

Р.А. Шоймардонов
С.Ф. Абдурахмонов

“Гетероциклик бирикмалар кимёси” фанидан
МАЪРУЗАЛАР КУРСИ

5А 440403 – органик кимё мутахассислиги
магистрантлари учун қўлланма

Бухоро – 2006

Қўлланма Бухоро давлат университети органик ва физколлоид кимё кафедрасининг 2006 йил 25 апрелда ўтказилган мажлисида (12 - баённома) ва табиийёт факультетининг 2006 йил 24 майда ўтказилган Илмий кенгашида (10 - баённома) муҳокама қилинган ва нашрга тавсия этилган.

Такризчилар: БухДУ органик ва физколлоид кимё кафедраси
муздри, профессор Б.Б. Умаров

Бухоро тиббийёт институти бионеорганик,
биоорганик ва биологик кимё кафедраси
доценти И.Б. Шукуров

Қўлланмада гетероциклик бирикмаларнинг синфланиши, номланиши, олиниш усуллари, тузилиши, физикавий ва кимёвий хоссалари, ишлатилиши баён қилинган.

Сўз боши

Гетероциклик бирикмалар кимёси 5А 440403 – органик кимё мутахассислиги магистрантлари ўрганадиган асосий ихтисослик фанлардан биридир. Ўқув дастури талабларига тўлиқ жавоб берадиган, ўзбек тилида нашр қилинган дарслик ва ўқув қўлланмаларнинг етарли эмаслиги бу фанни ўқитиш ва рейтинг назоратларини ўтказишда қийинчилик туғдиради. Мазкур қўлланма ана шу қийинчиликларни муайян даражада бартараф қилиш мақсадида ёзилди.

Қўлланма 20 соатлик маърузага мўлжалланган бўлиб, 10 та мавзуга бўлинган. 1-маърузада гетероциклик бирикмаларнинг синфланиши ва номланиши кенг ёритилган. Кейинги ҳар икки соатлик маърузада гетероциклик бирикмалар муайян синфининг олиниши, тузилиши, физикавий ва кимёвий хоссалари ҳамда ишлатилиши баён қилинган. Ҳар бир мавзу охирида таянч иборалар, савол ва машқлар келтирилган.

Қўлланма қўлёзмаси билан танишиб, қимматли фикр ва мулоҳазаларини берганликлари учун БухДУ органик ва физколлоид кимё кафедраси мудир, кимё фанлари доктори, профессор Б.Б. Умаровга, Бухоро газ саноати коллежи ўқитувчиси, кимё фанлари номзоди, доцент С.Қ. Қосимовга, БухДУ органик ва физколлоид кимё кафедраси катта ўқитувчиси Б.Х. Иботовга чуқур миннатдорчилик билдирамиз.

Қўлланма тўғрисидаги барча фикр ва мулоҳазалар самимият билан қабул қилинади (abdu_sayfiddin@mail.ru).

МУАЛЛИФЛАР

1- маъруза. Кириш

Режа:

1. Гетероциклик бирикмалар ҳақида тушунчалар.
2. Гетероциклик бирикмаларнинг синфланиши.
3. Гетероциклик бирикмаларнинг номланиши.

1. Гетероциклик бирикмалар ҳақида тушунчалар

Молекуласида углерод ва бошқа элемент атомларидан тузилган ҳалқа (цикл)лари бор ёпиқ занжирли бирикмаларга гетероциклик бирикмалар дейилади. Ҳалқа таркибига кирган углероддан бошқа элементлар (кислород, азот, олтингугурт, фосфор, висмут, кремний, германий, калай, қўрғошин, симоб ва ҳаказо) атомлари гетероатомлар (грекча гетерос-бошқа, ҳар хил, турли) деб юритилади.

Кўпчилик гетероциклик бирикмалар катта амалий аҳамиятга эга. Улар бўёқ саноатида, қишлоқ хўжалигида, биологияда, тиббиётда ва бошқа соҳаларда кенг ишлатилади. Қон гемини, яшил ўсимликларнинг хлорофили, нуклеин кислоталар, кўпгина витамин, антибиотик ва алкалоидлар сингари муҳим табиий бирикмалар, шунингдек, катта амалий аҳамиятга эга бир қатор дорилар, бўёқлар, инсектицидлар ва ҳоказолар молекуласида у ёки бу гетероциклини сақлайди. Шу боис гетероциклик бирикмалар кимёси жуда тез суръатлар билан ривожланмоқда.

Гетероциклик бирикмалар жуда турли-туман бўлиб, улардан кенг тарқалгани, яхши ўрганилгани, барқарори ва аҳамиятлиси молекуласида кислород, олтингугурт ва азот тутган беш ва олти аъзолит бирикмалардир.

2. Гетероциклик бирикмаларнинг синфланиши

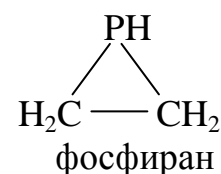
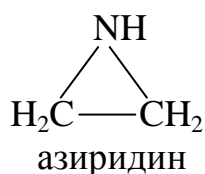
Камида икки валентли ҳар бир элемент атоми назарий жиҳатдан олганда цикл ҳосил қилишда қатнаша олади. Гетероцикллар тўйинган ва тўйинмган, уч, тўрт, беш, олти ва ҳаказо аъзоли, оддий ёки конденсирланган, бир, икки, уч ва ҳаказо гетероатомли бўлиши мумкин.

Гетероциклик бирикмалар циклдаги аъзо ва гетероатомларнинг сонига, гетероатомнинг табиатига ва бошқа елгиларига кўра синфланади.

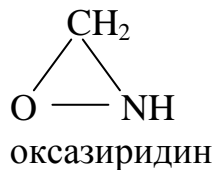
Гетероциклик бирикмаларнинг муҳим гуруҳлари ва уларга кирадиган вакилларига мисоллар келтирамыз:

Уч аъзоли гетероцикллар

А. Бир гетероатомли:

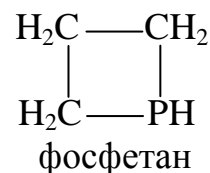
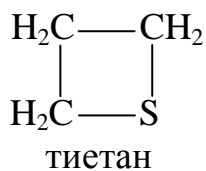
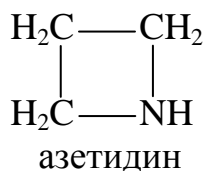


Б. Икки гетероатомли:



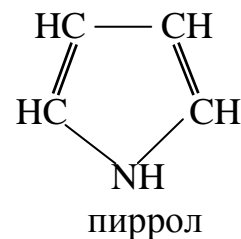
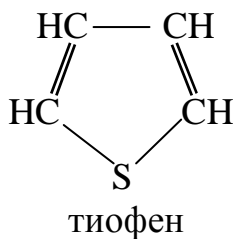
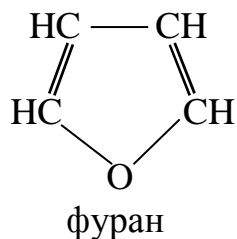
Тўрт аъзоли гетероцикллар

А. Бир гетероатомли:

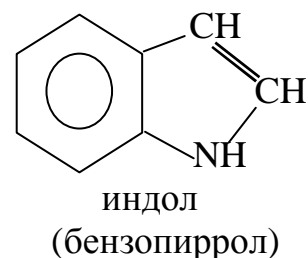
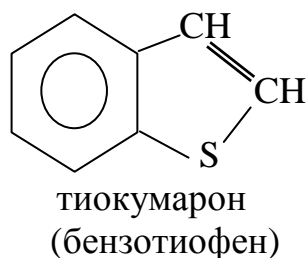
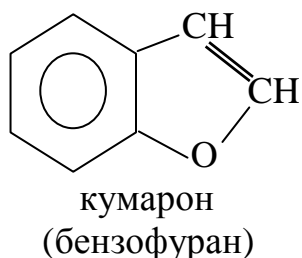


Беш аъзоли гетероцикллар

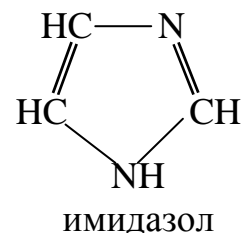
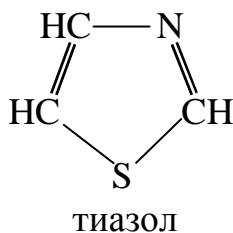
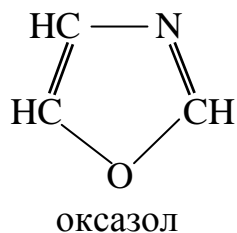
А. Бир гетероатомли:



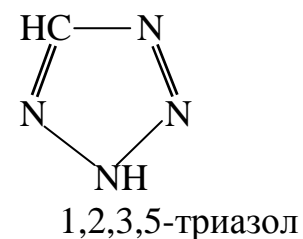
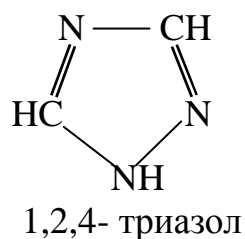
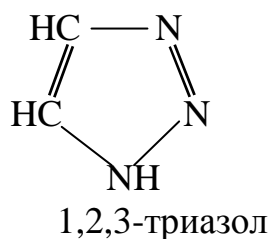
Б. Бензол ядроси билан коненсирланган бир гетероатомли:



В. Икки гетероатомли:

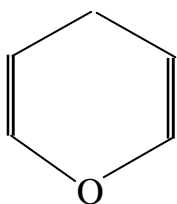


Г. Уч ва ундан ортиқ гетероатомли:

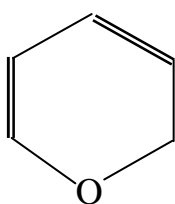


Олти аъзоли гетероцикллар

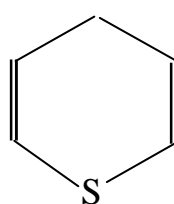
А. Бир гетероатомли:



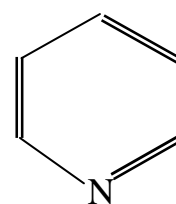
γ-пиран



α-пиран

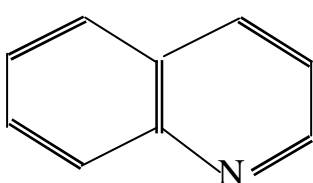


тиопиран

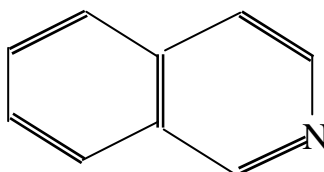


пиридин

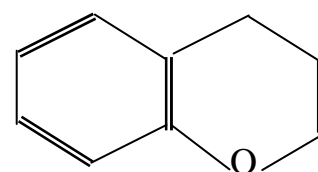
Б. Бензол ядроси билан коденсирланган бир гетероатомли:



хинолин
(α,β-бензопиридин)

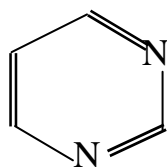


изохинолин

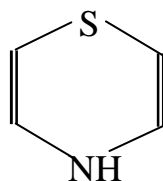


γ-хромон
(бензопиран)

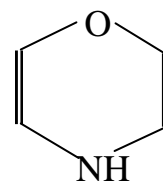
В. Икки гетероатомли:



пиримидин
(1,3-диазин)

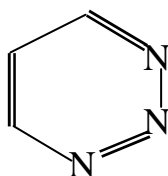


тиазин

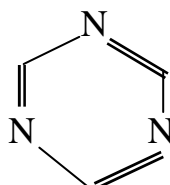


оксазин

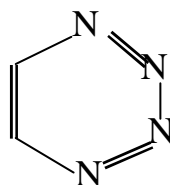
Г. Уч ва ундан ортиқ гетероатомли:



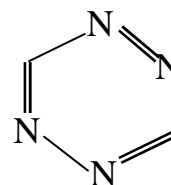
1,2,3-триазин



1,3,5-триазин



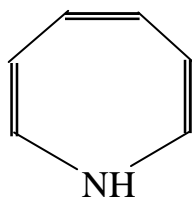
1,2,3,4-тетразин



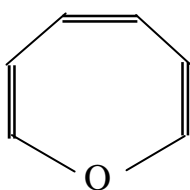
1,2,4,5-тетразин

Етти аъзоли гетероцикллар

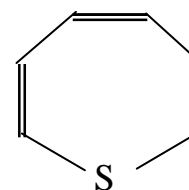
А. Бир гетероатомли:



1H-азепин

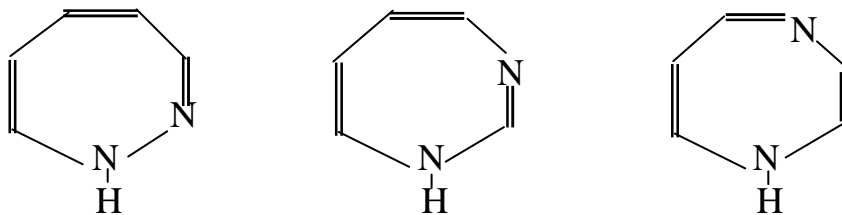


оксепин



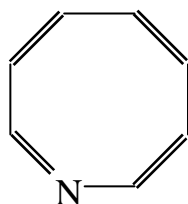
тиепин

Б. Икки гетероатомли:



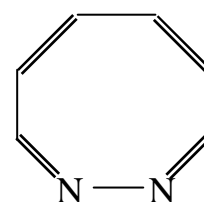
Саккиз аъзоли гетероцикллар

А. Бир гетероатомли:



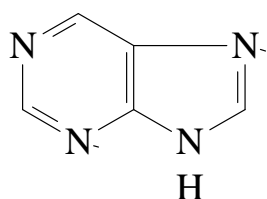
Азочин
(азоциклооктатетраен)

Б. Икки гетероатомли:

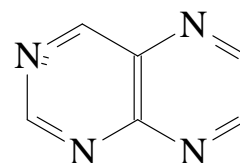


1,2 – диазочин
(диазоциклооктатетраен)

Бициклик гетероцикллар



пурин
(имидазопиримидин)

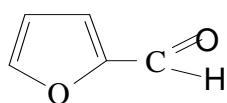


птеридин
(пиримидинопиразин)

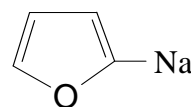
3. Гетероциклик бирикмаларнинг номланиши

Одатда гетероциклик бирикмаларнинг юқорида келтирилган тривиал номлари кенг ишлатилади.

Бир гетероатомли гетероциклик бирикмаларни рационал номенклатурага кўра номлашда ҳам тегишли гетероциклларнинг тривиал номлари асос қилиб олинади. Ён занжирида функционал гуруҳи бор гетероциклик бирикмаларнинг номи тегишли гетероциклик радикалларнинг номидан фойдаланиб тузилади:

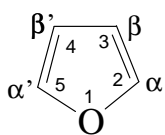


α -фурилальдегид

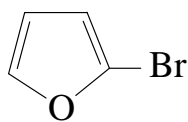


α -фурилнатрий

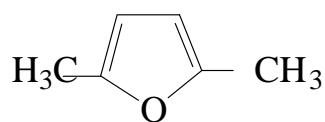
Беш аъзоли гетероцикли бирикмаларда ўринбосарларнинг ҳолати рақам ёки α , α' , β , β' ҳарфлари билан белгиланади:



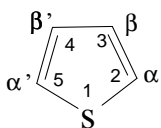
фуран



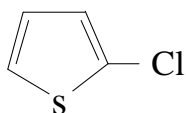
α -бромфуран
ёки 2-бромфуран



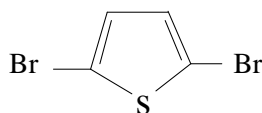
α, α' -диметилфуран
ёки 2,5-диметилфуран



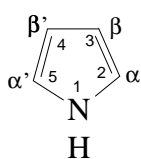
тиофен



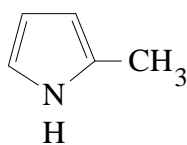
α -бромфуран
ёки 2-бромфуран



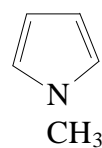
α, α' -диметилфуран
ёки 2,5-диметилфуран



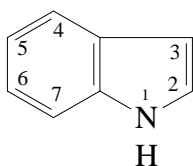
пиррол



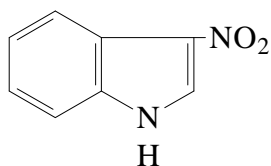
α -метилпиррол
ёки 2-метилпиррол



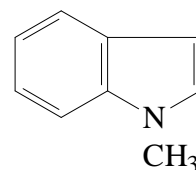
N-метилпиррол



индол

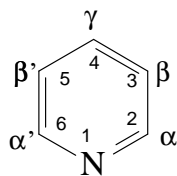


β -нитроиндол
ёки 3-нитроиндол

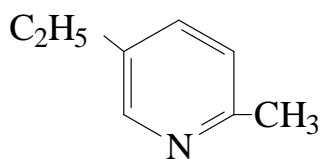


N-метилиндол

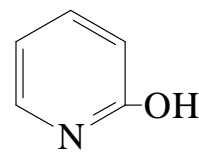
Пиридин ядросидаги углерод атомлари α , α' , β , β' , γ -хиолиндаги атомлар эса α , β , γ ва о-, м-, п-, а (ака) харфлари билан белгиланади:



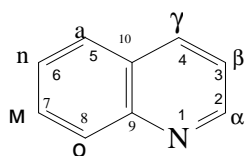
пиридин



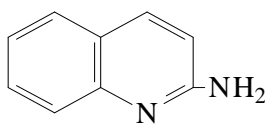
α -метил- β' -этилпиридин
ёки 2-метил-5-этилпиридин



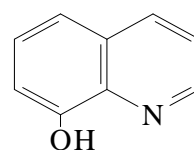
α -гидроксипиридин
ёки 2-гидроксипиридин



ХИОЛИН

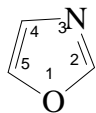


α -аминохиолин
ёки 2-аминохиолин

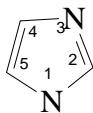


о-гидроксихиолин
ёки 8-гидроксихиолин

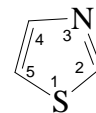
Агар гетероциклик бирикмада бир неча ҳар хил гетероатом бўлса, рақамлаш кислород атомидан бошланади, сўнгра олтингугурт ва азот атомларига ўтилади. Гетероциклда NH ва учламчи азот бўлганда 1 рақами билан NH белгиланади. Демак, икки ва ундан ортиқ ҳар хил гетероатомлари бор гетероцикллар O, S, NH, N тартибига риоя қилинган ҳолда рақамланади:



оксазол



имидазол



тиазол

IUPAC (соф ва амалий кимё халқаро иттифоқи) комиссияси 1957 йилда гетероциклик бирикмаларнинг номенклатурасини ишлаб чиқди. IUPAC номенклатураси халқаро ёки систематик номенклатура деб ҳам юритилади.

Бир ёки бир неча гетероатоми бор моногетероциклларнинг систематик номлари 1-жадвалда келтирилган олд қўшимчага 2-жадвалдаги тегишли ўзак (асос)ни қўшиш билан ҳосил қилинади. Кўп ҳолларда олд қўшимчадаги *a* ҳарфи тушириб қолдирилади.

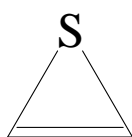
1-жадвал

Элемент	Валентлиги	Олд қўшимчаси
кислород	II	окса-
олтингугурт	II	тиа-
азот	III	аза-
фосфор	III	фосфа-
висмут	III	бисма-
кремний	IV	сила-
германий	IV	герма-
қалай	II	станна-
қўрғошин	II	плюмба-
симоб	II	меркура-

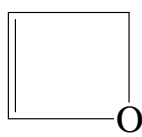
2-жадвал

Ҳалқадаги аъзолар сони	Азот тутган ҳалқалар		Азот тутмаган ҳалқалар	
	Тўйинмаганлар	Тўйинганлар	Тўйинмаганлар	Тўйинганлар
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	пергидрол-	-ин	-ан
7	-епин	пергидрол-	-епин	-епан
8	-оцин	пергидрол-	-оцин	-окан
9	-онин	пергидрол-	-онин	-онаин
10	-ецин	пергидрол-	-ецин	-екан

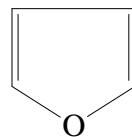
Энди бир неча гетероциклларнинг шу қоидага асосланиб тузилган систематик номларини келтирамиз:



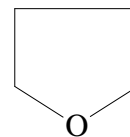
тиирен



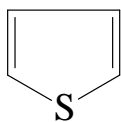
2-оксет



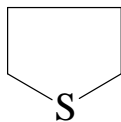
оксол



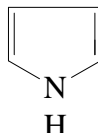
оксолан



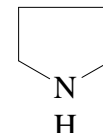
тиол



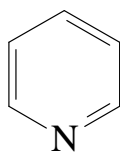
тиолан



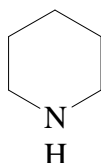
азол



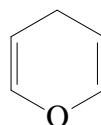
азолидин



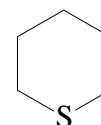
азин



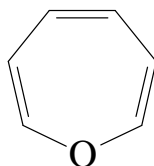
пергидроазин



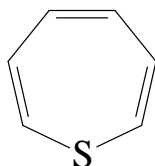
оксин



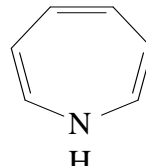
тиан



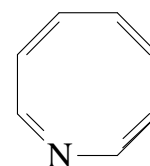
оксепин



тиепин



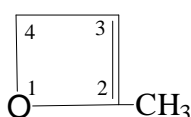
1H-азепин



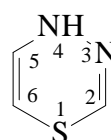
азоцин

Гетероциклик бирикмаларда қўш боғларнинг ўрни турли усуллар билан кўрсатилади.

