiq qarışığından istifadə edilərək kalon xromatoqrafiya üsülü ilə silikogeldən

keçirilərək təmizlənmişdir. Silikogeldən keçirilərək reaksiya qarışığından təmizlənmiş, NTX ilə ayırd edilmiş reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırıldıqdan sonra çıxım hesablanmışdır.

(1,1-Dixlorprop-1-en-2-il)ferrosen (2). Hidrazonun CBrCl₃-lə əsas olaraq NH₃ mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.955q (65%). NMR ¹H(DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 2.29(s, 3H, CH₃); 4.21(s, 5H, C₅H₅); 4.32(t, 2H, C₅H₄); 4.61(t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 25.84(CH₃); 68.38(2CH, C₅H₄); 69.12(5CH, C₅H₅); 69.31(2CH, C₅H₄); 82.84(C); 85.49(C); 138.02(C-Cl).

(1,1-Dibromprop-1-en-2-il)ferrosen (1). Hidrazonun CBr₄-lə əsas olaraq NH₃ mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 1.036q (54 %). NMR ¹H(DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 2.32(s, 3H, CH₃); 4.20(s, 5H, C₅H₅); 4.30(t, 2H, C₅H₄); 4.60(t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 26.09(CH₃); 69.44(2CH, C₅H₅); 68.63(2CH, C₅H₄); 69.56(2CH, C₅H₄); 83.09(C); 87.53(C); 138.26(C-Br).

2-Xlor-3-ferrosenilbut-2-ennitril (3). Hidrazonun CCl₃CN-lə əsas olaraq Et₃N mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.415q (35%). **Z-izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 2.31(s, 3H, CH₃); 4.19(s, 5H, C₅H₄); 4.48(d, 2H, C₅H₄); 4.81(d, 2H, C₅H₄). **E izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 2.44(s, 3H, CH₃); 4.19(s, 5H, C₅H₅); 4.48(d, 2H, C₅H₄); 4.81 (d, 2H, C₅H₄).

Etil-2-xlor-3-ferrosenilbutenoat (4). Hidrazonun CCl₃CO₂Et-lə əsas olaraq Et₃N mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.946q (57%). **Z-izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 1.33(t, 3H, CH₃); 2.29(s, 3H, CH₃); 4.25(k, 2H, OCH₂); 4.15(s, 5H, C₅H₅); 4.37(t, 2H, C₅H₄); 4.74(t, 2H, C₅H₄). **E izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 1.15(t, 3H, CH₃); 2.42(s, 3H, CH₃); 4.26(k, 2H, OCH₂); 4.16(s, 5H, C₅H₅); 4.37(t, 2H, C₅H₄); 4.74(t, 2H, C₅H₄).

(1-Brom-1-flüorprop-1-en-2-il)ferrosen (5). Hidrazonun CBr₃-lə əsas olaraq NH₃ mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.853 (53%). **Z-izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.04(d, 3H, CH₃, *J*_{H-F} = 3.07Hs); 4.16(s, 5H, C₅H₅); 4.27(t, 2H, C₅H₄); 4.56(t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 18.42(CH₃); 67.55(5CH, C₅H₅); 67.59(2CH, C₅H₄); 67.72(2H, C₅H₄); 80.51(C); 114.39(C); 120.07 və 121.80(C-F); **E izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.13(d, 3H, CH₃, *J*_{H-F} = 4.82Hs); 4.16(s, 5H, C₅H₅); 4.24(t, 2H, C₅H₄); 4.47 (t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 16.13(CH₃); 68.69(5CH, C₅H₅); 67.99(2CH, C₅H₄); 68.26(2H, C₅H₄); 84.21(C); 125.35(C); 128.44 və 130.47(C-F);

(3-Brom- 4,4,4-trifülorbut-2-en-2-il)ferrosen (6). Hidrazonun CBr₃CF₃-lə əsas olaraq NH₃ mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 1.062q (52%). **Z-izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.41(k, 3H, CH₃, ⁵*J*_{H-F} = 4.0Hs); 4.12(s, 5H, C₅H₅); 4.39(t, 2H, C₅H₄); 4.71(t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 21.61(CH₃); 69.12(5CH, C₅H₅); 68.72(2CH, C₅H₄); 69.83(2H, C₅H₄); 84.21(C); 103.21(C); 119.4(C); 144.78(C). **E izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.47(k, 3H, CH₃, ⁵*J*_{H-F} = 4.0Hs); 4.21(s, 5H, C₅H₅); 4.34(t, 2H, C₅H₄); 4.41 (t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 28.33(CH₃); 68.85(5CH, C₅H₅); 69.19(2CH, C₅H₄); 69.81(2H, C₅H₄); 85.13(C); 105.74(C); 122.11(C); 145.04(k, =C(Br)CF₃).

