

МАЪРУЗА № 3

МАВЗУ: Органик реакцияларнинг таснифи. Радикал ўрин олиш (S_r), электрофил бирикиш ва ўрин олиш реакциялари.

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат

1. МАЪРУЗАНИНГ МАҚСАДИ:

Одам организмнинг фаолиятида тўйинган ва тўйинмаган углеводород атомини тутган бирикмалар иштирокида борадиган реакциялар кўп учрайди. Тўйинган углеводород атомида радикал ўрин олиш, тўйинмаган углеводородларда электрофил бирикиш, ароматик углеводородларда электрофил ўрин олиш реакциялари боришини асослаб, шу реакциялар бориш шароитлари билан таништириш.

2. КЎРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

1. Органик бирикмаларнинг реакция қобилияти
2. Реакция механизми ҳақидаги тушунчалар
3. Тўйинган углеводородларнинг тузилиши билан уларнинг реакция қобилитини боғлиқлиги
4. Радикал ўрин олиш реакцияларининг механизми
5. Организм фаолиятида учрайдиган радикал ўрин олиш реакциялари
6. Тўйинмаган углеводородларнинг тузилиши асосида, уларнинг реакция қобилияти ва реакция марказларини аниқлаш
7. Симметрик ва носимметрик молекулаларда ўринбосарлар таъсирида ҳосил бўладиган реакция марказлар
8. Электрофил бирикиш механизми бўйича борадиган реакция турлари
9. Организм фаолиятида учрайдиган электрофил бирикиш реакциялари
10. Ароматик углеводородларнинг тузилиши асосида, уларнинг реакция қобилияти
11. Организм фаолиятида учрайдиган электрофил ўрин олиш реакциялари

3. КУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Ушбу маърузадан сўнг талабалар қуйидагиларни билишилари керак:

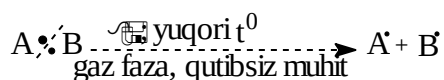
- органик бирикмаларнинг реакция қобилитини ва реакция бориши механизмини башорат қилишни
- тўйинган ва тўйинмаган углеводородларда реакция марказларни аниқлашни ва уларда қайси турдаги реакция бориши мумкинлигини олдиндан айтиб беришни
- алканларни галогенлаш реакцияси мисолида радикал ўрин олиш реакцияси механизмини тушинтириб беришни

- одам организмида қайси реакциялар радикал ўрин олиш механизми бўйича боришини
- симметрик ва носимметрик алкенларда электрофил бирикиш реакциялари механизмини тушинтириб беришни
- фумар кислотада олма кислота ҳосил бўлиши мисолида электрофил бирикиш реакцияларини одам организмидаги аҳамиятини тушинтиришни
- ароматик углеводородларда реакция марказларни аниқлашни ва электрофил ўрин олиш реакцияларининг механизмини тушинтириб беришни

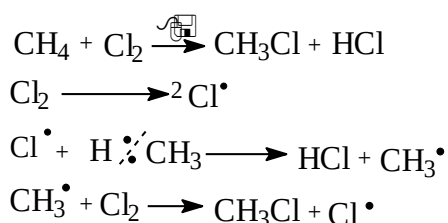
4. МАЪРУЗАНИНГ МАЗМУНИ:

Ковалент богнинг узулиши:

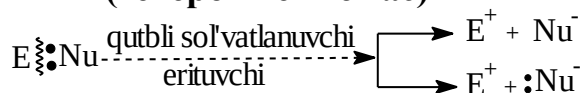
1) Гомолитик (гомо-тенг, бир хил)



$A^\bullet$ va $B^\bullet$ радикал реагентлар (радикаллар) - эркин атомлар ёки жуфтлашмаган электронли заррачалар (-арамагнет заррачалар)

