

УДК 547.1

https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04

## СИНТЕЗ ГРИНЬЯРОПОДОБНЫХ ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ И ИХ РЕАКЦИИ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

©**Махмудов Ш. М.**, ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-код: 3684-5737, канд. хим. наук,  
Нахичеванский государственный университет,  
г. Нахичевань, Азербайджан, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©**Мамедова Ф. С.**, ORCID: 0009-0001-0255-7190, канд. хим. наук, Институт природных  
ресурсов, г. Нахичевань, Азербайджан, fizze.mammadova@mail.ru

©**Мехдиев И. С.**, ORCID: 0009-0009-0463-918X, Нахичеванский государственный  
университет, г. Нахичевань, Азербайджан, iskendermehdiyev@ndu.edu.az

## SYNTHESIS OF GRIGNARD-LIKE CYMANTRENYL DERIVATIVES OF DIVALENT SAMARIUM AND YTTERBIUM AND THEIR REACTIONS WITH ALDEHYDE AND KETONES

©**Makhmudov Sh.**, ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-code: 3684-5737, Ph.D.,  
Nakhchivan State University, Nakhchivan, Azerbaijan, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©**Mamedova F.**, ORCID: 0009-0001-0255-7190, Ph.D., Institute of Natural Resources,  
Nakhchivan, Azerbaijan, fizze.mammadova@mail.ru

©**Mehdiyev I.**, ORCID: 0009-0009-0463-918X, Nakhchivan State University,  
Nakhchivan, Azerbaijan, iskendermehdiyev@ndu.edu.az

*Аннотация.* Приводятся данные по синтезу и реакционной способности двухвалентных самариевых и иттербиевых производных цимантрена. Показано, что независимо от строения и природы органического радикала, продуктами взаимодействия альдегидов (кетонов) с цимантренил самариевыми и иттербиевыми производными являются не карбинольными производными цимантрена, а редокс-процессом и соответствующими алкенильными производными. Таким образом, проведен синтез гриньяроподобных производных иттербия и самария в растворе ТГФ. Изучены их реакционные способности с кетонами и различными альдегидами. Установлено, что самариевые и иттербиевые соединения разлагается соответственно выше 110°C и 120°C.

*Abstract.* The article presents data on the synthesis and study of the reactivity of divalent samarium and ytterbium derivatives of cymantrene. It is shown that regardless of the structure and nature of the organic radical, the products of the interaction of aldehydes (ketones) with cymantrene, samarium, and ytterbium derivatives are not carbinol derivatives of cymantrene, but due to the redox process, the corresponding alkenyl derivative. Thus, the synthesis of Grignard-like derivatives of ytterbium and samarium in a THF solution was carried out. Their reactivity with ketones and various aldehydes was also studied. It was established that the samarium and ytterbium compounds decompose above 110°C and 120°C, respectively.

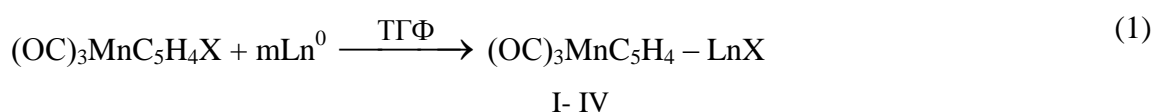
*Ключевые слова:* цимантрен, двухвалентные производные самария и иттербия, редокс-процесс, гриньяроподобные производные, диметиламинометил.

*Keywords:* cymantrene, divalent derivatives of samarium and ytterbium, redox process, Grignard-like derivatives, dimethylaminomethyl.

Продолжением исследование в области синтез, строение и свойства металлоценильных производных редкоземельных элементов (лантанидов) явилась, получения гриньяроподобных производных цимантрена исходя из самария и иттербия, также изучение их реакционной способности по отношению алифатическим кетонам и альдегидам [1, 2].

