

МАЪРУЗА № 4

МАВЗУ : ТҶҲИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДАГИ НУКЛЕОФИЛ ҶРИН ОЛИШ РЕАКЦИЈАЛАРИ (S_N). АЖРАЛИШ РЕАКЦИЈАЛАРИ.

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат.

1. МАВЗУНИНГ МАҚСАДИ:

Субстрат тузилиши ва реагентнинг турига қараб, спиртлар ва углеводородларнинг галогенли ҳосилаларининг рақобатдош бўлган нуклеофил Ҷрин олиш ва элиминлаш (ажралиш) реакцияларининг шароитларини танлаш ва улардан қайси бирида иштирок этишини олдиндан аниқлашни Ҷргатиш.

2. КҶРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

1. Биологик муҳим бўлган R-X туридаги моддалар (спиртлар, галогенли ҳосилалар, аминлар, тиоллар ва б.) нинг умумий таърифини кҶриб чиқиш
2. R-X туридаги моддалардаги реакцияон марказларни аниқлашни Ҷргатиш
3. Реагент заррачаларни турларга ажратишни Ҷргатиш
4. R-X туридаги моддаларнинг бимолекуляр ва мономолекуляр механизм бўйича борадиган реакцияларини кҶриб чиқиш
5. Ажралиш (элиминлаш) реакцияларини кҶриб чиқиш
6. R-X туридаги моддаларнинг шароитга боҳлиқ равишда нуклеофил Ҷрин олиш ёки ажралиш реакцияларида танлаб иштирок этишини олдиндан аниқлашни Ҷргатиш

3. КУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Маъруза давомида талабалар биологик муҳим бўлган R-X туридаги моддаларда нуклеофил Ҷрин олиш ва ажралиш реакцияларининг механизми билан танишиб, нуклеофил ва нуклеофуг заррачаларининг фаоллиги, бир бирининг Ҷрини олиш қобилиятини солиштиришни, реакция шароитларини аниқлашни ва йўналишини башорат қилишни Ҷрганишади.

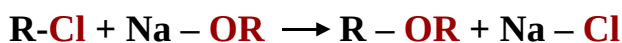
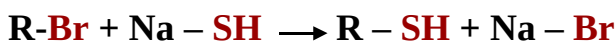
4. МАЪРУЗАНИНГ МАЗМУНИ

Нуклеофил Ҷрин олиш реакциялари тҶйинган органик бирикма-ларнинг галоген, гидроксил, тиол ва аминогурӯх сақловчи ҳосила-ларига ҳос бўлади. Бундай моддалар органик синтездагина ишлатилиб қолмай, балки тиббиётда ҳам кенг қўлланади ва организмда борадиган физиологик жараёнларда ҳам учрайди. Галогенли ҳосилалар кҶпроқ ҳушсизлантирувчи модда сифатида қўлланса, спиртлар дезинфекция-ловчи модда сифатида ишлатилади. Спиртлар организмда карбон кислоталар синтезида субстрат сифатида иштирок этса, тиол гуруҳлари кофермент А, дигидролипой кислота

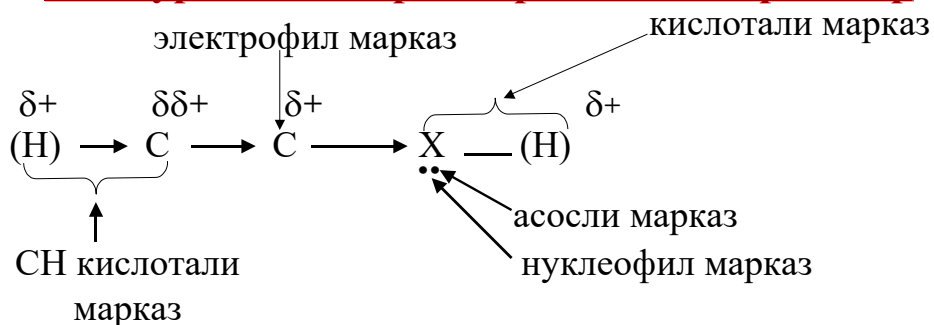
таркибига киради, аминогурuhlар эса аминокислоталар таркибида бўлади. Шунинг учун шу гуруhларни тутган тўйинган углеводородларга хос бўлган нуклеофил ўрин олиш ва ажралиш реакцияларини ўрганиш организмда кечадиган биокимёвий жараёнларни тўлиқ тушиниб етиш учун муҳим аҳамиятга эга бўлади.

