

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
Z.M.BOBUR NOMIDAGI ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

Qo‘lyozma huquqida

UDK 547.463.3

MAGISTRATURA BO‘LIMI
KIMYO KAFEDRASI

“TASDIQLAYMAN”

Bo‘lim boshlig‘i
N.I.Asqarov

“ ” 2016 yil

“HIMOYAGA QO‘YILDI”

Kafedra mudiri
Yu.T.Isayev

“ ” 2016 yil

AMINOMETILLASH REAKSIYALARINING AMALIY AHAMIYATI

mavzusidagi

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASI

Bajardi:

Halimov Umidjon Maribjon o‘g‘li

Kimyo kafedrasi magistranti

Ilmiy rahbar:

Qirg‘izov Shahobiddin Mirzarayimovich

Kimyo fanlari nomzodi, dotsent

Andijon-2016

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI.....	8
1.1. Organik reaksiyalar va reagentlarning turlari.....	8
1.2. Aminometillash reaksiyasi haqida ma'lumot.....	12
1.3. Mannix reaksiyasining ochilish tarixi.....	15
1.4. Aminometillash reaksiyasi va uning mexanizmi.....	16
1.4.1. Atsetilen qatori uglevodorodlari va ularning aminometillanishi.....	17
1.4.2. Karbonil birikmalar va ularni aminometillash.....	24
1.4.3. Fenol va uning hosilalarini aminometillash.....	27
1.4.4. Kislota va murakkab efirlarni aminometillash.....	33
1.5. Aminometillash reaksiyasi bo'yicha o'zbek va chet el olimlari tomonidan olib borilgan tadqiqotlari.....	42
1.6. Aminometillash reaksiyasi mahsulotlarining amaliy ahamiyati va biologik faolligi.....	55
1.7. Ferrotsen haqida tushuncha.....	57
II BOB. EKSPERIMENTAL QISM.....	63
2.1. Aminometillash reaksiyalari mexanizmini kvant kimyoviy o'rganish.....	63
2.2. Monoatsetilferrotsenning aminometillanishi.....	65
III BOB. OLINGAN NATIJALAR MUHOKAMASI.....	68
3.1. Sintez mahsulotining kvant kimyoviy tahlili.....	68
Taklif va mulohazalar.....	75
Xulosa.....	76
Adabiyotlar ro'yxati.....	77
Ilovalar.....	80

Kirish

O‘zbekiston mustaqillikka erishgandan so‘ng fan va turmush sohasida juda katta yutuqlarga erisha boshladi va astoydil rivojlanish taraqqiyot yo‘liga kirdi. Uzoq yillardan so‘ng buyuk ajdodlarimizning ezgu maqsadlari ro‘yobga chiqdi. Prezidentimiz Islom Abdug‘aniyevich Karimov o‘zining “Yuksak ma’naviyat yengilmas kuch” asarida – “Biz xalqimizning dunyoda hech kimdan kam bo‘lmasligimiz, farzandlarimiz bizdan ko‘ra kuchli, bilimli, dono va albatta baxtli bo‘lib yashashi uchun bor kuch va imkoniyatlarimizni safarbar etayotgan ekanmiz bu borada ma’naviy tarbiya masalasi hech shubhasiz beqiyos ahamiyat kasb etadi. Agar biz bu masalada hushyorlik va sezgirligimizni, qat’iyat va ma’sulyatimizni yo‘qotsak, bu o‘ta muhim ishni o‘z holiga, o‘zi bo‘larlikka tashlab qo‘yadigan bo‘lsak, muqaddas qadryatlarimizga yo‘g‘irilgan va ulardan, tarixiy xotiramizdan ayrilib oxir-oqibatda o‘zimiz intilgan umumbashariy taraqqiyot yo‘lidan chetga chiqib qolishimiz mumkin” – deb takidlaganlar [1].

Hozirgi kunda O‘zbekiston Respublikasida amalga oshirilayotgan islohatlarning ijobiy natijalaridan eng muhimi sifatida davlat tomonidan yosh avlodga ta’lim berish va tarbiyalash borasida qilinayotgan ishlarni alohida ta’kidlash lozim. Mamlakatimiz prezidenti I.A.Karimovning raxnomoligi va va bevosita ishtirokida ishlab chiqilgan “ Kadrlar tayyorlash milliy modeli va dasturi” O‘zbekiston mustaqilligining yutug‘i va samarasi ekanligini aytib o‘tish maqsadga muvofiqdir. Mustaqillik sharoitidagini keng miqiyosli ijtimoiy loyihalarni hal etish imkoni tug‘ildi.

Darhaqiqat, ma’rifiy istiqboli jamiyat o‘z oldiga qanday vazifa va maqsad qo‘ymasin, qanday muammolarni yechish zarurati va extiyoji tug‘ilmasin, gap oxir oqibat baribir yetuk mutaxassis kadrlarga borib taqalishi tabiiy [2].

Yo‘lboshchimiz so‘zlari bilan aytganda “Bizning kelajagimiz, mamlakatimizning kelajagi o‘rnimizga kim kelishga, yoki boshqacharoq aytganda qanday kadrlar tayyorlashimizga bog‘liq... Kadrlar tayyorlash bo‘yicha milliy dasturni amalga oshirish hech bir mubolag‘siz strotegik maqsadlarimiz –

farovon, qudratli, demokratik davlat, erkin fuqorolik jamiyati barpo etishimizning asosi bolmog'i zarur"

Prezidentimiz I.A. Karimov tomonidan maktab sohasida "ta'lim haqida" gi qonun qabul qilindi. 1996-1997 o'quv yilidan boshlab maktablarning birinchi sinflarida o'qish yangi alifboda olib borildi. Yangi imlo, alifboda o'qitish uchun zarur dastur, qo'llanma va darsliklar yaratildi.

Shu davr mobaynida 300 ga yaqin yangi turdagi ta'lim muassasalari ochildi. Oily o'quv yurtlari qoshida litseylar tashkil etildi, 800 ga yaqin o'quvchi chet ellarda ta'lim oldi, ko'pgina o'qituvchilar xorij davlatlarining ilg'or tajribalarini o'rganish maqsadida chet mamlakatlarga borib qaytdilar[3].

Mamlakatimizda sog'lom va barkamol avlodni tarbiyalash yoshlarning o'z ijodiy va intellektual salohiyatini ro'yobga chiqarishi, mamlakatimiz yigit qizlarini XXI asr talablariga to'liq javob beradigan har tomonlama rivojlangan shaxslar etib voyaga yetkazish uchun zarur shart sharoitlar va imkoniyatlari yaratish bo'yicha keng ko'lamli aniq yo'naltirilgan chora tadbirlarni amalga oshirish maqsadida, shuningdek, O'zbekiston Respublikasida 2010-yilning "Barkamol avlod yili" deb e'lon qilingani munosabati bilan O'zbekiston Respublikasi prezidenti I. A. Karimov tomonidan "Barkamol avlod yili" davlat dasturi tasdiqlandi. Dasturda quydaqi asosiy vazifalar belgilab o'tildi:

Davlat ta'lim standartlari, o'quv dasturi va o'quv uslubiy adabiyotlarni takomillashtirish;

Ta'lim jarayoniga yangi ahborot kommunikatsiya va pedagogik texnologiyalarni, elektron darsliklar, multimediya vositalarini keng joriy etish orqali mamlakatimiz maktablarida, kasb-hunar kollejlarida, litsey va oily o'quv yurtlarida o'qitish sifatini tubdan yaxshilash ta'lim muassasalarining o'quv laboratoriya ba'zasini zamonaviy turdagi o'quv va laboratoriya uskunalari, kompyuter mexanikasi bilan mustahkamlash, shuningdek o'qituvchilar va murabbiylar mehnatini moddiy hamda ma'naviy rag'batlantirish bo'yicha samarali tizmni yanada rivojaltirish va boshqalardan iborat.

Shunday ekan biz yosh kadrlar, vatanimiz ravnaqi uchun bor bilim va imkoniyatlarimizni ishga solib, mustaqil O'zbekistonimizda ta'lim tarbiyani rivojlantirish uchun sitqidildan harakat qilamiz.

Magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi.

Molekulasida aminobirikma tutgan organik birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati va amaliy ahamiyati jihatidan organik kimyoda aloxida o'rin egallaydi. Shuni hisobga olgan holda aminometillash reaksiyasi juda ko'p tadqiqotchilar tomonidan keng o'rganilgan. Hammamizga ma'lumki vinilatsetilen formaldegid va ikkilamchi aminlardan hosil bo'lgan aminoatsetilenlar insektisid, antioksidant va polimerizatsiya reaksiyasi uchun stabilizatorlar sifatida qo'llaniladi. Bundan tashqari ko'plab aminometillash reaksiyalaridan xosil bo'lgan moddalar dorivor xususiyatga ega. Shu bois aminometilash reaksiyalarini yanada mukammalroq o'rganish talab etiladi.

Tadqiqotning ob'ekti va predmeti. Aminometillash reaksiyalari to'g'risidagi ma'lumotlar yozilgan adabiyotlar, internet ma'lumotlari, matbuot va ilmiy jurnallarda, konferensiyalarda e'lon qilingan ma'lumotlar, maqolalar mavzuning o'rganish ob'ekti xisoblanadi.

Bu aminometillash reaksiyasining predmeti, xarakatchan vodorod atomi tutuvchi organik birikmalar, aminometillovchi reagentlar, ya'ni formaldegid va asosan ikkilamchi aminlardan iborat.

Tadqiqotning maqsadi va vazifalari. Aminometillash, ya'ni Mannix reaksiyasi to'g'risida yozilgan adabiyotlarni, internet ma'lumotlarini to'plash, ularni tahlil qilish, berilgan ma'lumotlarni bir – biriga solishtirish va shu reaksiyani borish shart sharoitlarini, mexanizmini, reaksiya natijasida xosil bo'ladigan mahsulotlarni kvant kimyoviy tahlil qilish va amaliy ahamiyatini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning yangiligi. Yuqorida aytib o'tilgandek aminometillash ya'ni Mannix reaksiyalari xalq xo'jaligining turli sohalarida foydalaniladigan moddalarni sintez qilishdagi ahamiyati beqiyosdir. Ilmiy ishning yangiligi propin misolida aminometillash reaksiyasining kvant kimyoviy tahlili hamda

monoatsetilferrotsenga aminometillash reaksiyasining tadbiqi. Bundan tashqari sintez mahsulotlari zamonaviy kvant kimyoviy metodlar orqali o'rganilganligi.

Tadqiqotning asosiy masalalari va vazifalari. Mavzuning asosiy masalasi aminometillash reaksiyalarining amaliy ahamiyatini o'rganish. Bundan tashqari monoatsetilferrotsenga aminometillash reaksiyasini tadbiq qilish hamda reagent va hosilalarni geometrik kattaliklarini zamonaviy kvant kimyoviy metodlar yordamida tahlil qilish. Amaliyot uchun zarur bo'lgan biologik faol modda sintez qilish va uni amaliyotga joriy etish.

Tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar taxlili. Aminometillash reaksiyalarining amaliy ahamiyatiga doir 40 dan ortiq adabiyotlar, internet ma'lumotlari, ommaviy ahborot vositalarida chop etilgan maqola va tezislar to'planib, tahlil qilindi hamda ma'lumotlar taqqosandi.

Tadqiqotda qo'llanilgan metodikaning tavsifi. Aminometillash reaksiyalarining amaliy ahamiyatini o'rganishda ananaviy va zamonaviy kvant kimyoviy metodlardan foydalanildi. Reagentlar va mahsulotlarning energetik kattaliklarini hisoblash Gaussian98W dasturida DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisida olib borildi.

Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati. Aminometillash reaksiyalarini, reaksiyalarning mexanizmlarini, shart – sharoitlarini o'rganish, organik kimyodan olingan bilimlarni mustahkamlash, rivojlantirish, ma'lum tizmga solish, harakatchan vodorod atomi tutuvchi organik birikmalarni qidirib topish va ularda aminometillash reaksiyasining borishini nazariy jihatdan o'rganishdagi ahamiyati katta.

Mannix reaksiyasi asosida olingan moddalarning ko'pchiligi xalq xo'jaligida turli maqsadlarda foydalaniladi. Chunki ko'pchilik atsetilen bog'i tutgan aminlar og'riq qoldirish, antidetanator, yuqori gerbidsitlik, korroziyaga chidamlilik va boshqa ko'plab xususiyatlarga ega. Bundan tashqari tirik organizmlardagi ko'plab biologik faol moddalar ham tarkibida atsetilen bog'i bo'lgan aminlar tutishi aniqlangan.

Yuqoridagilarni hisobga olgan holda ilmiy ishning amaliy ahamiyati quyidagilardan iborat :

- a) iqtisodiy samaradorlik;
- b) ekologik xavfsizlik;

Ish tuzilmasining tavsifi. Ushbu magistrlik ilmiy ishi kirish, adabiyotlar tahlili, asosiy qism, olingan natijalarning kvant kimyoviy tahlili, mavzu yuzasidan takliflar, xulosalar, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilova kabi bo'limlardan tarkib topgan bo'lib, 80 bet, 9 ta jadval, 3 ta sxema, 2 ta rasmlardan iborat.

Kirish qismida: magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi, tadqiqotning ob'ekti va predmeti , tadqiqotning maqsadi va vazifalari, tadqiqotning yangiligi, tadqiqotning asosiy masalalari va vazifalari, tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar taxlili, tadqiqotda qo'llanilgan metodikaning tavsifi, tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati keltirilgan. Adabiyotlar tahlili bobi 7 ta bo'lim va 11 bandni o'z ichiga olgan. Eksperimental qismda 2 ta bo'limda tajribalar o'tkazish metodikalari yoritilgan. Olingan natijalar muhokamasi bobida o'tkazilgan tajribalarning natijalari zamonaviy kvant kimyoviy tahlili keltirilgan. Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatida 47 ta adabiyot keltirilgan.

I BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Organik reaksiyalar va reagentlarning turlari

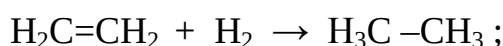
Barcha organik reaksiyalar reaksiyaning qanday amalga oshish yoʻnalishi va reaksiya natijasida hosil boʻladigan mahsulotlar asosida oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari, birikish reaksiyalari, parchalanish reaksiyalari, oʻrin olish reaksiyalari, qayta gruppalanish yoki izomerlanish reaksiyalari, siklobirikish reaksiyalari va boshqa reaksiyalarga boʻlinadilar.

Organik reaksiyalar kimyoviy oʻzgarish yoʻnalishi va mexanizmi boʻyicha sinflanadi.

1. Reaksiya yoʻnalishi va oxirgi natijasiga koʻra quyidagicha sinflanadi:

A) bitta elektronni koʻchishi bilan boradigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari: $D: + A \rightarrow D.^+ + A.^-$

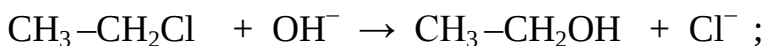
B) birikish reaksiyalari (ingilizcha addition A)



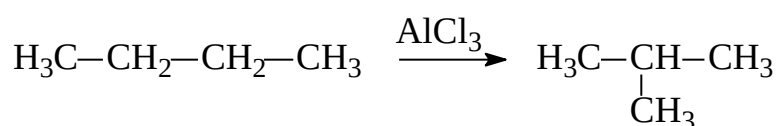
D) parchalanish reaksiyalari (ingilizcha elimination E):



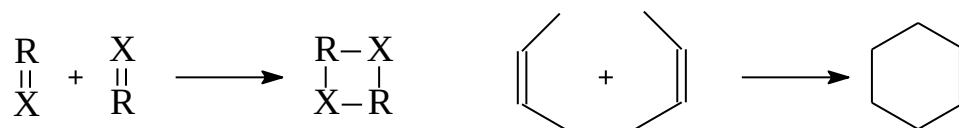
E) oʻrin olish reaksiyalari (ingilizcha substitution S):



F) qayta gruppalanish va izomerlanish reaksiyalari:



G) siklobirikish reaksiyalari:

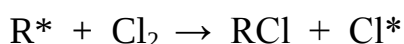
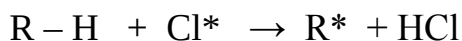


Siklobirikish reaksiyasi deb – ikkita va undan ortiq toʻyinmagan molekuladan bitta siklik birikma hosil boʻlishi bilan boradigan reaksiyaga aytiladi. Bunday reaksiyalarda karrali bogʻlarning umumiy soni kamayadi. Reaksiya peritsiklik yoki koʻp bosqichli boʻlishi mumkin.

Organik reaksiyalarda, asosan o‘rin olish reaksiyalarida ishtirok etuvchi moddalar substratlar va reagentlarga bo‘linadi. Lekin bu sinflash shartli. Masalan, galogenalkanlar gidrolizlanish reaksiyalarida substrat, aromatik uglevodorolarni alkillash reaksiyalarida reagent hisoblanadi.

2. Reagentlarning tabiati va kovalent bog‘ning uzilish turiga qarab reaksiyalar gomolitik, geterolitik va perisiklik reaksiyalarga bo‘linadilar.

A) Gomolitik (radikal) reaksiyalar – kovalent bog‘lar uzilishi natijasida radikallar, ya’ni toq elektronli zarrachalar hosil bo‘ladigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda yangi kovalent bog‘ ham reagentni, ham substratni radikali hisobiga hosil bo‘ladi. Masalan, alkanlarning xlorlanish reaksiyasi xlor molekulasining atomlarga (radikallarga) parchalanishi bilan boshlanadi.



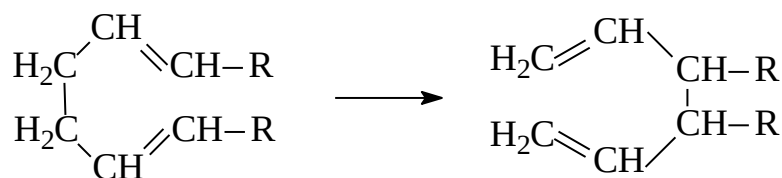
Gomolitik reaksiyalar gaz fazasida yoki qutbsiz erituvchi muhitida, yuqori temperatura yoki yuqori energiyali yorug‘lik ta’sirida boradi.

B) Geterolitik (ionli) reaksiyalar – kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida ion juftlari hosil bo‘lishi bilan boradi. Geterolitik reaksiyalar asosan qutbli erituvchilarda, mo‘tadil temperaturalarda va ayrim holatlarda katalizator ishtirokida boradi.

D) peritsiklik reaksiyalar – bog‘larning uzilishi va hosil bo‘lishi bir vaqtning o‘zida tutash siklik oraliq holat orqali boradigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalar ayrim siklobirikish reaksiyalari va qayta gruppalanish reaksiyalari, jumladan elektrosiklik reaksiyalar va sigmatrop qayta gruppalanish reaksiyalari kiradi.

Elektrosiklik reaksiyalarda chiziqli tutash π – elektronli sistemaning chetki qismlaridan σ – bog‘ hosil bo‘ladi. Shuningdek, ushbu reaksiyaga teskari jarayon ham elektrosiklik reaksiyalarga kiradi.

Sigmatrop qayta gruppalanish reaksiyasida yangi σ – bog‘ hosil bo‘ladi va avval mavjud bo‘lgan σ – bog‘ uziladi. Masalan,

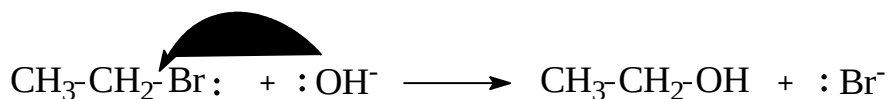


Geterolitik reaksiyalarda ionlar va qutblangan molekulalar ishtirok etadi. Qarama – qarshi ion va erituvchi molekulalari bilan o‘zaro ta’sirlashuviga bog‘liq ravishda ionlar har xil bo‘lishi mumkin.

Kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida kontakt (zich) ion jufti hosil bo‘ladi: $X + Y \leftrightarrow X^+ + Y^-$

Geterolitik reaksiyalar reagentning tabiatiga ko‘ra *nukleofil* va *elektrofil* reaksiyalarga bo‘linadi.

Nukleofil reaksiyalarda yangi bog‘ reagent (nukleofil) ning elektron jufti hisobiga hosil bo‘ladi.



Nukleofil reagentlar o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil o‘rin olish reaksiyalari geterolitik reaksiyalar bo‘lib, reaksiyaga kirishuvchi guruh *nukleofil reagent* sifatida ishtirok etadi. Bog‘lovchi elektron jufti bilan birga chiqib ketuvchi guruh *nukleofug* deyiladi. Yuqoridagi reaksiyada gidroksil – ion nukleofil, bromid – ion esa nukleofug hisoblanadi.

Nukleofil zarracha deb manfiy zaryadli ionlar (anionlar) taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo‘lgan neytral zarrachalarga aytiladi. Misol uchun NH_3 , RNH_2 , RR^1NH , $\text{RR}^1\text{R}^2\text{N}$, H_2O , ROH , ROR , H_2S , RSH , RSR kabi birikmalar neytral nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

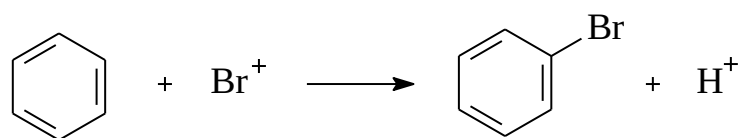
Nukleofil reagentlar nukleofil atomning turiga qarab quyidagicha sinflanishi mumkin:

H – nukleofillar, C – nukleofillar, N – nukleofillar, O – nukleofillar, S – nukleofillar, P – nukleofillar.

Kislota – asos nazariyasiga muvofiq barcha asoslar nukleofil reagentlar bo‘lishi kerak. Aksariyat holatlarda bu to‘g‘ri keladi. Lekin birikmalarning asos

xossalari uning protonga moyilligini bildiradi, nukleofillik esa kengroq tushuncha bo'lib, reagentning reaksiya qobiliyatini ko'rsatadi. Masalan, sp^3 – gibridlangan uglerod atomida boradigan nukleofil reagent musbat qutblangan uglerod atomiga moyilligini namoyon qiladi. Shunday qilib, kuchsiz asos ham kuchli nukleofil xossasiga ega bo'lishi mumkin. Bu ko'p jihatdan nukleofil reagentning va reaksiyaga kirishuvchi birikma – substratning elektron sistemasini qutblanuvchanligiga bog'liq.

Elektrofil reaksiyalarda reagent elektrofil zarracha hisoblanadi, yangi kimyoviy bog' substratning elektronlari hisobiga hosil bo'ladi.



Elektrofil reagentlar deb kationlar va tarkibida to'lmagan orbitallarga va elektronoakseptor xossalarga ega bo'lgan molekulalarga aytiladi. H^+ (H - elektrofillar), galogenlar, Luis kislotalari, karbokationlar (C – elektrofillar), nitrozoniya va nitroniya kationlari, diazoniya tuzlari (N – elektrofillar), peroksidlar (O – elektrofillar) kabi zarrachalar va birikmalar elektrofil elektrofil reagentlarga misol bo'ladi.

Amalda elektronoakseptor zarracha (masalan, galogenlar, borftorid kabi) bilan bog'langan har qanday atom elektrofil bo'lishi mumkin.

Umuman olganda, elektrofillik reagentning substratga nisbatan nisbiy reaksiya qobiliyatini ko'rsatadi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyasi ham geterolitik reaksiya bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi huruh elektrofil sifatida qatnashadi. Bog'lovchi elektron jufti bilan birga chiqib ketmaydigan guruh *elektrofug* deyiladi. Yuqoridagi reaksiyada bromid – kation elektrofil, vodorod ioni esa elektrofug hisoblanadi.

Qutblangan molekulalarda va kimyoviy bog'larda ham nukleofil, ham elektrofil reaksiya markaz bo'lishi mumkin. Masalan, karbonil birikmalarda uglerod atomi elektrofil reaksiya markaz, kislorod atomi nukleofil markaz hisoblanadi.

Geterolitik reaksiyaning ketishi uchun ham nukleofil, ham elektrofil reagent zarur. Bu noorganik kimyodagi oksidlanish – qaytarilish reaksiyalariga o'xshab ketadi. Masalan, karbonil guruhga nukleofil reagentning birikishi nukleofil birikish reaksiyasi hisoblanadi, shu bilan birgalikda nukleofil reagentga nisbatan elektrofilhujum reaksiyasi ham hisoblanadi [4].

1.2. Aminometillash reaksiyasi haqida ma'lumot

XIX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik sintez, tabiiy va biologik faol moddalarning tuzulishini aniqlash jadal rivojlana boshlandi. Misol birinchi marta alizarin, indigo kabi bir qator tabiiy bo'yoq moddalar alkaloidlar, dastlabki sintetik dorivor moddalar sintez qilindi, oqsillar va peptidlarning kimyoviy tabiati aniqlandi.

Zamonaviy sintetik va nazariy organik kimyoni fizik metodlarsiz tasavvur qilish qiyin. Fizik metodlar organik birikmalarning tuzilishini va reaksiya mexanizmini aniqlashni sezilarli darajada osonlashtiradi. Zamonaviy organik kimyo o'ziga xos sintez usullari, moddalarni samarali ajratish va tozalash metodlariga ega. Zamonaviy elektron nazariyasi va kvant kimyo tushunchalari organik kimyoning nazariy asosini tashkil qiladi.

Aminometillash reaksiyasi K.Mannix nomi bilan bog'liq, chunki aminometillash reaksiyalari haqidagi dastlabki fikrlar K.Mannix tomonidan e'tirof etilgan.

Karl Ul'rix Frans Mannix 1877 – yilning 8 – mart kuni Germaniyaning Breslau shahrida tavvallud topgan. Oilasi ham o'ziga to'q oilalardan bo'lib, yoshlik chog'idanoq ilimga chanqoq bola bo'lgan. Kuchli zehn va metn iroda bilan olim tengdoshlari orasida yaqqol ajirilib turgan. K. Mannix Berslau shahridagi maktabda tehsil olgan. Maktabda ham a'lo baholarga



1-rasm
K.Mannix (1877- 1977)
o'qib o'qituvchilar va

o'quvchilarning hurmatini qozongan. Maktabda fizika, matematika va kimyo fanlarini juda sevib o'qigan. Yaxshi o'qish bilan birga uning alohida hislati sifatida shuni aytish mumkinki, u ochiq ko'ngil va mehribon insonligi e'tiborga molik. Undan yordam so'ragan do'stlariga qo'lidan kelgancha yordam ko'rsatib, ularni mehrini qozonishga harakat qilgan.

Bundan tashqari u musiqa va sport bilan ham shug'ullangan. Mashxur qo'shiqchilar musiqasini hirgoya qilib, bazi musiqlarni cholg'u asboblari ham bemalol ayta olgan.

Buyuk nemis kimyogari K. Mannix maktabni a'lo baholarga tamomlaganidan so'ng, 1899 - yilgacha Marburg, 1899 – 1902 yillarda Berlin va 1902 – 1903 yillarda Bazel institutlarida tahsil olgan. Yosh izlanuvchan olim harkatlari zoya ketmagan, uning talabalik vaqtlarida qilgan ilmiy ishlari va yangiliklari 1903 – yilda o'z natijasini ko'rsatib, doktorlik darjasini olishga muvaffaq bo'lgan. Institutlarni tamomlaganidan so'ng 1911 – yildan Gettingen va 1919 – yildan Frankfurt institutlarida talabalarga kimyo fanidan dars bergan.