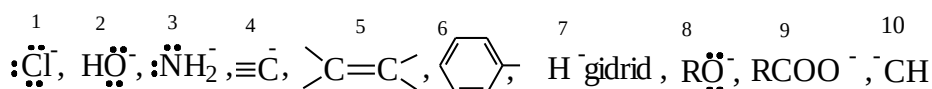


2) Гетеролитик (гетеро - тенг эмас)



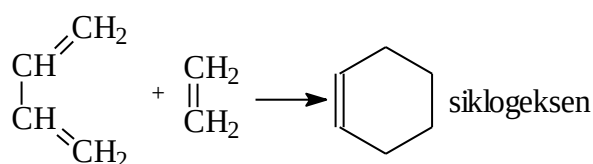
E^+ - электрофил заррача, тулик тугалланмаган валент электрон қобилигига эга, қўшунча мусбат зарядланган ва шеригининг (партнерни) электрон қўшти хисобига янги ковалент бог ҳосил қилади: H^+ , NO_2^+ , Br^+ , $AlCl_3(FeCl_3)$, C_{sp^2} да, ^+NO нитрозий.

$:Nu^-$ - нуклеофил заррача, электрон қўшунгига эга, шунинг хисобига янги ковалент бог ҳосил қилади, у қўшунча манфий зарядланган.



Богларнинг узилиш усулларига кура куйидаги реакциялар мавжуд:

- 1. Гомолитик ёки эркин-радикал**
- 2. Гетеролитик ёки ионли, электрофил реагентлар иштирокида.** Бундай реакцияларида оралик заррачалар сифатида **карбкатион** ва **карбанионлар** иштирок этади.
- 3. Синхрон (келишилган).** Бунда эски богларни узилиши ва янги богларни ҳосил бўлиши бир вақтни узида боради.



II. Тажриба натижаларининг йигиндисига қараб органик реакциялар бўлади:

Реакция	Радикал	Нуклеофил	Электрофил
Ўрин олиш (S)	S _R	S _N	S _E
Бирикиш (A)	A _R	A _N	A _E
Ажратиш (E)	E _R	E _N	E _E

Региоселективлик

Кўпчилик реакцияларда изомерли маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин. Лекин реакция бир нечта реакция марказлардан бири бўйича бориб, изомерларнинг фақат бир тури ҳосил бўлиши йўналишида боради. Бу ҳолда реакция региоселективлик билан боради дейилади (мисол: пропанни бромланишида 1-бромпропанни ҳосил бўлиш эҳтимоллиги кам).

Хемоселективлик

Баъзида бир молекуланинг ўзида ҳар хил табиатли, таркиби бир хил бўлган 2та функционал гуруҳ бўлиши мумкин. Реакция ўхшаш таркибли гуруҳларнинг бирини танлаб бориши хемоселективлик дейилади (масалан спирт ва фенол гидроксиди турлича ҳоссага эга).

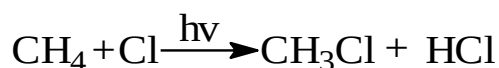
Стереоселективлик

Бир нечта хосил бўлиши мумкин бўлган стереоизомерлардан бири хосил бўлиши билан борадиган реакциялар стереоселективлик билан боради дейилади (масалан организмда фумар кислотада олма кислота хосил бўлишида фақат L- изомер хосил бўлади).

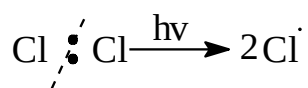
Реакциянинг бориш йўналиши оралиқ махсулотлар табиати, уларнинг турғунлигига боғлиқ. Оралиқ махсулотлар сифатида карбокатион – тўлиқ (+) зарядга эга бўлган ёки карбоанион - тўлиқ (-) зарядга эга бўлган углерод атомли ионлар хосил бўлиши мумкин.