Галоген, гидроксил, тиол ва аминогурuhlарни сакловчи бирикма-ларда марказий атомларнинг (галоген, азот, олтингугурт, кислород) электроманфийлиги занжирдаги углерод атомига нисбатан катта ва шу сабабли улар ўзи томон электрон булутни тортиб нуклеофил заррача томонидан хужум қилинишга мойил бўлиб қолади.

S_N механизми бўйича борадиган реакциялар



R-X тури моддалардаги реакцион марказлар



Молекулада электрон зичлиқни гетероатом таъсирида қайта тақсимланиши электрон жуфт мавжуд бўлган гетероатомни ҳам асосли ва ҳам нуклеофил марказ бўлишига олиб келади. Гетероатомни тутган тўйинган углерод атоми электрофил марказ бўлиб, унда нуклеофил заррачалар бир бирини ўрнини эгаллаши мумкин. Гетероатом тутиб турган водород атоми (спиртлар, аминлар, тиолларда) кислотали хусусиятни беради. α- Углерод атомидаги водород атоми кучсиз кислоталик хоссани бериб, кучли асос таъсирида бу марказ бўйича ажралиш реакциялари боради.

Реагент заррачаларнинг турлари

Нуклеофил ўрин олиш жараёнида нуклеофил (кириб келувчи гуруh) субстратга ўз электрон жуфтини бериб, нуклеофуг эса (чиқиб кетувчи гуруh) ўз электрон жуфти билан чиқиб кетади. Нуклеофил ва нуклеофуг нейтрал ёки манфий зарядланган бўлиши мумкин. Нуклеофил ўрин олиш реакцияси амалга ошиши учун нуклеофуг нуклеофилдан барқарорроқ бўлиши керак. Шу мунособат билан чиқиб кетувчи гуруhлар осон кетувчи ва қийин кетувчи

гурухларга бўлинади. Осон кетувчи гурухларга галогенид-ионлар киради. Гидроксид HO^- , алкоксид- RO^- , амид- NH_2^- ионлар қийин кетувчи гурух хисобланади. Шунинг учун улар тўхридан-тўхри нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришмайди. Бу жараёни амалга ошириш учун қийин кетувчи гурухни осон кетувчи гурухга айлантириш керак. Бунинг учун аввалига нуклеофутни оний-ионига, кейин эса нейтрал осон кетувчи гурухга ўтказиш керак.

S_N реакцияларидаги заррачалар турлари

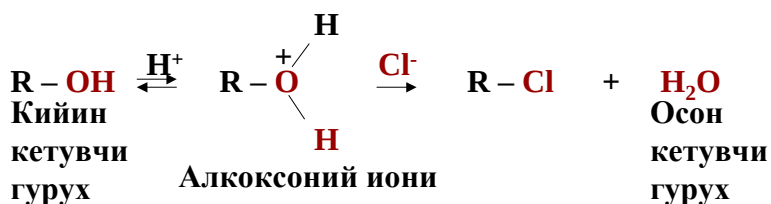
Осон кетувчи гурухлар:



Қийин кетувчи гурухлар:



Қийин кетувчи гурухни осон кетувчи гурухга ўтказиш



Спиртларда бу жараён кислотали катализатор иштирокида амалга оширилади:

Бу реакцияда осон кетувчи гурух сув молекуласи бўлса, қийин кетувчи фенил гурухини тутган оддий эфир молекуласидан осон кетувчи фенол молекуласи ҳосил бўлади.

Галогенид ионлари осон кетувчи гурух хисобланади. Нуклеофил ўрин олиш реакцияларида уларни бошқа гурухларга алмашилиши катализаторсиз, хона ҳароратида амалга ошади.

Нуклеофил заррачалар кучи $\text{Hal}^- < \text{HO}^- < \text{NH}_2^-$ қаторида ортиб боради. Шу билан биргаликда бу заррачаларнинг асослиги ҳам ортади. Бу ионларнинг нуклеофиллиги уларга тегишли бўлган нейтрал заррачанинг нуклеофиллигидан доимо кучлироқ бўлади. Масалан $\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{Hal}^- > \text{Hal}$; $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$. Аминогурух бошқа гурухларга нисбатан жуда осонлик билан бошқа гурухлар ўрнини босади. Органик аминлар бошқа органик бирикмалар ичида энг кучли асос, ва шу билан биргаликда энг кучли нуклеофил хисобланади.