Ilmiy salohiyatining 30 yili mobaynida o'zining nomi bilan bog'liq reaksiyani o'rgandi va amaliyotga qo'llash imkoniyatlarini qidirdi. Metilaminning formaldegid va atseton bilan ta'sirida piperidin hosilalari hosil bo'lishini aniqladi va undan metilarekolin olishga muvaffaq bo'ldi. Bundan tashqari ko'p sonli aminoketon va aminospirtlarni sintez qildi. Aminospirtlarni p – aminobenzoy kislota efirlarini olishda ishlatdi. Bu moddalarni anesteziya vositasi sifatida ishlatdi.

1927 – yildan Berlindagi formasevtka institutida direktor sifatida ishlagan va shu bilan birga institutda professor lavozimida ham talabalarga kimyoviy bilimlarni berib brogan. U asosan formakalogiyada ishlatiladigan organik moddalar sintezi bilan shug'ullandi. Naperstyanka va strofanta o'simligidan kristall holdagi yurak glikozidlarini ajratib oldi [5].

Buyuk nemis kimyogari K. Mannix 1977 – yilning 5 – mart kuni Karlsruhe shahrida vafot etgan.

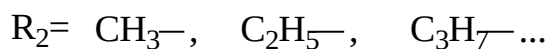
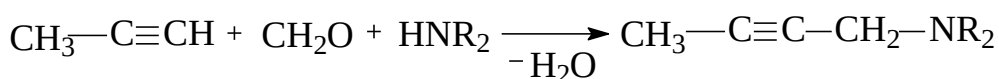
Aminometillash reaksiyasi ya'ni Mannix reaksiyasi ko'pchilikka ma'lum va mashhur reaksiyalardan biri hisoblanadi. Chunki aminometillash reaksiyasi orqali sintez qilingan bir qator moddalar – xalq xo'jaligining turli sohalarida ishlatiladigan muhim organik moddalar toifasiga kiradi. Ayrim biologik faol moddalar esa sanoat miqiyosida keng ko'lamda ishlatiladi. Ushbu reaksiya orqali juda ko'plab amaliy ahamiyatga ega bo'lgan organik moddalar hali hanuz sintez qilinmoqda. Bundan ko'rinib turibdiki, aminometillash ya'ni Mannix reaksiyasi organik moddalar sintezida alohida o'rin kasb etadi.

Mannix reaksiyasi organik birikmalarning turli sinflariga bir vaqtning o'zida ham metilen gruppasi, ham aminogruppa kiritishining oson usulidir [6]. Yuqorida aytilganidek bu reaksiyada uchta komponent va erituvchi (organik modda) :

- Harakatchan vodorod atomi tutuvchi organik birikma;
- Formaldegid;
- Asosan ikkilamchi aminlar (ammiak yoki birlamchi amin):

Organik erituvchi (masalan, dioksan) reagent sifatida qatnashadi.

Masalan, harakatchan vodorod atomi tutgan organik modda propin misolida aminometillash reaksiyasini ko'radigan bo'lsak, bu xolatda reaksiya quyidagicha kuzatiladi:



Yuqorida keltirilgan reaksiya K. Mannix hayotining asosiy ilmiy salohiyat mahsuli. K. Mannix ilmiy faoliyatini deyarli yarmini ushbu reaksiyaning borish shart – sharoitlarini o'rganish bilan shug'ullangan. Lekin reaksiyaning mexanizmi to'la aniqlanmagan.

Aminometillash reaksiyasida organik modda tarkibidagi harakatchan vodorod atomi aminometilen guruhga almashinishi bilan sodir bo'ladi. Reaksiya kislotali muhitda sodir bo'ladi. Dastlab ikkilamchi amin bilan formaldegid ta'sirlashib aminometilol hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aminometilol o'zidan

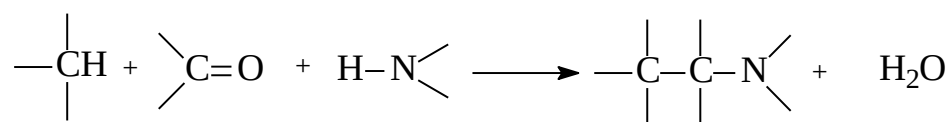
gidroksid ioni ajiratib aminometilen ionini xosil qiladi. Reaksiyaning so'ngi bosqichida aminometilen ioni harakatchan vodorod atomi tutgan organik modda bilan ta'sirlashishi tufayli aminometillash reaksiyasi sodir bo'ladi. Natijada organik modda tarkibiga bir vaqtning o'zida bir necha bosqichlardan so'ng metilen hamda aminoguruh saqlagan organik modda hosil bo'ladi.

1.3. Mannix reaksiyasining ochilish tarixi

Hozirgi paytda har qanday davlatning iqtisodiy imkoniyatlari va kuch – qudrati kimyo sanoatining, jumladan, sanoat organik sintez va neftkimyo sintezi rivojlanish darajasi bilan baholanadi. Chunki mazkuz sohalar neftni, tabiiy gazni, toshko'mirni qayta ishlash, sintetik kauchuk, polimer materiallar, bo'yoq moddalar, dori moddalari, qishloq xo'jaligida ishlatiladigan organik moddalar ishlab chiqarishini o'z ichiga oladi. Bu ishlab chiqarishlar zahirida aminometillash reaksiyalarining o'rni ham alohida ahamiyat kasb etadi desak mubolag'a bo'lmaydi. Jumladan, aminometillash reaksiyalarining mahsulotlari sanoat miqiyosida ishlab chiqariladigan ko'plab mahsulotlar uchun dastlabki homshyo vositalari bo'lib xizmat qiladi.

Atsetilen qatori uglevodorodlarni, uning xosilalarini aminli birikmalarni sintez qilish xossalari o'rganish tadqiqotchilarni doimo diqqat e'tiborini tortib kelgan. Bunday birikmalarni sintez qilishni qulay usulini buyuk nemis kimyogar olimi Karl Mannix tomonidan amalga oshirilgan bo'lib, hozirgi kunga qadar o'z ahamiyatini yo'qotganicha yo'q. Aminometillash reaksiyasi kashf qilingandan qariyb 100 yil o'tgan bo'lsada organik birikmalarning turli sinflariga bir vaqtning o'zida ham metilen, ham amino gruppasini kiritishning oson usullardan biri bo'lib qolmoqda. Bu reaksiyani nemis kimyogar olimi Karl Mannix 1912 – yilda kashf etgan va reaksiyaning borish qonuniyatlarini tushuntirib, bir qator sintezlar hamda sintez mahsulotlarining analizlari bilan isbotlagan. Shuning uchun aminometillash reaksiyasi uni kashf qilgan olim sharafiga *Mannix reaksiyasi* deb nomlangan. β – aminokarbonil birikmalar esa *Mannix asoslari* deyiladi[6].

Reaksiyani umumiy ko‘rinishini quydagicha ifodalash mumkin.



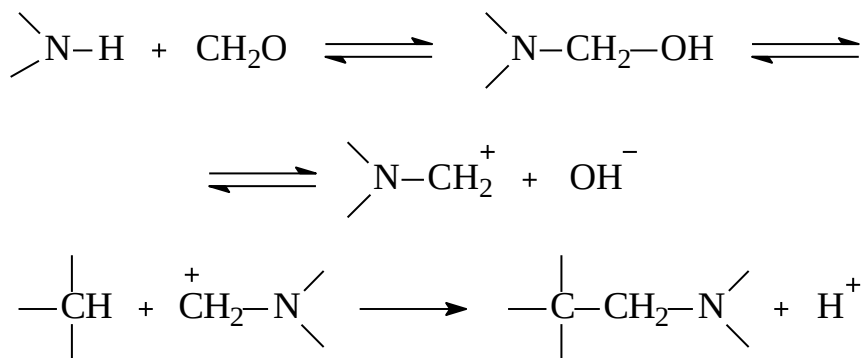
Karl Mannix bu reaksiyaning umumiy harakterini 30 yil davomida o‘rgangan. Mazkur reaksiya ochilgandan so‘ng organik kimyoning yangi davri boshlandi. Chunki bu sintez usuli turli organik birikmalar sinflariga tadbiq etildi. Natijada ko‘plab yangidan yangi moddalar sintez qilina boshlandi. Sintez mahsulotlari sanoat miqiyosida hamda xalq xo‘jaligida alohida ahamiyat kasb etadi.

K. Mannix aminometillash reaksiyasini o‘rganib, bu sintez usulini juda ko‘p moddalar orqali sinab ko‘rgan. Mazkur reaksiyaning mexanizmi xali to‘la aniqlanmagan bo‘lsada, turli organik moddalarni aminometillashda K. Mannix usuli yagonaligicha qolmoqda.

1.4. Aminometillash reaksiyasi va uning mexanizmi

Mannix reaksiyasining mexanizmi aminli va karbonilli komponentlardan hosil bo‘luvchi yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo‘lgan oraliq zarrachalar- ilein kationini hosil bo‘lishiga asoslangan.

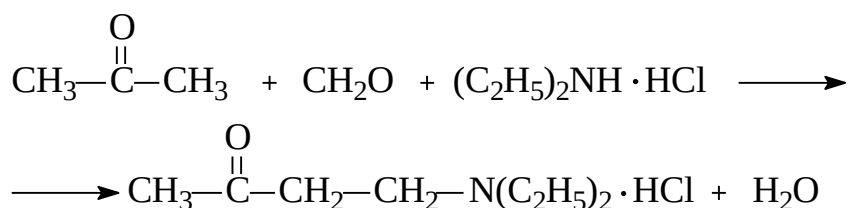
Ilmiy ishning oldingi qismlarida aytilganidek aminometillash reaksiyasining mexanizmi to‘la aniqlanmagan. Lekin ko‘plab adabiyotlarda bir qator olimlar tomonidan aminometillash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha ekanligi haqiqatga yaqin deb hisoblangan[5]:



1–sxema. Aminometillash reaksiyasining mexanizmi

Aminometillash reaksiyasida yuqorida aytilganidek harakatchan vodorod atomi tutgan organik modda, ikkilamchi amin va formaldegid qatnashadi. Reaksiyaning mexanizmidan ko‘rinib turibdiki dastlab ikkilamchi amin bilan formaldegid ta’sirlashib aminometilol hosil bo‘ladi. Hosil bo‘lgan aminometilol o‘zidan gidroksid ioni ajiratib aminometilen ionini xosil qiladi. Reaksiyaning so‘ngi bosqichida aminometilen ioni harakatchan vodorod atomi tutgan organik modda bilan ta’sirlashishi tufayli aminometillash reaksiyasi sodir bo‘ladi.

Mannix reaksiyasi bir qator olimlar tomonidan organik moddalarning turli sinflariga ham tadbiq qilingan. Masalan, aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, karbon kislotalar va boshqalar. Ikkilamchi amin o‘rniga ikkilamchi aminlar tuzlaridan foydalanilganda ham ijobiy natijalar olingan. Masalan:

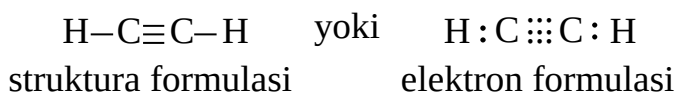


Reaksiyadan ko‘rinib turibdiki atseton tarkibidagi metil radikalining vodorodi harakatchan bo‘lib, u formaldegiddagi metilen guruh bilan almashinadi. Bundan avval esa formaldegid gidroksimetilen holatiga o‘tadi, so‘ng dimetilaminxloridga ta’sir etadi.

1.4.1. Atsetilen qatori uglevodorodlar va ularni aminometillanishi

Atsetilen qatori uglevodorodlari uchun uch bog‘ xos bo‘lib, ular $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumiy formulaga ega.

To‘yingan uglevodorodlarga nisbatan to‘rtta vodorodga kam, olefinlarga nisbatan ikkita vodorodga kam. Diyen uglevodorodlari bilan bir xil ya'ni izomerlar hisoblanadi. Alkinlar gomologik qatorining birinchi va asosiy vakili - atsetilendir. Uning molekulasini tuzilishi quyidagicha.

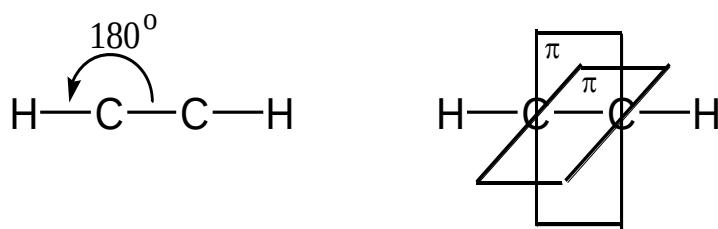


Uch bog‘ning tabiati uch bog‘ tutgan har bir uglerod atomi ikkitadan σ - va ikkitadan π - bog‘iga ega ya'ni H – C va C – C bog‘lari va C=C π - bog‘lari.

Shuning uchun atsetilen molekulasida jami bo‘lib uchta σ -bog‘ va ikkita π -bog‘ mavjud.

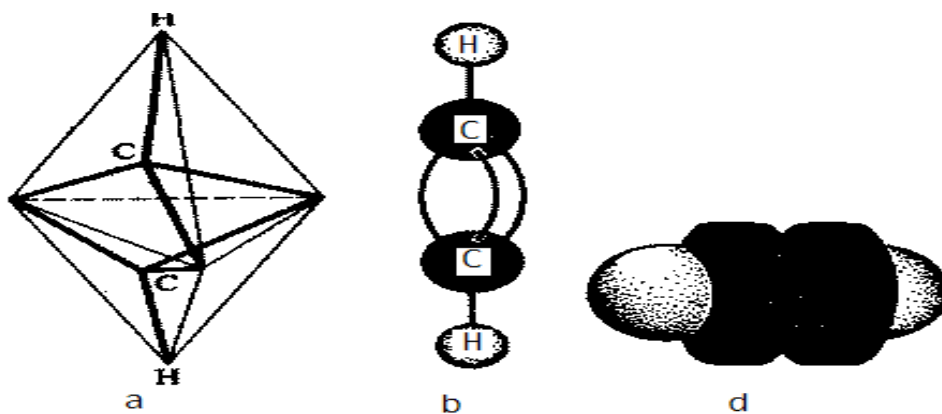
σ -bog‘larning tabiati sp-gibridlanishga ega, π -bog‘lari esa erkin p-elektronlar hisobiga hosil bo‘ladi.

Atsetilen molekulasi fazoda chiziqli tuzilishga ega, valent burchagi 180° p-elektronlar buluti molekula chizig‘i perpendikulyar ravishda joylashgan.



Uglerod uchinchi valent holatida uch bog‘ning uzunligi 0,120 nm, uning hosil bo‘lish energiyasi 838,3 kJ/mol.

Atsetilenni fazoviy tuzilish modeli quyidagicha bo‘ladi:



2– rasm. Atsetilenni fazoviy tuzilish

Atsetilen molekulasidagi uch bog‘ tutgan uglerod atomidagi vodorodlar kislotalik xarakteriga ega. Elektronlarini uch bog‘ga berib oson proton ko‘rinishida uziladi, shuning uchun ham kislotalik xarakteriga ega. Atsetilenli aminlar kimyoviy tuzilishi va amaliy ahamiyati jihatidan nihoyatda qiziqarli

organik birikmalar sinfini tashkil qiladi. Reaksiya qobiliyati va fiziologik faolligi tufayli tadqiqotchilar tomonidan keng o'rganish ob'ekti bo'lib kelmoqda.

Molekulasida ikkitadan to'rttagacha uglerod atomlariga ega bo'lgan alkinlar-gazlar, C_5H_8 boshlab suyuqliklar, $C_{16}H_{30}$ dan yuqorilari esa qattiq moddalardir.

1-jadval

Atsetilen qatori uglevodorodlarning fizik xossalari

Nomlanishi	Formula	t_{suyuq} °C	t_{qay} °C	d_4^{20}
Atsetilen (etin)	$HC\equiv CH$	- 81,8	-84,0	0,6181*
Metilatsetilen (propin)	$HC\equiv C-CH_3$	-101,5	-23,2	0,7062**
Etilatsetilen (butin-1)	$HC\equiv C-C_2H_5$	-125,7	+8,1	0,6784
<i>sim</i> -Dimetilatsetilen (butin-2)	$H_3C-C\equiv C-CH_3$	-32,3	+27,0	0,6510
Propilatsetilen (pentin-1)	$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$	-90,0	+40,2	0,6900
Metilatsetilen (pentin-2)	$H_3C-C\equiv C-C_2H_5$	-101,0	+56,1	0,7107
Butilatsetilen (geksin-1)	$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$	-131,9	+71,3	0,7155

Bularning barchasi suvda yomon eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Uch bog' IQ-spektrda $2300-2100\text{ cm}^{-1}$ da chiqadi. UB-spektrlarida 170-190 nm da yutilish maksimumlariga ega [7].

Alkinlar birikish, almashinish, oksidlanish, polimerlanish va kondensasiyalanish (karbonilli birikmlar bilan) reaksiyalariga kirishadi.

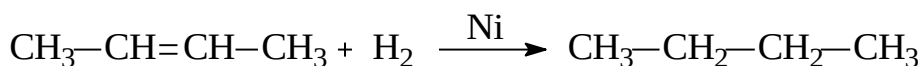
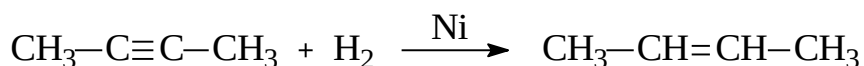
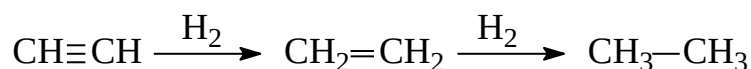
I.Birikish reaksiyalari.

Bu reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi: reagentni bitta molekulasini biriktirganda uchlamchi bog' ikkilamchi bog'ga o'tadi, Yana biriktirilgandan so'ng birlamchi bog'ga o'tadi. Alkinlar molekulasida uglerod atomlari alkenlarga ko'ra bir-biriga yaqin joylashgan va yuqori elektrmanfiylikka ega.

Uglerod atomini elektrmanfiyligi uning valent holatiga bog‘liq. Shuning uchun π - elektronlar uglerod yadrosiga yaqin turganda faolligi pasayadi. Shu bilan birga alkinlar nukleofil birikish reaksiyalariga ham kirishadi [7].

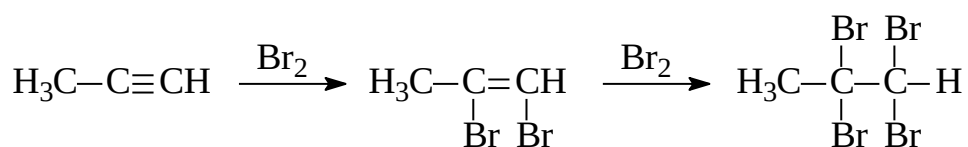
1. Hidrogenlash.

Alkinlarni qaytarilganda oldin alkenlar, so‘ng alkanlar hosil bo‘ladi.

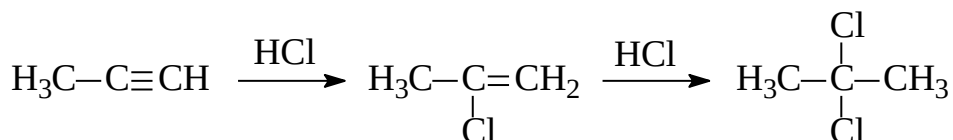


2. Galogenlash.

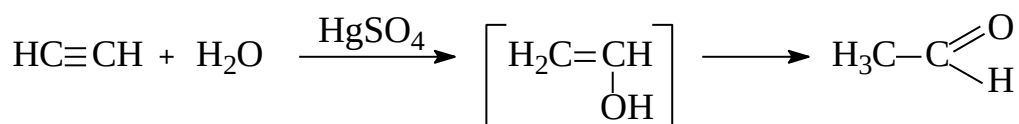
Bu reaksiya etilenlarga nisbatan sekinroq o‘tadi. Reaksiya bosqichma-bosqich boradi.



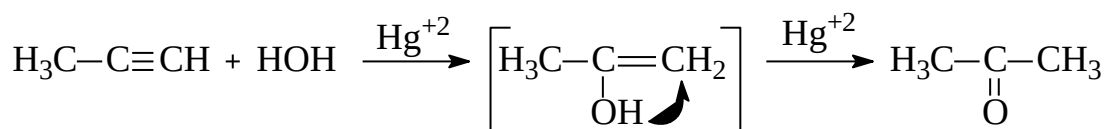
3. Galoid vodorodning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi.

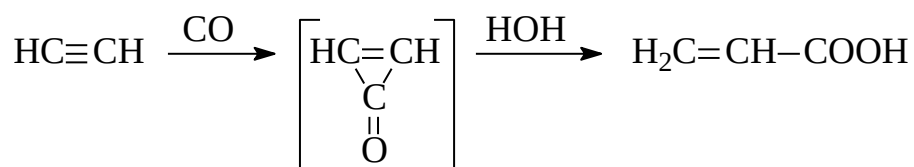


4. Gidratlanish reaksiyasi (Kucherov). Alkinlarga suvning, kislotalarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga binoan amalga oshadi.

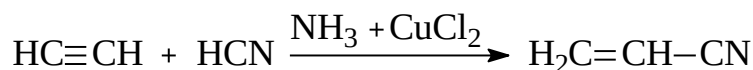
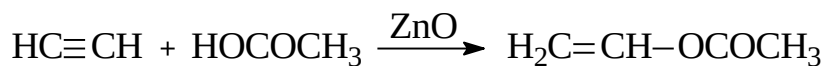


Atsetilen gomologlaridan ketonlar hosil bo‘ladi.

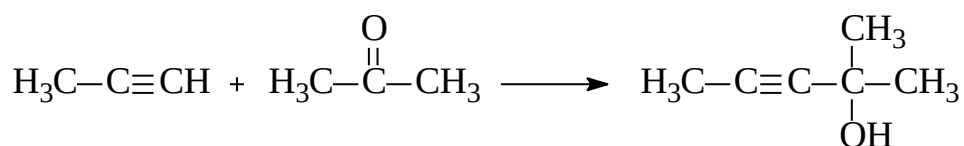
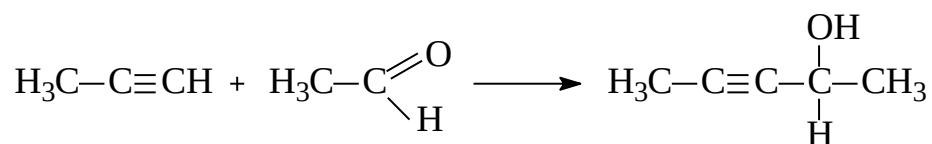
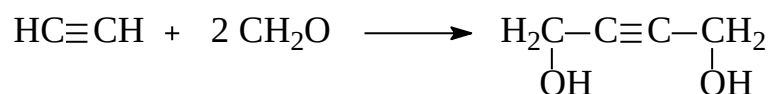




5. Murakkab efirming hosil bo'lishi.

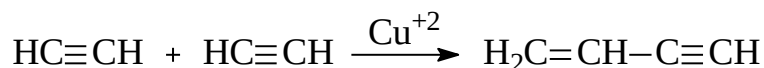


II. Kondensasiya reaksiyalari.

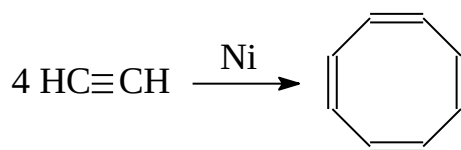
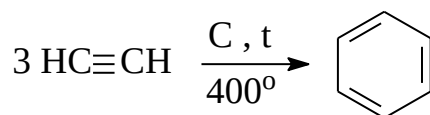


III. Siklizasiya reaksiyasi.

1. (chiziqli polimerlanish yoki dimer yoki trimerlanish)

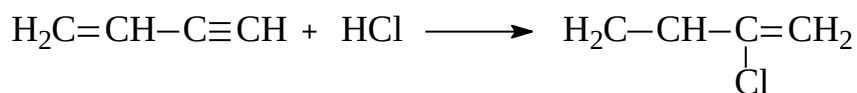


Siklik polimerlanish (Zelinskiy reaksiyasi).



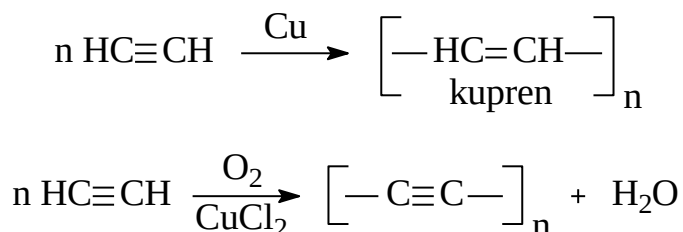
siklooktatetraen

2. Vinilatsetilenga biriktirilganda, xlorbutadiyen (xlorpren) ni hosil qiladi.



Xlorpren sintetik kauchuk olishda asosiy xomashyo hisoblanadi.

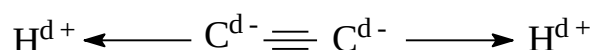
3. Atsetilen 250° C da mis katalizatori ustidan o'tkazilsa, polimer modda – kupren hosil bo'ladi.



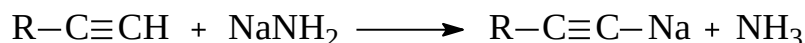
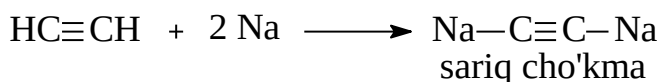
Kupren hech qanday erituvchida erimaydigan sarg'ish rangli yengil kukundir.

IV. Almashinish reaksiyalari.

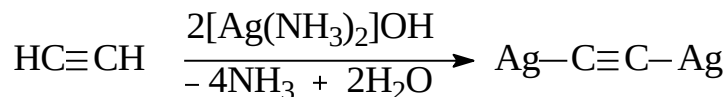
Atsetilendagi vodorod atomlari metall atomlariga almashinadi. Natijada atsetilenning metalli hosilalari hosil bo'ladi va ularni atsetilenidlar deyiladi.



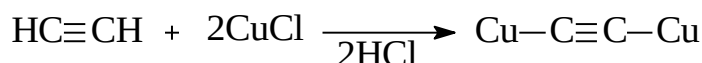
Atsetilen metallar bilan o'rin almashinib, atsetilenidlar hosil qiladi. Ular tuz holdagi moddalar bo'lib, rangli va portlovchi moddalardir.



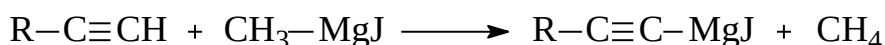
Ammiak eritmasidagi atsetilenga kumush oksidini ta'sir ettirsa kumush atsetilenid hosil bo'ladi.



Quruq holdagi atsetilenidlar bilan juda ehtiyot bo'lib ishlash kerak, chunki ular portlovchilardir.



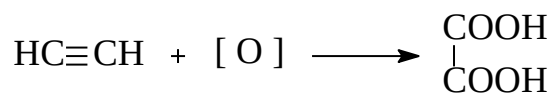
Atsetilen gomologlarining qo'zg'aluvchan vodorod atomi Grinyar reaktivi bilan reaksiyaga kirishib, atsetilenning metallorganik birikmasi hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan metallorganik birikmalar organik moddalarni sintez qilishda katta ahamiyatga ega.

Atsetilen kuchsiz kislota, suvdan kuchsiz, ammiakdan kuchli kislota.

