



Научная статья

УДК 547.514.721

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-115-119

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ β-ДИГИДРОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Н.В. Андриевская¹, Б.В. Поляков¹, Е.С. Алексеева¹, В.В. Власов²

Наталья Владимировна Андриевская, канд. хим. наук, доцент; Борис Владимирович Поляков, канд. хим. наук, доцент; Елизавета Сергеевна Алексеева, студент; Валерий Владимирович Власов, канд. техн. наук, доцент

¹ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 660037, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, просп. им. газеты "Красноярский рабочий", д. 31; andrievskayanv@sibsau.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; vlasovvv@ystu.ru

Ключевые слова:

производные ферроцена,
1-ферроценил-1,3-
бутандиол,
алифатические спирты,
серная кислота

Аннотация. В настоящей работе показана возможность получения простых эфиров на основе β-дигидроксильных производных ферроцена.

В качестве исходного соединения использовали 1-ферроценил-1,3-бутандиол. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии и элементного анализа. Исследованы свойства полученных производных ферроцена.

Для цитирования:

Андриевская Н.В., Поляков Б.В., Алексеева Е.С., Власов В.В. Получение простых эфиров на основе β-дигидроксильных производных ферроцена // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 115-119. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Ферроцен и его производные нашли широкое применение в качестве модификаторов и стабилизаторов полимеров, инициаторов и активаторов вулканизации резиновых смесей, поглотителей различных видов излучений, включая космические, а также в качестве регуляторов процессов горения, полимерных композиций и высокоэффективных нетоксичных лекарственных веществ. Соединения ферроцена используются для управления горением твердых ракетных топлив, в то время как жидкие производные ферроцена также выступают в роли пластификаторов.

Широкий спектр применения производных ферроцена обуславливает необходимость разработки новых соединений с несколькими активными функциональными группами. Особенно интересным является введение в боковую цепь ферроценильных производных заместителей, содержащих эфирные группы. Это открывает чрезвычайно широкие возможности для поиска практического использования этих соединений в различных областях [1-9]. Наиболее перспективными



и дискуссионными направлениями применения производных ферроцена с эфирными, алкильными и комплексными заместителями являются полимерные композиции и твердотопливные системы, которые хорошо совместимы друг с другом [7, 9].

Основная часть

В качестве исходного ферроценового соединения был использован 1-ферроценил-1,3-бутандиол. Это соединение обладает способностью замещать атом водорода на атомы металлов, а гидроксильные группы – на широкий спектр алкильных и арильных заместителей. Кроме того, оно может образовывать простые и сложные эфиры, что открывает возможности для получения множества новых соединений и расширяет область применения производных ферроцена. Синтез новых веществ проводился по методике, аналогичной той, что представлена в литературе [11]. Однако, учитывая, что производные ферроцена склонны к разрушению металлоорганического ядра в среде слабых кислот и сильных окислителей, было предложено использовать концентрированную серную кислоту в качестве агента, создающего устойчивую кислую среду, которая не окисляет металлоценовое ядро.

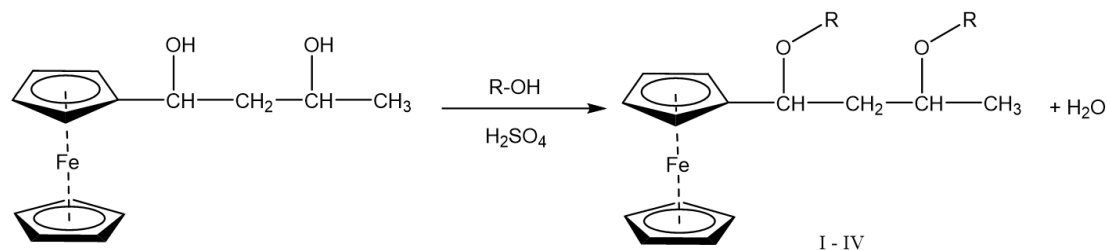
Наличие двух гидроксильных групп в боковом заместителе позволяет при взаимодействии 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами получать простые эфиры ферроцена. Эти эфиры способны оказывать модифицирующее влияние на различные окислительно-восстановительные процессы и системы. Реакция взаимодействия этих веществ может проходить по двум гидроксильным группам, приводя к образованию трех продуктов: моно- α - и γ -замещенного продукта, а также ди- α - и γ -замещенного продукта.

