

20. **Kocz R.** A Convenient Triphosgene- Mediated Synthesis of Symmetric Carboxylic Acid Anhydrides / R. Kocz, J. Roestamadji, Sh. Mobashery // *J. Org. Chem.* –1994. –V. 59, № 10. –P. 2913–2914
21. **Lee J. G.** Oxidation of aldehydes to acyl azides by chromic anhydride-azidotrimethylsilane / J. G. Lee, K. H. Kwaka // *Tetrahedron Letters* –1992. –V. 33, № 22. –P. 3165–3166
22. **Marinescu L.** Radical Azidonation of Aldehydes / L. Marinescu, J. Thinggaard, I. B. Thomsen, M. Bols // *J. Org. Chem.* –2003. –V. 68, № 24. –P. 9453–9455
23. **Ninomiya K.** Phosphorus in organic synthesis—VII : Diphenyl phosphorazidate (DPPA). A new convenient reagent for a modified curtius reaction / K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada // *Tetrahedron* –1974. V. 30. № 14. –P. 2151-2157
24. **Shao H.** A practical solid phase synthesis of quinazoline-2,4-diones / H. Shao, M. Colucci, Sh. Tong, H. Zhang, A. L. Castelhana // *Tetrahedron Letters* –1998. –V. 39, № 40 –P. 7235–7238
25. **Shioiri T.** Diphenylphosphoryl azide. New convenient reagent for a modified Curtius reaction and for peptide synthesis / T. Shioiri, K. Ninogmiya, S. Yamada // *J. Am. Chem. Soc.* –1972. –V. 94, № 17. –P. 6203–6205
26. **Shioiri T.** Diphenyl phosphorazidate / T. Shioiri, S. Yamada // *Organic Syntheses* –1990. Coll. Vol. 7. –P. 206
27. **Spoerri P. E.** Syntheses in the Pyrazine Series. I. The Curtius and Hofmann Degradation of Pyrazine-2,5-dicarboxylic Acid / P. E. Spoerri, A. Erickson // *J. Am. Chem. Soc.* –1938. –V. 60, № 2 –P. 400–402
28. **Tale R. H.** 3,4,5-Trifluorobenzeneboronic acid: a mild and versatile catalyst for the one-pot synthesis of acyl azides from carboxylic acids / R. H. Tale, K. M. Patila // *Tetrahedron Letters* –2002. –V. 43, № 52. –P. 9715–9716
29. **Viuf Ch.** Radical Azidonation of Benzylic Positions with Iodonium Azide / Ch. Viuf, M. Bols // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2001. –V. 40, № 3. –P. 623–625
30. **Wolff O.** Reliable Protocol for the Large Scale Synthesis of Diphenylphosphoryl Azide (DPPA) / O. Wolff, S. R. Waldvogel // *Synthesis* –2004. –P. 1303–1305

Надійшла до редколегії 20.01.09

УДК 662.3: 621.455 (088.8)

**К. Є. Варлан, О. Ю. Нестерова**

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара*

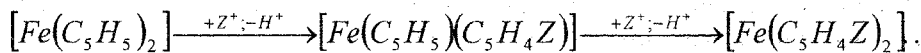
## **ХІМІЧНІ МОДИФІКАЦІЇ ФЕРОЦЕНУ**

Проаналізовані літературні і патентні джерела стосовно хімічної модифікації фероцену для отримання похідних, придатних для використання у високоенергетичних сумішевих композиціях зі стабільними експлуатаційними характеристиками. Показано зв'язок особливостей хімічної будови похідних фероцену з їхніми основними технологічними властивостями.

### **1. Фероцен і основні методи його одержання**

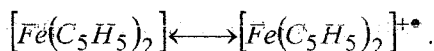
Фероцен останнім часом є об'єктом прискіпливої уваги дослідників і технологів. Це обумовлено не тільки унікальністю хімічної будови, але й наявністю практично значущих специфічних властивостей. Зокрема, фероцен широко застосовується у високоенергетичних сумішевих системах. Він є відомою присадкою до палив [1], що підвищує швидкість їхнього горіння, а також – регулятором швидкості горіння твердих ракетних палив [2]

Фероцен – [біс(η-циклопентадієніл)залізо] – кристалічна речовина з температурою плавлення 173 °С. Він є досить стійкою сполукою: стійкий до дії гарячої концентрованої соляної кислоти й 10 %-ного розчину гідроксиду натрію; термічна деструкція спостерігається після 470 °С; сублімується при атмосферному тиску. Ця сполука відноситься до небензойдних ароматичних систем. Для нього характерні три типи хімічних перетворень: заміщення водню у C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-кільцях без розриву зв'язків Fe–C, окиснювання за атомом Fe і розрив зв'язку Fe–C. Реакції електрофільного заміщення приводять до моно- і гетероанулярних структур (що містять замісники в різних циклах) двохзаміщених фероценів



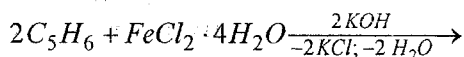
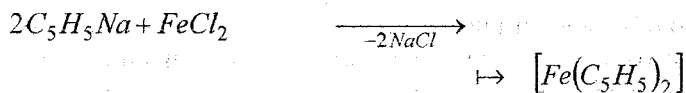
Двозаміщені фероцени, що містять замісник в одному циклі (гомоанулярні) і трьохзаміщені фероцени утворюються в незначних кількостях. У такий спосіб протікають ацилювання, формілювання, алкілювання, сульфювання, амінометилування, арилювання, металування. Реакції електрофільного заміщення протікають для фероцену набагато легше, ніж для бензолу. Загальний вплив замісника на реакційну здатність фероцену аналогічний впливу в ряду бензолу. Яскраво виражених правил орієнтації при введенні другого замісника а п'ятичленне кільце не виявлено. Фероценільна група [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] у багатьох реакціях переходить без зміни зі сполуки у сполуку.

Під дією ряду окиснювачів (HNO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та ін.) фероцен легко й оборотно окиснюється до катіон-радикалу фероценію



Тому нітро- і галогензаміщені фероцену прямим нитруванням і галогенуванням не отримують [3; 4].

