

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი
ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი



ქეთევან თოთლაძე

ფეროცენილ-შემცველი ოქსიმების გარდაქმნები

**ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის მაგისტრის ხარისხის
მოსაპოვებლად**

ხელმძღვანელები: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
ავთანდილ ქორიძე
ქიმიის დოქტორი, თეა ლობჯანიძე

თბილისი

2019

სარჩევი

ანოტაცია	3
შესავალი	4
თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა	6
თავი 2. ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა	11
თავი 3. ექსპერიმენტული ნაწილი	14
დასკვნები	19
გამოყენებული ლიტერატურა	20
დანართი	21

ანოტაცია

ოქსიმები წარმოადგენენ ერთ-ერთ მრავალფეროვან ნაერთებს ორგანულ ქიმიაში. ისინი შეიძლება გარდაიქმნან ამინებში, ამიდებში, ნიტრილებში, ნიტრონაერთებში და მრავალრიცხოვან ჰეტეროციკლურ ნაერთებში. ცნობილია, რომ ფეროცენილის ჯგუფი (Fc-ფეროცენილი) ხშირად შეჰყავთ ბიოაქტიურ ნაერთებში, რათა გააძლიერონ მათი ბიოლოგიური მოქმედება. ჩვენ მივიღეთ ფორმილფეროცენის ოქსიმი $\text{Fc}-\text{CH}=\text{NOH}$ და აცეტილფეროცენის ოქსიმი $\text{Fc}-\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$, განვახორციელეთ მათი დაჟანგვა აქტიური მანგანუმის ოქსიდით MnO_2 დეპროტექციისათვის, და აგრეთვე რეაგენტით $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ შესაბამისი ფეროცენილნიტროალკანების მისაღებად.

Summary

Oximes are one of the versatile compounds in organic chemistry. They can be converted to amines, amides, nitriles, nitro compounds, and to a variety of heterocyclic compounds. It is known that ferrocenyl group (Fc- ferrocenyl) is often incorporated into a bioactive compound to obtain enhanced biological activities. We obtained oximes of formylferrocene $\text{Fc}-\text{CH}=\text{NOH}$ and acetylferrocene $\text{Fc}-\text{C}(\text{Me})=\text{NOH}$, and performed their oxidation by active manganese dioxide MnO_2 for deprotection, and by sodium perborate $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ for the conversion into corresponding ferrocenyl nitroalkanes.

შესავალი

მეტალორგანული ქიმიის მიმართულების და აგრეთვე ჩვენი ნაშრომის კვლევის ძირითად და უმნიშვნელოვანეს სფეროს წარმოადგენს, ფეროცენშემცველი ელექტრონ-დეფიციტური ეთილენების და აცეტილენების ამინებთან და N-ჰეტეროციკლებთან ურთიერთქმედების კვლევა. ინტერესი ფეროცენშემცველი უჯერი ციანო-, ამიდო- და ნიტრონაერთების მიმართ, განპირობებულია ფეროცენის როგორც მნიშვნელოვანი ფარმაკოფორის თვისებით.

ფეროცენის აღმოჩენა საინტერესო იყო როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით. ამ ნაერთის სინთეზით ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში საფუძველი ჩაეყარა ახალ მიმართულებას - გარდამავალ მეტალთა დიციკლოპენტადიენის რიგის ქიმიას. დღეისათვის სინთეზირებულია თითქმის ყველა გარდამავალი მეტალის დიციკლოპენტადიენილ წარმოებული, აგრეთვე ამ მეტალების წარმოებულები ბენზოლთან (მაგ. დიბენზოლქრომი).

ფეროცენი და მისი ნაწარმები ფართოდ გამოიყენებიან სახალხო მეურნეობისა და ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში. ეს განპირობებულია ფეროცენის განსაკუთრებული ფიზიკური და ქიმიური თვისებებით - მისი არაჩვეულებრივი თერმული მდგრადობით, ორთქლის მაღალი წნევით, კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში, ქიმიური გარდაქმნების მრავალფეროვნებით. ფეროცენი და მისი ნაწარმები გამოიყენებიან სხვადასხვა სახის საწვავთა დანამატებად, ზეთების უკვამლოდ წვისათვის, აგრეთვე ისინი წარმოადგენენ მყარი რაკეტული საწვავის წვის ძლიერ ეფექტურ კატალიზატორებს; ხოლო, მეორე მხრივ, გამოიყენებიან პოლიმერული მასალების წვის ინჰიბირებისათვის, აგრეთვე პოლიმერიზაციის რეაქციების კატალიზატორებად.

ფეროცენი და მისი ნაწარმები ხასიათდებიან აგრეთვე ფიზიოლოგიური აქტივობით, სიმსივნის საწინააღმდეგო და ანტიოქსიდანტური თვისებებით. პესტიციდური, ფუნგიციდური, აკარიციდული და ინსექტიციდური თვისებებით. შთამბეჭდავ მაგალითს ფეროცენის გამოყენებისა წარმოადგენს კიბოს და მალარიის საწინააღმდეგო ეფექტური პრეპარატების- ფეროციფენის და ფეროქინის შექმნა.

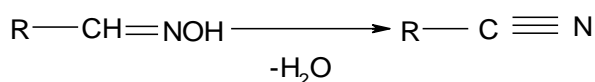
დიდი გამოყენება პოვს ფეროცენის ნაწარმებმა სამედიცინო პრაქტიკაშიც, კერძოდ, როგორც სამკურნალო პრეპარატებმა ისეთი დაავადებების წინააღმდეგ, რომლებიც გამოწვეულია ორგანიზმში რკინის ნაკლებობით, კერძოდ, სხვადასხვა წარმოშობის რკინა-დეფიციტური ანემიების სამკურნალოდ. დანერგილია ანემიის სამკურნალო პრეპარატი - “ერიტროსტიმულინი”

ფეროცენი წარმოადგენს ერთიან არომატულ სისტემას, რომელიც არ შედის მიერთების რეაქციებში და მისთვის ძირითადად დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები; ამასთან ფეროცენი

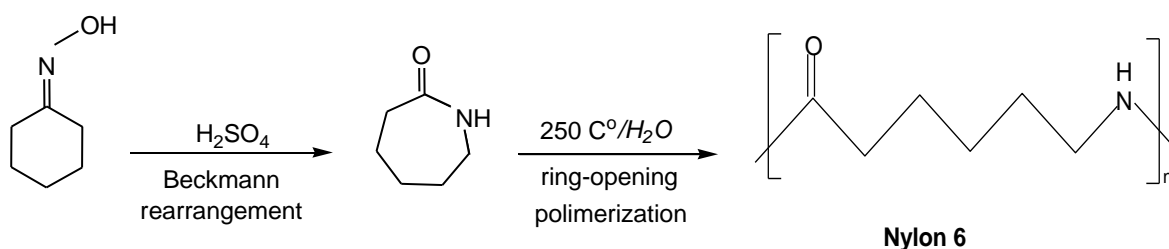
ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში შედის უფრო ადვილად, ვიდრე ბენზოლი. ფეროცენის ბირთვის რეაქციისუნარიანობაზე დიდ გავლენას ახდენენ მასში ჩანაცვლებული ჯგუფები. კერძოდ, ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები ასუსტებენ ჩანაცვლებული ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, ხოლო ელექტროდონორული ჩამნაცვლებლები, პირიქით, ზრდიან ჩანაცვლებული ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, ხოლო ამის გამო შემდგომი ელექტროფილური ჩანაცვლება ხდება იმავე ციკლოპენტადიენილის ჯგუფში.

თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა

ოქსიმები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან, მრავალფეროვანი რეაქციისუნარიანობის მქონე ორგანულ ნაერთებს. მათ მნიშვნელობაზე მეტყველებს თუნდაც ის, რომ ალდოქსიმები არიან ერთ-ერთი მთავარი წინამორბედები ნიტრილების სინთეზში:

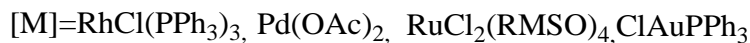
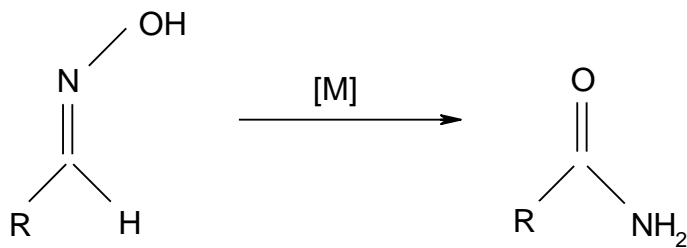


კეტოქსიმების ყველაზე ცნობილ რეაქციას კი წარმოადგენს მათი ბეკმანის (Beckmann) გადაჯგუფება ამიდებში. კლასიკური მაგალითი ამ რეაქციის უკავშირდება კაპროლაქტამის მიღებას ციკლოჰექსანონის ოქსიმიდან, და პოლიმერ ნაილონ-6-ის წარმოებას:

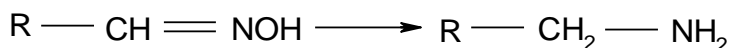


გარდა ამ კარგად ცნობილი რეაქციებისა, ბოლო წლებში აღმოჩენილ იქნა ახალი, მათ შორის კატალიზური გარდაქმნები ოქსიმებისა, სხვა ფუნქციურ ორგანულ ნაერთებში. მაგალითად, ცნობილი იყო რომ ამიდების მიღება შეიძლება ჩვეულებრივ კეტოქსიმებიდან (ბეკმანის გადაჯგუფება), მაშინ როდესაც ამავე პირობებში - ლუისის ან ბრონსტედის მჟავების თანდასწრებით - ალდოქსიმებიდან წარმოიქმნებიან ნიტრილები დეჰიდრატაციის შედეგად.

აღმოჩნდა, რომ ალდოქსიმების გადაჯგუფება პირველადი ამიდების მიღებით, კატალიზდება მთელი რიგი კატალიზატორებით, მაგ. გარდამავალ მეტალთა წარმოებულებით და მეტალორგანული კომპლექსებით [1]. შესწავლილია ამ რეაქციის მექანიზმი [2].



მნიშვნელოვან სფეროს ოქსიმების გამოყენების ორგანულ ქიმიაში წარმოადგენს ამინების სინთეზი. ოქსიმების აღსადგენად ამინებში გამოიყენება მრავალი აღმდგენი: ნატრიუმის ამაღგამა, ნატრიუმი სპირტებში, მოლეკულური წყალბადი ნიკელის ან სპილენძის კატალიზატორების თანდასწრებით, ლითიუმ ალუმოჰიდრიდი, კალა ან SnCl_2 მარილმჟავაში, გარდამავალ მეტალთა ჰომოგენური მოლეკულური კატალიზატორები და H_2 , და სხვ.

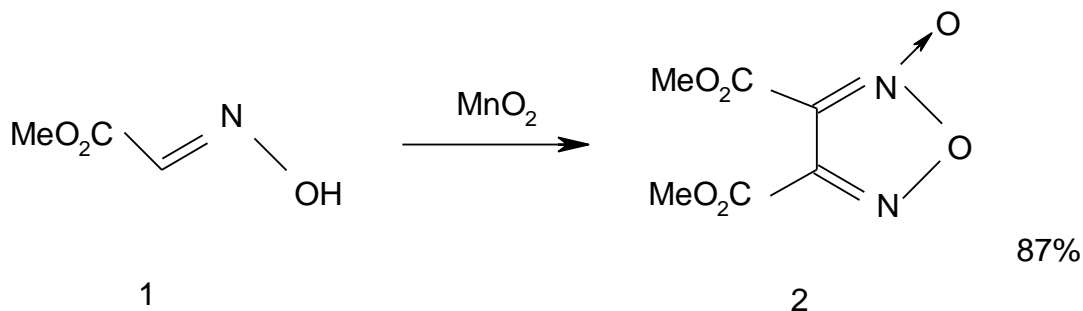


ნაკლებად შესწავლილ, თუმცა ძალიან საინტერესო სფეროს ოქსიმების რეაქციისუნარიანობისა, წარმოადგენს მათი დაჟანგვა სხვადასხვა რეაგენტების მიერ.

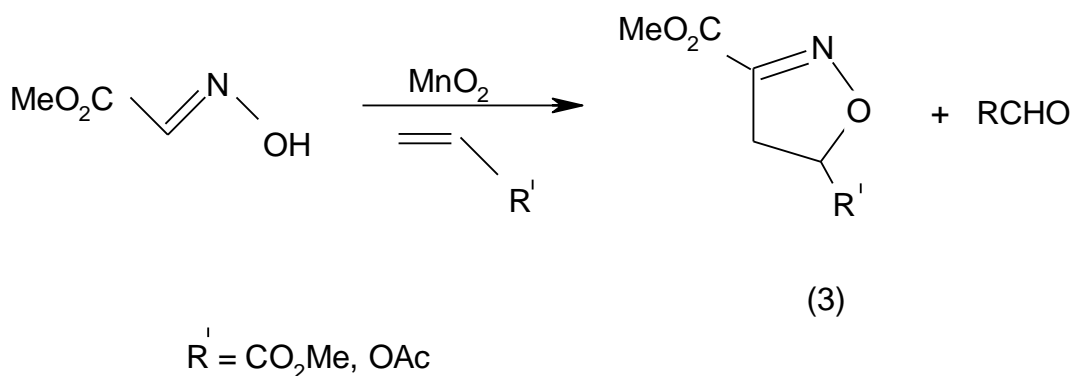
აქტიური მანგანუმის დიოქსიდი MnO_2 იწვევს ალდოქსიმების და კეტოქსიმების გარდაქმნას შესაბამისად, ალდეჰიდებში და კეტონებში [3].



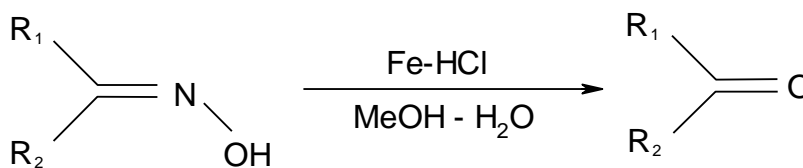
მაგრამ ასევე აღწერილია, ამავე რეაგენტით MnO_2 , მოქმედების დროს ზოგიერთ ალდოქსიმზე ნიტრილების ოქსიდების გენერირება [4]. ნიტრილების ოქსიდები არიან არასტაბილური ნაერთები და ადვილად განიცდიან დიმერიზაციას, ამიტომ მათი გენერირება ხდება *in situ*, მაგალითად, ჰიდროქსიმინაცეტატი (1) რეაგირებს მანგანუმის დიოქსიდთან შესაბამისი ფუროქსანის მიღებით:



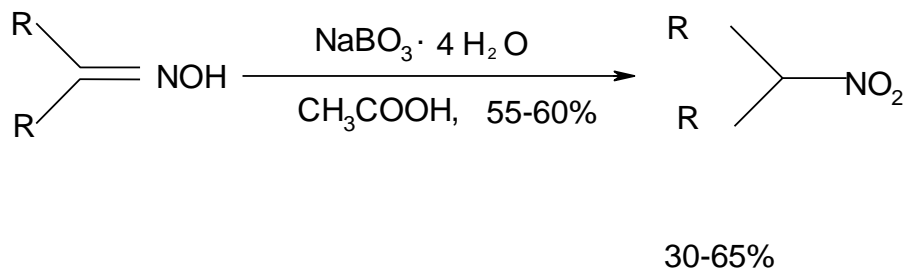
იგივე რეაქცია, ჩატარებული ჭარბი სამ მოლარული დიპოლაროფილის თანდასწრებით, იძლევა 2-ოქსაზოლინებს (3):



