

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Қўлёзма ҳуқуқида
УДК 661, 7271

ИСМОНАЛИЕВА ФЕРУЗАХОН СОЛИЕВНА

ФОСФОРАН ВА ФОСФОНИЙ ТУЗЛАРИНИНГ
ТУЗИЛИШИ, ХОССАЛАРИ

5 А 440403 – Органик кимё мутахассислиги бўйича
магистр академик даражасини олиш учун

МАГИСТРЛИК ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:
к.ф.н, доцент Ё.Ғ.Абдуғаниев

Фарғона – 2012

Мавзу: Фосфоран ва фосфоний тузларининг тузилиши, хоссалари

Мундарижа :

Кириш.....	3
1.Мавзунинг долзарблиги.....	4
2.Ўрганилганлик даражаси.....	5
3.Адабиётлар таҳлили.....	5
4.Ўрганишнинг аҳамияти	5
5.Тадбиқ этилиши	5
6.Магистрлик диссертацияси структураси	6
I боб. Фосфорнинг органик бирикмалари.....	6
1.1. Фосфорнинг кислородли кислоталари ва унинг хоссалари	6
1.2. Реакцион фаолияти, боғлар ҳосил бўлиши ва структураси	11
1.3. Оддий фосфонларнинг олиниш усуллари	14
1.4. Фосфор бирикмаларининг реакциялари	18
1.5. Фосфорнинг биокимёси.....	22
II боб. Фосфон кислота хосилалари.....	51
2.1. Фосфон кислота ва унинг хосилаларининг олиниш усуллари	51
2.2. Фосфон кислотанинг функционал хосилалари	56
2.3. Фосфон кислота хосилалари реакциялари	58
2.4. Учламчи фосфиноксидлар	64
III боб. Фосфазен ва фосфор илидлари	68
3.1. Фосфазен. Монофосфазенлар	68
3.2. Тиклодифосфазенлар	69
3.3. Тиклополифосфазенлар	71
3.4. Фосфазенлар структураси ва боғ тавсифи	72
IV. боб. Амалиёт қисми	75
Хулоса	79
Фойдаланилган адабиётлар.....	80

Кириш

Республикаимиз таълим тизимида туб ислохотлар рўй бераётган бугунги кунда ҳар томонлама етук, юқори малакали, юксак, маънавиятли, маданиятли ўз касбига садоқатли бўлган педагог кадрларни тайёрлаб вояга етказиш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади.

Таълим жараёнини ислоҳ этиш ва меҳнат бозорида талаб қилинадиган юқори малакали кадрлар тайёрлашда олий ўқув юртлири муҳим ўрин эгалламоқда.

Ўтган давр мобайнида уларнинг сони икки баробар ортди ва бугунги кунда мамлакатимиздаги 59 та университет ва олий ўқув юртида 230 мингдан зиёд талаба таълим олмоқда.¹

Президентимиз И.А.Каримов таъкидлаганидек: “Биз фарзандларимизнинг нафақат жисмоний ва маънавий соғлом ўсиши, балки уларнинг энг замонавий интеллектуал билимларга эга бўлган уйғун ривожланган инсонлар бўлиб, XXI аср талабларига тўлиқ жавоб берадиган баркамол авлод бўлиб вояга етиши учун уларга зарур барча имконият ва шароитларни яратишни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйганмиз”.²

Таълим тизимини ислоҳ қилишда “Таълим тўғрисидаги қонун” [3] ва “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури” [4] муҳим аҳамиятга эга. Мазкур ҳужжатларда таълим тизимини босқичма-босқич янгилаш, халқаро талаблар асосида янги турдаги таълим муассасаларини яратиш долзарб вазифа сифатида белгиланди. Биз нафақат сиёсий жабҳани балки, иқтисодий ва ижтимоий ҳаётни, ҳам маънавий-ахлоқий соҳани ҳам ислоҳ қилишимиз зарур. “Бу ғоят кенг кўламдаги ислохотлар бўлиб, биз уларни комплекс тарзда ҳал қилиш

¹ Президент И.Каримовнинг “Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шarti” мавзусидаги халқаро конференциясининг очилиш маросимидаги нутқи. Маърифат газетаси. 18 феврал, 2012 йил. №14 (8455) 1-3 бетлар.

² И.А.Каримов “2009 йилнинг асосий яқунлари ва 2010 йилда Ўзбекистонни ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг энг муҳим устивор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг Мажлисидаги маърузаси”. 29 январ. 2010 йил. №21 (4936) Тошкент.

орқалигини ўз мақсадларимизга эриша оламиз” - деб таъкидлаган эди юртбошимиз. И.А.Каримов.

Шу жиҳатдан мамлакатимизда таълим тизимида олиб борилаётган ислохотлар ўқув жараёнига нисбатан ўзгача мазмун, ўзгача талаб ва ўзгача педагогик муносабатларни кашф этади. Бу жараён мазмун жиҳатидан аввалгидан тубдан фарқланади.

Илғор педагогик технология “Таълим тўғрисидаги” қонун ва “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури” асосида олиб борилаётган туб ислохотлар асосий йўналишларининг бош ҳаракатлантирувчи кучидир [6].

Мамлакатимизда кимё саноатининг ривожланиши кимёвий таълимни ривожлантириш билан чамбарчас ва узвий боғлиқ.

XXI асрга келиб таълимнинг турли бўғинларида (мактаблар, академик лицейлар, касб-ҳунар коллежлари ва олий ўқув юртлари) кимёвий таълимни такомиллаштиришни ҳаётнинг ўзи тақозо этмоқда.

Чунончи, ҳозирги замон одами қандай касбни эгаллашидан қатъий назар минглаб турдаги табиий, сунъий ва синтетик усулларда олинган озиқ-овқат, дори-дармон, кийим-кечак ва саноат маҳсулотларидан кенг фойдаланади.¹

Мазкур маҳсулотларнинг кимёвий таркиби ва хоссаларини ҳар бир кишининг билиши улардан тўғри, оқилона ва тежамли фойдалана олишлари учун ҳам жуда зарурдир.

Фанни малакали кадрлар билан таъминлаш, ходимларнинг профессионал билимдонлиги даражасини ошириш, уларнинг қобилиятлари рўёбга чиқариш учун барча шароитлар яратиш илмий жараёни жадаллаштиришнинг асосий омилидир.²

Органик моддалар таркибидаги асосий элементлар углерод ва водород бўлиб, кўпчилик органик бирикмалар таркибида кислород, азот, олтингугурт, фосфор ва бошқа элементлар ҳам мавжуд бўлади.

¹ Х.Эгамбердиев “Кимёвий алгоритмлар” Тошкент, Фан. 2009, 129 б.

² . И.А.Каримов. Ўзбекистон мустақилликка эришиш остонасида. Тошкент – “Ўзбекистон”- 2011. 82-б.

Таркибида фосфор тутувчи фосфоранларнинг кенг тарқалган намуналари шундай хусусиятга эгаки, унинг асосий сабаби кимёвий боғ ҳосил қилишда фосфорнинг d-орбиталларини иштирок этишидир. Мавжуд фосфоранлар икки хил турда бўлиб, уларнинг номланишида кўшимча қийинчиликлар вужудга келади.

Шуларни инобатга олиб, мен илмий раҳбарим доцент Ё.Г.Абдуғаниев билан маслаҳатлашган ҳолда магистрлик диссертацияси мавзуси сифатида фосфор органик бирикмаларни ўрганишни вазифа қилиб олдим.

1. Мавзунинг долзарблиги

Фосфоранлар, фосфор органик бирикмаларни кенг тарқалган намуналари жуда кўп бўлиб, уларни номланишида кўпинча муаммо вужудга келади.

Шунингдек, фосфорнинг органик хосиласини баён қилиш бу элементдан ташкил топган бирикмалар кўплиги ва аниқ номенклатураси йўқлиги билан ажралиб туради. Диссертация мавзуси долзарблиги ҳам шундаки, фосфоранларни ўрганиш уларнинг асосий реакциялари номенклатураси, стереокимёси, фосфон кислота ва унинг хосилаларининг олиниш усуллари реакцияларини тақдим этиш нуқтаи назардан долзарбдир.

2. Ўрганилганлик даражаси

Бу мавзуга оид органик кимё йўналишидаги магистрлик диссертацияси ишлари жуда кам бажарилган. Бу мавзуга оид ишлар элемент органик бирикмалар соҳаси билан шуғулланувчи илмий-тадқиқот институтларида бажарилиб келинган. Шу нуқтаи назардан органик кимё йўналиши магистрлик диссертацияси сифатида ўрганила бошланди.

3. Адабиётлар таҳлили

Магистрлик диссертацияси бажарилиш мобайнида жуда кўп илмий-оммабоп, фан ютуқларига оид илмий-манбалардан, таълимга оид фармон ва хужжатлардан, илмий-амалий конференция материалларидан, кимё энциклопедияларидан, интернет маълумотларидан ўринли фойдаланилди.

4. Ўрганишнинг аҳамияти

Фосфоранлар иштирокида ноёб хоссага эга бўлган қимматли этилен ва диен углеводородларни синтезини амалга ошириш имконияти вужудга келади. Шу нуқтаи назардан фосфор органик бирикмалар, уларнинг хосилаларини номланиши, олиниш усуллари ўрганиш муҳим аҳамиятга эга.

5. Тадбиқ этилиши

Ушбу магистрлик диссертациясида келтирилган маълумотлар, илмий-тадқиқот натижалари, бевосита талабалар, илмий тадқиқотчилар, илмий-текшириш институтларида органик синтез билан шуғулланувчи ходимлар, мактаб, касб-хунар коллежи, академик лицей кимё фани ўқитувчилари ўз фаолиятларида фойдаланишлари ва тадбиқ этишлари мумкин.

6. Магистрлик диссертациясининг структураси

Магистрлик диссертацияси иши: Кириш: мавзунинг долзарблиги, ўрганилганлик даражаси, адабиётлар таҳлили, ўрганишнинг аҳамияти, тадбиқ этилиши, I боб. Фосфорнинг органик бирикмалари, II боб. Фосфон кислота ҳосилалари, III боб. Фосфазен ва фосфор илидлари, IV боб. Амалиёт қисми, хулоса ва адабиётлар қисмидан иборат бўлиб, жами 82 саҳифадан ташкил топган. Шунингдек, магистрлик диссертациясида 4 та жадвал ва интернет маълумотлари келтирилган.

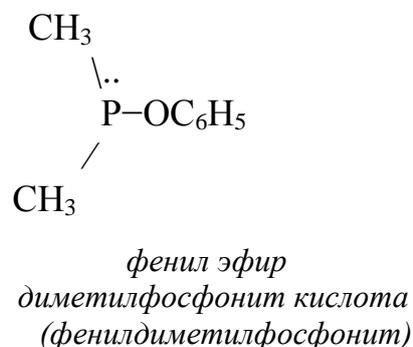
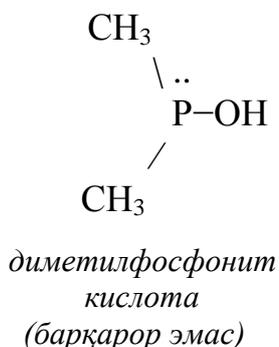
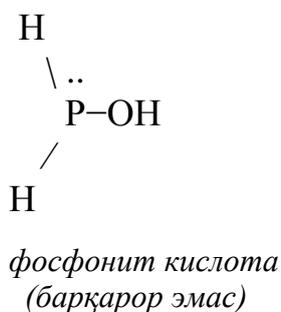
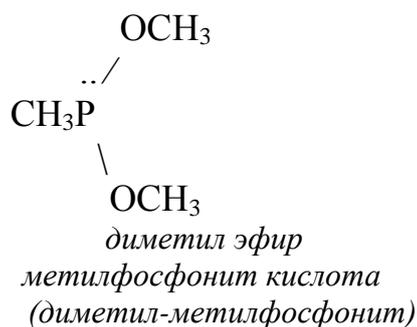
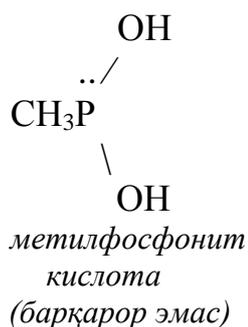
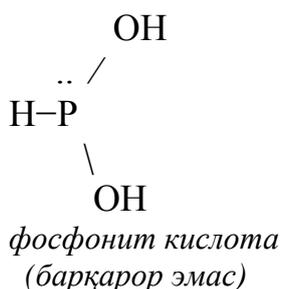
I боб. Фосфорнинг органик бирикмалари

Фосфорнинг органик ҳосиласини баён қилиш бу элементдан ташкил топган бирикмалар кўплиги ва аниқ номенклатураси йўқлиги билан характерланади. Фосфордан ташкил топган моддалар, химоя қилиши билан ажралиб туради. Боғ ҳосил қилишда фосфор ўзининг d-орбиталаридан фойдаланишига асосланган. Шунинг учун айрим бирикмаларда фосфор 5-6 та ўрин олувчига эга бўлиши мумкин. Бундан ташқари фосфор кислород билан кучли семиполяр боғ ҳосил қилади: шунинг учун айрим бирикмаларда “оддий” P-O боғ, иккинчиларда семиполяр P-P боғ, учинчиларда эса икки хил боғ

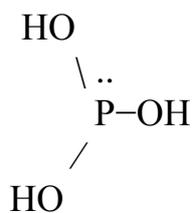
мавжуд бўлади. Бу тушунчада олтингугурт ва фосфорни бирикмалари бирига ўхшайди.¹

1.1. Фосфорнинг кислородли кислоталари ва унинг ҳоссалари

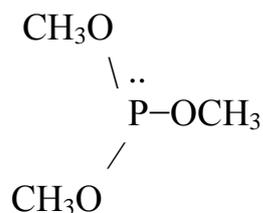
Фосфорнинг бирикмаларини номлаш жараёнида келиб чиқадиган қийинчиликларни бартараф қилиш учун, уларни турли хил фосфорнинг кислородли кислоталарини: фосфинат кислотани [H₂РОН], фосфонит кислотани [HP(ОН)₂], фосфит кислотани [P(ОН)₃] ва фосфат кислотани [OP(ОН)₃] ҳосилалари сифатида кўриб чиқилади. Фосфонит кислотани диефирлари фосфонитлар деб, фосфонит кислотани эфирлари фосфинитлар деб, фосфит кислотани учефирлари фосфитлар деб, фосфат кислотани учефирлари фосфатлар деб номланади. Тушунтириш учун қуйида бу кислоталарни ва унинг эфирларини органик аналоглари берилган:



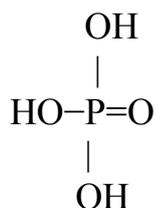
¹ А.Терней, Современная органическая химия, Том 2, «Мир», 1981, стр. 359.



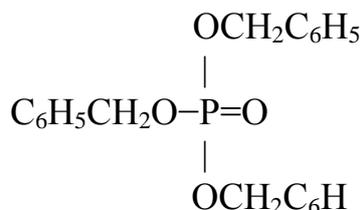
*фосфорит кислота
(барқарор эмас)*



*триметил эфир
фосфорит кислота
(учметилфосфит)*



фосфор кислота

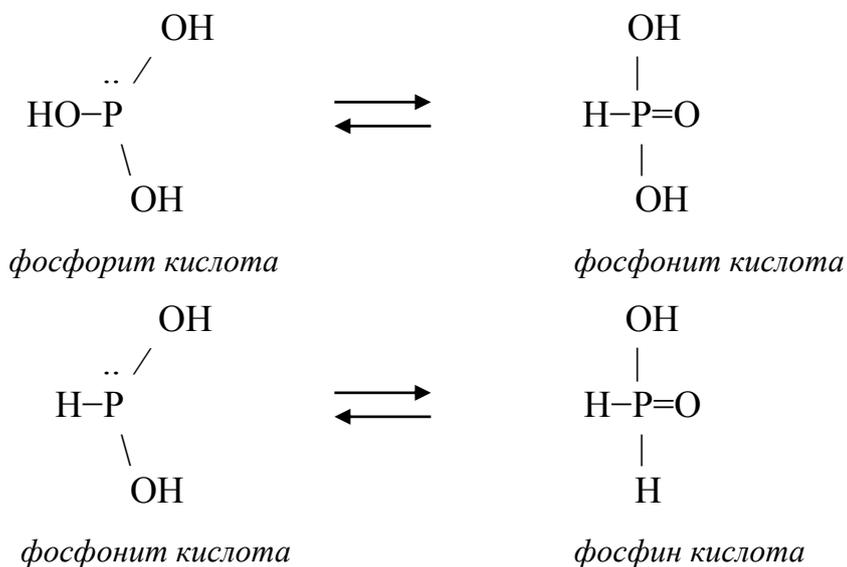


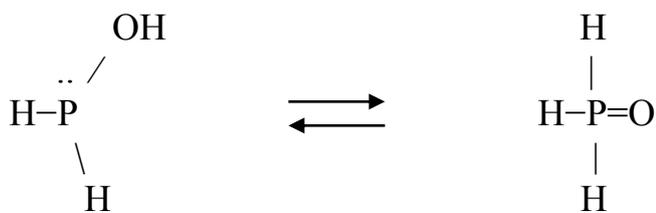
*учбензилэфир
фосфор кислота
(учбензилфосфат)*

Юқорида берилган 4 та кислотадан учтаси барқарор эмас, чунки улар фосфорил гуруҳдан $\text{P}=\text{O}$ ташкил топган таутомер шаклга изомерланади.

Изомерланишнинг осонлиги $\text{P}-\text{O}$ боғга қараганда (~ 95 ккал/моль) $\text{P}=\text{O}$ боғни (~ 140 ккал/моль) барқарорлиги билан тушунтирилади. Фосфонат ва фосфонит кислоталар ҳамда фосфит оксиди барқарор таутомерлар бўлиб ҳисобланади. Охиргиси қолган иккитага қараганда фосфорнинг кислородли кислотаси деб ҳисобланади, чунки унда $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ мавжуд эмас.

Фосфонат ва фосфинат кислоталарни органик кислородли кислоталарни негизи деб ҳисоблаш мумкин. Қуйида мисол келтирилган:

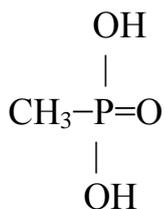




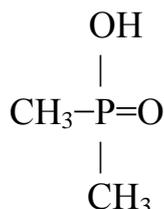
фосфонит кислота

оксид фосфини

Фосфонат ва фосфинат кислоталарни органик кислоталарни негизи деб ҳисоблаш мумкин. Қуйида мисол келтирилган:

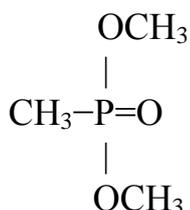


метилфосфон кислота



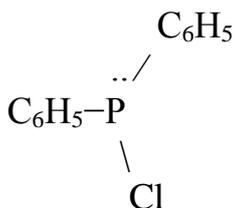
диметилфосфон кислота

Бошқа кислоталар каби бу бирикмалар барқарор эфирлар ҳосил қилади. Мисол сифатида метилфосфонат кислотанинг эфири–диметилметилоксифосфонатни келтириш мумкин:

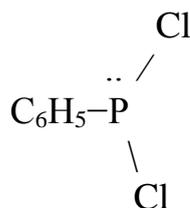


диметилметилфосфонат

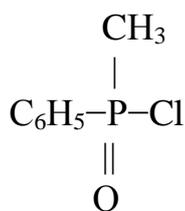
Бу кислоталарнинг энг муҳим хлорангидридлари деб фосфинит кислотанинг хлорангидридлари (R_2PCl_3), фосфонит кислотанинг дихлорангидридлари (RPCl_2), фосфор учхлорид (PCl_3) ва фосфорилучхлорид деб номланадиган фосфор оксихлорид (OPCl_3). Қуйида мисол сифатида айрим хлорангидридлар ва амидлар келтирилган:



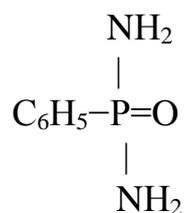
дифенилфосфонит кислотанинг хлорангидриди



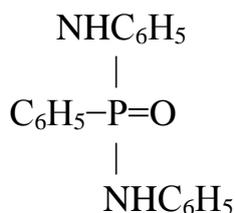
фенилфосфонит кислотанинг хлорангидриди



*метилфенилфосфон
кислотанинг хлорангидриди*

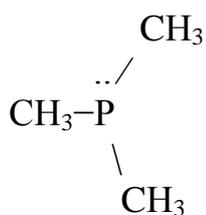


*фенилфосфон кислотанинг
диамиди*

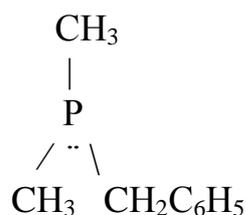


*N,N¹-дифенилфенилфосфон кислотанинг
диамиди*

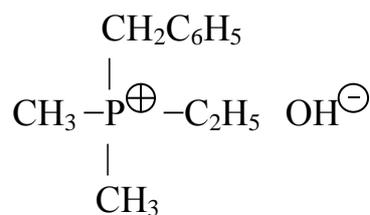
Фосфорнинг органик бирикмаларини иккита энг мухим (+) тури фосфиноксид билан боғлиқ: фосфинлар R_3P : ва фосфоний тузлари $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$. Бу бирикмалар аминларнинг ва аммоний тузларининг структур аналоглари ҳисобланади ва ўхшаш номланади. Фосфин (PH_3) фосфорнинг барқарор гидриди, ундан RPH_2 , RPH ва R_3P турли бирикмаларнинг номлари келиб чиқади. Фосфоран ўзи (PH_5) аниқ бўлмаса ҳам, унинг номи фосфор углерод атоми билан бешта боғ билан бириккан бирикмалар номларига асос бўлади. Лекин фосфораннинг икки хили мавжуд, бу қўшимча қийинчиликларга олиб келади. Осонроқ хилини фосфоран деб номланади. (Масалан, R_5P). Бўш *d*-орбиталларини электрон жуфт билан тўлдирилиши натижасида ҳосил бўлган 5 та ковалент боғга эга бўлган бирикмалар алкилиден фосфоранлар деб номланади. Уларга Виттиг реактивлари киради ($\text{R}_3\text{P}^+\text{-CR}_2^-$):



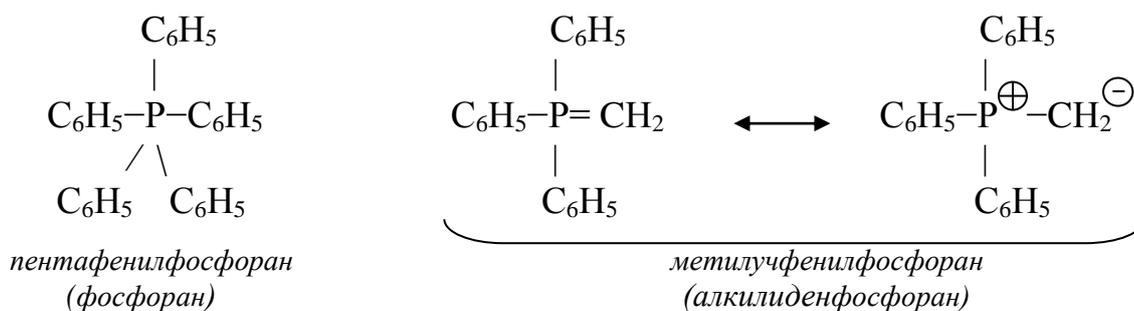
учметилфосфин



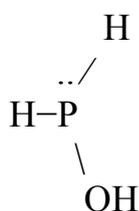
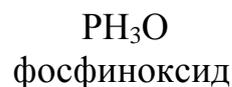
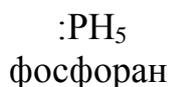
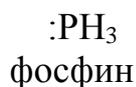
бензилдиметилфосфин



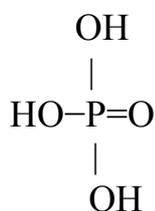
*диметилэтилбензилфосфин
гидроксиди*



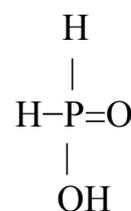
Шундай қилиб, фосфорнинг органик бирикмаларини қуйида келтирилган бирикмалардан (айримлари барқарор эмас) келиб чиққан ҳолда номланади.



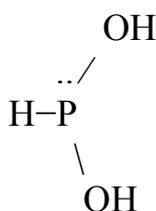
фосфинит кислота



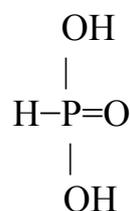
фосфор кислота



фосфин кислота



фосфонит кислота



фосфон кислота

1.2. РЕАКЦИОН ФАОЛИЯТИ, БОҒЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ ВА СТРУКТУРАСИ

Боғлар мустаҳкамлиги ва реакция қобилият. Боғ энергияси бу-шу боғнинг гомолитик парчаланишига сарф бўладиган энергия. Кўп органик бирикмалар эса, радикал иштирокисиз ўтади. Шунинг учун умумий кимёвий реакция қобилият билан боғ энергиясини орасида корреляция ўтказиш нотўғри бўларди. Лекин углеродни, азотни ва фосфорни боғларини мустаҳкамлигини ўхшаш бирикмаларда таққослаш мақсадга мувофиқдир. Шундай қилиб, масалан, фосфор ва водород атомлари орасидаги боғ азот ва водород ёки углерод ва водород атомлари орасидаги боғларга қараганда

кучсизроқ ва эркин радикалли ҳамда ион шароитларда осон узилади. Лекин, углерод–углерод, углерод–азот, ва углерод–фосфор боғлари бир хил мустаҳкам.

Фосфор, азот ва углерод боғланишининг энергия боғи* 1-жадвал

Боғ	Энергия боғи ккал/моль	Боғ	Энергия боғи ккал/моль	Боғ	Энергия боғи ккал/моль
P–C	65	N–C	80	C–C	83
P–H	77	N–H	93	C–H	98
P–F	117	N–F	65	C–F	116
P–Cl	76	N–Cl	37	C–Cl	81
P–Br	62			C–Br	68
P–O	95	N–O	53	C–O	86
P=O	140				
P–P	50	N–N	40		

*Бу ерда энергия боғларининг ўртача белгилари; улар аниқ боғланишдан бир мунча фарқ қилади. СИ системада 1 ккал=4,184 Дж.

Кутганимиздай фосфор–углерод боғнинг парчаланиши жуда кам учрайди. Лекин фосфорил гуруҳ ҳосил қилиш жараёнида бу боғ парчаланаяди. Масалан, **Виттиг реакцияси**¹:



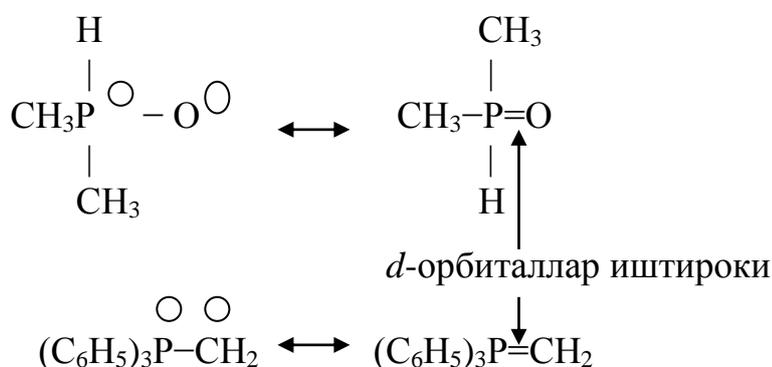
Фосфор ва хлор орасидаги боғлар ўзининг мустаҳкамлиги билан углерод ва хлор атомлари орасидаги боғлардан кўп фарқ қилмайди. Лекин, азот ва хлор атомлари орасидаги боғлар анча кучсиз. Шунинг учун фосфор ва углерод галогенлари яқин реакцион хусусиятга эга барқарор бирикмалар. Азот галогенидлари эса барқарор эмас (айримлари портловчи моддалар).

d-орбиталларининг иштироки. Азотни ($1s^2 2s^2 2p^3$) ва фосфорни ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$) ташқи электрон қобиқларини конфигурацияси ўхшаш,

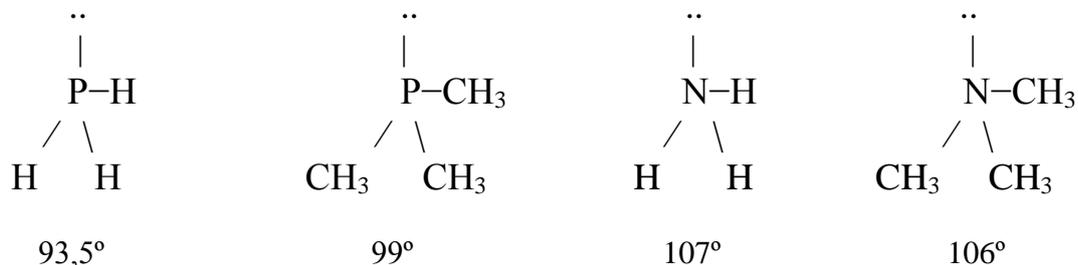
¹ С.Искандаров, Б.Содиқов. Органик химия назария асослари, Т. “Мехнат”. 1987. 323 б.