Найбільш відомими методами синтезу фероцену є дія циклопентадієніду лужного металу або циклопентадієнілмагнійброміду на галогеніди Fe<sup>+2</sup>; взаємодія циклопентадієну (ЦПД) й сполук заліза:



Пряме утворення фероцену з Fe і C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> можливе при 300 °С [3; 4]

Також відомий метод одержання фероцену і його похідних електролізом соляного розчину, що містить мономерну циклопентадієнільну сполуку, в інертному розчиннику, між залізним анодом й інертним стосовно електроліту катодом [5]

Однак, не дивлячись на достатню розчинність в органічних рідинах, кристалічна природа фероцену знижує технологічність готування сумішей з його використанням і ускладнює досягнення необхідної рівномірності розподілу у суміші. Ці обставини спричиняють зниження експлуатаційних характеристик і надійності виробів з фероценмістких композицій. Тому пошук і втілення ефективних і надійних

шляхів підвищення якісних і експлуатаційних характеристик сумішевих композицій, що вміщують фероцен, є дуже важливим технологічним завданням.

## 2. Похідні фероцену й методи їхнього одержання

У технологіях, пов'язаних з використанням фероценмістких сумішей, де особливо важлива рівномірність розподілу компонентів і стабільність складу в часі, використовуються похідні фероцену. Зокрема, в технології виробництва ракетних палив як прискорювачі горіння використовуються різні похідні фероцену, що характеризуються низькими температурами плавлення. Насамперед, це алкільовані похідні фероцену, як наприклад, діетилфероцен [6; 7], а також інші алкільовані, ацильовані, оксиалкільовані похідні фероцену [8; 9].

Аналіз доступної патентної інформації дозволяє виділити наступні основні способи синтезу алкілзаміщених фероценів:

1. Відновлення відповідних ацильованих похідних фероцену;
2. Алкілювання ЦПД із наступним одержанням алкілфероценів методами, аналогічними тим, що застосовуються при синтезі незаміщеного фероцену;
3. Пряме алкілювання фероцену.

Останні два методи застосовуються, як правило, при синтезі похідних фероцену з розгалуженими (вторинними, третинними) алкільними, а також – з окси- і алкоксиалкільними замісниками. Для одержання ж етил- і діетилфероцену у патентній літературі знайдено тільки метод відновлення моно- і діацетилфероцену.

### 2.1. Ацилювання фероцену

Процес ацилювання, і, зокрема, ацетилювання фероцену, як правило, зводиться до обробки фероцену оцтовим ангідридом або хлористим ацетилом [10] в інертному розчиннику й у присутності каталізатора Фриделя-Крафтца. Серед використовуваних каталізаторів найбільше поширення одержав безводний  $AlCl_3$  [11–15]. Серед інших каталізаторів ацилювання фероцену ангідридами вказуються фторид бору, хлористий цинк, фтористий водень [16; 17]. Також запатентований метод одержання ацетилфероцену, що включає використання бінарного каталізатора [18]. При одержанні заміщених фероценів, що містять в якості ацильних замісників залишки висококиплячих карбонових кислот, можливо ацилювання сумішшю, отриманою при спільному високотемпературному (до 180 °C) кондиціонуванні карбонової, фосфорної й поліфосфорної кислот під вакуумом [19]. В описаних методах як розчинники використовуються, насамперед, хлористий метилен і діетиловий ефір, а також нітробензол, сірковуглець, нітрометан, етилендихлорид. Ацилювання проводиться, як правило, при помірних (20–100 °C) температурах. У випадку використання в якості ацилюючих агентів хлорацилхлоридів процес проводиться при знижених (не вище 5 °C) температурах [15].

### 2.2. Відновлення ацильованих фероценів до алкілпохідних

Етил- і діетилфероцен отримується відновленням ацетил- і діацетилфероцену, наприклад, гідридом бору в присутності кислоти Бренстеда [20]. Взаємодія діацетилфероцену із дворазовим мольним надлишком боргидрида натрію в кип'ячому ізопропанолі без каталізатора приводить до утворення 1,1'-ди-( $\alpha$ -гідроксіетил)-фероцену [14]. Подібним чином з інших ацилфероценів утворюються відповідні ди-( $\alpha$ -гідроксіалкіл)фероцени. Моно- і діацилпохідні фероцену, зокрема – вторинні й третинні алкілацетилфероцени, відновлюються до відповідних алкілфероценів цин-

ковою амальгамою в суміші етанолу й концентрованої соляної кислоти [13; 17] при нагріванні. Амальгаму отримують змішанням гранульованого Zn і хлориду ртуті в розведеній соляній кислоті. Часто застосовуваними відновниками є алюмогідриди лужних металів [15]. Описаний лабораторний метод відновлення діацетилфероцену воднем при атмосферному тиску на каталізаторі – нікелі Ренея у середовищі ізопропілового спирту при нагріванні [21; 22].

### 2.3. Одержання похідних фероцену через алкілзаміщені циклопентадієни

У патентній літературі описані способи одержання заміщених фероценів з використанням алкільованих ЦПД. У цьому випадку методи синтезу фероценів практично не відрізняються від вищеописаних методів одержання біс(η-циклопентадієніл)заліза. Відповідно до [12; 13], біс-(трет-алкіл)фероцени синтезуються з відповідних похідних ЦПД через проміжні алкілциклопентадієніли натрію, до яких додається безводне хлористе залізо. Циклопентадієніли натрію, у свою чергу, утворюються при змішанні алкільованого ЦПД із суспензією натрію в тетрагідрофурані. Вихідні алкільовані ЦПД отримують або шляхом обробки ЦПД ефірним розчином етилмагнійбромиду в діетиловому етері з наступним змішанням із третинним алкілхлоридом на холод, або через циклопентадієніл натрію шляхом кип'ятіння його з відповідним алкілхлоридом у ТГФ. Діалкілфероцен може бути також отриманий через відповідний алкілциклопентадієніл натрію шляхом обробки останнього сумішшю хлорного заліза й залізного порошку [23]. При обробці циклопентадієнілів натрію або магнійбромиду хлорметилалкіловими ефірами (замість алкілхлоридів) при температурі  $-20$  –  $-10$  °C утворювались алкоксиметильні похідні ЦПД [24].