საინტერესოა, რომ ოქსიმების გარდაქმნა კარბონილ ნაერთებში (ოქსიმების დებროტექცია) ადვილად შეიძლება მათზე Fe-HCl ნარევის მოქმედებით [5]:



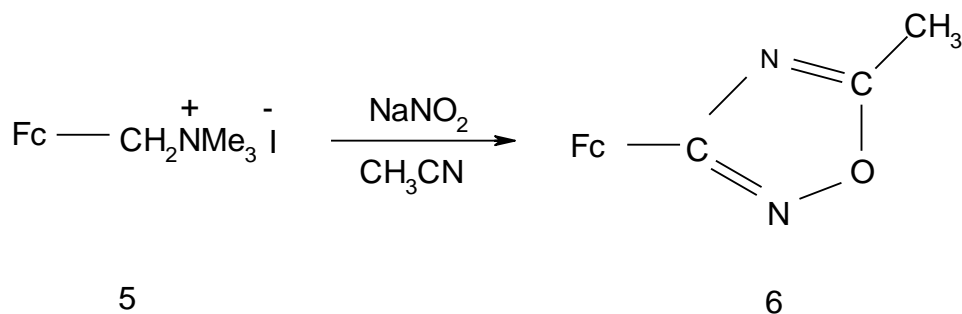
1992წ. გ. ოლამ (G. Olah) აღმოაჩინა ხელსაყრელი მეთოდი ოქსიმების დაჟანგვისა ნიტრონაერთების მიღებით, რომელიც ეყრდნობა ნატრიუმის პერბორატის გამოყენებას [6]. რეაქციას ატარებენ ძმარმჟავას არეში; ამ მეთოდით ალდოქსიმებიდან და კეტოქსიმებიდან ღებულობენ, შესაბამისად, პირველად და მეორეულ ნიტრო ნაერთებს.



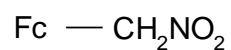
ზოგჯერ რეაქციაში გვერდითი პროდუქტის სახით წარმოიქმნება შესაბამისი კარბონილური ნაერთი [6]. პროდუქტის გამოსავლიანობა დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე, აგრეთვე ოქსიმის აღნაგობაზე.

ამ მარტივი, ხელსაყრელი და ზოგადი მეთოდით შესაძლებელია პირველადი და მეორეული ნიტრონაერთების მიღება; ზოგჯერ, ფლუორენონოქსიმის და ბენზალდოქსიმის შემთხვევაში, აღნიშნულია აცი-ნიტრო ნაერთების წარმოქმნა.

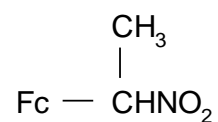
შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ ოლას მეთოდით ნიტრონაერთების მიღება იყოს ალტერნატივა იმ შემთხვევაში, როდესაც ასეთი ნაერთების მიღება ვერ ხერხდება ტრადიციული მეთოდების გამოყენებით. მაგალითად, იაპონელი ავტორების [7] ცდა, მიეღოთ ფეროცენილნიტრომეთანი FcCH_2NO_2 (**4**, Fc-ფეროცენილი) (ფეროცენილმეთილ)ტრიმეთილამონიუმ იოდიდზე (**5**) ნატრიუმის ნიტრიტის მოქმედებით აცეტონიტრილის ხსნარში, უშედეგო აღმოჩნდა: ამ რეაქციაში წარმოიქმნა 3-ფეროცენილ 5-მეთილ-1,2,4-ოქსადიაზოლი (**6**):



თუ გავითვალისწინებთ, რომ აცილფეროცენების ოქსიმების სინთეზის მეთოდოლოგია კარგად არის დახვეწილი, და გამოყოფილია ოქსიმები სინ- და ანტი- იზომერების სახით [8], ინტერესს წარმოადგენს აღნიშნული ოქსიმების შესწავლა ოლას რეაქციის პირობებში. განსაკუთრებით, ფეროცენილნიტრომეთანის (**1**) და 1-ფეროცენილნიტრომეთანის (**7**) მიღება ამ რეაქციით, და მათი თვისებების შესწავლა.

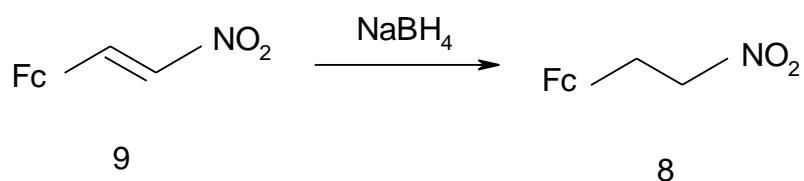


1



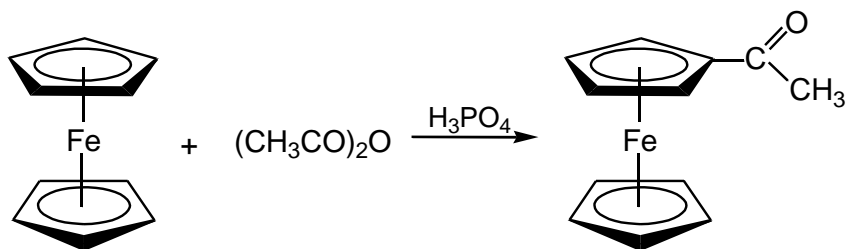
7

აღნიშნავთ, რომ 2-ფეროცენილნიტროეთანი (8) მიღებულია 2-ფეროცენილნიტროეთილენის (9) აღდგენით, და ის წარმოადგენს სტაბილურ მოლეკულას [9]:



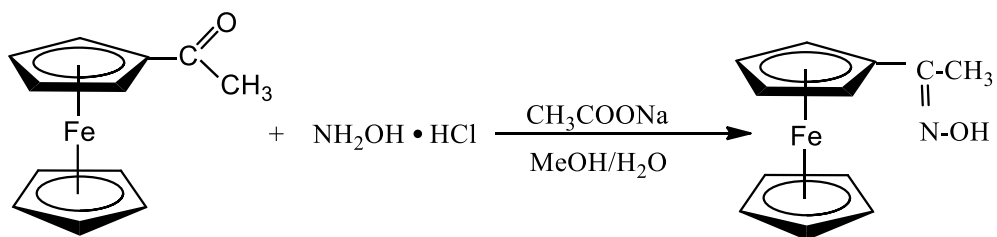
თავი 2. ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა

1. სადიპლომო ნაშრომის მიზანი იყო, შემესწავლა ფეროცენილშემცველი ოქსიმების გარდაქმნები. საწყის ნაერთად მივიღე აცეტილფეროცენი.



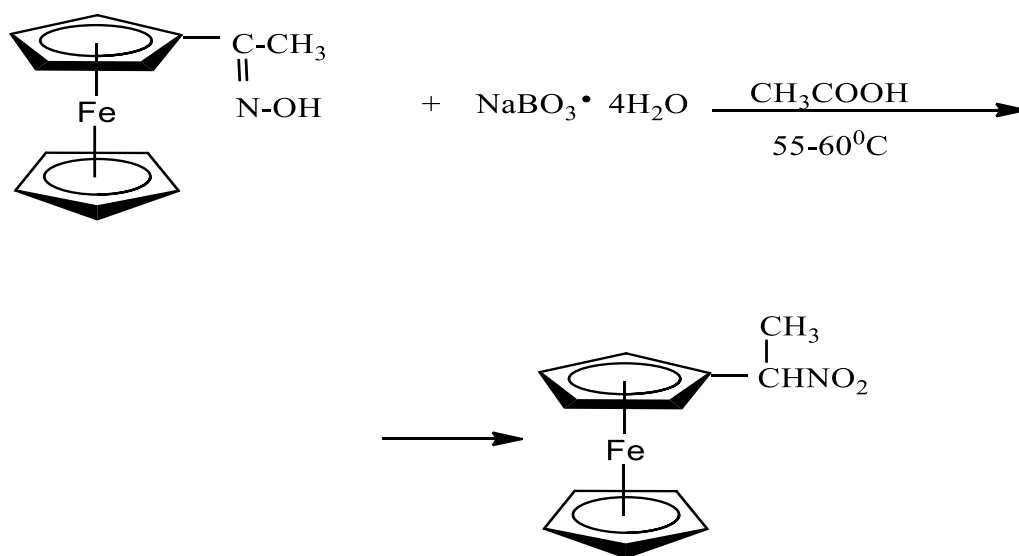
რეაქცია ჩავატარე 100°C-ზე. მიღებული აცეტილფეროცენის შედგენილობა და აღნაგობა დადასტურდა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით, T_{ლ.} 85-86°C. გადაღებულ იქნა ი.წ. სპექტრი (იხ. დანართი. 1), სადაც მიღებული აცეტილფეროცენის აცილური ჯგუფის შთანთქმის უბანი მდებარეობს $\nu(\text{C}=\text{O})=1660\text{სმ}^{-1}$ (იხ. დანართი 1). რეაქციის პროდუქტი წარმოადგენს ნარინჯისფერ კრისტალურ ნალექს. აცეტილფეროცენის გამოსავლიანობა შეადგენს 70-75%-ს.