шунинг учун кимёвий хоссалари ҳам ўхшайди. Лекин бу ўхшашлик аниқ эмас. Чунки, ўхшаш фосфорли бирикмалари мавжуд бўлмаган азотдан ташкил топган барқарор бирикмалар мавжуд: амид гуруҳ (RC(O)NH_2), азогуруҳ (RN=NR), нитрозогуруҳ (R-N=O) ва нитрил гуруҳ (RCN).

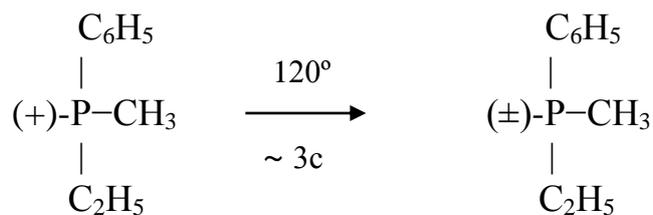
Бошқа томондан фосфор азотга қараганда d -орбиталлар ҳисобига ўнта ташки электронлар сарфлаш мумкин. Бу билан фосфорил гуруҳни ва алкилиденфосфоранларни барқарорлиги тушунтирилади. Булардан айримлари p ва d -орбиталларнинг қоплаши натижасида ҳосил бўлган π -боғдан ташкил топган.



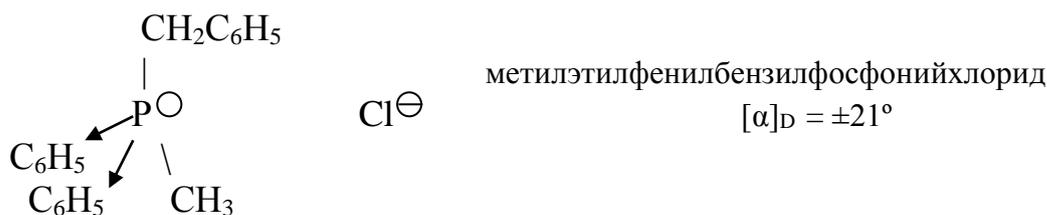
Стереокимё. Учалмашган фосфорнинг ҳосилалари пирамидал структурага эга. Валент бурчаклар 90° дан озгина баланд. Бу гибридланишни ўзига хослигига далил бўлади. Тетраалмашган фосфорнинг ҳосилалари ўзини геометрияси бўйича тетраэдрни эслатади, чунки берилган соҳада sp^3 -гибридланиш мавжуд:



Фосфорнинг учалмашган ҳосилалари хона ҳароратида муайян конфигурацияга эга. Фосфинлар ўзининг барқарор пирамидал конфигурацияси билан сульфоний тузларини эслатади: уларнинг энантиомерлари фақат юқори температурада рацемизацияга учрайди:

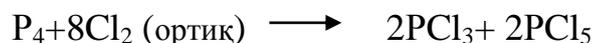


Фосфоний тузлари ва фосфиноксидлар ҳам конфигурацион барқарорликка эга. Қуйида мисол сифатида 2 та оптик актив фосфорнинг бирикмалари берилган:

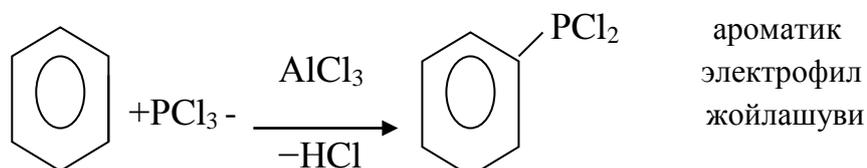


1.3. ОДДИЙ ФОСФИНЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

Фосфор билан хлор таъсирлашганда учхлорид ва пентахлорид фосфор бирикмалари ҳосил бўлади. Улар фосфорнинг органик бирикмаларини синтезида асосий бошланғич маҳсулотлари сифатида қўлланилади:

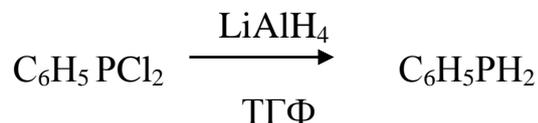


Масалан, алюминий хлорид иштирокида бензол билан фосфор учхлорид реакциясида дихлорфенилфосфин деб ҳам номланадиган фенилфосфонит кислотанинг дихлорангидридини беради:

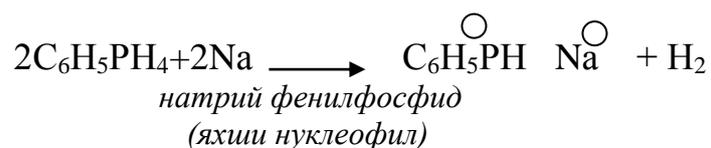


фенилфосфонит
дихлорангидрид

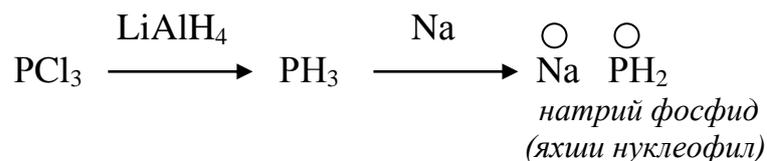
Дихлорфенилфосфиндан C_6H_5-P га эга бўлган қатор бирикмалар олиш мумкин. Биринчи литий алюмогидрид ёрдамида дихлорангидрид фенилфосфингача қайтарилади:



Фосфор билан боғланган водород атомлари туз (натрий фосфид) ва водород ҳосил қилиб, натрий билан таъсирланиш учун етарлича кислотали хоссаларга эга. Шундай қилиб, фенилфосфин билан натрий реакцияси натижасида фенилфосфид-анион ҳосил бўлади. У кучли нуклеофил реагент ҳисобланади:



Литий алюмогидрид учфосфор учхлоридни ҳам фосфингача қайтади. Кейинчалик натрий билан реакция натижасида натрий фосфид $Na-PH_2$ ҳосил бўлади:

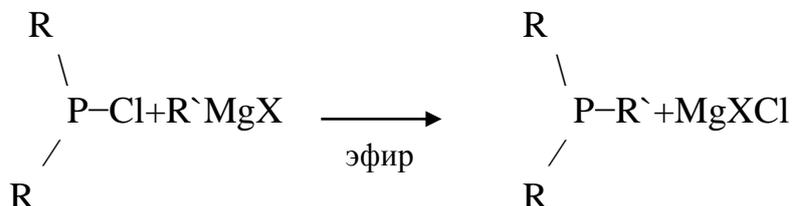


Иккита нуклеофил реагентлар PH_2^{\ominus} ва $C_6H_5P^{\ominus}H$ ёрдамида турли хил ўрин алмашган фосфинларни олса бўлади. Фосфид анионларни нуклеофил хоссалари м-толилиодидни фенил-м-толилфосфинга айланиш реакцияларнинг кетма-кетлигини кўрсатади. Бу реакциялар нуклеофил ўрин олиш бўлиб, арин ҳосил қилиш эмас.

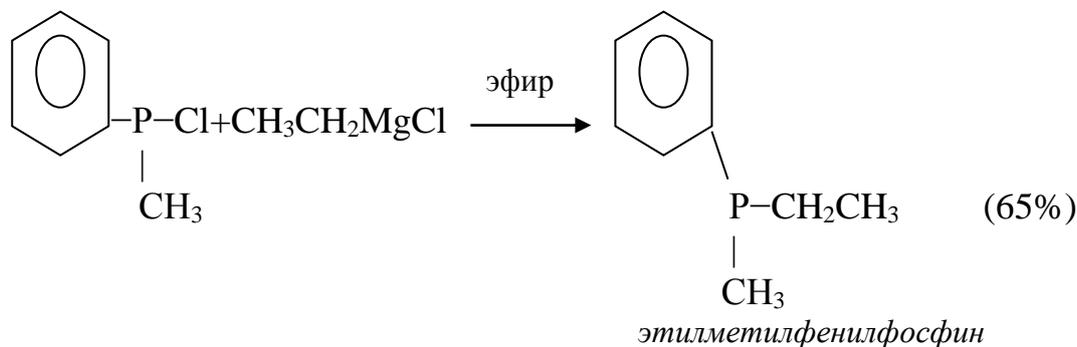
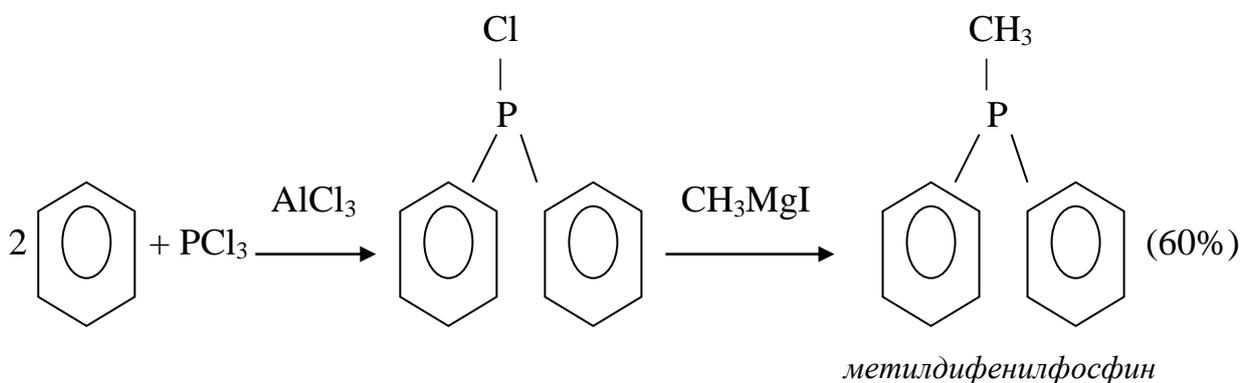
Бир неча органик бирикмаларини ёки Гриньяр реактивини алкилгалогенидлар билан реакциялари углерод-углерод боғларнинг синтезини яхши усули бўлмасада, бу металлоорганик бирикмалари фосфор билан таъсирланишини фосфор-углерод боғларни ҳосил бўлишига олиб келади.

Шундай қилиб, фосфор учалмашган углеродга караганда нуклеофил агентлар билан яхшироқ таъсирлашади:

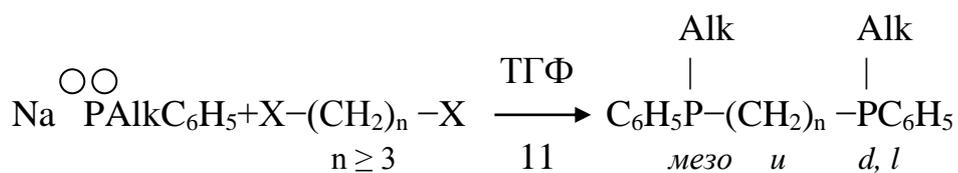
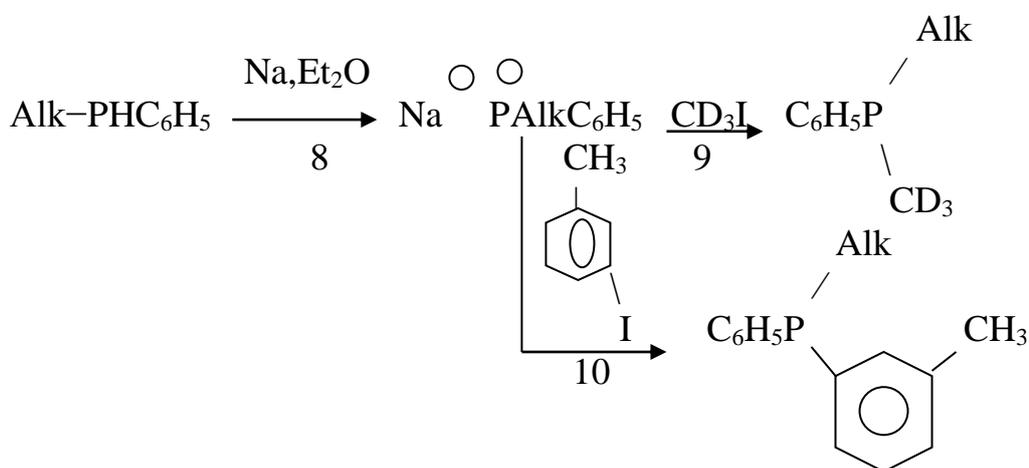
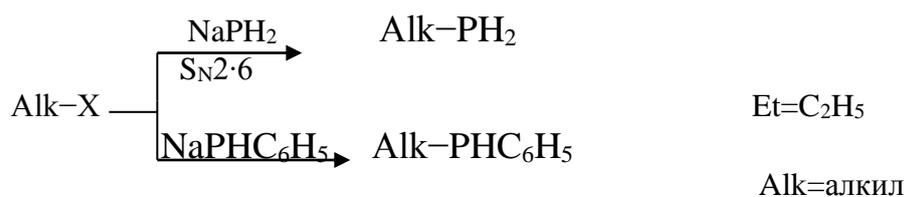
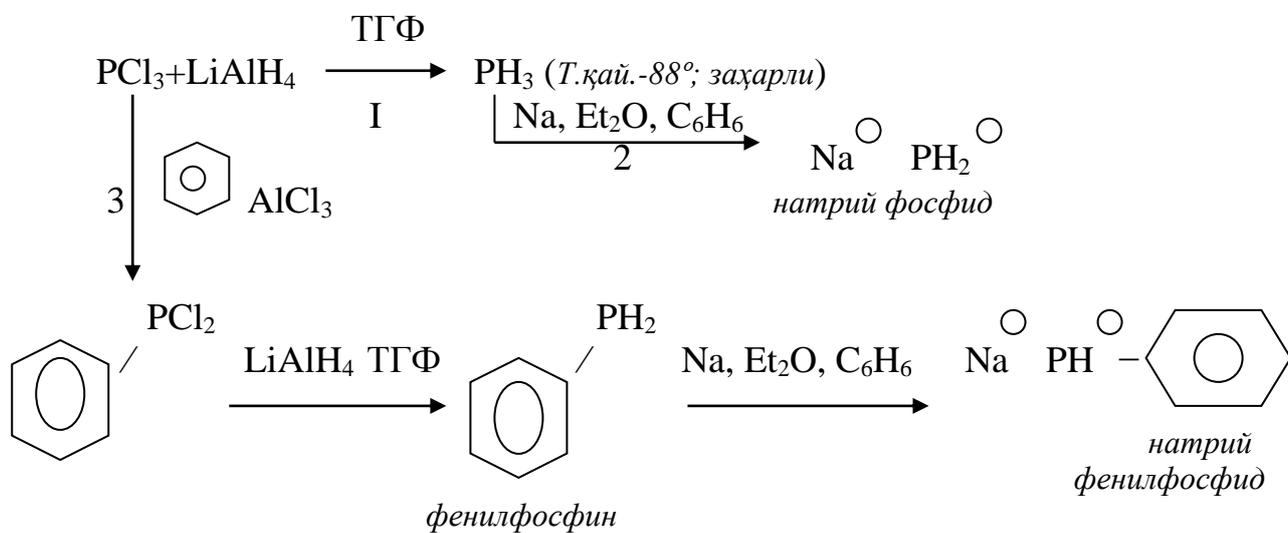
Реакциянинг умумий схемаси:



Масалан:

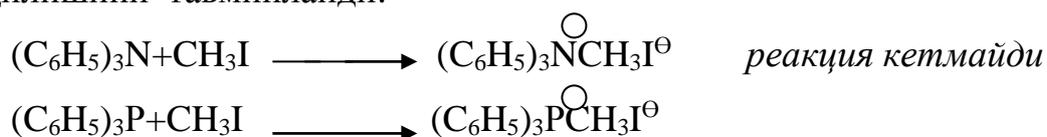


Фосфинлар синтези, уларнинг ҳавода фосфиноксидларгача оксидланиши сабабли қийинлашади. (Трифенилфосфиндан ташқари). Ҳавода оксидланиши, ҳамда ноҳуш ҳидга (“ачиган саримсоқпиёз”) эга бўлиши ва захарлиги (фосфин синил кислотадан 10 баробар захарлироқ) куйимолекуляр фосфинларни ўрганишни қийинлаштиради:



1.4. ФОСФОР БИРИКМАЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Фосфор нуклеофил агент сифатида. Фосфор атоми азот атомидан каттароқ ва фосфоний ташқи орбиталлари азотникига қараганда осонроқ ўзгаришини кутиш мумкин. Бу фосфинлар аминларга қараганда нуклеофилроқ бўлиши билан характерланади ва трифениламин метилйодид билан реакцияга киришмаслигини, худди шу шароитларда учфенилфосфин тўртламчи туз ҳосил қилишини таъминлайди:

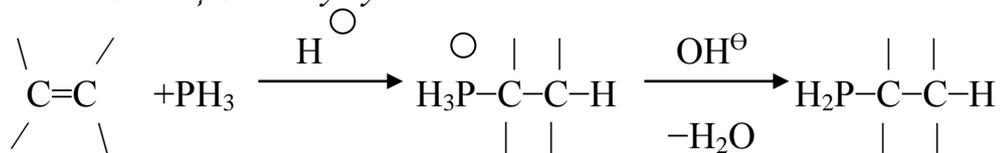


Алкил гуруҳлар электрон донорлари ҳисобланади ва уларнинг гетероатомда мавжудлиги, у атомнинг нуклеофиллигини оширади деб қараш мумкин. Лекин, алкиллаш фақат фосфорнинг нуклеофиллигини оширади, азотникини эса пасайтиради. Бу азот атомининг фосфор атомидан кичиклиги билан тушунтирилади; ўрин олувчиларни киритиш алкил гуруҳларнинг индуктив эффектига қаршилик кўрсатадиган қийинчиликлар ҳосил қилади. Бу қийинчиликлар алкилланган фосфинларда кузатилмайди:

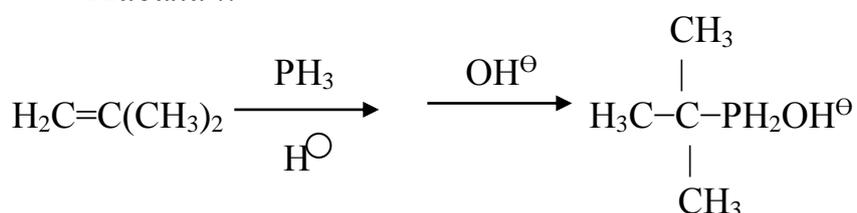


Агар биз яна бир қанча мисоллар, асосан фосфинларни қўшбоғ орқали бирикишини кўриб чиқсак фосфорнинг нуклеофил хоссалари тушунарлироқ бўлади. Кислота иштирокида оддий аминларга фосфинни бирикиши натижасида моноўринолган фосфин ҳосил бўлади:

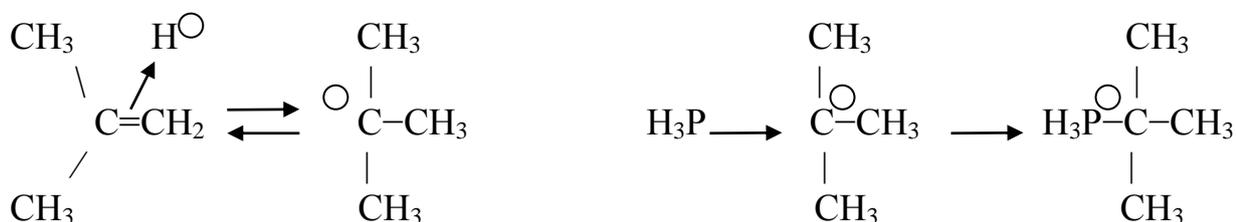
Реакциянинг умумий схемаси:



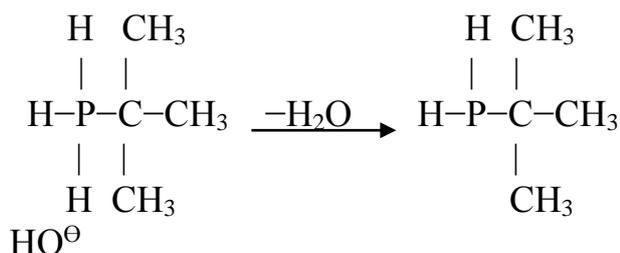
Масалан:



Бу реакциянинг механизми шундай: биринчи углерод-углерод кўш боғни протонлашиши. Натижада ҳосил бўлган карбокатион кейин нулеофил хужумга учраб фосфоний ионини ҳосил қилади:



Натрий гидроксиднинг суолтирилган эритмасини қўшиш фосфор атомидан протонни узилишига олиб келади, бу эса ўз навбатида сўнги маҳсулот ҳосил бўлишини таъминлайди:

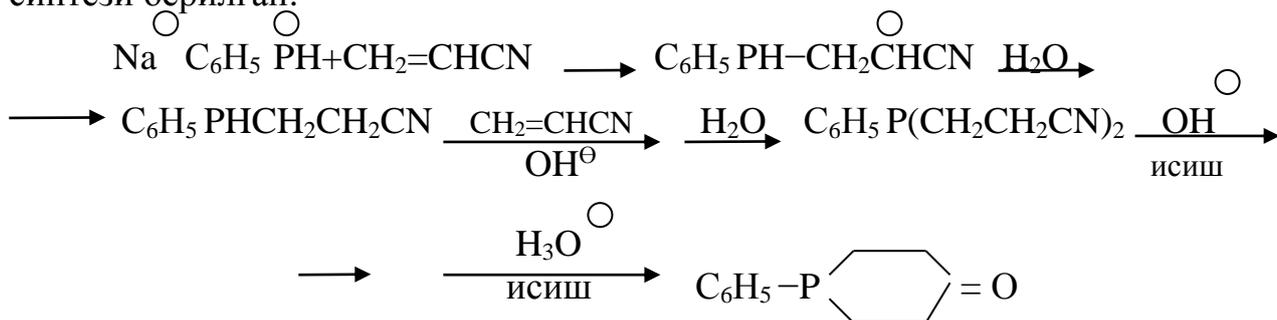


Учламчи фосфинларда фосфор атоми алкенлар (ёки алкинлар) билан таъсирлашиши учун фазовий қийин ҳолат кўринишида бўлади. Лекин концентрланган кислоталар иштирокида бу реакция боради. Қуйида иккита мисол келтирилган:

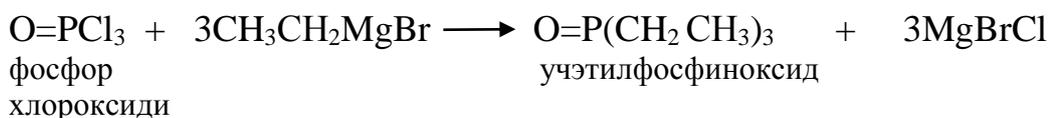
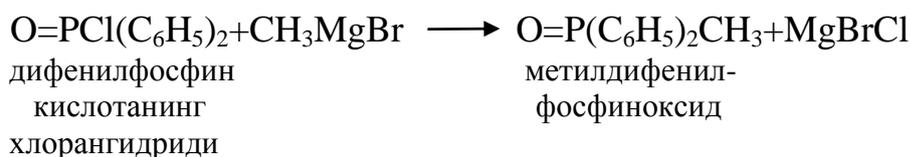
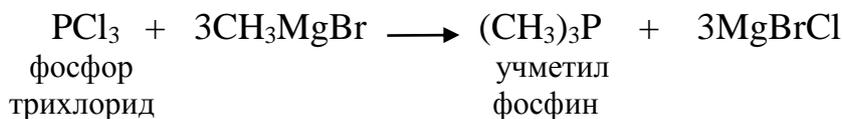
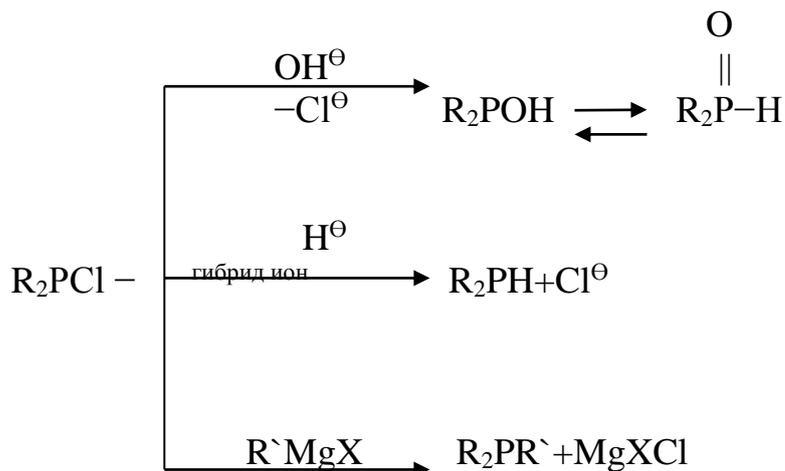


Фосфид-анионлар (масалан, $\text{R}_2\text{P}^\ominus$, RPH^\ominus ва PH_2^\ominus) кучли нуклеофиллар ҳисобланади. Улар алкенларга, айниқса карбонанионни турғунлаштира олади. Мисол сифатида, қуйида Михаэл реакцияси бўйича бирикиш реакция ҳамда

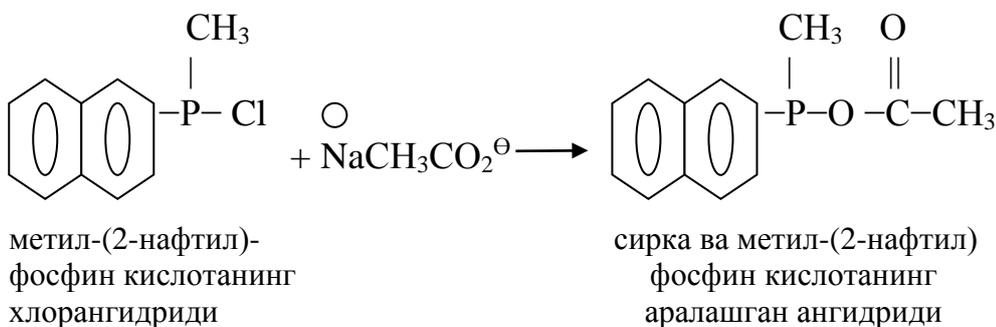
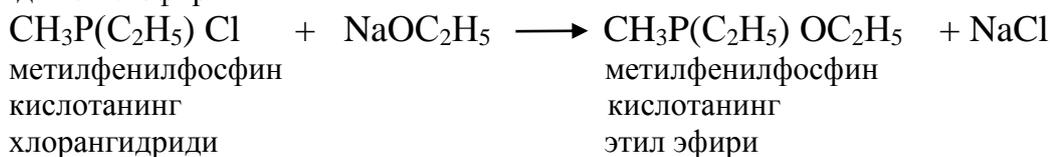
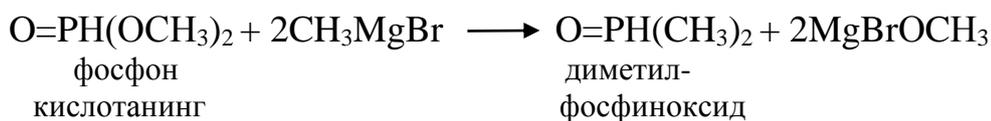
Торп бўйича халқаланиш ёрдамида фосфордан ташкил топган гетероҳалқанинг синтези берилган:¹



Фосфор атомида нуклеофил реакциялар. Ажраладиган гуруҳ билан боғланган фосфор атоми мавжуд бўлган бирикмалар нуклеофил агентлар хужумига учрайди. Бу механизм гидролиз ёки фосфор-галоген боғнинг қайтарилиши ҳамда фосфор галогенидлари билан Гриньяр реактивларини таъсирлашиши реакцияларнинг асосини ташкил этади. Юқорида санаб ўтилган реакциялар қуйида берилган:



¹ Общая органическая химия. Том 5, М., 1983, стр. 103

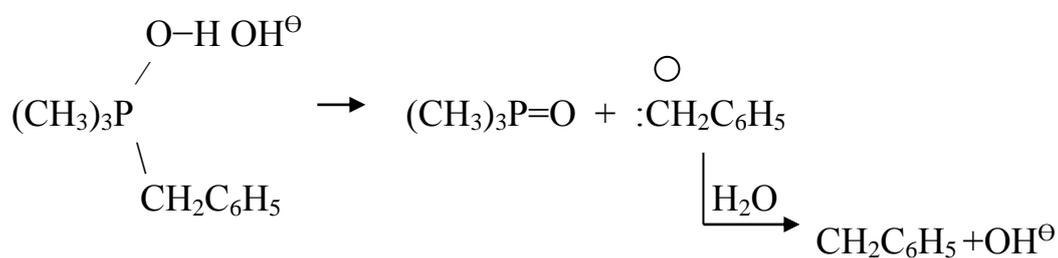
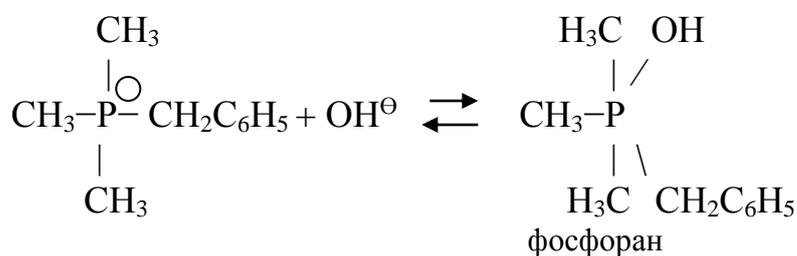