Радикал ўрин олиш реакциялари

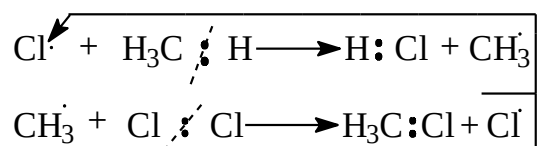
Радикал ўрин олиш реакциялари тўйинган углеводородларга хос. Бу реакция механизми 3 та босқичдан иборат. Биринчи босқич инициирланиш; иккинчи босқич занжирни ўсиши; учинчи босқич занжирнинг узилиши деб номланади. Масалан: метанни хлор билан реакцияси радикал ўрин олиш реакция механизми бўйича боради:



Бунда биринчи босқичда ёрушлик энергияси таъсирида хлорнинг молекуласидаги ковалент боғнинг гомолитик узилиши натижасида 2 та хлор радикали хосил бўлади.



Жуфтлашмаган электрон тутган хлорнинг эркин радикали, бошқа эркин радикаллардек, реакцияга киришиш қобилияти жуда юқори бўлган заррачадир. Янги кимёвий боғ хосил қилиш учун хлор радикали бошқа атом ва молекулалар билан тўқнашиши керак. Шунга асосан 2-чи босқичда хлор радикали метан молекуласига таъсир этиб, унинг молекуласидаги битта водород атоми билан водород хлорид молекуласини хосил қилади ва эркин метил радикалини ажратиб чиқаради:



Метил радикали эса иккинчи хлор молекуласига таъсир этиб метилхлоридни хосил қилади ва хлор радикалини ажратиб чиқаради. Хосил бўлган хлор

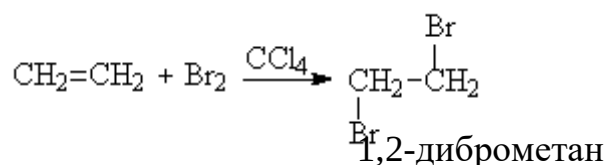
радикали яна метан молекуласи билан реакцияга киришади ва жараён шу тарзда давом этиб бораверади. Шунинг учун бу реакция механизми – радикал-занжирли механизм дейилади.

Занжир узилиши босқичида эса иккита бир хил ёки хар хил радикал тўқнашиб реакция тўхтади.

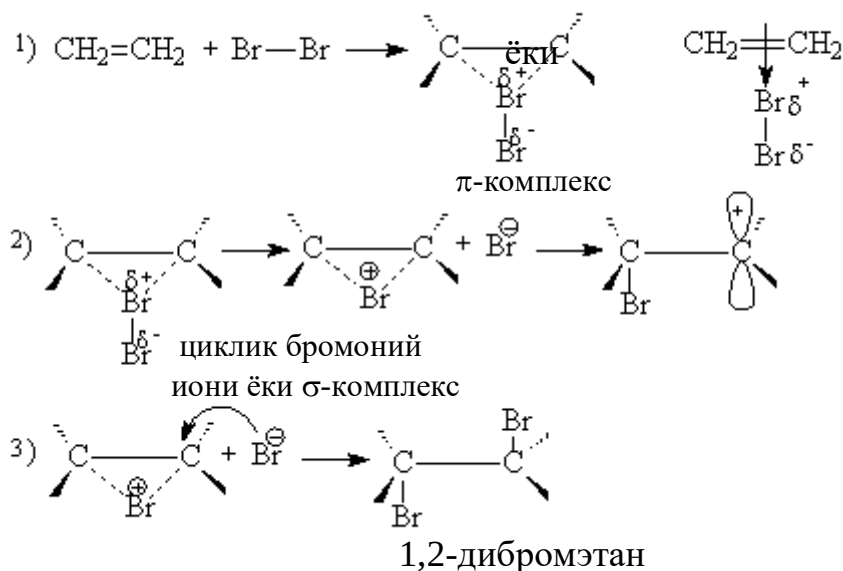
Тирик организмда липидларнинг пероксидли оксидланиши ҳам радикал ўрин олиш механизми бўйича бориб, умумий қоидаларига

Электрофил бирикиш реакциялари (A_E)