(3-Flüor- 4,4,4-trifülorbut-2-en-2-il)ferrosen (7). Hidrazonun CF₃CFBr₂-lə əsas olaraq etilendiamin mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 1.045q (67%). **Z-izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.41(k, 3H, CH₃, ⁵*J*_{H-F} = 4.0Hs); 4.12(s, 5H, C₅H₅); 4.39(t, 2H, C₅H₄); 4.71(t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 21.61(CH₃); 69.12(5CH, C₅H₅); 68.72(2CH, C₅H₄); 69.83(2H, C₅H₄); 84.21(C); 103.21(C); 119.4(C); 144.78(C). **E izomer:** NMR ¹H (DMSO-*d*₆, δ, m.h. *J*, Hs) 2.47(k, 3H, CH₃, ⁵*J*_{H-F} = 4.0Hs); 4.21(s, 5H, C₅H₅); 4.34(t, 2H, C₅H₄); 4.41 (t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO-*d*₆, δ, m.h.) 28.33(CH₃); 68.85(5CH, C₅H₅); 69.19(2CH, C₅H₄); 69.81(2H, C₅H₄); 85.13(C); 105.74(C); 122.11(C); 145.04(k=C(F)CF₃).

(3-Xlor-4,4,4-trifülorbut-2-en-2-il)ferrosen (8). Hidrazonun CF₃CCl₃-lə əsas olaraq etilendiamin mühitində reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 0.394q (24%). **Z-izomer:** NMR ¹H

(DMSO- d_6 , δ , m.h. J , Hs) 2.35(k, 3H, CH₃, $^5J_{H-F}$ = 4.0 Hs); 4.16(s, 5H, C₅H₅); 4.39(t, 2H, C₅H₄); 4.7 (t, 2H, C₅H₄). NMR ¹³C (DMSO- d_6 , δ , m.h.) 21.61(CH₃); 69.12(5CH, C₅H₅); 68.72(2CH, C₅H₄); 69.83(2H, C₅H₄); 84.21(C); 103.21(C); 119.4(C); 144.78(C). **E izomer:** NMR ¹H (DMSO- d_6 , δ , m.h. J , Hs) 2.41(k, 3H, CH₃, $^5J_{H-F}$ = 4.0 Hs); 4.18(s, 5H, C₅H₅); 4.35(t, 2H, C₅H₄); 4.55 (d, 2H, C₅H₅). NMR¹³C(DMSO- d_6 , δ , m.h.) 28.33(CH₃); 68.85(5CH, C₅H₅); 69.19(2CH, C₅H₄); 69.81(2H, C₅H₄); 85.13(C); 105.74(C); 122.11(C); 145.04(C).