Как известно, гриньяроподобные цимантренильные производные получены косвенным путем, реакцией между  $n\text{-BuMgBr}$  и цимантrenom. Выход, при этом по данным составляет не более 30–35% [3]. Этот метод пока не находит широкое экспериментальные подтверждение.

Разработан метод получения гриньяроподобных реактивов цимантрена  $(\text{OC})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{LnX}$  на основе самария и иттербия. Перспективность этого реактива заключается с тем, что в отличие от Mg, опилковидные самария и иттербия активированного CO сулемой в условиях [4], в сильно полярном растворителе — тетрагидрофуране (ТГФ) бромидные или иодидные производные цимантрена, очень легко по реакции (1) образует продукт подобно реактивов Гриньяра  $(\text{OC})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{LnX}$  (где Ln = Sm, Yb; X = Br, J) I – IV.



Ln = Sm, m = 4; X = Br (I), J (II)

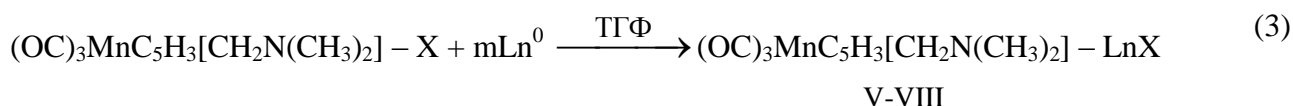
Ln = Yb, m = 2; X = Br (III), J (IV)

Выход (I-IV) по реакции (1) составляет практически количественным. Так как их реакции с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  приводит  $(\text{OC})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ . Реализуемые по реакции (1) производные I-IV на примере самария берут четырехкратном избытки, в случае иттербия в двухкратном избытки. Полученный результат обеспечен с тем, что в обоих случаях, особенно в случае самария образуется крайне нестабильные производные. Поэтому для предотвращения образования трехвалентного как самариноевое, так и иттербиевое производного берут 2-4 избыток этих металлов в качестве восстановителя. Цимантренильные (I-IV) производные при контакте с водой мгновенно гидролизуются и является экзотермическим процессом. Так как при этом выделяется большое количество тепла [5].

Оказалось, что ведение в цимантренильную молекулу диметиламинометил стабилизирующую группу приводит к достаточно стабильным V–VIII производным цимантрена. Для этого сначала был получен соответствующую галогениды цимантрена



по реакции (2)  $\text{ClCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

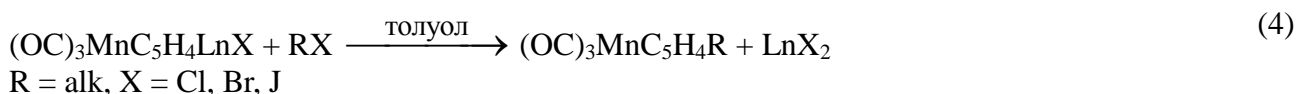


Ln = Sm, m = 2-3; X = Br (V), J (VI); Ln = Yb, m = 2(3);

Ln = Yb, m = 2(3); X = Br (VII), J (VIII)

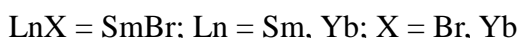
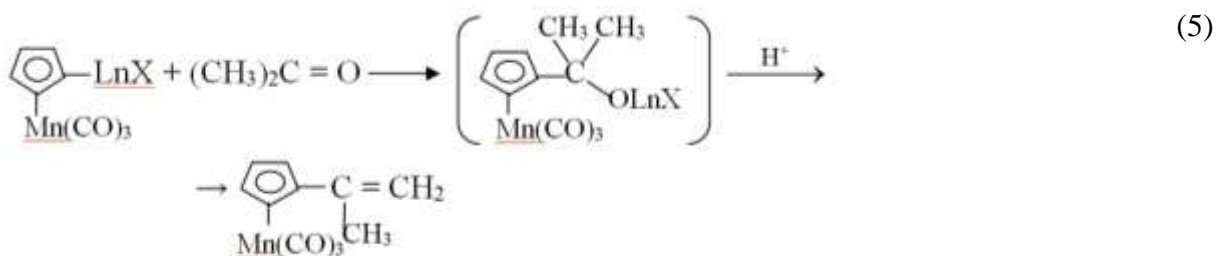
Выход производных V–VIII установлен также их реакции с  $\text{ClSiMe}_3$ , которое только при жестких условиях образуется в пределах 60-82%.