1. Қўш боғ билан боғланмаган углерод ёки азот атоларининг ўрни ва улар билан боғланган водород атомлари (“1Н”, “2Н” ва ҳоказо) кўрсатилади:

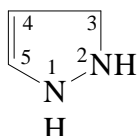


4H-2-метилоксет

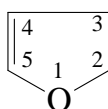


4H-1,3,4-тиадиазин

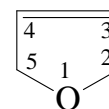
2. Қисман тўйинмган гетероцикларда, аксинча, гидрогенланган қўш боғнинг ҳолати рақам билан кўрсатилади:



2,3-дигидропиразол



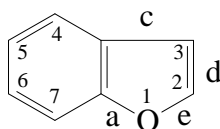
2,3-дигидрофуран



2,5-дигидрофуран

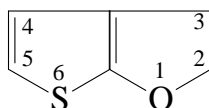
Бир неча гетероатоми бор конденсирланган полициклик бирикмаларн номлашда асосий циклнинг номи асос қилиб олинади. Агар полициклик

бирикмада ҳам гетероцикл, ҳам карбоцикл бўлса гетероцикл асосий цикл ҳисобланади:



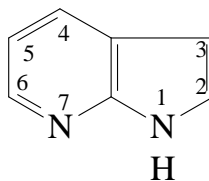
бензо[в]фуран

Конденсирланган бирикмада бир хил аъзоли иккита гетероцикл бўлганда, циклининг маъноси гетероатомнинг табиатига қараб ($N > O > S$) аниқланади:



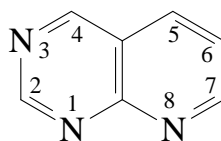
тиено[2,3-в] фуран
(фууро[2,3-в] тиофен эмас)

Агар конденсирланган бирикмада ҳар хил аъзоли гетероцикллар бўлса, катта гетероцикл асосий ҳисобланади:



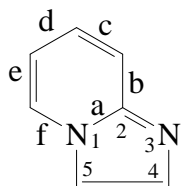
пирроло [2,3-в] пиридин
(пиридо[2,3-в] пиррол эмас)

Ҳалқасида гетероатомлари сони нисбатан кўп бўлган гетероцикл асосий ҳисобланади:



пиридо [2,3-d] пиримидин
(пиримидо[5,6-e] пиридин эмас)

Иккита конденсирланган ҳалқанинг туташуви жойини бирикманинг номида кўрсатиш учун асосий циклдаги боғлар латин ҳарфлари (a, b, c, d, e, f) билан 1 рақамли гетероатомдан бошлаб белгиланади:

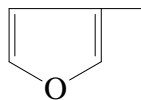


имидазол[1,5-а]пиридин

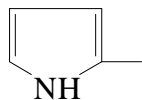
имидазол[1,2-а]пиридин

Уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар асосан систематик номенклатурага кўра номланади. Беш ва олти аъзоли гетероцикллар эса тривиал номлари билан аталади.

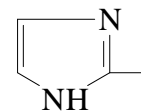
Гетероциклик бирикмаларнинг бир валентли радикаллариномлаш учун уларнинг тривиал номига – *ил* қўшилади:



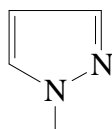
3-фурил



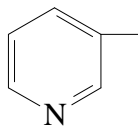
2-пирролил



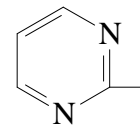
2-имидазолил



1-пирозолил



3-пиридил



2-пиримидинил

Таянч иборалар

Гетероцикллар – углерод ва бошқа элемент атомларидан тузилган цикллар (ҳалқалар).

Гетероатомлар – циклдаги углероддан бошқа элементлар (кислород, олтингургурт, азот, фосфор, висмут, кремний, қалай, қўрғошин, симоб ва ҳоказо) атомлари.

Уч, тўрт, беш ва ҳоказо аъзоли гетероцикллар – циклдаги жами углерод ва гетероатомлар сони тегишли равишда учга, тўртга, бешга ва ҳоказога тенг бўлган гетероцикллар.

Бир, икки, уч ва ҳоказо гетероатомли гетероцикллар – ҳалқасида тегишли равишда битта, иккита, учта ва ҳоказо гетероатом тутган бирикмалар.

Гетероциклларнинг синфланиши – гетероциклларнинг молекуласидаги жами атомлар сони, гетероатомлар сони, цикллар сони, гетероатом табиати ва бошқа белгиларига қараб гуруҳларга бўлиниши.

Бициклик гетероцикллар – молекуласи иккита ўзаро туташган гетероциклдан тузилган бирикмалар.

Тривиал номлари – тарихий, тасодифий номлари.

Систематик номлари – IUPAC (соф ва амалий кимё халқаро иттифоқи) комиссияси қоидаларига асосланиб берилган номлари.

Рационал номлаш – тегишли гетероциклларнинг тривиал номлари асосида номлаш.

Моногетероцикллар – молекуласида битта гетероцикл бор бирикмалар.

Полициклик бирикмалар – молекуласи ўзаро туташган икки ва ундан ортиқ гетероцикл ёки карбоцикл ва гетероциклдан тузилган бирикмалар.

Тўйинган гетероцикллар – ҳалқасида қўш боғи йўқ гетероциклик бирикмалар.

Тўйинмаган гетероцикллар – ҳалқасида битта, иккита ва ҳоказо қўш боғ тутган гетероциклик бирикмалар.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги гетероциклларни систематик номенклатурага кўра номланг:

а) пиррол; б) тиофен; в) фуран; г) пиридин; д) тиопиран.

2. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

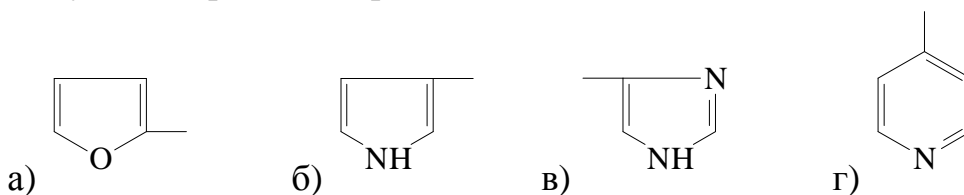
а) α, β' - диметилфуран; б) 2,4 - диметилтиофен; в) метил- α -фурилкетон;

г) 5,7 - диметил - 3 - этилиндол; д) β - учламчибутилтетрагидротиофен.

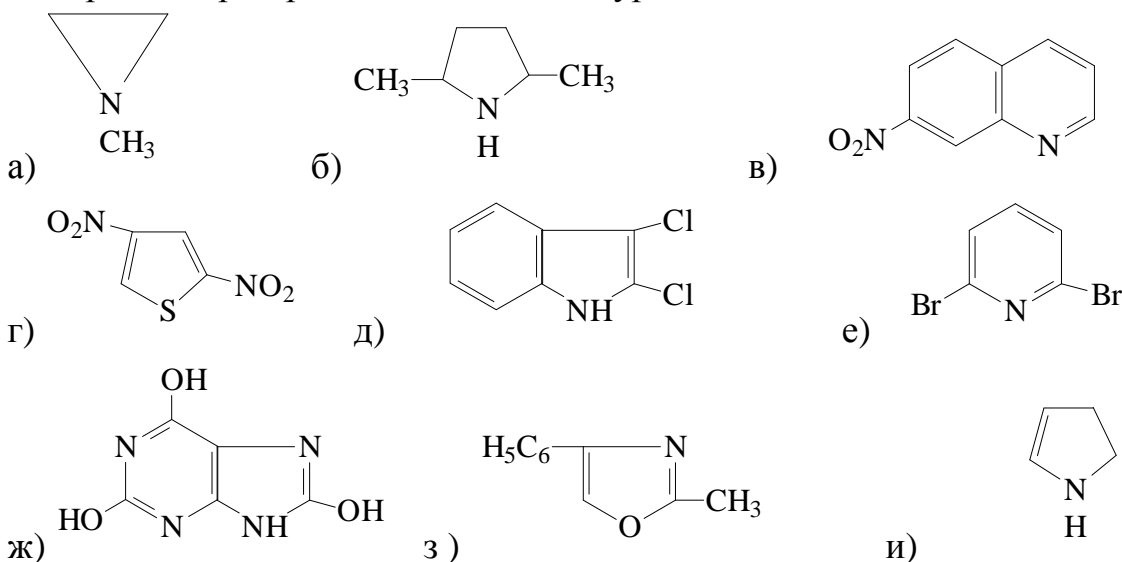
3. Бирикмаларни систематик номенклатурага биноан номланг:



4. Қуйидаги радикалларни номланг:



5. Бирикмаларни рационал номенклатурага биноан номланг:



6. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

а) 2-фенилпиридин; б) 2-амино-3,5-дихлорпиридин; в) N-метилимидазол;

г) 2-метилимидазол; д) 2-амино-6-гидроксиуридин; е) бензотиазол;

ж) бензохиолин; з) пергидроазин; и) 3H-пиразол (3H-1,2-диазол);

к) 2H-пиран (2H-оксин, α - пиран); л) 2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин.

2- маъруза. Бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар

Режа:

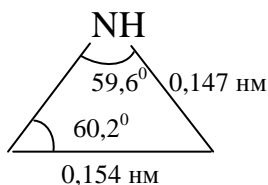
1. Азиридин. Олиниши, хоссалари, ишлатилиши.
2. Азетидин. Олиниши, хоссалари.
3. Оксиран. Олиниши, хоссалари, ишлатилиши.
4. Оксетан. Олиниши, хоссалари.
5. Тиран. Олиниши, хоссалари, ишлатилиши.
6. Тиетан. Олиниши, хоссалари
7. Фосфиран, фосфетан ва алмашинган фосфетанлар.
8. Азиридинлар ва азетинлар.

Бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар тўйинган ва тўйинмаган бўлади. Бу гетероцикллар ҳалқанинг очилиши билан борадиган реакцияларга мойил бўлиб, ароматик хоссаларга эга эмас.

Буларнинг кўпчилик реакциялари тегишли уч ва тўрт аъзоли алициклларнинг реакцияларига ўхшайди. Тўрт аъзоли гетероцикллар нисбатан барқарор бирикмалардир. Бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероциклларнинг олиниши, хоссалари ва ишлатилиши билан муҳим вакиллари мисолида танишамиз.

1. Азиридин (этиленимин)

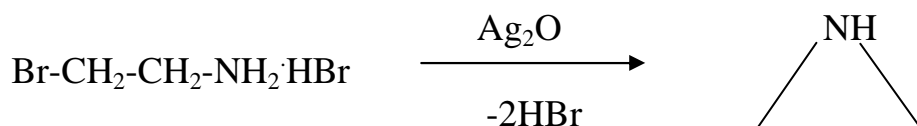
Азиридин 56°C да қайнайдиган суюқлик бўлиб, қуйидаги тузилишга эга:



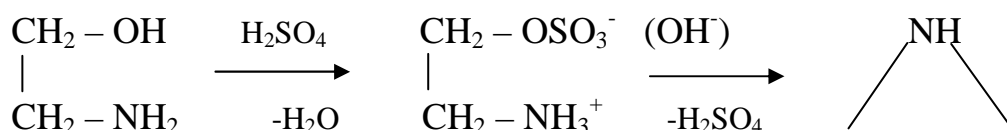
Азиридиннинг ИҚ-спектрида C-H боғининг тебранишлари 1457 см^{-1} , N-H боғники эа 1460 см^{-1} соҳада кузатилади.

Олиниши.

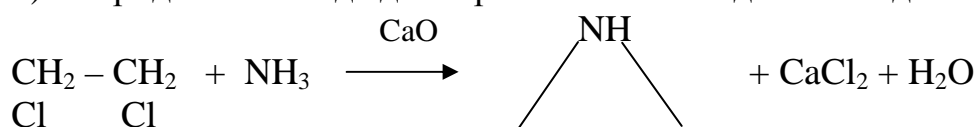
1) β -бромэтиламин гидробромиди ва кумуш оксидидан (Габриэл, 1888 й.)



2) Моноэтанолламин ва сульфат кислотадан (Венкер синтези):



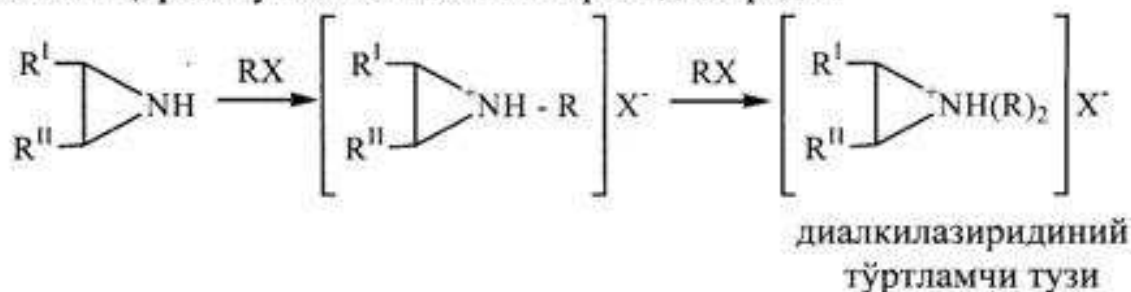
3) Азирин саноатда дихлорэтан ва аммиакдан олинади:



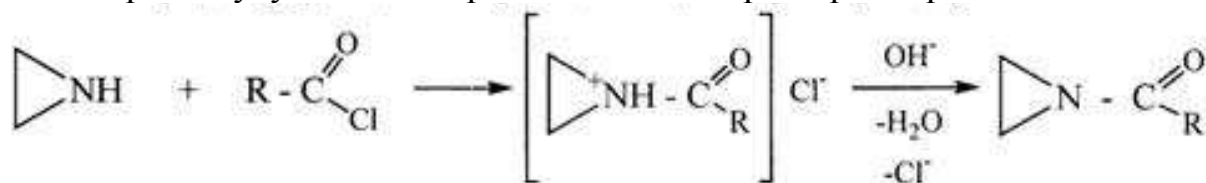
Кимёвий хоссалари

Азирин ҳалқасининг кучланиш энергияси 58,8 кЖ/моль бўлиб, циклдаги азот ва углерод атомлари биртекисликда ётади. Азирин диметиламинга нисбатан кучсиз асос бўлиб, иккиламчи амин хоссаларини намоён қилади.

Азирин $\triangleright\text{NH}$ водороди ҳисобига ва ҳалқанинг очилиши билан борадиган реакцияларга киришади. Азирин мўл галогеналкан таъсирида алкиллаш ишқор ёки учламчи амин иштирокида боради:

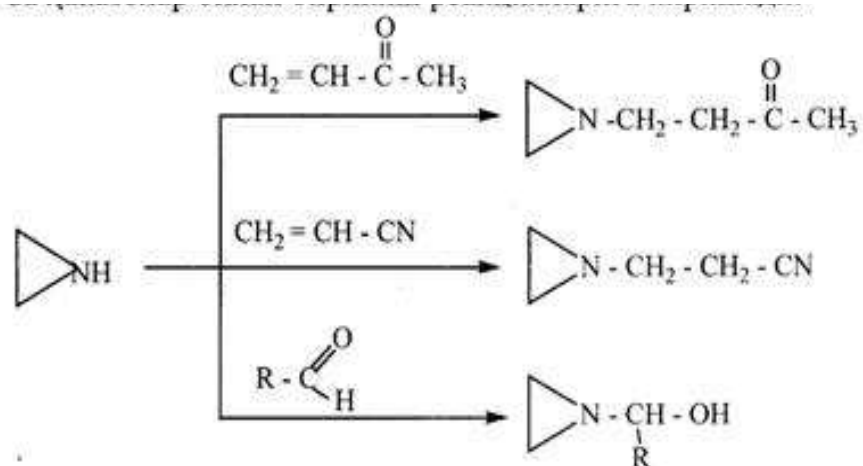


Азирин учун ациллаш реакцияси ҳам характерлидир:

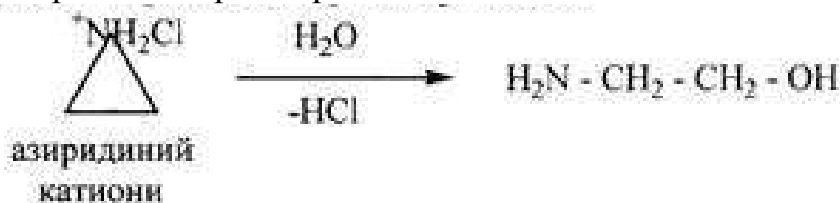


Ациллашда кислота ажралади, кислотали муҳита эса азирин ҳалқаси осон очилади. Шу боис реакцияни протонларнинг акцептори (натрий карбонат, триметиламин, триэтиламин ва пиридин) иштирокида ўтказиш лозим.

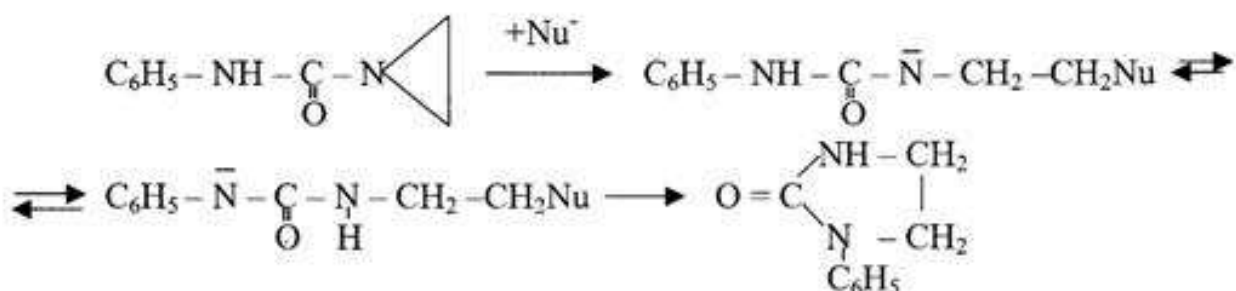
Азирин α, β -тўйинмаган кетонлар, акрилонитрил, карбонил бирикмалар ва ҳаказолар билан бирикиш реакцияларига киришади:



Азиридин нуклеофил реагентлар таъсирида ҳалқанинг очилиши билан борадиган реакцияларга киришади:



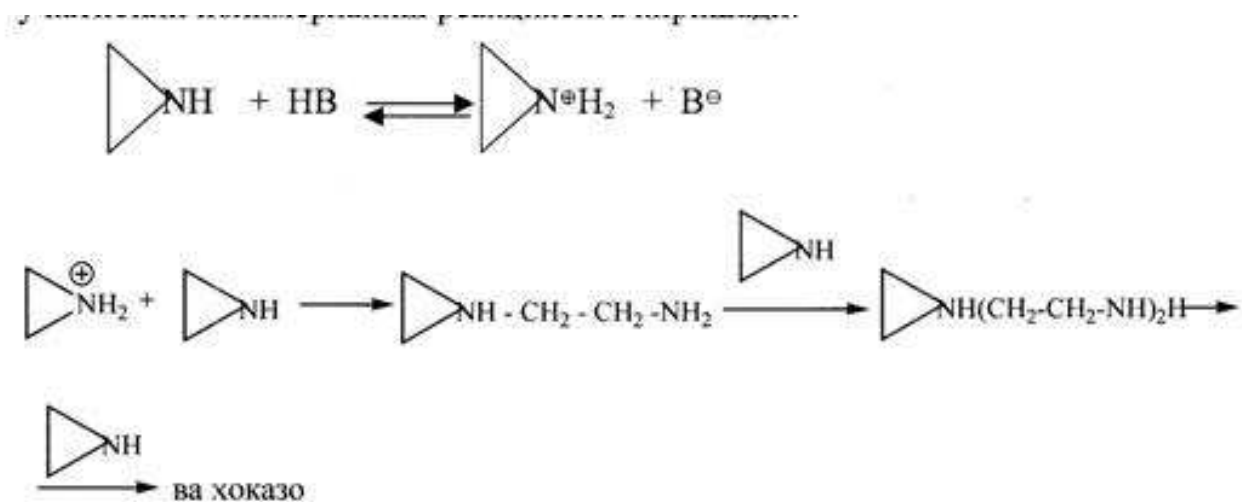
Азиридин ҳалқасининг очилиши билан кечадиган баъзи рессакциялар қайта гурухланишлар орқали амалга ошади:



Бу реакцияда катализатор сифатида ацетонда натрий йодид ишлатилади.

Тоза ва куруқ азиридин 150 °С гача қиздирилганда ҳам полимерланмайди.

Лекин протонланиш ёки туз ҳосил бўлишига олиб келадиган реагент таъсирида у катионли полимерланиш реакциясига киришади:



Полиазиридинларнинг молекуляр массаси 1000-4500 га тенг.

Ишлатилиши

Азиридин организм учун захарли модда бўлишига қарамасдан генетика, физиология ва химиотерапияда биологик фаол препарат сифатида кенг қўлланилади. Уч мингдан зиёд азиридин ҳосиласининг антиканцероген таъсири ўрганилган бўлиб, бу преапаратлар рак химиотерапиясида биринчи ўринни эгаллайди. Азиридин ва унинг ҳосилалари фотореактивлар, инсектицидлар ва пестицидлар тайёрлашда, шунингдек, ўтга, газга ва ёруғликка чидамли махсус нав қоғозлар ишлаб чиқаришда ва бошқа мақсадларда кенг ишлатилади.

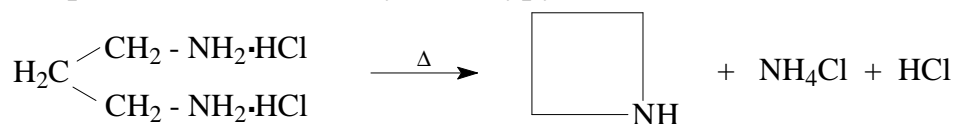
2. Азетидин (триметиленимин)

Азетидин – 61⁰С да қайнайдиган, сув ва спирт билан яхши аралашадиган суюқликдир.

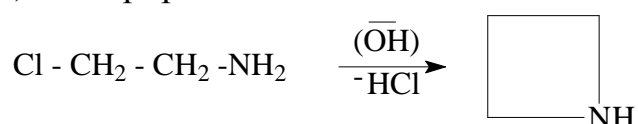
Олиниши.

Азетидин ва унинг ҳосилалари қуйидаги усуллар билан олинади:

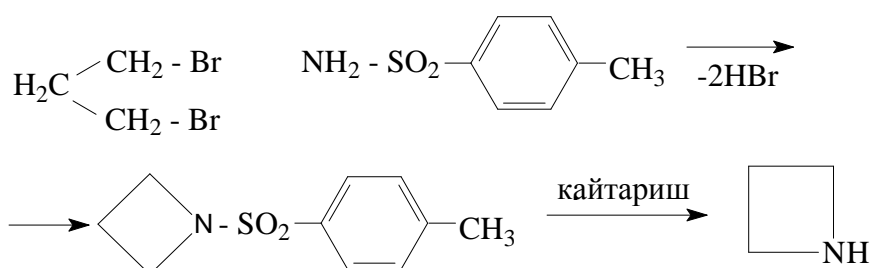
1) Триметилендиамин тузини қуруқ ҳайдаш:



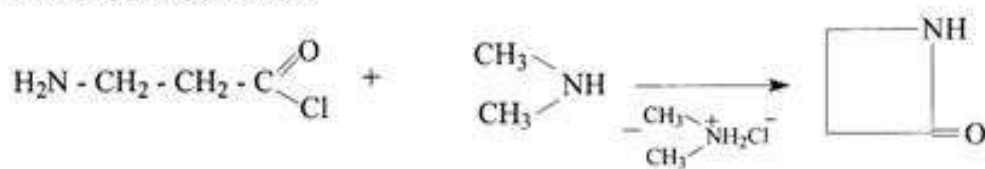
2) 3-хлорпропиламиндан олиш:



3) 1,3-дибромпропан ва тозиламиддан:Δ



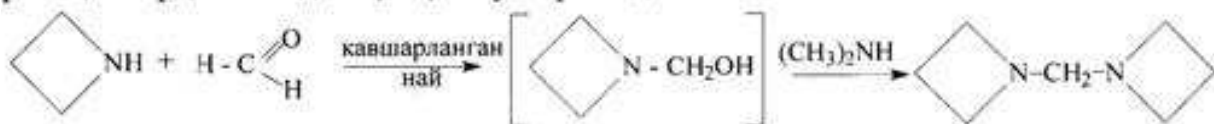
4) Азетидинон 3-аминопропион кислота хлорангидриди ва диметиламиндан олинади:



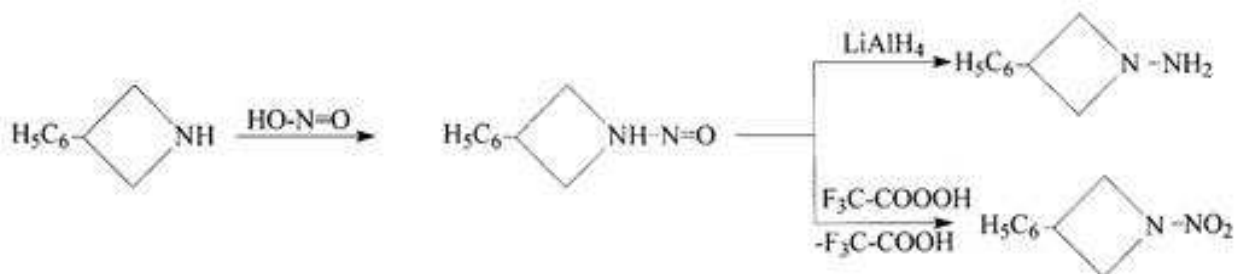
Кимёвий хоссалари

Азетидин кимёвий хоссалари билан азиридинга ўхшайди.