2. სინთეზირებული აცეტილფეროცენი გამოვიყენე როგორც საწყისი ნივთიერება კეტოქსიმის მისაღებად.



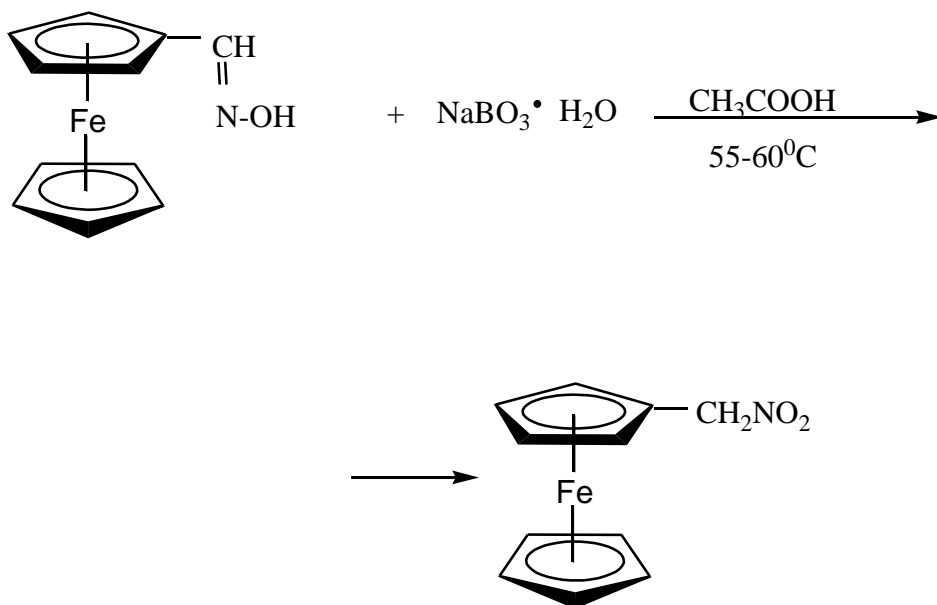
მიღებული პროდუქტი გამოირჩევა თერმული მდგრადობით, ორთქლის მაღალი წნევით, დაბალი ტოქსიკურობით, კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში, აგრეთვე ქიმიური გარდაქმნების მრავალფეროვნებით. მიღებული პროდუქტის კვლევა გავახორციელეთ ი.წ. სპექტროსკოპიული მეთოდის საშუალებით (იხ. დანართი-2) მიღებული პროდუქტის შთანთქმის უბანი მდებარეობს ტალღის სიგრძის უბანში $\nu(\text{C}=\text{N})=(1340\text{სმ}^{-1})$, მიღებული ნაერთი წარმოადგენს ნარინჯისფერ ამორფულ ნალექს, რომლის გამოსავლიანობა შეადგენს 74-78%-ს. $T_{\text{ლ.}} 144-145^{\circ}\text{C}$. გადავიღეთ ი.წ. სპექტრი, (იხ. დანართი 2). $\nu(\text{C}=\text{N})=(1340\text{სმ}^{-1})$.

3. მიღებული აცეტილფეროცენის ოქსიმი გამოვიყენე შესაბამისი ნიტრონაერთის მისაღებად.



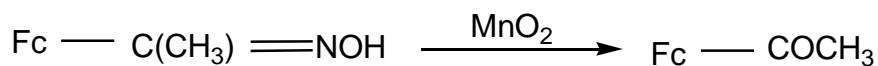
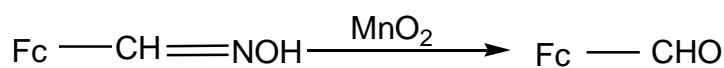
რეაქციის შედეგად მიღებული ნიტრონაერთის დასახასიათებლად, გადაღებულია ი.წ. სპექტრი (იხ. დანართი 3) სადაც შესაბამისი შთანთქმის უბანი მდებარეობს $\nu(\text{NO}_2)= (1650\text{სმ}^{-1})$, ტალღის სიგრძეზე. პროდუქტის გამოსავლიანობა შეადგენს 65-70%-ს. $T_{\text{ლ.}} 128-130^{\circ}\text{C}$.

4. შემდგომ ვაწარმოეთ ფორმილფეროცენის დაქანგვა ნატრიუმის პერბორატით და შესაბამისად მივიღეთ ნიტრონაერთი.



რეაქციის პროდუქტად მივიღეთ მოყავისფრო კრისტალები. იწ სპექტრი $\nu(\text{NO}_2)=1503 \text{ სმ}^{-1}, 1328 \text{ სმ}^{-1}$, (დანართი 3). $T_{\text{ლლ.}} 128-130^\circ\text{C}$.

5. აგრეთვე ვაწარმოეთ ფეროცენილაცილოქსიმების დაჟანგვა მანგანუმის დიოქსიდით.



მივიღეთ ფეროცენშემცველი კეტონი. იწ. სპექტრი (იხ. დანართი 4)

$\nu(\text{C-O})=1630 \text{ სმ}^{-1}$. $T_{\text{ლლ.}} 178-180^\circ\text{C}$.

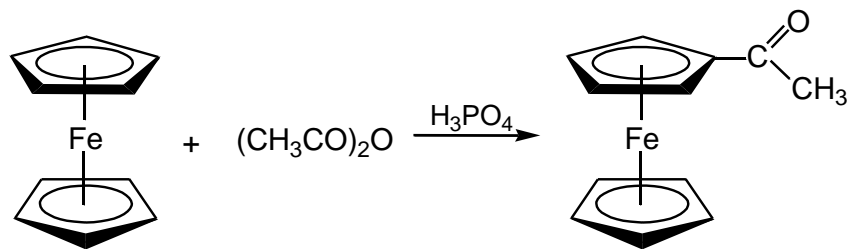
თავი 3. ექსპერიმენტული ნაწილი

ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Varian 660 FT-IR spectrometer კალიუმის ბრომიდში.

რეაქციის მსვლელობა, ნაერთთა სისუფთავის კონტროლი და R_f -ის მნიშვნელობები განსაზღვრულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით, ფირფიტების (Silufol UV-254, Silufol, Alufol) გამოყენებით. სვეტური ქრომატოგრაფიისათვის სორბენტად გამოყენებულია სილიკაგელი L40/100, L100/400.

ღლობის ტემპერატურა განსაზღვრულია ხელსაწყოზე Boetius, PHMK 05 და Meelting Point Meter MPM-HV2.