Производные V–VIII в отличие от производных I–IV, при длительном хранении их растворе не мутнеет и не образует какие-либо осадки. Изучение реакционной способности как производных I–IV, так и производных V–VIII, достаточно энергично в очень мягких условиях многими алкил(арил)галогенидами приводит к алкилцимантрена.



Особый интерес представляло изучение реакционной способности как I–IV, так и V–VIII с кетонами или альдегидами. Так как Ln<sup>II</sup> в этих реакциях способны переходить Ln<sup>III</sup>.

Для исследования нами взяты некоторые симметричные и не симметричные кетоны, например ацетон, метилэтилкетон, бутанон, пентанон, формальдегид, пропиальдегид, бутилальдегиды др.



Обширное и глубокое исследование этих реакций обнаружено не которое особенностей этих реакций заключается с тем, что при взаимодействии I–VIII цимантренильных производных самария и иттербия, например с ацетоном после реакции продуктами взаимодействия оказались не карбинольные, а соответствующие бескислородные органическими группами производные.

Причем по данным ИК-спектра обнаружено появление в области  $\nu$  1620–1636 см<sup>-1</sup>

полосы поглощения, которое соответствует валентному колебанию  $\begin{array}{c} \text{C} \text{ CH}_2 \\ | \\ \text{C} \text{ CH}_3 \end{array}$  группы.

Образование  $\begin{array}{c} \text{C} \text{ CH}_2 \\ | \\ \text{C} \text{ CH}_3 \end{array}$  группой производное цимантрена предполагается, что после присоединения ионизированной формы LnX группы к карбонильным группам происходит перераспределение электронной плотности карбоанионного центра, которые за счет высокой оксофильностью лантанидного атома приводит его окислению  $\text{Ln}^{2+} \xrightarrow{e^-} \text{Ln}^{3+}$ , а атома углерода к восстановлению. С другой стороны, в ходе такого процесса происходит также отщепления от C–H связей атома водорода то есть в редокс процесса происходит также β-элиминирования водородного атома.

Строение полученных комплексов были доказано с данными элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и УФ-спектроскопией. За счет неустойчивости I–IV нам не удалось провести для них определить элементный состав. Однако, физико-химическими данными подтверждено их строение которое соответствует предлагаемой структуре [6].

Что касается комплексов V–VIII, они были выделены из реакционной среды методом осаждения холодным гексаном. Они твердые, бордового цвета вещества. Содержат до 6 молекул координированного с атомами Sm и Yb ТГФ. Самариевые V–VI соединения разлагаются с выше 110°С, а иттербиевые VII–VIII 120°С.

Что касается физико-химические показатели полученных продуктов при изучение реакционной способности, то все они является известными литературе производные цимантрена. Так не зависимо от их строение и состава они является жидкими продуктами с  $d = 1,263 \div 1,316 \text{ г/см}^3$ .

Таким образом осуществлен в ТГФ растворе синтез Гриньяроподобные производные иттербия и самария, и изучены их с различными альдегидами и кетонами реакционные способности. Показано, что в отличие от магниевых производных цимантрена, продуктами этих реакций является не зависимо от строение и природой органического радикала за счет редокс-процесса окисление лантанидного атома, бескислородного алкенильные производные цимантрена.