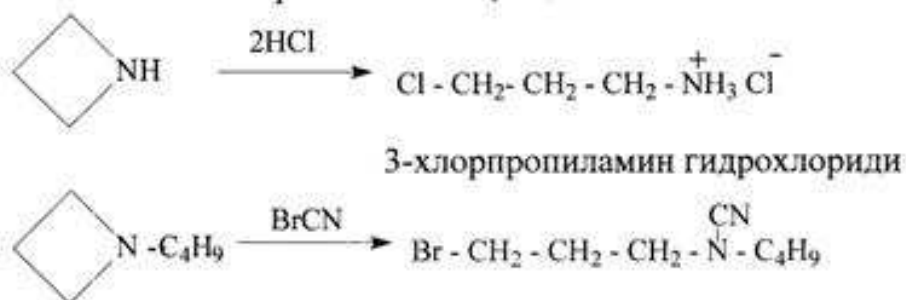
Қуйидаги реакцияларда азетидин ҳалқаси ўзгармайди:



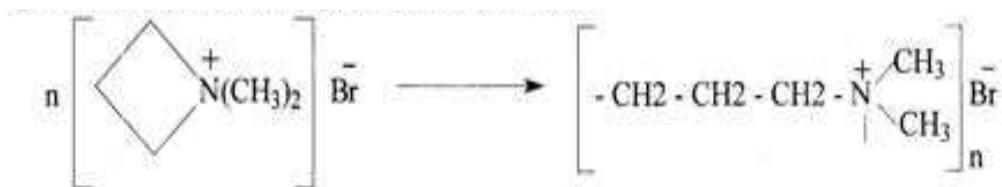
Нитрит кислота билан реакцияси азетидин ҳалқасининг барқарорлигидан далолат беради:



Азетидин ҳалқанинг очилиши билан кечадиган реакцияларида ҳалқали иккиламчи амин хоссаларини намоён қилади:

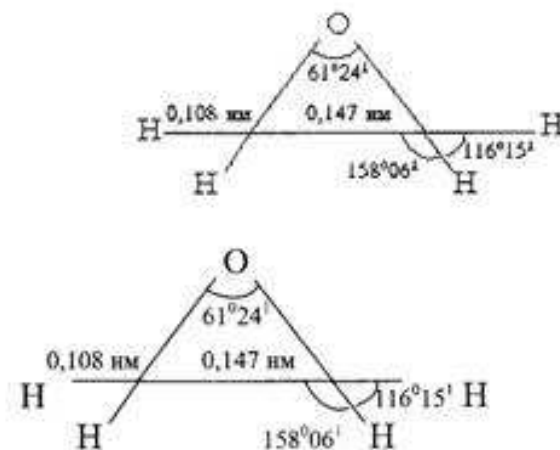


Азетидин ҳам азиридин сингари катионли полимерланишга мойил. Унинг айрим тузлари, ҳатто, хона ҳароратида полимерланади. 200⁰С гача қиздирилганда эса полимерланиш тезлашади:



3. Оксиран (этилен оксиди)

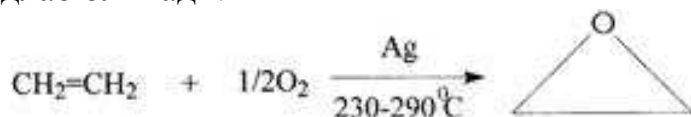
оксиан ҳалқасининг кучлиниш энергияси 54,6 кЖ/моль бўлиб, унинг тузилиши қуйидагича:



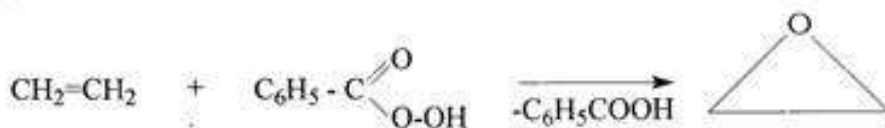
Оксиан молекуласидаги кислород атоми иккита углерод ва тўртта водород атомлари жойлашган текисликнинг устида жойлашган.

Олиниши

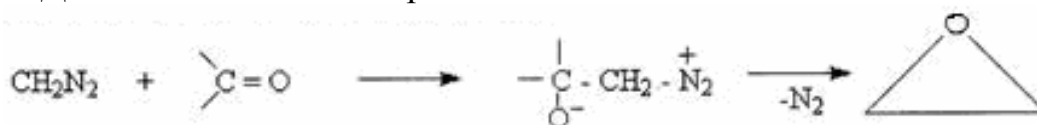
1. Оксиран саноатда этиленни хаво кислороди билан кумуш иштирокида оксидлаб олинади:



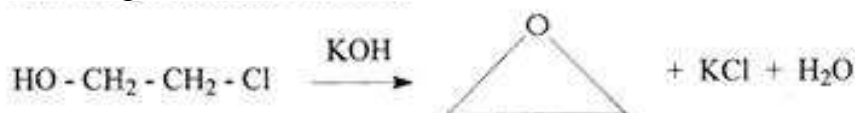
2. Этиленни перкислоталар (пербензой ёки персирка кислота) билан оксидлаш:



3. Диазометан ва кетонлардан олиш:

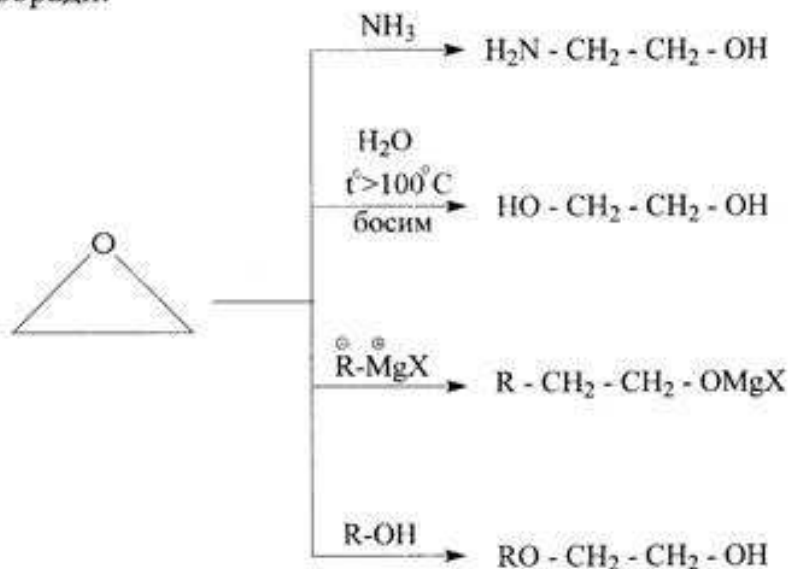


4. 2-хлорэтанолдан олиш:

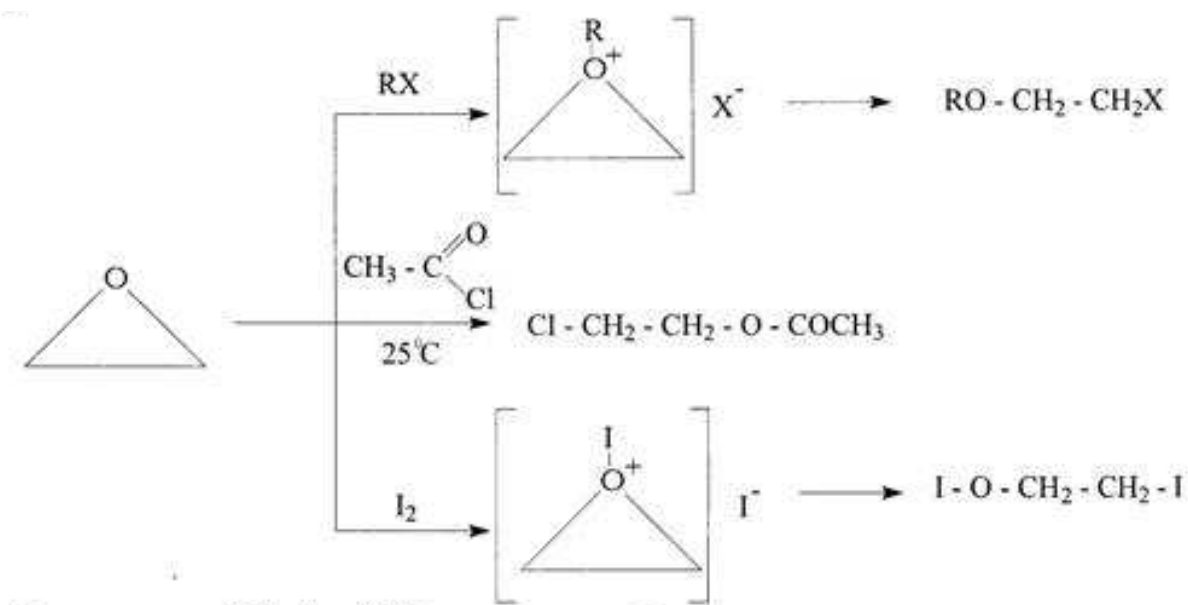


Кимёвий хоссалари

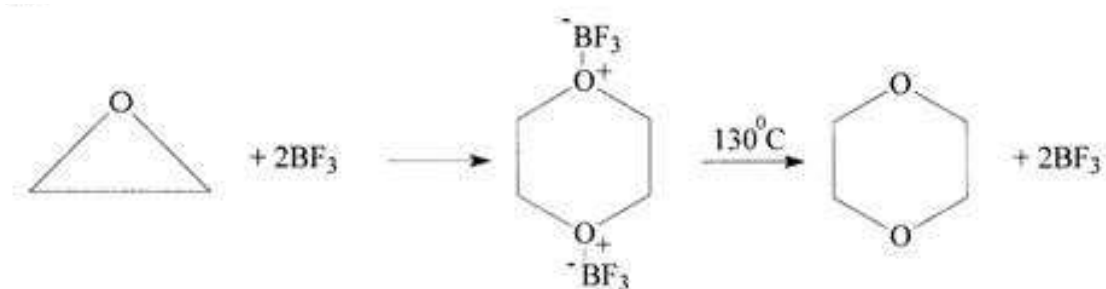
Оксиран реакцияга киришиш крбилияти беҳад кучли булган бирикма булиб, нуклеофил реагентлар таъсирида унинг ҳалқаси ососн очлади. Кучсиз нуклеофиллар (масалан, H_2O) билан реакцияси босим остида ва киздириш билан боради:



Оксиранга электрофил бирикиш реакциялари асосан кислород атомида боради:



Катализатор (BF_3 ёки SiF_4) иштирокида борадиган оксиран ҳалқасининг кенгайиши (оксираннинг димерланиши) реакциясидан фойдаланиб диоксан олинади:



Оксиран этиленгликол, этаноламинлар, эритувчилар, сиртфаол моддалар ва хоказолар олишда кенг ишлатилади.

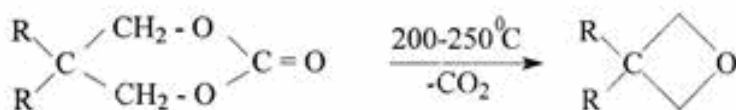
4. Оксетан (триметиленоксид)

Оксетан 47-48°Cда қайнайдиган суюқлик бўлиб, унинг молекуласини тўғри квадрат кўринишда тасвирлаб бўлмайди. Чунки ундаги боғларнинг узунлиги ва валент бурчаклари бир хил эмас. Циклобутаннинг аксича оксетан текис тузилишга эга:

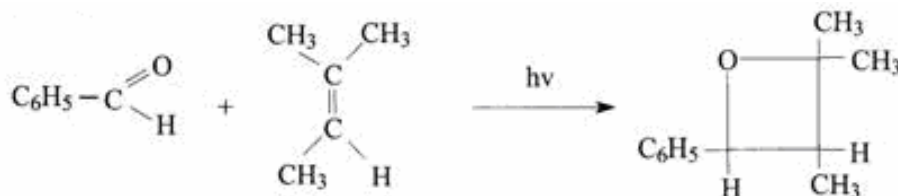


Олиниши

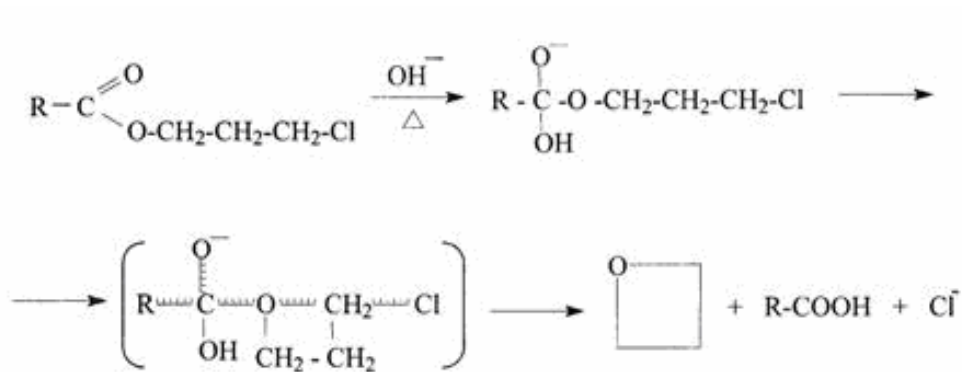
1. 1,3-диоллар карбонатларини асосли катализатор иштирокида пиролиз қилиш:



2. Альдегид ва кетонларни алкенларга фотоциклобирикиши (Патерно-Бючи реакцияси):

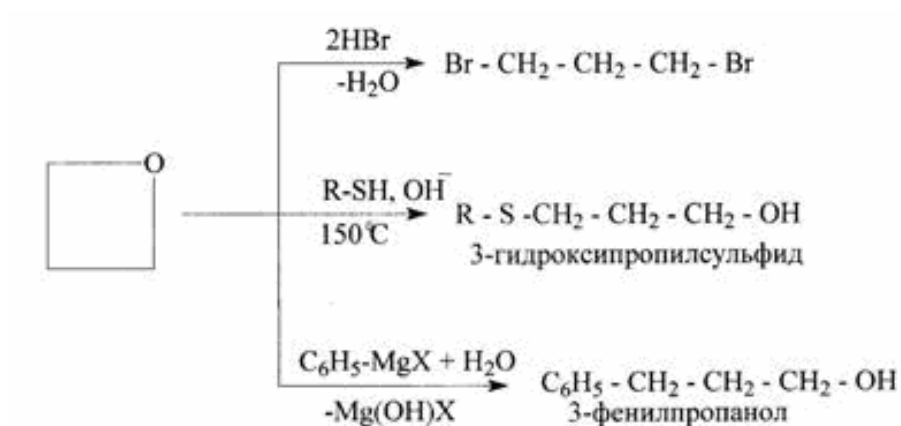


3. β-галогенэфирларни концентрланган ишқор иштирокида қиздирганда оксетан ҳалқаси ҳосил бўлади:



Кимёвий хоссалари

Оксетаннинг айрим реакциялари куйидаги схемада келтирилган:

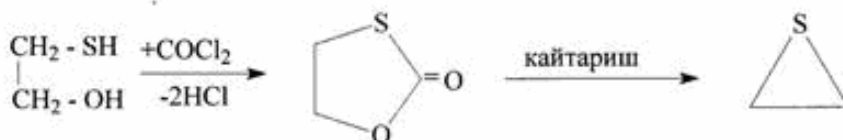


5. Тиран (этиленсульфид)

Тиран азиридин ва оксиранга нисбатан кам ўрганилган бўлиб, унчалик катта аҳамиятга эга эмас. У 55-56⁰Сда қайнайдиган суюқликдир.

Олиниши

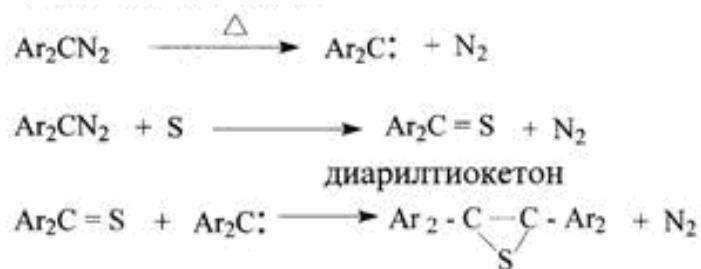
1. 2-галогенэтантол ва 1-гидроксиэтантолларни дегидрогалогенлаш:



2. Диарилдиазометан олтингугурт билан кучли қиздирилганда юқори унум билан 2,2,3,3-тетраарилтиран ҳосил бўлади:

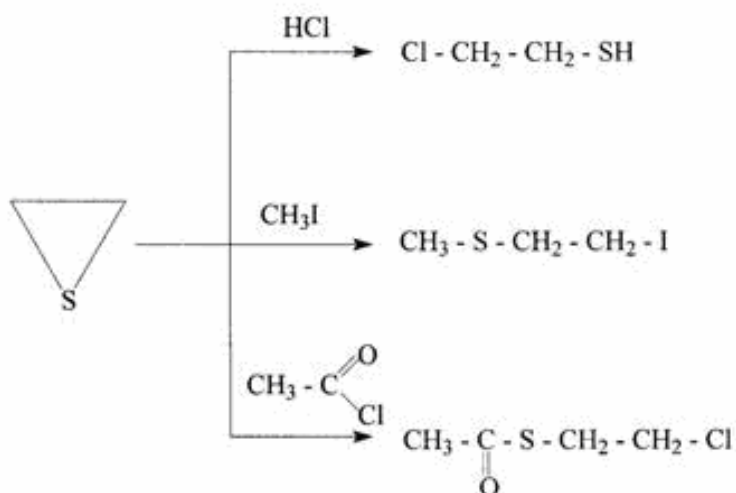


Реакция механизми:



Кимёвий хоссалари

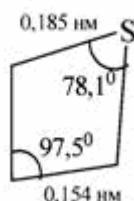
Тиран ҳалқаси кислотали ёки ишқорий муҳитда нуклеофил реагентлар таъсирида очилади:



Тиранлар инсектицид ва фунгицидлар сифатида, шунингдек, бошқа мақсадларда кенг ишлатилади.

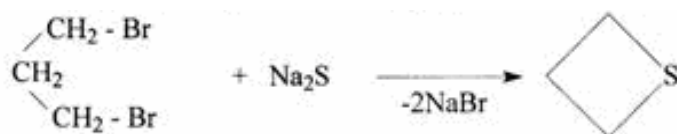
6. Тиетан (триметиленсульфид)

Тиетан 95°Сда қайнайдиган суюқлик бўлиб, молекуласининг тузилиши куйидагича:

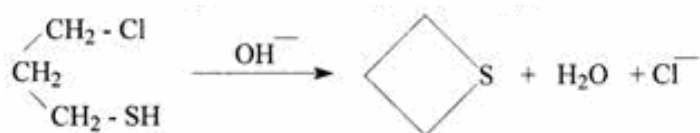


Олиниши

1. 1,3-дибромпропан ва Na₂S дан:

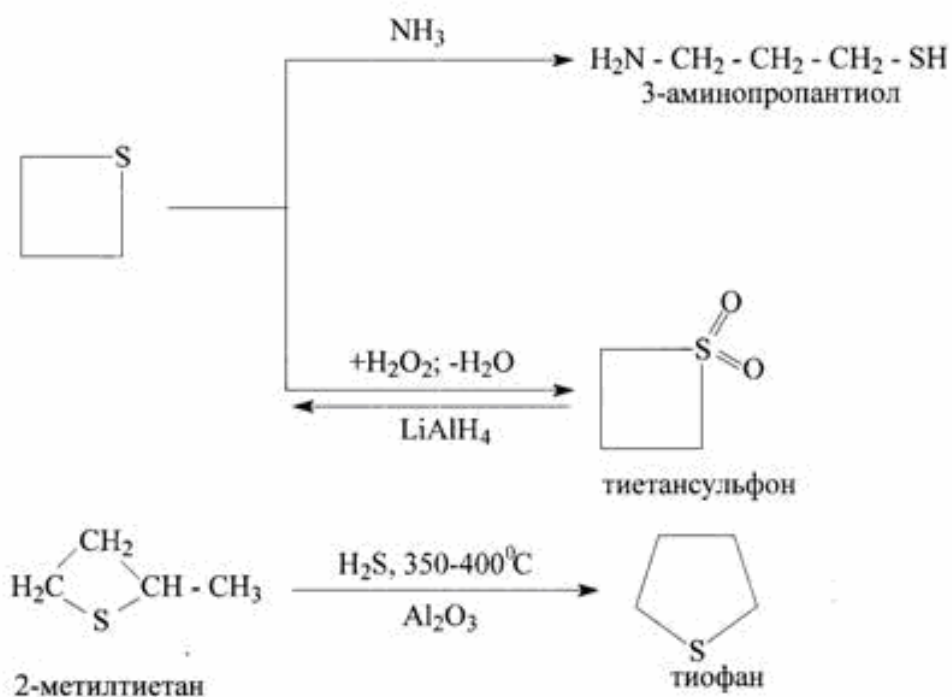


2. 3-галогенпропантиолларни дегидрогалогенлаш:

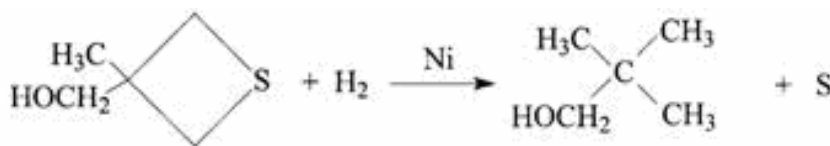


Кимёвий хоссалари

Тиетан ҳалқаси тиранга нисбатан кам кучланган. Шу боис тиетанлар барқарор бирикмалар бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилияти паст. Энди тиетанларнинг айрим реакцияларини келтирамиз:

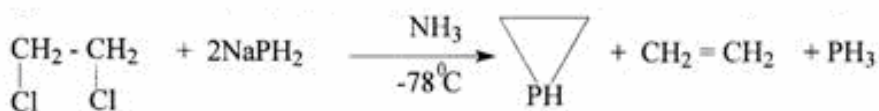


Тиетанларни десульфолаш никел катализатори иштирокида қайноқ сув ёки бензолда олиб борилади:



7. Фосфиран, фосфетан ва алмашинган фосфетанлар

Фосфиран термик бекарор суюқлик (25°C да парчаланadi) бўлиб, 1967 йилда сувсиз аммиакда 1,2-дихлорэтанга NaPH_2 ни таъсир эттириб олинган:



Фосфиран 2-бромэтилфосфоний дибромидини LiAlH_4 билан қайтариб олинади:

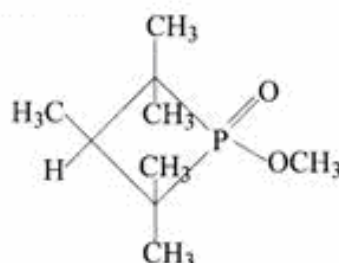
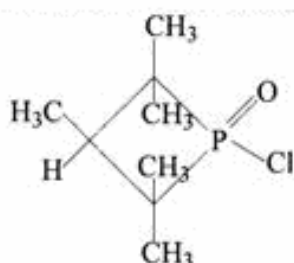


Халқасида уч валентли фосфор тутган алмашинмаган фосфетан ҳозиргача олинмаган:



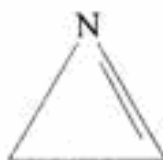
фосфетан

Циклда беш валентли фосфор тутган тўрт аъзоли гетероцикллар (алмашинган фосфетанлар) олинган. Масалан:



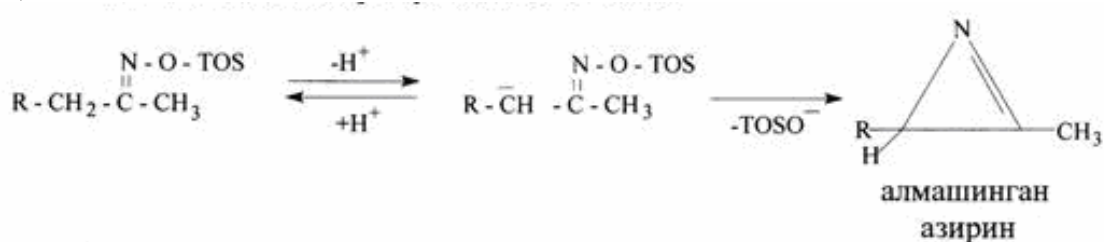
8. Азиринлар ва азетинлар

Азиринлар циклопропеннинг аналоглари ҳисобланади. Алмашинмаган 1-азирин (азоциклопропен) олинган эмас:

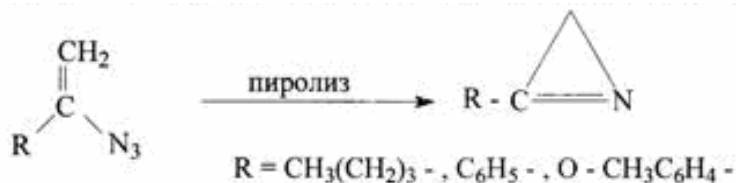


Унинг ҳрсилалари куйидагича олинади:

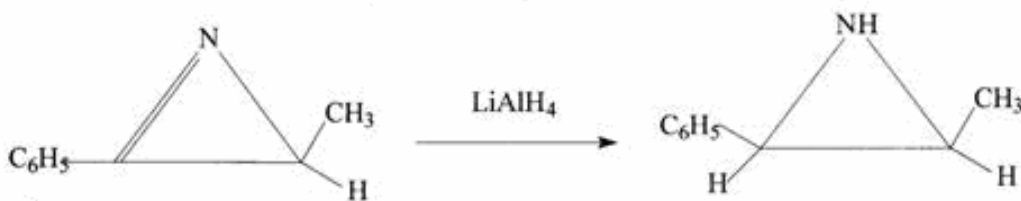
1)



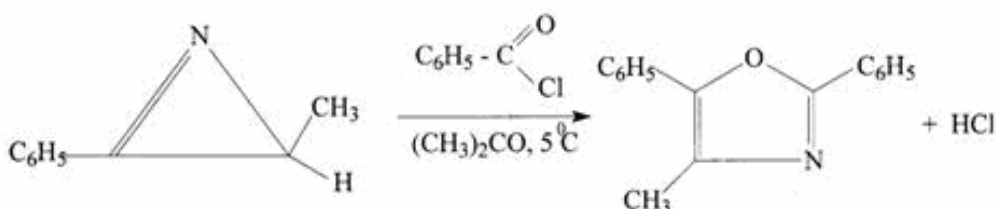
2. Виналидини пиролиз қилиш билан (Смолински, 1962 й):



1-Азиринла LiAlH₄ таъсирида кайтарилади:



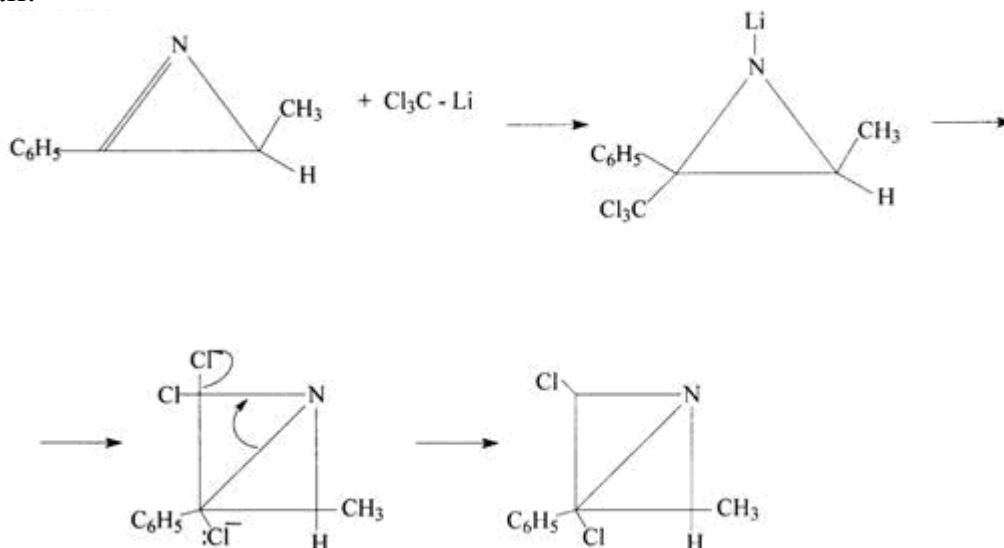
5⁰С да ацетон муҳтида азиринларга бензолхлоридини таъсир эттирганда ҳалқанинг кенгайиши содир бўлади:



1-азиринлар нуклеофил ва электрофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Улар пиррол, азепин, пиридон ва бициклик диоксазинларни циклобирикиш реакциялари билан олишда дастлабки модда сифатида ишлатилиши мумкин.

2-азиринлар ҳозиргача олинган эмас. Чунки 2-азирин молекуласи текис тузилишга эга. 4π - электронли ҳалқали тизим бўлиб, антиароматик хоссаларни намоён қилади.

Азетиннинг кўпчилик ҳосилалари беқарор бирикмалардир. Унинг ҳосилаларидан бири 1-азирин ҳалқасининг кенгайиши натижасида қуйидагича олинган:



Таянч иборалар

Азиридин (этиленимин) - ҳалқасида битта азот атоми бор уч аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Азетидин (триметиленимин) - ҳалқасида битта азот атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Оксиран (этиленоксид) - ҳалқасида битта кислород атоми бор уч аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Оксетан (триметиленоксид) - ҳалқасида битта кислород атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Тиуран (этиленсульфид) - ҳалқасида битта олтингугурт атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Тиетан (триметиленсульфид) - ҳалқасида битта олтингугурт атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Фосфиран - ҳалқасида битта уч валентли фосфор атоми бор уч аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Фосфетан - ҳалқасида битта уч валентли фосфор атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Алмашинган фосфетанлар - ҳалқасида битта беш валентли фосфор атомини сақлаган тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Алмашинмаган 1-азирин (азацклопропен) - битта углерод-азот қўш боғи бор уч аъзоли тўйинмаган гетероциклик бирикма.

1-азиринлар - 1-азириннинг гомололари ва ҳосилалари

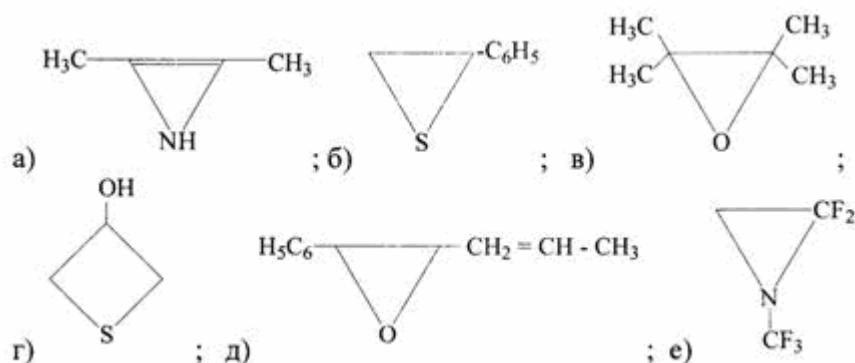
Олиниши - бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикларнинг синтез қилиш усуллари.

Кимёвий хоссалари - бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикларнинг характерли реакциялари.

Ишлатилиши - бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикларнинг қўлланилиш соҳалари.

Савол ва машқлар

1. Куйидаги бирикмаларни номланг:



2. Куйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

- а) 1-учламчи-3-ароил-2-фенилазетидин; б) 1-бензоилазиридин;
в) винилэтиленимин; г) N-нитро-4-фенилазетидин;
д) 2-фенил-1-азирин; е) 2,3-дифенил-1-азирин.

3. Азиридин ва азетидин қандай усуллар билан олинади? Реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг?

4. Оксиран ва оксетаннинг олиниш реакциялари схемаларини ёзинг.

5. Тиран ва тиетан қандай усуллар билан олинади? Реакция тенгламаларини ёзинг.

6. Фосфиран ва 1-азирин ҳосилаларининг олиниш реакциялари схемаларини ёзинг.

7. Азиридиннинг кимёвий хоссаларини баён қилинг. Тегишли реакциялар тенгламаларини ёзинг.

8. Азетидин киришадиган характерли реакциялар тенгламаларини ёзинг.

9. Оксиран ва оксетан киришадиган реакцияларга мисоллар келтиринг.

10. Тиран, тиетан, фосфиран ва 1-азиринлар учун хос реакцияларга мисоллар келтиринг.

11. Азиридин, оксиран ва тиран қаерларда ишлатилади?

3- маъруза. Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар

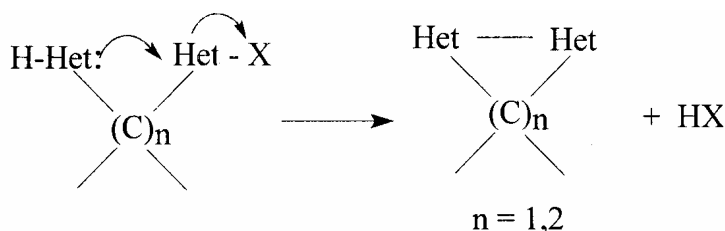
Режа:

1. *Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар ҳақида умумий тушунча.*
2. *Диазиридинлар ва диазетидинлар. Олиниши, хоссалари ва реакциялари.*
3. *Диазиринлар. Олиниши, тузилиши ва реакциялари.*
4. *1,2-диазетинлар. Олиниши ва хоссалари.*
5. *Оксазиринлар. Олиниши ва хоссалари.*

1. Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар ҳақида умумий тушунча

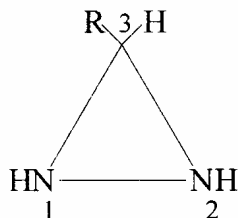
Икки гетероатомли уч аъзоли гетероцикллардан диазиридин ва оксазиринлар барқарор, диазиринлар эса кимёвий инерт бирикмалардир. Икки ва ундан ортиқ гетероатомли тўрт аъзоли гетероцикллар уч аъзоли аналогларига нисбатан кам ўрганилган бўлиб, уларнинг барқарорлиги ҳар хил.

Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар синтезининг умумий схемаси ишлаб чиқилган:



2. Диазиридинлар ва диазетидинлар

Диазиридинлар ҳалқасида иккита азот атоми бор, уч аъзоли гетероцикллардир:



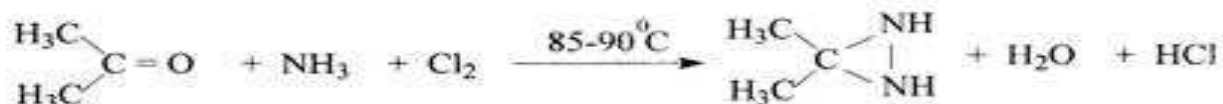
Диазиридинлар гидразонларнинг изомерлари бўлиб, осонлик билан тегишли гидразинларга айланади. Лекин гидразин ҳосилаларидан диазиридинларнинг тескари синтези ҳозиргача амалга оширилмаган.

Диазетидинлар ҳалқасида иккита азот атоми бор тўрт аъзоли гетероцикллардир. Улар азот атомларининг жойлашишига қараб 1,2- ва 1,3-диазетидинларга бўлинади:



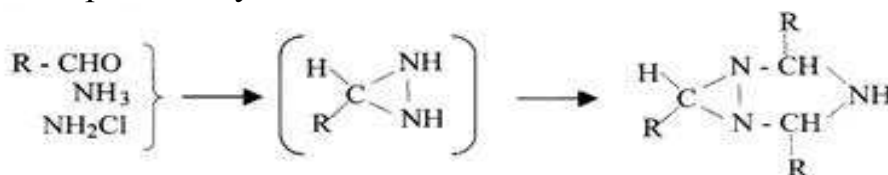
Олиниш усуллари

3,3-диметилдизазиридин ацетон, хлор ва аммиакдан олинади:



Бу реакция турли эритувчиларда ҳам, газ фазасида ҳам силлиқ боради. Суюқ аммиак ишлатилганда тегишли диазиридинларнинг унуми 93-96% га етади.

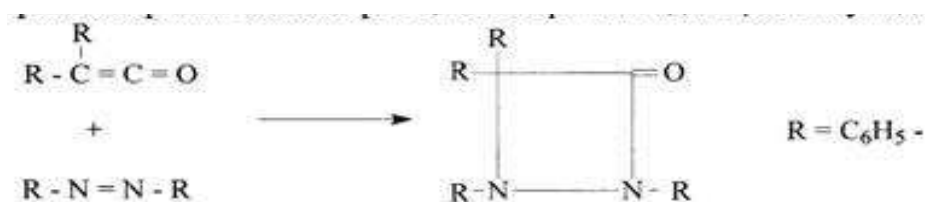
Ацетон ўрнида реакцияга альдегид киритилса диазиридинотриазолидинлар ҳосил бўлади:



Алмашинмаган 1,2- ва 1,3-дизетидинлар эркин ҳолда олинмаган:



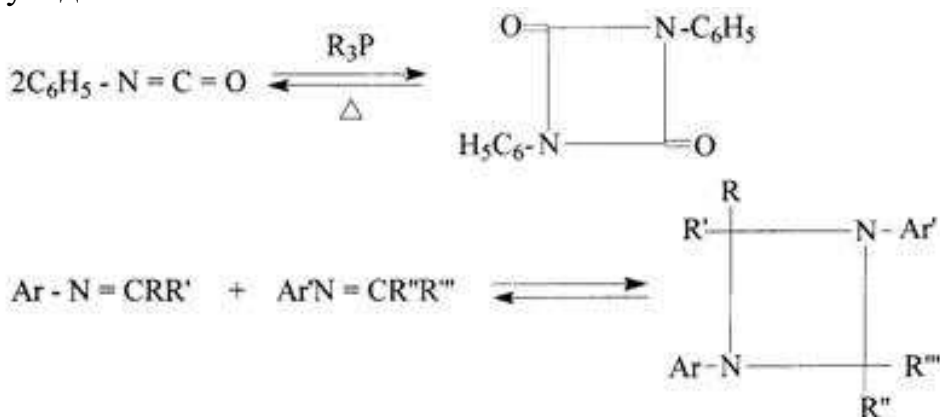
Алмашинган 1,2-дизетидин ҳалқаси асосан дизетидинонлар азобирикмаларнинг кетенларга циклобирикишидан ҳосил бўлади:



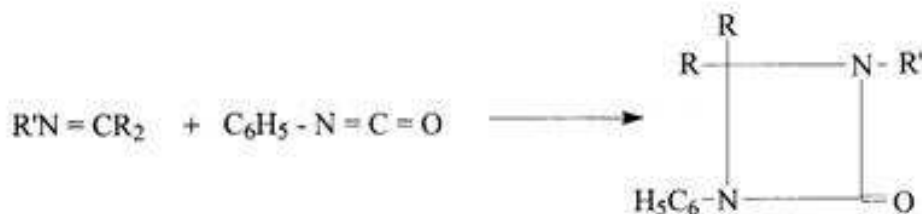
1,3-дизетидинлар карбонил бирикмалар ва аммиак ёки бирламчи аминлардан олинади:



Изоцианатлар ёки азотинларнинг димерланишидан 1,3-диазетидинлар ҳосил бўлади:



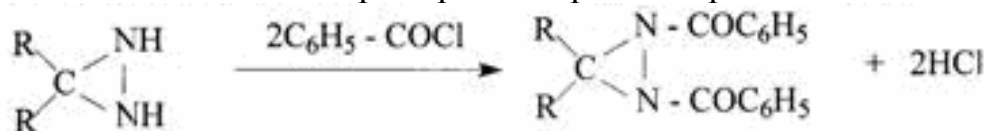
1,3-Диазетидинларни азотинларнинг изоцианатлар билан реакциясидан ҳам олиш мумкин:



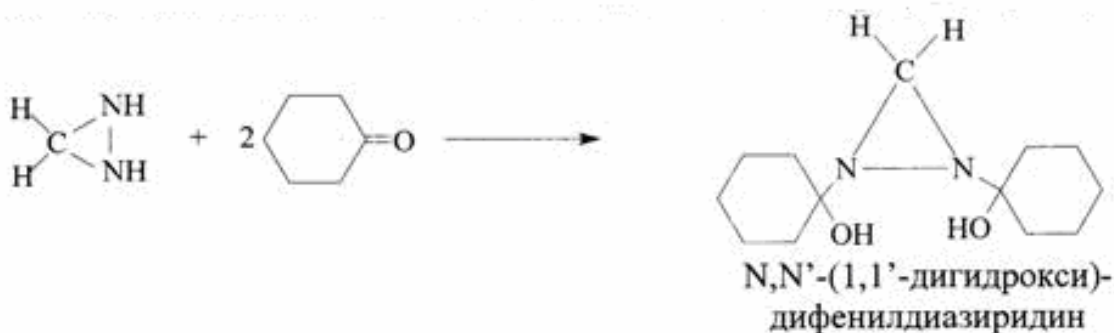
Хоссалари ва реакциялари

Моно-N-алмашинган диазиридинлар хона ҳароратида суюқланадиган рангсиз кристаллар, 1,2-N,N-диалмашинган диазиридинлар эса суюқ моддалардир. Диазиридиндаги азот атомлари тенг қийматли.

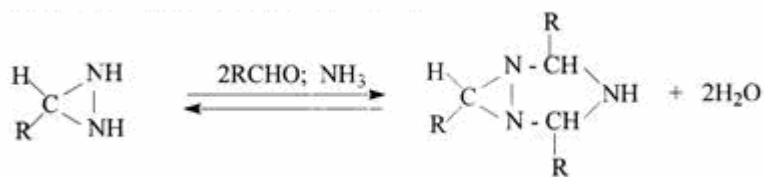
Алкиллаш ва ациллаш реакцияларида азот атомлари билан боғланган водород атомлари алмашиниб, диазиридин ҳалқаси сақланади. Диазиридинларни ациллаш, айниқса, осон боради. Эфирда триэтиламин иштирокида бензоил хлориди билан бензоиллаш реакциясига фақат иккита алмашинмаган азот атоми бор азиридинларгина киришади:



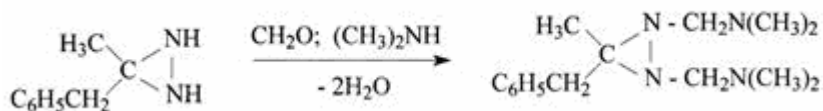
Диазиридинлар альдегид ва кетонларнинг карбонил гуруҳига бирикади:



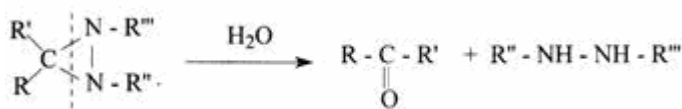
3-алкилдиазиринлар алифатик альдегид ва аммиакни бириктириб, триазолидин ҳалқасини ҳосил қилади:



Диазиридинлар Манних реакциясига ҳам киришади:



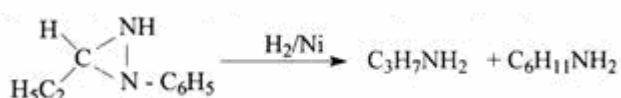
Диазиридин ҳалқасининг очилиши кислоталар таъсирида карбонил бирикма ва алмашинган гидразиннинг ҳосил бўлиши билан боради:



Диазиридинларнинг гидразонларга қайта гуруҳланиши метанолда хона ҳароратида боради:



Бу реакция кутбли эритувчиларда янада осон кечади. Диазиридинларни никель иштирокида водород билан қайтарганда N-N боғи узилиб, аминлар аралашмаси ҳосил бўлади:



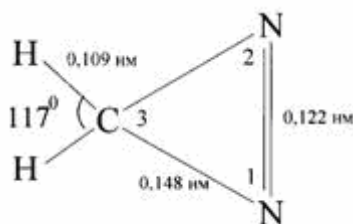
Оддий диазиридинлар ишқррлар таъсирига, (ҳатто, соатлаб қиздирганда ҳам) унчалик сезгир эмас.

Ишлатилиши

Диазиридинлар гидразин ҳосилалари, айрим азинлар ва биологик фаол моддаларни синтез қилишда, диазетидинлар эса гетероцикллар ва изоцианатлар синтезида қўлланилади. 1,3-дiazетидинонлар - уретанли каучукларни ишлаб чиқаришда вулканловчи агентлардир.