Ишқорлар таъсирида тўртламчи фосфоний тузларнинг парчаланиши

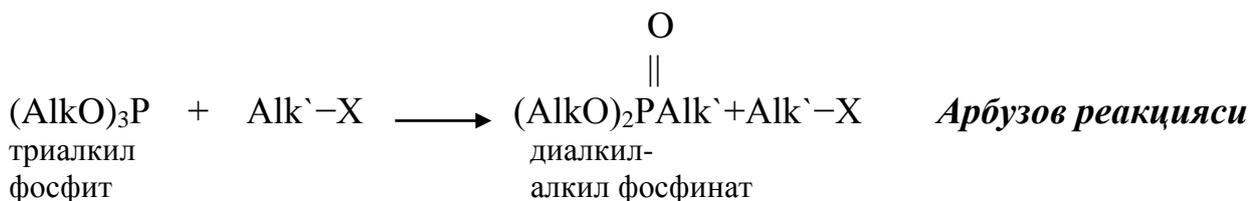
Таркибида β-ҳолатда водород атоми бўлган аммонийли тузни NaOH иштирокида қиздириш натижасида E2 механизм бўйича алкен ҳосил бўлади:



Тегишли шароитларда фосфоний тузлардан алканлар ҳамда фосфиноксидлар ҳосил бўлади. Кузатилаётган фарқ фосфоний тузини E2 механизм бўйича P=O боғли ҳамда карбанион ҳосил қилиб парчаланадиган фосфоранга айланиши билан тушунтирилади:

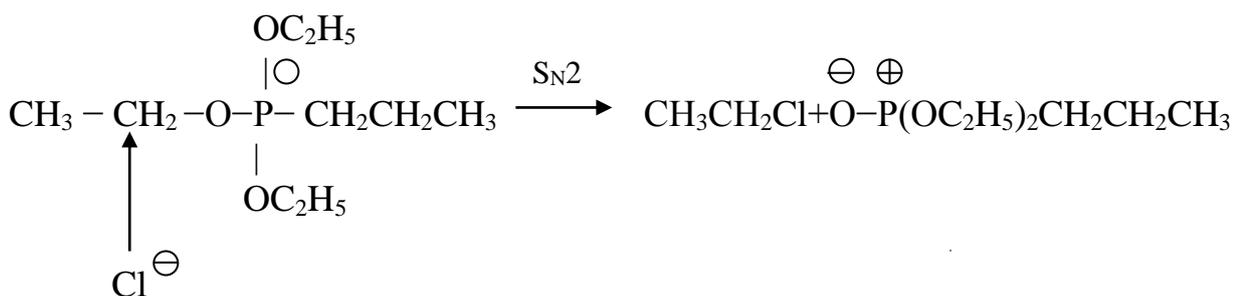
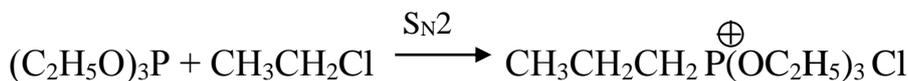
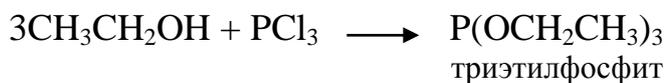


Арбузов реакцияси. Арбузов реакциясида спиртларни алкилгалогенидларга айлантиришнинг усули сифатида фосфор бирикмаларини органик ҳосилаларини асосий 2 та аспекти келтирилган. Булар юқори нуклеофиллик ҳамда фосфорли гуруҳни ҳосил қилиш тенденциясидир. Қуйида янги алкилгалогенид ва диалкилфосфонат ҳосил қиладиган триалкилфосфит билан алкилгалогенид реакцияси берилган:



Реакция галогенидга фосфитни нуклеофил хужуми билан бошланади. Кейин алмашган галогенид таъсирида оралик катиондан сўнгги маҳсулот ҳосил бўлади. Ўрин олишнинг осонлиги P=O боғининг мустаҳкамлиги билан тушунтирилади:

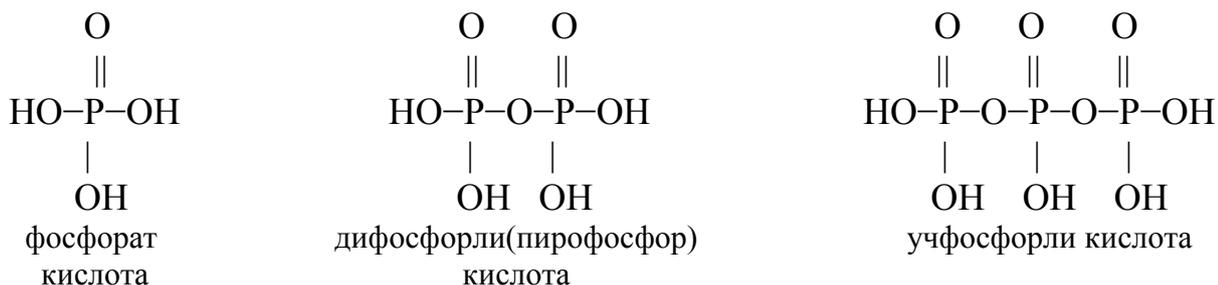
Арбузов реакциясининг механизми



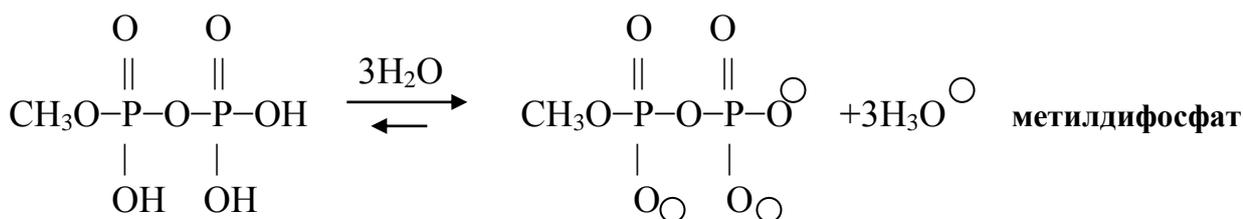
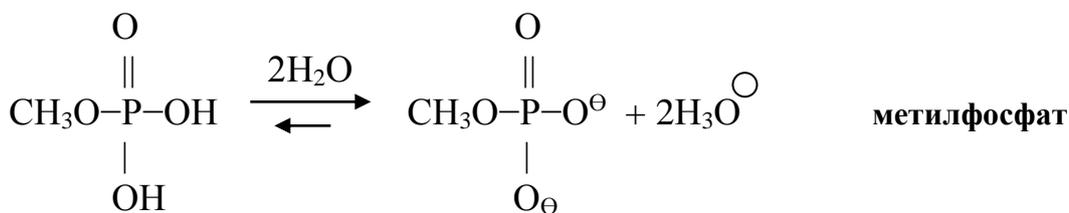
1.5. ФОСФОРНИНГ БИОКИМЁСИ

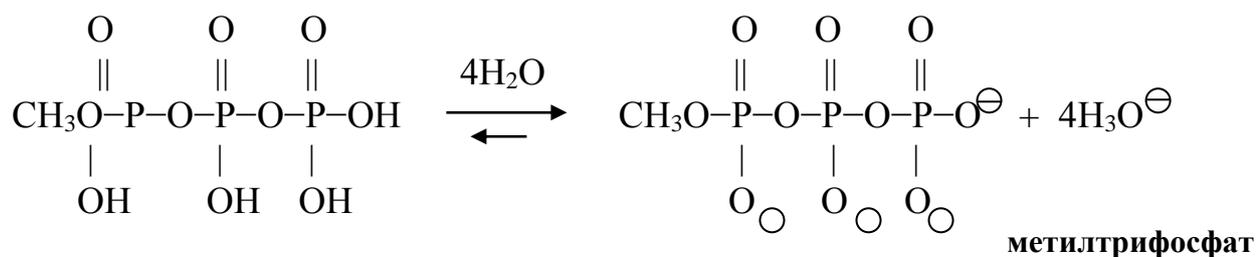
Ҳозиргача асосий диққат эътиборимиз, фосфинларга ва камроқ уларнинг оддий ҳосилаларига қаратилган эди. Фосфор барча тирик системаларда учрайди, лекин ўзининг органик бирикмалари кўринишда эмас. У фосфорли, икки фосфорли ва учфосфорли кислоталар таркибида учрайди. Дифосфорли кислотани баъзан пирофосфорли деб номланади, чунки уни термик ишлаш

(пиролиз) натижасида сув молекулани йўқотиш билан ҳосил бўлишини тасаввур қилиш мумкин:

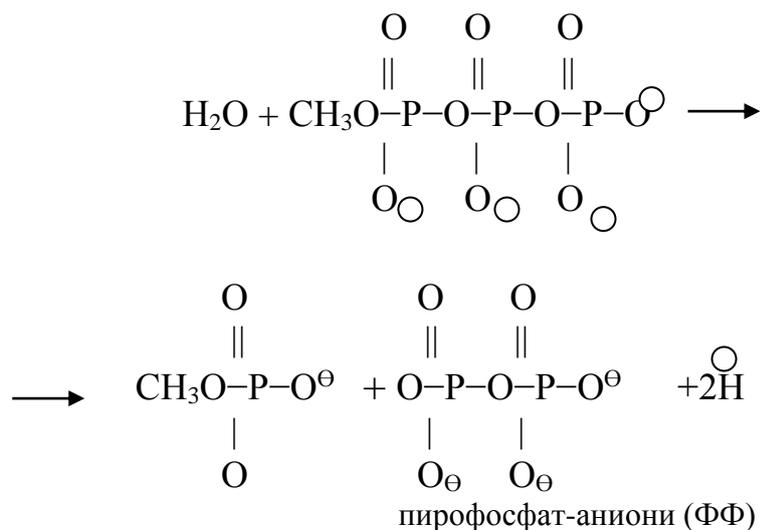


Кўпинча, табиатда ушбу кислоталарнинг моноэфирлари (улар фақат битта алкоксигуруҳдан иборат), бу уларнинг номларида кўринади. Масалан, метилфосфат, метилдифосфат ва метилтрифосфат—бу учта ҳар хил кислоталарнинг монометил эфирларидир, лекин бир хил кислотанинг уч та ҳар хил эфирлари эмас. Бу моноэфирларда кислотали атомларнинг фақат биттаси ўрин алмашган. Шунинг учун, биологик муҳитда фосфатлар кислотали хоссаларга эга ва физиологик муҳитда асосан анионлар кўринишида бўлади. Шунинг учун уларни баъзида кислоталардаги, баъзида эса анионлар каби ёзилади:



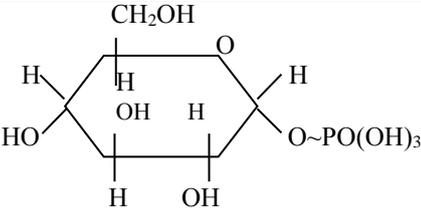
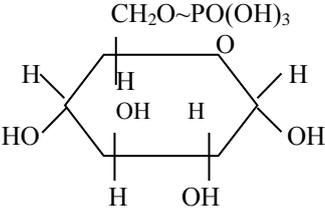


Моно-, ди- ва учфосфатларнинг муҳим биологик ўрни уларнинг бири-бирига айланиш реакциялари билан боғлиқ. Мисол сифатида, учфосфатдан монофосфат ва пирофосфат-анионни $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин:



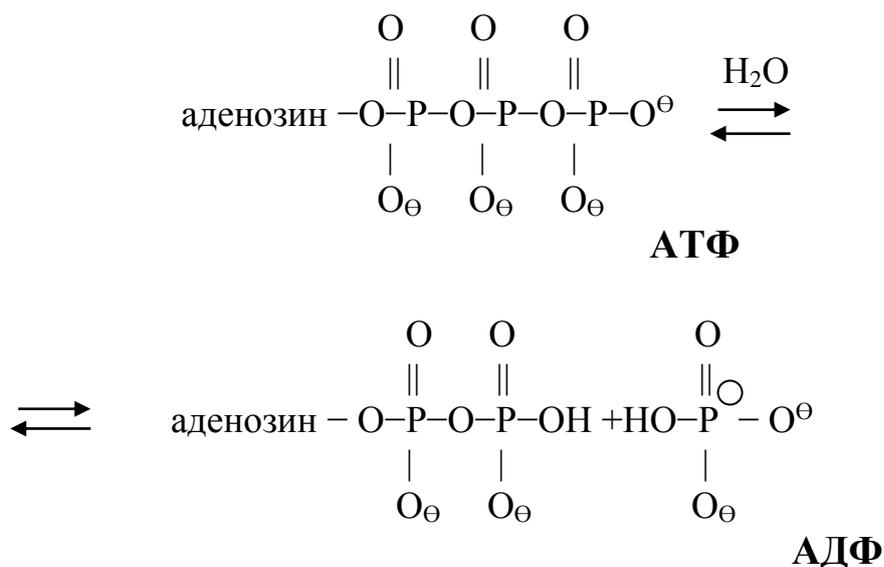
Макроэргик фосфат боғ. Физик-кимёгарлар юқори энергияга эга бўлган боғлар хақида гапирганда кучли барқарор боғларни назарда тутадилар. Биокимёгарлар эса, “макроэргик” боғ деб юқори мустаҳкамликка эга бўлмаган ва бошқа бирикмалар билан реакция жараёнида энергияни осон чиқарган боғларни атайдилар. Кўп биологик молекулалар шундай макроэргик фосфат боғларга эга. Бу боғлар юқори манфий ΔG гидролиз катталигига эга:

Фосфил бирикмаларнинг стандарт озод энергия гидролизи^a 2-жадвал

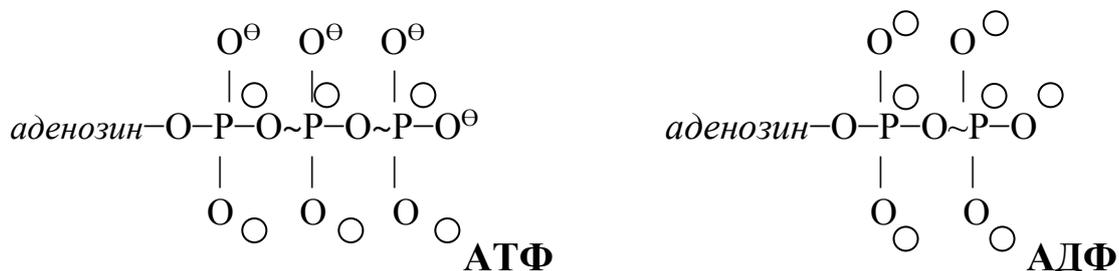
Бирикмалар		ΔG° , ккал/моль
Номланиши	Структураси	
Фосфоенолпируозум кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{O}\sim\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	-14,80
1,3-Дифосфоглицерин кислота	$(\text{HO})_2\text{OPOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}-\text{O}\sim\text{PO}(\text{OH})_2$	-11,80
Ацетилфосфор кислота	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{O}\sim\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	-10,10
АТФ	20 қисм, “Асосий терминлар” бўлими	-7,30
Глюкоза-1-фосфор кислота		-5,00
Глюкоза-6-фосфор кислота		-3,30
Глицеро-1-фосфор кислот	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}\sim\text{PO}(\text{OH})_3$	-2,20

^aЮқори фосфатли боғларнинг бирикиши (СИ системасида 1ккал=4184 Дж).

Жадвалдан аденозинучфосфат (АТФ) биологик жараёнларга “энергия” беришда нима учун муҳим ўрин олишини тушуниш мумкин. Юқори манфий ΔG катталиқка эга бўлган бирикмалар мувозанат шароитларида тўлиқ гидролизланади, паст манфий ΔG катталиқка эга бўлган бирикмалар эса, қисман гидролизланади. Бошқача айтганда юқори манфий ΔG катталиқка эга бўлган бирикмалар фосфат гуруҳни осон йўқотади. АТФ оралиқ ΔG катталиқ билан ифодаланганлиги сабабли, аденозиндифосфат (АДФ) ҳосил қилиб, осонгина фосфат-ионни йўқотади. АДФ эса, осонгина фосфат гуруҳни қўшиб яна АТФ ҳосил қилади:



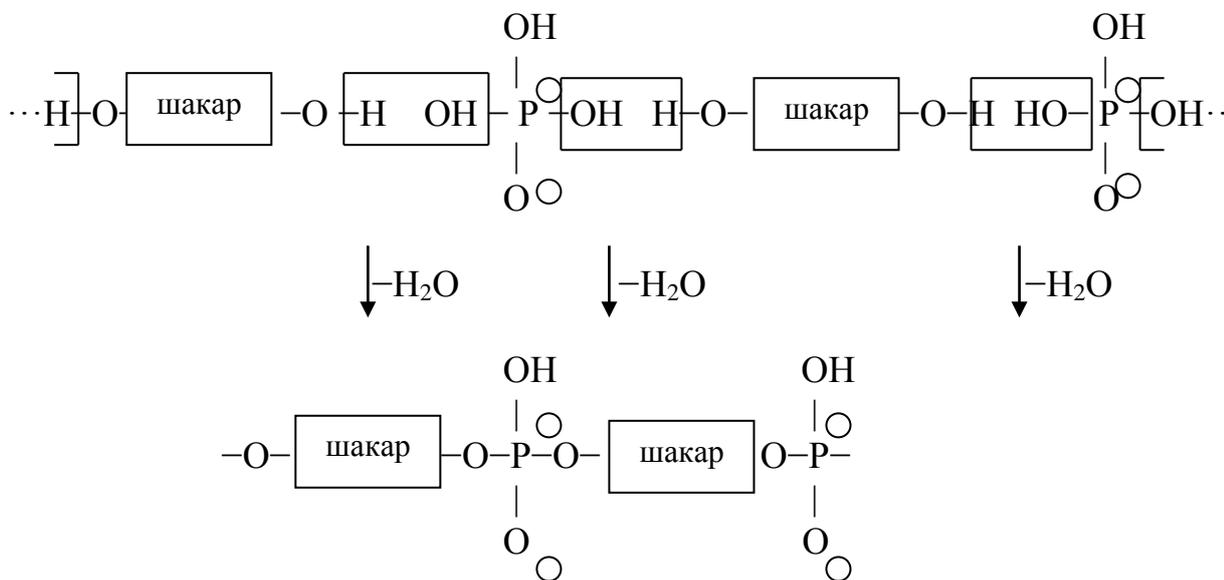
Аденозинучфосфат учта фосфат гурухдан иборат, лекин улардан фақат иккитаси осон узилади. Демак, фақат улар макроэргик боғларга эга. АДФда фақат битта шундай боғ мавжуд. Макроэргик боғларни букилган чизиқ билан белгиланади. Бу қуйида АТФ ва АДФ формулаларида кўрсатилган:



Нима учун энди АТФ ва макроэргик боғларга фосфатларни гидролизи осон кечади? Бошқача айтганда, нима учун гидролиз маҳсулотлари бошланғич моддага қараганда анча кам энергияга эга? Бу саволга ҳар хил жавоб бериш мумкин. рН 7 га тенг бўлганда бир-бирини ёнида жойлашган тўрттага яқин манфий зарядларга эга, бу “электрон майдон кучланишини” кўтарилишига олиб келади. Гидролизда иккита манфий зарядланган ион ҳосил бўлиши натижасида зарядларнинг итарилиши қисман камаяди.

Бошқа биологик фосфатлар. Биологик ситемаларда нафақат макроэргик фосфатлар учрайди. Дезоксирибонуклеин ва рибонуклеин кислоталарнинг (биологик полимерлар) скелетлари кетма-кет келган углеводлардан ҳамда

фосфат кислотанинг қолдиқларидан қурилган. ДНК ва РНК скелетларига оддий эмас аминлар бириккан. Юқоримолекуляр полимерли фосфатли эфирлар. Қуйида шундай скелетни бир қисми кўрсатилган:



ДНК ёки РНК молекуласининг скелетидан лавҳа

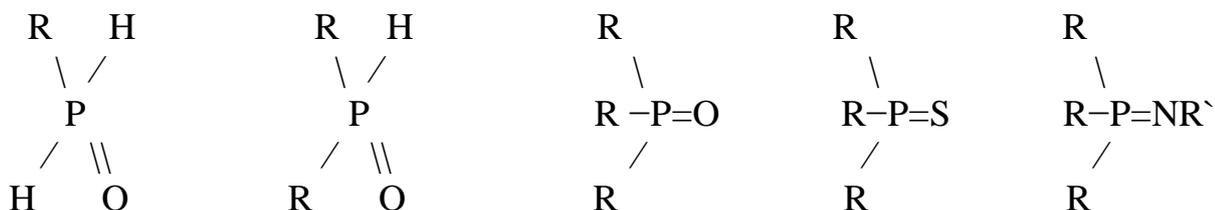
Элементлар даврий жадвалининг V-гурухи

Фосфорорганик бирикмалар. Фосфордан иборат икки хил органик моддалар фарқланади. Биринчиси – бу молекуласи углерод билан бевосита боғланган фосфор атомидан ташкил топган фосфорорганик бирикмалар. Иккинчиси–фосфорнинг ноорганик кислоталарининг турли хил ҳосилаларидир–эфирлар, тиоэфирлар, амидлар ва бошқалар киради. Ушбу бирикмаларда фосфор углерод билан фосфор бевосита боғланмаган, уларни кислород, азот ва олтингугурт орқали боғланган. Иккинчи хил бирикмалар табиатда жуда кенг тарқалган. Уларга айрим ферментлар ва коферментлар, аденозинучфосфатдаги энергия ташувчилар ва ҳужайра ядросининг нуклеин кислоталари киради. Фосфорорганик бирикмалар табиатда учрайди, уларни ҳаммаси синтез йўли билан олинган. ¹

Аммиакка ўхшаб, фосфин PH_3 ҳам органик ҳосилалар –фосфинларнинг негизи ҳисобланади. Фосфинда нечта водород атомининг ўрни органик қолдиқлари билан олинганлигига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи; RPH_2 , R_2PH , R_2P фосфинлар ажратилади.

¹ А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 425.

Аминларга қараганда, фосфинлар осон оксидланади ва турли хил бирикиш реакцияларга киришади. Шундай қилиб, қатор фосфинлар, фосфинсульфидлар, фосфинаминлар оксидлари ҳосил бўлади:



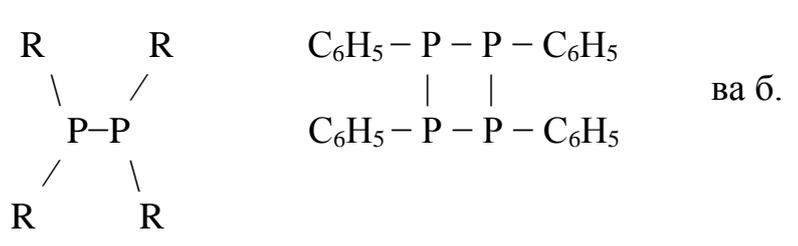
Фосфинларнинг алкилирланган ҳосилалари деб, тўртламчи аммоний тузларга ўхшаш тўртламчи фосфоний $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ тузлари ҳисобланади.

Фосфор билан қўшни ҳолатда камида 1 та CH_3 -гурухдан иборат. Фосфонийни тўртламчи тузларидан ўта кучли асослар (CH_3Li) таъсирида *фосфинметиленлар* ёки *метиленфосфоранлар* ҳосил бўлади:



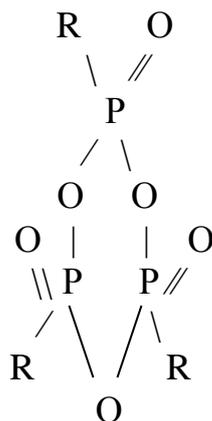
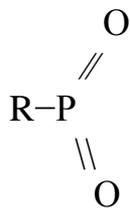
Фосфорорганик кимё учун фосфинларга мос бўлган R_2PCl ва R_2PCl_2 кўринишдаги галоид ҳосилалар мансуб. Уларни хлор атоми органик радикалларга ўрин алмашган PCl_3 учхлорли (галоидли) фосфор ҳосиласи сифатида кўриш мумкин. Уларни водород атоми хлорга ўрин алмашган фосфинлар сифатида ҳам кўриш мумкин.

Фосфорнинг мураккаброқ ҳосилалари ҳам мавжуд:

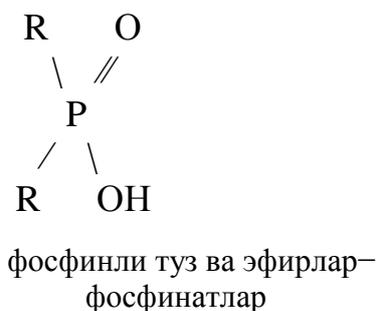
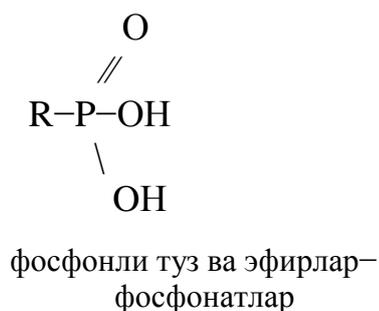
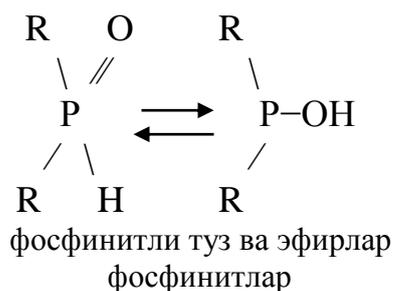
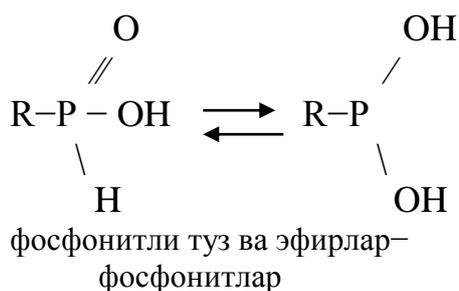


Нитробирикмаларга эга бўлган фосфорли бирикмалар ҳам мавжуд, лекин улар азотли бирикмаларига қараганда полимерланган.

Масалан,

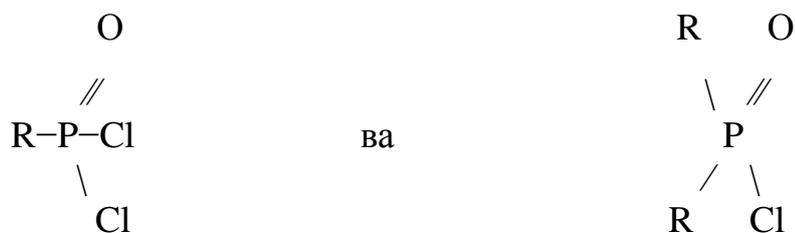


Умуман олганда, бу бирикмалар фосфорорганик бирикмалар кимёсига хос эмас. Лекин, уларнинг гидратланган шакли уч- ва бешвалентли фосфорнинг фосфорорганик кислоталари фосфорорганик бирикмаларнинг муҳим синфини ташкил қилади. Уларга қуйидаги кислоталар киради:



Бу кислоталар учун турли хил ҳосилалар: ангидридлар, эфирлар, амидлар, тиоҳосилалар ва бошқалар мавжуд. Юқорида айтиб ўтилганалкил (арил) дихлорфосфинлар фосфонит кислотанинг хлорангидридлари сифатида кўриш мумкин.

Фосфонат ва фосфинат кислоталар учун қуйидаги хлорангидридлар хос:



Учламчи фосфинларнинг оксиди кислородни иккита хлор атоми билан ўрин олиниши натижасида мос равишда учламчи дигалоид фосфорларни R_3PCl_2 ҳосил қилиш мумкин. Булар – бешхлорлифосфорнинг ҳосилаларидир. Ундан хлор органик радикалларга ўрин олишишнинг барча босқичларини чиқариш мумкин:



Буларнинг барчаси таниш ва яхши ўрганилган, айримлари эса фосфорорганик синтезда муҳим оралиқ маҳсулот ролини ўйнайди.