Введению в цимантренильную молекулу стабилизирующего диметиламинотетильную группу, эти производные были выделены из реакционной среды методом осаждения и охарактеризованы с данными физико-химического анализа.

#### Список литературы:

1. Махмудов Ш. М. Синтез и структурное исследование цимантренил-и диметиламинотетильцимантренил-тетрагидрофуранатных комплексов лютеция // Естественные и технические науки. 2011. №5. С. 48-51.
2. Махмудов Ш. М. Синтез и свойства о-цимантренил-тетрагидрофуранатного комплекса лютеция стабилизированного диметиламинотетильной группой // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2012. №10. С. 28-32.
3. Гинзбург А. Г. Химия цимантрена // Russian Chemical Reviews. 2009. Т. 78. №3. С. 195-210.
4. Suleimanov G. Z., Rybakova L. F., Nuriev Y. A., Kurbanov T. K., Beletskaya I. P. The synthesis of cyclopentadiene derivatives of lanthanides by the reaction of dicyclopentadienyl-mercury with lanthanides (o) // Journal of Organometallic Chemistry. 1982. V. 235. №3. P. C19-C20.
5. Сулейманов Г. З., Усятинский А. Я., Кузмина Л. Г., Хондожко В/ Н., Махмудов Ш. М., Белецкая И. П. Синтез ртутных производных // Металлоорганическая химия. 1992. Т. 5. № 4. С. 973-974.
6. Schumann H. Homoleptic Organometallic Compounds of the Rare Earths // Comments on Inorganic Chemistry. 1983. V. 2. №6. P. 247-259. <https://doi.org/10.1080/02603598308078122>

#### References:

1. Makhmudov, Sh. M. (2011). Sintez i strukturnoe issledovanie tsimantrenil-i dimetilaminometiltsimantrenil-tetragidrofuranatnykh kompleksov lyutetsiya. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, (5), 48-51. (in Russian).
2. Makhmudov, Sh. M. (2012). Sintez i svoistva o-tsimantrenil-tetragidrofuranatnogo kompleksa lyutetsiya stabilizirovannogo dimetilaminometil'noi gruppoy. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk*, (10), 28-32. (in Russian).
3. Ginzburg, A. G. (2009). Khimiya tsimantrena. *Russian Chemical Reviews*, 78(3), 195-210. (in Russian).

4. Suleimanov, G. Z., Rybakova, L. F., Nuriev, Y. A., Kurbanov, T. K., & Beletskaya, I. P. (1982). The synthesis of cyclopentadiene derivatives of lanthanides by the reaction of dicyclopentadienyl-mercury with lanthanides (o). *Journal of Organometallic Chemistry*, 235(3), C19-C20.

5. Suleimanov G.Z., Usyatinsky A.Ya., Kuzmina L.G., Khondozhko V.N., Makhmudov Sh.M., Beletskaya I.P. // *Organometallic Chemistry*. 1992. Vol. 5. No. 4. P. 973-974.

6. Schumann, H. (1983). Homoleptic Organometallic Compounds of the Rare Earths. *Comments on Inorganic Chemistry*, 2(6), 247-259. <https://doi.org/10.1080/02603598308078122>

Работа поступила  
в редакцию 26.10.2024 г.

Принята к публикации  
02.10.2024 г.

---

*Ссылка для цитирования:*

Махмудов Ш. М., Мамедова Ф. С., Мехдиев И. С. Синтез гриньяроподобных цимантренильных производных двухвалентного самария и иттербия и их реакции с альдегидами и кетонами // *Бюллетень науки и практики*. 2024. Т. 10. №12. С. 38-42. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>

*Cite as (APA):*

Makhmudov, Sh., Mamedova, F. & Mehdiyev, I. (2024). Synthesis of Grignard-like Cymantrenyl Derivatives of Divalent Samarium and Ytterbium and their Reactions with Aldehyde and Ketones. *Bulletin of Science and Practice*, 10(12), 38-42. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>