### 2.4. Пряме алкілування фероцену

Відповідно до [25], ди-*трет*-бутил- і ди-*ізо*-пропілфероцен утворювались у такий спосіб. До суміші безводного  $AlCl_3$  і розчину фероцену у сірковуглеці по краплях додавався відповідний алкілхлорид при температурі  $10$ – $15$  °C. Потім суміш витримувалась при кімнатній температурі, частина розчинника упарювалась, а залишок змішувався із сумішшю льоду й концентрованої соляної кислоти. Далі здійснювались звичайними способами екстракція й вакуумний розгін продуктів.

Запатентований метод одержання багатоядерних похідних фероцену [26], відповідно до якого алкілфероцен піддається конденсації з альдегідами або речовинами, що генерують альдегід (метилаль) у безводному етері у присутності сірчаної кислоти при температурі  $10$  °C. При цьому утворюються олігомерні структури, в яких фероценові ядра зв'язані (алкіл)метиленовими містками. В'язкість продуктів при  $38$  °C –  $240$ – $400$  спз, причому вона залежить від складу розчинника й порядку змішання компонентів.

### 2.5. Інші методи одержання похідних фероцену

Крім вищеописаних похідних фероцену з карбоцепними й алкоксиалкільними замісниками, предметом патентування є також гідроксіалкільні, естерні, комбіновані й інші похідні.

#### 2.5.1. Гідроксіалкілмісткі похідні фероцену

При взаємодії фероцену з кетоспиртами має місце конденсація з утворенням дифероценілпохідних. Наприклад, фероцен і 1-пропанол у метиленхлориді у при-

сутності трифторуксусної кислоти при кімнатній температурі утворюють 4,4 дифероценілпентанол-1 [27]. Такі ж продукти, відповідно до [28], утворюються при взаємодії фероцену й метилових естерів кетокислот у циклогексан-метанольному розчиннику в присутності поліфосфорної кислоти й температури до 80 °С.

Фероценілзаміщені циклофіроспирти утворюються при взаємодії фероцену з 1, 6-діоксаспіро-[4,4]-нонаном [29]. Як каталізатор конденсації використовуються етерат фтористого бору або хлористий алюміній. При подальшій обробці фероценілциклоетероспирту реактивом Гриньяра утворюється довголанцюжковий фероценілдіол. При взаємодії фероценілциклофіроспирту з фероценом у присутності трифторуксусної кислоти утворюється дифероценілдіол. Такі дифероценільні сполуки й подібні до них [30] є ефективними регуляторами швидкості горіння сумішевих ракетних твердих палив.

Одержувані неповним окиснюванням діацилфероценів 1,1'-ди-( $\alpha$ -гідроксіалкіл)фероцени при обробці льодяною оцтовою кислотою перетворюються в 1,1'-діалкіл- $\alpha,\alpha'$ -епоксифероцени [14].

### 2.5.2. Естерні похідні фероцену

У [31] описаний метод одержання олігоетиленгліколевих діестерів фероцендикарбонової кислоти.

При обробці фероценкарбонової кислоти трьоххлористим фосфором з наступною реакцією отриманого хлорангідриду з бутилкарбітолом утворюється [2-(*n*-бутоксіетоксі)етил]фероценкарбоксилат – стабільна оранжево-коричнева масляниста рідина [32].

### 2.6. Фероценмісткі мономери

У технології виробництва твердих ракетних палив широко використовуються похідні фероцену, здатні брати участь у процесах полімеризації при одержанні горючо-зв'язуючого.

Для співполімеризації з бутадієном запропоновані метакрилат-три(фероценат)пентаеритрит і акрилат-три(фероцинат)пентаеритрит, а також описані методи їхнього одержання [34]. Як компоненти твердих ракетних палив запропоновані гомополімери й співполімери 1-фероценбутадієну [35]. Фероценілбутадієн одержують дією пропіленмагнійброміду на формілфероцен.

При взаємодії вінілмагнійхлориду з діацетилфероценом утворюється біс(гідокси-ізо-бутеніл)фероцен, що рекомендується для одержання полімерного горючо-зв'язуючого [33].

## 3. Аналіз технологічних характеристик похідних фероцену

Під технологічністю розглянутих речовин варто розуміти сукупність ознак і характеристик, що обумовлюють прийнятність похідних фероцену як компонентів сумішевих композицій. До таких ознак і характеристик можна віднести ті, що переважно зазначені в технічних умовах на ці продукти. Зокрема, регламентуються наступні характеристики:

- консистенція металоорганічних сполук заліза. Бажано, щоб це були рідкі або в'язкотекучі речовини, з температурою плавлення нижче 10 °С та температурою кипіння, не нижчою за 180 °С (при атмосферному тиску);
- стабільність при зберіганні в нормальних умовах;
- нерозчинність у воді;

-термодинамічна сумісність із вуглеводневими пластифікаторами й низькомолекулярними вуглеводневими каучуками: хімічна природа замісників повинна забезпечувати спорідненість фероцену з полімерною матрицею або спричиняти різного роду взаємодії з її структурою;

- технологічна ефективність синтезу продукту: доступність сировини, легкість забезпечення й підтримки необхідних технологічних параметрів, простота й ефективність технологічних операцій, зокрема – виділення й очищення продукту, високий вихід.

### 3.1. Вплив природи, положення й кількості замісників на консистенцію похідних фероцену

Уведення замісників до циклопентадієнільних ядер фероцену, як правило, знижує температуру плавлення продукту. Особливо це характерно для випадку алкілювання. Вже при введенні одного алкільного замісника спостерігається різке зниження температури плавлення продукту. При цьому, як видно з табл. 1, тенденція до зниження температури плавлення обумовлена величиною й розгалуженістю замісника, а також ступенем їхньої аліфатичності (у фенілалкільних і алкенових заміснених температура плавлення, як правило, вища, ніж у суто алкільних).