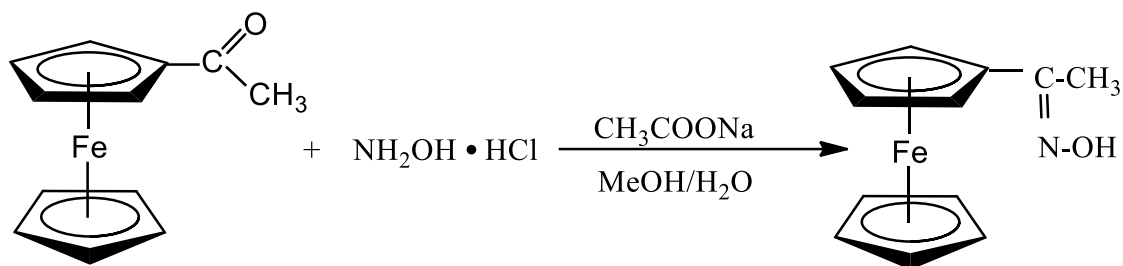
1. აცეტილფეროცენის სინთეზი



მრგვალძირა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია სარეველათი და თერმომეტრით, მოვათავსეთ 4 გ (0.095 მოლი) ფეროცენი, 1 მლ 85%-იან H_3PO_4 -ი და 30 მლ ძმარმჟავას ანჰიდრიდი. სარეაქციო ნარევეს ვურევდით 10 წუთის განმავლობაში 100°C -ზე, შემდეგ გადმოვასხით ყინულიან ჭიქაში და დავტოვეთ ერთი ღამის განმავლობაში. მეორე დღეს დავუმატეთ სოდის ნაჯერი ხსნარი, სარეაქციო ნარევიდან ნალექის გამოყოფის შეწყვეტამდე. მიღებული ხსნარი გავფილტრეთ და ნალექი დავამუშავეთ, როდინში კონც. მარილმჟავას მცირე პორციების დამატებით, მთელი ნალექის ხსნარში გადასვლამდე, შემდეგ კი ხსნარი სწრაფად გავფილტრეთ შოტის ძაბრში. მიღებული ხსნარი მაშინვე განვაზავეთ ყინულიანი წყლის 4-6-ჯერადი მოცულობით.

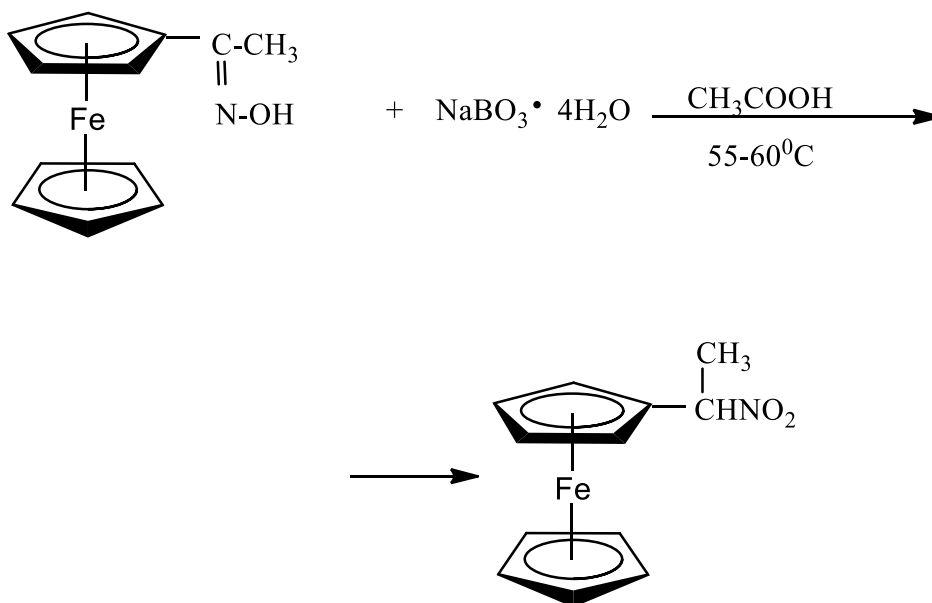
გამოყოფილი აცეტილფეროცენის ნალექი გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ წყლით და გავაშრეთ ჯერ ჰაერზე, შემდეგ კი P_2O_5 -იან ვაკუუმ-ექსიკატორში. გადავაკრისტალეთ ნ-ჰექსანოიდ

2. აცეტილფეროცენის ოქსიმის (კეტოქსიმის) სინთეზი



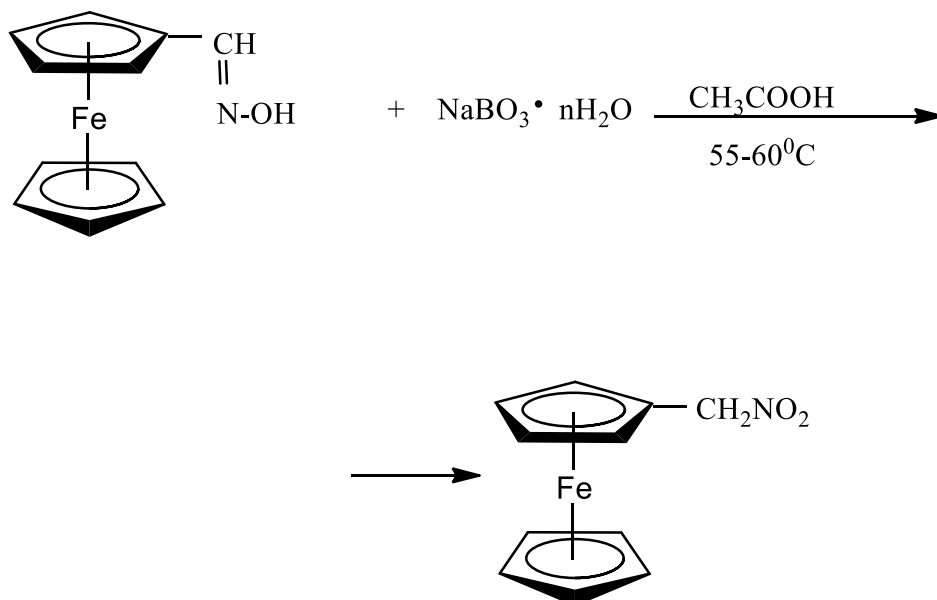
კეტონი (30 მმოლი) და 2.3 ეკვ. ჰიდროქსილამინის ჰიდროქლორიდი (69მმოლი) გავხსენით 40მლ. მეთანოლში, ოთახის ტემპერატურაზე, დავუმატეთ 2.5 ეკვ. ნატრიუმის აცეტატის ტრიჰიდრატს, გახსნილს 20 მლ. წყალში და ნარევი ვადულეთ ერთ საათს. რეაქციის დასრულების შემდეგ (თხ. ფენ. ქრომატ. ანალიზი), ხსნარი გავანეიტრალეთ NaHCO_3 -ის წყლის ნაჯერი ხსნარით, და დავუმატეთ ეთერს. ექსტრაქტი გავაშრეთ, ჩავრეცხეთ NaCl -ის ნაჯერი წყლის ხსნარით, და ორგანული ფაზა გავაშრეთ უწყლო MgSO_4 -ზე. ეთერის მოშორების შედეგად მივიღეთ კეტოქსიმი, რომლის გაწმენდა შეიძლება კრისტალიზაციით. გამოსავლიანობა შეადგენს 74-78%-ს. $T_{\text{ლ.}} 144-145^\circ\text{C}$. გადავიღეთ ი.წ. სპექტრი, (იხ. დანართი-2). $\nu(\text{C}=\text{N})=(1340\text{სმ}^{-1})$.

3) აცეტილფეროცენის ოქსიმის (კეტოქსიმი) დაჟანგვა ნატრიუმის პერბორატით და შესაბამისი ნიტრონაერთის მიღება.