Фосфор даврий жадвалнинг бешинчи гуруҳида азотнинг яқин қўшниси ва уларнинг кўп органик бирикмалари бир хил бўлсада, булар структурасида ва хоссасида аниқ фарқ борлиги кузатилади. Бу фосфор ва азот атомларининг электрон қобиғининг тузилишида фарқ борлиги билан боғлиқ: азот–иккинчи давр элементи, фосфор эса учинчи давр элементидир. Азот атомининг электрон қобиғи L қаватнинг тўлдирилиши билан ифодаланади. Учта $2p$ -орбиталда биттадан электрон бор. Шунинг учун азот учун 3 (sp^2 гибридланиш) ва 4 (sp^3 гибридланиш) ковалентлик хос:

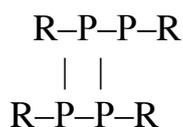
K	L									
$1s^2$	$2s^2$	$2p$	$2p$	$2p$						

Фосфор атомининг электрон қобиғи қисман тўлдирилган M қаватдан иборат:

K	L					M				
$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$	$2p^2$	$2p^2$	$3s^2$	$3p$	$3p$	$3p$		

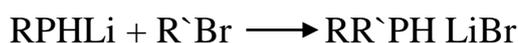
ва p^3 (уч валентли фосфор) ва Sp^3 (фосфонитли фосфор) ҳолатлардан ташқари фосфор Sp^3d (бешвалентли фосфор) ҳамда Sp^3d^2 (олтивалентли фосфор, масалан, PF_6^- анионда) валентли ҳолатларда ҳам бўлиши мумкин. Юқори ковалентликлар хусусияти фосфорга хос. Унинг ёрдамида фосфор учун қуйидаги бирикмалар мавжуд $(C_6H_5)_5P$. Бу бирикмалар азот учун мавжуд эмас. Бу билан фосфорнинг кислородли кислоталарда орто-шаклини, азотда эса мета-шаклини уйғунлиги ҳам тушунтирилади. Шундай қилиб, азот учун метафосфат кислотага HPO_3 ўхшаш мета-қаторга кирадиган фақат битта нитрат кислота HNO_3 мавжуд. Лекин фосфорда азот учун мавжуд бўлмаган орто-фосфат кислота H_3PO_4 энг барқарор ҳисобланади. Тўлиқ гидратланган фосфор кислотанинг ҳосилалари ҳам мавжуд, масалан, $(C_6H_5O)_5P$. Азот кимёсига HNO_2 нитробирикмалар хос бўлса, фосфор кимёси учун эса гидратланган шакллар: фосфонат кислоталар $RP(O)(OH)_2$ ва уларнинг эфирлари $RP(O)(OR)_2$ ҳамда ортоэфирлари $RP(OR)_4$ хосдир.

Азотнинг органик бирикмалари кимёсида кучсиз қайтарувчи хоссаларига эга бўлган аминлар энг барқарор ҳисобланади. Учламчи аминлар оксиди R_3NO ҳамда нитробирикмалар оксидловчи хоссаларга эга. Фосфорорганик бирикмалар кимёсида эса юқори валентли ҳолатларда бўлган фосфорнинг ҳосилалари энг барқарор ҳисобланади. Фосфинлар – кучли қайтарувчилар (қуйи фосфинлар ҳавода ўз-ўзидан ёнади), учламчи фосфинлар оксиди, фосфонат ва фосфинат кислоталар умуман оксидловчилик хоссаларга эга эмас. Бошқа томондан қараганда, азот кимёсида фосфор кимёсида мавжуд бўлмаган бирикмалар ҳам мавжуд, масалан, азобирикмалар $R-N=N-R$. Бундай моддаларни синтез қилишда фақат димерлар ҳосил бўлади:

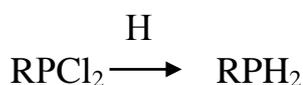


Фосфорорганик бирикмалар кимёсининг пойдевори Михаэлис ва А.Е.Арбузов ишларидир. Бирламчи ва иккиламчи фосфинлар аминларга қараганда қийин олинадиган моддалар. Улар қуйидаги реакциялардан биттасининг ёрдамида олинishi мумкин:

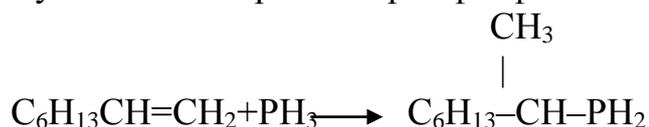
1) металлнинг фосфидларини алкиллаш:



2) хлорфосфинларни литийалюминийгидрид ёки трихлорсилан (силикохлороформ) SiHCl_3 билан тиклаш:



3) Хараш бўйича тўйинмаган бирикмаларга фосфинни бириктириш:



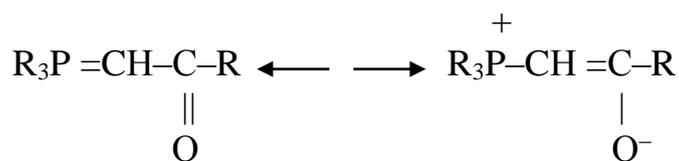
Учламчи фосфинларни учхлорли фосфорга Гриньяр реактивлари ҳамда литийорганик бирикмалар таъсирида синтез қилиш мумкин:



Бундан ташқари, улар учламчи фосфинларни оксидини трихлорсилан билан қайтарилишиши натижасида ҳосил бўлади:



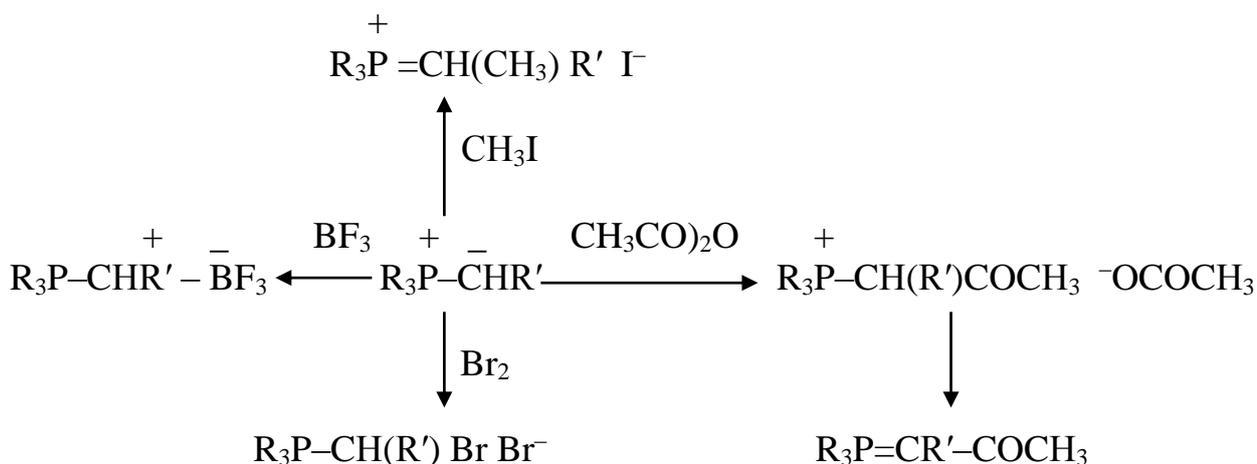
Айрим ҳолатларда, учламчи фосфинлар бирламчи ва иккиламчи фосфинларни алкиллаш жараёни натижасида ҳосил бўлади. Бирламчи ва иккиламчи фосфинлар паст шароитларда оксидланиши натижасида фосфонат ва фосфинат кислоталарга айланади, учламчи фосфинлар эса оксидларга:



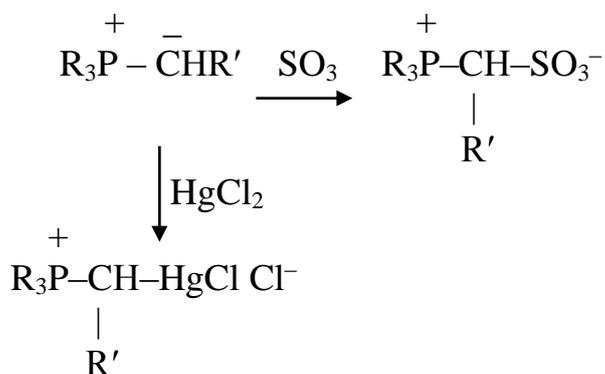
Ацилфосфинометилени барқарорлигига қараб, уларни протонлаштирилган шакллариға мувофиқ равишда фосфонийни тузлари кучли кислоталардир. Шундай қилиб, трифенилфенацилфосфоний I-кучи бўйича сирка кислотаға яқин кислота бромли трифенил деб, дибензоилметилфосфоний II эса оксалат кислотадан кучлироқ.¹



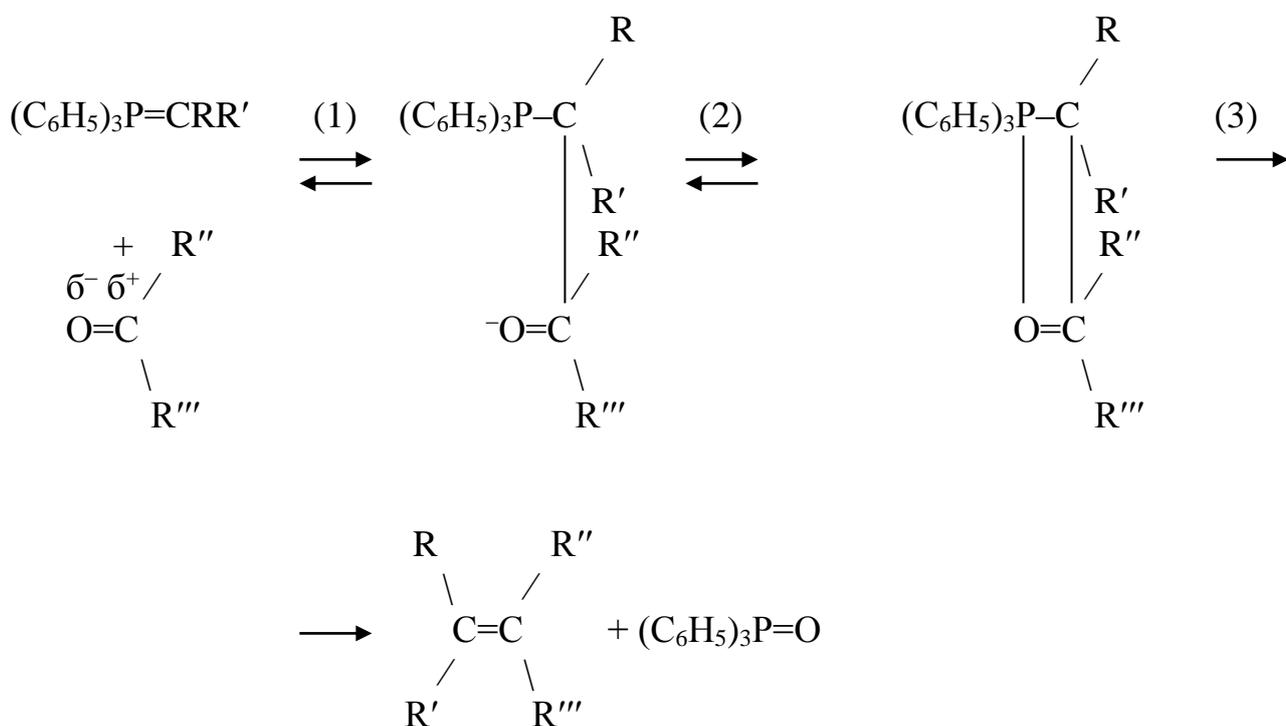
Фосфинметиленилар – кучли нуклеофиллардир. Шунинг учун галоид, галоид алкил ва ациллар билан реакцияға киришади [14].



Барқарор фосфинидлар (электроноакцепторли гуруҳлар билан) сульфат ангидрид (SO₃) ни ва сулемани осон ўзига бириктириб олади [15]:



¹ А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 430.



Биринчи босқичда Виттиг реактиви C=O нинг қўшбоғи бўйича нуклеофилга бирикади. Кейин оралиқ гетероциклик бирикма ҳосил бўлади. Бу бирикма афтидан олефин ва фосфин оксидига парчланади.

Хлорфосфинлар. Хлорфосфинлар – асосан ўткир ҳидга эга бўлган, ҳавода тутайдиган суюқликлар. Уларни бир қанча усуллар билан олинади:

1) қаттиқ шароитларда учхлорли фосфор ва симборганик бирикмалардан:



2) учхлорли фосфорга тетраалкил кўрғошин таъсири натижасида:

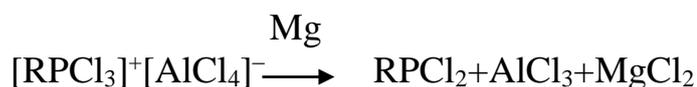


3) мис иштирокида қизил фосфорни галлоид алкиллар билан тўғри алкиллаш натижасида (Л.З.Соборовский):¹



4) галлоид алкилни, алюминий хлорид ва учхлорли фосфор иштирокида комплекс бирикмаларини қайтарилиши йўли билан:

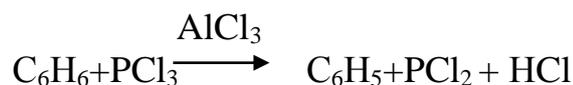
¹ А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 430.



5) RPCl_4 турли бирикмаларни қайтарилиши билан масалан, метилдихлорфосфит билан:



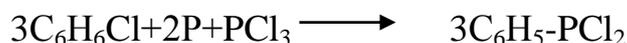
Ароматик фосфинлар Фридель – Крафтс реакцияси бўйича алюминий хлорид таъсирида углеводородлардан ва учхлорли фосфордан олинади (Михаэлис):¹



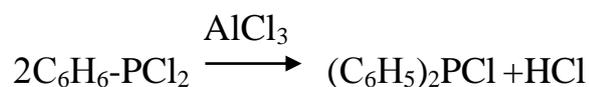
ёки юқори ҳароратда бензолни тўғридан-тўғри фосфориллаш натижасида (Михаэлис, А.Е.Арбузов):



Уларни хлорбензол, фосфор ва учхлорли фосфорлардан ҳам синтез қилиш мумкин:



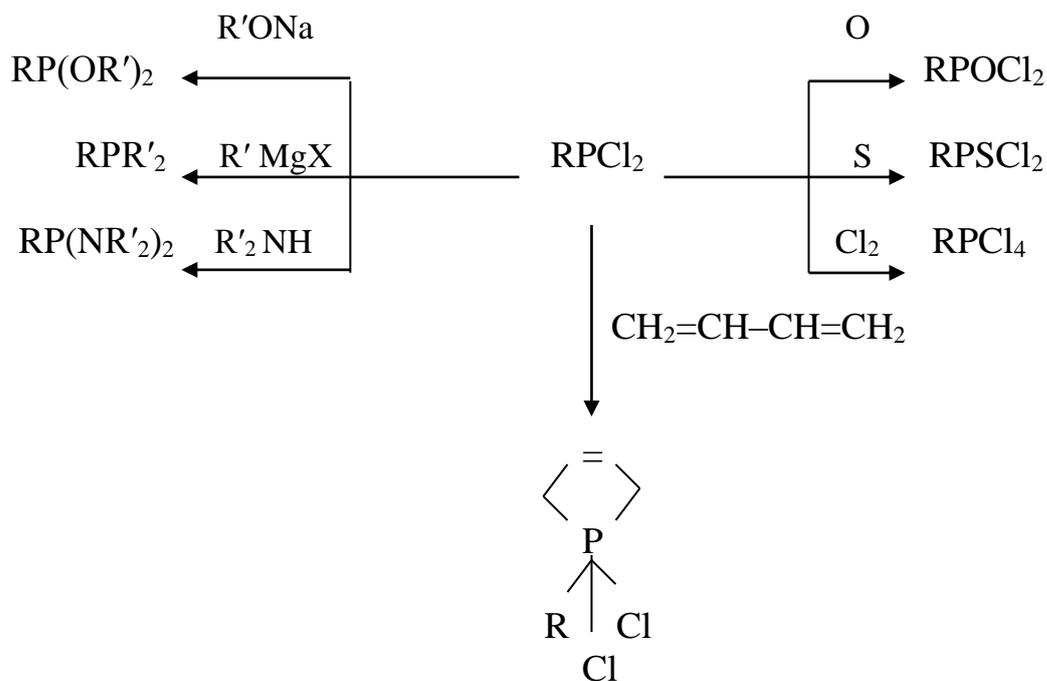
Иккиламчи ароматик хлорфосфинлар алюминийхлорид катализатори таъсирида бирламчиларни диспропорционирлаш йўли билан олинади (М.И.Кабачник, Т.Я.Медведь):²



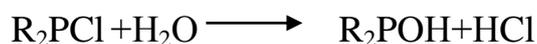
Хлорфосфинлар айниқса, ароматиклар, бошқа турдаги фосфорорганик бирикмалар синтезида муҳим оралиқ маҳсулотлар ҳисобланади. Масалан,

¹ Краткая химическая энциклопедия, Том 1. 1967. стр. 25

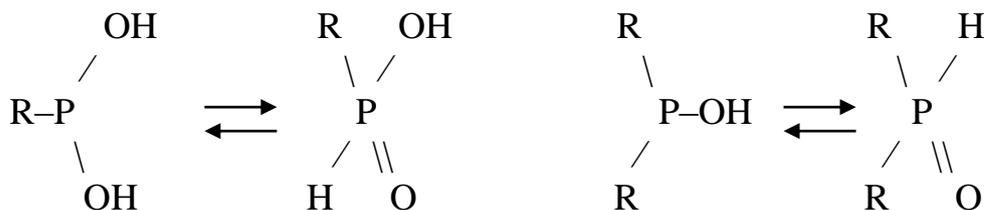
² А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 425.



Фосфоний ва фосфинит кислоталар. Бу кислоталар хлорфосфинларни секин гидролизи натижасида ҳосил бўлади:



Улар таутомер моддалар ҳисобланади:

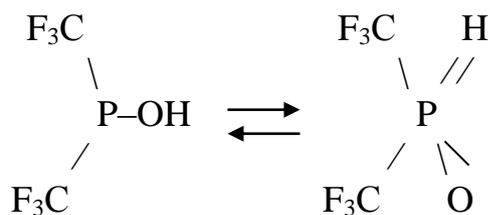


фосфонит кислота

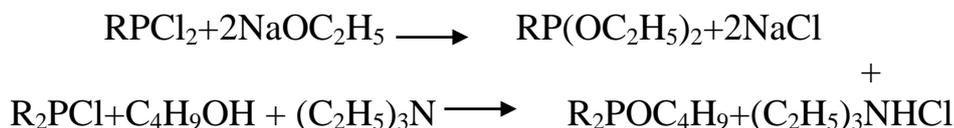
фосфинит кислота

Арил ва алкил гуруҳлардан ташкил топган кислоталар учун фосфорда мувозанат бешвалентли фосфорга эга бўлган таутомерлар томонга силжиган. Лекин кучли электроманфий ўрин олувчилар киритилганда масалан, CF_3 гуруҳ,

мувозанат тескари томонга силжийди. Масалан, бис-трифторметилфосфинат кислота гидроксил шаклга тўғри келади:

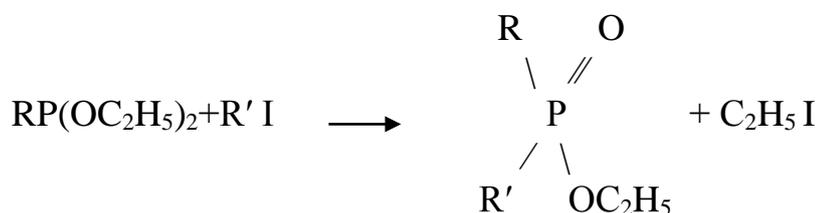


Эркин фосфинит ва фосфинит кислоталар эфирлари ва бошқа ҳосилаларига қараганда камроқ аҳамиятга эга. Бу кислоталарнинг эфирларини – фосфонит ва фосфинитларнинг учламчи эфирлар иштирокида хлорфосфинлар билан алкоголятлар ёки спиртлар иштирокида олинади:



Уларни паст температураларда магнийорганик бирикмалар билан хлорфосфитлар $(\text{R}'\text{O})_2\text{P}\text{Cl}$ ёки $\text{R}'\text{OP}\text{Cl}_2$ реакцияларидан олинади (М.И.Кабачкин, Е.Н.Цветков).¹

Галлоид алкиллар таъсирида қайта гурухланиш бу эфирларнинг хусусиятларидир. Фосфонитлардан бунда диалкилфосфин кислоталарнинг эфирлари ҳосил бўлади:

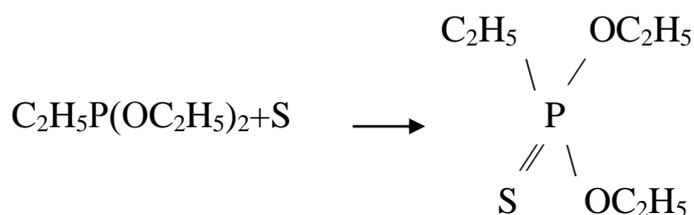


Фосфинитлардан эса – учламчи фосфинларнинг оксидлари ҳисобланади:



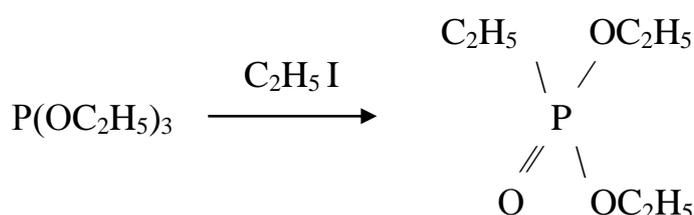
Бу эфирлар учфосфон (ва тиофосфин) кислоталарни ҳосил қилиб, олтингугуртни осон бириктириб олади:

¹ А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 429

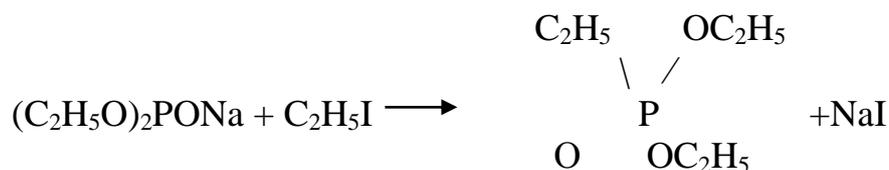


Фосфонат ва фосфинат кислоталар. Буларнинг вакиллари кўплиги ва аҳамияти бўйича фосфорорганик бирикмаларнинг энг муҳим синфларидир. Бу бирикмаларни асосий олиш усуллари қуйидагича:

1. Фосфит кислотани ёки алкилфосфоний кислотанинг эфирларини қайта гуруҳланиши натижасида бу оеакция галлоид алкиллар таъсирида ўтади:



2. Диалкилфосфитларни натрий тузларини алкиллашда (Михаэлис ва Беккер реакцияси):



3. Алюминий хлорид иштирокида учхлорли фосфорни галлоид алкиллар билан алкиллаш натижасида:



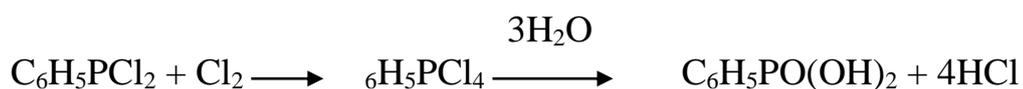
Дастлаб ҳосил бўладиган комплекс бирикмалар сув билан гидролизланади ва алкилфосфонат кислотани ҳосил қилади:



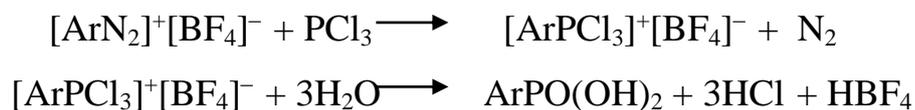
4. RPOCl_2 ва R_2POCl турли хлорангидридларни гидролизи натижасида:



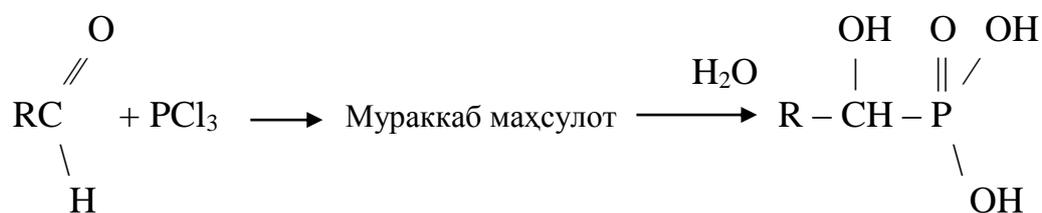
5. Ароматик фосфонат кислоталарни олишда кўпинча арилдихлорфосфинлар ишлатилади:



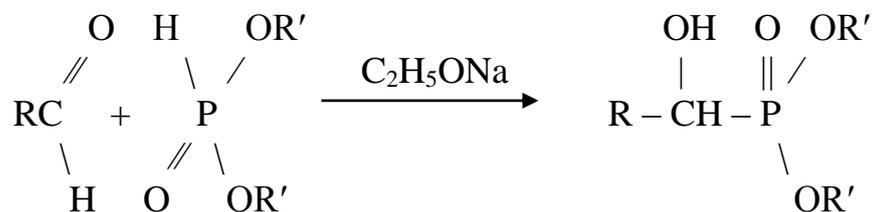
6. Мис иштирокида арилдиазоний борофторидлар билан учхлорли фосфор реакциялари ароматик фосфонат кислоталарни синтези учун специфик реакциялардир (Фридман ва Док усули):



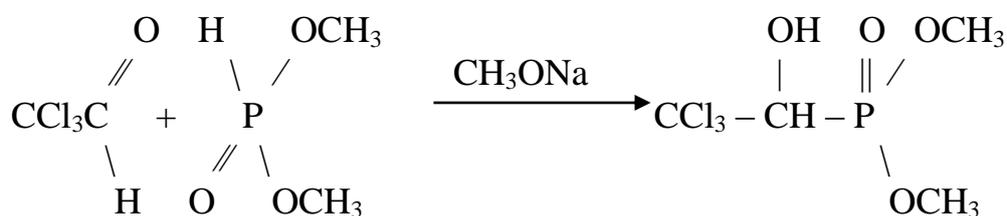
Алкил радикалларда турли хил функционал гуруҳлардан иборат фосфонат ва фосфинат кислоталар синтезининг специфик усуллари мавжуд. Оксилалкилфосфонат кислоталарни муз сирка кислота муҳитида альдегидлар билан учхлорли фосфор реакциялари натижасида олинади. Бунда биринчи мураккаб таркибли маҳсулот ҳосил бўлади. Бу маҳсулот гидролизи натижасида оксилалкилфосфонат кислотага айланади (Фоссек–Педж–Конант реакцияси) [13]:



Оксилалкилфосфонат кислоталарнинг эфирлари алкоголятларни каталитик таъсирида диалкилфосфитларни альдегид ёки кетонларга қўшилиши натижасида олинади:



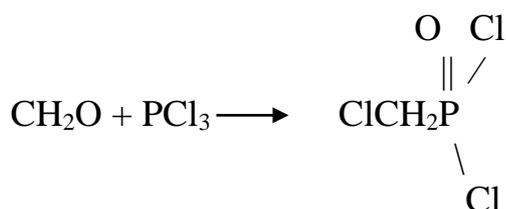
Хлорал ва диметилфосфитдан кенг қўлланиладиган хлорофос синтезланади:



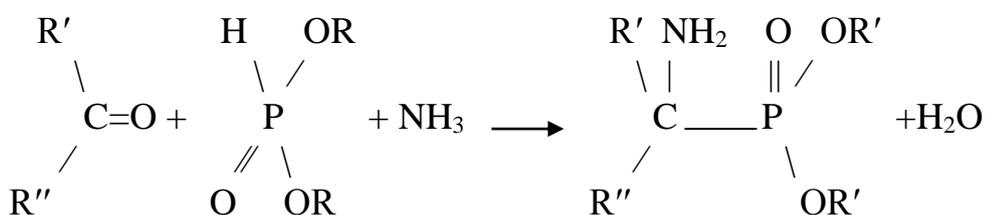
α -Оксиалкилфосфинатли эфирлар ишқор таъсирида қайта гуруҳланади ва тўйинмаган фосфат кислотанинг эфирларига айланади (Шрадер):



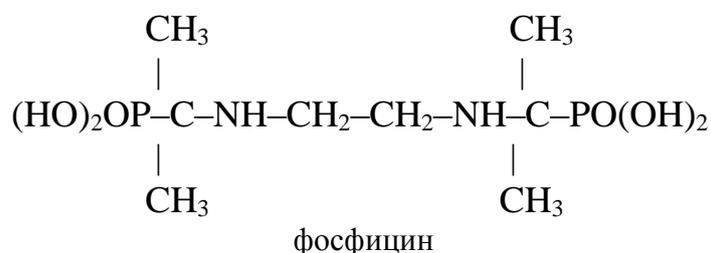
Пайванд қилинган найларда ёки автоклавларда альдегидлар билан учхлорли фосфорни 200-250°C гача қиздириш натижасида α -хлоралкилфосфонат кислоталари хлорангидридлари ҳосил бўлади (М.И.Кабачкин, Е.С.Шепелёв):¹



α -Аминоалкилфосфонат кислоталар диалкилфосфинлар, альдегидлар (ёки кетонларни) ва аммиак ёки аминларни конденсатланиши натижасида олинади.