Таблиця 1

Фероцен і його моноалкілзаміщені похідні

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °С	Інформ. джерело
Фероцен	173	–	[1]
Дифероценілетан	135	–	[37]
Метилфероцен	118–119	–	[36]
1-Фероценілбутадієн-1,3	87–88	–	[35]
$\beta$ -(3, 4-Диметилфеніл)етилфероцен	77	–	[13]
Бензилфероцен	55–57	–	[37]
$\beta$ -Фенілетилфероцен	60	–	[13]
(2-Циклогексилетил)фероцен	30	–	[13]
(4-Хлорбутил)фероцен	–	147–155 / 3мм	[15]
<i>трет</i> -Амілфероцен	–	135–136 / 4 мм	[38]
(3-Хлорпропіл)фероцен	–	110–112 / 1мм	[15]
Бутилфероцен	–	108 / 3,5 мм	[37]
Етилфероцен	–	106–108 / 5 мм	[36, 37]
<i>ізо</i> -Пропілфероцен	–	106–107 / 3 мм	[36]
(2-Етил- <i>н</i> -бутил)фероцен	–	104 / 0,1 мм	[17]
(2, 2-Діетил- <i>н</i> -бутил)фероцен	–	103 / 0,1 мм	[17]
<i>трет</i> -Бутилфероцен	–	103–105 / 4 мм	[38]
(1, 1, 3, 3-Тетраметилбутил)фероцен	–	35 / 0,1мм	[12]
Бутилфероцен-формальдегідний олігомер	–	рідина 240–400 сПз	[26]

Введення алкільного замісника в друге циклопентадієнільне ядро, судячи з наявних у патентній інформації даних, збільшує температуру плавлення продукту (табл. 2). Як правило, температура плавлення знижується зі зменшенням кількості вуглецевих атомів у алкільному заміснику. При цьому можна помітити, що в ряду 1,1'-замісників з однаковою кількістю С-атомів температура плавлення тим нижча, чим більше «несиметричність» розгалуженого замісника. Так, у ряді симетричних 1,1'-алкілзаміснених фероцену з 6 вуглецевими атомами в заміснику зниження тем-

ператури плавлення спостерігається в ряді: 1,1'-ди-(3, 3-диметилбутил)фероцен; 1,1'-ді-(1-етилпропіл)фероцен; 1,1'-ді-(1, 1-диметилбутил)фероцен.

Температура плавлення 1,1'-заміщених з алкільними замісниками, що відрізняються, як правило, нижча, ніж симетричних.

Таблиця 2

1,1'-Діалкілзаміщені фероцени

Похідне фероцену	T пл., °C	T кип., °C	Інформ. джерело
1,1'-Динеопентилфероцен	68	–	[23]
1,1'-Ди-(1-метилциклогексил)фероцен	67	–	[12]
1,1'-Ди-(3, 3-диметилбутил)фероцен	62	–	[13]
1,1'-Ді-(1-етилпропіл)фероцен	34	–	[12]
1,1'-Ди-( трет-бутил)фероцен	28	–	[12]
1,1'-Ди-(3, 5, 5-триметилгексил)фероцен	<25	–	[13]
1,1'-Ди-(1, 1-диметилбутил)фероцен	21	–	[12]
1,1'-Ді-(1-етиламін) фероцен	<15–20	–	[12]
1-ізо-Бутил-1'-неопентилфероцен	–	150–152 / 1 мм	[16]
1,1'-Дитретамілфероцен	–	162–163 / 4 мм	[38]
1,1'- Ди-Бутилфероцен	–	155–157 / 3,5 мм	[37]
1,1'-Ді-(ізо-аміл)фероцен	–	128/0,3 мм	[13]
1,1'-Ди-( трет-бутил)фероцен	–	105–117 / 1 мм: 124,5–125 / 3 мм	[25] [38]
1,1'-Дістилфероцен	–	118–123 / 5 мм	[36, 37]
1,1'-Ді-(ізо-пропіл)фероцен	–	142–175 / 15-17 мм 115–120 / 3 мм	[25] [36]
1,1'-Диметилфероцен	–	127–128 / 13 мм	[36]

Якщо обоє замісника є моноанулярними, то температура плавлення таких продуктів, як правило, вища, ніж у відповідних гетероанулярних похідних (табл. 3).

Таблиця 3.

Моноанулярні двоохзаміщені алкільні похідні фероцену

Похідне фероцену	T пл., °C	Інформ. джерело
Ди-( трет-бутил)фероцен	61	[12]
1-ізо-Бутил-3-неопентилфероцен	54-55	[16]

Збільшення кількості алкільних замісників у фероцені приводить до підвищення температури плавлення продуктів (табл. 4). При цьому суміші полізаміщених алкільних похідних фероцену являють собою маслянисті рідини, в той час як індивідуальні компоненти цих сумішей – кристалічні продукти (тобто утворюються евтектичні суміші).

Ацильні похідні фероцену також характеризуються меншими температурами плавлення, ніж фероцен; але це зниження менш виражене, ніж в алкільних похідних. При цьому в ряді моноацилзаміщених хімічна природа ацильних замісників більшою мірою впливає на температуру плавлення продуктів порівняно з природою алкільних замісників (табл. 5). Закономірності впливу структури вуглеводневої частини ацильного замісника на температуру плавлення продуктів аналогічні раніше означеним для ряду алкілзаміщених фероценів.