V. Oksidlanish reaksiyalari.

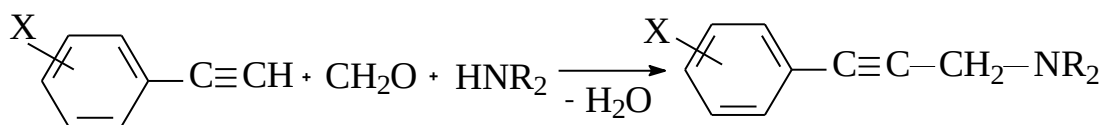


Atsetilen uglevodorodlari oson oksidlanadi va uch bog' uzilib turli kislorodli birikmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Alkogolyatlar ishtirokida spirtlarni birikishi nukleofil birikishdir.

Atsetilen bog'i tutgan aminlar nihoyatda faol reaksiyon qobiliyatga ega bo'lganligi uchun atsetilen uchun harakterli bo'lgan barcha reaksiyalar, ya'ni qisman va to'liq gidrogenlanish, suv va vodorod galogenid kislotalar bilan birikish reaksiyalariga kirishadi. Shuningdek aminlarga xos xlorgidratlar, oksalatlar, pikratlarga xos tuzlar xosil qiladi. Galoid alkillar bilan esa to'rtlamchi tuzlar xosil qiladi. Ko'pchilik aminoatsetilenlar fiziologik faol moddalar bo'lib, og'riq qoldiruvchi, plazmolitik, anistiziya bezgakka qarshi preparatlar hisoblanadi. Ularning ayrimlari korroziyaga qarshi va raketa yoqilg'ilariga antidetanator vositalar sifatida ishlatiladi.

Aminoatsetilenlarning olinishini klassik metodi bo'lgan galoidaminlardan galoidvodorodlarni ajralib chiqishi natijasida xosil bo'ladigan aminoatsetilenlar olinish usuli klassik usul xisoblanadi. Bundan keyingi paytlarda aminoatsetilenlarning olinishi Mannix reaksiyasi ya'ni aminometillash reaksiyasi asosida galoidlarni aminogruppaga almashinishi va atsetilenni aminlarga katalitik kondensatlanishiga asoslangan.

Mannix reaksiyasining mohiyati shundaki, ammiak yoki tegishli birlamchi, ikkilamchi aminlarni paraformaldegid va reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan vodorod atomi tutgan birikmalarga kondensatlanishidan iborat. Reaksiya jarayonida faol bodorod atomi aminometil gruppasiga almashinadi. Brinchi marta Mannix [8] fenilatsetilenga ikkilamchi amin va paraformaldegid kondensatsiyasini o'rgangan.



X = 2 – nitro –, 4 – nitro –, 2– amino–, 4– metoksi–

NR₂ = –N(CH₃)₂ , –N(C₂H₅)₂

Bu reaksiya bosim ostida atsetilen bilan o‘tkazilsa reaksiya maxsuloti sifatida propargilamin xosil bo‘ladi.



–NR₂ = –N(CH₃)₂ , –N(C₂H₅)₂

Atsetilen qatori uglevodorodlarini dimetilamin, dietilamin va trioksimetilen bilan, erituvchi sifatida dioksan, katalizator sifatida mis atsetat bilan kavsharlangan trubalarda (ampulalarda) reaksiya amalga oshirilib, atsetilen qatori aminlar olingan[9].

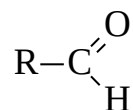
Turli aminlar va paraformaldegidni dioksandagi eritmasiga vinilatsetilen qo‘shib 100-105 ° C haroratda avtoklavlarda qizdirilganda dialkilaminometil vinilatsetilen xosilalari olingan. Mannix reaksiyasiga nafaqat monoalmashgan atsetilen qatori uglevodorodlari, balki diatsetilen va ularni xosilalari ham kirishadi.

1.4.2. Karbonil birikmalar va ularni aminometillash

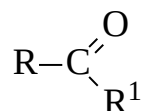
Uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta karbonil yoki aldegid guruhga almashinishi natijasida hosil bo‘lgan birikmalar karbonil birikmalar deyiladi. Molekulasida karbonil guruh saqlovchi birikmalar ushbu guruhning radikal yoki vodorod bilan tutashganligiga ko‘ra aldegidlar va ketonlarga bo‘linadi. Boshqacha qilib aytganda karbonil birikmalar bitta uglerod atomidagi ikkita vodorod atomi (germinal atomlar) kislorod atomiga almashgan uglevodorodlarning hodilalaridir. Shunday qilib C = O guruhi hosil bo‘ladi. Bunday guruh *karbonil guruh* yoki *oksoguruh* deb yuritiladi. Agar karbonil guruh bitta vodorod atomi (formaldegidda ikkita vodorod atomi) va bitta uglerod atomi bilan birikkan bo‘lsa birikma *aldegid* deyiladi, karbonil guruh

esa *aldegid guruh* deyiladi. Agar karbonil guruh ikkita uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma *keton* deyiladi, karbonil guruh esa *ketoguruh* deyiladi.

Aldegidlarning umumiy formulasi quyidagicha :



Ketonlarning umumiy formulasi esa quyidagicha :



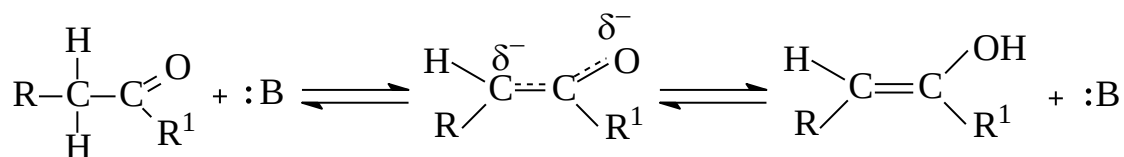
Karbonil birikmalar karbonil guruhlar soniga ko'ra va molekula boshqa funksional guruhlar mavjudligiga asosan sinflanadi. Bundan kelib chiqib karbonil birikmalarni uch guruhga bo'lish mumkin :

- monokarbonil birikmalar ;
- dikarbonil birikmalar ;
- boshqa funksional guruhlar tutuvchi karbonil birikmalar.

Har bir guruh karbonil guruhga birikkan uglerod atomi tipiga va boshqa funksional guruhlar tabiatiga ko'ra (galogenkarbonil, gidroksikarbonil, aminokarbonil va boshqa) quyi guruhlarga bo'linadi. Shuningdek, karbonil birikmalarga halqada ikkita karbonil guruh va ikkita qo'shbog' tutuvchi olti a'zoli siklik birikmalar – *xinonlar* ham kiradi.

Karbonil birikmalarning kimyoviy reaksiyalari asosan qutblangan elektronoakseptor karbonil guruhi bo'yicha boradi. Bundan tashqari α – holatdagi vodorod atomining almashinishi bilan ham o'zgarishlarga uchraydi. Ba'zi karbonil birikmalar, masalan, formaldegid α – vodorod atomini tutmaydi. Shuni ham yodda tutish kerakki, aldegidlar ketonlarga qaraganda reaksiya qobiliyati yuqoridir.

α – holatda vodorod atomi tutuvchi karbonil birikmalar kuchsiz CH – kislotalar bo'lib, bog'langan ambident – ion va enol hosil qilishi mumkin.

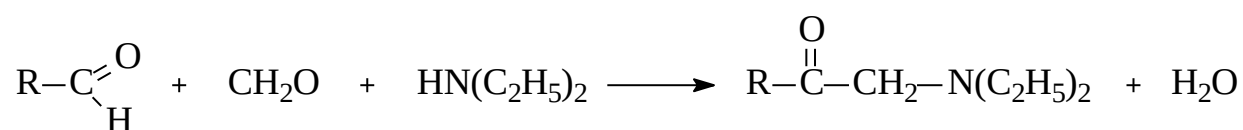


Yenollovchi karbonil birikmalar tautomer sistemalar bo‘lib, yenolning miqdori juda kam, ya’ni $10^{-2} - 10^{-6} \%$ atrofida bo‘ladi. Shuning o‘zi ham ba’zi reaksiyalarni yenol orqali borishiga yetadi.

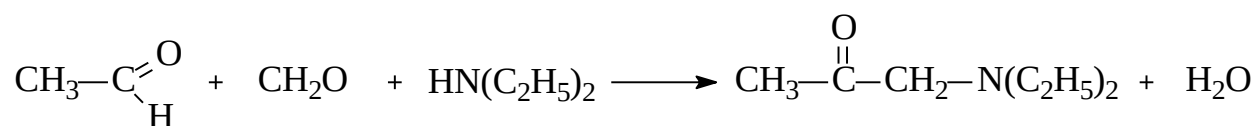
Karbonil birikmalar juda kuchsiz CH – kislotalar hisoblanadi. Suvli eritmalarda asos katalizatorlar ishtirokida ($\text{pH}=12-13$) anionining konseentratsiyasi ionlanmagan modda miqdoriga nisbatan $10^{-1} - 10^{-5} \%$ ga yetishi mumkin. Alkanollarning eritmalarida alkanolyatlar ishtirokida bu ko‘rsatkich $1 - 10 \%$ ga yetadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga karbonil birikmalar kuchsiz asos sifatida kislotalar bilan ta’sirlasha oladi. Proton kislotalar bilan ta’sirlashganda kislotalilik konstantasi va kislota konsentratsiyasiga bog‘liq ravishda proton karbonil guruhga vodorod bog‘i bilan bog‘lanadi. Buning natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomining elektrofilligi ortadi [4].

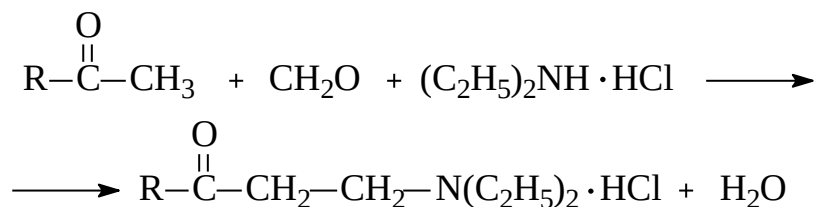
Aminometillash reaksiyasini aldegid va ketonlarga ham tadbqiq qilish mumkin. Karbonil guruhidagi vodorod atomi metilen guruhga almashinishi natijasida Mannix reaksiyasi sodir bo‘ladi. Masalan, aldegidlarga:



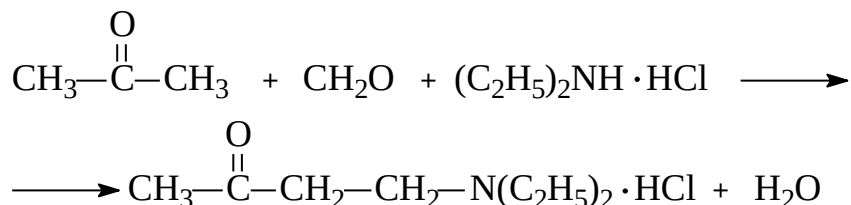
R = uglevodorod radikallari



Ketonlarga ham aminometillash reaksiyasini tadbqiq etish mumkin. Bunda karbonil guruhiga yaqin turgan metil radikalidagi vodorod atomi metilen guruhga almashinadi.



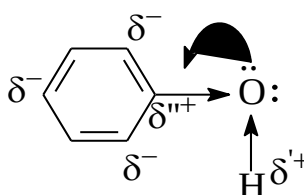
Atseton ham aminometillash reaksiyasiga kirishadi. Bunda reaksiya quyidagicha boradi:



1.4.3. Fenol va uning hosilalarini aminometillash

Benzol halqasidagi vodorod atomlaridan biri yoki bir nechtasini gidroksil guruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan organik birikmalar *fenollar* deb ataladi.

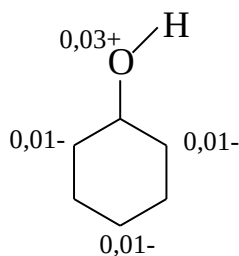
Fenolda kislotalik xossasi mavjud bo'lib, karbol kislota ham deyiladi. Kislotalik xossasi spirtlardan ko'ra kuchli hisoblanadi bu xossasi bilan organik kislotalarga yaqin turadi. Kimyoviy reaksiyalarda shu vodorodi hisobiga reaksiyalarga kirishadi. Fenol va uning gomologlari qutbli birikmalar bo'lib, dipol momenti $5 \cdot 10^{-30} - 5,3 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (1,5 - 1,6 D) gat eng. Dipol moment alkanollar va siklo-alkanollardan farqli o'laroq benzol halqasi tomoniga yo'nalgan. Bu kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftini benzol halqasidagi π -elektronlar sistemasi bilan o'zaro ta'sirlashuviga bog'liq. Kislorod atomining elektrodonor ta'siri (+ M - effekti) σ - bog'lar bo'yicha elektronoakseptor ta'siridan (- I effekt) ustun keladi.



Bunday sistemaning hosil bo'lishi fenollarning elektronodonor xossalarini ortishiga sabab bo'ladi. Fenolning ionlanish energiyasi arenlar va alkanollarning ionlanish energiyalaridan kam bo'lib 8,5-8,6 eV tashkil qiladi (C_6H_6 9,24 eV, C_2H_5OH 10,6 eV)

MO metodi bo'yicha fenol molekulasining kvant-mexanik hisoblash natijalariga ko'ra fenolning π -elektron sistemasiga 8 ta elektron – benzol halqasidagi 6 ta kislorod atomidagi 2 ta elektron kiradi. Xyukkelning MO metodi bo'yicha hisoblash natijalarining ko'rsatishicha, benzol halqasidagi *o*- va *p*- holatlarda joylawgan uglerod atomlarida elektron zichliklari ortadi va kislorod atomida esa elektron zichligi kamayadi[6].

Fenollarda C – O bog'i haqiqiy δ - bog' tabiatini yo'qotadi va qisman π – elektron zichligiga ega bo'lib qoladi. Yuqori band bo'lgan molekulyar orbitalning (YuBMO) energiyasi benzoldagiga qaraganda ortadi. Bu ionlanish energiyasining kamayishiga muvofiq keladi. YuBMO da elektronlarning lokallshuvi elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashganda *o*- va *p*- holatlarda reaksiya qobiliyatining ortishiga sabab bo'ladi.



$n-q_r$ effektiv zaryadlari
 n –tutash sistemadagi elektronlar soni
 q_r – π – elektron zichligi

Fenolning π -elektron sistemasi benzol sistemasiga qaraganda oson qo'zg'aladi. Shuning uchun yutilish maksimumlari uzun to'liqinli tomonlarga siljiydi (batoxrom siljish) .

IQ spektrlarda OH – guruhining xarakterli yutilish chiziqlari erituvchi va tekshirilayotgan modda konsentratsiyasiga bog'liq ravishda 3200 – 3600 sm^{-1} ga to'g'ri keladi.

Benzol va fenolning geksandagi eritmalarini elektron spektrlardagi xarakterli yutilish maksimumlari

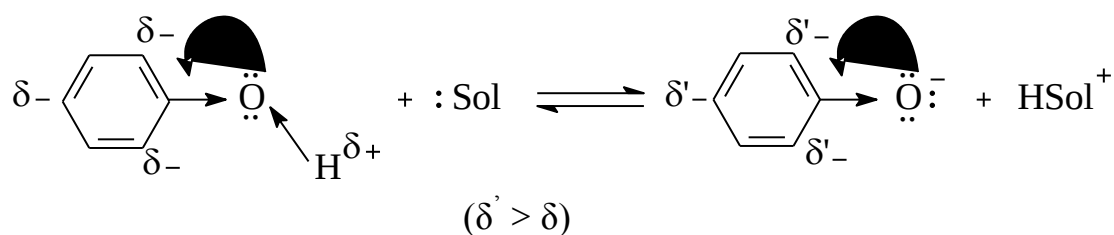
Birikma	Yutilish maksimumi, nm	Intensivligi ϵ
C_6H_6	~200	8000
	~260	~230
C_6H_5OH	~210	6200
	~275	~2000

PMR spektrlarda OH guruhlar protonlarning signali $\delta = 9,0 \dots 9,3$ da (DMSO dagi eritma) va $\delta = 4,5 \dots 7,5$ (CCl_4 dagi eritma) kuzatiladi, δ ning qiymati moddaning konsentratsiyasiga bog'liq.

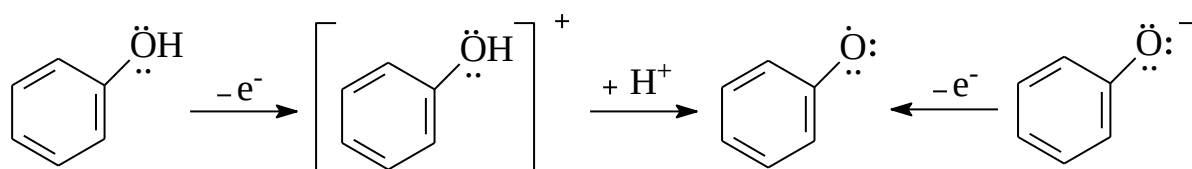
Fenolning kimyoviy xossalari. Fenollarning kimyoviy xossalari o'rganilganda alkanollar va yenollarning kimyoviy xossalari bilan o'xshash va farqli tomonlarini aniqlash maqsadga muvofiq. Reaksiyalarning bir qismi qutbli OH – guruh orqali boradi. Bu reaksiyalar asosan kislorod atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalardir. Kislorod atomini benzol halqasidan ajralishi bilan boradigan reaksiyada qiyin boradi. Fenollar uchun ko'proq benzol halqasi bo'yicha elektrofil o'rin olish reaksiyalari xosdir. Bunday reaksiyalar ayniqsa fenolyat – ionlar bilan oson boradi.

I. Fenollar kuchsiz OH– kislotalardir, lekin alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu ikkita omil bilan, ya'ni OH– bog'ining kuchli qutblanganligi va fenolyat – ion xosil bo'lishi bilan bog'liq. Fenolyat – iondagi manfiy zaryad sezrali darajada delokallasadi.

Fenol va uning gomologlari uchun kislotalilik konstantasi (pK_a) $9,9 + 10,4$ ga teng. Ishqorlarning suvli eritmalarida fenollar fenolyatlar hosil qiladi. Fenolyat – ionda o- va p- holatlardagi uglerod atomlardagi elektron zichligi fenoldagiga qaraganda ancha yuqori.



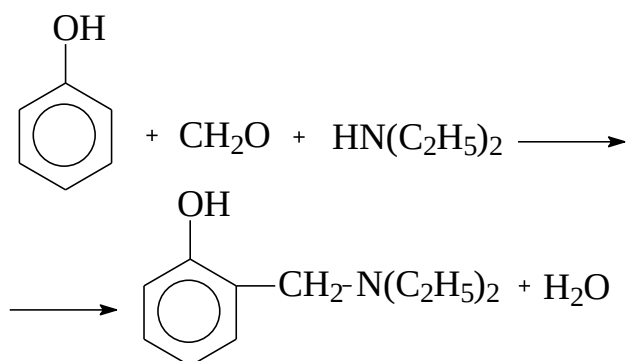
II. Fenollar nisbatan oson oksidlanishi mumkin. Elektron ajratib olinganda kation – radikal hosil bo‘ladi, u o‘z navbatida erkin fenoksil – radikalga va protonga ajraladi. Fenoksil – radikallar fenolyat – ionlar oksidlanganda oson hosil bo‘ladi. Chunki fenoksil – radikallarning qutblanuvchanligi fenolyat – ionlariga qaraganda sezilarli darajada yuqori, shuni hisobiga ham fenoksil – radikallar oson hosil bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalarda esa reaksiya qobiliyati ancha yuqori bo‘ladi.



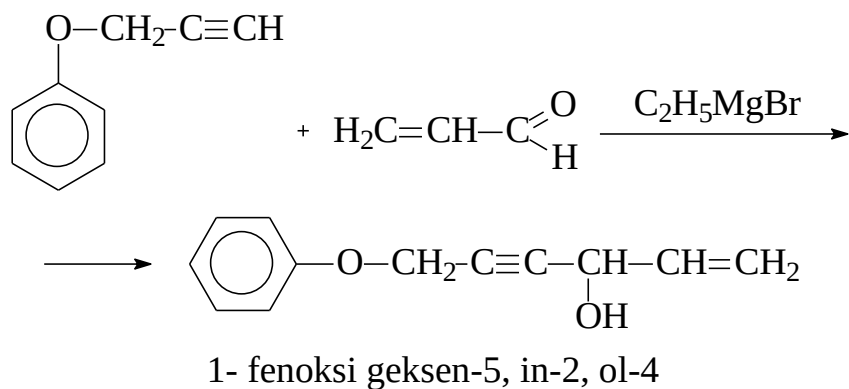
III. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol, toluol kislotalariga qaraganda oson reaksiyaga kirishadi. Bu ularning ionlanish energiyalariga muvofiq keladi. Elektrofil reagent benzol halqasidagi elektron zichligi yuqori bo‘lgan uglerod atomiga ta‘sir etadi.

Mannix reaksiyasi fenolga tadbiq qilinganda kelayotgan radikallar o– holatdagi uglerod atomiga ta‘sir etadi. Chunki benzol halqasida I tur o‘rinbosar mavjud.

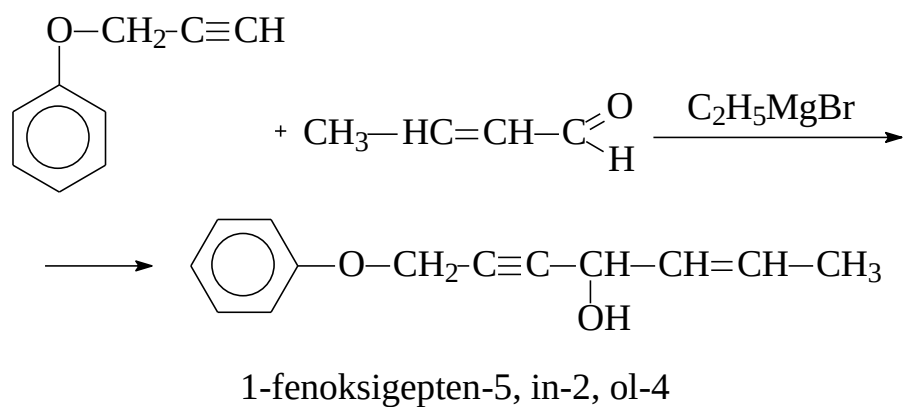
1. Fenolning aminometillash reaksiyasida ham metilen gruppasi o- holatdagi uglerod atomiga ta‘sir etadi.



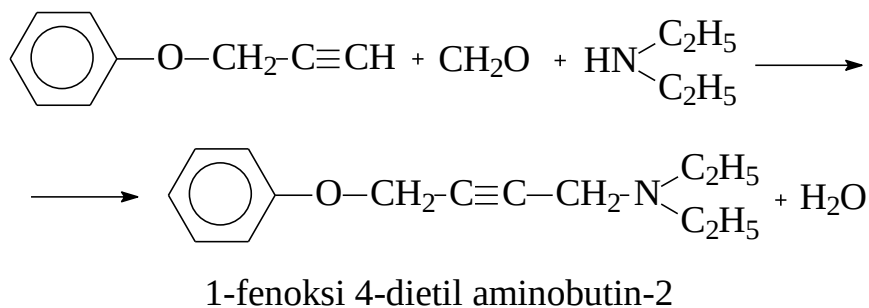
2.



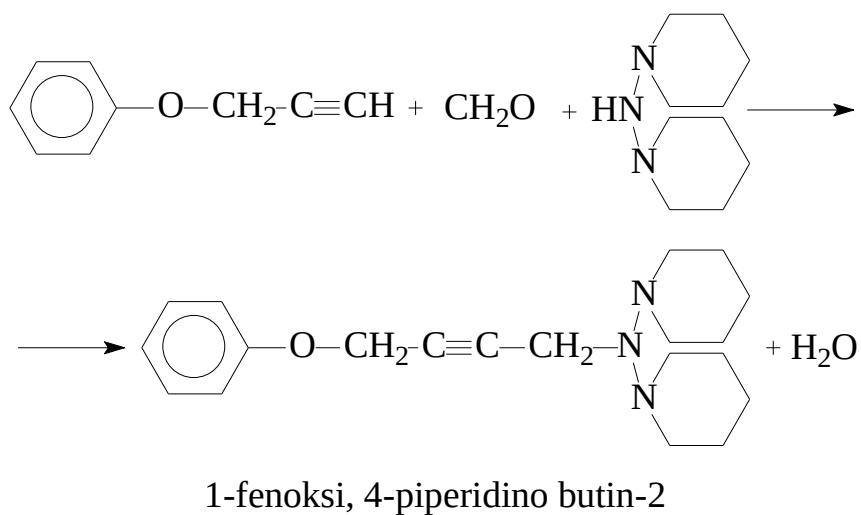
3.



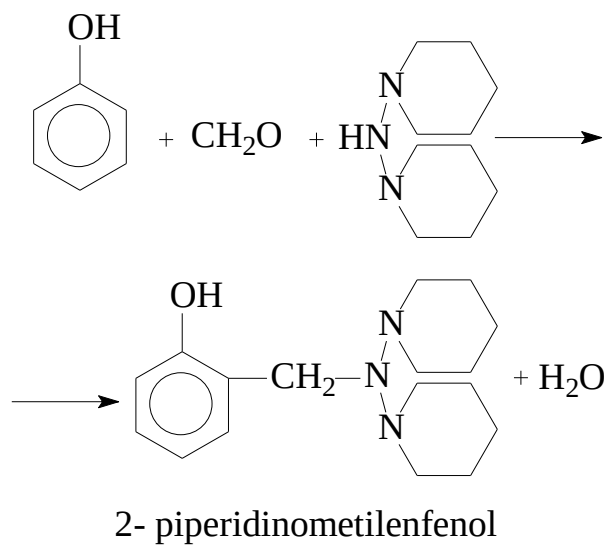
4.



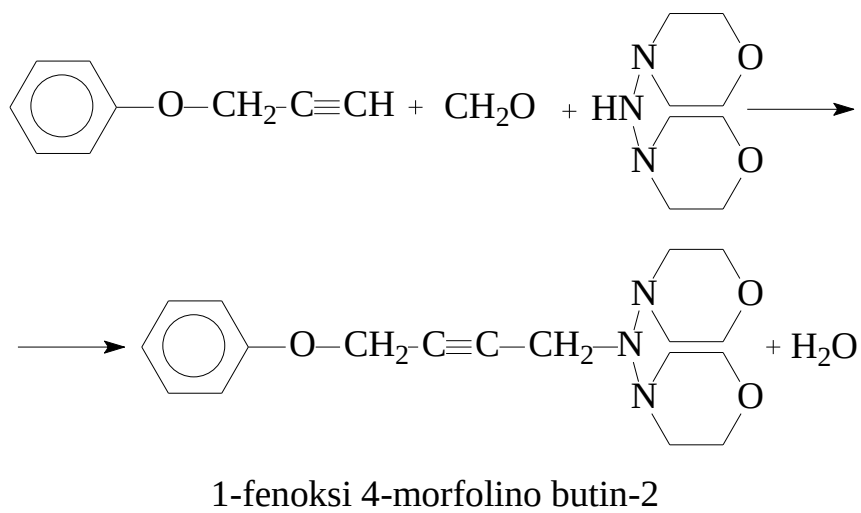
5.



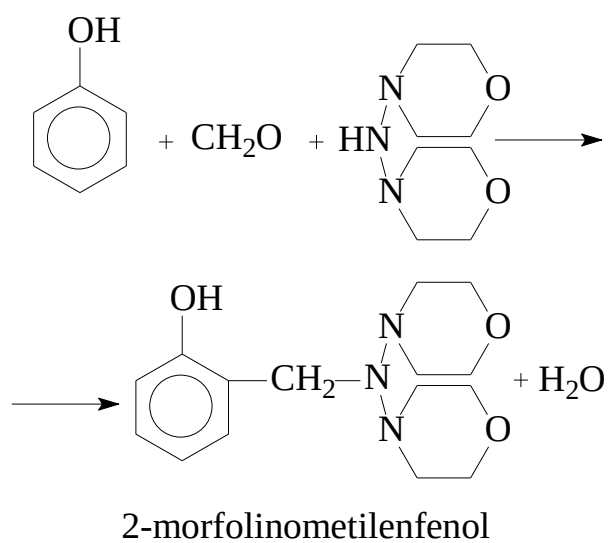
6.