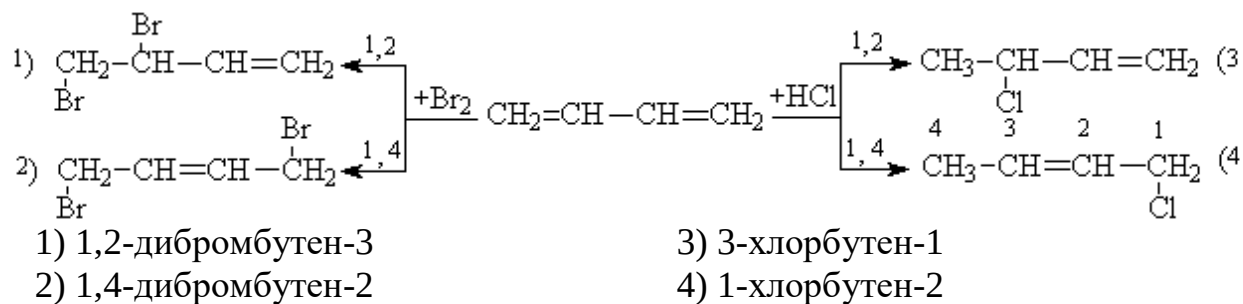
I. Галогенларнинг бирикиши



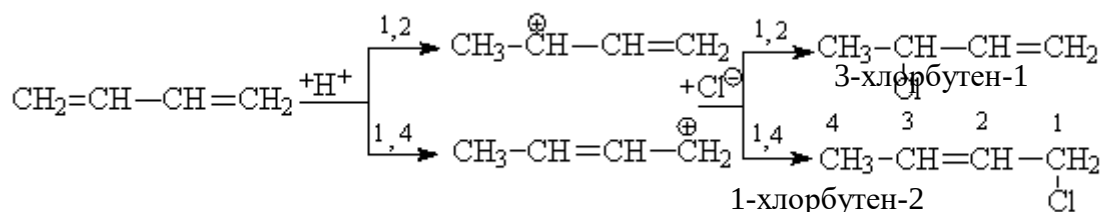
- 1) π -комплексни ҳосил бўлиши
- 2) π -комплексни гомогеноний ионга айланиши ёки σ -комплексга
- 3) Гомогеноний ионга ёки σ -комплексга нуклеофил хужуми.



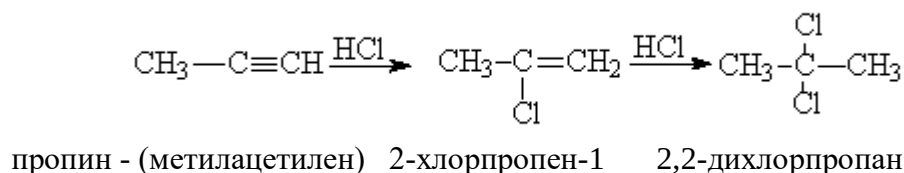
2. Диен углеводородларнинг бирикиши.



Бутадиенга H⁺ бирикиш механизми

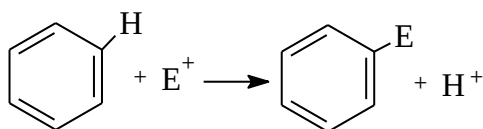


Алкинларга бирикиши.

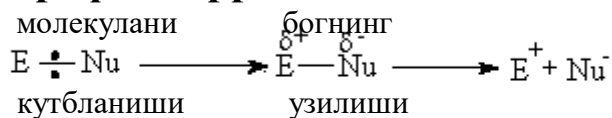


АРОМАТИК ЯДРОЛАРДА ВА ГЕТЕРОХАЛКАЛАРДА ЭЛЕКТРОФИЛ ЎРИН ОЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ (S_E)

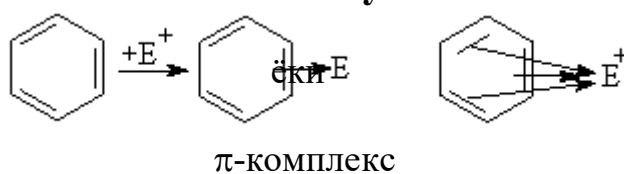
Реакция механизми:



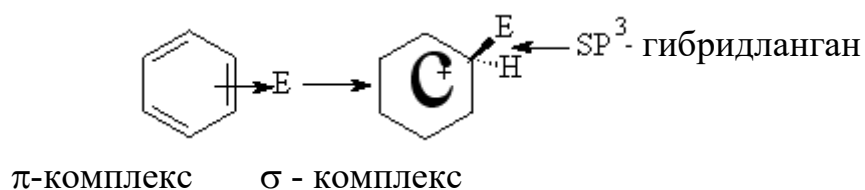
1. Электрофил заррачани ҳосил қилиш:



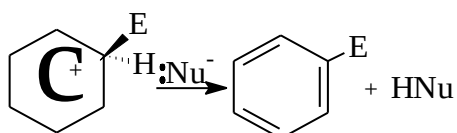
2. π-комплексни хосил булиши.



3. π-комплексни σ-комплексга айланиши:

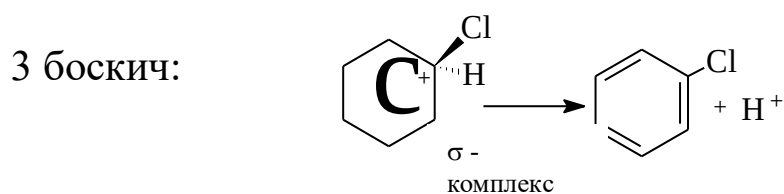
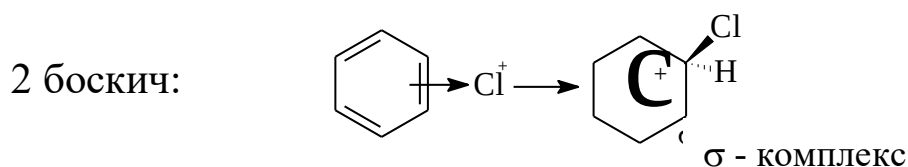
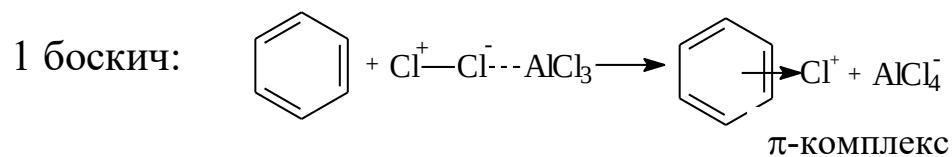
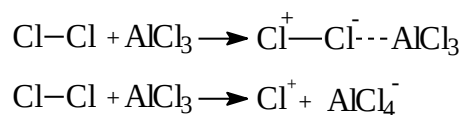


4. σ-комплексдан протонни ажратиш:



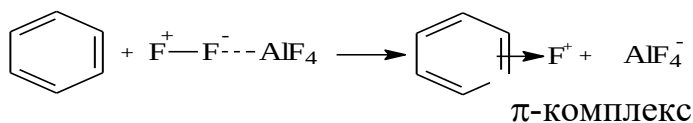
1. Галогенлаш

Биринчи навбатда катализатор ($\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3$) Cl_2 молекуласидаги боғининг бушаштиради ёки узилади:

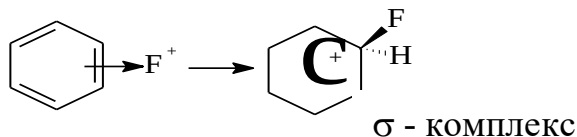


Махсулот ҳосил булади яъни галогенланиш S_E содир булади.