## Полізаміщені алкільні похідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °С	Інформ. джерело
Суміш полі-( <i>трет</i> -бутил)фероценів		120-145/0,5мм	[12]
Суміш полі-(октил)фероценів		масло	[12]
Три-( <i>трет</i> -бутил)фероцен	98 (91)	–	[12]
Тетра-( <i>трет</i> -бутил)фероцен	198	–	[12]
Тетра-( <i>трет</i> -аміл)фероцен	110	–	[12]

Таблиця 5

## Моноацилпохідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °С	Інформ. джерело
Фенілацетилфероцен	130	–	[13]
( $\alpha$ , $\alpha$ -Діетилацетил)фероцен	94	–	[17]
Циклогексилацетилфероцен	84	–	[13]
(3, 4-Диметилфеніл)ацетилфероцен	77	–	[13]
3-Ацетилфероцен	76-78	–	[16]
Фероценоїлциклогексен	75-76	–	[39]
3, 5, 5-триметилгексаноїлфероцен	43-45	–	[40]
( $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -Триетилацетил)фероцен	–	масло	[17]
3-Фероценоїл-1-метил-циклогексен	–	масло	[39]
4-Фероценоїл-4- <i>ізо</i> -пропил-циклогексен	–	масло	[39]
4-Фероценоїл-2, 3, 3-триметил-циклопентен	–	масло	[39]

Гетероанулярні діацильні похідні фероцену, як правило, мають більшу високу температуру плавлення, чим відповідні моноацильні похідні (табл.6).

Таблиця 6

## 1,1'-Діацилпохідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Інформ. джерело
1,1'-Діацетилфероцен	126–127	[14]
1,1'-Дибензоїлфероцен	100–103	[14]
1,1'-Ди-( <i>трет</i> -бутилацетил)фероцен	94	[13]
1-Ацетил-1'-бензоїлфероцен	69–70	[14]
1,1'-Ди-( <i>ізо</i> -валерил)фероцен	61	[13]
1-Ацетил-1'-пропіонілфероцен	58,5–59	[14]
1,1'-Ди-(3, 5, 5-триметилгексаноїл)фероцен	55	[13]
1,1'-Дигексаноїлфероцен	43–45	[14]

Дані про змішані гетероанулярні алкільно-ацильні похідні фероцену (табл. 7) знайдені тільки в описі патенту [16].

У ряді гідроксилмістких похідних фероцену, які, як вказувалося вище, патентуються в якості компонентів твердих ракетних палив, до низкоплавких належать тільки продукти з нижчими замісниками, або ті, що сполучають алкілольні й алкільні замісники (табл. 8).



## Змішані гетероанулярні алкільно-ацильні похідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °З
1- <i>n</i> -Хлорбензоїл-1'-неопентилфероцен	118-120	—
1-Гексагідробензоїл-1'-неопентилфероцен	100-105	—
1-Фенілацетил-1'-неопентилфероцен	100-101	—
1-Бензоїл-1'-неопентилфероцен	85-86	—
1-Ацетил-1'-неопентилфероцен	73-74	—
1-Пропіоніл-1'-неопентилфероцен	40-42	—
1-Неопентил-1'-(2'',5'',5''-триметилгексаноїл)-фероцен	—	154 / 2мм

Таблиця 8

## Гідроксилмісткі похідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °С	Інформ. джерело
4,4-Дифероценілгептан-1, 7-діол	169-171	—	[29]
1-( $\alpha$ -Гідроксіетил)-1'-( $\alpha'$ -гідроксибензил)фероцен	122-123,5	—	[14]
4, 4-Дифероценілпентанол-1	115-116	—	[28]
Те ж саме	112-113	—	[27]
4-Метил-4-фероценілгептан-1, 7-діол	111-112	—	[29]
1,1'-Ди( $\alpha$ -гідроксіетил)фероцен	68-70	—	[14]
1,1'-Ди( $\alpha$ -гідроксигексил)фероцен	58,5-60	—	[14]
4,4'-Ді(етилфероцен)пентанол-1	—	масло	[30]
1-( $\alpha$ -Гідроксіетил)-1'-( $\alpha'$ -гідроксипропіл)фероцен	—	масло	[14]

Серед інших можна відзначити похідні фероцену із замісниками, що містять естерні й естерні групи. З наведених нижче (табл. 9) даних видно, що зниження температури плавлення зазначених продуктів обумовлено, насамперед, наявністю в замісниках лінійних алкоксилалкільних фрагментів, а також – збільшенням довжини вуглеводневої частини замісників.

Таблиця 9

## Етери й естерні похідні фероцену

Похідне фероцену	Т пл., °С	Т кип., °С	Інформ. джерело
1,1'-Дибензил- $\alpha, \alpha'$ -епоксифероцен	172-185	—	[14]
Пентаеритрилметакрилат- <i>трис</i> -фероценоат	109-112	—	[28], [34]
Пентаеритрилакрилат- <i>трис</i> -фероценоат	107-109	—	[34]
Метил-4, 4-ди-фероценіл-пентаноат	104-107	—	[28]
1-Етил-1'-бензил- $\alpha, \alpha'$ -епоксифероцен	103-106	—	[14]
1,1'-Діетил- $\alpha, \alpha'$ -епоксифероцен	101-102	—	[14]
1-Етил-1'-пропіл- $\alpha, \alpha'$ -епоксифероцен	66-70	—	[14]
2-(3-Гідроксипропіл)-2-фероценіл-тетрагідрофуран	50-53	—	[29]
1,1'-Дигексил- $\alpha, \alpha'$ -епоксифероцен	—	масло	[14]
2-(2- <i>n</i> -Бутоксіетоксі)етилфероценоат	—	масло	[32]
Ди-(2-гідроксіетоксіетил)фероценілдикарбоксилат	—	рідина	[31]

## 3.2. Сумісність похідних фероцену з полімерними композиціями

Прямої вказівки щодо впливу структури похідних фероцену на здатність до утворення з компонентами сумішевих композицій гомогенних, стабільних у часі

композицій в літературі й описах до патентів не знайдено. Однак про такий вплив можна судити по непрямим даних, на основі аналізу описів патентів на винаходи, в яких як позитивний ефект декларується саме набуття похідними фероцену зниженої ексудації з композицій, а композиціями – підвищеної стабільності. Судячи з них, сумісність похідних фероцену з основою сумішевих композицій забезпечується, в основному, наступним:

- реалізація відомого принципу «подібне сполучається з подібним»;
- використання похідних фероцену з функціональними групами [28], що беруть участь у хімічній взаємодії при формуванні виробів із сумішевих композицій, або у процесі модифікації їх полімерної основи.