Нуклеофил ўрин олиш реакцияларининг турлари

Нуклеофил ўрин олиш реакциялари 2 та механизм бўйича боради:

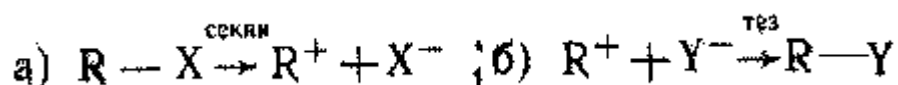
1) S_N^2 нуклеофил бимолекуляр ўрин олиш механизми бир босқичда кечади. Бу механизм бирламчи алкилгалогенидлар, спиртлар, тиоллар, аминларга хос. Бунда реакция турхун бўлмаган оралиқ маҳсулот ёки фаол комплекснинг ҳосил бўлиши билан боради:



Бу бир босқичли реакциянинг тезлиги ҳам субстрат, ҳам реагент (Y^- ва $R-X$) нинг концентрациясига боғлиқ. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда иккита заррача (Y^- ва $R-X$) реакцияга киришганлиги учун «бимолекуляр» деган ибора ишлатилади.

2) S_N^1 нуклеофил мономолекуляр ўрин олиш механизми икки босқичда боради. Бу механизм учламчи алкилгалогенидлар, спиртлар, тиоллар, аминларга хос. Бунда реакция қуйидаги кўриниш бўйича боради:

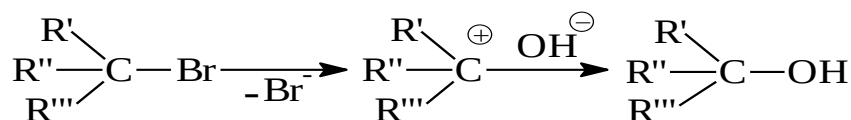
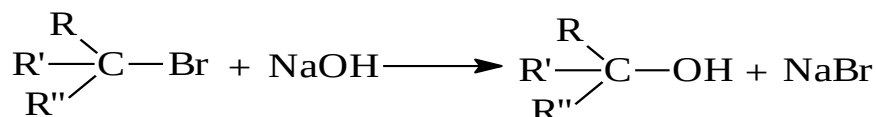
секин борадиган биринчи босқич ўрин олиш реакциясининг тезлигини белгилайди. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда фақат битта молекула (эритувчининг молекулалари ҳисобга олинмайди) қатнашганлиги учун у «мономолекуляр» реакция дейилади.



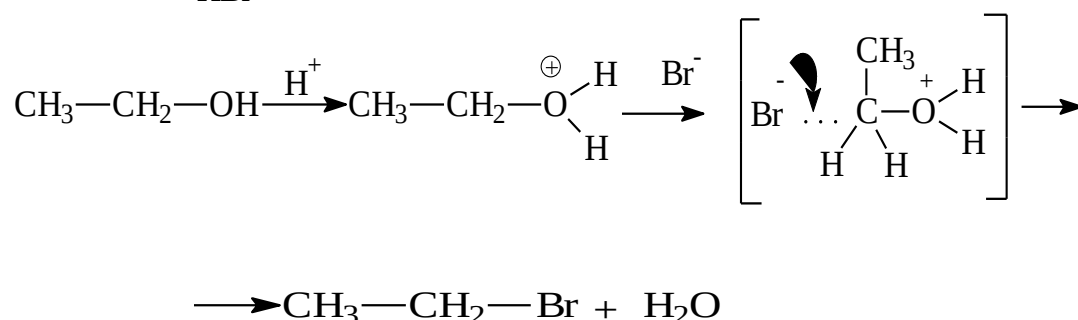
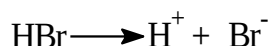
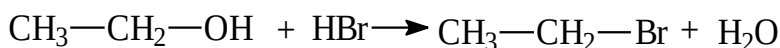
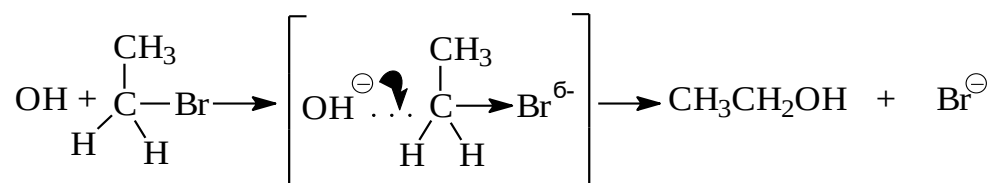
Иккиламчи алкилгалогенидлар, спиртлар, тиоллар, аминлар бир вақтнинг ўзида иккала механизм бўйича реакцияга киришиши мумкин.