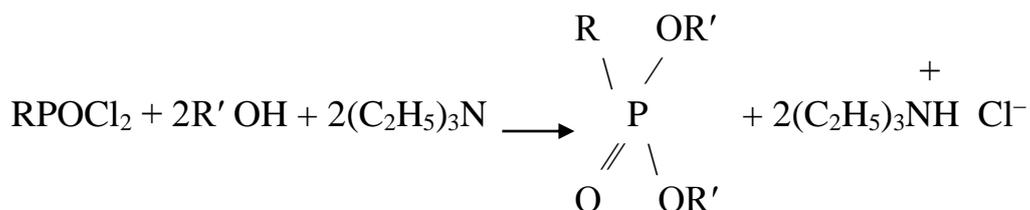
Аминофосфонат кислоталар аминокарбон кислоталар каби оғир металллар тузлари иштирокида ички комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятига эга. Бу турли полиаминополифосфонат кислоталар, айниқса, кучли комплексҳосилқилувчи ҳисобланади (М.И.Кабачкин, Н.М.Дятлов):²



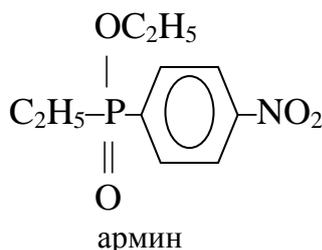
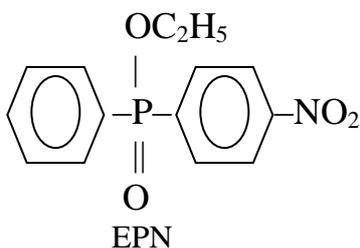
¹ А.Н.Несмеянов, О.А. Реутов, Методы элемент органической химии, Том 1. стр. 89.

² А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 430.

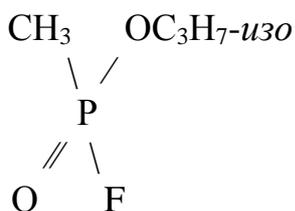
Фосфонат кислоталар кўпинча яхши кристалланади; улар кучли кислоталарга киради (сувли эритмада $K_a=10^{-2}-10^{-2}$). Тузларни этерификация ёки алкиллаш натижасида бу кислоталарнинг кислотали эфирларигина ҳосил бўлади. Ўртача гидридларни хлорангидридлар орқали қуйидаги схема бўйича тайёрланади:



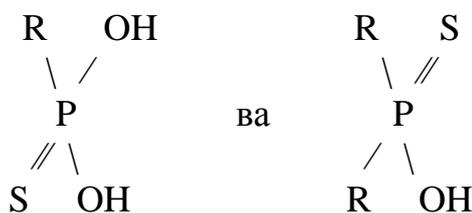
Фосфонат ва фосфинат кислоталарнинг ҳосилалари қишлоқ хўжалигида кенг қўлланилади. Юқорида айтиб ўтилган хлорофосдан ташқари EPN препарат ҳам қўлланилади, унинг этил аналоги – тиббиёт препарати *армин*, глаукома касаллигини даволашда ишлатилади:



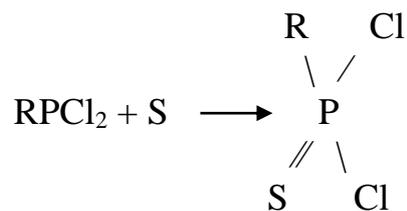
Захарловчи модда *зарин* метилфосфонат кислотанинг ҳосилаларига киради:



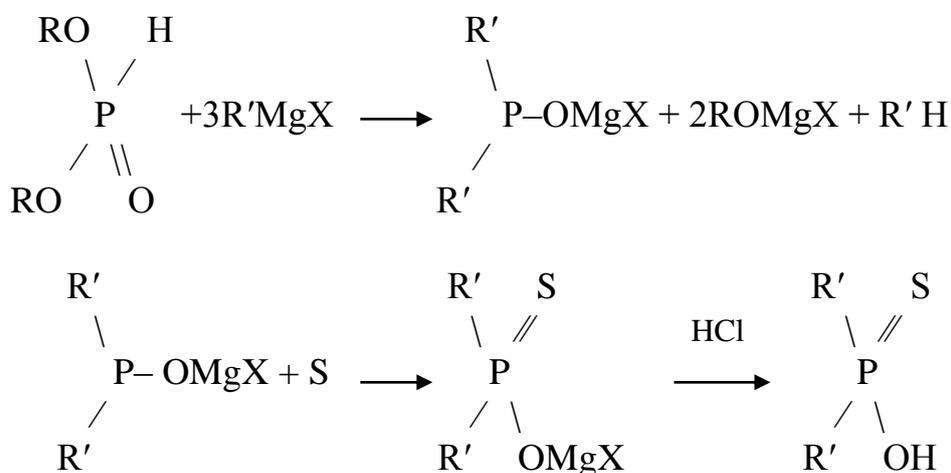
Бу жуда захарли модда ширин ялпизли хидга эга моддалардир. Агар фосфонат ва фосфинат кислоталарда кислородни олтингугуртга алмаштирилса, тиофосфонат ва тиофосфинат кислоталар ҳосил бўлади:



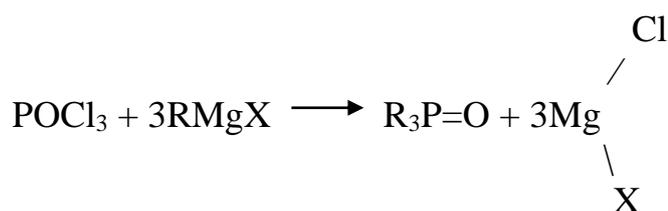
Тиофосфонат кислоталарнинг производныйлари бирикмаларга уч валентли фосфор бирикиши натижасида олинади:



Тиофосфонат кислоталарни энг яхши олиш усули бу магнийорганик бирикмаларни, кейинчалик олтингугурт қўшилиши билан диалкилфосфит кислоталарга таъсири (М.И.Кабачкин, Т.А.Мастрюкова) [17]:

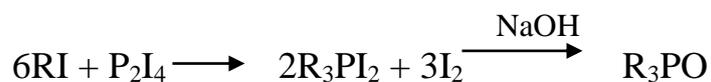


Учламчи фосфинлар оксиди. Бу моддалар кўпинча фосфор хлорокиси билан Гриньяр таъсирлашуви натижасида олинади:



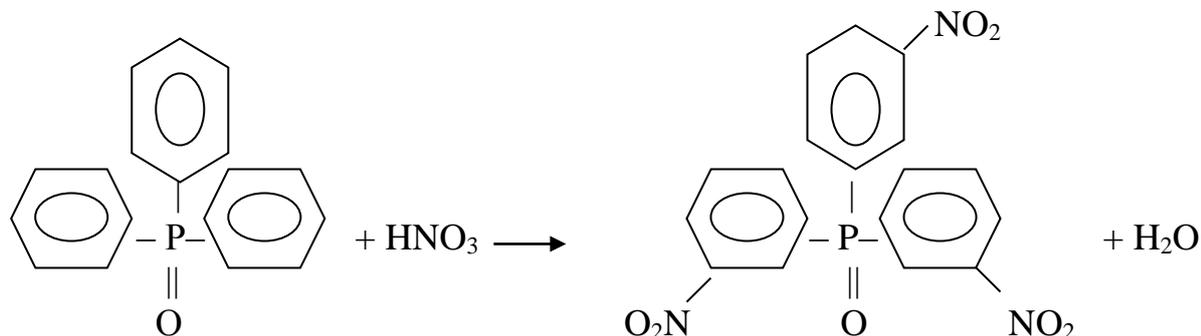
Буларни учламчи фосфинларни оксидланиши ёки диалкилфосфинат кислоталари эфирларининг қайта гуруҳланиши натижасида синтез қилинади. Яқинда учламчи фосфинларни каталитик миқдорда йод иштирокида қизил фосфорни йодли алкиллар билан алкиллаш синтез йўли топилган (А.В.Кирсанов):¹

¹ Краткая химическая энциклопедия, Том 1. 1967. стр. 25

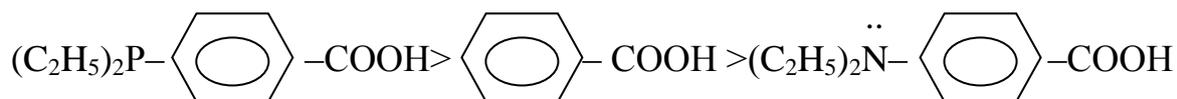


Учламчи фосфинлар окислари – қийин оксидланадиган ва қийин қайтариладиган кристаллик моддалар. Улар кучсиз асосли хоссаларга эга ва металл турлари билан комплекс бирикмаларни осон ҳосил қилади. Бу окислар уран ва бошқа металллар тузларини эритмалардан экстракциялашда қўлланилади.

Фосфорил гуруҳ P=O электронакцепторли мето-ориентирланадиганларга киради. Шундай қилиб, трифенилфосфиноксидни нитролашда уч-м-нитротрифенилфосфиноксид ҳосил бўлади:



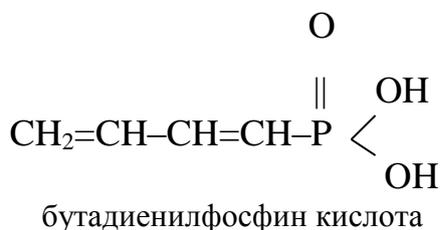
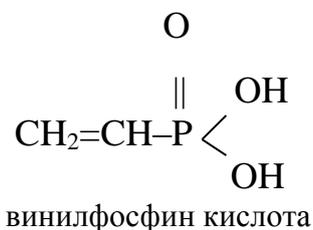
Уч валентли фосфор билан гуруҳларини электроакцепторли хоссалари (–I- ва –M-эффектлар) бироз кутилмаган эди. Фосфор бу гуруҳларда бўлинмаган электрон жуфтликка эга ва аминогуруҳни азотига ўхшаб донорли хоссаларга эга бўлиши керак эди. Лекин дифенилфосфинбензой кислота бензой кислотадан кучли бўлиб чиқди, дифенилбензой кислота эса – кучсизроқ:



Бу ходиса фосфор ва азотни бўлинмаган жуфт гибридланиши билан тушунтирилади. Азотда (гибридланиш sp^2 га яқин) бўлинмаган жуфти

p-ифодага эга, фосфорда (гибридланиш sp^3 га яқин) бўлинмаган жуфтлик тоза *s*-ҳолатда. Шунинг учун у халқани π -электронлари билан таъсирлаша олмайди.

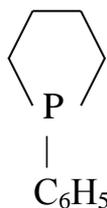
Алкил ёки арил гуруҳли фосфорорганик бирикмалардан ташқари фосфорда тўйинмаган бирикмалар ҳам олинган, этилен ва уни гомологлари, ацетиленни, диенларни ва бошқаларнинг ҳосилалари. Масалан:



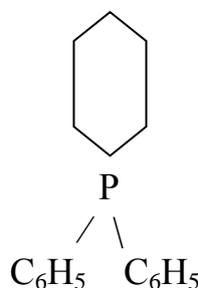
Фосфор билан бириккан винил гуруҳ β -ҳолатда нуклеофил реагентларни осон бириктиради.

Фосфорорганик тўйинмаган бирикмалар бошқа тўйинмаган бирикмалар билан полимерланади ва сополимерланади. Фосфон ва ўхшаш гуруҳлардан иборат полимерлар ёнмайди.

Пиррол ва пиридин азотли гетероциклик системаларни фосфорорганик ўхшашлари мавжуд:



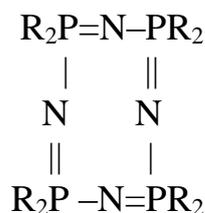
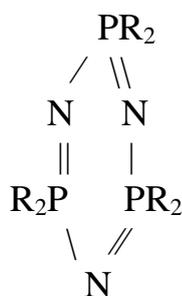
I



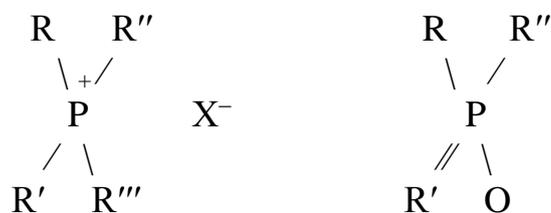
II

Лекин бу бирикмалар ароматик хоссаларга эга эмас ва ҳақиқий диенлар деб ҳисобланади (диен синтези ва бошқа реакцияларга киришади).

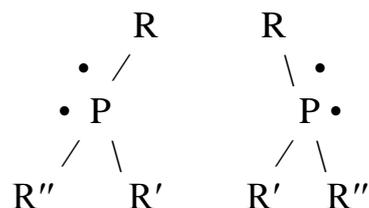
Бу $3p$ ва $3s$ гибридланган фосфор электрон билан бирикмалар иштирокида ароматик секстет ҳосил қилишнинг қийинлиги билан боғлиқ. Барқарор гетероциклик уч ва тетрафосфонитриллар системаларни эслатиб ўтамыз:



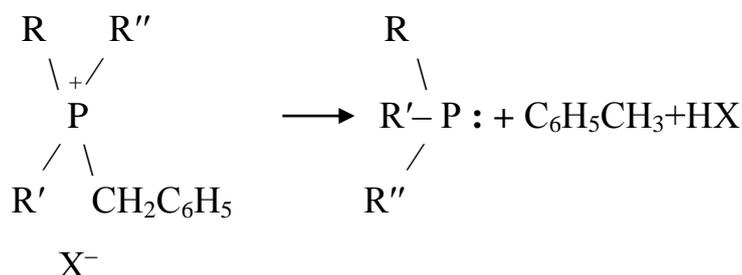
Трифосфонитрил молекулалари триазинларга караганда, ясси эмас. Улардан айримлари цикл очилиши ва ёпилиши билан полимерланади. Углеродли бўлмаган тетраэдрик конфигурациянинг стереокимёси. Тетраалкилфосфонит (аммоний, арсоний) катионлари учламчи фосфинлар окисларидаги углерод бирикмаларидаги каби тузилган, чунки марказий атоми тўртта ўрин олувчи билан боғланган:



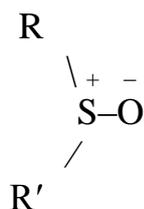
Шунинг учун симметрик эмас фосфоний тузларида оптик стереоизомерия кузатилади. Аммонийни тўртламчи тузлари биринчи бўлиб, оптик антиподларга Поп томонидан 1899 йилда бўлинган циклда гетероатом сифатида фосфордан иборат. Фосфонийни тўртламчи тузларини Мейзенхеймер ушбу юзйилликнинг 20-йилларида антиподларга бўлинишини аниқлади. Оддий тўртламчи фосфоний тузларини оптик антиподларга Мак-Ивен ва Вандерверф бизни юзйилликнинг 60-йилларида бўлишган. Лекин энг қизиқарли очилиш Хорнер томонидан олинган. У 1964 йили оптик фаолиятли қатор учламчи фосфинлар олган:



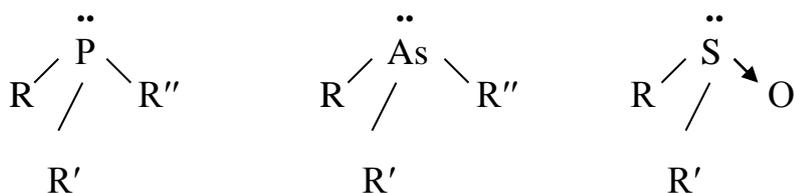
Бунинг учун у ўзи очган фактдан фойдаланган. Тўртламчи фосфоний тузлари, фосфор атомида бензилдан иборат бўлганлар, электрокимёвий учламчи фосфинларгача осон қайтарилади:



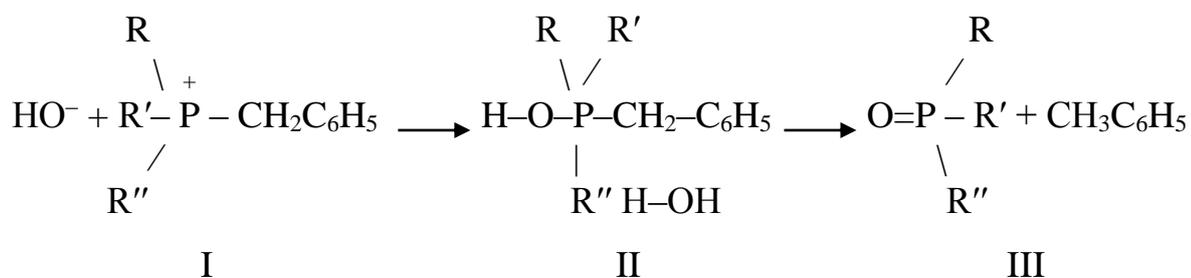
Шундай қилиб, учламчи фосфинларда бўлинмаган электрон жуфтлик конфигурацияни тутади ва бу тушунчада тўртинчи радикал ролини ўйнайди. Бу учламчи фосфинларни учламчи аминлардан фарқлайди. Бунақа стереохимик ифода олдин сульфоксидлар учун танилган, улар пирамидал тузилган, кислород билан олтингугурт орасидаги боғ семиполяр:



Оптик фаолияти уч- ва тўртковалентли фосфор бирикмалардан кейин ўхшаш маргумуш ва олтингугурт бирикмалари олинган, айрим реакцияларини стереокимёси ўрганилган бензил гуруҳдан иборат.

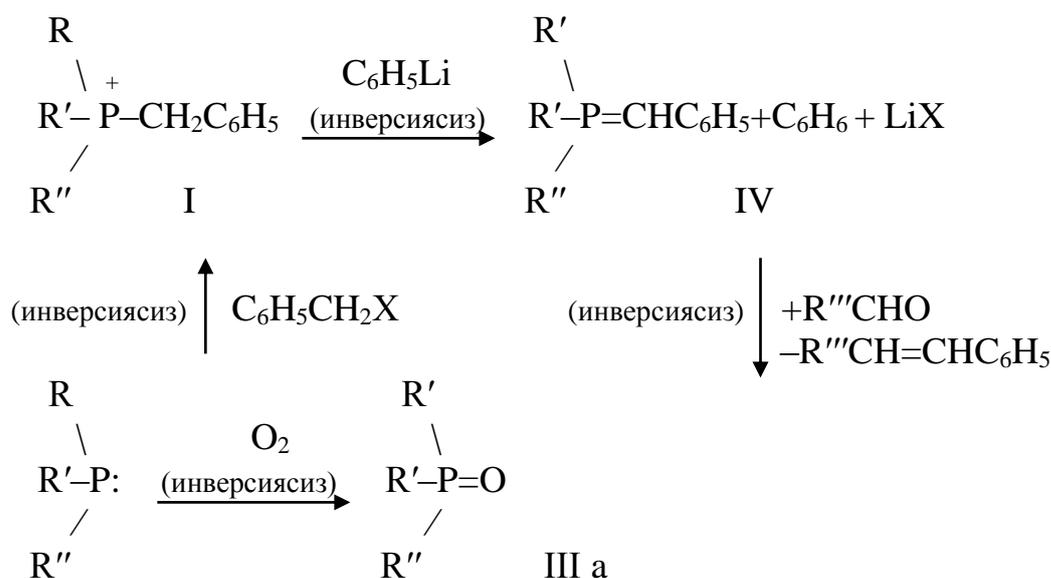


Фосфонит тузидан фосфоний окис III ни конфигурация сақланиши ёки ўзгариши билан синтез йўлига қараб олиш мумкин. Ишқорий гидролизда инверсия амалга ошади:



Оралиқ махсулот II тўйинган углерод атомида нуклеофил ўрин олишда ўтиш ҳолатига (S_N2) ўхшаш. Фарқи шунда: фосфор углеродга қараганда ўзини электрон қобиғини децетга кенгайтириб бешковалентли боғ ҳосил қилади. Шунинг учун бирикма II ни энергияси потенциал эгри чизикда минимумда ётади. Иккинчи босқичда молекуласи иштирок этиши керак, у бензиланионни узулишини реаллаштиради.

I турга фениллитий таъсир этганда реакцияга кириша оладиган илид IV ҳосил бўлади, у Виттиг реакцияси бўйича конфигурация ўзгармасдан олефин ва фосфин окиси III ни ҳосил қилиб, альдегид билан реакцияга киришади:



Чунки, илид ҳосил бўлишда ассиметрик марказ тегилмайди. Виттиг реакцияси эса циклик оралиқ бирикма орқали ўтади.

Учламчи фосфин оксидланишда ҳам конфигурация ўзгармайди, галлоид алкил билан алкиллашда ҳам ўзгармайди, чунки алкил радикал бўлинмаган электрон жуфтликка ўтиради ва конфигурацияни ушлаб туради.

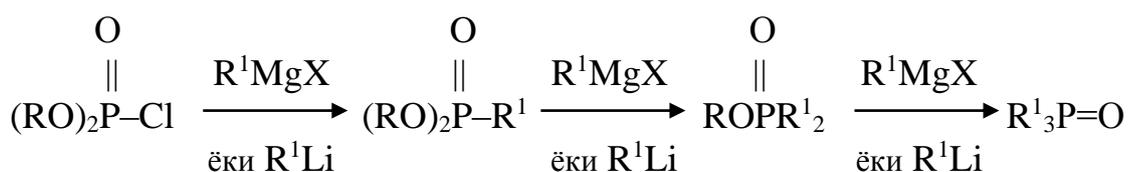
II боб. Фосфон кислота ҳосилалари

Фосфон кислоталаридаги фосфор-кислород; бу кислота хлорангидридларидаги фосфор-галоген; амидлардаги фосфор-азот ҳамда тиофосфон кислоталар ҳосилаларидаги тегишли боғларнинг кимёвий хоссалари айнан шундай фосфат кислота ҳосилаларидаги боғларни хоссаларига яқиндир. Шунинг учун асосий эътибор фосфор-углерод боғини ҳосил бўлиши ҳолда уни реакция қобилиятига ҳамда уни бошқа боғларни реакция қобилиятига таъсирига қаратилади. ¹

2.1. Фосфон кислота ва унинг ҳосилаларини олиниш усуллари

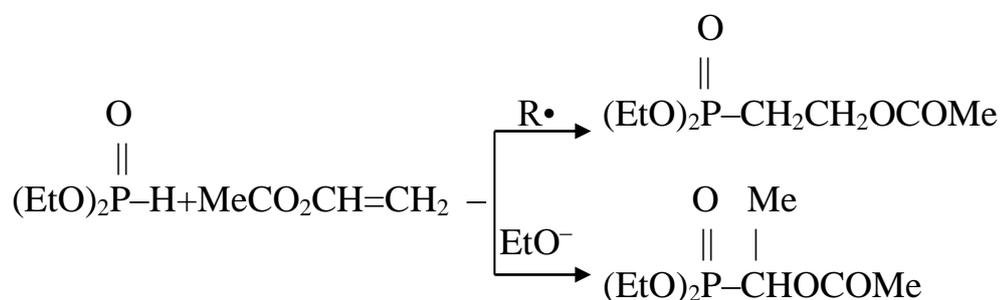
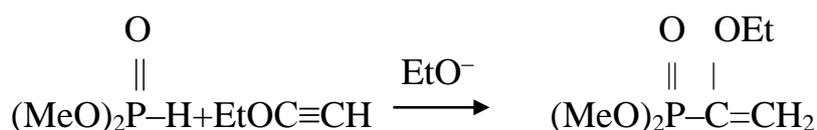
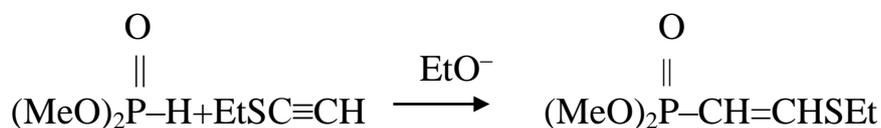
Амалда фосфонит кислотани тегишли ҳосилаларини фосфон ёки тиофосфон кислота ҳосилаларига оксидланиши дастлабки моддаларни камёблиги сабабли кенг тарқалган эмас. Бу ҳамда фосфорилгалогенидларни металлорганик бирикмалар реакцияси натижасида фосфор-углерод боғини ҳосил қилиш усули чекланган қўлланишга эга.

Қуйида фосфор (V) бирикмалари қаторида фосфор-углеродбоғини ҳосил қилишни учта умумий усули ёритиб ўтилади. Бу усуллар фосфин кислота ҳосилалари ҳамда учламчи фосфиноксидларни олишда қўлланиши мумкин:

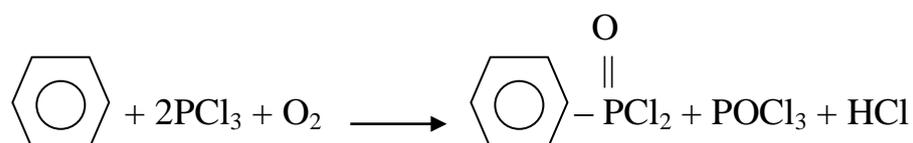


Биринчи усулда қўшбоғ ёки учбоғ углерод-углерод боғига эга бўлган бирикмаларга тегишли фосфор бирикмаларини бирикиши. Фосфит кислота тиоэфирларини бирикиш реакцияларини бунга мисол қилиш мумкин. Юқори фаолликка эга каррали боғлардан ташқари, бошқа фаол боғларга бирикиш асосли катализ ёки эркин радикал реакциялар шароитида бориб, шароитга кўра турли изомер маҳсулотлар ҳосил бўлади:

¹ А.Н.Пудовник, Г.Е. Ястребова. Усп химии, 1970. 39. (1190)



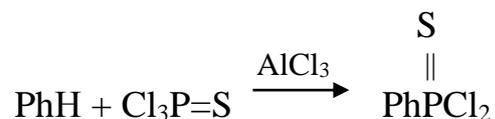
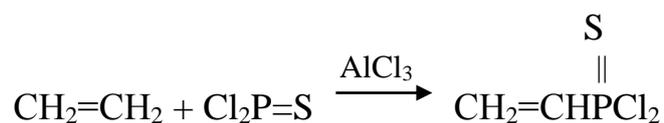
Нормал босимда ва хона ҳароратида циклогексан ва PCl_3 аралашмаси орқали кислород оқими ўтказилганда оксидловчи хлорфосфонирлаш жараёни натижасида дихлорфосфонат ҳосил бўлади:¹



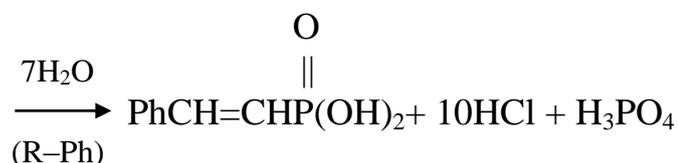
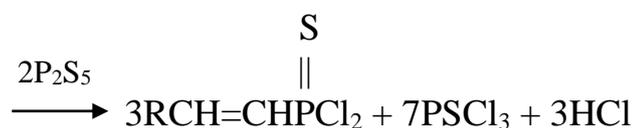
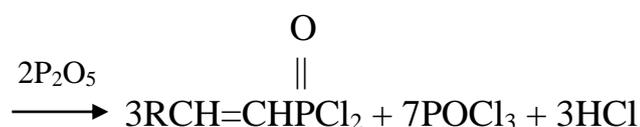
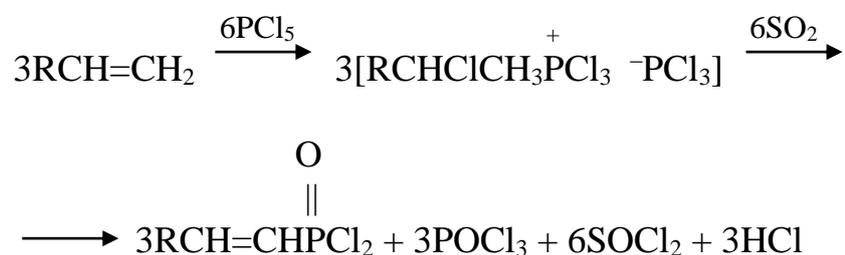
Кўпинча тўйинмаган углеводородларни ноорганик фосфор галогенидлар билан AlCl_3 иштирокидаги реакцияси қўлланади. PCl_3 билан AlCl_3 ўртасида комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига AlCl_3 юқоридаги реакцияда самарали катализатор бўла олмайди. PSCl_3 бундай комплексларни бермайди. Шунинг учун алкен ва аренлар билан AlCl_3 иштирокидаги реакциялар ижобий бориб дихлортиофосфонатлар ҳосил бўлади:²

¹ Р.Хадсон. Структура и механизм фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М., Мир, 1967, гл. (3).