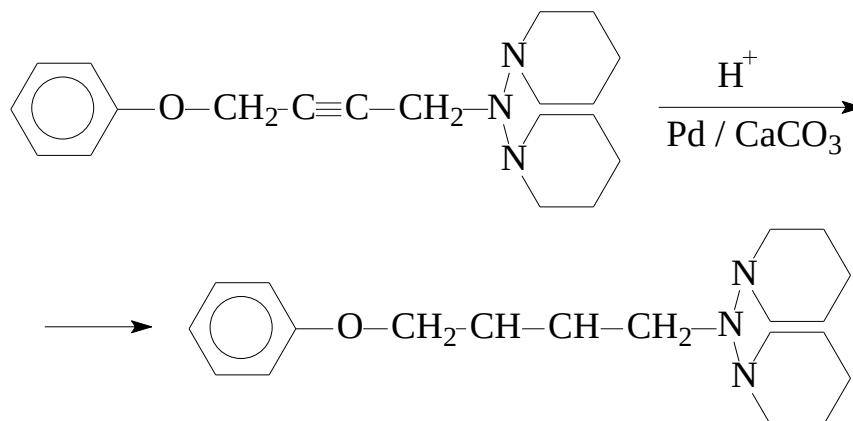
7.



8.

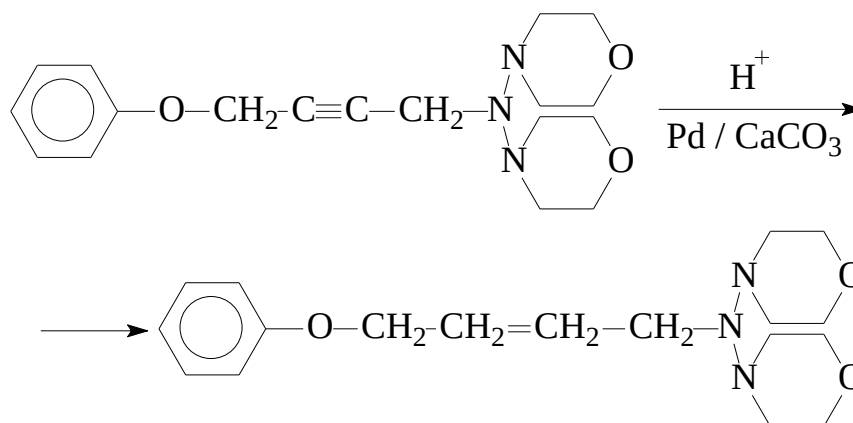


9.



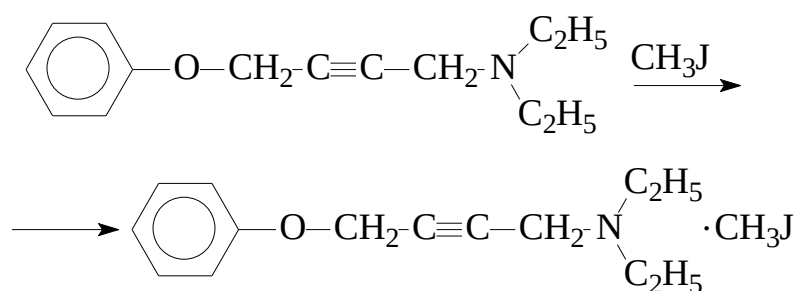
1-fenoksi 4-piperidinobutan

10.



1-fenoksi 4-morfolino buten-2

11.



Yodmetilat 1-fenoksi 4-dietilaminobutin-2 [10]

1.4.4. Kislota va murakkab efirlarni aminometillash

Dissertatsiyaning bu qismida qo'yilgan asosiy vazifa – uch bog' saqllovchi efirlarni, aminometillash reaksiyasi asosida atsetilen spirtlar va ularning efirlari aminohosilalarini sintez qilish usullari nazariy tahlil qilishdir. Bundan

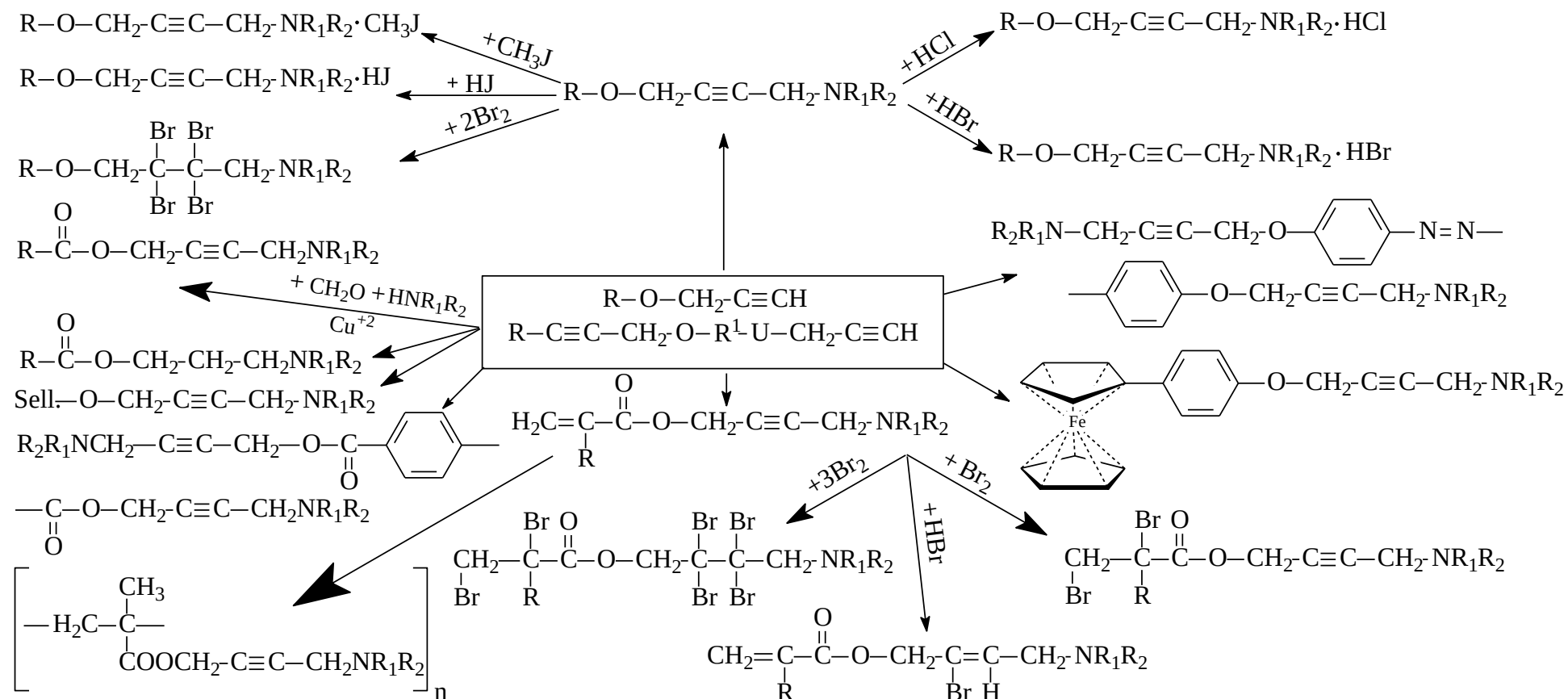
aminohosilalarga qiziqish, ular asosida yuqori biologik va farmokologik faollikka ega moddalar sintez qilish imkoniyati bilan tushuntiriladi.

Yangi moddalar sintez qilish usullarini tahlil qilish bilan bir qatorda bizning vazifamizga yana ularning xossalarini o'rganish, aminometillash reaksiyasi qonunuyatlarini ochish, shuningdek tahlil qilingan moddalar tuzilishini isbotlash maqsadida turli kimyoviy o'zgarishlarni o'tkazish kiradi.

Adabiyotlarda [11] aminometillash sohasidagi ishlar yaxshi yoritilgan. Lekin aminospirtlar va aminoatsetilen edirlari sinteziga doir adabiyotlar ma'lumotlari ko'rsatishicha, bu birikmalarni olish usullari ko'p bosqichli bo'lib, ko'p vaqt talab etgani uchun ularni keng miqiyosda qo'llash imkonini qiyinlashtiradi. Bu kamchiliklar Mannix reaksiyasini qo'llash bilan oson bartaraf qilinadi.

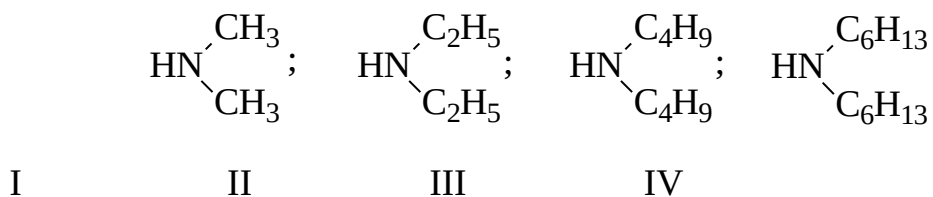
Mannix reaksiyasi tadqiqotchilari uni atsetilen qatori aminoefirlari sintezida qo'llash mumkin ekanligini ko'rsatib berdilar. Bu reaksiya aminoefirlarni boshqa usullar bilan olib bo'lmaydigan sharoitda ham qo'llaydilar. 1970 – yilga qadar to'yingan mono– va dikarbon kislotalarni aminoatsetilen efirlarini sintez qilish usullari aniqlanmagan edi. Bu sharfli sintezni birinchi marta buyuk o'zbek kimyogar olimi A.G. Mahsumov va uning shogirlari tomonidan amalga oshirilib, reaksiyaning borish shart – sharoitlari to'laqonli ravishda tushuntirib berildi. Ularning bu xizmatlari diqqatga zazovor albatta. Ular paraformaldegid bilan sirka, propion, moy, kapron, kapril, laurin, miristin, palmitin, margarin, stearin va olein kislotalarning propargil efirlari bilan aminometillash reaksiyalari sintezini amalga oshirdilar. 1-sxemada yuqorida zikir qilib o'tilgan sintez reaksiyalari umumiy chizma ko'rinishida yoritilgan:

2 – sxema. Propargil efirlarini aminometillash sxemasi

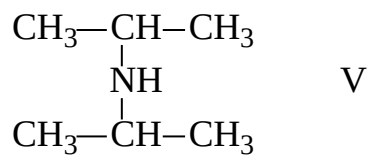


R= uglevodorod radikallari

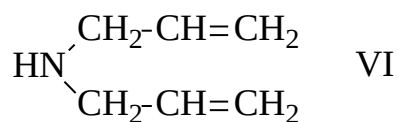
Ikkilamchi alifatik qator aminlar bilan:



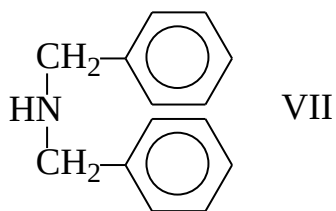
Izoalifatik qator:



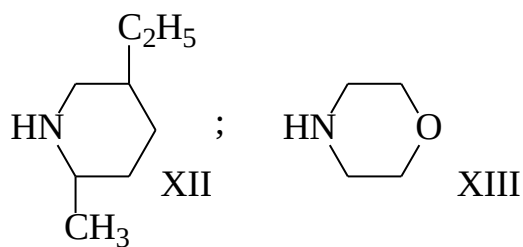
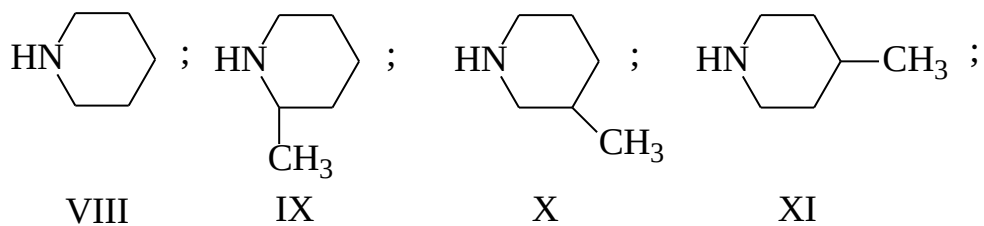
To'yinmagan alifatik qator:



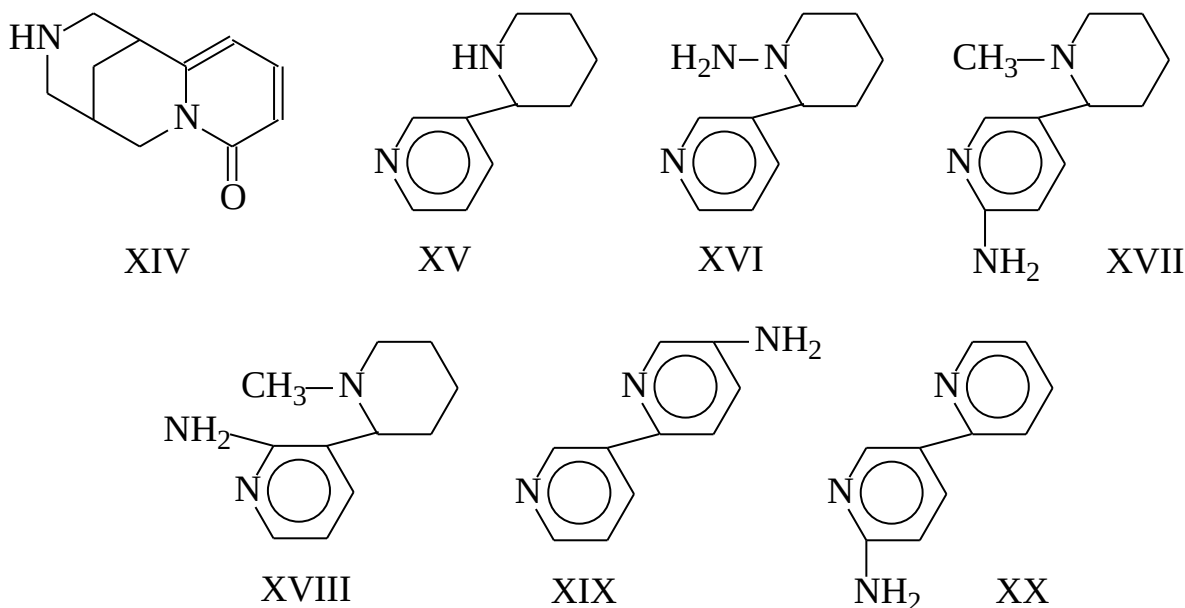
Yog'aromatik qator:



Geterosiklik qator:



Suningdek azot tipli geteroatomli alkanollar bilan:



Yogʻ kislotalarini tegishli aminoatsetilen efirlari olindi.

Olingan mahsulotlar unumini taqqoslash uchun aminometillash reaksiyasi mis atsetatning katalitik miqdori ishtirokida va erituvchi sifatida dioksandan foydalanib 100-105° C da olib borildi [12].

N- aminoanabazin (XVI), N- metil- 6- aminoanabazin (XVII), N-metil- 2-aminoanabazin(XIII), 5-amino- 2,3-dippiridil (XIX), 6-amino- 2,3-dippiridil (XX) qoʻllanilganda reaksiya kisilol yoki dimetilanilin muhitida 125-135° C da olib borildi.

Yogʻ kislotalarni uglevodorod zanjirini uzayishi aminoatsetilen efirlar hosil boʻlish unumiga taʼsir etadi. Shuning uchun yogʻ kislotalarning dietilamino- va piperidino-atsetilen efirlari hamda propargil spirtining[13] unumlarida katta farq yoʻq, yaʼni atsetilen vodorodining harakatchanligi propargil spirda va yogʻ kislotalar propargil efirlarida doimiy saqlanib qoldi.

Butunlay boshqacha holat ikkilamchi amin sifatida toʻgʻri zanjirli toʻyingan dialkilaminlarni koʻplab yogʻ kislotalarning aminoatsetilen efirlarini olish unumdorligini taqqoslashda kuzatiladi.

Dialkilaminlarni aminometillash reaksiyasidagi faollik quyidagi qatorda kamayib boradi: dietilamin > dimetilamin > dibutilamin > digeksilamin. Masalan, yuqoridagi aminlar bilan kapron kislotani aminoatsetilen efir xossalari 81, 74, 59, 52 % muvofiq tarzda olindi. Mahsulot unumini bunday pasayishi

tartibi yogʻ kislotalarning boshqa aminoatsetilen efirlari hosilalarida ham kuzatiladi. Buni biz qoʻllanilayotgan dialkilaminlarni asosli konstantalari qiymati turlicha boʻlishi bilan tushuntiramiz. Asoslilik konstantasi (pK_a) aminda qancha yuqori boʻlsa, uning aminometillash reaksiyasidagi reaksiya faolligi shuncha yuqori, natijada mahsulot unumi ham yuqori boʻladi. Dietilamin $pK_a=10,93$ [14], dimetilamin $pK_a=10,85$ [15], shunga muvofiq holda dietilamindan foydalanilganda mahsulot unumi yuqoriroq (57-83%) boʻladi. Dimetilaminda bu koʻrsatkich (50-76%).

Diizopropilamin oʻzining reaksiya qobiliyatiga koʻra dimetilamindan keying oʻrinda turadi. Uning izo- tuzilishi maʼlum darajada yogʻ kislotalar propargil efirlarini aminometillash jarayoni borishini qiyinlashtirib qoʻyadi. Bu mahsulot unumida oʻz isbotini topgan(54-67%).

Diallilamin Mannix reaksiyasiga nisbatan yuqori faollik ega. Undan foydalanish reaksiya unumini 76-78 % ga oshiradi. Diallilamin qoʻsh bogʻni oʻzida saqlagani uchun normal va izo – zanjirli diaminlarga nisbatan yuqori ionlovchi xossani namoyon etadi.

Dibenzilamindan foydalanilganda aminoatsetilen efirlar hosil boʻlish unumi 80 % gacha boʻladi. Dibenzilaminni dioksanda erishi yumshoq sharoitlarda ($95-98^{\circ}\text{C}$, 6-7 soat) aminometillash reaksiyasini oson borishini taʼminlaydi.

Oʻrin almashgan piperidinlardan foydalanib aminoatsetilen efirlar sintezida turli xollatlarda oʻrinbosarlar saqllovchi piperidinlar faolligi boʻyicha quyidagi qatorga joylashtirishimiz mumkin:

piperidin > 4-metilpiperidin > 3-metilpiperidin > 2-metilpiperidin > 2-metil, 5-etilpiperidin. Masalan, stearin kislota, propargil efir, formalin va yuqoridagi piperidinlar bilan kondensatsiyasida aminoatsetilen efirlari 83, 80, 78, 72, 68 % muvofiq tarzda hosil boʻladi. Mahsulot unumini bunday qonuniyatli tarzda oʻzgarishi piperidin halqasida jami katta oʻrinbosarlar ekvatorial holatda aminometillash reaksiyasini fazoviy jihatdan qiyinlashtiradi. Bu α - va β -holatdan oʻrin almashgan piperidinlarda yaqqol kuzatiladi.

Piperidin va 4-metilpiperidinlar bilan reaksiya oson boradi. Qolgan xossalari, ayniqsa 2-metil, 5-etilpiperidin bilan qiyin reaksiyaga kirishadi. Masalan, yogʻ kislotalarni 4- (2-metil, 5-etilpiperidino) – butin -2- il efirlari olish uchun reaksiya 110-115° C da 10-14 soat davom etadi.

Morfolin piperidinga nisbatan reaksiya qobiliyati kamroq boʻlsada, yogʻ kislotalar, propargil efir va paraformaldegid bilan oson kondensatsiyalanadi va reaksiya qobiliyati jixatidan barcha oʻrin almashgan piperidindan ustundir. Morfolin asoslilik konstantasi ($pK_a=8,70$) 2-metilpiperidindan ($pK_a=10,93$) kichik boʻlgani bilan kondensatsiyaga koʻproq moyilligi bor. Bu morfolin kislorodi tomon elektron zichlik siljishi va azot atomida vodorod harakatchanligi bilan tushuntiriladi.

Ikkilamchi azot atomiga ega tabiiy birikmalar – anabazin va sistozin ham Mannix boʻyicha kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi. Ayniqsa sitozin, parapormaldegid va yogʻ kislotalar propargil efirlari bilan oson taʼsirlashadi. Mahsulot unumi yuqori (76-86 %), 4-(sitozino)-butin-2-il yogʻ kislota efirlari ikkilamchi azot atomi vodorodining harakatchanligi bilan karakterlanadi.

Aminoatsetilen efirlari sintezida N-amino-, N-metilaminoanabazin va aminodipiridillarni qoʻllash reaksiya sharoitini yanada qattiq boʻlishini talab etadi. Bu yerda birlamchi aminlarning kam harakati sezilib, uni faqat yuqori haroratda yengish mumkin (120-150° C) va reaksiya davomiyligini uzaytirish talab etiladi (11-21 soat). Bunda erituvchi sifatida ksilol yoki dimetilamin ishlatiladi. Reaksiya qobiliyatiga koʻra aminoanabazin va aminodipiridillarni quyidagi qatorga joylashtirish mumkin: N-aminoanabazin > N-metil 6-aminoanabazin > N-metil 2-aminoanabazin > 5-amino- 2,3-dipiridil > 6-amino- 2,3-dipiridil. Reaksiya qobiliyatini sterik omillar bilan bogʻliq. Masalan, N-metil 6-aminoanabazin N-metil 2-aminoanabzininga nisbatan Mannix reaksiyasiga osonroq kirishadi. Soʻngi holatda sterik faktor taʼsiri seziladi. Aminoguruh vodorod atomiga xujum piperidin halqa bilan molekula reaksiya qobiliyatini toʻsib qoʻyilishi sababli qiyinlashgan.

Propargil efirini N-aminoanabazin bilan kondensatlanishida yaxshi unum bilan aminoatsetilen efiri xosil bo'ladi. Bu N-aminoanabazin aminoguruhining vodorod atomini katta harakatchanligi bilan tushuntiriladi. C – N holatda kuchlanish effekti katta va aminoguruh vodorodi kam harakatchan, bog'ning N-N holatida esa bir xil zaryadlangan atomlarning o'zaro itarilishi kuzatilib, buning xisobiga NH₂ – guruh vodorodlari harakatchanligi ortadi.

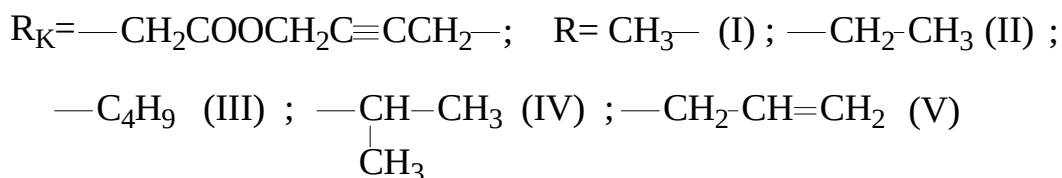
Isomer aminodipiridillarning turlicha reaksiya qobiliyatini ularning tuzilishi bilan ham oson tushintirish mumkin. Ma'lumki, 6-aminodipiridilda aminoguruhning bo'linmagan elektron juftini azot atomining bo'linmagan elektron jufti bilan o'zaro ta'siri 5-aminodipiridilga nisbatan yaqqolroq namoyon bo'ladi. Shuning uchun 5-aminodipiridil NH₂-guruhlar 6-aminodipiridilga nisbatan harakatchanligi yuqori bo'ladi.

Olingan birikmalar IK – spektrlarida ≡CH guruhning yutilish chastotalar chiziqlari yo'q. ularda aminoatsetilen efirlarning funksional guruhlariga xos yutilish chiziqlar bor. PMR – spektrlarda atsetilen protoni signali yo'q. Aminoatsetilen efirlar tuzilishini isbotlash uchun biz ikkita indikator markazi tutgan mass – spektroskopik tadqiqot ishlari olib bordik.

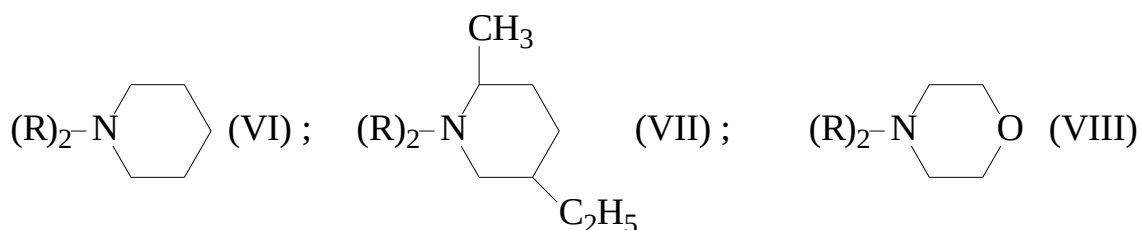
Quyida to'yingan yog' kislotalarning aminoatsetilen efirlari tuzilishini mass-spektroskopik o'rganish natijalari keltirilgan.

Umumiy formulali aminoatsetilen efirlar:

$R_K\overset{+}{N}(R)_2$ Bu yerda:



va siklik guruh saqlagan efirlar



Ular ikkita initsiatorli markazlar – murakkab efir guruhi karbonil kislorodi va aminoguruh azoti saqlaydi. Bu polifunksional aminoefir atsetilen spektriga o'ziga xos ko'rinish beradi: - fragmentatsiya ikkita yo'nalishda boradi- murakkab efir va aminoguruh bo'yicha. Bu o'z navbatida, I-VIII birikmalarga muvofiq tarzda 18, 11, 3, 4, 7, 6, 1 va 12 % maksimal pikdan (cho'qqidan) molekulalar ionlar kuchsiz intensivligi sababidir.

Kislorod atomi bilan initsiirlangan murakkab efir molekula qismi fragmentatsiyasi uzulishi natijasida umumiy va eng intensiv ion cho'qqisini $[\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+]$ st/e 43 beradi.

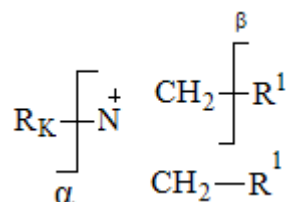
Lekin V- birikma holatida bu ion cho'qqi intensivligi zarrali uglevodorod ioni C_3H_7^+ bilan kuchayadi va ikkala ko'rsatmagan cho'qqilar umumiy qiymatini beradi.

Umumiy formulasi [formula] ion radikal t/e III azotdagi α -uzilish natijasida kislorod saqllovchi fragmentda zaryad to'planishi bilan hosil bo'ladi. Bu cho'qqi intensivligi 15, 17, 35, 10, 18, 5, 9 va 14% I-VIII birikmalarda muvofiq tarzda tashkil etadi. Uchlamchi aminli harakterlovchi eng intensiv cho'qqiga $[\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{R})_2]$ fragmenti mos keladi.