Для получения простых эфиров необходима кислая среда, которая будет катализировать процесс. В качестве катализатора для проведения реакции была выбрана концентрированная серная кислота.

Поскольку реакция может протекать по двум гидроксильным группам, возможно образование соединений как по α -, так и по γ -группам. Однако из-за того, что гидроксигруппа в α -положении ферроценильного заместителя является более стерически затрудненной по сравнению с γ -гидроксильной группой, более вероятным становится образование 1-ферроценил-1-гидрокси-3-алкоксибутана. Кроме того, γ -гидроксильная группа обладает большей активностью благодаря меньшему индуктивному влиянию метильного заместителя по сравнению с индуктивным эффектом ферроценильного заместителя, воздействующим на α -гидроксильную группу.

В качестве побочных продуктов исчерпывающего замещения были обнаружены следы монозамещенных ферроценилспиртов как по α -, так и по γ -группам. Увеличение времени реакции и температуры реакции приводит к снижению выхода основного продукта из-за отщепления эфирных групп.

Взаимодействие 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами в присутствии серной кислоты в течение 3 ч приводит к образованию алифатических эфиров (I–IV), являющихся продуктами замещения обеих гидроксильных групп с количественным выходом (схема 1).



R = CH₃ (I), R = C₂H₅ (II), R = C₃H₉ (III), R = C₄H₉

Схема 1. Синтез простых эфиров 1-ферроценил-1,3-бутандиола

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Silufol (Чехословакия), элюент толуол : этилацетат 1:1, детектирование пятен в парах металлического йода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 100/200 (Chemapol). ИК-спектры записаны на спектрофотометре ИКС SPECORD 75IR в интервале 4000-400 см⁻¹ в пленке на линзах KBr. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Bruker Avance III (600 МГц), внутренний стандарт – ТМС, растворитель CDCl₃. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Vario EL III. Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25-11-1144-76).

Выводы

Синтезированы алифатические эфиры 1-ферроценил-1,3-алкоксибутанов. Получен ряд простых эфиров 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами линейной структуры. Показано, что взаимодействие алифатического спирта происходит по двум гидроксильным группам 1-ферроценил-1,3-бутандиола. Определены условия проведения реакции между 1-ферроценил-1,3-бутандиолом и алифатическим спиртом. Увеличение алкильного заместителя в алифатическом спирте приводит к снижению его реакционной способности, что, в свою очередь, влияет на выход продукта, который также уменьшается.

Экспериментальная часть

1-Ферроценил-1,3-метоксибутан (I)

3,33 г (0,012 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола, растворяли в 83,24 мл (2,6 моль) метилового спирта и при перемешивании добавляли 21,44 мл (0,12 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 75 °С в течение 2 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, нейтрализовали раствором водного аммиака. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 3 г (81,74%). T_{пл} = 180 °С, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см⁻¹ 2970, 1170, 1240, 1040, 1360, 1280, 1010, 870. Найдено, % С 62,9, Н 6,9. Вычислено, % С 63,6, Н 7,3. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.10-4.30 м (9H, Fc), 3.30-3.48 м (8H, 2OCH, OCH₃), 2.50-3.86 м (8H, OCH₂), 1.80-1.86 м (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 м (3H, CH₃).