İş Rusiya Federasiyasının Prezidenti yanında gənc alim və elmlər namizədlərinin dəstəklənməsi qrantının (MK-7121.2012.3) və Rusiya Fundamental Tədqiqatlar Fondu qrantının (RFFİ 10-03-00897-a) maliyyə dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Магеррамов А.М., Н.Г.Шихалиев, Гейдарова С.Дж., Мамедова М.А., Гурбанова Н.В., Музалевский В.М., Шастин А.В., Ненайденко В.Г. Синтез алкенов ферроценового ряда на основе реакции каталитического олефинирования. БГУ вестник 2012, №2, с. 1-5.
2. Шихалиев Н.Г., Гейдарова С.Дж., Музалевский В.М., Ненайденко В.Г., Рагимова А.Г.. Каталитическая реакция олефинирования гидразона, полученного на основе ацетилферроцена, полигалогеналканами CBr₄ и CBr₃CF₃. Азерб.Хим.Жур.2013. №3.с.,78-83.
3. Şixaliyev N.Q. 1,1'-diasetilfrosen əsasında sintez edilmiş bis hidrazonun katalitik olefinləşmə reaksiyaları. Qafqaz universiteti xəbərləri.2014(çapda).
4. Cotton F. A., Daniels L.M., C. Lin and Murillo C.A., J. Am. Chem.Soc., 1999, 121, 4538; W. Uhl, T. Spies, D. Haase, R. Winter and W.Kaim, Organometallics, 2000, 19, 1128.
5. Aman Mahajan, Laurent Kremer, Stefan Louw, Yann Gu'ardel, Kelly Chibale, Christophe Biot. "Synthesis and in vitro Antitubercular Activity of Ferrocene-based Hydrazones" Bioorg. Med. Chem. Lett. 21 (2011) 2866–2868]
6. P'tëpniika P. et al, Ferrocenes: ligands, Materials and Biomolecules, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008, Part I:1, pp. 5.
7. Cartia Ornela: Application of Ferrocene and its Derivatives in Cancer Research, NewJ. Chem., 2011, 35, 1973–1985
8. Sophie R. Beeren and Jeremy K.M. Sanders. Ferrocene-amino Acid Macrocycles as Hydrazone-based Receptors for Anions. Cite this: Chem. Sci., 2011, 2, 1560
9. Moxhles M., Abd-Elzaher, Wael H., Hegazy, Alaa El-Din M. Gaafar. Synthesis, Characterization and Biological studies of Ferrocenyl Complexes containing Thiophene Moiety. Appl. Organometal. Chem. 2005; 19: 911–916
10. Vadapalli Chandrasekhar, Amit Chakraborty and E. Carolina Sacudo. Ferrocene-based Compartmental Ligand for the assembly of Neutral ZnII/LnIII Heterometallic Complexes. Dalton Trans., 2013, 42, 13436–13443.
11. Concepcion Lo'pez, Ramo'n Bosque, Javier Arias, Emilia Evangelio, Xavier Solans, Merce' Font-Bardi'. Activation of s(C-H) bonds of [Fe{(η⁵-C₅H₄)-C(Me)=N-N=C(H)(C₆H₃-2,6-R)}₂] (with R=Cl or H) promoted by Palladium(II). Journal of Organometallic Chemistry 672 (2003) 34- 42.
12. Guo Dong, Han Gang, Duan Chun-ying, Pang Ke-liang and Meng Qing-jin Novel Ferrocene-containing Helical Triangular Macrocycle Achieved via Anexchange Reaction. CHEM. COMMUN. , 2002, 1096–1097.
13. Nils Metzler-Nolte, Mich'le Salmann, «Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules» // John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008, Part I:1, pp. 5.
14. Housecroft C.E. and A.G. Sharpe Inorganic Chemistry, Pearson Education Ltd, Harlow, 2008, Chapter 24, pp. 841.
15. Astruc D. «Organometallic Chemistry and Catalysis Springer»// Grenoble, 2007, Chapter 1, pp 7-8.
16. Housecroft C.E., A.G. Sharpe «Inorganic Chemistry»// Pearson Education Ltd, Harlow, 2008, Chapter 24, pp. 815.