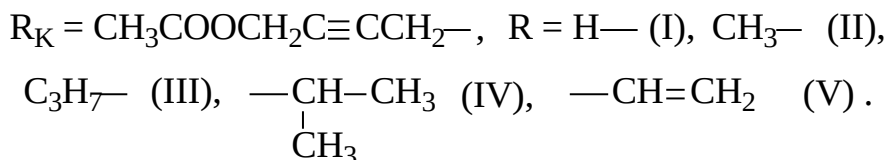
Ko'plab chiqayotgan aminlarda shunga o'xshash $[\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{R})_2]$ fragment t/e 58 (1,21%), 86 (11,5%) va 110, 114, 140 kuchsiz intensiv cho'qqi ko'rinishda III, IV va V birikmalar uchun 2,3 va 2 % ga teng intensivlikda kuzatiladi.

Siklik aminlar holatida bu ion 4, 1, 5 % VI – VIII birikmalar uchun tashkil etadi. Barcha ko'rib chiqilayotgan birikmalar uchun kuchsiz cho'qqilar (t/e [M – 54]) $[\text{CH}_3\text{COO}^+]$ guruhi ajratilishi bilan fragmentlar bo'lib, ular intensivligi 2, 5, 2, 4, 63, 8, 3 va 9 % I – VIII birikmalar uchun mos holda tashkil etadi.

Azot atomida R o'rinbosar tuzilishi va xajmiga ko'ra har bir aminoatsetilen efiri uchun xos fragmentlar xosil bo'lishi bilan β – uzulishlar kuzatiladi. β – uzulishlar aksariyat holatlarda ko'plab moddalarda oddiy σ – bog'larni uzilishi hisobiga hosil bo'ladi.



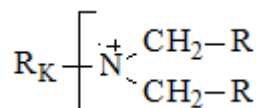
Bu yerda :



Natijada $\text{R}_K-\text{N}^+=\text{CH}_2$ ioni fragmentlari xosil bo'lib, ularning I – V birikma spektrlaridagi intensivligi mos ravishda 10, 80, 90, 85 va 19 % ni tashkil etadi.

Bu ionlar VI – VIII birikmalarda kuzatilmaydi chunki, siklik aminlar halqasi uzulishi qiyin. Faqat VII birikmada piperidin halqadan metil guruhi uzulishi natijasida intensiv ion $[\text{M} = 25]^+$ (56%) xosil bo'ladi.

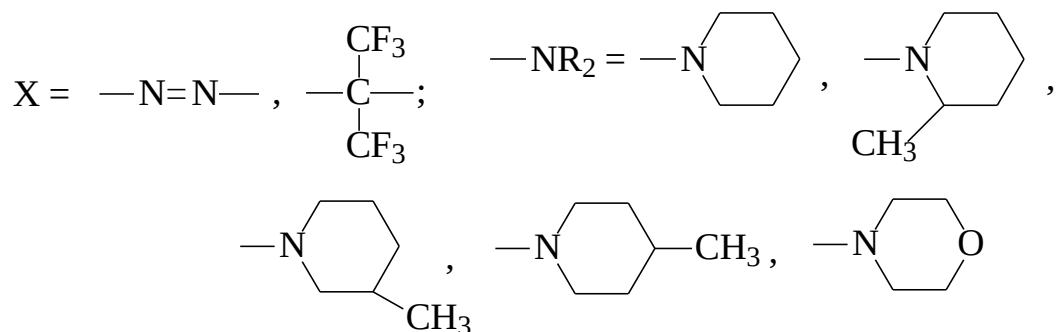
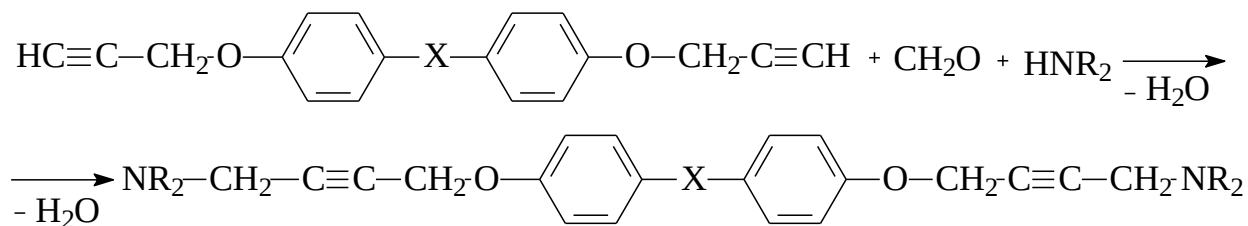
Alifatik aminlar bilan boradigan eng muhim qayta guruhlovchi jarayon bo'lib geteroatomning ikki qarama-qarshi tomonidan bir vaqtda α - va β -uzulishlar hisoblanadi.



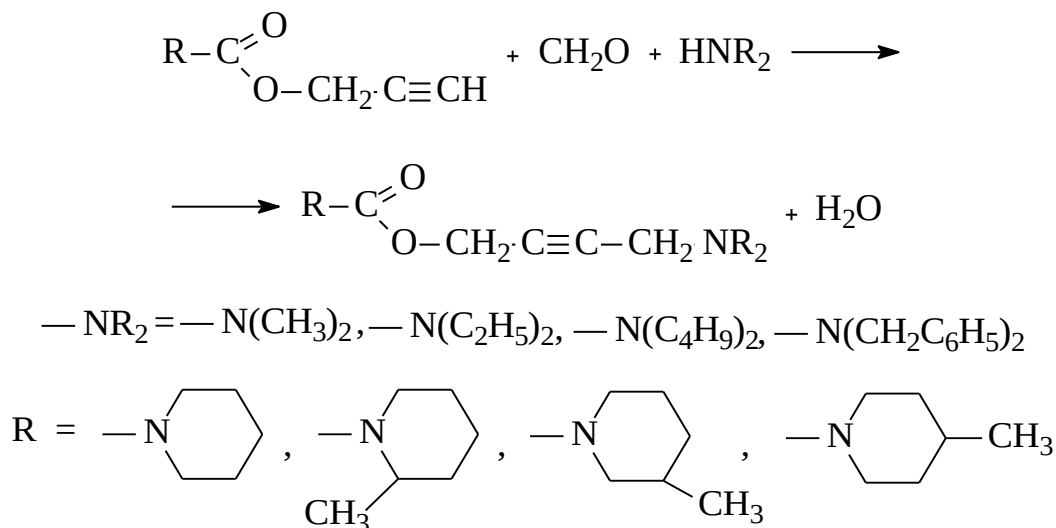
1.5. Aminometillash reaksiyasi bo'yicha o'zbek va chet el olimlari tomonidan olib borilgan tadqiqotlari.

O'zbekistonda aminometillash reaksiyasi buyuk kimyogar olim A.G. Mahsumov nomi bilan bog'liq. Chunki mazkur reaksiya bo'yicha dastlab sintez reaksiyalarini chuqur o'rgangan. Jumladan, diatsetilen aminoefirlar sintez qilishga A.G. Mahsumov va uning shogirdlari tomonidan amalga oshirilgan ishlar diqqatga sazovordir [16].

Ular quyidagi reaksiya reaksiya orqali atsetilenni bis - (aminoefirlari) ni sintez qilishga muvaffaq bo'ldilar.

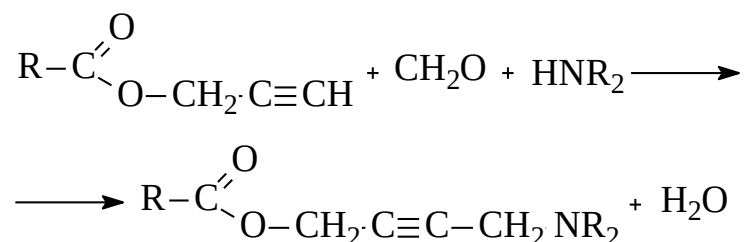


Birinchi marta yog' kislotalarini ikkilamchi aminli alkaloidlar bilan paraform ishtirokida aminometillash reaksiyasi ham A.G. Mahsumov va uni shogirdlari tomonidan amalga oshirilgan [17].

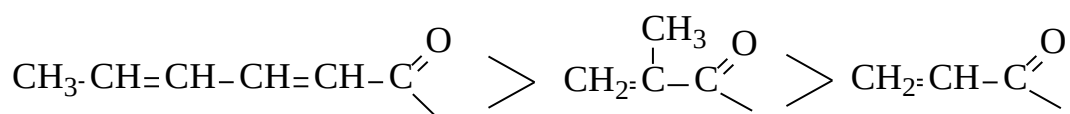


Tajriba natijasida shu narsa aniqlandiki, yog' kislotalarining propargil efirlarini aminometillash natijasida 88 % maxsulot chiqish unumiga erishilgan. Shu bilan birgalikda yog' kislotalarining radikal zanjirining uzayishi atsetilen vodarodining faolligiga ta'sir ko'rsatmasligi aniqlangan. Bir qator mualliflar [18] atsetilen guruhi tutgan yangi monomrlar sintez qilish maqsadida akril, metakril va karbin kislotalarini propargil efirlarini paraformaldegid ishtirokida

olifatik, aromatik va geteroaromatik ikkilamchi aminlar bilan reaksiyalarini o'rgananlar.

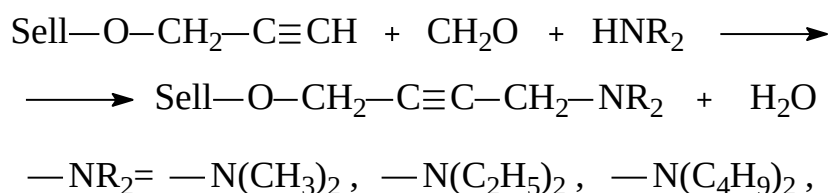


Tajriba natijasida shu narsa aniqlanganki to'yinmagan monokarbon kislotalarni propargil efirlarini aminometillash reaksiyasiga kirishish qobiliyatini kamayib borishini quydagi qatorda ko'rsatish mumkin.



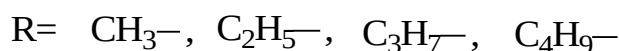
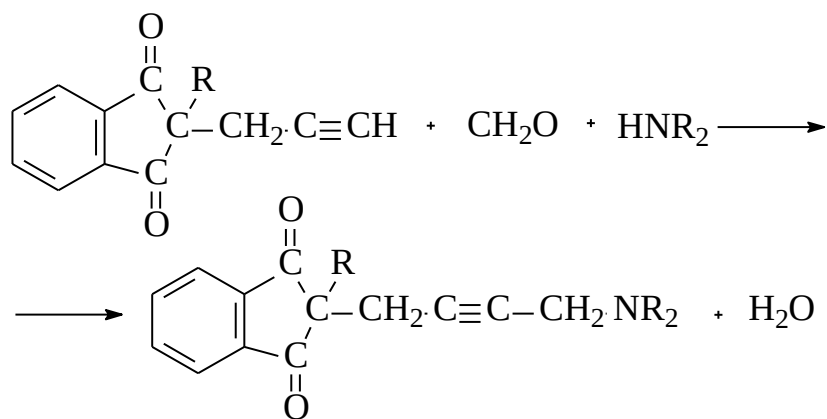
To'yinmagan kislotalarni dipropargil efirlarini aminometillash reaksiyasi [19] adabiyotda keltirilgan. Aminometillovchi reagent sifatida paraform, alifatik, aromatik, geteroaromatik va ikkilamchi aminlardan foydalanilgan. Ular maxsulotni chiqish unumiga erituvchi, reaksiyaning davomiyligi va katalizatorlarni ta'sirini o'rganib, pipiridin qatori ikkilamchi aminlarni aminlarni faolligini isbotlashgan.

1970- yilda birinchi marotaba selluloza propargil efirlarini paraform va ikkilamchi aminlar ishtirokida, organik erituvchi muhitida, mis tuzlari katalizatorligida, temperatura 90-96° C da amalga oshirishgan.



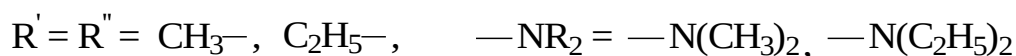
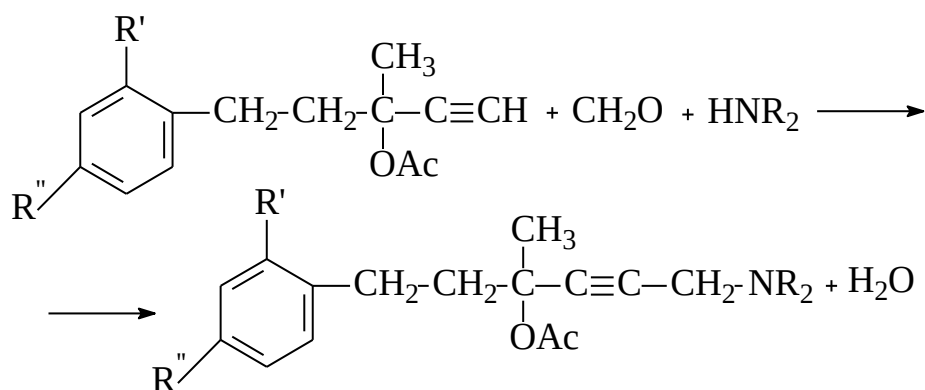
Aren va boshqalar [20] 2-propargil 2-atsetilen indandionni paraform va ikkilamchi aminlar bilan reaksiyasi natijasida 2-(4 aminobutinil) almashgan indandion-1,3 hosilalarini olishga muvaffaq bo'lishgan. Bu holatda ham aminoguruh hamda metilen guruhi harakatchan vodorod atomi saqlagan markazga ta'sir etadi. Quyidagi 2-propargil 2-atsetilenda ham harakatchan vodorod atomi eng chetki qismdagisi hisoblanadi. Kimyoviy reaksiyalarda

aynan shu bog'ning zaifligi hisobiga, vodorod atomi o'rniga turli radikallar almashinadi.

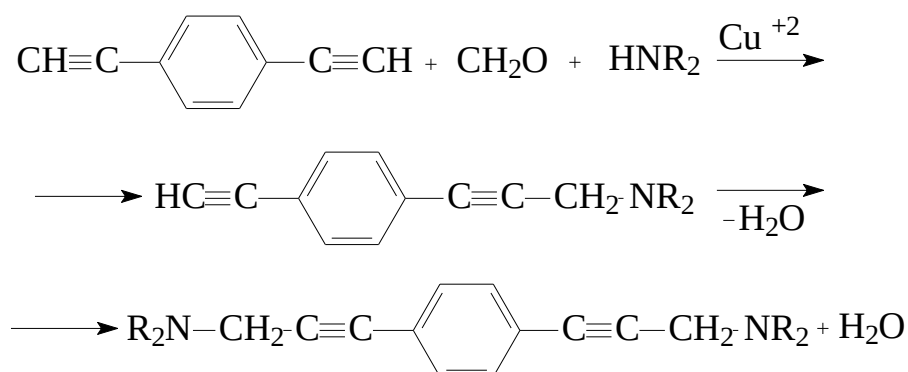


Atsetilen aminospirotlari va atsetatlari tegishli atsetatlardan Mannix reaksiyasi bo'yicha sintez qilib olinadi [21].

Atsetatlar bilan boradigan aminometillash reaksiyasi yuqori unum bilan quyidagi sxema bo'yicha boradi.

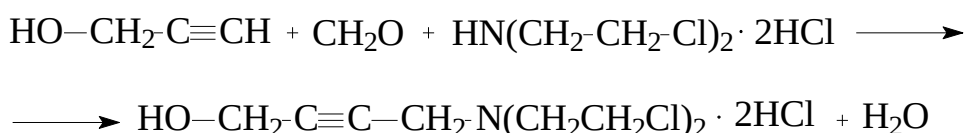


Pirotsimetilen va tegishli aminlarni dioksandagi eritmasi suv hammomida qaynatilganda nosimmetrik diaminoatsetilenlar hosil bo'ladi. Mis atsetati ishtirokida 80-90° C da monoatsetilendiaminga formalin va dialkilamin ta'sir ettirilganda diatsetilendiamin xosil bo'ladi[22]. Dietinilarenlarga aldegid va ikkilamchi aminlar ta'sir ettirilganda reaksiya ikki bosqichda borib, birinchi bosqichda monoamin xosil bo'lib, ikkinchi bosqichda esa diaminga aylanadi.

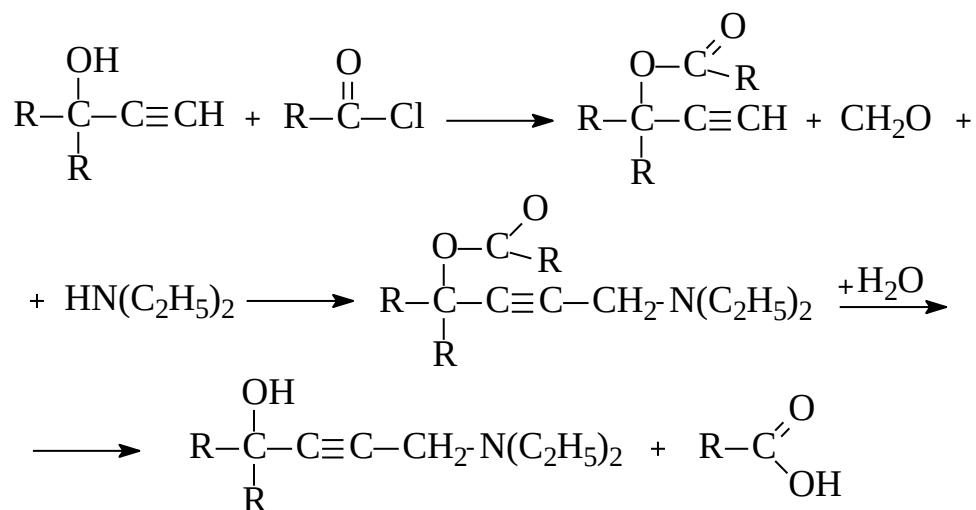


Bu reaksiya ham qoidaga ko'ra paraform aminlarni dioksandagi eritmasida 40-100° C da boradi va dixlor metan ishtirokida tezlashadi. Mazkur reaksiyani o'rganish jarayonida mono va diamin almashingan birikmalarni xosil bo'lish sharoitlari aniqlangan. Monoamin almashgan birikmalar aralash diatsetilendiaminlar olish uchun ishlatiladi, ular oksidlanish, dimerizatsiya reaksiyalariga kirishadi. Olingan poliamin birikmalarini fiziologik faolligi o'rganilgan [23].

So'ngi yillarda turli aminoatsetilen spirtlarni olishda Mannix reaksiyasidan foydalanilmoqda. Mebman va Kuznetsovlar [24] propargil spirtini paraform va ikkilamchi aminlarni xlorhidratlari bilan to'g'ridan to'g'ri aminometillash usulini ishlab chiqdilar.

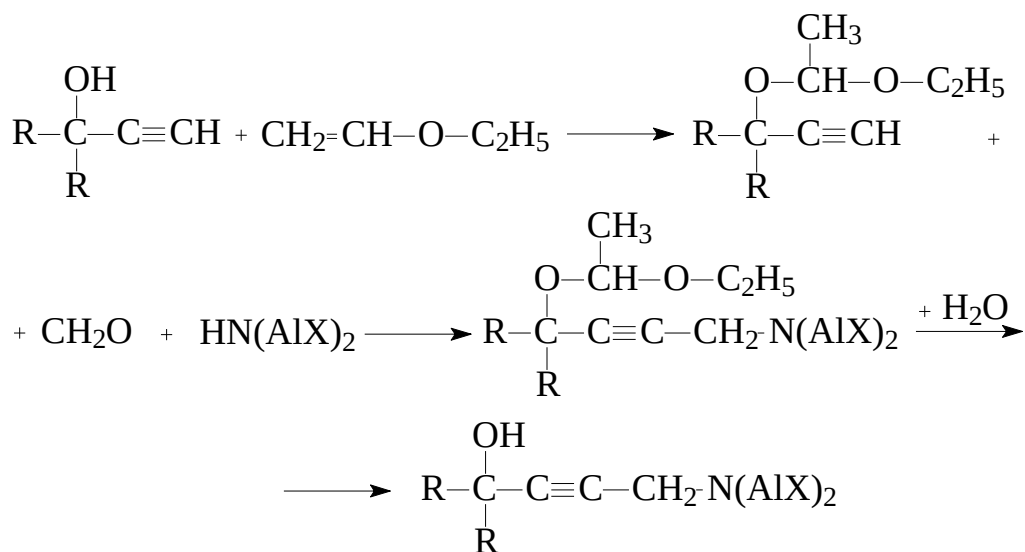


Solvaror va Simonlar [25] propargil spirtiga ikkilamchi aminlar va formaldegid ta'sir ettirib yuqori unum bilan aminospirotlar olishga muvaffaq bo'ldilar. Reaksiyani CuSO₄ katalizatorligida suvli eritmada olib borishgan. Ular Mannix reaksiyasiga pH ni ta'sirini o'rganib, optimal muhit pH 8,4 ekanligini aniqladilar. Nazarov va boshqalar [26] β- sianetilefirini atsetilen hosilasi ortiqcha miqdorda paraform va dietilaminlarni dioksandagi eritmasini bir necha kun qaynatib, tegishli aminoatsetilen birikmalarni olishga muvaffaq bo'lishgan. Shunga o'xshash sharoitda uchlamchi atsetilen aminospirotlarni atsetati, benzozti va fenoksiatsetatlarini olishga erishdilar.



Ushbu reaksiya 25-40 soat qizdirilganda 48-83% mahsulot chiqish unumi bilan brogan.

Shveygeymer va boshqalar [27] atsetilen spirtlarni, atsetallarni aminometillash, soʻngra sovunlanish reaksiyasiga kiritib, aminospirtlarni yangi olish usulini ishlab chiqdilar.

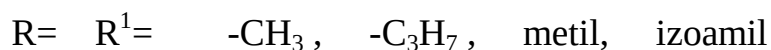
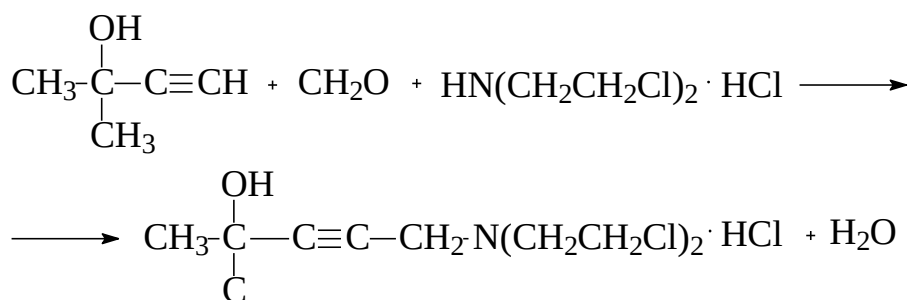


Bu usulning kamchiligi shundan iboratki gidroksil gruppani ximoyalash zarur boʻladi.

Bir guruh mualliflar etinil karbonillarni aminometillash usulini dioksan sharoitida mis birikmalari katalizatorligida takomillashtirishga muvaffaq boʻldilar.

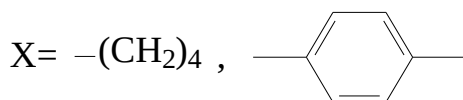
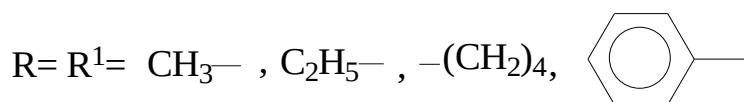
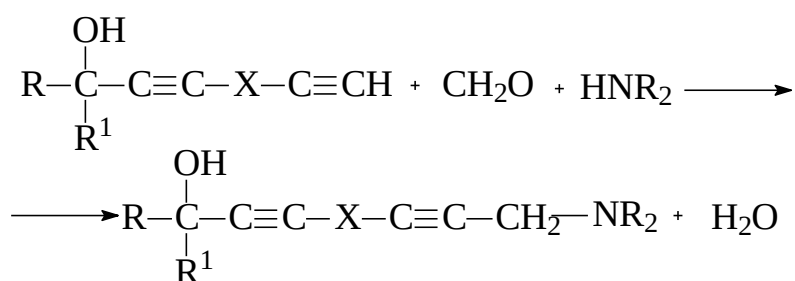
Azerbaev va boshqalar [28] uchlamchi atsetilen spirtlariga formalin va diainni xlogidratini CuCl_2 katalizatorligida 66-90 % mahsulot chiqish unumi

bilan atsetilen (hosilalarini) spirtlarini diaminoxosilalarini olishga muvaffaq bo'ldilar.

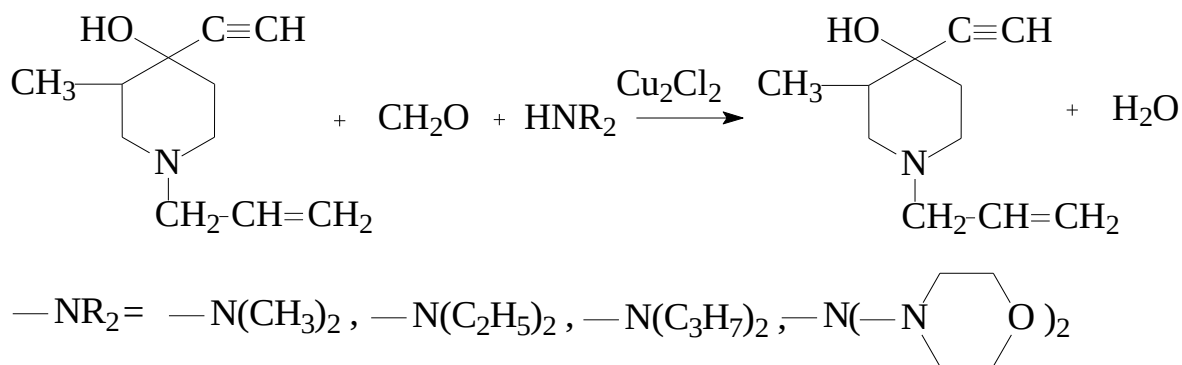


Diatsetilen qatori aminospihlarni olish maqsadida 2 metil gekسادin 2,5-diolni sirka kislota efirini aminometillash va so'ngra gidrolizlash reaksiyasi asosida amalga oshirishgan [29].

Kotlyarovskiy o'z shogirtlari bilan birga diatsetilen spirtlarini dialkilaminohosilalarini olishni ajoyib usulini ishlab chiqdilar. Ular dioksan sharoitida katalitik miqdordagi mis atsetat ishtirokida gidroksil gruppani himoya qilmasdan reaksiyani quyidagi sxema bo'yicha amalga oshirishga muvaffaq bo'ldilar.

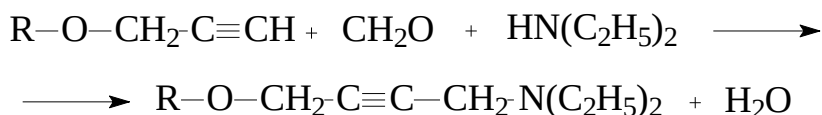


Deyarli barcha alifatik qator aminoatsetilen spirtlarda uchbog'dagi ikkala vodorod atomining almashinganligi ularning eaksion qobilyatini chegaralab qo'yadi. Fiziologik moddalarni qidirish maqsadida bir qator mualliflar [30] 1-allil 3-metil 4-etinil pipiridol-4 ni ikkilamchi amin va paraform bilan Mannix reaksiyasiga kiritiwga muvaffaq bo'ldilar.

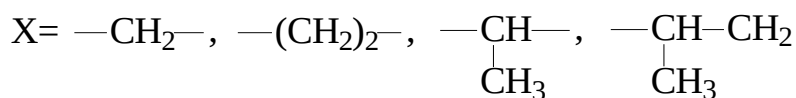
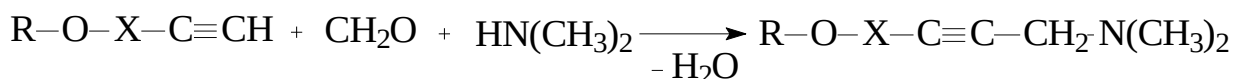


Bu reaksiya natijasida shu narsa aniqlandiki 1-allil 3-metil 4-etinil pipiridol-4 ning individual izomeri aminometillash reaksiyasiga oson kirishib 66-68% unum bilan mahsulot chiqishi aniqlandi.