Алкільовані фероцени, а саме – діетилфероцен [6] або *n*-бутилфероцен [33], добре сполучаються в композиціях, наприклад, твердих паливах, із дивінілнітрильним каучуком, що містить кінцеві карбоксильні групи. Бутилфероцен має гарну сумісність із полібутадієном, бутилкаучуком і поліізобутиленом [9]. У композиціях разом з полібутадієновими каучуками використовуються циклоетерні [41], етерно-естерні заміщені фероцену [31].

Патентна інформація щодо типу або структури зв'язуючого, з яким сполучається похідне фероцену, стосується, в основному, бутадієнових предполімерів з кінцевими гідроксильними групами. У цьому випадку, як правило, похідними фероцену є гідроксіалкілзаміщені, не дивлячись на те, що в більшості випадків використовуювані фероценалкеноли – тверді речовини [29]. Наприклад, відповідно до [42], при одержанні твердих палив використовується сполучення гідроксилмісткого полібутадієнового предполімера R45HT (Arco Chemical Co) з функціональністю  $\approx 2,7$  і 4, 4-ди-фероценілпентанола. Гідроксіетилфероцен використовується також у сполученні з карбоксилатним каучуком [43].

Значна частина зазначених сполучень припускає використання похідних фероцену зі структурою замісників, що надають цим похідним одночасно здатність до гарного сполучення з композицією і до хімічної взаємодії зі зв'язуючим. Наприклад, фероценалканольні похідні використовуються в композиціях з ізоціанатними інгредієнтами [27]. Досить часто патентуються похідні фероцену з ненасиченими групами в замісниках [33; 36], які вводяться в композиції на основі полібутадієнових або карбоксилмістких [44] полібутадієнових каучуків.

Запропоновані похідні фероцену, що містять епоксидні групи [45, 46], які використовуються в композиціях з полібутадієновими гідроксилмісткими, акрилатними, поліуретановими каучуками. Ці ж фероцени запропоновані для використання в нітроцелюлозних композиціях.

Серед інших функціональних груп у похідних фероцену, що забезпечують надійну сумісність із композицією, варто вказати ізоціанатні [28].

### Бібліографічні посилання

1. Пат. 2276683 РФ, МКІ С10L1/18, С10L1/22. Добавка к бензину / В.М.Капустин, Б.Х.Борзаев, С.В.Суханов (все РФ) и др.; Ресселл Групп (РФ). – №2005101491/04 Заявл. 25.01.2005; Опубл. 20.05.2006 // Бюл. №14.
2. Пат 1259824 Великобритания, МКІ С06В27/00, С06В43/00, С06D5/10, С06В27/00, С06В43/00, С06D5/00. Rocket Fuels / Messerschmittbolkow-Blohm G.m.b.H. – №19681646310 Заявл. 20.01.1968; Опубл. 12.01.1972.
3. **Несмеянов, А.Н.** Ферроцен и родственные соединения. Избранные труды, 1969-1979 / А.Н. Несмеянов. – М., 1982.

4. **Первалова, Э.Г.** Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен / Э.Г.Первалова, М.Д.Решетова., К.И. Грандберг. – М., 1983.
5. Пат. 4173517 США, МКІ С25В3/10, С25В3/12, С25В3/00. Electrochemical process for dicyclopentadienyl iron / Eisenbach Wilhelm (DE); Lehmkuhl Herbert (DE). – № 19780901918 Заявл. 01.05.1978; Оpubл. 06.11.1979.
6. Заявка на пат. 2003131291 РФ, МКІ С06D5/06, С06В45/10. Смесевое твердое ракетное топливо / Е.Г.Процун, Ю.В.Звонарев. – Заявл. 28.10.2003; Оpubл. 27.07.2005 // Бюл. № 21.
7. Пат. 1830990 КНР, МКІ С07F17/02, С07F17/00 Method For Scaling-Up Purification Of Ethyl Dicyclopentadienyl Iron / Qiu Jihui (CN). – №20051042766 Заявл. 07.06.2005; Оpubл. 13.09.2006.
8. Пат. 1279961 Великобритания. С06В23/00, С06В25/26, С06В23/00, С06В25/00 Improvements In Or Relating To Nitrocellulose Base Compositions / Pierce Everette M.; US Army. – №19650008735 Заявл. 01.03.1965; Оpubл. 28.06.1972
9. Пат. 1332905 Великобритания, МКІ С06В21/00, С06В45/12, F02K9/34, С06В21/00, С06В45/00, F02K9/00. Solid Propellant Rocket Motors / Secr. Defence. – №19700046752 Заявл. 29.09.1971; Оpubл. 10.10.1971.
10. Пат. 1775788 КНР, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Method For Synthesizing Acyl Ferrocene / Liu Mingguo Liao (CN), Sanxia Univ (CN). – №20051019956 Заявл. 06.12.2005; Оpubл. 24.05.2006.
11. Пат. 5190671 США, МКІ В01J27/125, С07В61/00, С07F17/02, В01J27/06, С07В61/00, С07F17/00. Process For The Synthesis Of Monohaloalkanoylferrocenes / Caubere Paul (US), Fort Yves (US), Gautier Jean-Claude (US), Mondet Jean-Claude (FR); Poudres & Explosifs Ste Nale (FR). – №19900012157 Заявл. 03.10.1990; Оpubл. 02.03.1993.
12. Пат. 869058 Великобритания, МКІ В65D51/00, С07F17/02, В65D51/00, С07F17/00. Tertiary Alkyl Ferrocenes / Leigh Thomas; ICI Ltd. – № 19570025355 Заявл. 12.08.1957; Оpubл. 25.05.1961.
13. Пат. 869504 Великобритания, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Ferrocene Derivatives And Processes For Their Production / Leigh Thomas; ICI Ltd. № 19590004412 Заявл. 09.02.1959; Оpubл. 31.05.1961.
14. Пат. 3408376 США, МКІ А61К31/295, А61К33/26, С07F17/02, А61К31/28, А61К33/26, С07F17/00. Novel Processes For Preparing Ferrocene-Cyclic Ethers / Suh John T.; Colgate Palmolive Co. – №19650493872 Заявл. 07.10.1965; Оpubл. 29.10.1968
15. Пат. 5550267 США, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Process For The Synthesis Of Haloalkylferrocenes / Graindorge Herve (FR), Mondet Jean-Claude (FR), Vincent Charles-Henry (FR); Poudres & Explosifs Ste Nale (FR). – №19940007223 Заявл. 14.06.1994; Оpubл. 27.08.1996.
16. Пат. 861834 Великобритания, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Ferrocene Derivatives / Birtwell Stanley; ICI Ltd. – № 19590000618 Заявл. 07.01.1959; Оpubл. 01.03.1961.
17. Пат. 898633 Великобритания, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Ferrocene derivatives / Leigh Thomas; ICI Ltd. – № 19600002931 Заявл. 27.01.1960; Оpubл. 14.06.1962.
18. Пат. 1948324 КНР, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Preparation Method Of Acetyl Cyclopentadienyl Iron / Shi Qingqing Lv (CN); Shanghai Inst Of Chemical Reag (CN). – №20051030389 Заявл. 11.10.2005; Оpubл. 18.04.2007.
19. Пат. 5110964 США, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Process For Producing Ferrocenoyl Derivatives / Hiroi Yoshio (JP), Yokoyama Seiichiro (JP). – №19890117482 Заявл. 12.05.1989; Оpubл. 05.05.1992.
20. Пат. 1948325 КНР, МКІ С07F17/02, С07F17/00. Preparation Method Of Ethyl Dicyclopentadienyl Iron / He Koubao Yuan (CN) ; Shanghai Inst Of Chemical Reag (CN). – №20051030390 Заявл. 11.10.2005; Оpubл. 18.04.2007.
21. **Гребенкина, Г.Ф.** Гидрирование диэтилферроцена на Ni-Re в лабораторных условиях при атмосферном давлении водорода / Г.Ф. Гребенкина, М.А. Крупцова, О.С. Попов./ Калининский политехн. ин-т. – Калинин, 1981. – 6 с. – Деп. в НИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 948 хп-Д 81.