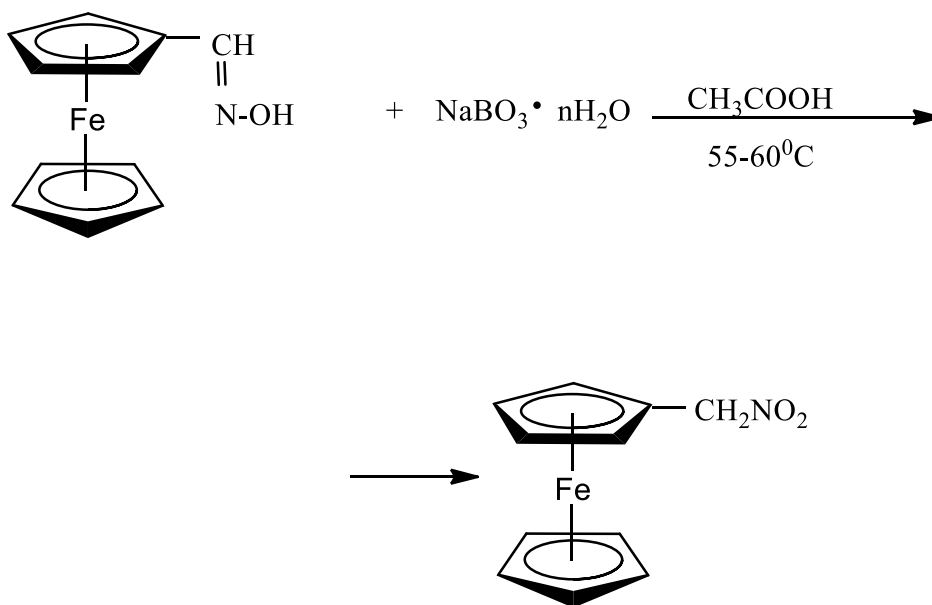
აცეტილფეროცენის ოქსიმი (1.0გ, 8მმოლი) გავხსენით 50მლ უწყლო (ყინულოვან) ძმარმჟავაში, სამყელა, მრგვალიძირა კოლბაში. კოლბა მოვათავსეთ ზეთის აბაზანაში 55°C-ზე, ხსნარს ეტაპობრივად ვუმატებდით მყარ ნატრიუმის პერბორატს (6.20გ, 40მმოლი) ენერგიული მორევის პირობებში 30წთ-ის განმავლობაში. დამატების შემდეგ, სარეაქციო ნარევის ვურევდით 4 საათის განმავლობაში. გაცივების შემდეგ, სარეაქციო ნარევი დავამუშავეთ 4:25მლ ყინულოვანი ნაჯერი ნატრიუმის ბიკარბონატის ხსნარით, შემდეგ კი მოვახდინეთ ეთერით ექსტრაგირება (2:50მლ). ორგანული ფაზა რამდენჯერმე ჩავრეცხეთ ცივი წყლით, გავაშრეთ MgSO₄ -ზე და ავაორთქლეთ. ნედლი პროდუქტი მოვათავსეთ SiO₂-ის სვეტზე ქრომატოგრაფიით, ელუენტი CHCl₃ - პენტანი (1:4). იწ სპექტრი $\nu(\text{NO}_2) = 1503 \text{ სმ}^{-1}, 1328 \text{ სმ}^{-1}$. (იხ. დანართი 3)

4) ფეროცენკეტოქსიმის დაჟანგვა ნატრიუმის პერბორატით. ნიტრონაერთების მიღება.

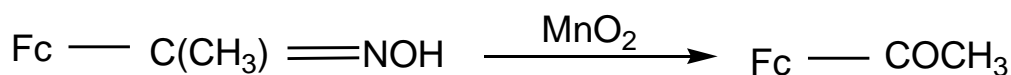
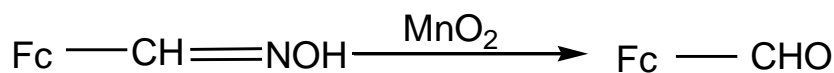


ფეროცენკეტოქსიმს 0.5გ (0.002 მოლი) და ნატრიუმის პერბორატს 1გ (0.012 მოლი) 15 მლ ძმარმჟავაში აცხელებენ 55-60°C მუდმივი მორევის პირობებში,

რეაქციის მსვლელობას აკვირდებიან თ.ფ.ქ. მეთოდის საშუალებით, ცხელებას აგრძელებენ 30 წთ. განმავლობაში, გაცივების შემდეგ სარეაქციო ნარევს შლიან, შეაქცთ წყალი 3 მლ, ორგანულ ფენას წვლილავენ დიეთილის ეთერით, რეცხავენ წლით და აშრობენ უწყლო Na_2SO_4 -ზე. აკონცენტრირებენ, დებულობენ მოყავისფრო კრისტალებს. იწ სპექტრი $\nu(\text{NO}_2) = 1503 \text{ სმ}^{-1}, 1328 \text{ სმ}^{-1}$. (იხ. დანართი 3) ლღ.ტ. 168-170°C.



5) აცილფეროცენ ოქსიმების დაჟანგვა მანგანუმის დიოქსიდით



კოლბაში მოვათავსეთ 15 მლ დიქლორმეთანის და მანგანუმის დიოქსიდის (MnO_2) სუსპენზია, შევიტანეთ ამავე გამხსნელში გახსნილი აცილფეროცენ ოქსიმი 0.5გ (0.002 მოლი), რეაქცია ჩავატარეთ მუდმივი მორევის და ოთახის ტემპერატურის პირობებში,

20 წთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევი გავფილტრეთ. ორგანული ფენა ჩავრეცხეთ წყლით და გავაშრეთ Na_2SO_4 -ზე და დავაკონცენტრირეთ და მივიღეთ ფეროცენშემცველი კეტონი. ი.წ. სპექტრი (იხ. დანართი 4) $\nu(\text{C}-\text{O})=1630 \text{ სმ}^{-1}$. ლღ.ტ. $178-180^\circ\text{C}$.