Мисоллар:

S_N^1 механизми :



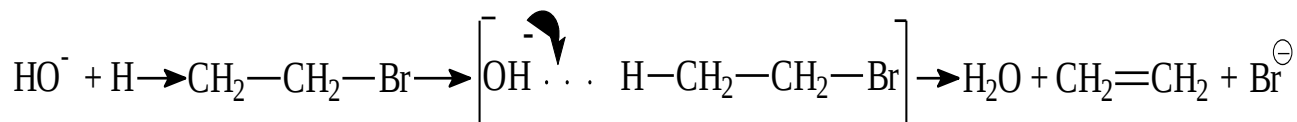
S_N^2 механизми:



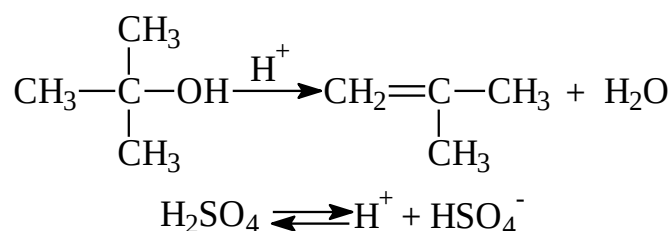
АЖРАЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

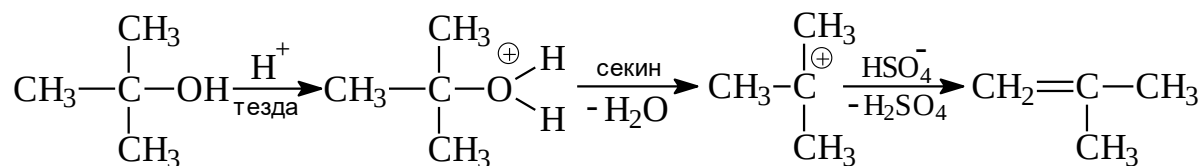
Элиминлаш (ажралиш) реакцияларига дегидрогалогенланиш ва дегидратланиш реакциялари мисол бўла олади. Асосий маҳсулот сифатида тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади. Бу реакциялар, нуклеофил ўрин олиш реакцияларга ўхшаб, мономолекуляр E_1 ва бимолекуляр E_2 механизми бўйича бориши мумкин.

NaOH нинг спиртли эритмасига этилбромидни таъсир эттириб этиленни олиниши E_1 бимолекуляр элиминланишга мисол бўлади:



E_1 мономолекуляр элиминланишга учламчи спиртлардан кислотали муҳитда сувни ажратиб олиш мисол бўлади:





Шундай қилиб спиртларни дегидратланиши уч босқичда боради:

1. спирт катализатор таъсирида протонланиб алкилоксоний ионига ўтиши;
2. алкилоксоний ионидан карбокатион ҳосил бўлиши
3. катализатор - протон чиқиб кетиши ва маҳсулот ҳосил бўлиши

5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. Хлорсирка кислотада 2-аминокислота глицин (аминосирка кислота) ни олинг. Реакция механизмини тушинтиринг.
2. α- аланин (α- аминопропион кислота) ва β- аланин (β- аминопропион кислота) табиий аминокислоталар α- хлорпропион ва β-хлорпропион кислоталарни аминлаб олинади. Реакцияларини ёзинг ва қайси бир реакция яхшироқ боришини тушинтириб беринг.
3. Этил спиртини дегидратлаш реакциясини ёзинг. Механизмини тушинтириб беринг.
4. Пропилбромидга КОН нинг концентраланган спиртли эритмасини таъсир этганда қандай маҳсулот ҳосил бўлади? Реакция схемасини ёзинг ва механизмини тушинтиринг.

6. ТАВСИЯ ЭТИЛАДИГАН АДАБИЁТЛАР:

I. Асосий:

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

Кушимча:

1. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. «Медицина», М., 1993.
2. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. «Медицина» М., 1985.
2. А.Абдусаметов, С.Искандаров, Р.Шоймарданов. Органик химия. «Ўқитувчи», Тошкент. 1979.

3. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. «Просвещение», М., 1987.
4. А.Райлс и б. Основы органической химии. «Просвещение», М., 1983.
5. З.Б. Гауптман и б. Органическая химия. «Просвещение», М., 1983.
6. Дж. Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. «Мир», М., 1978.
7. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, 1982.