22. **Гребенкина, Г.Ф.** Гидрирование диацетилферроцена на сплавных катализаторах Ni-Al-Me в лабораторных условиях / Г.Ф. Гребенкина, М.А. Крупцова, О.С. Попов. / Калининский политехн. ин-т. – Калинин, 1981. – 7 с. – Деп. в НИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 979 хп-Д 81.
23. Пат. 870949 Великобритания, МКI C07F17/02, C07F17/00. Process Of Manufacture Of Ferrocene Derivatives / Leigh Thomas; ICI Ltd. – №19580040685 Заявл. 17.12.1958; Оpubл. 21.06.1961
24. Пат. 885524 Великобритания, МКI C07C Cyclopentadiene Derivatives / Leigh Thomas; ICI Ltd. – №19580040683 Заявл. 17.12.1958; Оpubл. 28.12.1961.
25. Пат. 3100216 США, МКI C07F17/02, C07F17/00. Alkylation Of Ferrocene / Norman Alpert, Caffrey Jr James M., Watson Harold J., Vermillion Herbert E.; Texaco Inc. – № 19580746323 Заявл. 03.07.1958; Оpubл. 06.08.1963.
26. Пат. 3849461 США, МКI C06B23/00, C07F17/02, C06B23/00, C07F17/00. Preparation Of Liquid Polynuclear Ferrocene Derivatives / Hyer H., Rudy T.; United Aircraft Corp. – № 19670663517 Заявл. 29.03.1968; Оpubл. 19.12.1968.
27. Пат. 3957840 США, МКI C07F17/02, C07F17/00. Preparation of a Ferrocenyl Compound / Norris William P.; US Navy. – №19740488872 Заявл. 15.07.1974; Оpubл. 18.05.1976.
28. Пат. 3878233 США, МКI C06B23/00, C07F17/02, C06B23/00, C07F17/00. Monofunctional Diferrocenyl Compounds / Nielsen Arnold T.; US Navy. – №19720238583 Заявл. 27.03.1972; Оpubл. 15.04.1975.
29. Пат. 3968126 США, МКI C07F17/02, C07F17/00. Ferrocene Derivatives And Their Preparation / Norris William P.; US Navy. – №19740454036 Заявл. 22.03.1974; Оpubл. 06.07.1976.
30. Пат. 5872328 США, МКI C06B23/00, C07F17/02, C10L9/10, C06B23/00, C07F17/00, C10L9/00. Ferrocene Derivatives / Menke Klaus (DE), Boehnlein-Mauss Jutta (DE), Brehler Klaus-Peter (DE), Jungbluth Hubert (DE), Neitsch Horst (DE); Pluto Chem. Betriebe (DE); Fraunhofer Ges Forschung (DE). – №19961008627 Оpubл. 06.03.1996; Оpubл. 16.02.1999.
31. Пат. 6313334 США, МКI C06B23/00, C06B45/10, C07F17/02, C06B23/00, C06B45/00, C07F17/00. Ferrocene Dicarboxylic Acid Diesters And Solid Composite Propellants Containing The Same / Hebekeuser Hans-Peter (DE), Mackowiak Hans-Peter (DE), Gottlieb Klaus (DE), Jungbluth Hubert (DE), Neitsch Horst (DE); Dynamit Nobel AG (US); Chemische Betr E Pluto GmbH (US). – №19971019126 (DE) Заявл. 07.05.1997; Оpubл. 06.11.2001.
32. Пат. 3558680 США, МКI B01J31/22, C07F17/02, B01J31/16, C07F17/00. Ferrocene Derivative / Moffett Lawrence R. Jr., Capps Julius D.; Thiokol Chemical Corp. – №19620227653 Заявл. 27.09.1962; Оpubл. 26.01.1971.
33. Пат. 3770786 США, МКI C06B23/00, C06B45/10, C07F17/02, C08C19/38, C08G18/67, C08G18/69, C06B23/00, C06B45/00, C07F17/00, C08C19/00, C08G18/00. Ferrocenyl Hydroxybutene / Huskins C., Thomas A.; US Army. – №19710129196 Заявл. 29.03.1971; Оpubл. 06.11.1973.
34. Пат. 3847958 США, МКI C06B23/00, C06B45/10, C07F17/02, C06B23/00, C06B45/00, C07F17/00. Ferrocene-Containing Monomers / Stevens T., Reed S.; US Army. – №19710144283 Заявл. 18.05.1971; Оpubл. 12.11.1971.
35. Пат. 3751441 США, МКI C07F17/02, C07F17/00. Preparation Of Ferrocenylbutadienes / Van Landuyt D.; US Army. – №19710153442 Заявл. 15.06.1971; Оpubл. 07.08.1971.
36. **Несмеянов, А.Н.** Синтез алкилферроценов реакцией Фриделя-Крафтца / А.Н. Несмеянов, Н.С. Кочеткова // Докл. АН СССР. – 1957. – Т. 114. – № 800. – С. 241-243.
37. **Несмеянов, А.Н.** Алкилирование ферроцена / А.Н. Несмеянов, Н.С. Кочеткова // Докл. АН СССР. – 1956. – Т. 109. – № 543. – С. 220-222.
38. **Несмеянов, А.Н.** Гомологи ферроцена с третичными алкильными радикалами / А.Н. Несмеянов, Н.С. Кочеткова // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 117. – № 92. – С. 249-252.
39. Пат. 4141991 США, МКI A61K31/295, A61P7/06, C07F15/02, C07F17/02, A61K31/28, A61P7/00, C07F15/00, C07F17/00. Ferrocene Derivatives / Lattrell Rudolf, Kief Heinrich, Bahr Hermann; Hoechst AG. – № 19762623487 (DE) Заявл. 26.05.1976; Оpubл. 27.02.1979.
40. Пат. 4118509 США, МКI C07F15/02, A61K31/295, A61P7/06, B01J27/00, C07B61/00, C07F17/02, C07F15/00, A61K31/28, A61P7/00, B01J27/00. C07B61/00, C07F17/00.