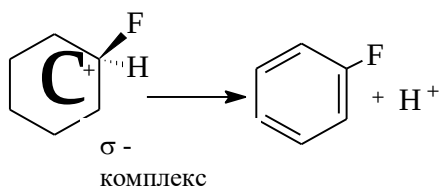
1 боскич:



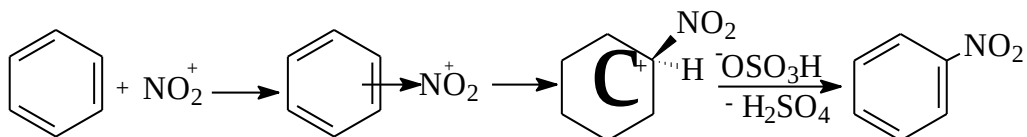
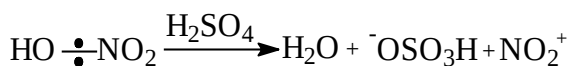
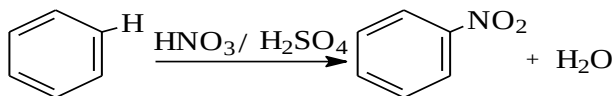
2 боскич:



3 боскич:



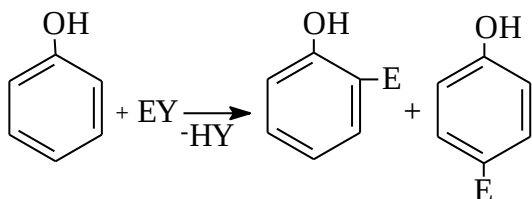
2. Нитроллаш реакцияси



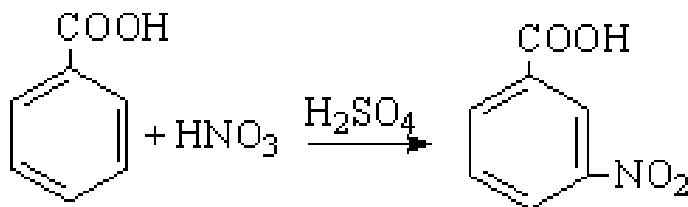
S_E РЕАКЦИЯСИДА ЙУНАЛТИРИШ КОИДАЛАРИ ВА ГЕТЕРОХАЛКАЛАРДА S_E НИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ.

Уринбосарлар иккита гуруҳга булинадилар:

1. I-турдаги уринбосарлар (ориентантлар)-алкиллар (+J), -ON, OR, -NH₂, NR₂, Cl, Br, I, F, SH, CH₃ ва бошқалар. +M эффектни намоён қиладилар ва бензол ядрога нисбатан электронодонор хусусиятига эга. Улар янги гуруҳни орто- ва пара-холатга йуналтиради.

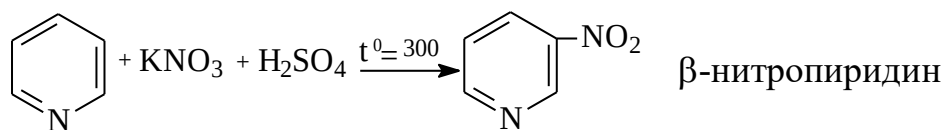
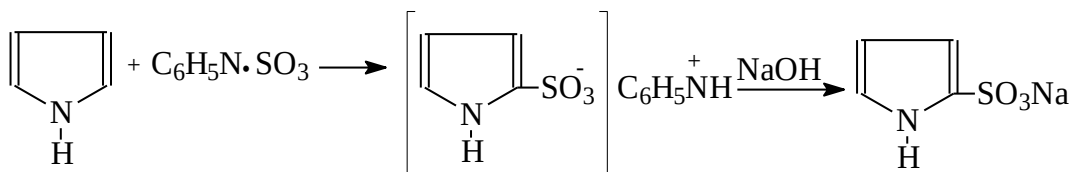
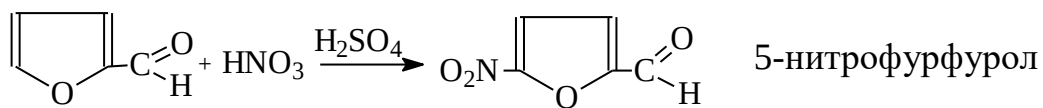
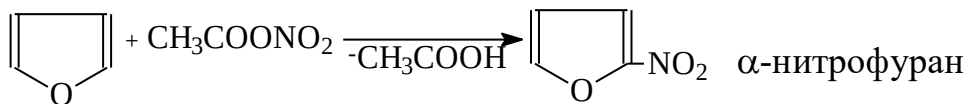
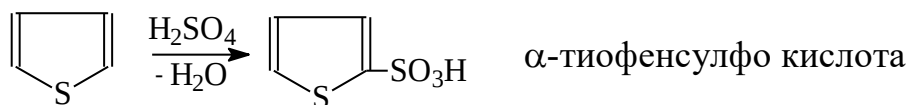