² B.J.Walker, "Organophosphorus Chemistry", Penguin, Harmondsworth, 1972. chapter 1

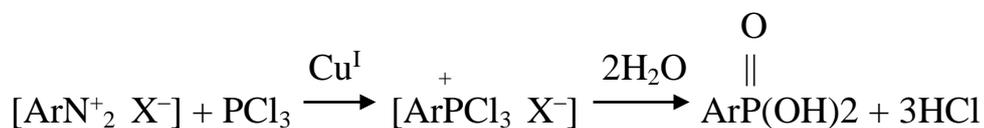
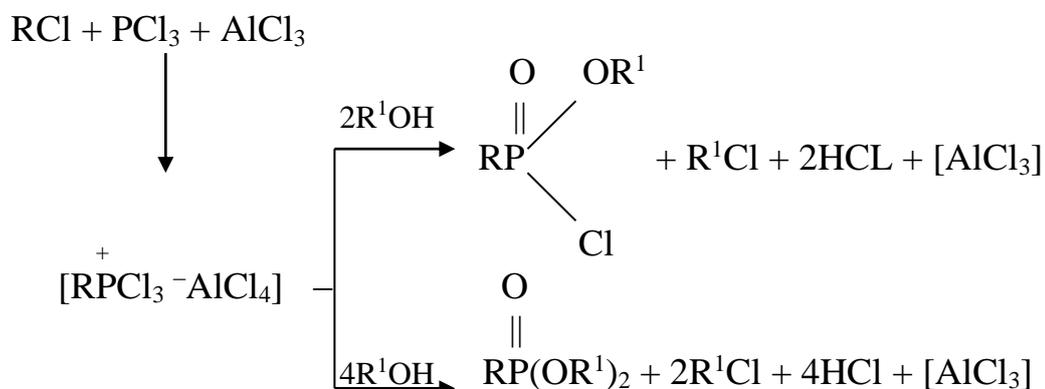


Алкенларни PCl_5 билан ҳосил қиладиган комплекслари SO_2 ёки P_2O_5 билан ишлов берилганда винилдихлорфосфонатларга айланиб; бошқа реагентлар таъсирида винилдихлортиофосфонатлар ҳосил бўлади. Сув таъсир этганда эркин фосфон кислота ҳосил бўлади:



Алкилгалогенидларни AlCl_3 иштирокида PCl_3 билан таъсири натижасида ҳам айнан шундай комплекслар ҳосил бўлади; сув таъсирида улар ҳам парчаланиб фосфон кислотаси ҳосил қиладилар. Арил фосфон кислота

ҳосилалари диазоний тузларини PCl_3 билан таъсири натижасида олинадиган комплекслардан олиниши мумкин, бу комплекслар сув таъсирида парчаланиб тегишли фосфон кислоталарини ҳосил қилади:



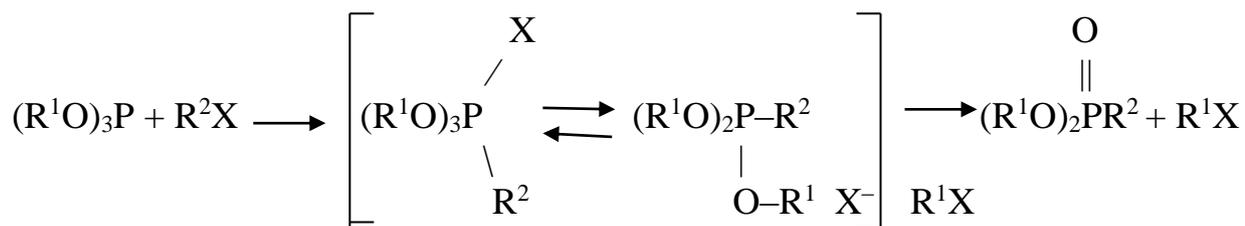
Учинчи тур реакцияларга фосфит кислота триэфирларини изомерланиши ёки уларни “алкилловчи агент” лар билан реакцияси киради. Триметилфосфит қиздирилганда ёки BF_3 иштирокида диметилфосфонатга изомерланади. Бошқа метилфосфитлар куйи ҳароратда анионалмашувчи смолалар иштирокида изомерланади.

Триэтилфосфитдан диэтилфосфонатни ҳосил бўлиши фотокимёвий усулда диэтоксифосфонил ва алкил радикалларни рекомбинацияси натижасида боради.

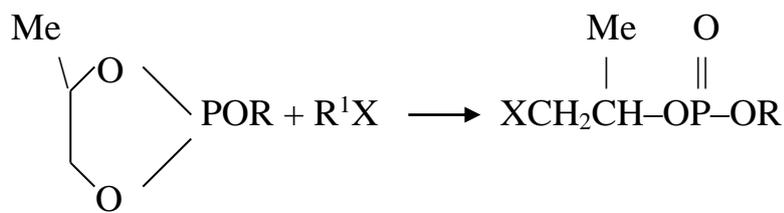
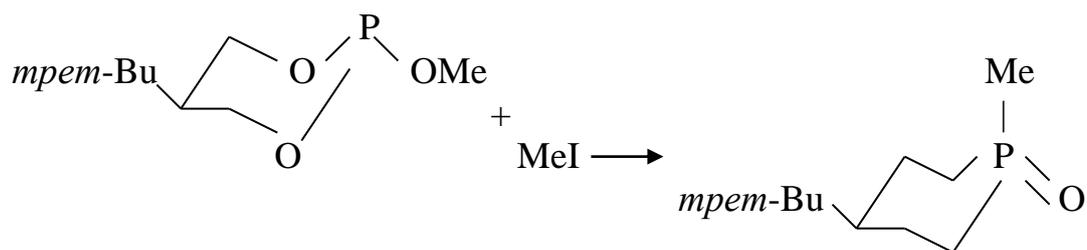
Фосфит кислота эфирларини органик галогенидлар билан реакцияси кенг қўлланиб Михаэлис ва Кене томонидан кашф этилиб, Арбузов реакцияси сифатида маълумдир. Бу реакция ион ёки пентаковалент оралиқ модда ҳисобланиб ва уни парчаланиши билан боради.

Арбузов реакцияси юқори стереоселектив ва кўпинча стереоспецифик ҳисобланади. 5-*t*-бутил-2-метокси-1,2,3-диоксафосфоринаниметилиодид билан реакцияси натижасида мтеилфосфонат ҳисобланиб, халқали тузилиш ва фосфор атоми конфигурацияси сақланиб қолади. Алмашмаган ва моноалмашган

бешаъзоли ҳалқали фосфитлар (1,2,3-диоксафосфаланлар) юмшоқ шароитда алкилгалогенидлар таъсирида ҳалқа очилиши билан таъсир этади:



X=Cl, Br, I

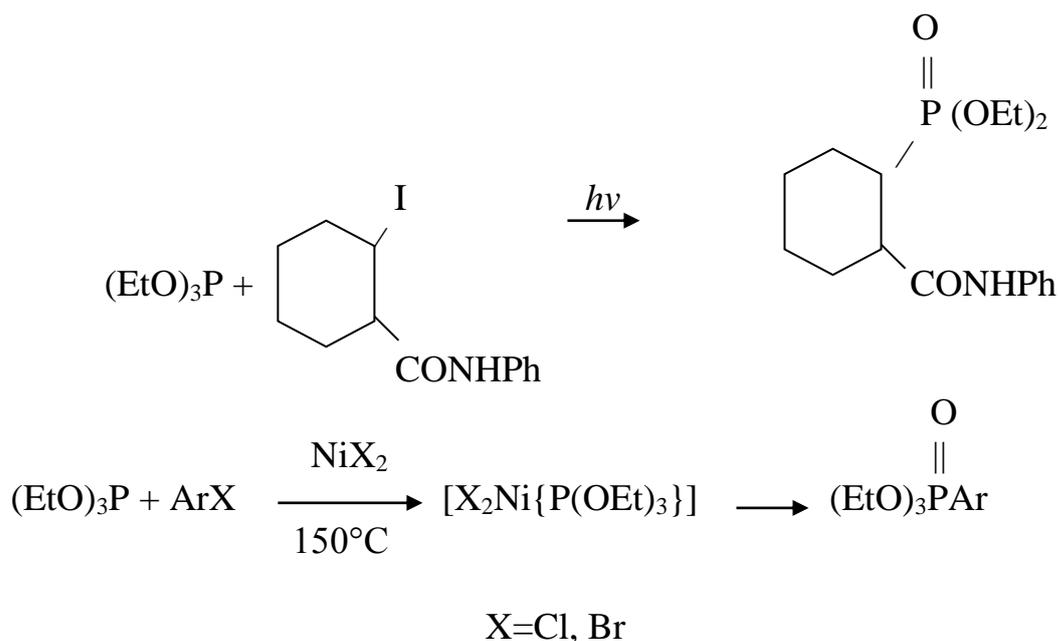


X=Cl, Br, I

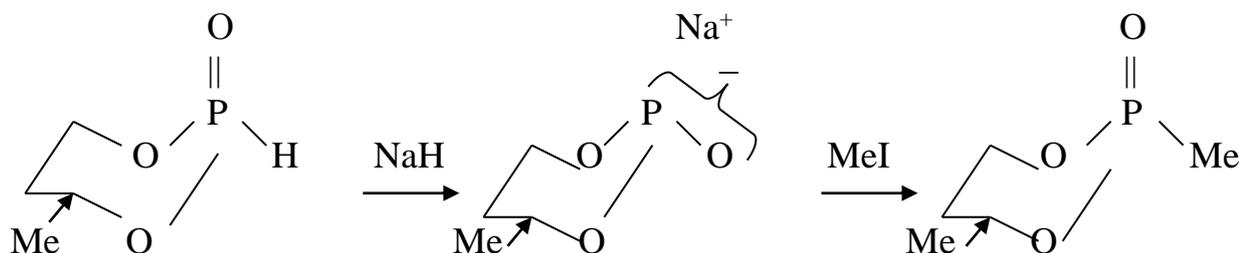
Агар R¹ ва R² радикаллар бир хил бўлса, реакция изомерланиш йўналишида бориб, фосфитни оз миқдордаги NaI иштирокида қиздириш натижасида боради.

Баъзи реқцион қобилияти паст бўлган арилгалогенидлар фотолиз натижасида Арбузов реакциясига киришадилар. Палладий тузлари арилгалогенидлар билан реакцияда фосфитларни фаолловчи ҳисобланиб, никел тузлари ҳам айнан шундай таъсирга эгадирлар¹

¹ М. Миколайчик, М. Лейтлофф. Усп химии, 1975. 44. (1419).



Михаэлис-Беккер (1897) реакциясида фаолланган галогенидлар иккиламчи фосфитларни тузлари билан стереоспецифик таъсирлашадилар. Бу реакция Арбузов реакцияси ўрнига қўлланилиши мумкин. Аммо бунда рақобатли жараён бориб, алкилгалогенидда асос иштирокидаги элиминирланиш боради:

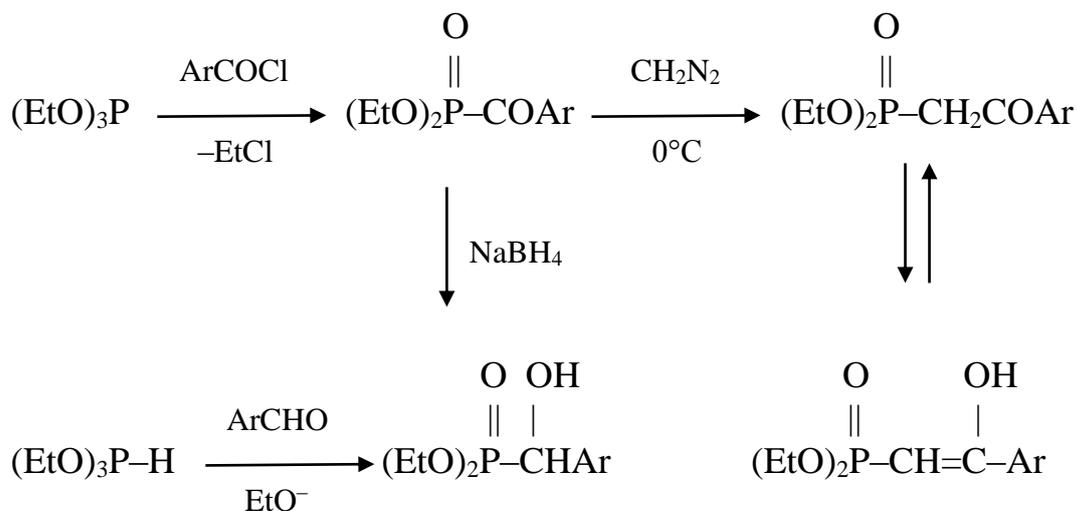


2.2. Фосфон кислотанинг функционал ҳосилалари

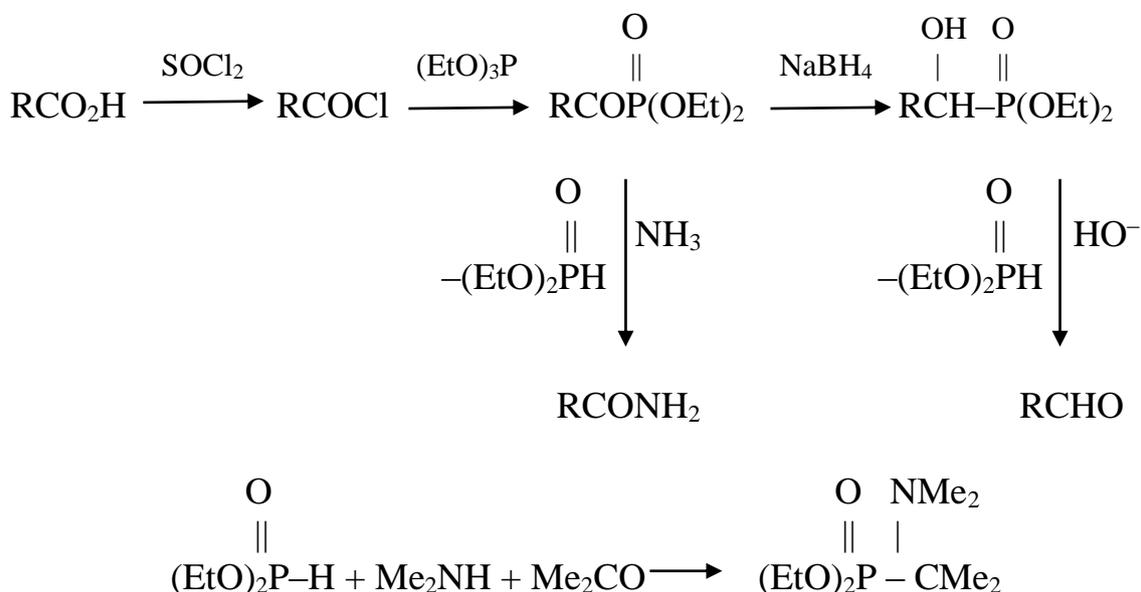
Фосфон кислоталарни турли функционалалмашган ҳосилалари бўлиб, уларнинг баъзиларини кўриб чиқамиз.

Арбузов реакцияси бўйича фосфит кислота тиоэфирлари ва ацилгалогенидлардан ҳосил бўлувчи 1-Оксофосфонатлар карбонил бирикмаларга доир ҳосилаларга эгадирлар. Кучли электронакцептор ҳосилаларга эга ацил гуруҳга эга бўлганларида спирт, сув ёки суоқаммиак билан парчаланадилар. Ароматик ацил гуруҳга эга 1-Оксофосфонатлар диазометан билан ишлов берилганда метилен гуруҳини киритиш маҳсулотлари-

2-Оксофосфонатлар ҳосил қилиб, улар 3-оксоалканатлар каби кетон-енол таутомерияга учрайдилар.



Оксофосфонатлар NaBH_4 билан қайтарилганда тегишли гидроксифосфонатлар ҳисобланиб, иккиламчи фосфитларни асосли катализаторлар иштирокида альдегид ёки кетонлар билан ўзаро таъсирида олинади. Ишқорни сувли эритмаси иштирокида бу реакция қайтар бўлиб, карбон кислоталарни альдегидларга айлантириш учун фойдаланилади. Оксофосфонатларни аммиак билан парчалаш амидларга олиб келади:

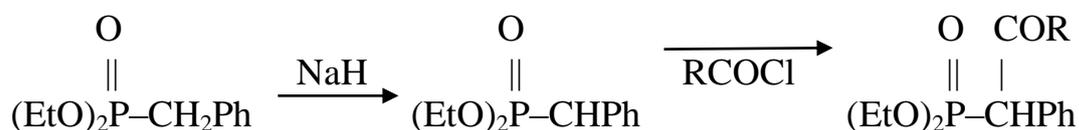


Иккиламчи фосфитларни бирламчи ёки иккиламчи алкил ёки ариламинлар билан альдегид ёки кетонлар иштирокида ўзаро таъсирида Манних реакцияси ҳисобига 1-аминофосфон кислота эфирлари олинади. Бирламчи аминогуруҳга эга фосфонатлар KMnO_4 таъсирида тегишли

нитрофосфонатлар, $\underbrace{(\text{Na}_2\text{WO}_4)}$ ва H_2O_2 иштирокида нитрозофосфонатларга оксидланиши мумкин.

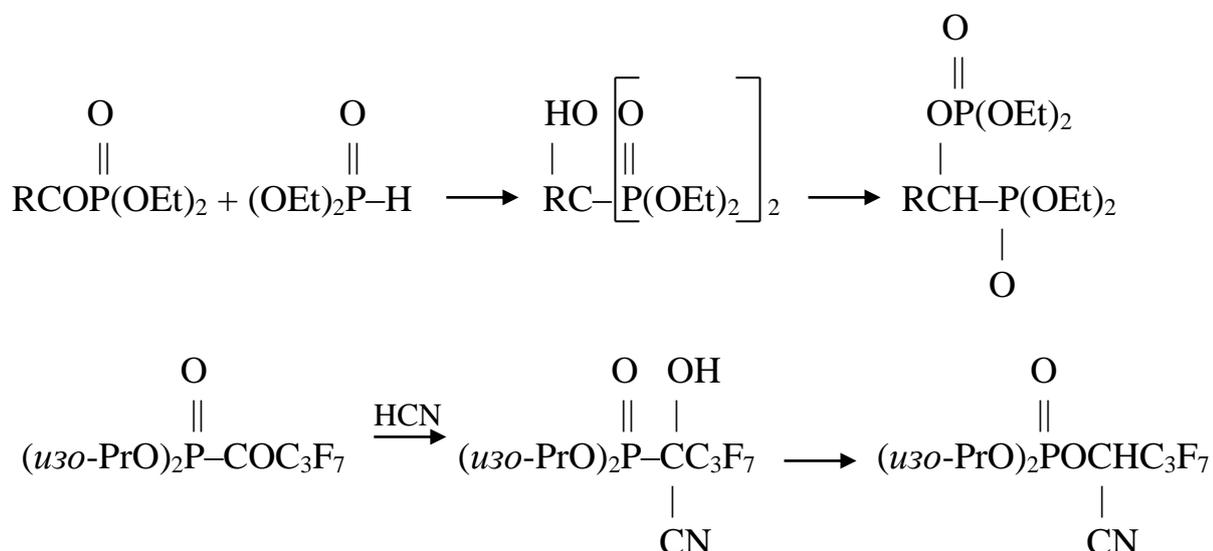
2.3. Фосфон кислота ҳосилалари реакциялари

Фосфон кислоталари икки асосли кислоталар бўлиб, икки қатор бирикмалар ҳосил қилади. Икки турли функционал гуруҳга эга бўлган бирикмаларни бир хил ўринбосарга эга бирикмаларга караганда олиш қийиндир. Аммо буни амалга ошириш усуллари мавжуд бўлиб, фосфон кислоталарни ациклик хирал эфирларини олишда кенг қўлланган. Фосфонатларни энг муҳим хусусияти шундаки, α -углерод атомидаги водород яққол кислотали бўлиб, CN, Ph, NO_2 ёки COR гуруҳлар билан қўшимча фаолланганда айниқса, кучли намоён бўлади. P–CH фрагментга эга фосфонатларни NaH ёки $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ Гриньяр реактиви ёки литийорганик бирикмалар билан ишлов берилганда анионлар ҳисобланиб, бу анионлар алкиллаш ва ациллашга учрайдилар ҳамда альдегид ва кетонлар билан таъсирлашиб алкен ҳосил қилади. Фосфонат гуруҳи билан барқарорлаштирилган карбанионлар икки фазали системада фазали ўтиш катализаторлари иштирокида ишқорни сувли эритмаси таъсирида олинган:¹

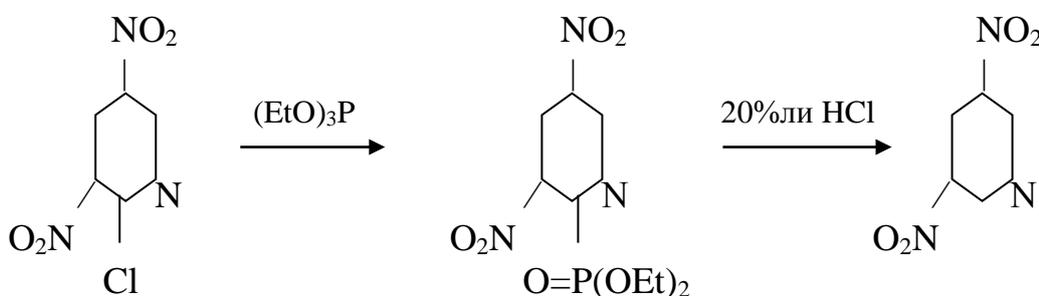
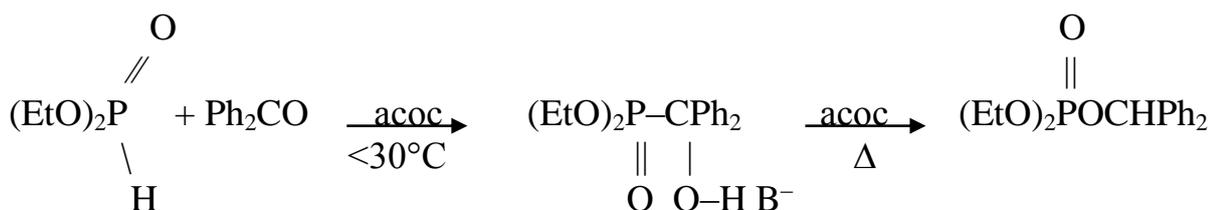


Фосфонатларни фосфатларга қайта гуруҳланиши, назарий аҳамиятга эга, чунки оралиқ учаъзоли ҳалқа ҳосил бўлиши билан боради. 1-Гидроксиалкилфосфон кислоталар термик қайта гуруҳланишга учрайдилар. Ацилгуруҳи кучли электронакцептор хоссаларига эга 1-Оксофосфон кислотанинг диэфири карбонил гуруҳига диэтилфосфитни бирикиши қайта гуруҳланиш маҳсулотига олиб келади. 1-Оксофосфонатлар HCN таъсирида қайта гуруҳланиш натижасида фосфатлар ҳисобланиб, реакция кислота ёки цианид ионлар иштирокида катализланади:

¹ I. Ugi and F. Ramirez, Chem. Brutan. 1972, 8, 198



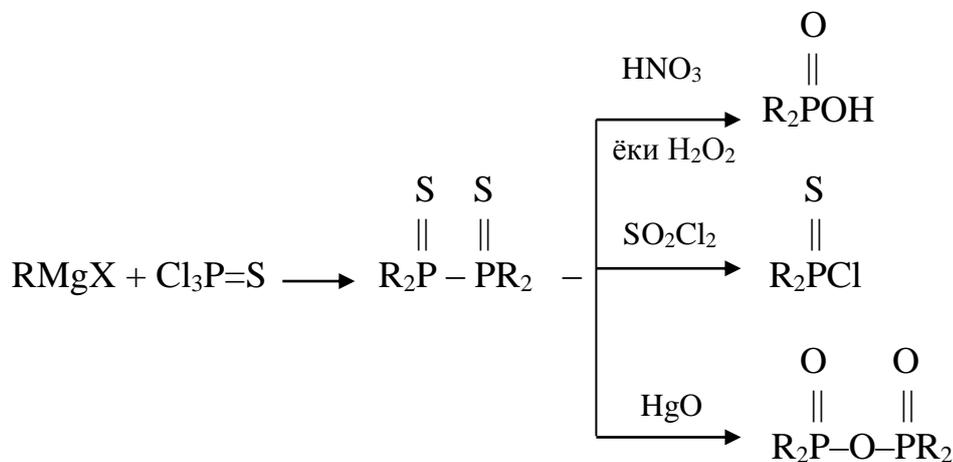
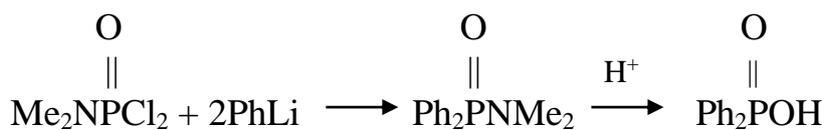
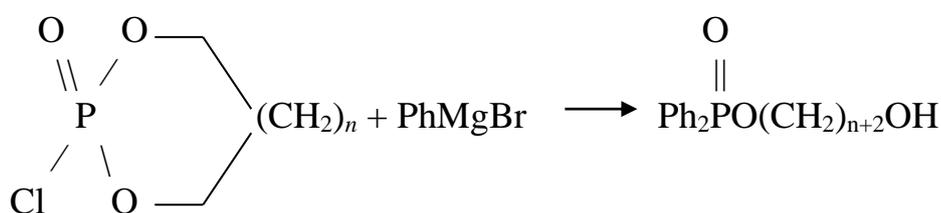
1-Гидроксифосфонатлар кучли асослар таъсирида парчланиши ёки фосфатларга қайта гуруҳланиши мумкин. Юқори кислотали муҳитда фосфонатлар фосфор-углерод боғини узилиш билан парчланиди:



Фосфин кислота ҳосилалари

Фосфон кислота ҳосилалари каби фосфин кислота ҳосилалари тегишли уч валентли фосфор бирикмаларидан тўғридан-тўғри оксидлаш орқали олиш мумкин. Фосфин кислота ҳосилалари биринчилардан бўлиб, шу усул билан синтез қилинган. Иккиламчи фосфиноксидларни H_2O ; $\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})$ ёки KMnO_4 (OH^- ва H^+) билан оксидлаш фосфин кислоталарини х/б билан боради. Иккиламчи фосфиноксидларга PCl_5 таъсир этганда хлорфосфинатлар ҳосил

одатда оз микдорда маҳсулотлар ҳосил бўлади. Шунга қармай симметрик фосфин кислоталарни олишда иккиламчи фосфитлардан фойдаланилади. Фосфон кислота эфирларини металлорганик реагентлар билан реакцияси фосфин кислота ҳосилаларини олишда қўлланади. Ҳимоя қисм сифатида амид гуруҳи ишлатилиб, реакцияни фосфинат босқичида тугаллашга имкон беради. Фосфин кислота ҳосилаларини синтез қилишнинг янги усули тиофосфорилхлорид ва Гриньяр реактивларидан ҳосил бўлган дифосфиндисульфидлардан фойдаланишга асосланган:¹

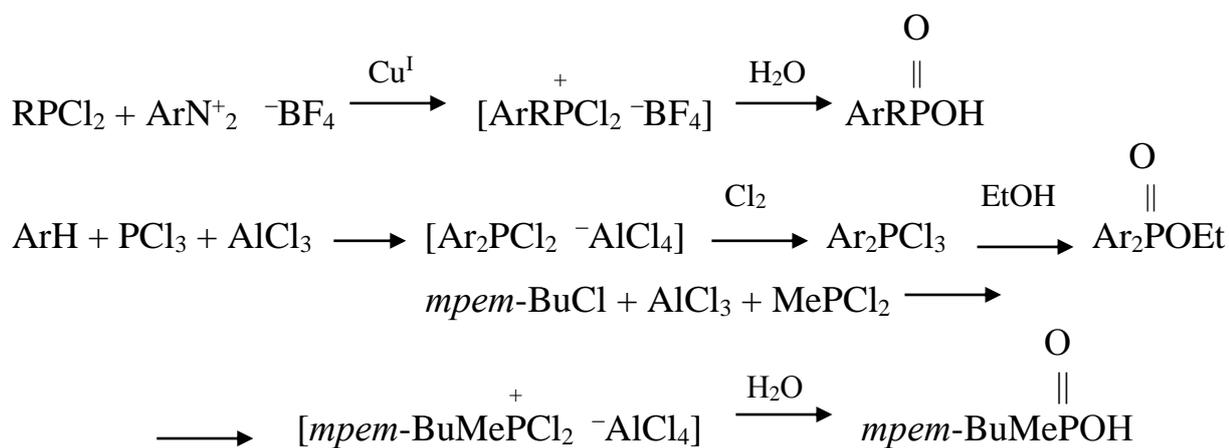


Симметрик ва носимметрик фосфин кислота ҳосилаларини синтез қилишда галогенфосфонит комплексларни ҳосил бўлиши ва парчаланиши билан содир бўладиган фосфон кислота ҳосилаларини олишни препаратив реакциялари қўлланган:²

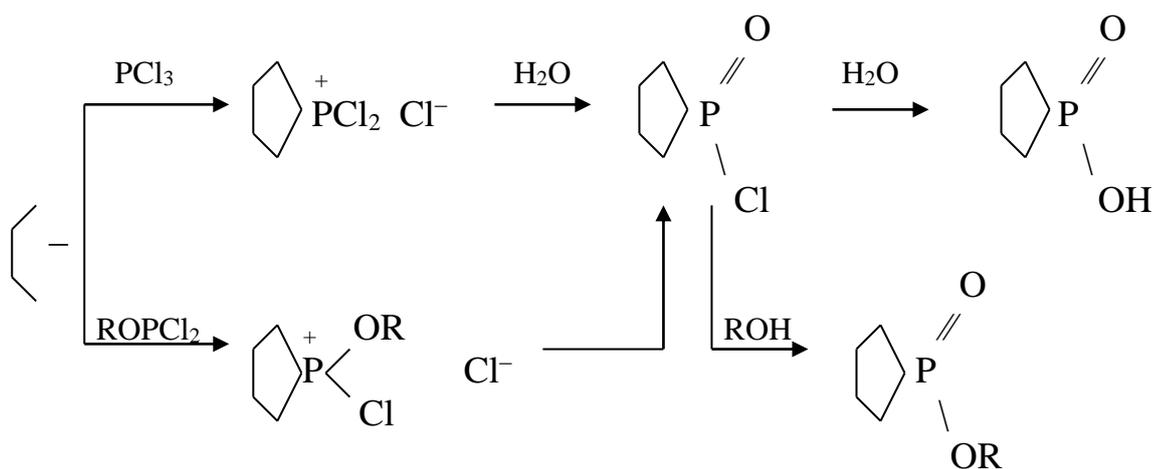
¹ B.C.Saunders, "Phosphorus and Fluorine", Cambridge University Press, 1957.