- 3,5,5-Trimethylhexanoyl Ferrocene / Lattrell Rudolf, Kief Heinrich, Bahr Hermann; Hoechst AG. – №19762623486 (DE) Заявл. 26.05.1976; Оpubл. 03.10.1078.
41. Пат. 3951703 США, МКІ С06В23/00; С06В23/00. Ballistic Modification Of Composite Propellants By Use Of 2-Ferrocenyltetrahydrofuran Novel Liquid Compound / AYERS ORVAL E, VAN LANDUYT DENNIS C.; US Army. – №19710155671 Заявл. 15.06.1971; Оpubл. 20.04.1976.
  42. Пат. США 3932240, МКІ С06В23/00, С06В45/10, С08Г18/28, С08Г18/69, С08Г18/71, С06В23/00, С06В45/00, С08Г18/00. Burning Rate Modifying Binder For Propellant And Method / Braun John D; Nielsen Arnold; Pickett M Frank; Henry Ronald; Norris William Рю; US Navy. – №19730367091 Заявл. 04.06.1973; Оpubл. 13.06.1973.
  43. Пат. 3447981 США МКІ С06В23/00, С06В23/00. Solid Propellant Compositions And Method Of Modifying Propellant Burning Rate Using Ferrocene Derivatives / US Army. – №19620235601 Заявл. 01.11.1962; Оpubл. 03.06.1969.
  44. Пат. 3962297 США, МКІ С06В23/00. С07F5/02, С06В23/00, С07F5/00. High Burning Rate Catalyst / Hill William E; US Army. – №19690805385 Заявл. 07.03.1969; Оpubл. 08.06.1076.
  45. Пат. 3762969 США, МКІ С06В23/00, С06В45/00, С06В45/10, С06В23/00. С06В45/00. Combination Burning Rate Catalyst And Curative / Sayles D.; US Army. – №19680707358 Заявл. 05.02.1968; Оpubл. 02.10.1973.
  46. Пат. 3874957 США, МКІ С06В23/00, С06В45/10, С07F17/02. С08Г59/30, С06В23/00, С06В45/00, С07F17/00, С08Г59/00. Use Of 1,1'-Bis-(1-Glycidoxylalkyl) Ferrocenes In Rocket Propellants / Corley Robert C., Dewey Fred M.; US Air Force. – №1970003104 Заявл. 07.04.1970; Оpubл. 01.04.1975.

Надійшла до редакції 30.01.09

УДК 541.124:547

Л. К. Святенко,<sup>1</sup> А. А. Гапонов,<sup>2</sup> С. И. Оковитый,<sup>2\*</sup> Л. И. Касьян<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кировоградский государственный педагогический университет им. В. Винниченко

<sup>2</sup>Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТАУТОМЕРОВ В РЯДУ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,5-ДИГИДРОБЕНЗОДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

Установлено вплив замісників на геометричні характеристики 1,5-дигідробензодіазепін-2-онової системи та відносні стабільності таутомерів. Вивчено взаємозв'язок між геометричними та енергетичними характеристиками заміщених 1,5-дигідробензодіазепін-2-онів.

Бензодиазепиноны – обширная и важная группа конформационно подвижных гетероциклических соединений, включающая вещества, обладающие ценными фармакологическими свойствами. Учитывая существенное влияние изменения геометрии молекулярных фрагментов на физико-химические, химические свойства соединений и их биологическую активность, мы предприняли изучение группы 1,5-бензодиазепин-2-онов методами ММХ, ММЗ [2] и ВЗЛР/6-31G\* [9; 11; 13]. При проведении расчётов методами ММХ и ММЗ учитывалось, что отдельные компоненты энергии молекулы в методе молекулярной механики принципиально не могут рассматриваться в отрыве друг от друга, а также то, что ни один из них в отдельности, даже преобладающий, нельзя рассматривать как «причину» различия