Marshak va boshqalar [31] Mannix reaksiyasidan foydalanib, aminoatsetilen efirlarini sintez qilishga muvaffaq bo'ldilar.

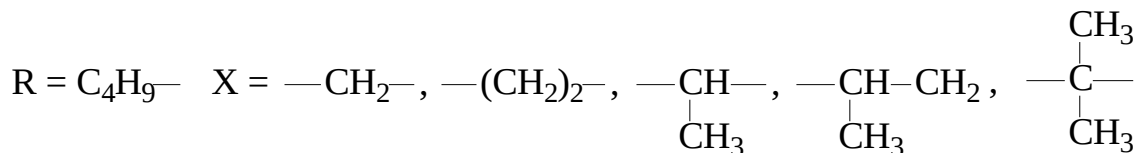
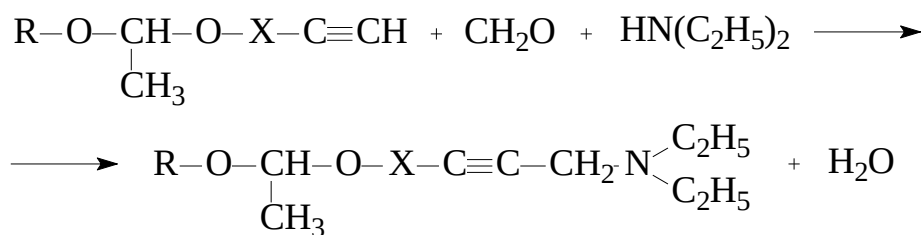


Atsetilen efirlarini dioksan sharoitida dimetilamin va paraform qo'shib $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ katalizatorligida qaynatilganda atsetilen asoslari xosil bo'ladi.



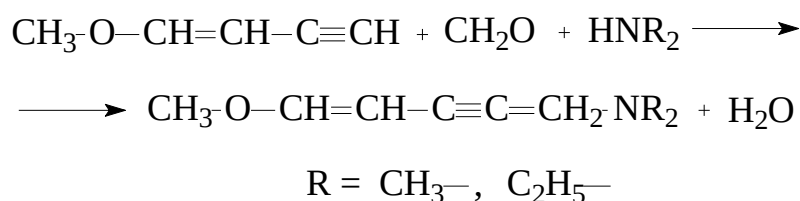
Olingan aminoefirlar oson haydaladigan suyuq moddalar bo'lib, to'rtlamchi tuzlar yodmetilatlariga aylanadi. Ular xolinolitik faollikka ega ekanligi aniqlangan.

Kuznetsov va boshqalar [32] atsetilen spirtlarini atsetallarini aminlar va paraformaldegid bilan Mannix reaksiyasiga kiritishga muvaffaq bo'ldilar.

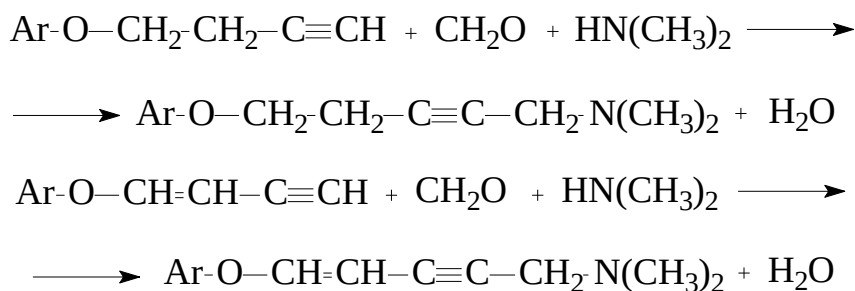


Olingan atsetilen aminoatsetallari suyultirilgan sulfat kislotasi ishtirokida gidrolizga uchratilganda atsetilenaminokislotalari hosil bo‘ladi.

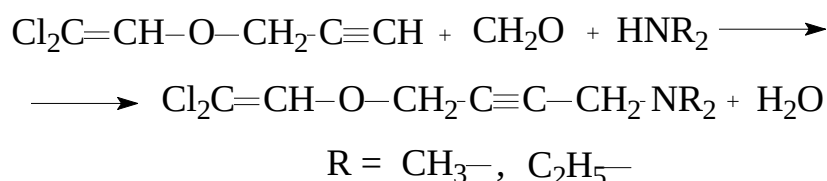
Bir qator olimlar tomonidan vinil atsetilenni metil efiri bilan paraform dimeti-, dietilamin, morfolin va pipiridinlarni etanol sharoitida reaksiyaga kiritib, 23-66% unum bilan suyuq holdagi vinilatsetilenni hosil qilishga muvaffaq bo‘ldilar[33].



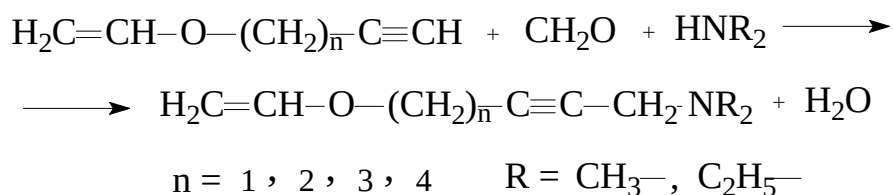
Molekuladagi qo‘shbog‘ va uchbog‘larni fiziologik faollikka ta‘sirini o‘rganish maqsadida atsetilen efirlarini aminohosilalari sintez qilindi.



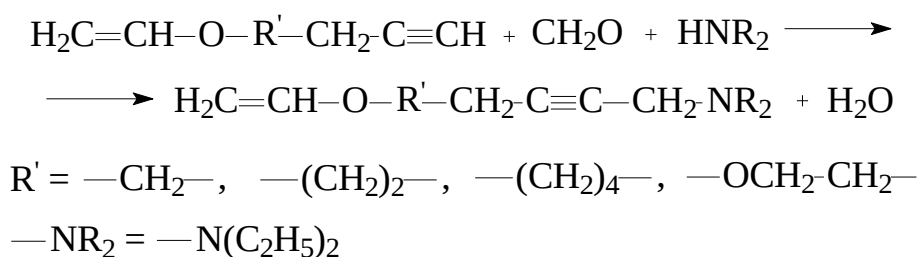
Monomerlarni yangi sinfi – galogen vinilaminoatsetilenlarni sintez qilish uchun xloral va uni poliatsetall hosilalari glikol aldegid kislotalar va aminlar bilan reaksiyaga kiritilib olindi.



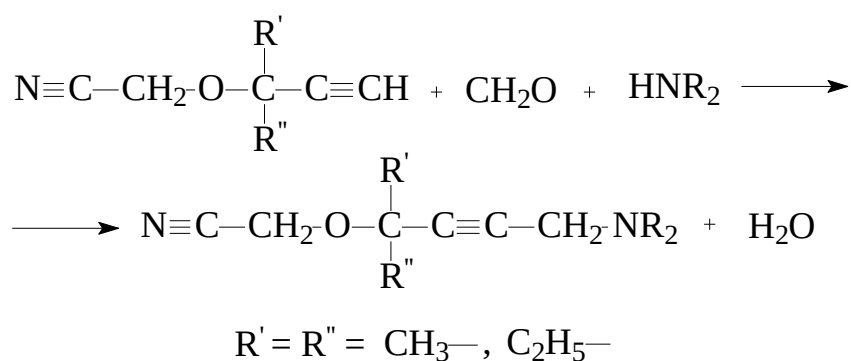
Blasov va boshqalar [34] vinilatsetilen efirlariga dimetilamin va paraform ta'sir ettirib, dioksan sharoitida, Cu_2Cl_2 katalizatorligida atsetilen aminospirotlarini sintez qilishga muvaffaq bo'ldilar.



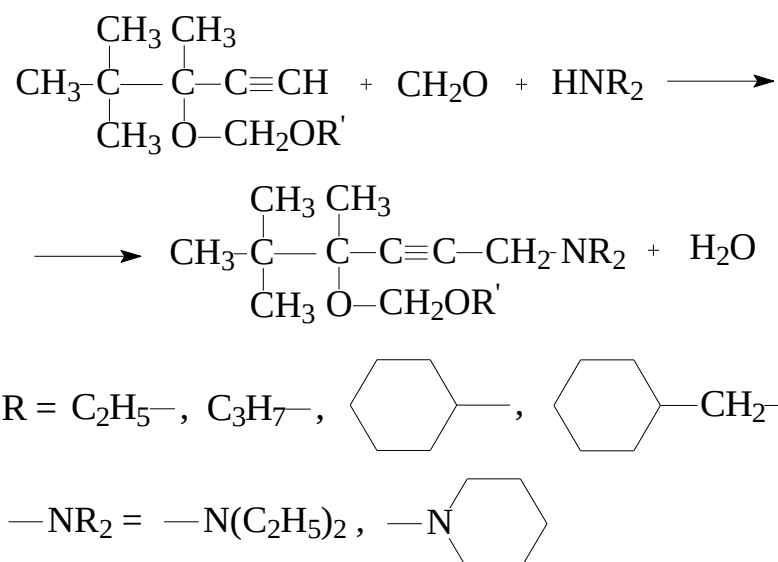
Etilen va atsetilen bog'larini qo'shni geteroatomga o'zaro ta'sirini o'rganish natijasida mualliflar bir vaqtini o'zida α -, β -atsetilen efiri guruhlarini tutgan aminoefirlarni sintezlanishini ko'rsatib berdilar. Ular uchbog' tutgan oddiy vinil efirlarini Mannix reaksiyasiga kirishishini o'rgandilar.



Atsetilen spirtlarini β -sian efirlarini dioksan sharoitida paraform va aminlar bilan reaksiyaga kirishib yuqori unum bilan aminoatsetilen efirlarini sianetil hosllarini hosil bo'lishi [33, 34] adabiyotlarda ko'rsatilgan.



Yangi faol repellentlar qidirish maqsadida Bataev va Lopushinskiylar tomonidan [32] 3,4,4-trimetil 3-alkooksimetilpentin-1 ol-3 ni ikkilamchi amin va paraform bilan reaksiyasi amalga oshirilgan.

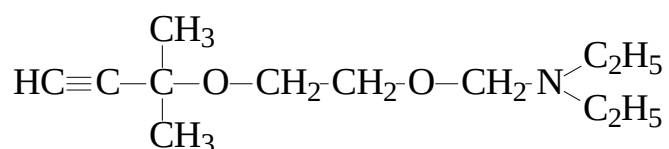


Reaksiya benzol, toluol, dioksan sharoitida organik erituvchilarsiz katalizator ishtirokida va katalizatorsiz amalga oshirib o'rganilgan. Mualliflar tomonidan shu narsa aniqlandiki mazkur reaksiya uchun eng ma'qul erituvchi dioksan yoki toluol bo'lib, qaynash temperaturasi past bo'lgan benzolda maxsulotning chiqish unumi kamaygan.

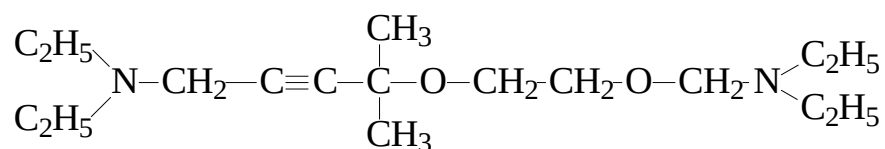
Katalizator sifatida Cu_2Cl_2 ni qo'llanilishi reaksiya vaqtini qisqartirib, maxsulot unumini oshirishga olib kelgan.

Loguchaeva [35] dimetil, etil, dimetil vinil etinil karbinollar va tetrametil diolni aminoatsetilen efirlarini olishga mevaffaq bo'lgan. Tajriba natijasida shu narsa aniqlanganki uchlamchi atsetilen spirtlari oson aminometillanadi. Dimetilviniletinil karbinol dioksan muhitida boshqa erituvchilarga nisbatan kam unum bilan mahsulot xosil qilishi aniqlangan.

Dimetiletinil karbinolni oksietil efiri benzol sharoitida aminometillanganda reaksiya gidroksigruppa vodorodiga boradi va dimetiletinil karbinolni dimetilaminometoksi efiri xosil bo'ladi.

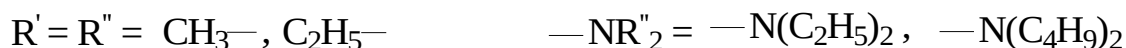
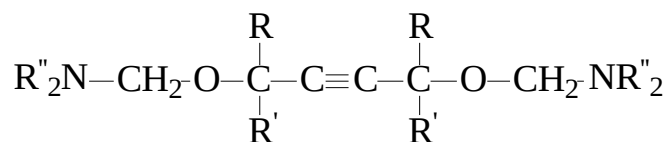


Dimetiletinil karbinolni β -oksietil efiri dioksan sharoitida aminometillanganda 1-dietilamino 4-metilpentin 2-ol ning α dietil amino metoksi etil efiri asosiy maxsulot sifatida xosil bo'ladi.



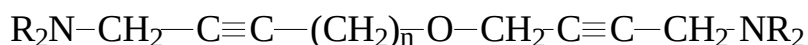
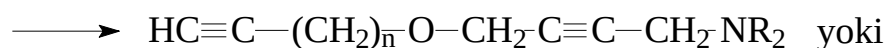
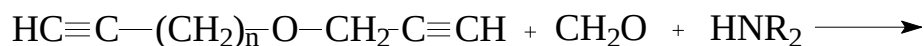
Dimetiletinil karbinolning β -oksietil efirini aminometillash natijasi shuni ko'rsatadiki benzol sharoitida aminometillansa maxsulotning chiqish unumi kamayadi. Bunga sabab qo'shimcha reaksiyalarning sodir bo'lishi va moddalarning qisman smola holatiga o'tishidir.

Bataev va boshqalar [37] butindioldimetil tetrametil va dimetil butindiollarning β -glikollarini aminoefirlarini olish mumkinligini ko'rsatib berdilar.



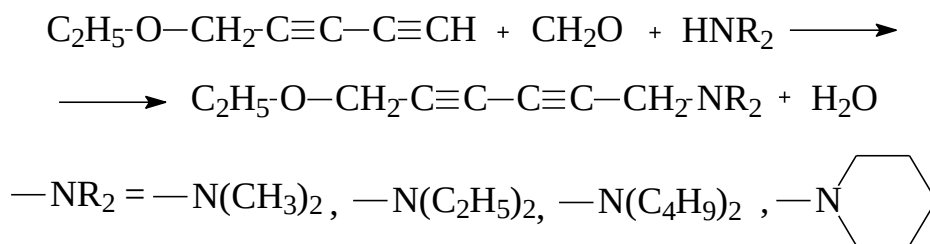
Reaksiya benzol sharoitida 15-18 soatda amalga oshirilgan. Mualliflar shuni takildlaydiki, aminometillanish qobiliyati butindioldan uchlamchi atsetilen glikollar tomonga qarab ortib boradi. Boshqa aminlarga qaraganda dietilamin hamma glikollar bilan yaxshi reaksiyaga kirishib 56 % mahsulot chiqish unumini beradi. Morfolin esa qiyinchilik bilan 17 % gacha maxsulot chiqish unumini beradi. Ammo mualliflar bunday qonuniyatni izohini yoritmaganlar.

Ayrim mualliflar tomonidan [38] mono va diaminoatsetilen efirlarini dioksan sharoitida dimetil va dietilaminlarni qo'llagan holatda 24 soat davomida reaksiyani amalga oshirishga muvaffaq bo'ldilar.

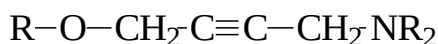


$$n = 1, 2, 3, 4$$

1965- yilda Dumand hodimlari bilan birgalikda [39] ikki va undan ortiq uchbog' tutgan aminoefirlarni sintez qilishga muvaffaq bo'lgan

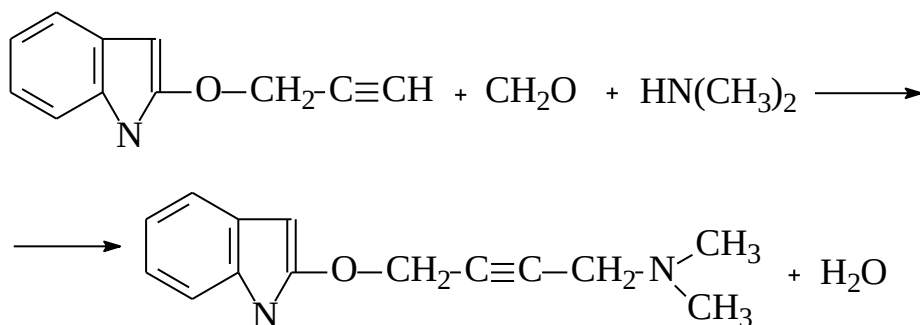


Benzil spirtini propargil efiri, benzigidrol, 1-fenilsiklogeksanollarni aminoatsetilen efirlarini olganligi haqida [40] adabiyotda ma'lumot keltirilgan.

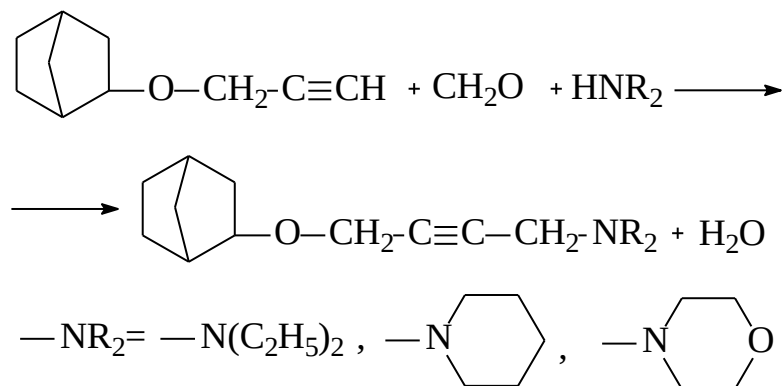


Ular aminometillovchi reagent sifatida paraform, pirrol, pipiridin, dimetil va dietilaminlardan foydalanganlar.

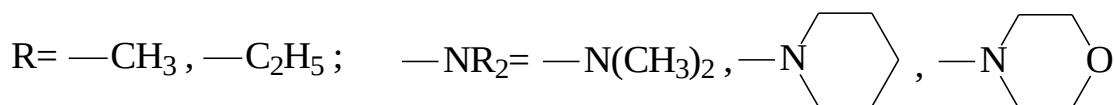
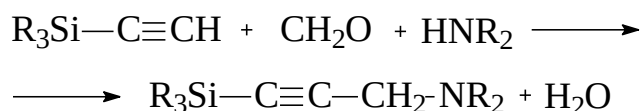
Nilson va boshqalar etanol sharoitida [37] katalizator sifatida Cu_2Cl_2 ishtirokida indolni uchlamchi aminoalkil hosilalarini sintez qilishga muvaffaq bo'ldilar.



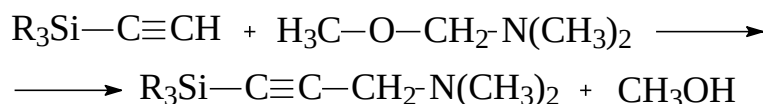
Fiaktisov va boshqalar [39] ning ishlarida bisiklo- (2,2,1)- geptinni propargil efiri asosida aminometillash reaksiyasini amalga oshirilganligi yozilgan.



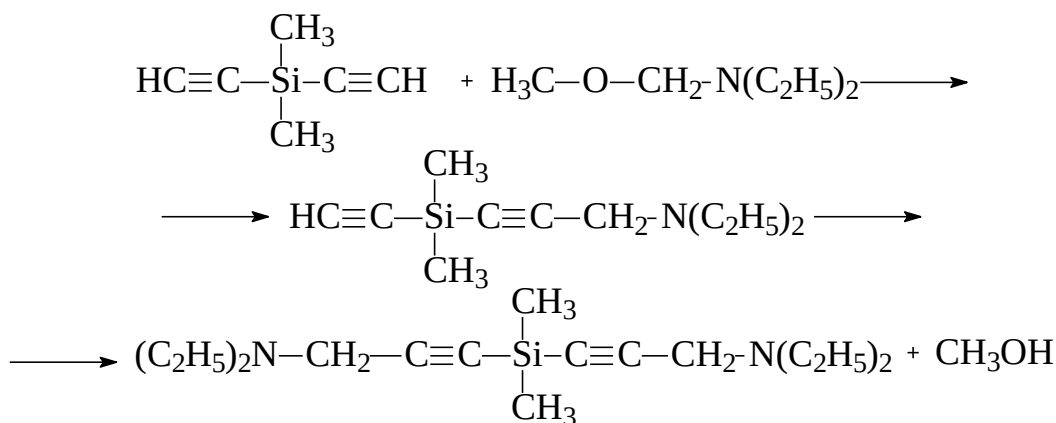
Bir qator tadqiqotchilar mono va dietinil silanlarni kremniy organik propargilaminlarni 70 % unum bilan olishga muvaffaq bo'ldilar.



Bu birikmalarni olishni qulay usullaridan biri etilen silanlarga aminoefirlarni ta'sir ettirish hisoblanadi.



Dimetil, dietinil silanlarni aminometillash reaksiyasi bitta yoki ikkala etinil guruxga ketishi mumkin.



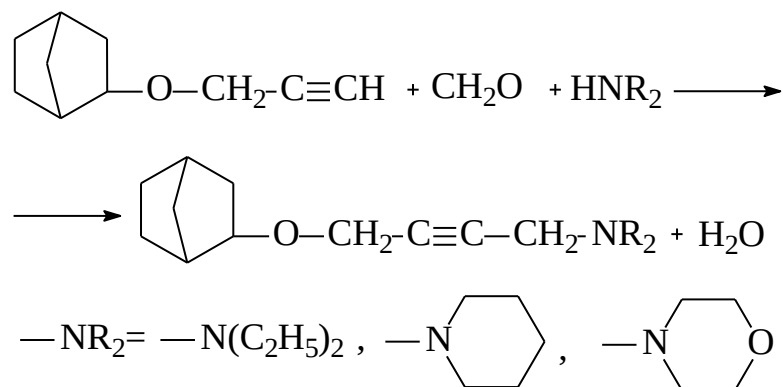
1.6. Aminometillsh reaksiyasi mahsulotlarining amaliy ahamiyati va biologik faolligi

Aminometillash reaksiyasi, ya'ni Mannix reaksiyasi asosida olingan moddalar xalq xo'jaligining turli sohalarida o'z xususiyatlar, xossalariga ko'ra turli maqsadlarda foydalaniladi. Bunga ko'plab misollar keltirish mumkin.

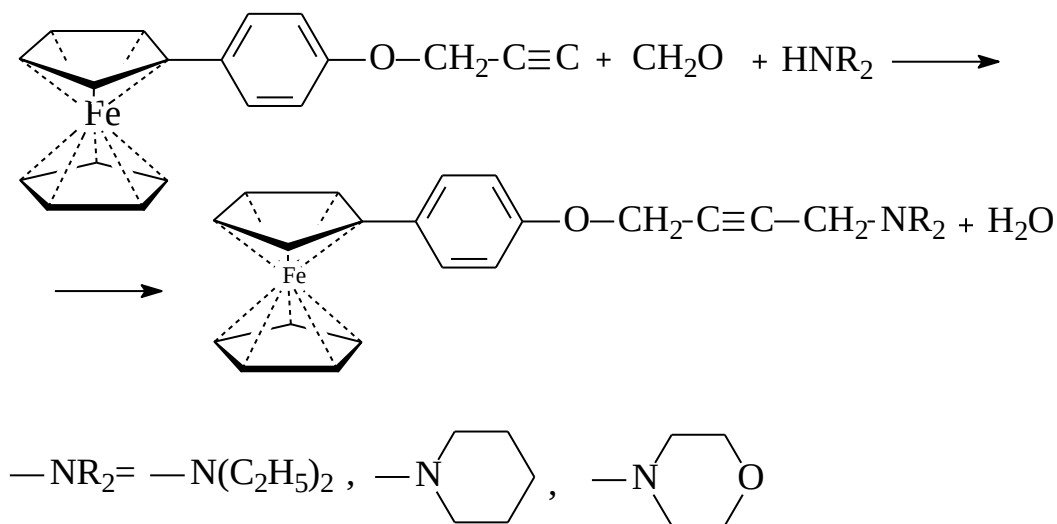
Ko'pchilik atsetilen bog'i tutuvchi fiziologik faol moddalar bo'lib, og'riq qoldiruvchi, plazmolitik, anistiziya, bezgakka qarshi [41] preparatlar hisoblanadi.

Patent mahsulotlariga ko'ra vinilatsetilen, formaldegid va ikkilamchi aminlardan hosil bo'lgan aminoatsetilenlar insektisid, antioksidant va polimerizatsiya reaksiyasi uchun stabilizatorlar sifatida qo'llanilganligi ma'lum.

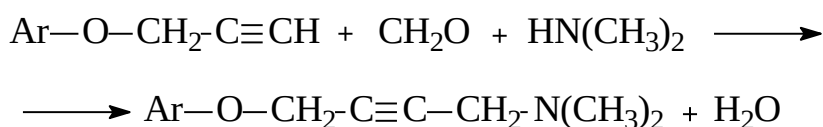
Fiaktitsov va boshqalarning ishlarida [25-26] bisiklo-(2,2,1)-geptinni propargil efiri asosida aminometillash reaksiyasini amalga oshirganligi yozilgan.



Olingan moddalar antivirus faollikka ega ekanligi aniqlangan. p-ferrotsenilfenolni propargil efiriga paraform va ikkilamchi aminlarni $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ va boshqa mis tuzlari ishtirokida p-ferrotsenil fenolni aminoatsetilen efiri sintez qilib olingan [35].



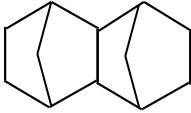
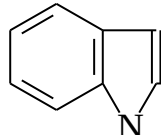
Yuqoridagi reaksiya yordamida olingan moddalar antidekatsion xususiyatga ega bo'lganligi sababli benzinlarga qo'shilganda oktan sonini bir necha marotaba ortishi aniqlangan. Aril, naftil, propargil efirlarini dimetilamin ta'sirida dioksan sharoitida katalitik miqdordagi mis tuzlari ishtirokida 80-105°C da arilatsetilen aminoefirlari sintez qilib olingan [32].



Ikkilamchi aminlar asosida sintez qilingan aminoefirlar yuqori gerbidsidli faollikka ega ekanligi aniqlangan va bir qator tekshirishlar hamda ilmiy tadqiqotlar orqali isbotlangan. Tez va sifatli ta'siri esa alohida ahamiyatga ega.

4-jadval

Aminometillash reaksiyasi mahsulotlarining biologik faolligi

Aminometillash reaksiyasi natijasida olingan moddalar	Sintez qilgan mualliflar	Biologik faolligi
 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Fiaktitsov	Antivirus faollik ega
$\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Maxsumov	Yuqori gerbitsitli faollik ega, biostimulyator
 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Nilson	Bezgak va anistiziyaga qarshi preparat
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Maxsumov	Og'riq qoldiruvchi preparat
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Lapuskiniskiy	Insektisid sifatida ishlatiladi

1.7. Ferrotsen haqida tushuncha

Ferrotsen hosilalari strukturasi bo'yicha gen yadrosini eslatadi. Shuning uchun qon – tomir organlari funkstiyasiga ijobiy ta'sir etadigan preparatlar ishlab chiqish asosiy aktual muammolardan biri xisoblanadi.