² D.E.Ailman and R.J. Magee, in "Organophosphorus Compounds", ed.

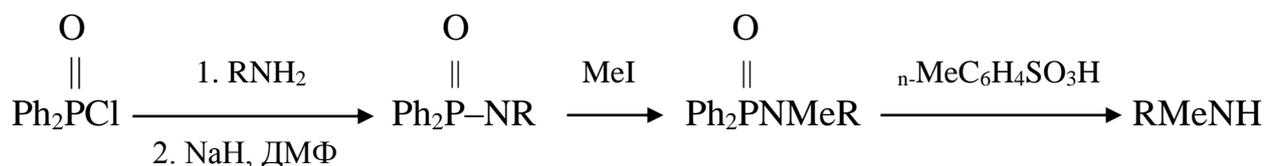
G.M.Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience, New York, 1976, vol. 7, p. 487



Циклик фосфин кислоталар ва уларни ҳосилаларини синтез қилиш аҳамиятга моликдир. Фосфор (III) ни хлорли ҳосилаларини диенлар билан ишлов берилганда псевдофосфонит тузлари ёки пентакоординацион бирикмалар каби оралик маҳсулотлар х/б, улар сольволизда хлорангидридлар ёки фосфин кислоталар эфирлари ҳосил бўлади:



Фосфон кислота эфирларидан фарқли равишда уларни кўпчилиги фосфин кислоталарнинг ҳосилаларини синтез қилишда кенг қўлланилмайди. Шунга қарамай, иккиламчи аминларни олиш усули яққол устунликка эгадир.



Фосфор кислотасидаги Р–О боғни Р–С га алмаштиришда фосфонат, фосфинат ва учламчи фосфиноксидлар ҳосил бўлиб, фосфор атомидаги электрон зичлик электронакцептор кислород ўринбосарларни босқичли узилиши ҳисобига ортади. Ишқорий гидролизда фосфорил марказдаги

нуклеофил алмашилишида реакция тезлиги фосфатларга караганда фосфин кислота эфирлари учун юқори бўлади. Метил эфирлари, хлорангидридлар ва фторангидридлар учун тажриба натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган:

Фосфор атомидаги ўринбосарларни фосфин, фосфон ва фосфат кислота

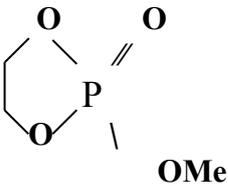
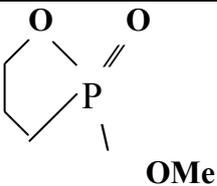
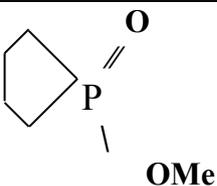
ациклик ҳосилаларини сольволиз тезлигига таъсири 3-жадвал

Бирикма	X=Cl, сольволиз тезлиги, минут ⁻¹	X=F, ишқорий гидролиз тезлик константаси	X=OMe, ишқорий гидролиз нисбий тезлиги
Et ₂ P(O)X	1,1	726	5,9
Et(MeO)P(O)X	0,98	49,1	4,2
Me(O) ₂ P(O)X	0,00175	18,2	1,0

Алкил гурухни алкоксигурухга алмаштириш ишқорий гидролиз реакцияси тезлигини камайтиради. Углеродни кислородга алмашилишида содир бўладиган ўзгаришлар ҳалқали эфирларда яққол намоён бўлади. Ҳалқа кучланишини пасайиши тригонал-бипирамидал интермедиат ҳосил бўлади ҳамда фосфорни углерод ҳалқаси билан боғини экваториал жойланишида содир бўлади. Фосфонатларда эндоциклик гидролиз муҳим аҳамият касб этади.

Тетракоординацияланган фосфор ҳалқали

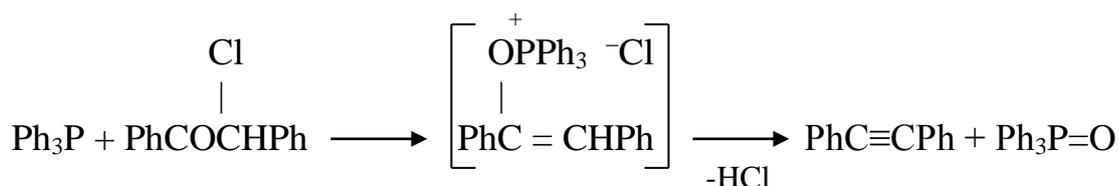
эфирларини гидролиз тезлиги 4-жадвал

Бирикма	Реакция нисбий тезлиги	
	Экзоциклик гидролиз	Эндоциклик гидролиз
	~ 10 ⁶	~ 10 ⁸
	~	~ 10 ⁸
	4	—

2.4. Учламчи фосфиноксидлар

Учламчи фосфиноксидлар фосфорил бирикмалардаги барча галоген, алкокен- ёки арилоксигуруҳларни алкил ёки арил гуруҳга алмашган ҳосиласи деб қаралади.

Виттиг реакциясида трифенилфосфин илидини дастлабкимодда сифатида олинганда реакция маҳсулоти бўлиб, доимо трифенилфосфиноксид ҳисобланади. Бу оксид трифенилфосфинни мусбат зарядланган галоген манбаи ҳисобланган моддалари, яъни гипохлоридлар, N-галогенамидлар, бромацетонитрил, бромнитрометан ва ҳатто бромли феноллар билан ўзаро таъсирида ва ҳосил бўлган галогенфосфоний тузларини термик ёки сольволитик усул билан парчаланишидан ҳосил бўлади. Енолфосфоний тузини термолизи дифенилацетилен синтезини энг яхши усули ҳисобланади:¹



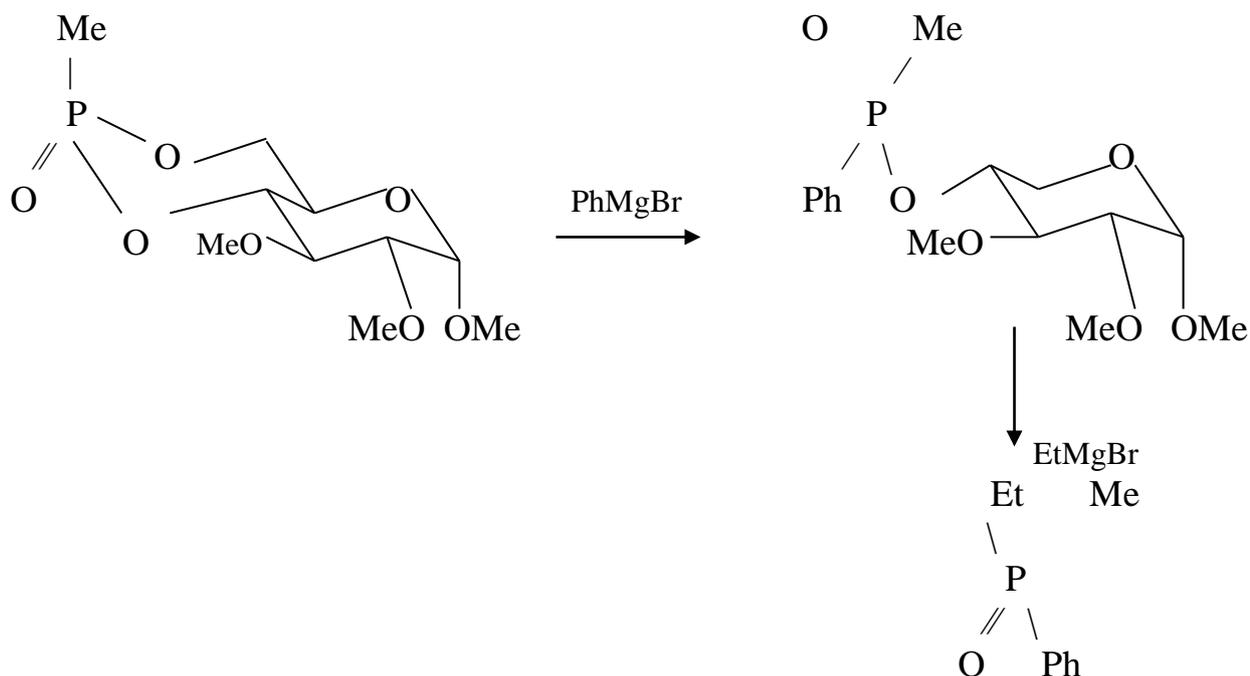
Амалиётда учламчи фосфиноксидларни ҳосил қилишда учта асосий гуруҳ реакцияларидан фойдаланилади. Биринчи гуруҳда фосфат, фосфон ёки фосфин кислота ҳосилаларидаги галоген ёки эфир гуруҳини металлорганик реагентлар иштирокида нуклеофил алмашиниши ҳисобланади. Гриньяр реактивини фосфон ёки фосфин кислота хирал эфирлари билан таъсири фосфор атомида конфигурацияни ўзгариши билан боради. Реакцион қобилияти юқори литийорганик бирикмалар фосфорил ҳосилалари билан Гриньяр реактивига қараганда осон киришадилар, аммо ҳажмли гуруҳларга эга бўлганда асосан углерод атоми билан таъсирлашиб фосфорлаш ўрнига алкиллаш содир бўлади:



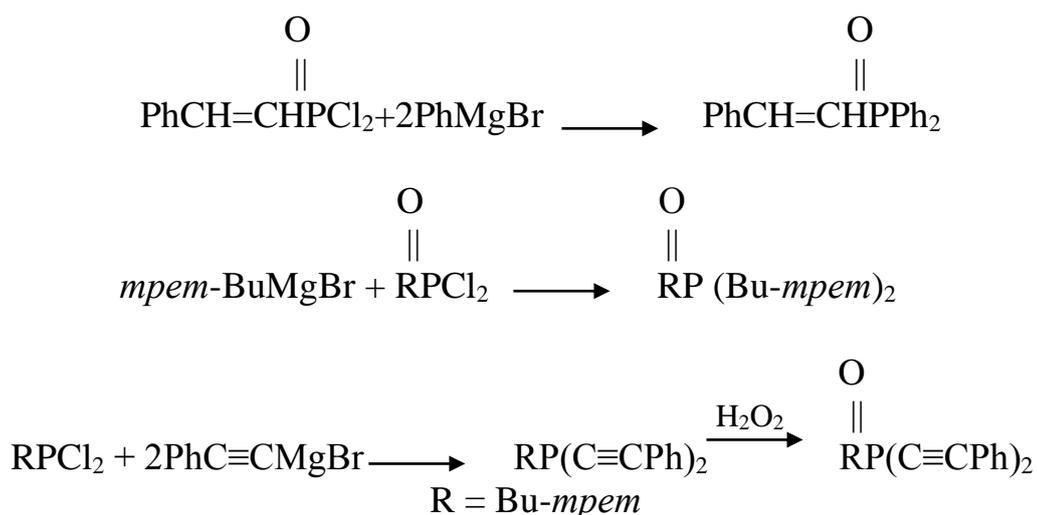
Циклик фосфонатлардан хирал учламчи фосфиноксидлар синтези конформацион қаттиқ бициклик системалар – 2,3-ди-О-метил- α -метил-*D*-глюкопиранозид ва уни фосфор атоми бўйича эпимерини ишлатишга

¹ S.Trippett, Pure Appl. Chem., 1974, 40, 595.

асосланган бўлиб, фенил- ва этилмагнийбромидга ишлов бериш фосфиноксидга олиб келади:



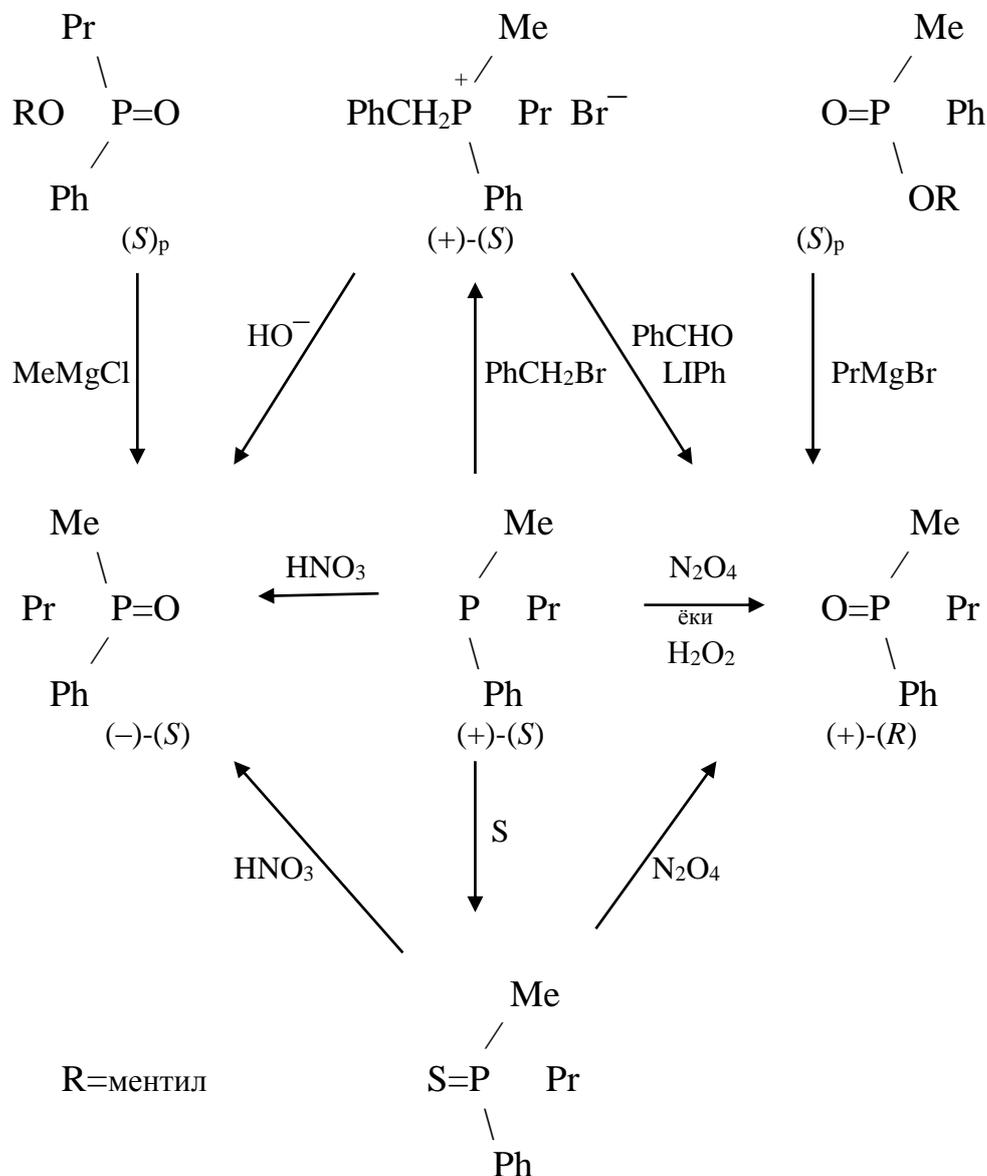
Металлорганик реагентларни галогенфосфорил бирикмалар билан реакциясида реагент ёки субстрат ёки иккаласи ҳамжли гуруҳга эга бўлса яхши натижалар беради. Тегишли фосфин олиниши ва оксидланиши қулай ҳисобланади:¹



Турли оксидлаш усуллари иккинчи тур реакцияларни ташкил этади. Алкил ўринбосарга эга учамчи фосфинлар ҳаво кислороди билан осон

¹ A. Zwierzak and T. Gajda, Tetrahedron Letters. 1974, 3383

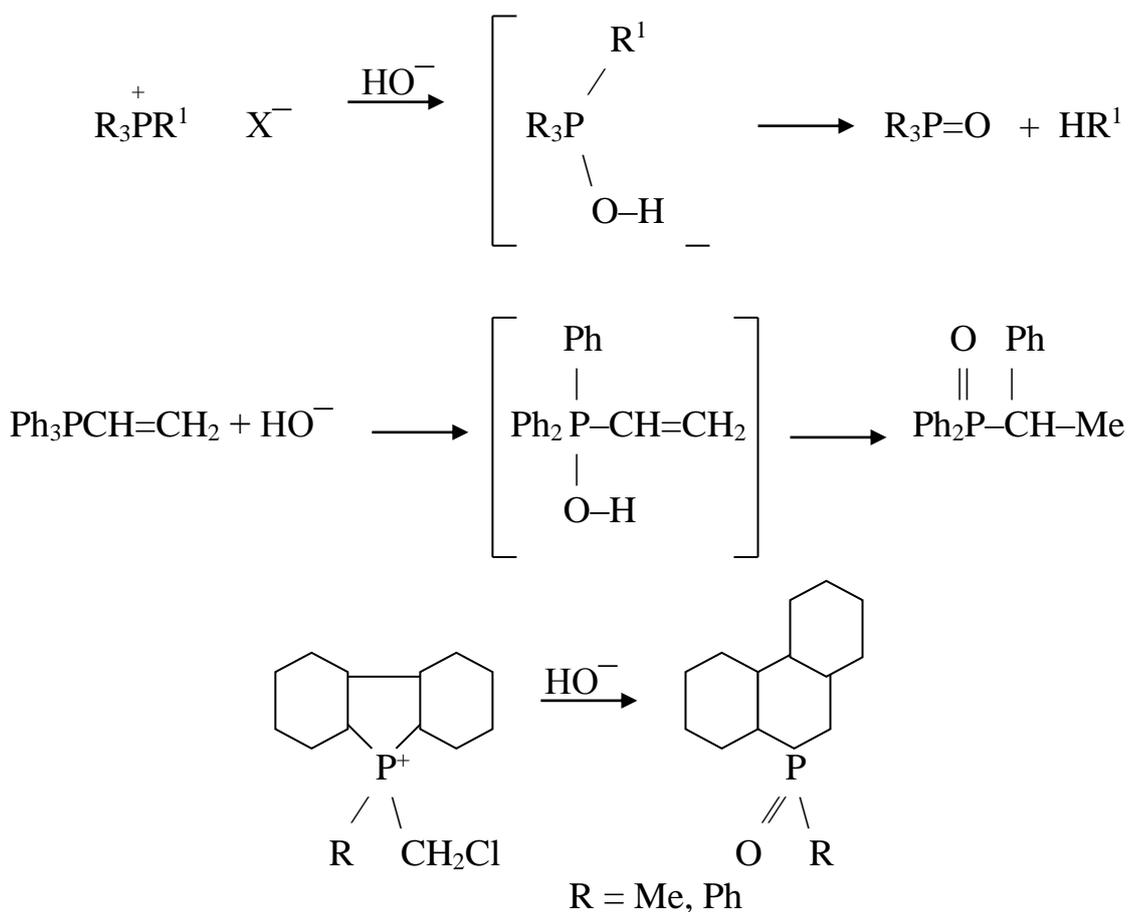
оксидлансада, уни фосфиноксидларни олишда кам қўлланилади. Оксидловчи сифатида металл оксидлари, азот ва органик ҳамда ноорганик пероксидлар ишлатилади:



Реагентлар орасида B_2S_3 ни келтириш мумкин, унинг иштирокида оптик фаол фосфиноксидлар айнан шундай конфигурацияли фосфинсульфидларга айланади. Кучли кислотали муҳитда $(CH_3)_2SO$ да эритилган фосфинсульфидлар тескари конфигурацияли фосфин оксидга айланади. Бу реакцияда кислота ўрнига йод ишлатилса рацематланиш камаяди.

Фосфиноксидлар синтезини учинчи усули гидролитик усулларни ўз ичига олади. Фосфоний тузини гидроксид-ион билан реакцияси

пентакоординацияланган оралиқ махсулотга олиб келиб, у стабил анион ҳосил қилувчи гуруҳни йўқотиб парчаланади. Шундай қилиб, бензил ва аллил ўринбосарлар фенилга нисбатан осон ажраладилар. Бошқа фосфоний тузлари масалан, бензилфенил-ди-*t*-бутилфосфонийбромид ишқорни спиртли эритмаси таъсирига жуда чидамли бўлиб, баъзи тузлар қайта гуруҳланиш ва ҳалқа кенгайишига учрайдилар.¹

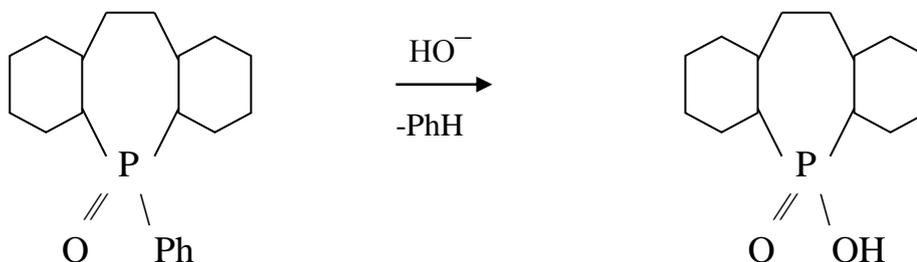


Фосфоний тузларини ишқорий гидролизи фосфор атомида конфигурацияни ўзгариши билан борсада, реакция тажриба шароитига боғлиқ рицематланишга учраши мумкин.

Циклик фосфоний тузларида гидролиз тезлиги ҳалқа ўлчамига боғлиқ; бешаъзоли фосфоний тузлари олти аъзоли фосфоний тузларига қараганда 1000 марта тез таъсирлашадилар; ҳалқадаги ўринбосарлар сони ва ҳолати гидролиз реакцияси стереоспецификлигига таъсир этиши мумкин.

¹ А.П. Марченко, А.М. Пинчук, А.Г. Фещенко. – ЖОХ, 1974, 44, 67.

Кучли ишқорий муҳитда фосфиноксидларни карбонанион йўқотиши ва фосфин кислота ҳосил бўлиши билан борадиган реакцияда фосфор электрофил хоссаларини намоён қилади:



Шу билан бирга учламчи фосфоноксидлар (фосфинсульфид) гексахлордисилан ёки трихлорсилан таъсирида силил комплексларни ҳосил қилиш нуклеофил хоссаларни намоён қиладилар.

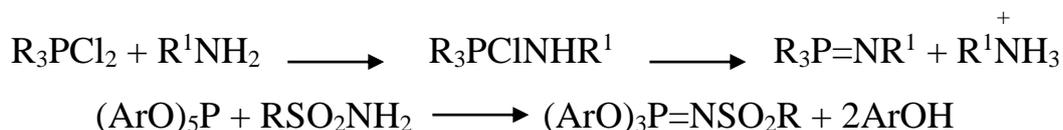
III боб. ФОСФАЗЕН ВА ФОСФОР ИЛИДЛАРИ

3.1. Фосфазенни олиниш усуллари

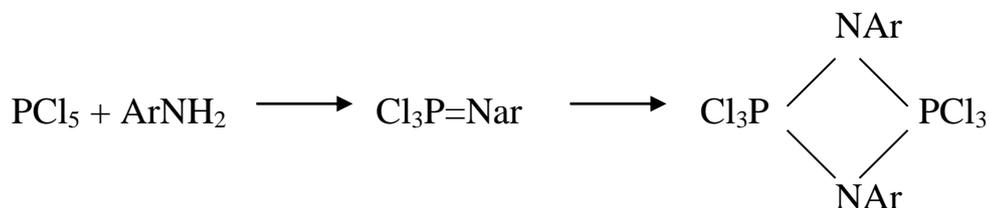
Сўнгги йилларда фосфазенлар кимёсида уларни синтези, хоссаларини ўрганиш ва улар асосида полимер ҳосил қилишда катта ютуқларга эришилди. Фосфор-азот бирикмалари кимёси органик ва ноорганик кимё ўртасида жойлашади.