**1-ферроценил-1,3-этоксидбутан (II)**

5 г (0,018 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола растворяли в 62,5 мл (1,36 моль) этилового спирта и при перемешивании добавляли 16,1 мл (0,089 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 4,1 г (68,3%). $T_{пл} = 147\text{ }^{\circ}\text{C}$, черно-коричневое кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2900, 1080, 1140, 1290, 1330, 1285, 1100, 1020, 800. Найдено, % С 65.1, Н 7.2. Вычислено, % С 65.5, Н 7.9. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.07-4.31 м (9H, Fc), 3.30-4.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 м (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 м (9H, CH₃).

1-ферроценил-1,3-пропоксибутана (III)

5 г (0,018 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола растворяли в 62,5 мл (1,04 моль) пропилового спирта и при перемешивании добавляли 16,1 мл (0,089 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч.

По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 5,2 г (80 %). $T_{пл} = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2880, 1080, 1210, 1180, 1390, 1280, 1030, 1090, 780. Найдено, % С 66.4, Н 8.1. Вычислено, % С 67.04 Н 8.38. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.10-4.30 м (9H, Fc), 3.30-4.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 м (2H, CHCH₂CH), 0.99-1.50 м (13H, CH₂-CH₃, CH₃).

1-ферроценил-1,3-бутоксибутан (IV)

1,6 г (0,006 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола, растворяли в 30 мл (0,4 моль) бутилового спирта и при перемешивании с теплоотводом 7,2 мл (0,039 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали *m*-ксилолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – толуол). Выход 1,7 г (73,9%). $T_{пл} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2940, 1070, 1150, 1290, 1390, 1200, 1100, 1000, 900. Найдено, % С 67.9, Н 8.3. Вычислено, % С 68.4 Н 8.8. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.05-4.31 м (9H, Fc), 3.30-3.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 0.96-1.44 м (17H, 2CH₂CH₂CH₃, CH₃).

Список источников

1. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Цискаридзе Т.Т. Изд. АН СССР., Сер. хим. 1966, 2209.
2. Timker A.J., George M.H., Barrie J.A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2005.
3. Zhang H-y., Lei J., Chen Y-y., Lin L., Wu Q-a., Zang H-q. Syntheses and characterization of the N,N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff base and its transition metal complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-org. chem.* 2001, 31(6), 1053-1061. DOI: 10.1081/SIM-100105261.
4. Денисов М.С., Павлоградская Л.В., Глушков В.А. Синтез биологически активных веществ с ферроценовым и ванилиновым фрагментами (обзор литературы). *Вестник ПГНИУ. Химия*, 2017, 7(4), 429-457. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-429-457.



5. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Клецков А.В., Петкевич С.К., Семенова Е.А., Левковская Г.Г., Золотарь Р.М. Синтез сложных эфиров металлоценовых спиртов и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот, *ЖОХ*, 2016, 86(2), 310-316.
6. Гурова Д.А., Сорин Е.С., Новиков Г.Ф. Фотоиндуцированные процессы в системе ферроцен+цианат-эфир. *ВМС. Серия Б*, 2022, 64(4), 304–310. DOI: 10.31857/S2308113922700115.
7. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена. *ФГВ*, 2014, 50(2), 40-50.
8. Захарова О.В., Голоунин А.В. Железосодержащие присадки к автомобильному топливу *Современные наукоемкие технологии*, 2010, (7), 172-174.
9. Ушаков В.А., Невзоров Д.И., Копытин А.В., Лалаян В.М. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных материалов, содержащих производные ферроцена *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов*, 2014, 23(7), 27-35.
10. Миннахметов Т.Ш., Андриевская Н.В., Поляков Б.В. Получение глицидиловых эфиров на основе β -дигидроксильных производных ферроцена. *ЖОХ*, 2015, 85(3), 525-526.
11. Вейганд К., Хильтетаг Г. Методы эксперимента органической химии М.: Химия. 1968. 944 с.

Поступила в редакцию 18.07.2025

Одобрена после рецензирования 21.08.2025

Принята к опубликованию 16.09.2025