Qishloq xo'jaligida sintetik biostimulyator ta'sirida paxta va bir qator boshqa o'simliklar etishtirishni tezlashtirish muhim milliy xo'jalik ahamiyatiga ega. Garchi paxtachilikda paxta boshoqlari o'sishini tezlashtirishning bir qancha usullari ma'lum bo'lsa-da, faktik jihatdan birlikdagi stimulyatorlar ishlatiladi, yuqori effektiv biostimulyatorlar ishlab chiqarish sintetik kimyoning aktual muammolaridan xisoblanadi.

Turli xildagi kleyli kompozitsiyalar ma'lum. Ularning bir qatori tirik to'qimalarni kleylash uchun tavsiya etilgan. Tirik to'qimalarni kleylashda bio-kleyning gemostatik xossalari va 2 – 3 minutda kleylash muddati muhim ahamiyat kasb etadi, bu esa asosan to'la javob bermaydi. Ayniqsa, barcha ma'lum kley kompozitsiyalari tinchlantiruvchi xossalarga ega emas. Bu bilan bog'liq ravishda tibbiyot uchun yuqori gemostatik xossaga va oz muddatda tirik to'qimalar kleylashga, shuningdek, tinchlantiruvchi xossaga ega bo'lgan bio-kley kompozitsiyalari ishlab chiqish zamonaviy fanning asosiy aktual muammolaridan biri [9-12]. Ferrotsen kashf etilgandan so'ng ko'p sonli ishlarda ferrotsen siklopentadienil xalqasining aromatik tabiati isbotladi va uning bir qancha hosilalarining qator bebaxo hosilalari ko'rsatilgan [9-12]. Ferrotsen aromatik hosilalarining turli sintez usullari ishlab chiqilgan.

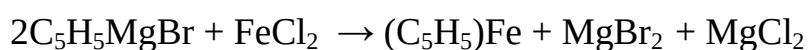
1954 - yilda A.N. Nesmyanov va E.G. Perevalova hamkasblari bilan ferrotsenning *n* – nitrofenildiazot bilan efir – suvli muhitdagi ta'sirini o'rganib, reaksiya azotning ajralib chiqishi va *p*-nitrofenilferrotsen xosil bo'lishi bilan borishini aniqlashtirib olingan birikmalarining tuzilishi *p* – nitrobenzoy kislota bilan kaliy permanganatning ishqoriy eritmasida oksidlash yo'li bilan isbotlangan.

A.N. Nesmyanov hamkasblari bilan ferrotsen xosilalarini o'rganish borasida izlanishlarini davom ettirib, ferrotsenning azobirikmalar bilan ta'sirini o'rganishdi. Mualliflar shuni aniqlashdiki, arilferrotsenning hosil bo'lishi erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Ferrotsenning *p* – olildiazoxlorid, shuningdek, *p* – anizildiazoxlorid bilan reaksiyasi o'rganildi. Diazotlash natijasida *p* – anizilferrotsen va ferrotsenning bir qator boshqa hosilalari olindi. Anilin va ferrotsendan diazotlash metodi bilan 42 % unumda fenilferrotsen olindi. Sintez qilingan birikmalarining tuzilishi spektral metod bilan o'rganildi.

Natijada ishlarida ferrotsenning aminofenol bilan dietil efirli muhitda reaksiyasi o'rganilgan; p – ferrotsenilfenol 39 % unum bilan olingan. Ayniqsa, nitrofenilferrotsen 86 % unum bilan olingan.

Ferrotsenilamin ferrotsenillitiy va gidroksilaminning benzil efiridan olingan. Shuningdek, ferrotsenilaminning nordon tuzi va N–asetilferrotsenilamin olingan. Mualliflar tomonidan p – ferrotsenilamin aromatik amin xossaga egaligi isbotlangan, lekin, uni ferrotsenil guruh bilan nitrat kislota ta'siri natijasida diazotlash mumkin emas.

Brodxeg G. va Poson P. diazotlash metodi bilan mono va difenilferrotsen, o – tolilferrotsen, m – xlorfenil va dimetoxlorfenilferrotsenni sintez qilishgan. P - gidroksifenilferrotsen 14 % , o – karboksifenilferrotsen 75%, o – va p – nitrofenilferrotsen 5 va 18 % unum bilan olingan. P – anizildazanni ferrotsenga ta'siridan gomoannulyar dianizilferrotsen. Ferrotsen Kili va Poson 1951 yilda stiklopentadienning o'ziga xos birikmasi-ko'pincha deb ataladigan distiklopentadieniltemir hosil qildilar. Uni stiklopentadienni magniyorganik birikmasi va temir (II) xloriddan olish mumkin.

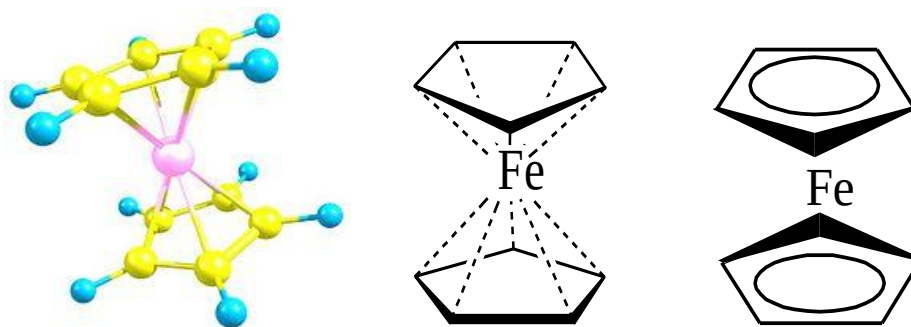


Gaz holatidagi stiklopentadiennni qaytarilgan temir ustidan 300° C da o'tkazish ferrotsen olishning ancha oddiy usulidir:



Ferrotsen moddasining 174° C da suyuqlanadigan to'q sariq rangli kristall moddadir. Qaynash temperaturasi 249° C, zichligi 1,49 g/sm³ (25° C) ga teng. U juda barqaror bo'lib, 470° C da qizdirilsa, xlorid kislota va natriy gidroksidning suvli eritmasida qaynatilsa ham parchalanmaydi. Ferrotsen oson sublimatlanadi, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Havo haroratida barqaror. Ferrotsen almashinish reaksiyalariga benzol va fenol kabilar bilan kirisha. Ko'pchilik olimlarni reaksiyalarida ferrotsen hususiyatini benzolda ko'rishadi, bunda ferrotsen benzoilsiz aromatik sistema deb nomlanadi. Bunda kimyoviy 3 ta xususiyati bor. C₅H₅ halqasida uzluksiz, Fe – C da vodorodni almashinishi, Fe – C da temirni oksidlanishi. Ferrotsen kislotali muhitda kation

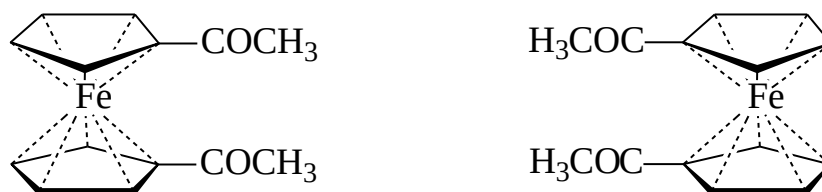
radikaliga oson oksidlanadi. Ferrotsen tuzlari suyuq eritmalarida ko‘k rangga kiradi, konsentrlanganida esa qizil rangda bo‘ladi. Ferrotsenda Fe – C bog‘i ham reaksiya hususiyatiga ega. U faqat qaytaruvchilarda H₂ katalizatorlar yordamida (Pt), ishqoriy metallar, suyuq ammiakda yoki aminlarda ferrotsen arenlar yordamida AlCl₃ ta’sirida bitta halqa arenlarga almashinadi va [Fe(C₅H₅)(aren)]⁺ hosil bo‘ladi. Ferrotsen strukturasi ko‘ra va kislotalar ta’siriga chidamsiz bo‘lishi kerak edi. Ana shu omillarni hisobga olib ham disiklopentadieniltemirni rentgenstruktura analiz qilish natijasida deyarli bir vaqtning o‘zida E. Fisher (Germaniya), G.Uilkinson (Angliya) va P. Vudvord hodimlari bilan (AQSH) 1952- yilda yangi tuzilish formulasini taklif etdi [12].



3 –rasm. Ferrotsenning fazoviy ko‘rinishi

Shuningdek ular disiklopentadieniltemir “Ferrotsen“ deb atashni taklif qildilar[11]. Ferrotsen strukturasi ko‘rinadiki temir halqalaridagi barcha uglerod atomlari bilan bog‘langan. Atomning sirtqi qavatidagi 2 ta 4s elektronlar hisobiga temir halqadagi uglerod atomlari bilan kovalent bog‘ orqali bog‘langan. Ferrotsen alkillanish va atsillanish reaksiyalarini o‘rganish natijasida halqalarning bir-biriga ta’sir ko‘rsatishi aniqlanadi [12]. Jumladan, halqalarning biriga kiritilgan elektronoakseptor gruppasi o‘zi joylashgan halqani kuchli dezaktivlab ikkinchi halqaga ham ta’sir ko‘rsatadi. Aksincha elektronodonor o‘rinbosarlar o‘zi bog‘langan halqani ko‘proq ikkinchisini kamroq aktivlaydi. Buning oqibatida hujum qilayotgan bir elektrofil aktiv gruppasi joylashgan halqaga kiradi. Atsillashda faqat bitta diatsetilferrotsenni olinishi, siklopentadienil halqalari markazlari va temir atomi orqali o‘tgan o‘q atrofida

halqalar erkin aylana olishi mumkinligidan dalolat beradi, aks holda yana bir izomer hosil bo'lishi mumkin.



Ferrotsen markazga nisbatan simmetrik joylashgan ikkita tekislikdan iborat tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. Temir atomi ikki parallel siklopentadienil halqalar markazida va hamma o'nta uglerod atomidan barobar uzoqlikda joylashgan. Har bir halqadagi uglerod atomlarining orasidagi masofa bir xil bo'lib, 1,41 Å ga teng ya'ni, benzoldagi uglerod atomlari orasidagi masofaga (1,39 Å) yaqin temir atomi ikki zaryadli kation bo'lib, halqalar esa manfiy zaryadlangan. Shuning uchun butun molekulada elektroneytraldir. Temir atomi orasidagi bog' hamma 12-ta π elektronlar yordamida amalga oshiriladi. Ferrotsenga o'xshash birikmalar masalan: disiklopentadienilkobalt, disiklopentadienilnikel, shuningdek benzolxrom va ularning analoglari huddi shunday tuzilgan [18]. Ferrotsenning kimyoviy o'zgarish sohasidagi asosiy tadqiqotlar A.N.Nesmiyanov nomi bilan bog'liqdir. Rossiyada N.S. Kochetkova, E.G. Perevalova, B.A. Sergeyev, V.D. Bilchevskaya, Germaniyada S.A. Shlyogl, Gruzsiyada L.A. Asatyan, Belorusiyada E.A. Kolennikov, Ya.M. Paushkin. AQSH da P.B. Vudvord kabi olimlar ferrotsenning alifatik, aromatik hosilalarini sintez qildilar. Ferrotsenning ko'plab hosilalari sintez qilingan bo'lishiga qaramasdan ular orasida amaliyotga joriy etilganlari juda oz miqdorni tashkil etadi. Ayniqsa, biologik faol modda sifatida amaliyotda qo'llanilayotgan ferrotsianli birikmalar juda oz sonda ekanligi bu sohadagi tadqiqotlarni jadallashtirish zarurligini taqozo etadi. Bizning O'zbekistonda ferrotsen kimyosini rivojlanishiga O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan ixtirochi va ratsionalizator, kimyo fanlari doktori professor I.R.Asqarov tomonidan 560 dan ortiq ilmiy, uslubiy asarlar, 30 dan ortiq kashfiyotlar, 60 ta darslik, uslubiy qo'llanma va monografiyalar hamda, "Tovarlarni kimyoviy tarkibi asosida

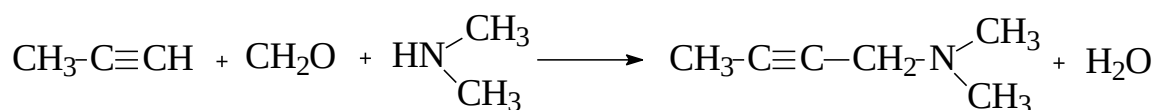
sinflash va sertifikatlash” -020022 va “Bojxona huquqi”- 120012 ixtisosliklari muallifi O‘zbekiston xalq tabobati akademiyasining ilmiy kengashi raisi I.R. Asqarov 1972-1975-yillarda Toshkent tibbiyot institutida olib borgan ilmiy tadqiqot ishlari samarasida “Ferrotsenning nosimmetrik diatsetilendiefirlari sintezi va ularning tiofen hosilalarini olish” mavzusidagi nomzodlik dissertatsiyasini himoya qildi. Ferrotsen asosida minglab birikmalar sintez qilish mumkinligi A.N. Nesmeyanovning “Ferrotsen kimyosi”(Moskva 1967-yil) nomli, E.G. Perevalova, M.D. Reshetova, K.I. Grandberglarning “Elementorganik kimyo metodlari” (Moskva 1982-yil) nomli , I.R. Asqarovning “Ferrotsen hosilalari” (Farg‘ona 1999- yil) nomli, monografiyalarida atroflicha ilmiy asosda tahlil qilingan. Adabiyotlarda qayd qilinishicha molekulasida ferrotsenil yadrosi saqlovchi birikmalar ferrotsenil yadrosini o‘ziga xos molekulyar tuzilishi evaziga kuchli biologik faollikni namoyon qila olishi mumkinligi qayd etilgan[13]. Hozirgi kunda tibbiyot institutining bir qator olimlari ferrotsen asosida sintez qilingan yangi moddalarni kamqonlik kasalliklarini, shamollash kasalliklarini davolashda hamda, ferrotsen asosida olingan bioyelimlarni xossalarini chuqur o‘rganishdi va ularni amaliyotga tadbiq etishgan. Rossiyada A.N. Nesmeyanov va uning shogirdlari tomonidan sintez qilingan o-karboksibenzoilferrotsenni natriyli tuzi (ferrotseron) v amaliyotga joriy etilgan. Hozirgi kunda ferrotsen asosida sintez qilingan yangi moddalar tibbiyotda kamqonlik kasalliklarini, shamollash kasalliklarini davolashda, hamda ferrotsen asosida olingan bioyelimlarni xossalarini chuqur o‘rganib amaliyotga tadbiq etildi [9-18].

Bundan tashqari ferrotsen asosida olingan suvda eruvchan yangi preparatlarni chigitda sinalib, paxta hosilini erta pishib yetilishiga va hosildorligini oshishiga ijobiy ta’sir etishi isbotlandi.

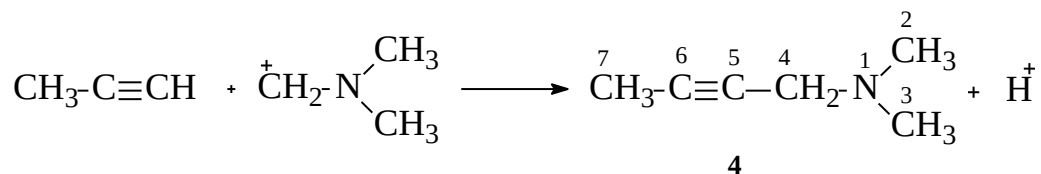
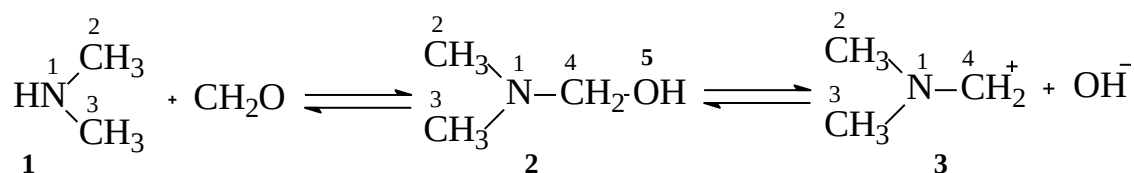
II BOB. EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Aminometillash reaksiyalari mexanizmini kvant kimyoviy o'rganish

Aminometillash reaksiyasi asosan uchta komponent: harakatchan vodorod atomi tutuvchi organik modda, formaldegid va aksariyat holda ikkilamchi amin ishtirokida boradi. Ushbu izlanishda harakatchan vodorod atomi tutgan modda sifatida propin molekulasi hamda ikkilamchi aminlardan dimetilamin asos qilib olingan.



Ushbu reaksiyani birinchi marta buyuk nemis kimyogari K. Mannix tomonidan 1912- yilda ochilgan va o'rganilgan [4]. Shuning uchun Mannix reaksiyasi deyiladi. Mazkur reaksiya ochilganiga uzoq vaqt bo'lgan bo'lsada xali hanuz organik birikmalarning turli sinflariga bir vaqtning o'zida ham metilen, ham amino gruppani kiritishning eng qulay usuli bo'lib qolmoqda. Biz avvalgi maqolada adabiyotlar tahlili bilan batafsil tanishgan edik. Turli adabiyotlardagi Mannix reaksiyasiga doir ma'lumotlar to'planib reaksiyalar bir-biri bilan taqqoslangan. Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha [5]:



Dastlabki, oraliq, oxirgi hosilalarning hamda ammiak molekulasining geometriyasi, zaryad taqsimoti, valent burchaklari va energetik kattaliklari Gaussian98W dasturida DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisida olib borildi. Olingan natijalar (4, 5) jadvallarda ko'rsatilgan.

DFT-B-3LYP metodi diaminobirikmalar hamda tarkibida harakatchan vodorod atomi tutgan organik moddalarning energetik qiymatlari va geometriyasini, aminometillanish jarayonini o'rganish uchun juda qulay.

5-jadval

Ammiakning to'la energiya qiymatlari E(kkal/mol), dipol momenti μ (D)

Birikma	DFT-B3LYP				HF			
	Gaz faza		Etil spirt		Gaz faza		Etil spirt	
	μ	E	μ	E	μ	E	μ	E
NH ₃	1,8498	-35284,34	2,1065	-35288,04	1,7543	-35060,37	2,0343	-35064,04

Yuqoridagi keltirilgan ma'lumotlar ammiak molekulasi energiyasi va elektr xossalarini o'rganishda qo'l keladi. Masalan, nazariy hisoblar ushbu molekulaning qutbli ekanini ko'rsatadi. Gaz fazadan erituvchiga o'tganda molekula qutbliligini DFT-B3LYP metodida 0,26D ga oshishini; HF metodida esa bu o'zgarish 0,28D tengligini ko'rish mumkin. Reagent va hosilalardagi azot atomi bilan bog'langan radikallarning valent burchak qiymatlarini (6-jadval) ammiak molekulasi valent burchak qiymatiga taqqoslaylik.

6-jadval

Birikmalarning hisoblangan valent burchaklar qiymatlari φ (°)

DFT-B3LYP								
	Gaz fazada				Nisbiy burchak farqlari, $\Delta\varphi^*$ (°)			
φ	1	2	3	4	1	2	3	4
C2-N1-C3	113,05	113,21	115,07	111,74	3,58	3,74	5,6	2,27
C3-N1-C4		113,28	122,45	111,93		3,81	12,98	2,46
N1-C4-O5		112,35				2,88		
N1-C4-C5				112,32				2,85
C4-C5-C6				179,31				
C5-C6-C7				179,53				

*- valent burchak qiymati 109,47° (DFT-B3LYP gaz fazada) [41]

Ammiak molekulasi orasidagi valent burchak qiymati 109,47° va gibridlanish turi sp³. Natijalardan ko'rinib turibdiki, nazariy hisoblangan valent burchaklar aniqligi juda yuqori va amalda o'lgangan qiymatlarga mos keladi. Hisob natijalari azot atomi bilan bog'langan uglerod atomlar orasidagi bog' – σ -bog' ekanligini ko'rsatadi. Hosiladagi hisoblangan azot atomining gibridlanish

turi ham sp^3 ekanligini jadval qiymatlari tasdiqlaydi. Olingan sintez mahsuloti va reaksiya mexanizmi to'g'ri va aniq ekanligini kvant kimyoviy o'rganish orqali oson tushinish mumkin.

2.2. Monoatsetilferrotsenning aminometillanishi

Kerakli jihoz va reaktivlar:

- 1 g gacha tortma olish uchun 1 – sinf aniqlikda ishlovchi laboratoriya tarozisi
- 40 – 150° C oraliqda ishlovchi quritish shkafi
- 100 – 200° C oraliqda ishlovchi kamerali laboratoriya elektrpechi
- Shtativ
- Suv hammomi
- Pipetkalar
- 100 – 150 cm^3 hajmli silindrlar
- 500 cm^3 hajmli termokimyoviy kolbalar va stakanlar
- Filtr qog'ozi
- 100 ml dioksan eritmasi
- Monoatsetilferrotsen
- Dietilaminxlorid tuzi
- 40 % li formaldegid eritmasi
- Mis (I) –xlorid
- Distillangan va bidistillangan suv
- Mineral kislotalar

Quruq minerallashtirish usulida boshlang'ich mahsulotlar namunasidagi organik moddalar elektropetchda to'liq kuydirilib, bartaraf qilindi.

Tajriba o'tkazish uchun jihozlarni tayyorlash:

Barcha laboratoriya idishlari yuvuvchi vosita bilan yuvilib, idishlar oldin oddiy suvda, so'ngra distillangan suvda chayqaldi.

Tajriba oldidan idishlarga dastlab qaynoq 1:1 nisbatda nitrat kislotasi eritmasi bilan ishlov berildi, so'ngra distillangan suv bilan chayqaldi, va qaynoq

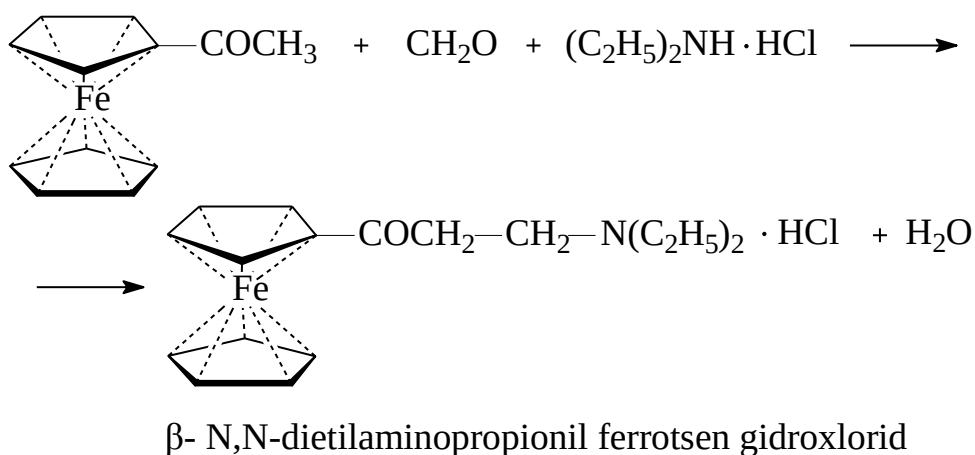
1:1 nisbatda xlorid kislotasi bilan ishlov berildi va 3 – 4 marta disstillangan suv bilan, 1 – 2 marta bidistillangan suv bilan chayqaldi hamda quritildi.

Idishlarga qaynoq kislota eritmasi bilan ishlov berish quyidagicha amalga oshiriladi:

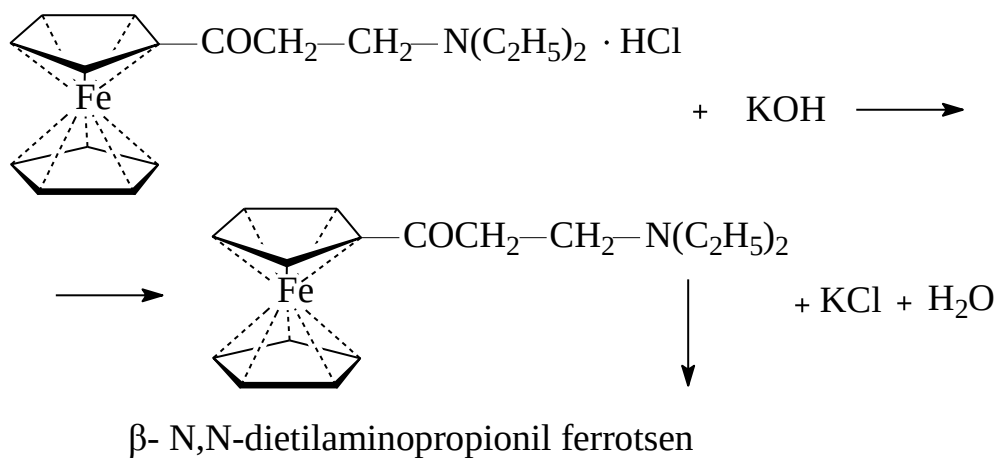
500 sm³ hajmli termokimyoviy stakanga chashka yoki tigellari solinadi. Ustiga kislota eritmasi quyiladi va qaynatiladi. Qizdirish to'xtatilib, to'liq soviguncha quritiladi va yuqorida ko'rsatilgan tartibda yuviladi.

Chashka va tigellarni stakanga solib, ustiga sirka kislotasi quyib, suv hammomida 1 soat davomida ushlab turish ham mumkin.

Jihozlar toza holatga keltirilgandan keyin reaktivlarni 0,01 ulushlarda 1 g gacha tortma olish uchun 1– sinf aniqlikda ishlovchi laboratoriya tarozisida tartib oldik. Dastlab monoatsetilferrotsen 0,01 mol (0,228 g) tartib oldik va menzurkada 50 ml dioksan eritmasida shisha tayoqcha yordamida aralashtirib eritdik. So'ngra dietilaminxlorid tuzidan ham shunday usul yordamida 0,01 (0,1085 g) mol ulushda tartib oldik. Dietilaminxloridni ham dioksandagi eritmasini tayyorlab oldik. Eritmalarni ohista aralashtirib, aralashmaga o'lchangan (3 – 4 ml) formaldegid eritmasidan pipetka yordamida tomizdik. Tayyorlangan aralashmani 100 ml li issiqlikka chidamli kolbaga varonka yordamida quyib, eritmani elektropechda asta qizdirdik. Bunda dioksanni ($t_{qay}^{\circ}=101^{\circ}$) eritmadan asta bug'lanishini ko'rish mumkin. Elektropechda 1 soat davomida qizdirdik eritmaning agregat holati avvalgidan ancha o'zgarib quyuq holatga o'tdi. Bunda quyidagicha jarayon kuzatildi:



Hosil bo'lgan moddaga ishqor eritmasidan cho'kma hosil bo'lishi tugaguncha ta'sir ettirdik natijada quyidagicha jarayon kuzatildi.