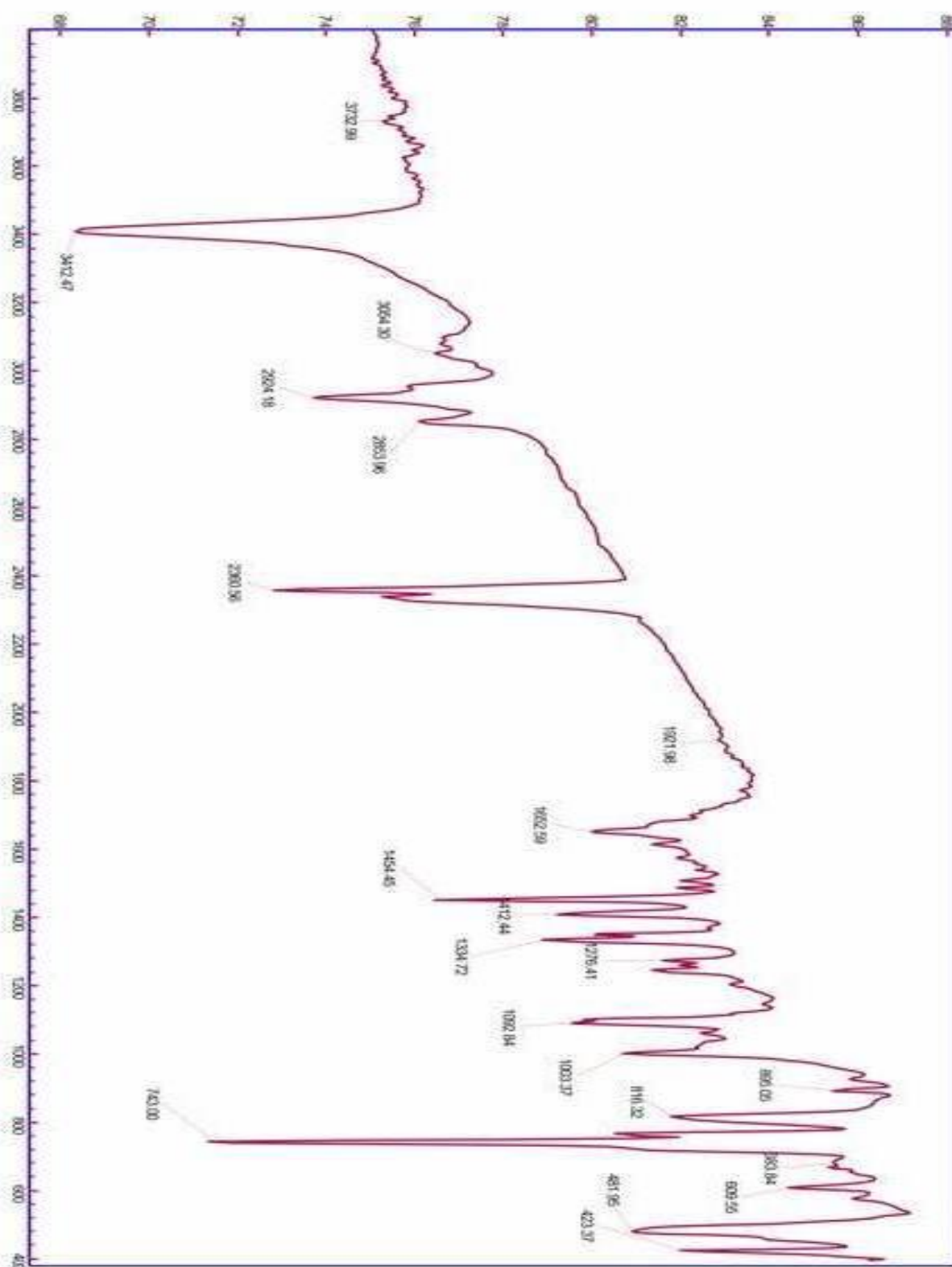
დასკვნები

1. მიღებულია ფორმილ- და აცეტილფეროცენის ოქსიმები.
2. განხორციელებულია აცილფეროცენოქსიმებს გარდაქმნა შესაბამის ფეროცენილნიტროალკილ ნაერთებში, ნატრიუმის პერბორატის მოქმედებით.
3. ფორმილ- და აცეტილფეროცენის ოქსიმებზე აქტიური MnO_2 -ის მოქმედებით, მიღებულია შესაბამისად ფორმილ და აცეტილფეროცენი.

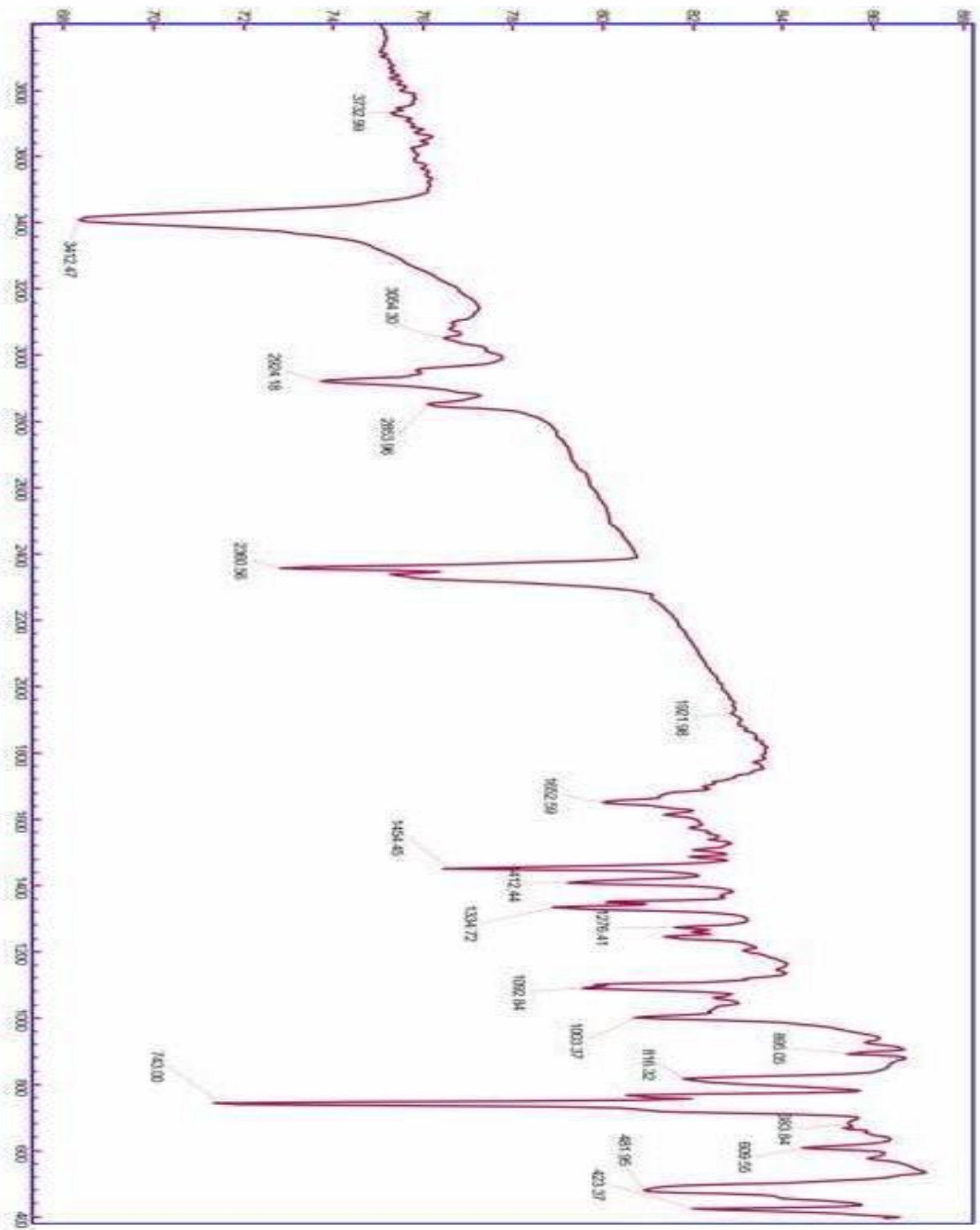
გამოყენებული ლიტერატურა

1. P. Crochet, V. Cadierno, Catalytic synthesis of amides *via* aldoximes rearrangement. *Chem. Commun.* **2015**,_ 51 (43), 2495-2505.
2. C. L. Allen, R. Lawrence, L. Emmett. J. M. J. Williams. *Mechanistic* studies into metal-catalyzed aldoxime to amide rearrangements. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353 (18), 3262-3265.
3. T. Shinada, K. Yoshihara. A. Facile method for the conversion of oximes to ketones and aldehydes by the use of activated MnO₂ *Tetrahedron Lett.* **1995**, (37), 6701-6704.
4. J. Kiegel, M. Poplavska, J. Jozwik, M. Kosioz, J. Juzczak. New method of *in situ* generation of nitrile oxides by MnO₂ oxidation of aldoximes. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40 (30), 5605-5608.
5. P. K. Pradhon, S. Dey, P. Jaisankar, V.S.Gizi. Fe-HCl: An efficient reagent for deprotection of oximes as well as selective oxidative hydrolysis of nitroalkenes and nitroalkanes to ketones. *Synth. Commun.* **2005**, 35 (7), 913-922.
6. G. A. Olah. P. Ramaiah, C.-S. Lee, G. K. S. Prakash. Convenient oxidation of oximes to nitro compounds with sodium perborate in glacial acetic acid. *Synlett* **1992**, (4), 337-339.
7. T. Kondo, K. Yamamoto, H. Danda, M. Kumada. A novel reaction of (ferrocenylmethyl)trimethylammonium iodide . One step synthesis of 3-ferrocenyl-5-alkyl-1,2,4-oxadiazoles. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 361-364.
8. K. Yamakawa, M. Hisatome. Organometallic compounds 8-th: The stereochemistry of acylferrocene oxime derivatives. *Tetrahedron*, **1970**, 26, (19), 4483-4489.
9. K. M. M. Achari, C. Ramanathan. Conformationally rigid chiral ferrocene derivatives: Synthesis, resolution and stereochemical assignment. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2017**, 28 (6), 830-836.