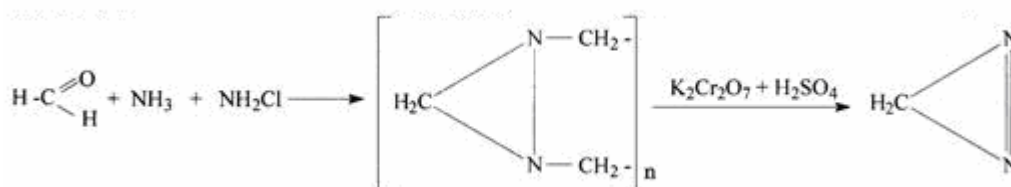
3. Диазириинлар

3Н-Диазириин (циклодiazометан ёки diaзациклопропен) 14⁰С да қайнайдиган газ булиб, қуйидаги тузилишга эга:

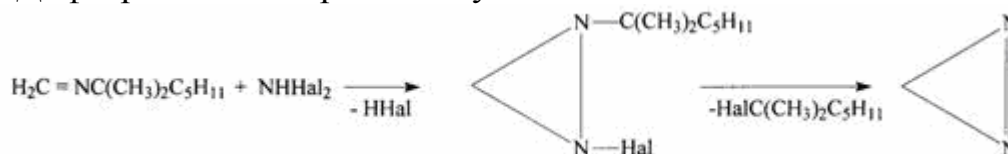


Олиниши

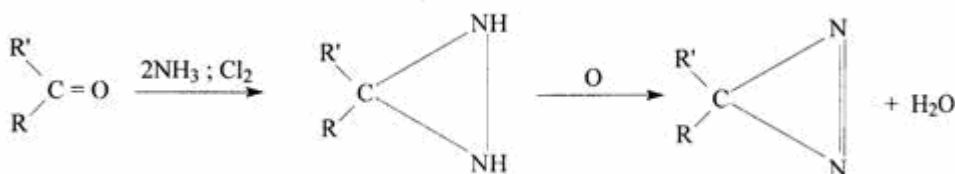
1.3Н-Диазириинни олиш учун дастлаб формальдегид, аммиак ва хлорамиин реакцияга киритилади. Сўнгра ҳосил бўлган юқори молекулали маҳсулотни калий бихромат билан сульфат кислотада оксидлаб, 3Н-диазириин олинади:



2. Дифтор- ёки дихлорамиин ва учламчи-октилазометиндан олиш:

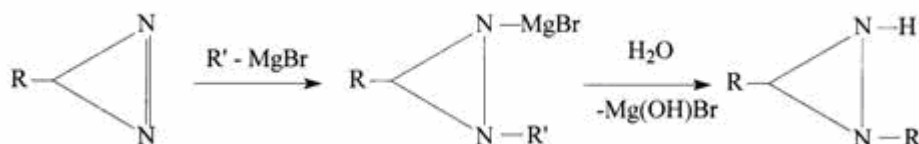


3. Диазириинларнинг кўп ҳосилалари кетонлар, аммиак ва хлорамииндан синтез қилинадиган 3,3-диалкилдиазиринларни оксидлаш билан олинади:

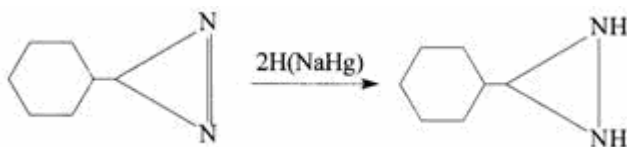


Хоссалари

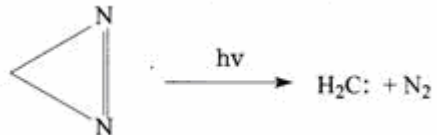
Диазин ҳалқаси кўп реагентларнинг таъсирига чидамлидир. Шу боис қуйидаги реакцияларда диазириин ҳалқаси очилмайди:



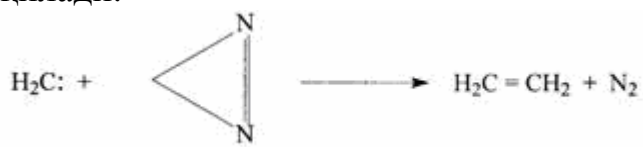
Ишқорий металлларнинг амалгалари иштирокида қайтарганда водород N-N боғига бирикади:



Диазирин ҳалқасининг очилиши билан борадиган реакциялари ҳам бор. Диазириннинг ўзини фотолиз қилганда дастлаб карбен ва азот ҳосил бўлади:



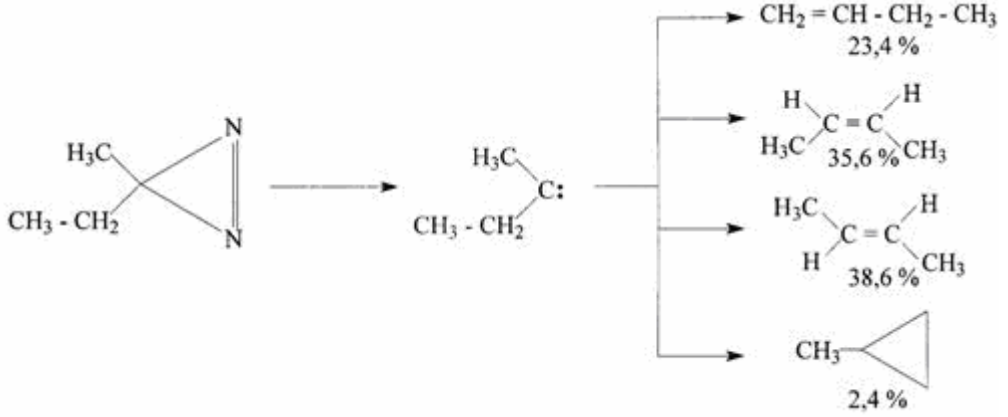
Сўнгра карбен диазирин билан реакцияга киришиб, этилен ва азотни ҳосил қилади:



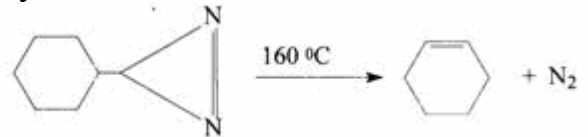
Метилдизазириннинг фотолизи қуйидаги схема бўйича боради:



Метилэтилдизазириннинг фотолизида метилэтилкарбен ҳосил бўлади. Сўнгра у 1-бутен, цис- ва транс-2-бутен ва метилциклопропанга айланади:



Пентаметилендизазириннинг термик парчаланишидан циклогексен ва азот ҳосил бўлади:

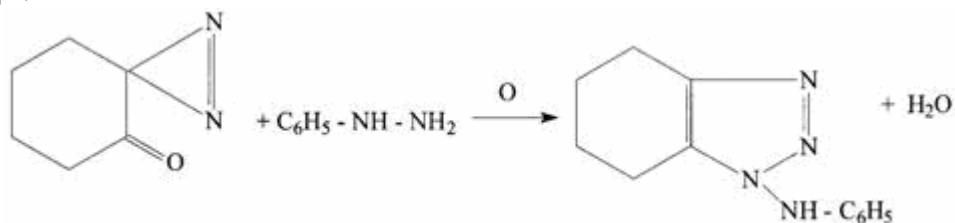


Диазирирлар электрофил реагентлар таъсирига чидамли бўлиб, фақат кучли концентранган кислоталар таъсиридагина қисман протонланади.

Лекин ҳалқада кислороди ёки қўш боғи бор ўринбосар бўлса, унинг очилиши нисбатан осон кечади. Масалан, α -гидрокси-пентаметилен-диазирирнинг кислотали парчаланиши қуйидаги механизмда боради:



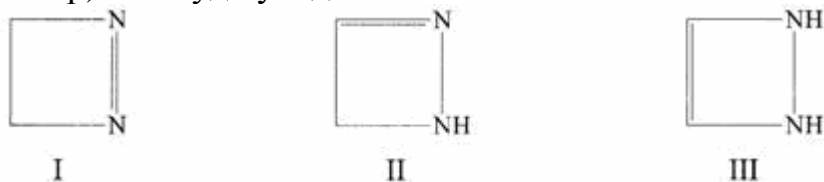
Айрим реакцияларда битта С-Н боғи узилиши мумкин. Бундай реакциялар гетероциклининг кенгайиши билан боради. Масалан, ҳалқали диазокетонга фенилгидразин таъсир эттирганда триазол ҳосиласи ҳосил бўлади:



Диазирирлар гидразинлар ва циклопропан ҳосилаларини синтез қилишда ишлатилади.

4.1,2-Диазетинлар

1,2-дiazетинлар учта изомер (A^1 -, A^2 - ва A^3 -diazетинлар) ҳолида (I-III формулалар) мавжуд бўлади:

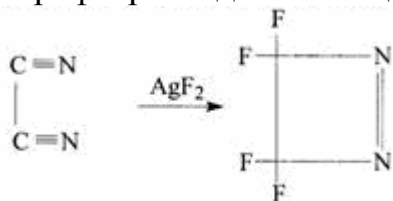


Алмашинмаган Δ^1 -, Δ^2 - ва Δ^3 -diazетинлар соф ҳолда олинмаган. Уларнинг ҳосилалари ўткир ҳидли қаттиқ моддалардир.

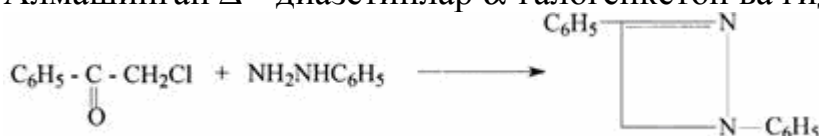
а

Олиниши

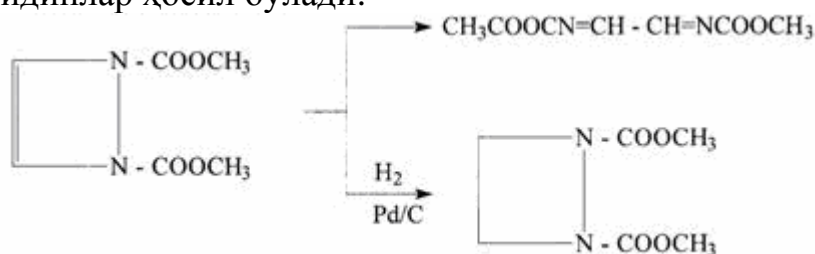
Тетрафтор- Δ^1 -диазетин дициандан синтез қилинади:



Алмашинган Δ^2 -диазетинлар α -галогенкетон ва гидразинлардан олинади:

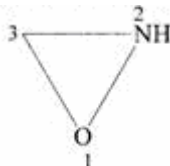


1,2-диазетин-1,2-дикарбон кислотанинг диметилэфири хона ҳароратида глиоксал ҳосилаларига изомерланади, уни гидрогенлаганда эса барқарор диазетидинлар ҳосил бўлади:



5. Оксазиридинлар

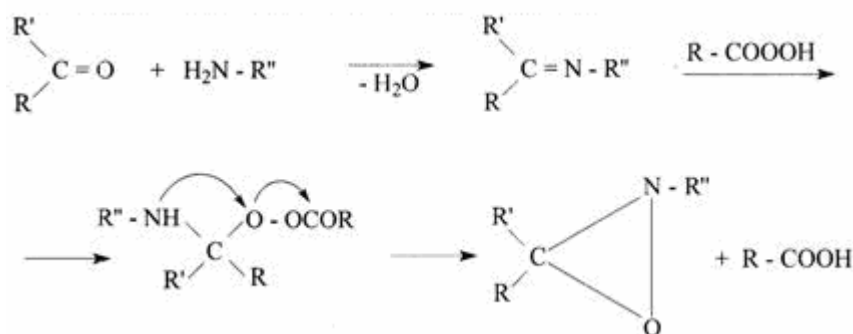
Алмашинмаган оксазиридин олинган эмас:



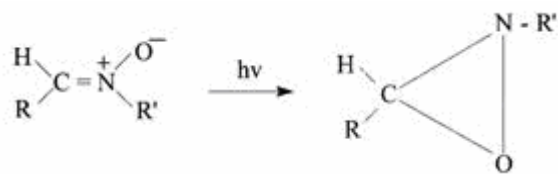
Алмашинмаган оксазиридинлар сувда эримайдиган моддалар бўлиб, асос хоссалари билан карбон кислоталарнинг амидларига ўхшайди.

Олиниши

1. Шифф асослари ва перкислоталардан олиш:

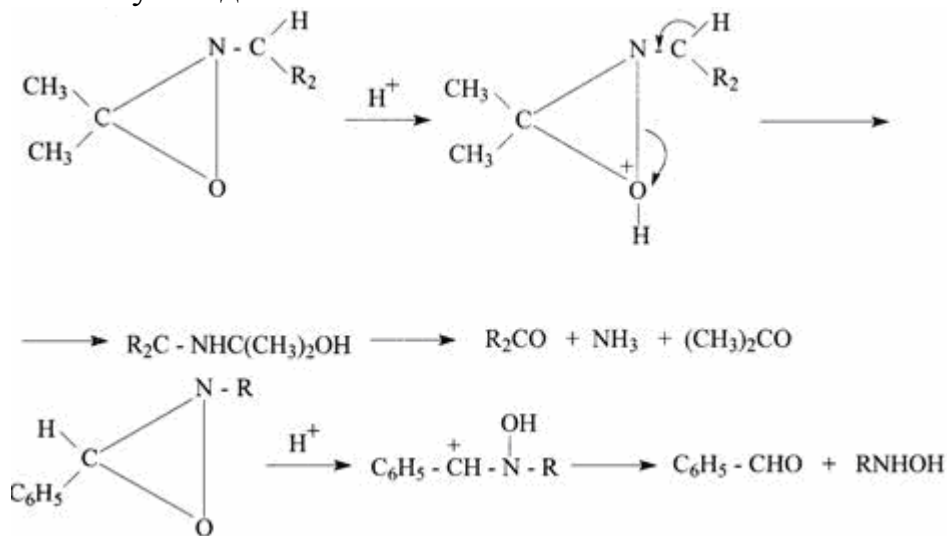


2. Нитроннинг фотоизомерланишидан ҳам 2-алкилоксазиридинлар ҳосил бўлади:

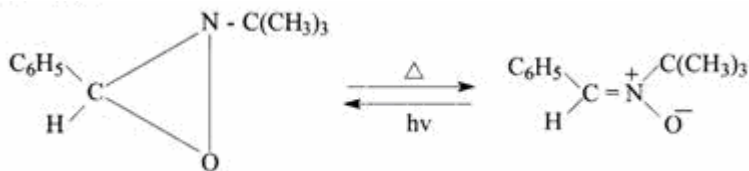


Хоссалари

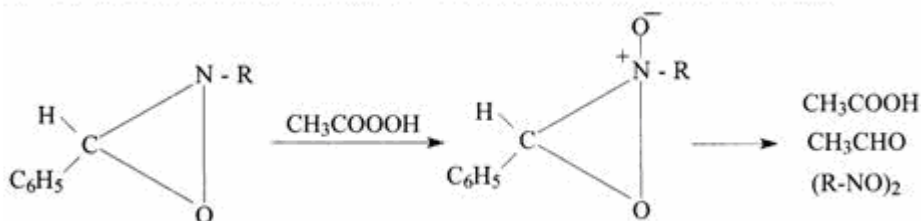
Алмашинган оксазиридинлар кислотали гидролизга осон учрайди. 3-алкилҳосилалари гидролиз қилинганда N-O боғи, 3-арилҳосилалар гидролизда эса C-O боғи узилади:



3-Арилоксазиридинлар қиздирилганда нитронларга осон қайта гуруҳланади:



Оксазиридин оксидланганда N-O боғи узилади. Масалан, персирка кислота билан оксидланганда нитрозобирикмалар ҳосил бўлади:



Ишлатилиши

Алмашинган оксазиридинлар органик синтезда N-алкилгидроксиламинлар, алмашинган гидразинлар ва бошқа бирикмаларни олишда, шунингдек, акриламид ва метилметакрилатнинг полимерланишида инициатор сифатида ишлатилади.

Таянч иборалар

Диазиридинлар - ҳалқасида иккита азот атоми бор уч аъзоли тўйинган гетероциклик бирикмалар (алмашинмаган диазиридин ва унинг ҳосилалари).

1,2-диазетидинлар - ҳалқасининг 1,2-ҳолатларида иккита азот атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикмалар (алмашинмаган 1,2-диазетидин ва унинг ҳосилалари).

1,3-диазетидинлар - ҳалқасининг 1,3-ҳолатларида иккита азот атоми бор тўрт аъзоли тўйинган гетероциклик бирикмалар (алмашинмаган 1,3-диазетидин ва унинг ҳосилалари).

Моно-N-алмашинган диазиридинлар - диазиридин ҳалқасидаги иккита азот атоми билан боғланган водородлардан биттаси ўринбосарларга алмашинганда ҳосил бўладиган бирикмалар.

1,2-N,N-диалмашинган диазиридинлар - диазиридин ҳалқасидаги иккита азот атоми билан боғланган водородларнинг ўринбосарларга алмашинишидан ҳосил бўладиган бирикмалар.

3H-диазирин - ҳалқасида $-N=N-$ қўш боғи бор икки гетероатомли уч аъзоли тўйинмаган гетероциклик бирикма.

Δ^1 -диазирин - ҳалқасида $-N=N-$ қўш боғи бор икки гетероатомли тўрт аъзоли гетероциклик бирикма.

Δ^2 -диазирин - ҳалқасида $-N=C<$ қўш боғи бор икки гетероатомли тўрт аъзоли гетероциклик бирикма.

Δ^3 -диазирин - ҳалқасида $>C=C<$ қўш боғи ва иккита азот атоми бор тўрт аъзоли гетероциклик бирикма.

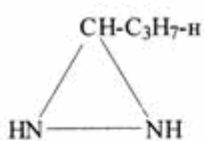
Алмашинмаган оксазиридин - ҳалқасида битта кислород ва битта азот атомларини сақлаган икки гетероатомли уч аъзоли тўйинган гетероциклик бирикма.

Алмашинган оксазиридинлар - алмашинмаган оксазиридин ҳосилалари.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларни номланг:

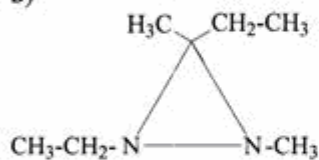
а)



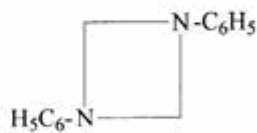
б)



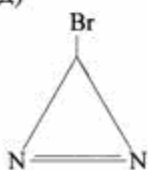
в)



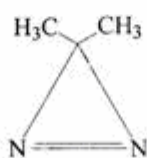
г)



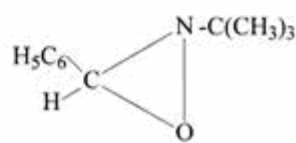
д)



е)



ж)



2. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

- а) 1,3-диметилдiazиридин; б) 1,3,3-триэтилдiazиридин;
 в) 3-хлор-3-метокси-3Н-дiazиридин; г) 2-бутилоксазиридин;
 д) 3-оксо-3Н-дiazиридин; е) 3-изопропил-2-(α-фенил)-этилоксазиридин;
 ж) 3,3-дифтор-3Н-дiazиридин.

3. Diazиридинлар ва diaзетидинлар қандай усуллар билан олинади?

Реакциялар тенгламаларини ёзинг.

4. Diazиринларнинг олинатиш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

5. Оксазиридинлар қандай усуллар билан олинади? Тегишли реакциялар схемаларини келтиринг.

6. Diazиринларнинг характерли реакциялари схемаларини ёзинг.

7. Diazиринлар қандай реакцияларга киришади? Тенгламаларини ёзинг.

8. Оксазиридинлар учун характерли бўлган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

9. 1,2-diazетинларнинг олинатиш ва хоссаларини баён қилинг. Тегишли реакциялар схемаларини ёзинг.

10. Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар қаерларда қўлланилади?

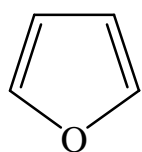
4- маъруза. Бир гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар. Пиррол ва унинг ҳосилалари

Режа:

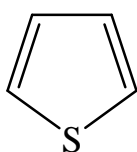
1. Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклларнинг тузилиши.
2. Пиррол. Олиний усуллари, кимёвий хоссалари.
3. Пирролнинг муҳим табиий бирикмалари.
4. Индол. Олиний усуллари, кимёвий хоссалари ва муҳим бирикмалари.

1. Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклларнинг тузилиши

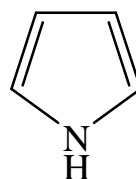
Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг энг оддий вакиллари фуран (I), тиофен (II) ва пирролдир (III):



I



II



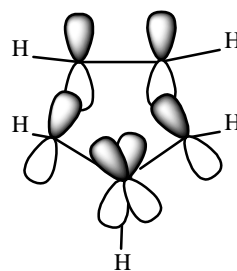
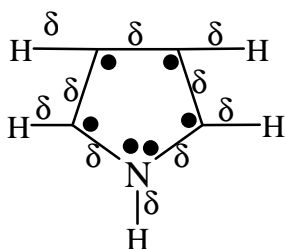
III

Бу формулаларга қараганда фуран-диен ва оддий эфир, тиофен диен ва сульфид, пиррол эса диен ва амин хоссаларига эга бўлиши керак. Ҳақиқатда эса улар кутилган хоссаларни намоён қилмайди. Тиофен, сульфидлардан фарқли ўлароқ, одатдаги шароитда оксидланмайди, пиррол эса аминларнинг аксича асос хоссаларига деярли эга эмас. Бу гетероцикллар худи бензол каби бирикиш реакцияларига қараганда нитролаш, сульфолаш, галогенлаш ва шунга ўхшаш электрофил алмашилиш реакцияларига киришишга кўпроқ мойилдир.

Фуран, тиофен ва пирролнинг ароматик хоссалари, улар молекуласининг ўзига хос электрон тузилиши билан тушунтирилади. Шу боис, улардан бирининг, масалан пирролнинг электрон тузилишини кўриб чиқамиз.

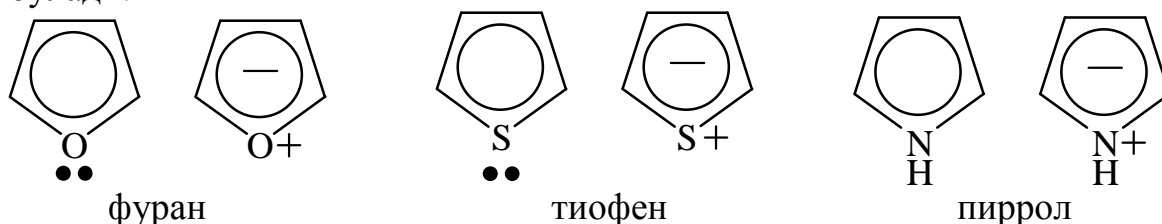
Пиррол молекуласи текис тузилишга эга бўлиб, ҳалқадаги углерод атомлари ҳам, азот атоми ҳам sp^2 –гибридланган. Ҳар қайси углерод атоми учта sp^2 –гибрид орбиталидан иккитасини углерод-углерод ва биттасини углерод-водород σ -боғларни ҳосил қилиш учун сарфланди. Худди, шунингдек, азот атомининг учта sp^2 –гибрид орбиталидан иккитаси азот-углерод, биттаси эса азот-водород σ -боғини ҳосил бўлиши учун сарфланади.