Cho'kma filtrlandi va toza holatda ajratib olindi. Bizga ma'lumki ikkilamchi aminlar nerv sistemasini tinchlantiruvchi moddalar hisoblanadi. Yangi sintez qilingan modda tarkibida ferrotsen molekulasi borligi sintez mahsulotining biologik faolligini yanada oshiradi.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR MUHOKAMASI

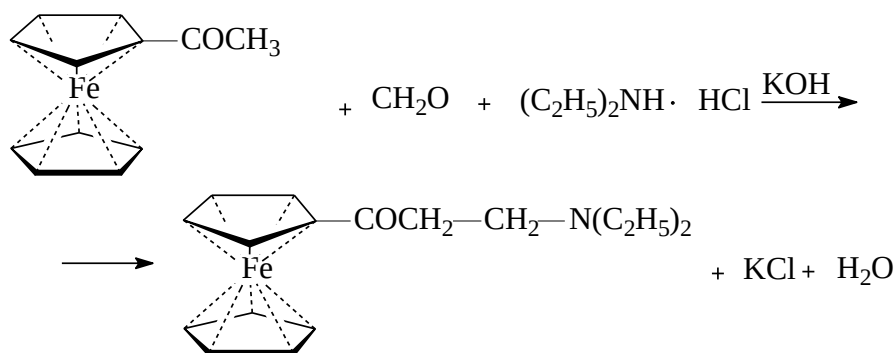
Adabiyotlar tahlilidan ko‘rinib turibdiki, aminometillash reaksiyasi va bu asosida olinadigan sintez mahsulotlari organik kimyoda muhim ahamiyat kasb etadi. Aminometillash reaksiyalaridan hosil bo‘lgan sintez mahsulotlari xalq xo‘jaligining turli sohalarida keng ko‘lamda ishlatilganligi uchun bu sintez usuli juda ko‘p tadqiqotchilarda katta qiziqish uyg‘otgan. Bu sintez usulining o‘ziga hos xususiyati shundaki, qisqa vaqt ichida organik modda tarkibiga bir vaqtning o‘zida ham amino, ham metilen guruh oson biriktiriladi.

3.1. Sintez mahsulotining kvant kimyoviy tahlili

Fan va texnika taraqqiyoti jadal rivojlanayotgan hozirgi davrda, O‘zbekistonga barcha sohalar qatori kvant kimyosida ham katta yutuqlarga erishilmoqda. Zamonaviy kompyuter dasturlari asosida kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalarini oldindan aytib berish, reaksiya mexanizmlarini chuqurroq o‘rganish imkoniyati mavjud.

Monoatsetilferrotsenning aminometillanish reaksiyasida dastlabki va oraliq reagentlar hamda reaksiya mahsulotlarining kvant-kimyoviy usullar bilan ularning geometrik kattaliklari, elektron tuzilishlarini o‘rgandik. Monoatsetilferrotsenning aminometillanish reaksiyasining mexanizmini nazariy o‘rganish ancha qiyinchilik keltirib chiqaradi.

Qiyinchiliklarni hal etishda biz zamonaviy kvant-kimyoviy metodlardan foydalandik. Monoatsetilferrotsenning aminometillanish reaksiyasini modellashtirishda Gaussian 98W dasturi DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisidan foydalandik. Bu dastur orqali biz reaksiya uchun zarur bo‘lgan reagentlar: monoatsetilferrotsen, formaldegid, dietilamin; oraliq mahsulotlar; reaksiya mahsuloti: β -N,N-dietilaminopropionil ferrotsen molekulalarining zaryad taqsimoti, atomlar orasidagi bog‘ uzunliklari, valent burchaklari, umumiy energiyalari, IQ, YaMR spektrlarini o‘rgandik.



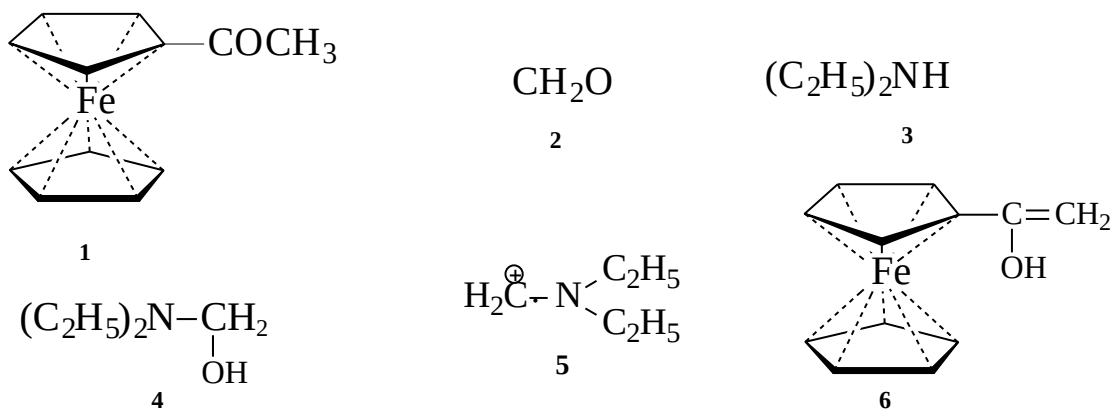
Monoatsetilferrotsenning aminometillanish reaksiyasida ishtirok etayotgan molekulalarning Gaussian 98W dasturining DFT metodi dietil efirli fazada to'la energiyalari hamda dipol momentlarini [1-jadval] hisobladik. Natijalar quyidagicha bo'ldi:

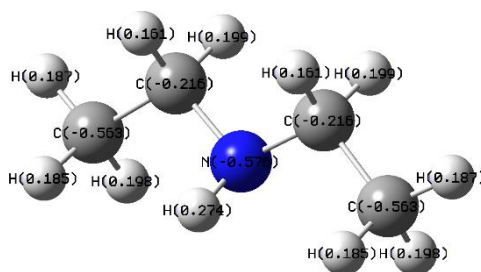
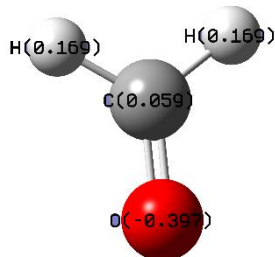
7-jadval

**Reagentlar va hosilalarning to'la energiya qiymatlari E(kkal/mol),
dipol momenti μ (D)**

Molekulalarning nomeri	DFT (dietil efiri)	
№	E, kkal/mol	D, debay
1	-11261	2,9725
2	-714,5	2,3072
3	-1334,3	1,1287
4	-2048,9	2,7669
5	-1574,8	0,6296
6	-11260	2,4914
6*1	-12833	2,9264

Reaksiyada ishtirok etayotgan molekula va ionlarni shartli raqamlar bilan belgiladik:





Molekula atomlari orasidagi bog' uzunligi (d, Å)

BOG' UZUNLIGI													
1				2		3		4		5		6	
C1-C2	1,52	C12-H12	1,07	C1-H2	1,10	C1-C2	1,53	C1-C2	1,53	C1-C2	1,52	C1-C2	1,35
C1-C3	1,46	C1-O	1,24	C1-H3	1,10	C2-N	1,48	C2-N	1,48	C2-N	1,51	C1-O	1,43
C3-C4	1,46	C2-H13	1,09	C1-O	1,22	N-C3	1,48	N-C3	1,48	N-C3	1,51	C1-C3	1,54
C4-C5	1,43	C2-H14	1,09			C3-C4	1,53	C3-C4	1,53	C3-C4	1,52	C3-C4	1,43
C5-C6	1,44	C5-H15	1,09			C1-H5	1,09	N-C5	1,45	N-C5	1,27	C4-C5	1,44
C6-C7	1,43					C1-H6	1,09	C1-H6	1,09	C1-H6	1,09	C5-C6	1,44
C3-C7	1,44					C1-H7	1,09	C1-H7	1,09	C1-H7	1,09	C6-C7	1,44
C4-H4	1,07					C2-H8	1,09	C1-H8	1,09	C1-H8	1,09	C3-Fe	1,90
C5-H5	1,07					C2-H9	1,10	C2-H9	1,10	C2-H9	1,09	C4-Fe	1,93
C6-H6	1,07					N-H10	1,02	C2-H10	1,09	C2-H10	1,09	C5-Fe	2,08
C7-H7	1,07					C3-H11	1,09	C3-H11	1,10	C3-H11	1,09	C6-Fe	1,91
C7-Fe	2,03					C3-H12	1,10	C3-H12	1,09	C3-H12	1,09	C7-Fe	2,07
C8-C9	1,43					C4-H13	1,09	C4-H13	1,08	C4-H13	1,09	C9-Fe	2,08
C9-C10	1,44					C4-H14	1,09	C4-H14	1,09	C4-H14	1,09	C10-Fe	2,08
C10-C11	1,44					C4-H15	1,09	C4-H15	1,09	C4-H15	1,09	C11-Fe	1,90
C11-C12	1,44							C5-H16	1,09	C5-H16	1,08	C12-Fe	1,95
C12-C8	1,43							C5-H17	1,10	C5-H17	1,08	C13-Fe	1,90
C8-H8	1,07							C5-O	1,46			O-H14	0,96
C9-H9	1,07							O-H18	0,99			C2-H15	1,07
C10-H10	1,07											C2-H16	1,07
C11-H11	1,07											C*-H*	1,07

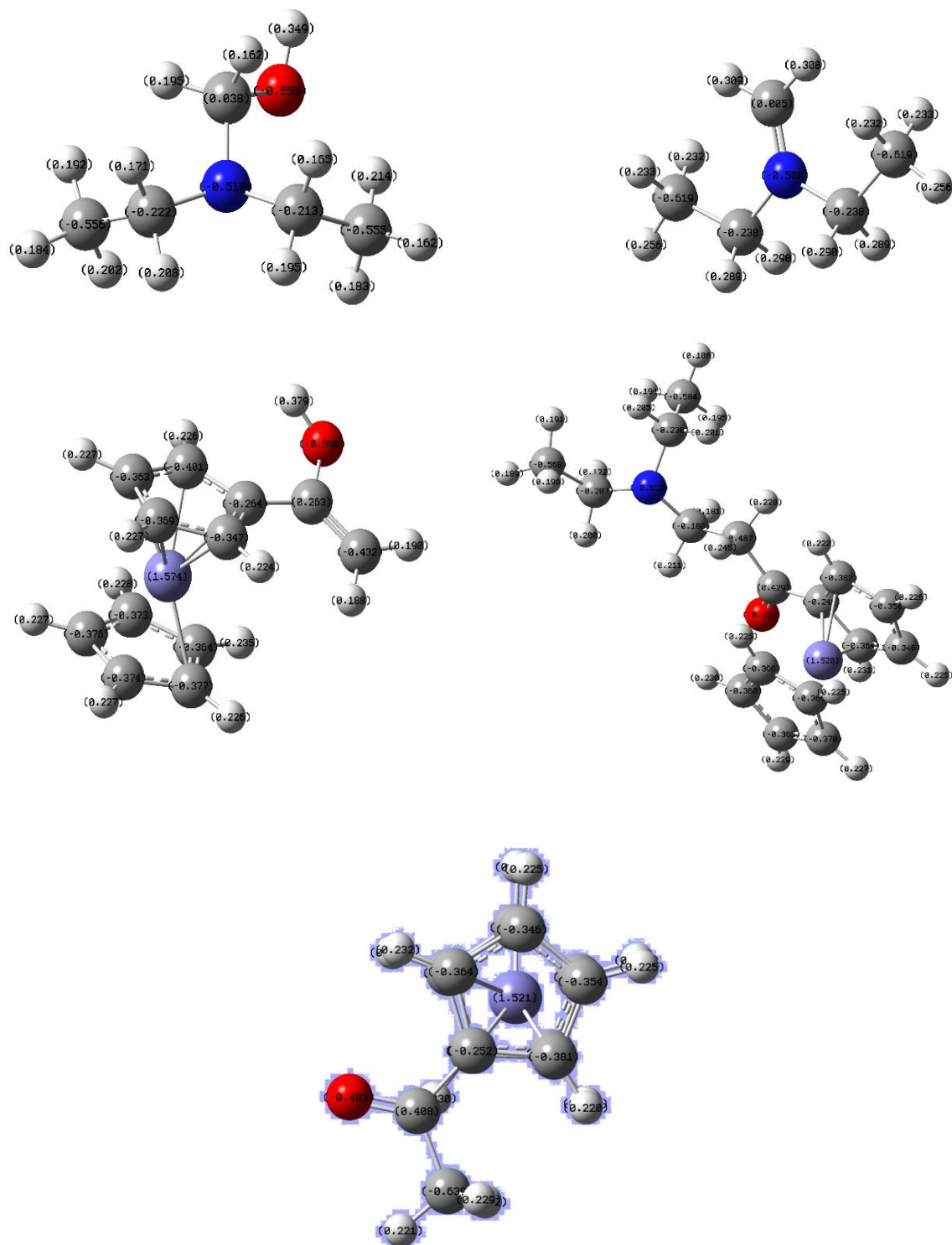
Turli molekular 1 dan 6-1gacha moddalardagi atomlarda zaryad taqsimoti (e)

ZARYAD TAQSIMOTI													
1				2		3				4			
C1	0,408	C10	-	C1	0,059	C1	-0,563	H13	0,185	C1	-0,556	H12	0,214
C2	-0,639	C11	-	H2	0,169	C2	-0,216	H14	0,187	C2	-0,222	H13	0,183
C3	-0,252	C12	-	H3	0,169	N	-0,576	H15	0,198	N	-0,518	H14	0,162
C4	-0,364	C13	-	O	-0,397	C3	-0,216			C3	-0,213	H15	0,195
C5	-0,346	H9	0,23			C4	-0,563			C4	-0,555	H16	0,349
C6	-0,354	H10	0,229			H5	0,185			C5	0,038		
C7	-0,381	H11	0,227			H6	0,187			O	-0,555		
H4	0,232	H12	0,225			H7	0,198			H6	0,184		
H5	0,225	H13	0,224			H8	0,161			H7	0,192		
H6	0,225	O	0,483			H9	0,199			H8	0,202		
H7	0,22	H14	0,232			H10	0,274			H9	0,165		
Fe	1,521	H15	0,221			H11	0,161			H10	0,195		
C9	-0,359	H16	0,229			H12	0,199			H11	0,162		
5				6				6*1					
C1	-0,619	H13	0,232	C1	0,263	O	-0,598	C1	0,429	Fe	1,52	H25	0,191
C2	-0,238	H14	0,256	C2	-0,432	H14	0,188	C2	0,487	C13	-0,36	H26	0,196
N	-0,508	H15	0,309	C3	-0,264	H15	0,19	C3	-0,18	C14	-0,365	H27	0,201
C3	-0,238	H16	0,308	C4	-0,347	H16	0,379	N	0,513	C15	-0,37	H28	0,205
C4	-0,619			C5	-0,369	H4	0,224	C4	0,207	C16	-0,369	H29	0,195
C5	0,256			C6	-0,363	H5	0,227	C5	0,568	C17	-0,366	H30	0,194
H6	0,232			C7	-0,401	H6	0,227	C6	-0,23	H18	0,228	H31	0,188
H7	0,233			Fe	1,574	H7	0,226	C7	0,584	H19	0,245	O	-0,494
H8	0,289			C9	-0,364	H9	0,235	C8	0,246	H20	0,181		
H9	0,29			C10	-0,377	H10	0,226	C9	0,364	H21	0,211		
H10	0,29			C11	-0,374	H11	0,227	C10	0,346	H22	0,172		
H11	0,289			C12	-0,376	H12	0,227	C11	0,354	H23	0,2		
H12	0,233			C13	-0,373	H13	0,228	C12	0,382	H24	0,189		

Keyingi sxemalar dastlabki, oraliq va so'nggi reaksiya mahsulotida atomlarda qancha zaryad borligini (Malliken bo'yicha) ko'rsatadi. Har bir molekulada atomlarning mos qat'iy nomeratsiyasi saqlangan.

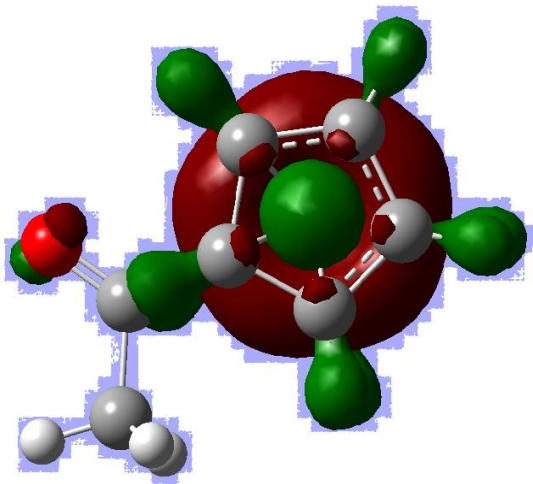
1-jadvalga ko'ra, monoatsetilferrotsen (1) da C1 uglerod atomida $q=+0,408e$ ga, C2 atomda esa $q=-0,639e$ ga teng. Oraliq mahsulot 6 da mazkur atomlardagi zaryad miqdori $q=0,263e$ va $q=-0,238e$ bo'lgan. Reaksiya so'ngida

C1 uglerod atomidagi zaryad $q=0,429e$ va C2 atomda $q=-0,478e$ ga teng bo'ldi. Musbat zaryadinig C1 atomda, hamda C2 atomda esa manfiy zaryad qiymatinig ortishi reaksiya davomida moddaning energetik jihatdan stabillashuvi va zaryadlarning qayta taqsimlanishi bilan tushuntiriladi.

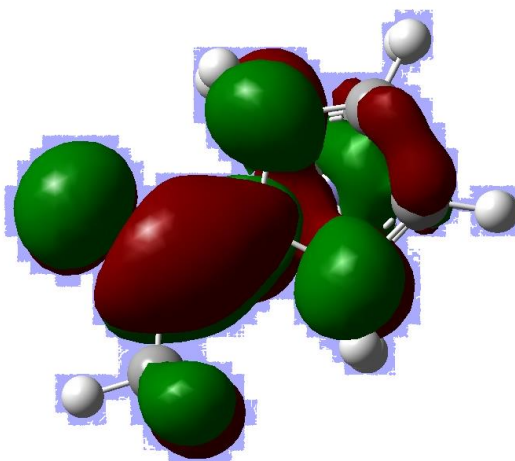


3-sxema. Dastlabki mahsulotning zaryad taqsimoti.

Quyida dastlabki reagent molekulasidagi YuTMO (yuqori to'la molekulyar orbital)da atomlar partsial ulushlari ko'rsatilgan. Hamda QVMO (quyi vakant MO)da bo'sh vakant orbitaldagi mos partsial ulushlar tasvirlangan (Gaussian09W). Ma'lumki, reaksiya qattiq sharoitda o'tkazilsa, har ikki Molekulyar Orbital moddalar o'rtasidagi ta'sirlashivni tushuntirishda asosiy ro'l o'ynaydi:



1-YuTMO



1-QVMO

Reaksiyaning yumshoq sharoitlarida o'tkazilishda jarayonning nazorati atomlardagi zaryadlar bilan boshqariladi. Bizning misolimizda reaksiyaning nazorati atomlardagi zaryadlar bilan boshqarilishi ko'rsatilgan. Masalan monotsetilferrotsendaga karboksil guruhida C=O guruhidagi kislorod va C-CH₃ guruhidagi metil guruh uglerodidagi zaryadlarni elektron zaryadlarini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, asosiy reaksiyon markaz keyingi atom ekanligi ko'rinadi (3-sxema).

Taklif va muloxazalar.

Hozirgi kunda Mannix reaksiyasi va u asosida olingan moddalarning xossalari, ahamiyati to'g'risidagi ma'lumotlar bilan faqat oliy o'quv yurtlari talabalari tanishishlari va anglashlari mumkin. Aminometillash reaksiyasi haqidagi dastlabki ma'lumotlarni o'rta umumta'lim maktablari, kollejlari, kimyoga ixtisoslashtirilgan maktab internatlari va akademik litseylarning darsliklarida berib borish maqsadga muvofiq bo'ladi deb o'ylayman. Aminometillash reaksiyasi haqidagi dastlabki ma'lumotlarni organik kimyo kursidagi "Aldegidlar", "Aminlar" mavzulariga kiritish mumkin. Shunday qilinsa oliygohlarda kimyo yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan, shu mavzuga qiziquvchi talabalarga ancha qulayliklar yaratilgan bo'lar edi.

Xulosa

Aminometillash reaksiyasi va u asosida olingan moddalarning ahamiyatini o'rganish, adabiyotlarni tahlil qilish va reaksiyalarning kvant kimyoviy tahlili natijasida quyidagi hulosalarga kelindi.

1. Aminometillash reaksiyasiga doir adabiyotlar to'plandi, ulardagi aminometillash reaksiyasi ma'lumotlari bir – biri bilan taqqoslandi. Bundan tashqari bu reaksiyaning asoschisi bo'lgan K. Mannix hayoti, reaksiyaning ochilish tarixi va reaksiyaning mexanizmi to'g'risida ma'lumotlar to'planib tahlil qilindi.

2. Hech bir tadqiqotchi tomonidan o'rganilmagan aminometillash reaksiyasining mexanizmi zamonaviy kvant kimyoviy metodlar yordamida o'rganildi. Bunda propin molekulasini asos qilib olindi. Dastlabki, oraliq, oxirgi hosilalarning hamda ammiak molekulasining geometriyasi, zaryad taqsimoti, valent burchaklari va energetik kattaliklari Gaussian98W dasturida DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisida olib borildi.

3. Ferrotsen va uning hosilalari amaliyotda keng qo'llaniladi. Shu boisdan aminometillash reaksiyasi monoatsetilferrotsenga tadbiq qilindi. Tajriba natijasida yangi β – N,N – dietilaminopropionil ferrotsen moddasi sintez qilib olindi. Sintez mahsuloti hamda reagentlarning geometriyasi, zaryad taqsimoti, valent burchaklari va energetik kattaliklari Gaussian98W dasturida DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisida olib borildi. Zamonaviy kvant kimyoviy tahlil natijasida dastlabki va sintez mahsulotining geometrik ko'rsatkichlari taqqoslandi va sintez mahsuloti natijalari nazariy hisobga mos kelishi aniqlandi.

4. Mazkur tadqiqot ishida to'plangan materiallardan OTM va O'TM da ishlaydigan o'qituvchilar, hamda kimyoga qiziqadigan talabalar metodik qo'llanma sifatida foydalanishlari mumkin.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Karimov I. A. “ Yuksak ma'naviyat yengilmas kuch ” T., Ma'naviyat nashriyoti. 2009 y
2. Karimov I. A. “ Kuch – bilim va tafakkurda ” T., O‘AJBNT markazi nashriyoti. 2002 y
3. O‘zbekiston Respublikasi P.Q, “ Barkamol avlod yili ” davlat dasturi to‘g‘risida. Mahalla gazetasi. 27 – yanvar 2010
4. Asqarov I.R, Isayev Yu.T, Mahsumov A.G, Qirg‘izov Sh.M. Organik kimyo. G‘ofur G‘ulom nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, T., 2012.
5. <http://www.krugosvet.ru/enc/naukaitehnika/ximiya/ReakcijaMannixa.html>
6. Mannich C, E. T. Chang. Ber., 66. 418. 1933. 76p
7. Jones. E. R. H., Marszak J., Med. Services. Chem etat., 38, 1953, 165p
8. Дж. Капенхавер, М. Бепелоц, Всб, “ Химия ацетилена ” М. ил, 126 – 138. 1954
9. Котляревский И. Л, Андревская Э. К. Изв. Ан. СССР. Сер, хим. №3 546, 1966
10. "Химический энциклопедический словарь" под ред. Кнунянц И.Л., М.: Советская энциклопедия, 1983. стр. 578
11. Asqarov I.R.. , Madumarov T.A. , Kirgizov Sh.M., Isayev Yu.T., To‘lakov N.K., Jo‘rayev A.M. Monoasitilferrosen asosidayangi biostimulyator Biorganik kimyo fani muommolari. Namangan.: 26.11.2011. 146-148 betlar [10]
12. Аскарлов И.Р. Производство ферроцена.–Фергана: 1999. 122-127-бетлар
13. Cummins H.Z.// Physics Reports. 1990. V. 185. N 5,6. P.211-409.
14. Denoyer F., Currat R. Incommensurate Phases in Dielectrics.2. Materials/Ed.R. Blinc, Levanyuk. A.P., Amsterdam, N. Holland, 1968. P.131-160.

15. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., Tl D6, B., 1978. S. 51-131.
16. Махсумов А.Г, Сафаев А, Абидов У.А. Авт, свид, СССР. №225206, 1967
17. Махсумов А.Г, Ильхамджанов П, Зайнутдинов У.Н, Асланов Х.А, Кушмурадов Ю.К, Садиков А.С. Авт, свид, СССР. №295429, 1970
18. Махсумов А.Г, Абдуллаев Ш.У, Изв, хим, ж, №5, 68, 1968
19. Махсумов А.Г, Абдуллаев Ш.У, Абидов У.А. Химия ацетилена и технология кальция, Алма – Ата, Изд – во, Каз., 93, 1972
20. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951. Vol. 168. P. 1039.
21. McKenzie D.R., Dryden J.S //Phys. C: Sol. St. Phys.1973.V.6.N 4.P.767-773.
22. Першин Г.Н, Милованова С.Н, Микерина А.Л, Андриевский А.Н, Аксенова В.Ю, Шварцберг М.С, Котляревский И.Л. Изв. Ан. СССР. Сер, хим. №10, 2330, 1969
23. Либман Н.Л, Кузнецов С.Г. ЖОрХ, 3, 2012, 1967, 80-82с
24. Salvador R. L, Sinod D. canad. J. Chem, 44 1969 21с
25. Назаров И.Н, Кругликова Р.И. Никалаев Г.М. ЖОрХ, 29, 1959, 75с
26. Швейхгеймер Г.А, Кругликова Р.И, Никалаев Г.М. ЖОрХ, 30, 1959, 85с
27. Азербайев И, Попловская И.А., Кондрауров, Г.Н. ЖОрХ, 9, 1973. 252с
28. Гусев Б.Л, Кучеров В.Ф. Изв. Ан. СССР. Сер, хим. №6, 1067, 1952.
29. Азербайев И.Н, Ибранов П.С, Исмоилова Ш.Е. Химия ацетилена и технология кальция, Алма – Ата, Изд – во, Каз., 68, 1972
30. Кузнецов Т.Г, Болезна Г.Г, Чернова В.Г, Кудякова Р.Н, Власов Б.М. Химия ацетилена, М., Изд – во, “ Наука ” 184, 1968
31. Власов В.И, Чернова В.Н, Фаерийин Ю.М. ЖОрХ, 2, 1319, 1966
32. Атавин А. С, Трофимов Б.А, Лфвров В.И. Изв. Ан. СССР. Сер, хим. №3, 548, 1966

33. Назаров И.Н, Кругликова Р.И, Николаев Г.М. ЖОрХ, 29, 1959. 80с
34. Батаев Б.С, Допушинская Т.С. ЖОрХ, 3, 1967. 69с
35. Логучаева Е.С. ЖОрХ, 27, 518, 1957. 97с
36. Батаев Н.С, Константиновна А.А. ЖОрХ, 2, 1966, 42с
37. Dumont I.L., Anute Metge, W. Chadkeiwies, et P.Codiot. C., 2, 260-261, 1965
38. Domhlbon K, Karlen D, Lindguist A, Gecrage R, Jenden J.D. Acta pharm. Surfeica. B., 3, 1966, 87р
- 39.
40. Арен А.К, Зицманс Л.Х, Германс С.Г, Озоменьиш Я.В, хим. Формац, ж, №8, 18, 1968
41. А.с. 296418⁺ (СССР). Способ получения 4 – (N –цитизин) бутин –2 непередельных алифатических кислот / Махсумов А.Г, Зайнутдинов У.Н, Абдуллаев Ш.У, Асланов Х.А.
42. Frisch M.J. Gaussian 98, Revision A, 5, Gaussian Inc, Pittsburgh (PA), 1998.
43. www.ziyonet.uz
44. www.google.ru
45. www.o'qituvchi.uz
46. www.ximik.ru
47. www.chemicalins.ru
48. <http://www.dissercat.com>

ILOVALAR