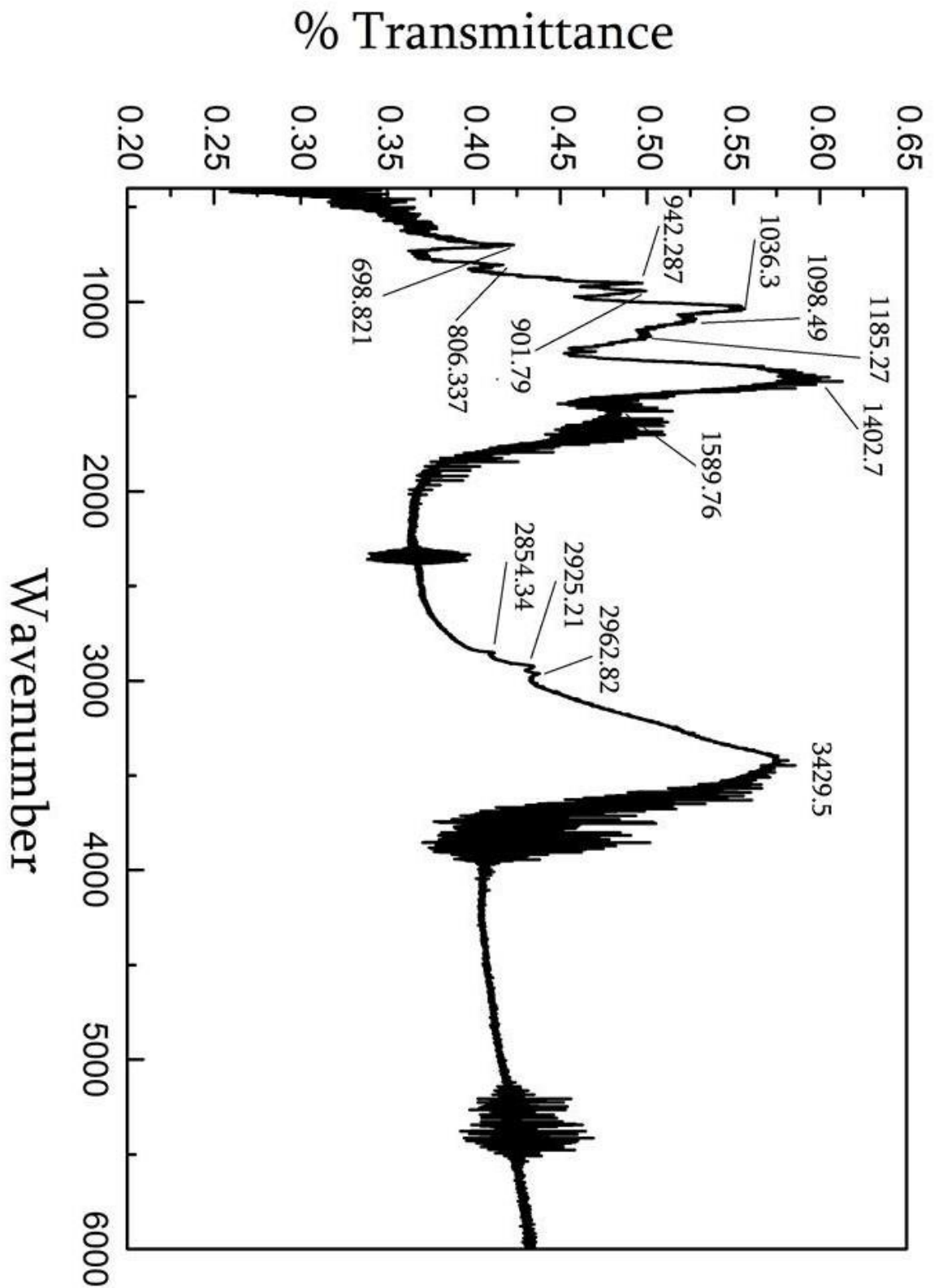
ရန်ကင်း



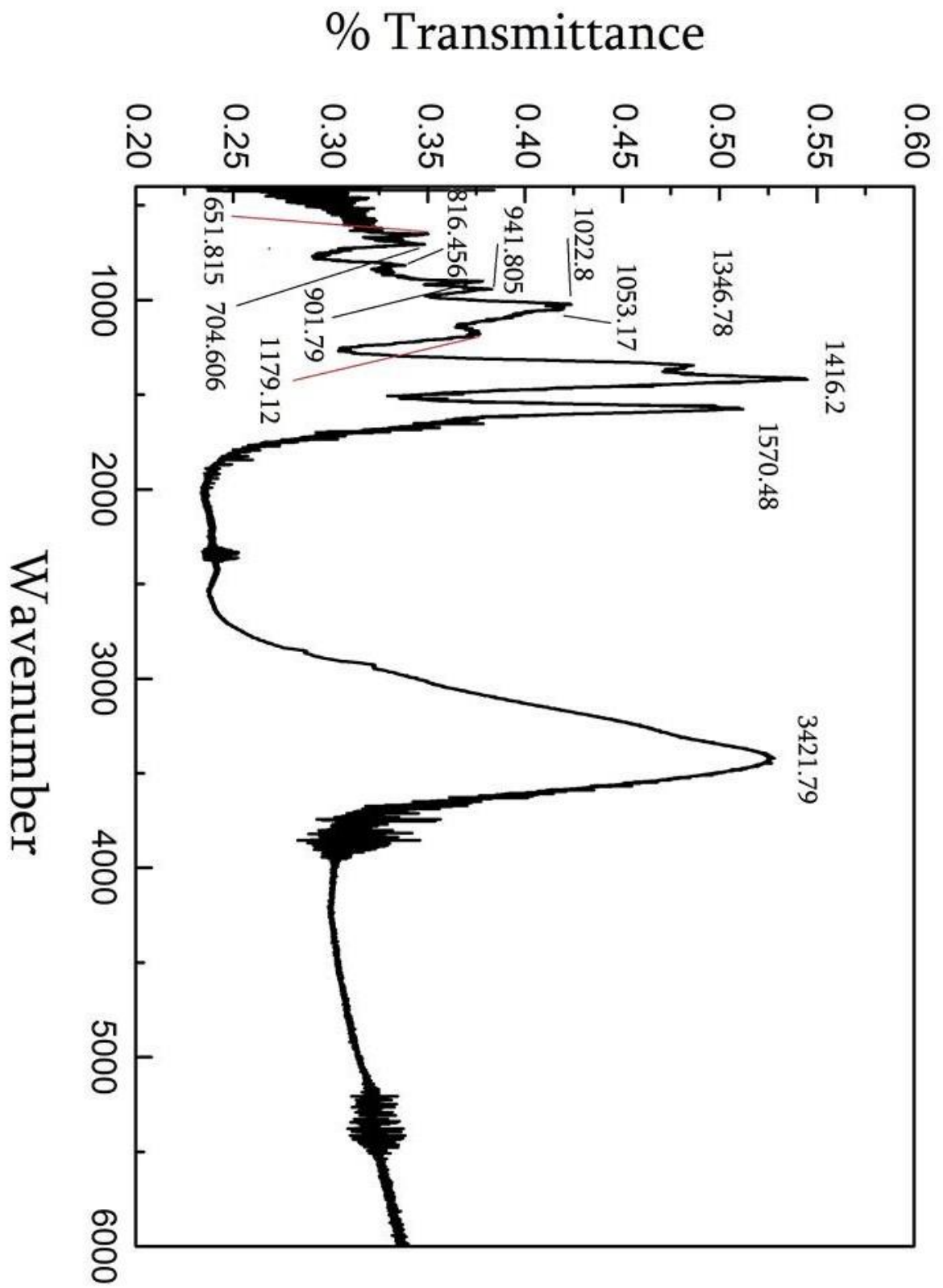
ი.წ. სპექტრი - 1. აცეტილფეროცენი



ი.წ. სპექტრი - 2. ფეროცენკეტოქსიმი.



ი.წ. სპექტრი - 3. აცეტილფეროცენის ნიტრონაერთი.
კეტოქსიმის ნიტრონაერთი.



ი.წ. სპექტრი - 4. აცეტილფეროცენის კეტონი.