Ҳалқадаги ҳар бир углерод атомида биттадан, азот атомида эса иккита (жами олтита) соф p-электрон қолади:

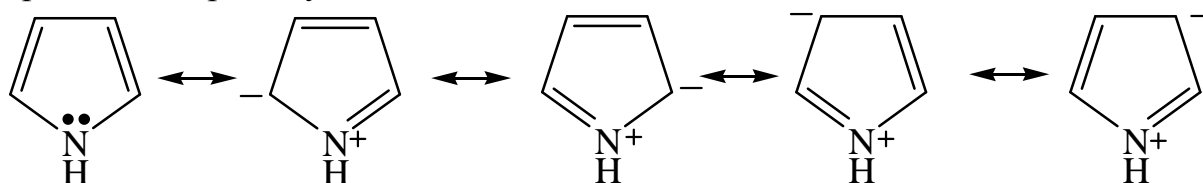


Бу р-электронларнинг булутлари ҳалқа текислигининг устига ва остига қараб йўналади ва бир-бирини қоплайди. Натижада бензол молекуласидаги сингари молекула текислигига пенпердинкуляр бўлган умумий олти π -электронли булут, бошқача айтганда ёпиқ π -электронли ароматик секстет ҳосил бўлади (-расм).

π -электронларнинг бундай делокаллашиши гетероциклик барқарор қилади. Фуран ва тиофеннинг тузилиши ҳам пирролга учрайди. Уларда ҳам қўш боғларнинг тўртта π -электронлари ва гетероатсиннинг иккита умулашмаган р-электрони ҳисобидан π -электронли секстет ҳосил бўлади. Демак, юқорида келтирилган I, II ва III формулалари фуран, тиофен ва пирролни ҳақиқий тузилишини тасвирлай олмайди. Уларнинг тузилишини куйидагича тасвирласа тўғри бўлади:



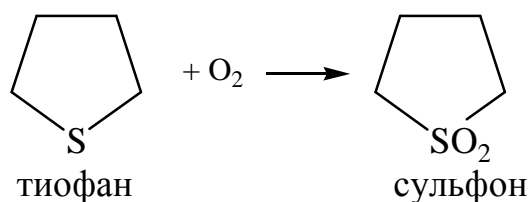
Ҳалқалар ичидаги доирача ароматиклик секстетни билдиради. Ҳақиқатда эса бу гетероцикликларни бир неча резонанс структуранинг гибриди деб тушуниш мумкин. Масалан пирролни куйидаги резонанс структураларининг гибриди деб қараш мумкин:



Фуран ва тиофен ҳам шуларга ўхшаш резонанс структураларнинг гибридларидир.

Гетероатомларнинг умумлашмаган р-электрон жуфти ароматик секстет ҳосил қилишга тортилгани сабабли, бу атомлар ўзининг р-электрон жуфти мавжудлигидан келиб чиқадиган характерли хоссаларидан маҳрум бўлиб қолади. Масалан, пирролидин (тетрагидропиррол)дан фарқли ўларок, пиррол галогеналканлар билан реакцияга киришиб, тўртламчи аммоний асосларининг тузларини ҳосил қилмайди. У фақат кучли Льюис кислоталари билангина беқарор тузлар ҳосил қила олади. Шунингдек, тиофен ҳам, тиофан

(тетрагидротиофен)дан фарқли ўлароқ олтингугурт атомининг умумлашмаган электрон жуфти ҳисобига кислородни бириктириб, сульфон ҳосил қилмайди:

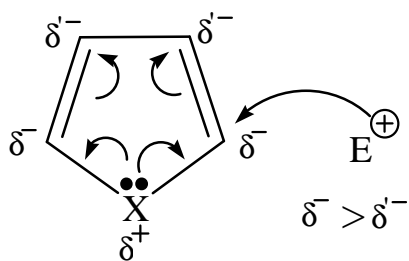


Фуран, тиофен ва пирролда гетероатом р-электронларининг ҳалқа π-электронлари билан ўзаро мезомер таъсирлашувга киришиш қобилияти гетероатомнинг электроманфийлигига боғлиқ. Гетероатомнинг электроманфийлиги қанчалик кичик бўлса, унинг ҳалқа π-электронлари билан мезомер таъсирлашуви шунчалик кучли бўлади. Шу боис бундай мезомер таъсирлашув тиофенда энг кучли (олтингугуртнинг электроманфийлиги 2,5 га тенг), фуранда эса энг кучсиздир (чунки кислороднинг электроманфийлиги 3,5 га тенг ва у олтингугурт ва азотга нисбатан ўз электронларини кучли сақлаб туради).

Шунинг учун ҳам тиофеннинг резонанс (мезомерия, делокаллашган ёки барқарорлик) энергияси (130,2 кЖ/моль) бензолникига (150,8 кЖ/моль) яқин ва барча беш аъзоли бензолга энг яқин турадигани ҳам тиофендир. Аксинча, фураннинг резонанс энергияси (92,4 кЖ/моль) бензолникидан анча кам. Шунинг учун ҳам у баъзи реакцияларда ароматик бирикмалардан кўра алифатик диен хоссаларини кўпроқ намоён қилади. Пирролнинг резонанс энергияси 109,2 кЖ/моль га тенг.

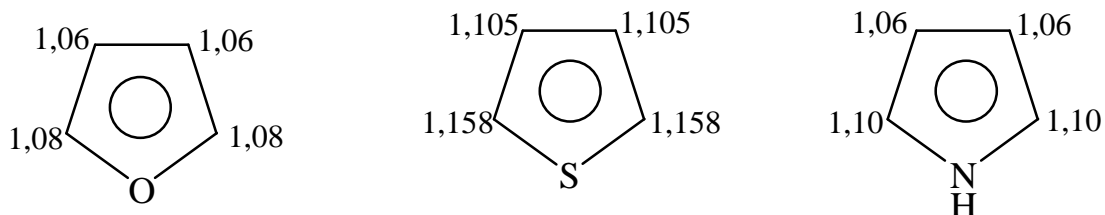
Бензолдан фарқли ўлароқ бу гетероцикллар диполь моментига эга. Фураннинг диполь momenti 0,70 D га, тиофенники 0,55 D га, пирролники эса 1,80 D га тенг. Гетероатом р-электронларини ўзига тортган гетероциклнинг углеводород қисми эса манфий кутбидир.

Пирролда диполнинг мусбат кутби азот атомида эмас, балки электроманфийлиги кичик бўлган N–H гуруҳининг водород атомида тўпланган. Шунинг учун пирролнинг диполь momenti ката бўлиб, ундаги N–H гуруҳ водороди ишқорлар таъсирида металлга алмашина олади. Бензолдан фарқли ўлароқ, гетероциклик бирикмаларда электрон булутининг зичлиги бир текисда тарқалмаган. Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклларда электрон булутининг зичлиги гетероатомдан ҳалқага томон силжиган бўлиб, α-ҳолатда жойлашган углерод атомларида кўпроқ тўпланган. Шу боис фуран, тиофен ва пиррол ҳалқалари бензолга нисбатан оширилган электрон зичлигига эга ва улар электрофилъ алмашиниш реакцияларига осон киришади. Гетероатомга нисбатан α-ҳолатда жойлашган углерод атомларида электрон зичлиги энг катта бўлганидан электрофилъ агентларнинг хужуми биринчи навбатда шу атомларга қаратилади, бошқача айтганда, электрофилъ алмашиниш реакциялари α-углерод атомларида энг осон боради:



Бунда X = O, S, NH

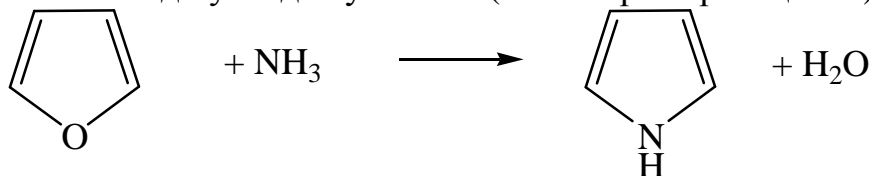
Фуран, тиофен ва пирролда π-электрон зичлиги куйидагича тақсимланган:



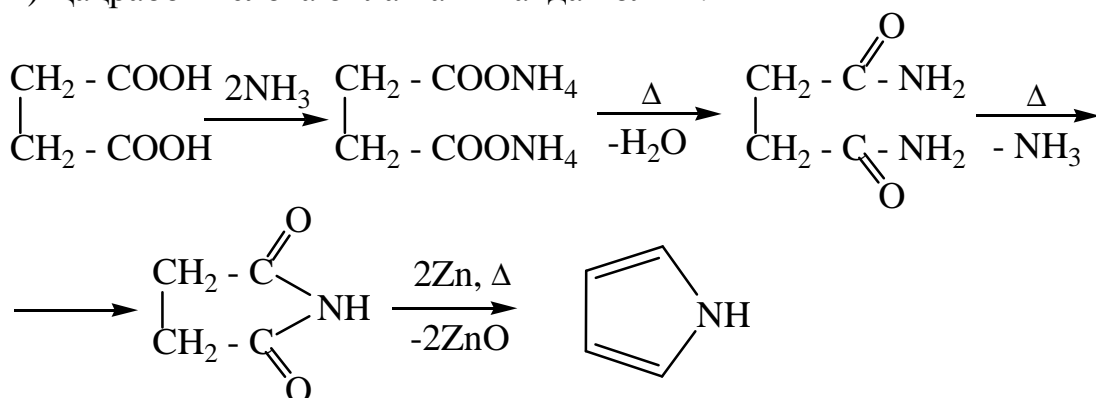
Гетероатом умумлашган электрон жуфти билан ҳалқа π-электронлари орасидаги ρ, π-туташиш боғларнинг узунлигига таъсир қилади. Шу боис фуран, тиофен ва пиррол боғлари одатдаги C-C, C-O, C-S, C-N боғларидан қисқа, C=C қўш боғига нисбатан эса узун.

2. Олиниши

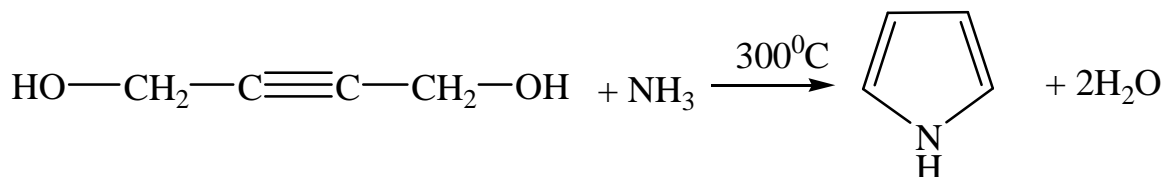
1) Саноатда пирролфуран ва аммиак буғларини 400⁰C гача қиздигилган алюминий оксиди устидан ўтказиш (Ю.К.Юрьев реакцияси) билан олинади:



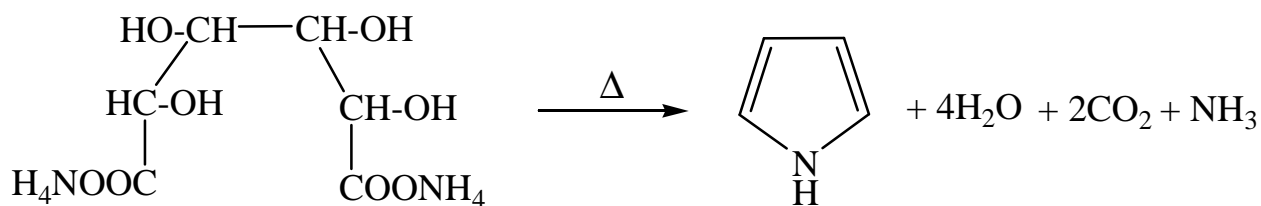
2) Қаҳрабо кислота билан аммиакдан олиш:



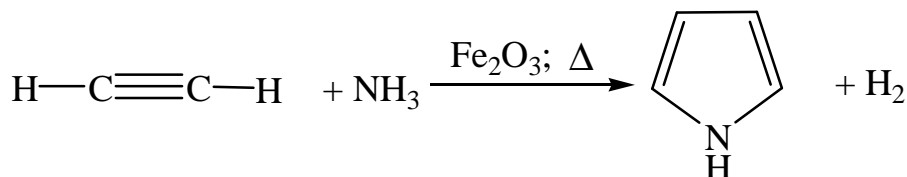
3) Катализатор (алюминий ва торий оксидлари аралашмаси) иштирокида бутун-2-диол-1,4 ва аммиакдан олиш:



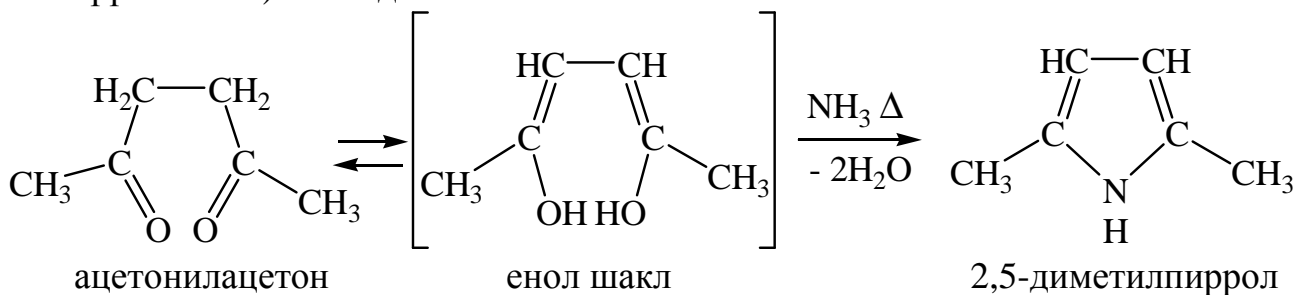
4) Шиллиқ кислотанинг аммонийли тузини курук хайдаганда пиррол ҳосил бўлади:



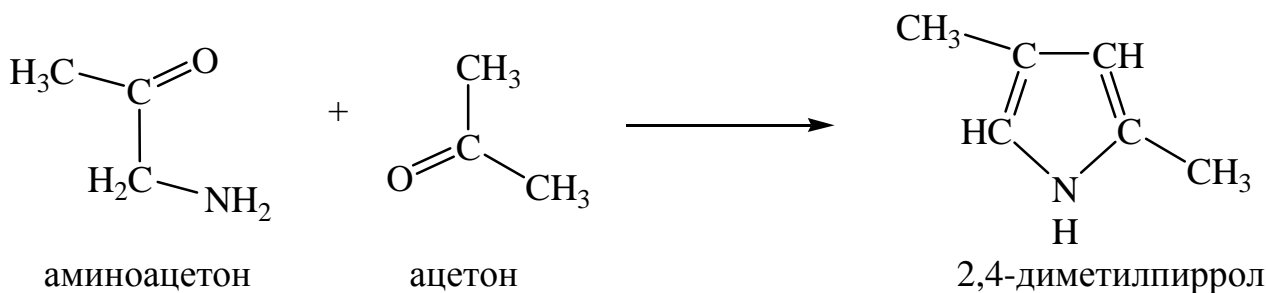
5) Ацетилен ва аммиакни қиздирилган Fe_2O_3 устидан ўтказиш билан олиш:



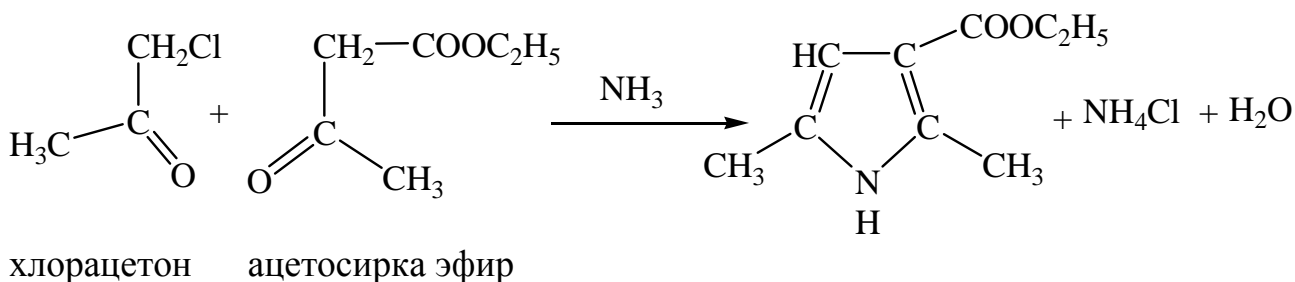
6) Пиррол гомологлари 1,4 – дикетонларни аммиак билан қиздириб (Паал –Кнорр синтези) олинади:



7) Кислотали ёки асосли катализатор иштирокида α - аминокетон ва кетон (ёки кетоефир) нинг конденсацияси (Кнорр синтези) билан олиш:

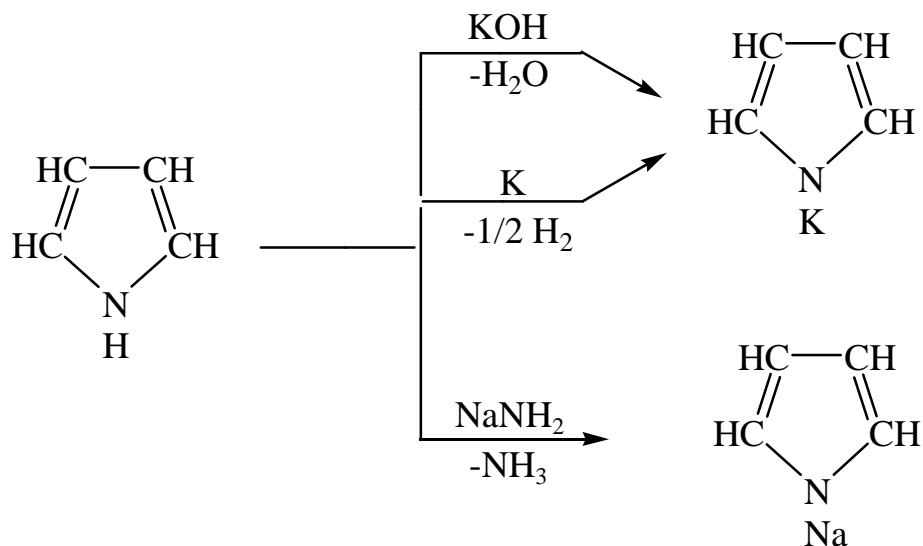


8) α - Галогенкетонлар (ёки α -галогенальдегидлар), β -кетоефирлар (β -дикетонлар) ва аммиак реакцияга киришганда (Ганч синтези) пиррол ҳосиллари ҳосил бўлади:

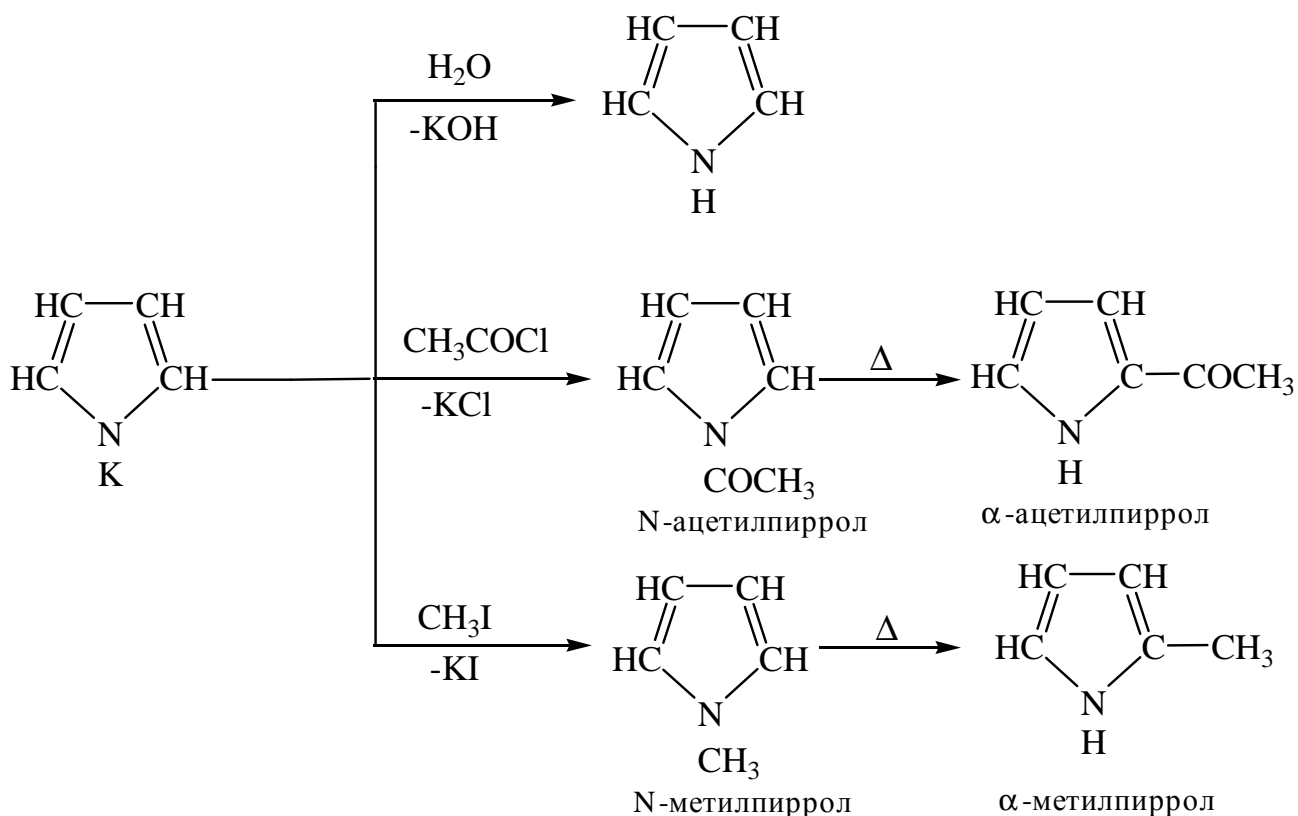


Кимёвий хоссалари

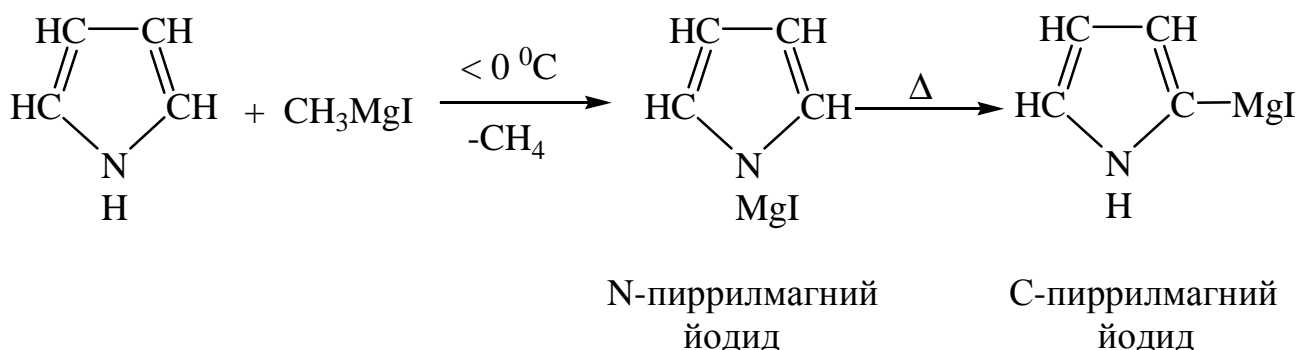
Пиррол асос хоссаларига деярли эга эмас. Унинг иминогурухи водороди жуда кучсиз кислота хоссаларига эга бўлиб, калий, натрий, литий сингари металларга алмашинади ва пирролнинг тузлари хосил бўлади:



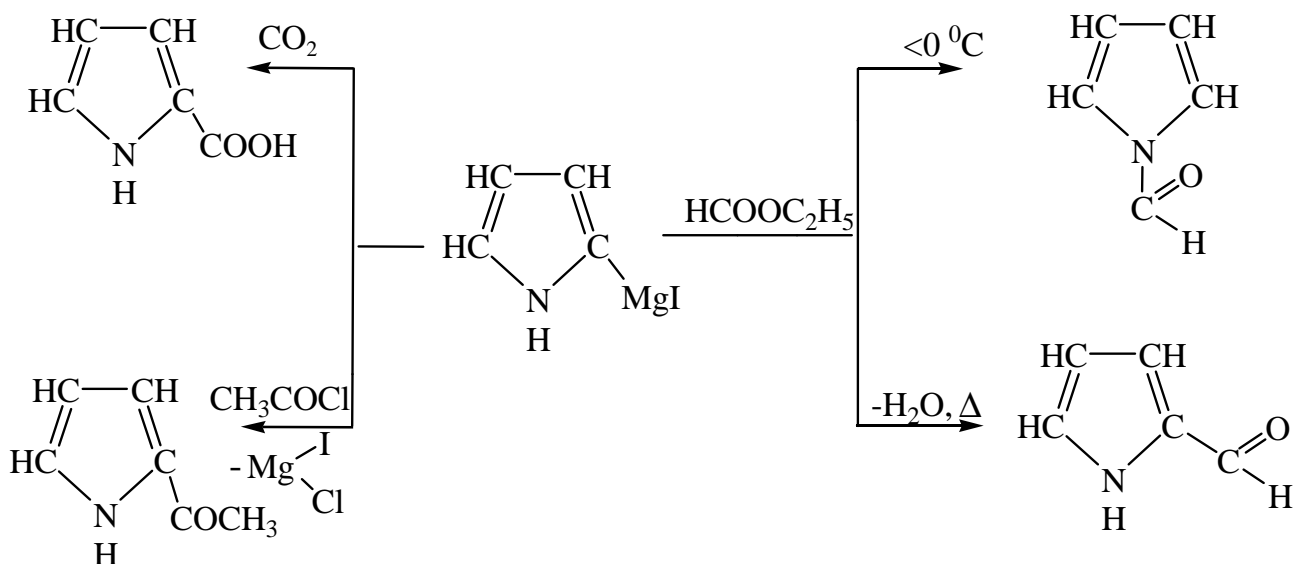
Пирролкалий қаттиқ модда бўлиб, сув билан реакцияга киришганда пиррол, галогеналканлар билан N-алкилпирроллар, кислота хлорангидридлари таъсирида эса N-ацилпирролларни хосил қилади. Агар реакциялар киздириш билан олиб борилса, N-ацил- ва N-алкилпирроллар қайта гурухланади, яъни алкил ва ацил гурухлари азот атомидан α-углерод атомига ўтади:



Пиррол магний органик бирикмалар билан ҳам шундай реакцияларга киришади:

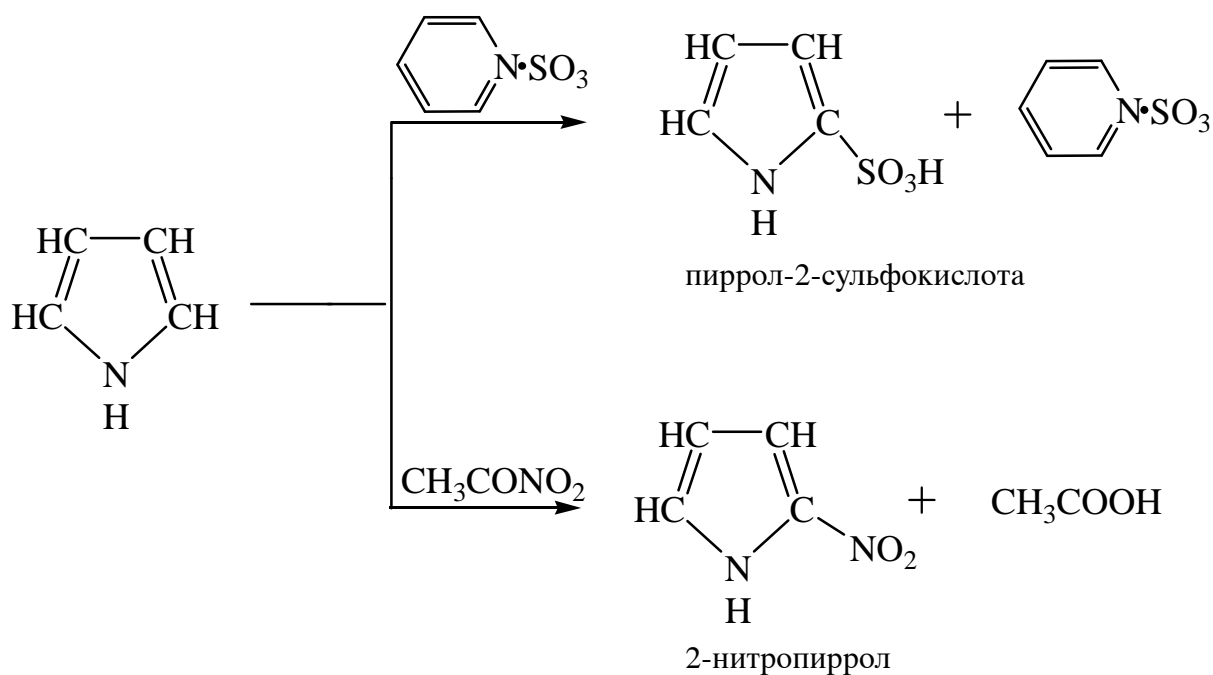


C-пирролмагнийли тузлар магнийорганик бирикмалар учун хос бўлган реакцияларга кириша олади. Масалан, карбонат ангидрид таъсирида α -пирролкарбон кислота, кислота хлорангидридлари билан кетонлар, этилформиат таъсирида эса паст ҳароратда N-формилпиррол, юқори ҳароратда пиррол- α -альдегид ҳосил қилади:

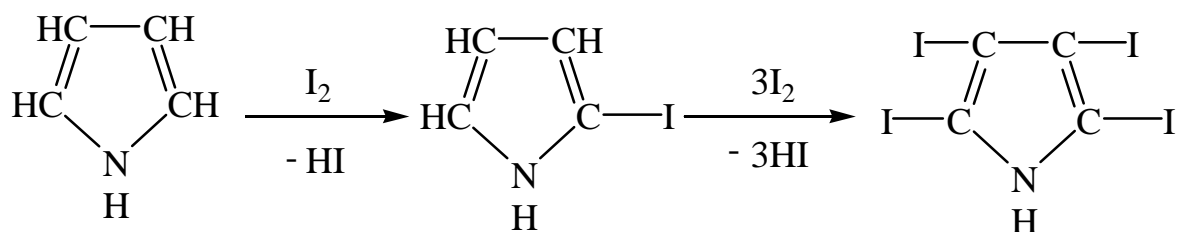


метилпиррилкетон

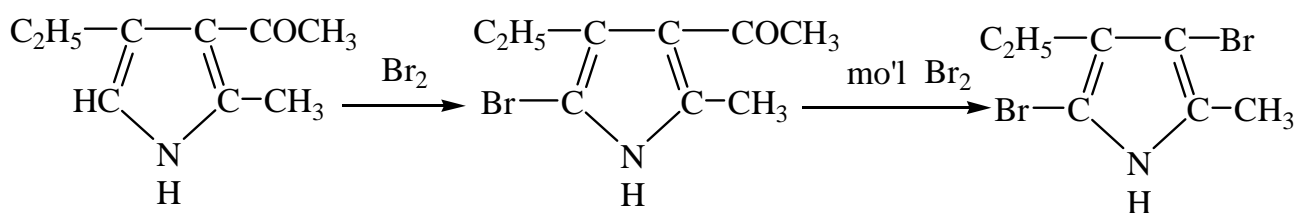
Пиррол ва унинг ҳосилалари ароматик хоссаларни яққол намоён қилади. У ўз хоссалари билан фенолга ўхшаши. Электрофил алмашиниш сульфолаш, нитролаш, аглогенлаш, азоқўшилиш ва ҳоказо реакцияларига осон киришади. Пиррол кислоталар таъсирига жуда сезгир (“ацидофоб”) бўлгани учун уни одатдаги сульфовичи ва нитроловчи агентлар билан нитроланиб ёки сульфолаб бўлмайди. Сульфовичи агент сифатида N-пиридинсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид (А.П.Терентьев) ишлатилади. Ацидофоб гетероциклик бирикмаларни сульфолашда қўлланиладиган N – пиридинсульфотриоксид ва диоксансульфотриоксид нейтрал моддалар бўлиб, реакция вақтида дастлабки компонентларга парчаланadi ва сульфолайди. Пирролни нитролашда нитрат кислота ўрнига ацетилнитрат (нитрат кислота билан сирка ангидриднинг аралашмаси) ишлатилади:



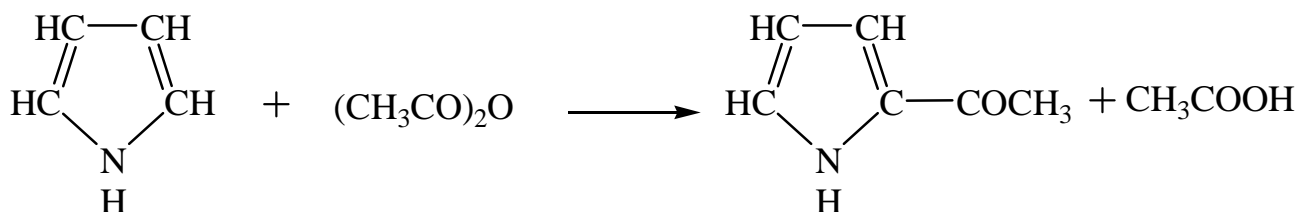
Пирролни галогенлашда, масалан, йодлашда дастлаб 2-йодпиррол, сўнгра эса 2,3,4,5-тетрайодпиррол ҳосил бўлади:



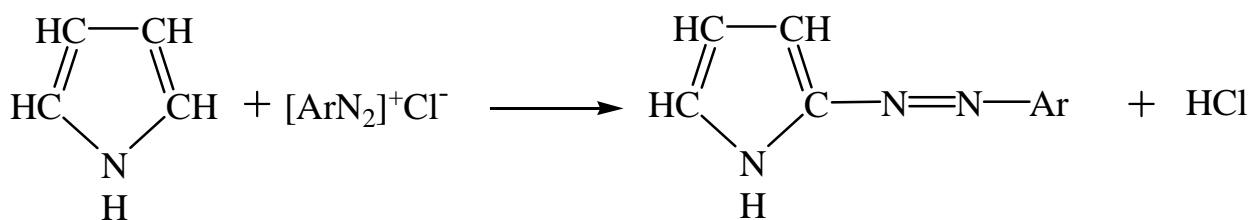
Пирролни бромлаш шунчалик интенсив борадики, ҳатто пирролдаги ацетил гуруҳи ҳам бромга алмашинади:



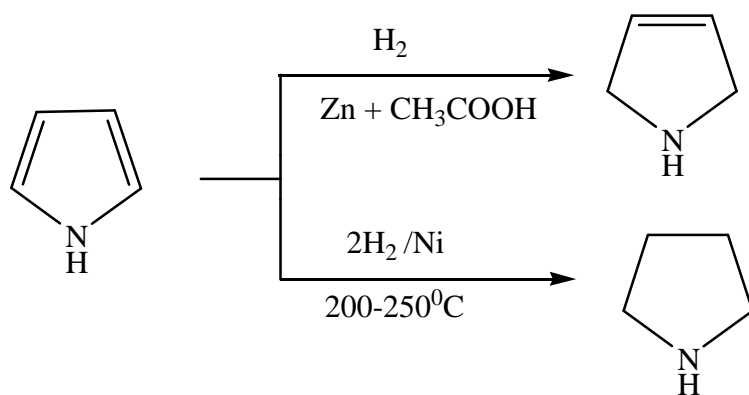
Пирролни ацетиллаш жуда осон ва катализаторсиз боради:



Пиррол кислотали муҳитда диазоний тузлари билан азоқўшилиш реакциясига киришиб, моноазо бирикмани ҳосил қилади:



Пиррол фуранга нисбатан қийин ҳайтарилади. У қайноқ спиртга натрий билан қайтарилмайди. Пиррол руҳ кукуни ва сирка кислота билан гидрогенланганда 3-пирролин (2,5-дигидропиррол) рт ёки Ni катлизатори иштирокида водород билан қайтарилганда эса пирролидин ҳосил бўлади:



3-пирролин 90°C да, пирролидин эса 87-88°C да қайнайдиган суюқликлардир.

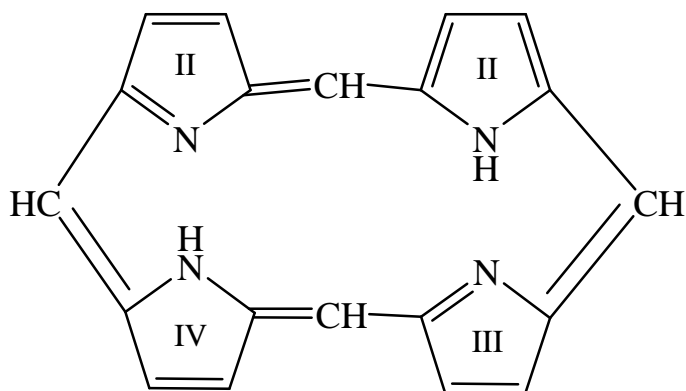
3-пирролин ҳосил бўлиши пирролнинг қисман диенли характерга эга эканлигини кўрсатади.

Пирролидин молекуласидаги азот атомида эркин электрон жуфти борлиги учун у аминлар каби асос хоссаларига эга. Пирролидин пирролга нисбатан 10^{14} марта кучли асос ҳисобланади.

3. Пирролнинг муҳим табиий бирикмалари

Қон, яшил ўсимликлар ва ўт пигментлари, шунингдек, B₁₂ витамини каби муҳим табиий бирикмалар пирролнинг ҳосилаларидир.

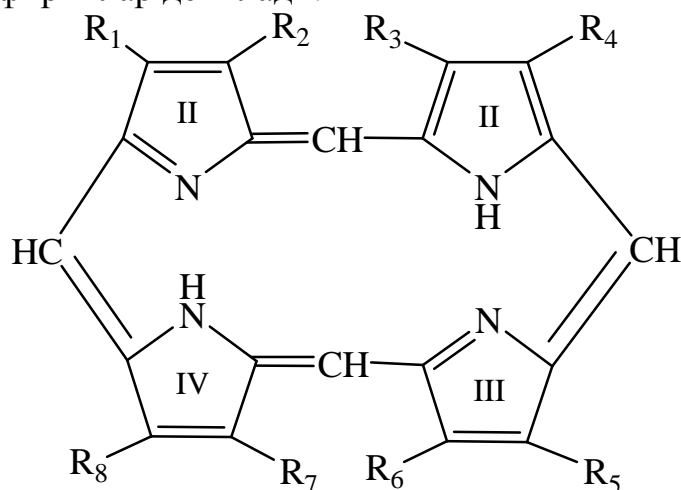
Қоннинг қизил пигменти – гемм ва ўсимликларнинг яшилпигменти – хлорофилл молекулалари таркибида ясси тузилишга эга 16 аъзоли порфин ядроси скелети бўлади:



1935 йилда Г. Фишер α -пиррол альдегидни чумоли кислота билан қиздириб, порфинни синтез қилди.

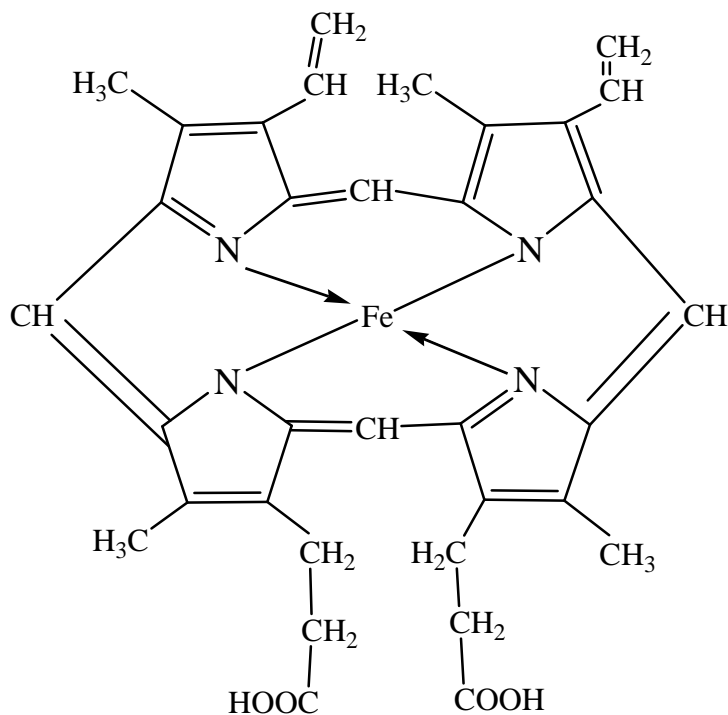
Порфинда 11 та туташили қўш боғнинг 22 та π -электрони ва 4 та азот атомининг тўрт жуфт умумлашмаган р-электронлари (жами 30 та электрон) мезомер таъсирлашишида иштирок этади. Демак, молекуласидаги мезомер таъсирлашишда иштирок этадиган электронларнинг умумий сони Хюккелнинг ароматиклик қонунига $4n+2$ ($7 \times 4 + 2 = 30$) жавоб беради. Шунинг учун ҳам порфин бензоид бўлмаган барқарор ароматик бирикма бўлиб, унинг тўқ қизил кристаллари 360°C дан юқори ҳароратда парчаланadi. Порфин формуласидан кўриниб турибдики, II ядро пиррол, I ва III ядролар пирролнинг изомери пирроленин, IV ядро эса пирролин тузилишига эга.

Пиррол, пирроленин ва пирролин ҳалқаларидаги β , β' - углерод атомлари билан боғланган ҳар хил гуруҳлари ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$) бор порфинларга порфиринлар дейилади:



Турли порфиринларда R_1 - R_8 ларнинг қиймати ҳар хил бўлади. масалан, протопорфиринда R_1 , R_3 , R_5 , $R_8 = -\text{CH}_3$; R_2 , $R_4 = -\text{CH}=\text{CH}_2$; R_6 , $R_7 = -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$; родопорфиринда R_1 , R_3 , R_5 , $R_8 = -\text{CH}_3$; R_2 , $R_4 = -\text{C}_2\text{H}_5$; $R_6 = -\text{COOH}$; $R_7 = -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$.

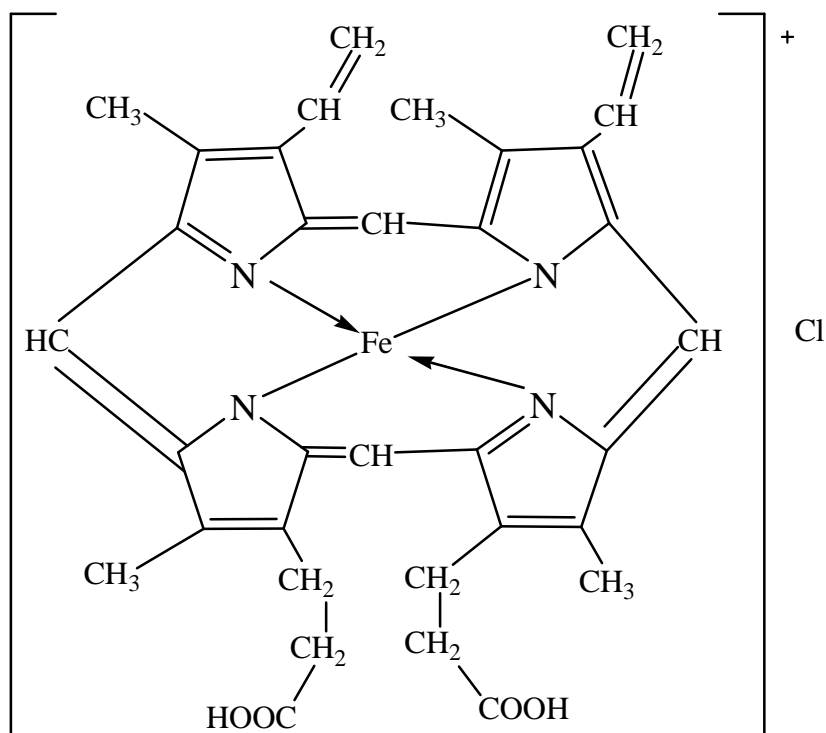
Гемоглобин. Қизил қон таначаларида бўладиган гемоглобин кислородни ўпкадан тўқималарга ва аксинча карбонат ангидридни тўқималардан ўпкага олиб боришда муҳим роль ўйнайди. Гемоглобин обсил модда – **глобин** ва простетик гуруҳ – **гем** дан иборат. Гем – протопорфирин билан координацион боғ орқали боғланган икки валентли темир ионини сақлаган беқарор комплекс бирикмадир:



гем

Гемоглобин молекуласи таркибига 4 та гемм киради. Унинг молекуласидаги 4 атом темирнинг ҳар қайсиси ўз валентлигини ўзгартирмай бир молекула кислородни бириктиради. Гемоглобиннинг оксил қисми - глобинда 4 та полипептид занжири бор. У гемни оксидланишдан сақлайди.

Гемоглобинга концентрланган сирка кислота ва натрий хлорид таъсир эттирилганда гем глобиндан ажралади, икки валентли темир уч валентлигача оксидланади ва гемм хлор анионини сақлаган **гемин**га айланади.