2. II-турдаги уринбосарлар(ориентатлар)- $\text{NH}_3, \text{NR}_3, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$, , COOH , CHO , $\text{C}=\text{O}$; NO ва бошқалар. -I ва -M эффектлар ҳисобига бензол ядросига нисбатан электроноакцептор хусусиятига эга. Улар янги гуруҳни мета-холатга йуналтиради.



m-нитробензой кислота

Беш аъзоли гетерохалкали бирикмаларда S_E реакцияларнинг хусусияти



5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. Органик реакцияларнинг қандай турларини биласиз?
2. Радикал ўрин олиш реакциялар механизмининг босқичлари намадан иборат?
3. Радикал ўрин олиш механизми бўйича реакцияларга мисоллар келтиринг
4. Электрофил бириктиш механизми бўйича борадиган реакцияларга мисоллар келтиринг
5. Нима учун пропеннинг гидратацияси сульфат кислотанинг каталитик иштирокида боради?
6. Циклопропаннинг хлорлаш реакцияси схемасини ёзинг ва кичик халқаларда борадиган реакция механизмини тушинтириб беринг
7. Пиррол ва пиридинни сульфолаш реакцияларини ёзинг. Реакция механизмини тушинтиринг. Биринчи ҳолда қандай махсус реагентдан фойдаланиш керак?
8. Индолни метиллаш реакциясини Фридель-Крафтс бўйича ёзинг. Метил гуруҳи индол молекуласида қайси ҳолатни эгаллайди?
9. 5-НОК (5-нитро-8-гидроксихинолин) бактерицид доривор модда 8-гидроксихинолинни нитролаб олинади. Реакция схемасини ёзинг.
10. Аминогуруҳ қайси турдаги ўринбосарлар қаторига киради? Анилин ва бензолни бромлаш реакциясини солиштириб, қайси бири осон бромланиши ҳақида ҳулоса чиқаринг.

6. ТАВСИЯ ЭТИЛАДИГАН АДАБИЁТЛАР:

I. Асосий:

1. А.Г.Махсумов, А.Ж.Жўраев. Биоорганик кимё. «Ибн Сино», Тошкент, 2007.
2. С.С.Қосимова, С.М.Машарипов, Қ.О.Нажимов. Умумий ва биоорганик кимёдан амалий машғулотлар. «Ибн Сино», Тошкент 2001.
3. И.М.Примухамедов. Органик кимё. «Медицина», Тошкент, 1990.
4. Ш.У.Абдуллаев ва бошқалар. Биоорганик кимёдан лаборатория машғулотлари учун методик қўлланмалар. Тошкент, 1988.

Қушимча:

1. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. «Медицина», М., 1993.
2. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. «Медицина» М., 1985.
2. А.Абдусаметов, С.Искандаров, Р.Шоймарданов. Органик химия. «Ўқитувчи», Тошкент. 1979.
3. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. «Просвещение», М., 1987.
4. А.Райлс ва б. Основы органической химии. «Просвещение», М., 1983.
5. З.Б. Гауптман ва б. Органическая химия. «Просвещение», М., 1983.
6. Дж. Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. «Мир», М., 1978.

7. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии.
Ленинград, 1982.