17. Elias A.J. «A Collection of Interesting General Chemistry Experiments», //Orient Blackswan, Hyderabad, 2002, Chapter 20, pp. 114.
18. Goulde E.S., «Inorganic Reactions and Structure, Holt, Rinehart and Winston»// New York, 1955, pp. 403
19. Burton G. et al, «Salters Advanced Chemistry: Chemical Storylines»// Heinemann, Oxford, 2000, DF, pp. 26,
20. Terao K. «Irreversible Phenomena: ignitions, Combustion, and Detonation Waves»// Springer, New York, 2007, Chapter 6, pp. 87.
21. Cartia Ornela «Application of Ferrocene and its Derivatives in Cancer Research»// NewJ. Chem., 2011, 35, 1973–1985
22. Morad M.S., A.A.O. Sarhan «Application of Some Ferrocene derivatives in the Field of corrosion inhibition»// Corrosion Sci.50 (2008) 744–753
23. Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Гурбанова Н.В., Ненайденко В.Г. Синтез производных пара-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования. Вестн.Моск.Ун-та., сер.2, химия, 2011, т.52, №6, 456-460.
24. Шихалиев Н.Г., Гурбанова Н.В., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Магеррамов А.М. Синтез производных мета-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования. 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference. 2013, 217-222.
25. Музалевский В.М., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Гурбанова Н.В., Гейдаров С.Дж., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Ненайденко В.Г. Синтез диенов на основе реакции каталитического олефинирования // Журн. Известия РАН, №3, 2013, 677-681.
26. Музалевский В.М., Шихалиев Н.Г., Магеррамов А.М., Гейдарова С.Дж., Мамедов М.А., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Ненайденко В.Г. Синтез бисгетероциклических соединений с фениленовым мостиком на основе 1,4- и 1,3-бис(2-хлор-2-циановинил) бензолов. Химия гетероциклических соединений. 2013.№6. С.973-979.
27. Şixəliyev N.Q. 1,3 və 1,4-bis (2,2-dihallogenvinil)benzolların N-nukleofillərlə reaksiyaları. Jurnal, Qafqaz universiteti.2014(çapda)
28. Şixəliyev N.Q. 2,3,5,6-tetraflüortereftal aldehidinin katalitik olefinləşmə reaksiyaları. Jurnal Bakı Universiteti xəbərləri, №1, 2014, s. 1-13
29. Шихалиев Н.Г., Гейдарова С.Дж., Гурбанова Н.В., Музалевский В.М., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Магеррамов А.М.. Синтез 5,5'-(1,4-фенилен)бис(1H-пиразол-3-амин) на основе реакции каталитического олефинирования // Журн. Вестник Бакинс. Ун-та, №1, 2013, s. 9-14.
30. Коротченко В.Н., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. «Реакция каталитического олефинирования гидразонов полигалогеналканами. Исследование хемоселективности образования алкенов» // ЖОрХ, 2003, №4. с. 562-567.
31. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N, Shastin A.V., Balenkova E.S.. «A Novel Direct synthesis of 2,2-Difluorostyrenes from Aromatic Aldehydes» // J. Fluor. Chem., 2003, v. 124, p. 115-118.
32. Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Balenkova E.S. «Novel efficient synthesis of dibromoalkenes. A first example of catalytic olefination of aliphatic carbonyl compounds» // Org. Biomol. Chem., 2003, p. 1906-1908.
33. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Голубинский И.В., Ленкова О.Н., Баленкова Е.С. «Новый метод синтеза нитрилов α-хлоркоричных кислот» // Изв. АН. Сер. Хим., 2004, №1, с. 218-222.
34. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S.. «A Novel Approach to Fluoro-containing Alkenes» // Tetrahedron, 2001, v. 57, p. 7519-7527
35. Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Korotchenko V.N., Varseev G.N., Balenkova E.S.. «A Novel Approach to 2-chloro-2-fluorostyrenes» // Eur. J. Org.Chem., 2003, p. 302-308.

**СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛКЕНОВ
ФЕРРОЦЕНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ**

Н.Г.ШИХАЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Была изучена реакция каталитического олефинирования гидразона, полученного на основе ацетилферроцена, с различными полигалогеналканами. Этим методом был достигнут синтез галоген и функционал производных заместителей алкенов ферроценового ряда. Стереохимические особенности реакции изучены с помощью ЯМР-спектроскопии. Было обнаружено, что при образовании двойной связи заместитель большого объема и фрагмент ферроцена по отношению друг к другу расположены в противоположных направлениях.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, соли меди, полигалоген алканы, ацетилферроцен, азин

**THE SYNTHESIS OF FERROCENE SERIES ALKENES ON THE BASE
OF CATALYTIC OLEFINATION REACTION AND STEREOCHEMICAL
PROPERTIES OF REACTION**

N.G.SHIKHALIYEV

SUMMARY

The paper studies the catalytic olefination reaction of hydrazone synthesized on the base of acetylferrocene with various polyhalogenalkanes. By this method, we synthesize halogen and functional substituted derivatives of ferrocene series alkenes. The stereochemical properties of the reaction were studied with the help of NMR method. It was determined that during the formation of the double bond, the big bulky substitute and ferrocene fragments lie in opposite directions.

Key words: Catalytic olefination reaction, polyhalogenalkanes, copper salt, acetylferrocene, azine

Redaksiyaya daxil oldu: 05.02.2014-cü il

Çapa imzalandı: 11.06.2014-cü il