Монофосфазенлар

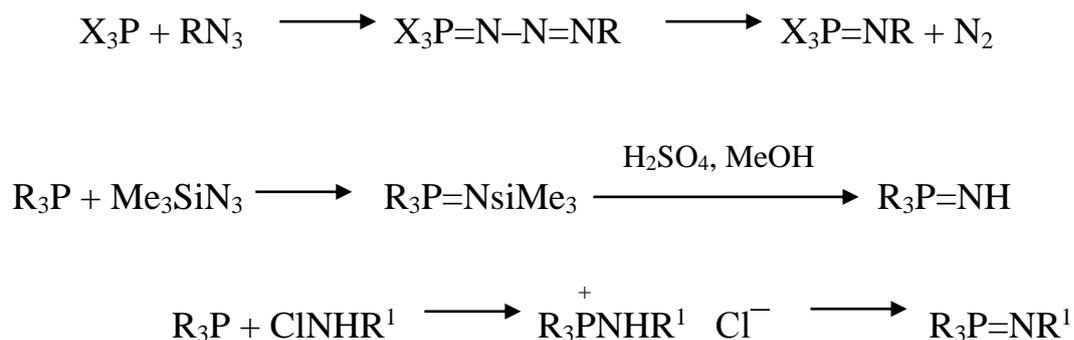
Бу бирикмаларни синтез қилишни энг муҳим усули Кирсанов реакциясидир. Бу умумий реакция бўлиб, фосфоранда R сифатида Cl, Br арил ёки аминогурӯҳ бўлиши мумкин. R¹ сифатида арил, гидроксил ёки сульфокислота қолдиғи бўлиши мумкин. Реакция оралиқ модда ҳосил бўлиши билан боради. Реакция одатда HCl х/б билан боради, аммо Кирсанов псевдореакцияда фенол элимирланади [29, 30, 31]:



Кирсанов реакциясида PCl_5 ва анилин ишлатилса монофосфазенлар циклодифосфазенларга димерланади. Монофосфазенларни димерланишга қобилияти дастлабки анилинларни pK_a сига боғлиқ; мономер фосфазенларни фақат кучсизроқ анилинлардан олиш мумкин:

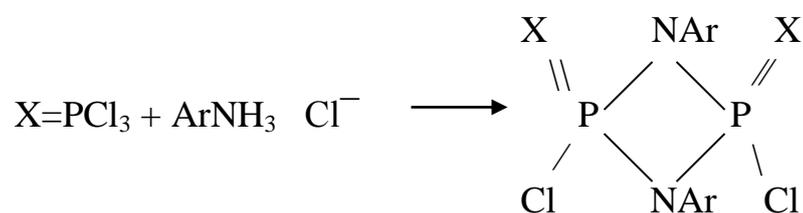
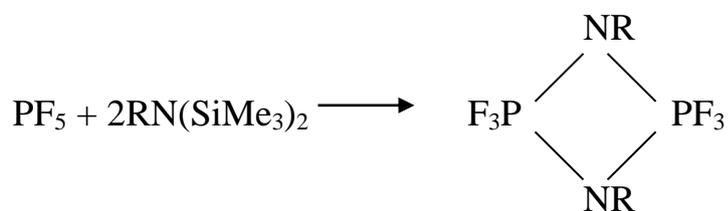
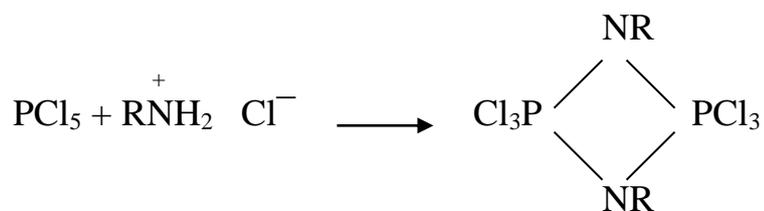


Бошқа усул 1929 йилда Штаудингер томонидан таклиф этилган бўлиб, фосфор бирикмаларига органик азидларни бирикишидан иборатдир. Баъзи ҳолатларда оралиқ фосфазид ажратиб олиниб, азот парчаланиши билан боради. Бу реакцияда кўплаб азидлар, жумладан, арил-, ацил- ва сульфонил азидлар, айниқса, триметилсилилазид қулайдир, чунки силил гуруҳ осон йўқотилиши лозим. Фосфор (III) бирикмаларини N-хлораминлар билан ишлов берилганда фосфоний тузлари ҳосил бўлиб, улар асослар таъсирида монофосфазенларга айланади. Хлораминларни натрийли тузлари ишлатилганда асосларни бўлиши шарт эмас:

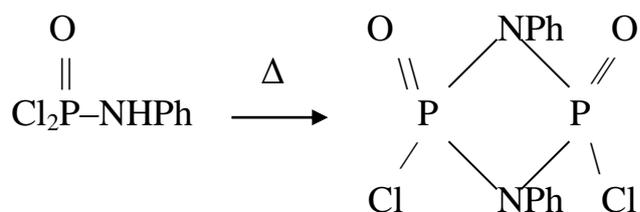
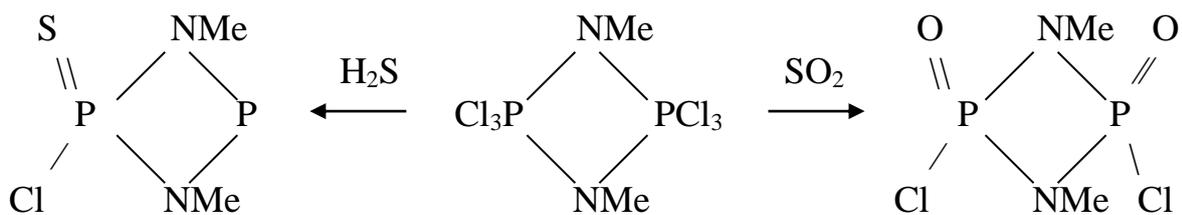


3.2. Циклодифосфазенлар

PCl_5 ни юқори асосликка эга аминлар ёки уларни гидрохлоридлар билан таъсирида асосан димерлар ҳосил бўлади. Бу реакцияда PF_5 ни қўллаш мумкин, аммо бунда азотни юқори реакцион қобилиятли бирикмалари масалан, N-алкилгексаметилдисилазан зарурдир:

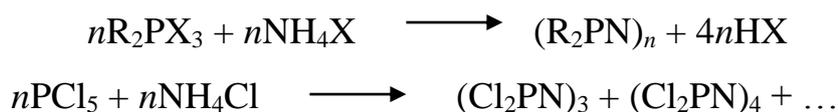


Циклодифосфазонларни фосфорил ва тиофосфорил ҳосилалари тегишли хлоридни амин ёки амин гидрохлорид билан реакциясида олинади. Бу моддаларни гексахлорциклодифосфазонларни SO_2 ёки H_2S билан реакция натижасида олиш мумкин:



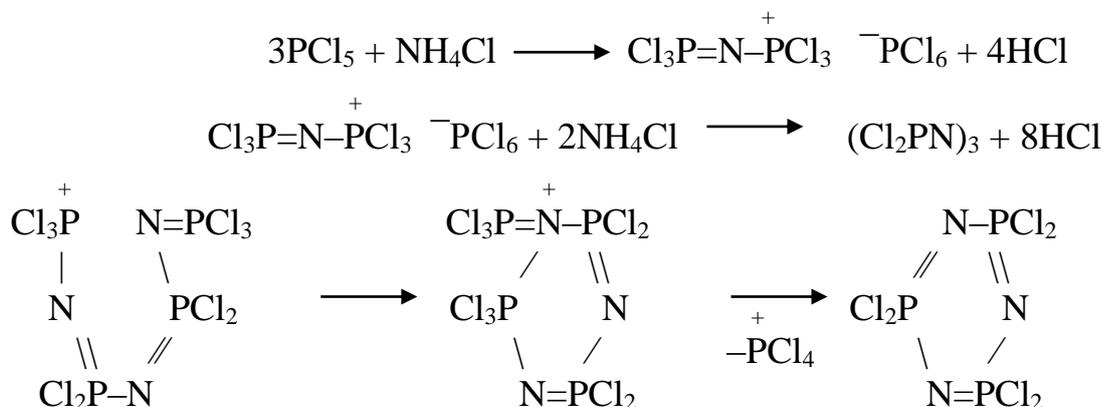
3.3. Циклополифосфазенлар

Галогенфосфоранлар аммоний галогенидлар билан таъсирлашиб циклополифосфазенлар ҳосил қилади; R гуруҳ органик ўринбосар ёки галоген, X – эса бром ёки хлор бўлиши мумкин. Реакция одатда қайноқ галоген тутган эритма – хлорбензол ёки *сим*-тетрахлорэтанда амалга оширилади. Циклик тример ёки тетрамерлар юқори унум билан х/б, циклик пента- ва гексамер ва чизиқли полимерларни озроқ миқдори ажратиб олиниши мумкин:¹



PCl₅ ни NH₄Cl билан реакцияси тўлиқ ўрганилган. Бу реакция фосфазенлар кимёсида энг муҳимлардан бири бўлиб, цикло- ва полифосфазенларни синтез қилишда арзон ва қулайдир. Усулни моҳияти шундаки, майдаланган эквимол PCl₅ ва NH₄Cl қайноқ *сим*-тетрахлорэтанда қиздирилади. Натижада 60% (Cl₂PN)₃ 20% (Cl₂PN)₄ х/б, қолгани юқори циклофосфазенлар ва чизиқли полимерлар ҳисобланади.

Циклофосфазенлар петролей эфирда эрувчанлиги ҳисобига ажратилиб, сўнгра ҳайдаш ёки кристаллаш орқали фракцияга ажратилдилар. Реакция механизми изчил ўрганилган бўлиб, икки босқичда боради. Биринчи босқич маҳсулоти реакцион муҳитда эримайди. Иккинчи босқичда занжир ўсади ва ҳалқаланиш содир бўлади. Бунда битта фосфор атоми ажралиши мумкин масалан, чизиқли тетрамердан ҳалқали тримерни ҳосил бўлиши [33]:



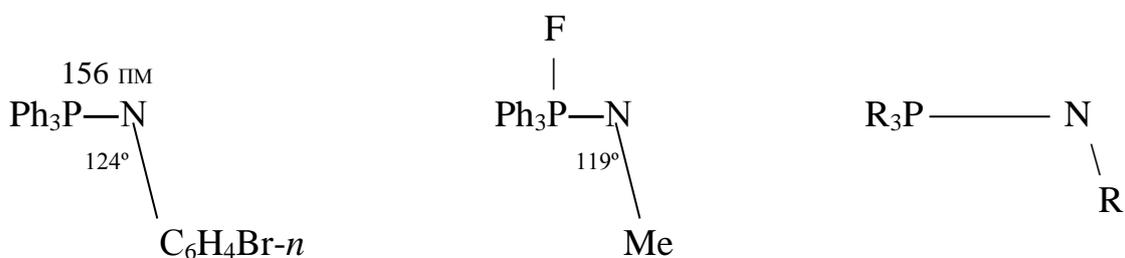
¹ .R.Neff, R.R.Gruetzmacher and J.E.Nordlander, J.Org.Chem., 1974. 39, 3814.

Циклофосфазенлар охирги аминогуруҳи галогенфосфорланган чизикли фосфазенларни ўзаро таъсирида ҳосил бўлган. Бу реакцияни бир қатор вариантлари бўлиб, биринчи оптик фаол фосфазен усул билан ҳосил қилинган.

3.4. Фосфазенлар структураси ва боғ тавсифи

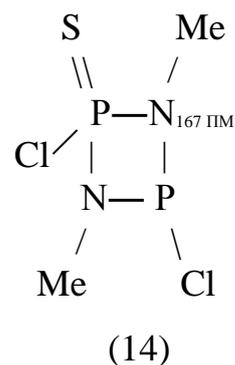
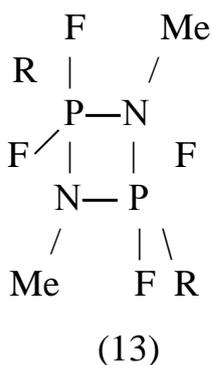
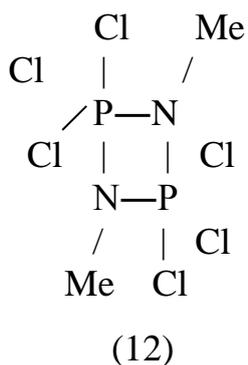
Асосан икки хусусият: фосфор-азот боғи табиати ва молекула геометрияси қизиқиш уйғотади.

Азот-фосфор оддий боғи узунлиги 177-178 пм бўлиб, поли- ва циклофосфазенларда P–N боғи узунлиги 147-162 пм га тенг. Боғларни қисқариши юқори электрманфийликка эга ўринбосарлар иштирокида содир бўлади. Монофосфазенларда азот атоми sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлиб, $2p_z$ -орбиталда тақсимланмаган электрон жуфт фосфорни бўш $3d_{xz}$ -орбитали билан қопланиб донор π -боғ ҳосил қилади. ИҚ-спектроскопия маълумотларига кўра, азот атомидаги ўринбосар уни фосфор билан боғига сезиларли таъсир кўрсатади. Бу азотни иккинчи тақсимланмаган электрон жуфтани фосфорни бошқа вакант $3d$ -орбитали билан таъсирланиши ҳисобига боради [34, 35]:



12-турдаги моддани тузилиши ҳар бир фосфор атомида экваториал ва апикал P–N боғи борлиги билан мос келади. Азотни учта боғи бир текисликда ётиб фосфор тригонал-бипирамида геометриясига эга. Апикал P–N боғ узунлиги оддий боғ узунлигига тенг, экваториал P–N боғ анча қисқа бўлиб, қўшбоғ хусусиятга эга.

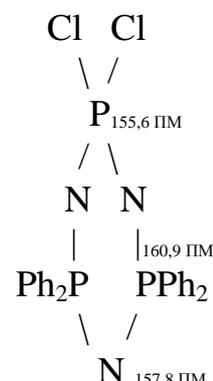
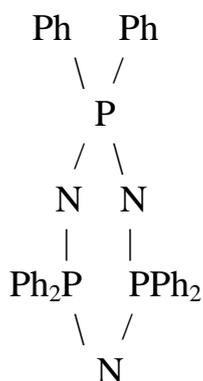
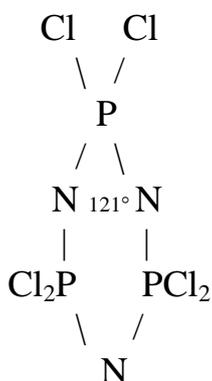
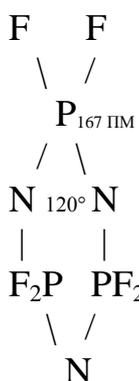
Бу фарқлар фосфорни тригонал-бипирамидал тузилишига боғлиқ бўлиши мумкин:



Циклодифосфазенлар икки тригонал-бипирамидал марказга эгадирлар. ЯМР ^{19}F спектроскопиясига асосан 13 да фтор атомлари эквивалентдир.

Циклодифосфазенларда (14) тўртта P—N боғ бир хил узунликка эга. $[\text{PhNHP}(\text{O})\text{NPh}]_2$ учун E (P—N) энтальпияси 330 кДж/моль га тенг бўлиб, циклодифосфазенларни бошқа турларидаги апикал ва экваториал P—N боғларга нисбатан анча юқори (289 ва 326 кДж/моль). Бу ясси ҳалқа атрофида делокаллашган π -системани борлиги ҳамда азот $2p_{\text{л}}$ -орбиталларини ва фосфор $3d_{yz}$ -орбиталларини максимал қопланишга олиб келиши билан изоҳланади.

Текис ҳамда аслидан чекинган ҳалқали полифосфазенлар аниқланган. Ароматик бирикмалардан фарқли равишда ҳалқани чекиниши молекула барқарорлигига кам таъсир этади. Қуйидаги икки молекула τ -ясси ҳалқага эга, қолган иккитасида аслидан чекинган:



Кўпчилик ўрганилган тетрамер ва юқори ҳалқали фосфазенлар ясси эмас тузилишга эга.

Циклополифосфазенларда P–N боғ узунлиги одатда 147–162 пм ни ташкил этиб, ҳалқа ўлчами ортганда одатда камаяди. Ҳалқада ўринбосарлар симметрик жойлашганда бирга P–N боғлар бир хил узунликка эга. Лигандлар носимметрик жойлашганда боғлар узунлиги ҳар хил, бу лигандларни электроманфийлиги билан тушунтирилади.

Масалан, гексафенилциклотрифосфазен (17)да барча ҳалқалар бир хил узунликка эга, икки фенил гуруҳини икки геминал хлор атоми билан алмаштирилганда (18) боғ узунлиги камаяди.

Кўпчилик фосфазенларда N–P–N валент бурчаги 120° га тенг бўлиб, полимерланиш даражаси ёки ҳалқа ўлчамига боғлиқ эмас. Ҳалқадаги –N–P–N бурчаклари ҳаракатчан бўлиб, сезиларли қийматларда бўлиши мумкин.

Ҳалқали фосфазенлардаги боғ табиати турли мунозараларга олиб келади. σ -асос бўйича электрон жуфтлар жойлашгандан сўнг ҳар бир фосфор атомидаги бир электрон ва ҳар бир азот атомидаги уч электронни тақсимланишини (19) тушунтириш лозим.

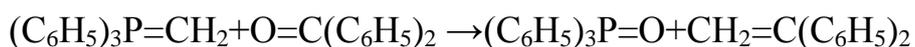
Одатда, ҳар бир азот атомини икки электрон ҳалқа текислигига йўналган Sp^2 -орбитални эгаллайди (20). Ҳар бир атомдан ортиб қолаётган бир электрон π -боғланишда иштирок этиб P–N боғни қисқартириб, барқарор қиладилар ҳамда симметрияга асосан азотни p_z -орбиталини ва фосфорни d_{xz} - (21) ёки d_{yz} -орбиталини (22) ўз ичига олади. Азотни тақсимланмаган электрон жуфти фосфорни $3d_{x^2-y^2}$ –орбитали билан таъсирлашиб, текисликка йўналган координацион π -системани ҳосил қилади.

IV боб. Амалиёт қисми
Керакли асбоб ва реактивлар

1. Ҳайдаш колбаси.
2. Дефлегматор.
3. Термометр.
4. Либих совутгичи.
5. Алонж.
6. Йиғгич колбалар.
7. Юмалок тубли колба.
8. Стаканлар 50мл, 100 мл.
9. Воронка.
10. Кристаллизатор.
11. Фильтр қоғоз.
12. Пробиркалар.
13. Центрифуга, қиздириш асбоби.
14. Трифенилфосфинметилен.
15. Бензофенон 1,1 дивинилэтилен.
16. NH₃ эритмаси.
17. О-Дивинилбензол.
18. Эфир.
19. Фталъ кислотанинг диальдегиди.
20. Метиленциклогексан.
21. Циклогексанон.
22. Фурфурол.

Фосфорни ажратиш билан янги C=C- боғни ҳосил бўлиши (Виттиг реакцияси) [31]

Биринчи марта бу реакция Виттиг ва Гейслер томонидан амалга оширилган бўлиб, трифенилфосфинметиленни бензофенон билан ўзаро таъсири натижасида 84% унум билан 1,1-дифинилэтилен ҳосил қилиб олганлар:



Фосфориленларни ароматик альдегидлар, этилен қатор альдегидлар, полиен альдегидлар ҳамда ароматик ва алифатик кетонлар билан реакциялари маълумдир.^{1,2}

О –Дивинилбензол. 60 моль NaNH_2 ни 300мл суюқ NH_3 даги эритмасига 55 моль трифенилметилфосфонит қўшилиб, аммиак буғлатилади. Қолдиқ қайтар совуткичли колбада 200 мл эфир билан қайнатилади. Зарғалдоқ –сарик рангли трифенилфосфинметилен эритмасига аралаштириб турган ҳолда 15 минут давомида 28 моль фталъкислотаси диальдегидни 100 мл эфирдаги эритмаси қўшилиб, 2 соат давомида қайтар совуткич билан қиздирилди. Реакцион аралашма филтрланди, филтрат 50 мл ҳажмгача буғлатилди ва яна трифенилфосфиноксид филтрлаб олинди; филтратдан 2,7 грамм о-дивинилбензол 75% унум билан ажратиб олинди. Қайнаш ҳарорати 75-78⁰С (14 мм симоб устуни).

Алициклик кетонларнинг иленлар билан ўзаро таъсири жуда муҳим аҳамиятга эга бўлиб, бу реакцияда циклик кетон экзоциклик қўшбоғга эга циклофен ҳосил бўлади. Циклогексанни трифенилфосфинметилен билан ўзаро таъсирида метиленициклогексан, трифенилфосфинбензилиден билан бензилиденциклогексан ҳосил бўлади.

^{1,2} I.F.Wilson and J.C. Tebby, J.C. Perkin I, 1972, 2713.

Маҳсумов А.Ғ., Примухамедов И.М. Биоорганик кимё “Ибн Сино” Т. 1993. 374 б.

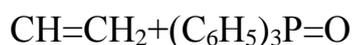
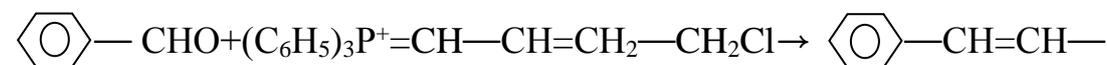
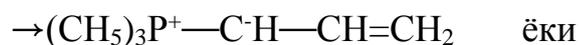
Метиленциклогексан. 100 моль трифенилфосфинметиленни 200 мл абсолют эфирдаги аралашмасига 9,8 грамм (100 моль) циклогексан қўшилади, шу заҳотиёқ оқ чўкма ҳосил бўлади. Аралашма 3 соат давомида 65°C да қиздирилади, сўнгра чўкма центрифугирланади ва бир неча марта эфир билан ювилади. Эфирли эритмалар сув билан ювилади, эритувчи хайдаб олинади ва мойли қолдиқ хайдаб олинади. Унум 5,4 грамм (52%-назарий) қайнаш ҳарорати 100-103°C (744 мм симоб устуни). Трифенилфосфинметилен. Гидрогенлаш қурилмасига 150 мл эфир ва бутиллитийнинг 1 н. эритмасидан 40 мл қўшилади ва яхшилаб аралаштириб секин-аста 14,3 грамм трифенилметилфосфоний бромид қўшилди. Реакцион аралашма 3 соат давомида чайқатилади. Идиш тубида оз миқдор эримаган туз қолади, трифенилфосфинметилен эритмага ўтиб, эритма сариқ-зарғалдоқ рангга киради.

Виттиг реакцияси Д витамин кимёсида кенг миқёсда қўлланиб келинмоқда. [38,39]

Кимё фанларини ўқитишда асосан билим, малака ва кўникмаларни мустаҳкамлаш учун лаборатория амалий машғулотларнинг, кимёвий синтезни аҳамияти катта.

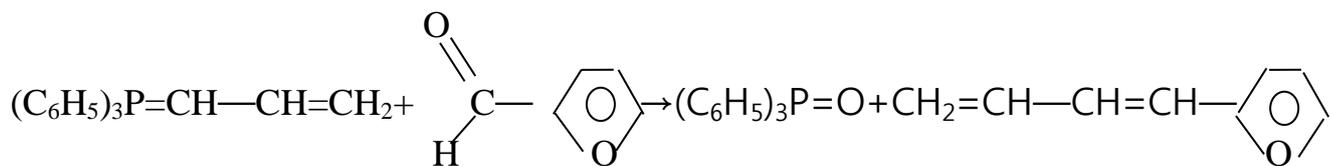
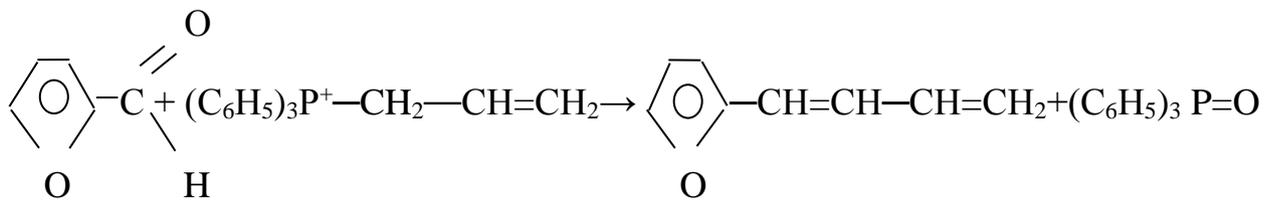
Кимё фани амалий ва назарий аҳамиятга эга эканлигини эътиборга олсак, фосфоранлар иштирокида ноёб хоссага эга бўлган қимматли этилен ва диен углеводородларни синтезини амалга ошириш кимёвий экспериментлар асосида амалга ошириш имконияти пайдо бўлади.

Мисол. Айрим алкенлар синтезида Виттиг реакциясидан фойдаланиш яхши самара беради, чунончи,



Шундай қилиб фосфоранлар иштирокида ноёб хоссага эга бўлган қимматли этилен ва диен углеводородларни синтезини амалга ошириш имконияти вужудга келади.

Агар бензой альдегид ўрнига беш аъзоли гетероцикл фурфуrol олинса тегишли бирикма гетероцикл тутган диен углеводород ҳосил бўлади:



Хулоса

1. Фосфорнинг органик ҳосилалари фосфоранлар ва фосфоний кислота тузлари (фосфонатлар) кўп сонли адабиётлар, илмий мақолалар, монография, дарсликлар ва интернет янгиликларидан ўрганилиб, ўзбек тилида адабиётлар шарҳи тайёрланди.
2. Адабиётлар таҳлили натижасида 120 дан ортиқ реакция схемалари ўрганилиб, ўзбек тилида муҳокама қилинди ва бир методик иш сифатида тўпланди.
3. Азот атомидан фарқ қилиб, фосфор атомидаги d-орбиталларнинг мавжудлигини назарда тутиб фосфоний кислота ҳосилаларининг қиёсий хоссалари тадқиқ қилинди.
4. Фосфоний кислота ва фосфонатларнинг ҳосил бўлиш механизми ўрганилди. Виттиг реакцияси мисолида фосфорилидлар ва уларнинг хиллари амалда қўлланилиши, шунингдек, ҳам назарий, ҳам амалий аҳамияти таъкидланди.
5. Диссертациянинг амалиёт қисмида янгилик тарзда карбонил гуруҳ тутувчи модда фурфуролда синаб кўрилди унинг маҳсулоти бўлмиш молекуласи таркибида фуран ядроси тутувчи потенциал мономер олинди.
6. Олинган натижаларнинг маҳсулоти бўлмиш илмий мақолалар чоп этилишига муваффақ бўлинди ва ушбу ишни давом эттириш учун имкониятлар вужудга келди.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Президент И.Каримовнинг “Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти” мавзусидаги халқаро конференциясининг очилиш маросимидаги нутқи. Маърифат газетаси. 18 феврал, 2012 йил. №14 (8455) 1-3 бетлар.
2. И.А.Каримов “2009 йилнинг асосий яқунлари ва 2010 йилда Ўзбекистонни ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг энг муҳим устивор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг Мажлисидаги маърузаси”. 29 январ. 2010 йил. №21 (4936) Тошкент.
3. Кадрлар тайёрлаш миллий дастури тўғрисида Ўзбекистон Республикаси Қонуни, Тошкент, 1997 йил, 29 август.
4. И.А.Каримов “Баркамол авлод Ўзбекистон тараққиётининг пойдевори” Тошкент. Шарқ нашриёти. 1997 йил, 63 б.
5. Х.Ибрагимов, У.Йўлдашев, Х.Бобомирзаев “Педагогик психология”. Тошкент, 2007 йил, ўқув қўлланма, 407 б.
6. Х.Эгамбердиев “Кимёвий алгоритмлар” Тошкент, Фан. 2009, 129 б.
7. И.А.Каримов. Ўзбекистон мустақилликка эришиш оstonасида. Тошкент – “Ўзбекистон”- 2011 йил. 82-б.
8. А.Терней, Современная органическая химия, Том 2, «Мир», 1981, стр. 359.
9. С.Искандаров, Б.Содиқов. Органик химия назария асослари, Т. “Меҳнат”. 1987. 323 б.
10. Общая органическая химия. Том 5, М., 1983, стр. 103.
11. А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 425.
12. А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 429.
13. А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 430.
14. Краткая химическая энциклопедия, Том 5. 1967. стр. 527.

15. А.Н.Несмеянов, О.А. Реутов, Методы элемент органической химии, Том 1. стр. 89.
16. А.Н.Несмеянов, Н.А. Несмеянов, Начало органической химии, Изд. Химия, Том 2. 1970. стр. 430.
17. Краткая химическая энциклопедия, Том 1. 1967. стр. 25.
18. А.Н.Пудовник, Г.Е. Ястребова. Усп химии, 1970. 39. (1190)
19. Р.Хадсон. Структура и механизм фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М., Мир, 1967, гл. (3).
20. В.J.Walker, "Organophosphorus Chemistry", Penguin, Harmondsworth, 1972. chapter 1.
21. М. Миколайчик, М. Лейтлофф. Усп химии, 1975. 44. (1419).
22. I. Ugi and F.Ramirez, Chem. Brutan. 1972, 8, 198.
23. Р.Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М., Мир, 1967, гл. (8).
24. В.С.Saunders, "Phosphorus and Fluorine", Cambridge University Press, 1957.
25. D.E.Ailman and R.J. Magee, in "Organophosphorus Compounds", ed. G.M.Kosolapoff and L. Maier, Wiley-Interscience, New York, 1976, vol. 7, p. 487.
26. S.Trippett, Pure Appl. Chem., 1974, 40, 595.
27. A. Zwierzak and T.Gajda, Tetrahedron Letters. 1974, 3383.
28. А.П. Марченко, А.М. Пинчук, А.Г. Фещенко. – ЖОХ, 1974, 44, 67.
29. E.B. Pedersen and S-O. Lawesson, Tetrahedron, 1974, 30, 875.
30. H.J.Bestmann and G.Schmid, G.P. 2409356 (Chem. Abs. 1976, 84, 31239).
31. D.G. Naae, H.S. Kesling and D. J. Burton, Tetrahedron Letters. 1975, 3789.
32. G. Wittig and G.Geissler, Annalen, 1953, 580, 44.
33. J.R.Neff, R.R.Gruetzmacher and J.E.Nordlander, J.Org.Chem., 1974. 39, 3814.
34. G. Aksnes and F.Y. Khalil, Phosphorus, 1972, 2, 105.
35. P. Freyen, Acta Chem. Scand., 1972, 26, 2163.
36. I.F.Wilson and J.C. Tebby, J.C. Perkin I, 1972, 2713.
37. Махсумов А.Ф., Примухамедов И.М. Биоорганик кимё "Ибн Сино" Т. 1993. 374 б.

38. Вейганд-Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии, изд, «Химия», М.1969, стр 812.
39. Ф.Исмоналиева , Ё.Ғ.Абдуғаниев, М.А.Абдуғаниева “Фосфоранлар ва уларнинг хоссалари” “Кимё таълими самарадорлигини ошириш омиллари мавзусидаги ” Республика илмий-амалий анжуманининг тезислар тўплами, Фарғона 2011, 139 б.
40. Ф.Исмоналиева, С.Ўрмонов, С.Маматқулова “Кимё фанини ўқитишда замонавий педагогик технологиялардан фойдаланиш” “Кимё таълими самарадорлигини ошириш омиллари мавзусидаги ” Республика илмий-амалий анжуманининг тезислар тўплами, Фарғона 2011, 84 б.
41. [chemistry-chemists.com./](http://chemistry-chemists.com/), chemworld.narod.ru/.