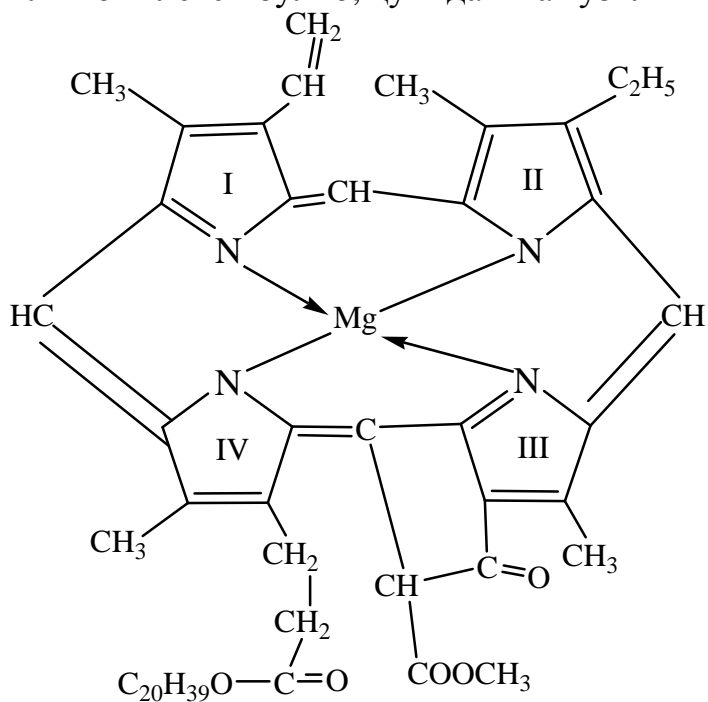


Гемин

Геминни 1929 йилда Г.Фишер синтез қилган.

Хлорофилл. Барглarning яшил пигменти – хлорофилл бир жинсли модда эмас. У кўк-яшил рангли хлорофилл а ва сариқ-яшил рангли хлорофилл б нинг тахминан 3:1 нисбатдаги аралашмасидир.

Хлорофилл а тўйинмаган фитол спирт $C_{20}H_{35}OH$ қолдиғини сақлаган порфириннинг магнийли комплекси бўлиб, қуйидагича тузилишга эга:

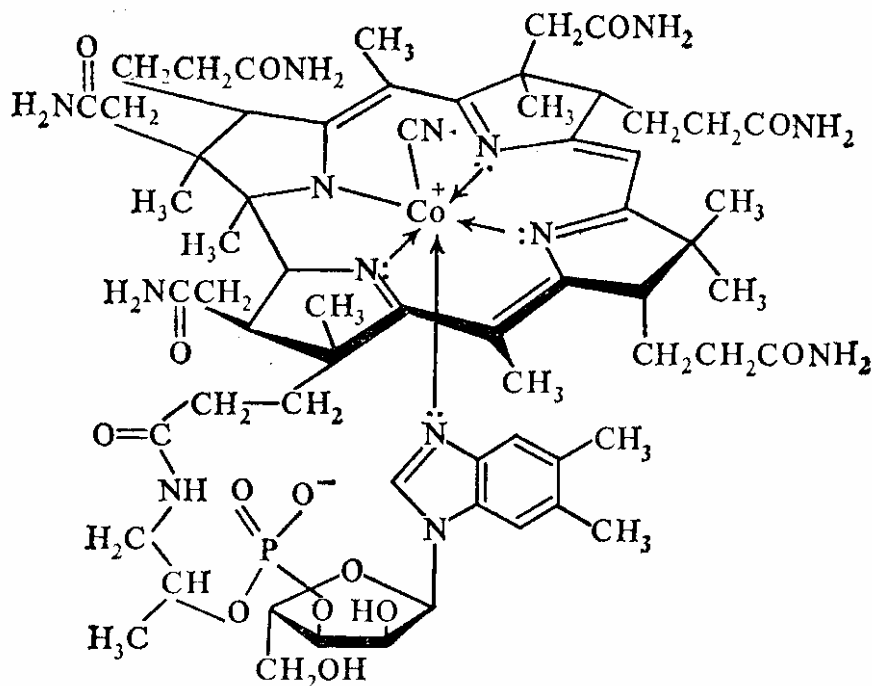


Хлорофилл а

Хлорофилл б хлорофилл а дан II халқадаги метил гуруҳи ўрнига альдегид гуруҳи бўлиши билан фарқ қилади.

Хлорофилл ўсимликларда борадиган фотосинтез жараёнида иштирок этади. 1960 йилда Р. Вудворд хлорофиллни синтез қилди.

V₁₂ витамини (цианкобаламин) - сувда эрийдиган, тўқ қизил рангли кристалл модда . Уни микроорганизмлар ишлаб чиқаради. V₁₂ витамини 4 та қисман гидрогенланган пиррол халбаларини сақлаган порфириннинг кобальтти мураккаб комплекси бўлиб, қуйидагича тузилишга эга (2-расм)



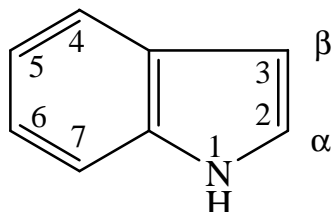
Расм-2. Витамин V₁₂

V₁₂ витаминининг тузилишини 1948-1956 йилларда Д. Кроуфут-Ходжкин рентгенография усули билан аниқлади. Унинг тўлиқ синтезини 1961-1971 йилларда Р. Вудворд ва А. Эшенмозерлар амалга оширдилар.

Саноатда V₁₂ витамини бактериал биосинтез йўли билан олинади. V₁₂ витамини анемияга қарши ишлатиладиган фаол восита ҳисобланади. У асаб тизими ва жигар касалликларини даволашда ҳам қўлланилади.

4. Индол

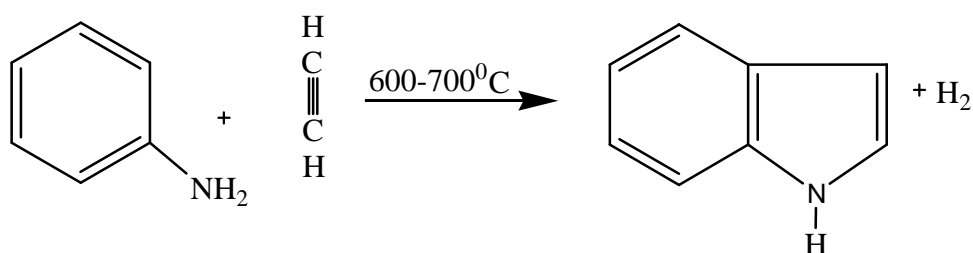
Индол ёки α , β - бензопиррол 52°C да суюқланадиган, ёқимсиз ҳидли, рангсиз кристалл модда. У тошқўмир смоласида ва жасмин, апельсин, оқ акация гулларининг эфир мойлари таркибида учрайди.



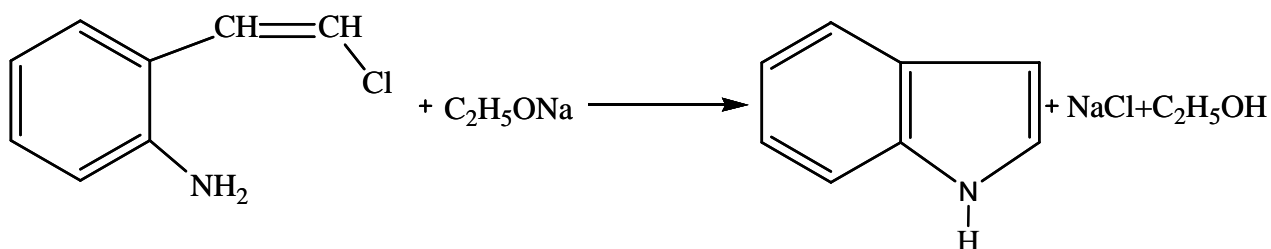
Оқсиллар чириганда ҳам индол ҳосил бўлади. Саноатда индол тошқўмир смоласининг $240-260^{\circ}\text{C}$ да қайнайдиган фракциясидан ажратиб олинади. Индол оз концентрацияда эса ёқимсиз ҳидга эга. Тозаланган индол атир-упа саноатида ишлатилади.

Олиниши

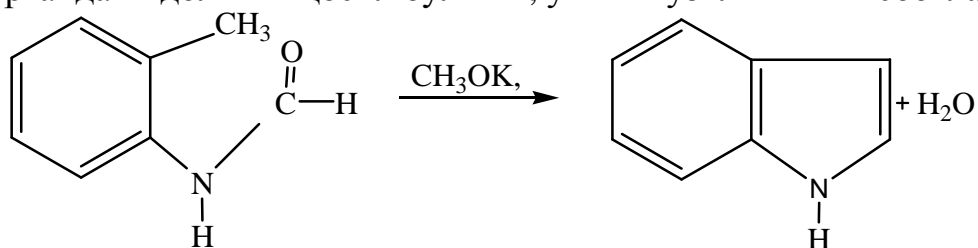
1) Индол анилин буғлари ва ацетилен аралашмасини $600-700^{\circ}\text{C}$ да қиздирилган найдан ўтказиш орқали олинади (а.Е. Чичибабин):



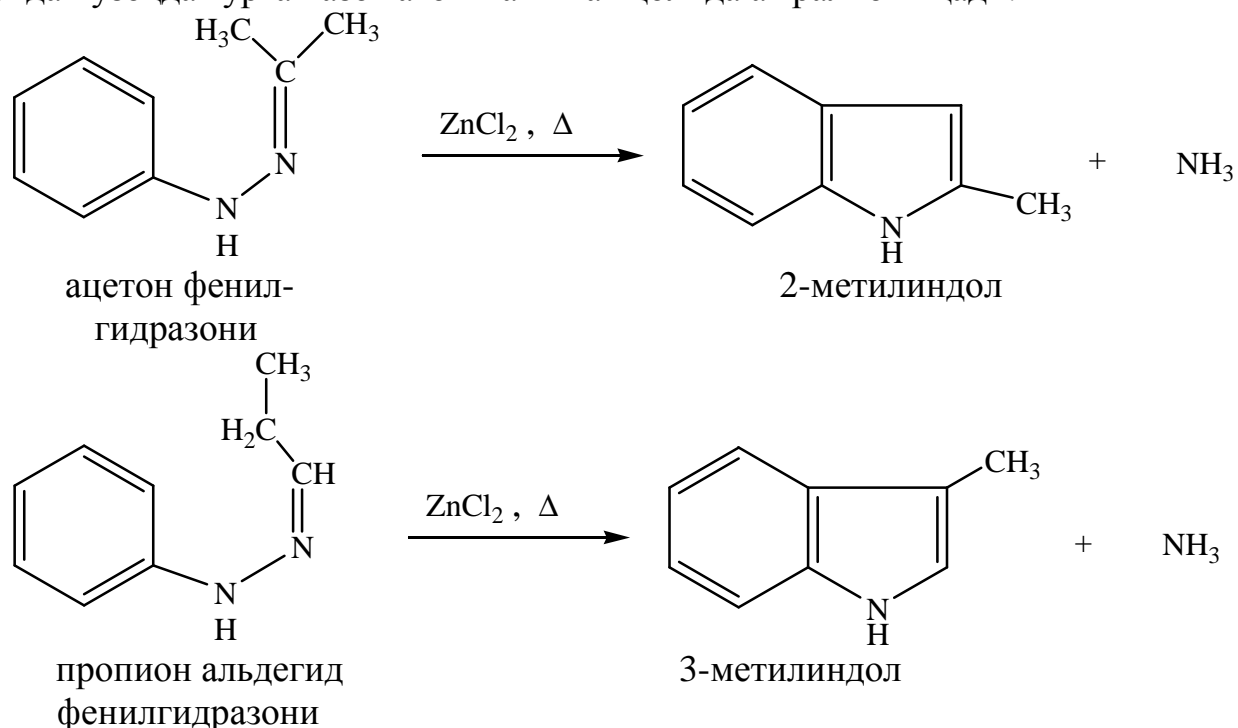
2) О-амино- ω -хлорстирол ва натрий алкоголятдан олиш:



3) Формил-о-толуидинни калий метилат ёки калий амид билан қиздирганда индолнинг ҳосил бўлиши, унинг тузилишини исботлайди:

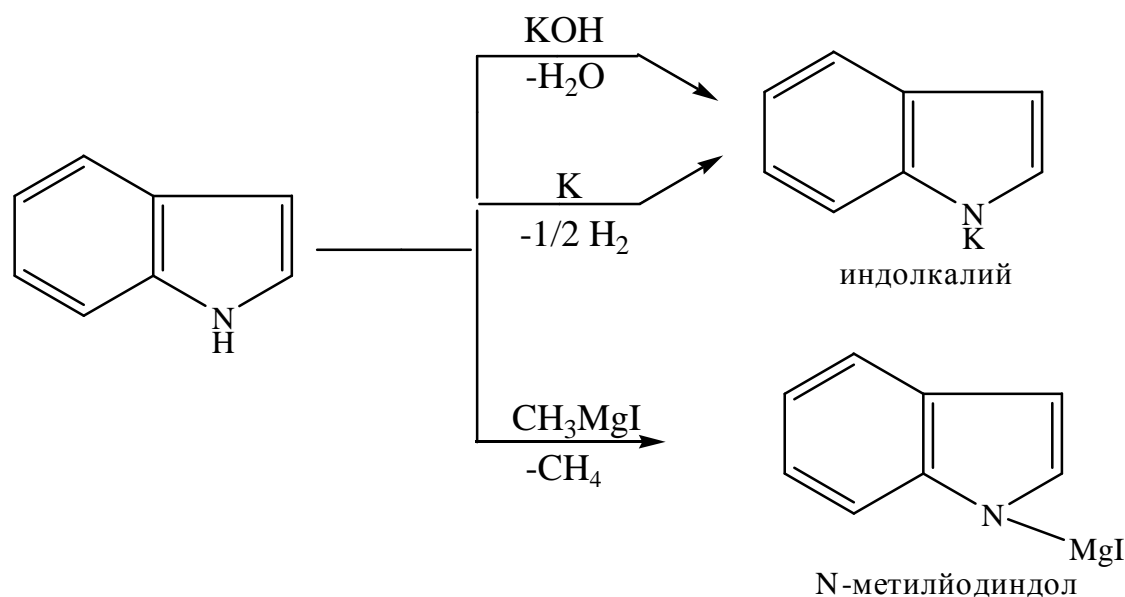


4) Индол гомологларини синтез қилиш учун альдегид ёки кетонларнинг фенилгидразонлари Рух хлориди билан қиздирилади (Э.Фишер). Бунда бензол ядросидан узоқда турган азот атоми аммиак ҳолида ажралиб чиқади:

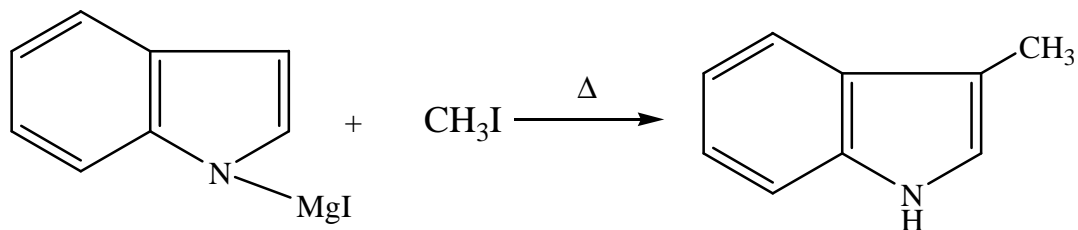


Кимёвий хоссалари

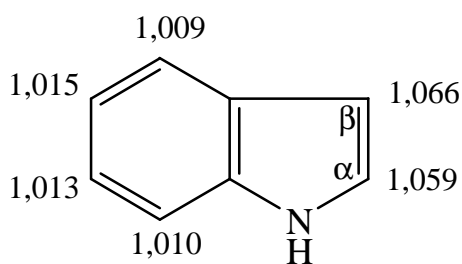
Индол кўп хоссалари жихатидан пирролга ўхшайди. У асос хоссаларига деярли эга эмас, маъдан кислоталари билан қўшиб қиздирилганда смолаланади. Индолнинг N-H гуруҳидаги водород атоми металлга осон алмашинади:



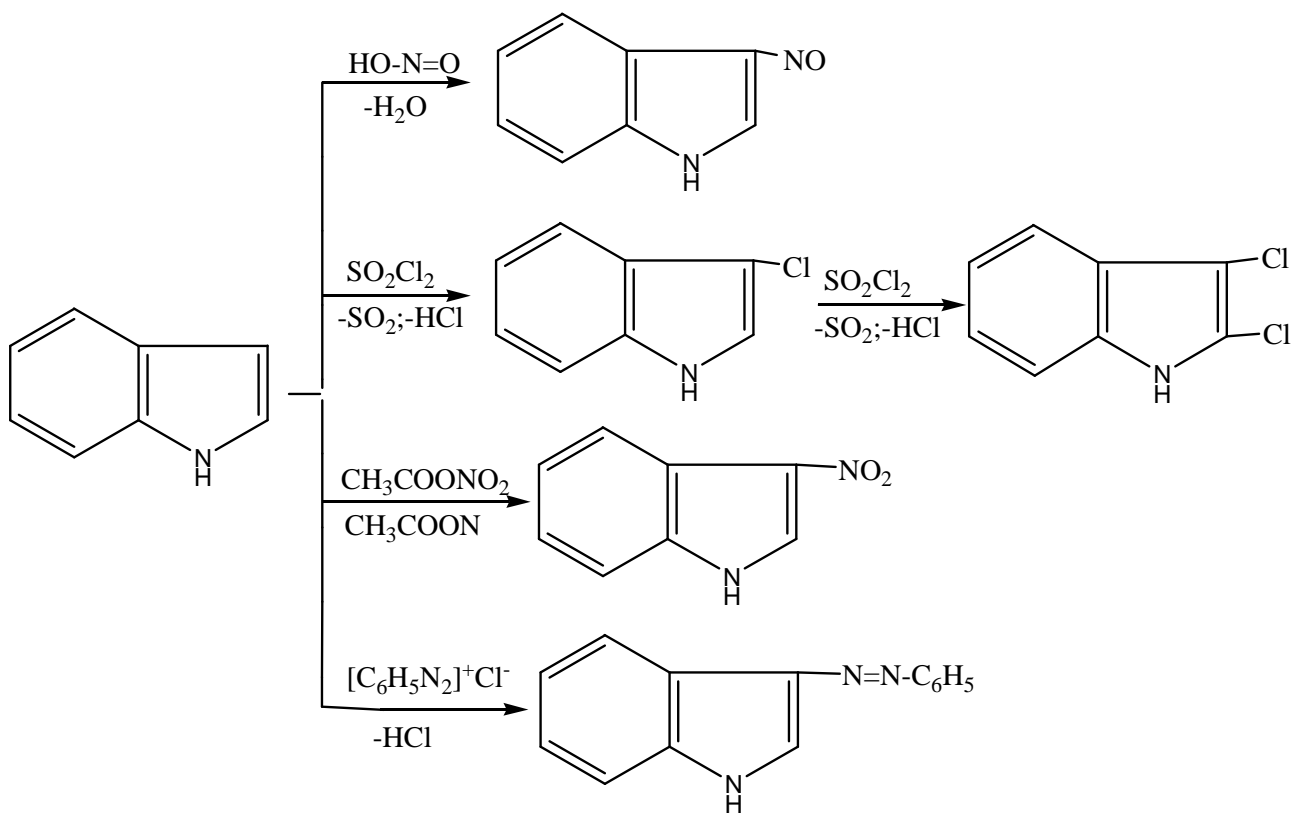
N-магниййодиндолни галогеналканлар билан қиздирганда 3-алкилиндоллар ҳосил бўлади:



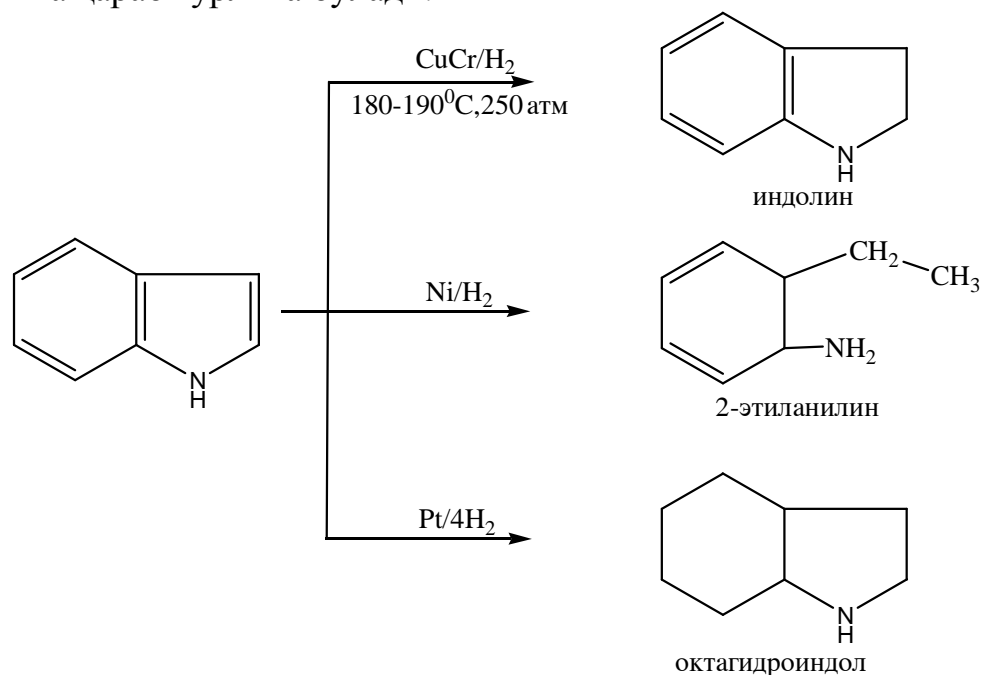
Индол молекуласида электрон зичлиги куйидагича тақсимланган:



Пирролдан фарқли ўлароқ, индолда β-ҳолат энг максимал электрон зичлигига эга. Шунинг учун ҳам электрофиль агентларнинг таъсири биринчи навбатда шу ҳолатда қаратилади:

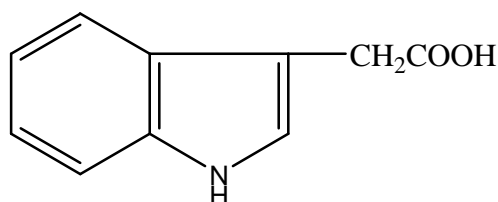


Индолнинг гидрогенланиш маҳсулотлари катализатор ва реакция шароитга қараб турлича бўлади:

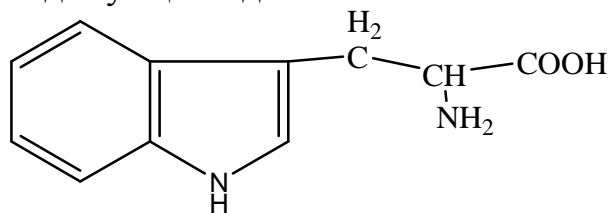


Индолин иккиламчи амин хоссаларини намоён қилади. У N-алкил ва N-ацилҳосилалари кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Индолин электрофил алмашиниш (галогенлаш, интролаш, сульфоллаш, Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш) реакцияларига киришади. Бунда алмашиниш фақат бензол ҳалқасида, одатда 5-ҳолатда боради. Бу реакцияларда индолиннинг NH гуруҳи анилиннинг аминогуруҳи сингари электронодонор ўринбосар ролини бажаради.

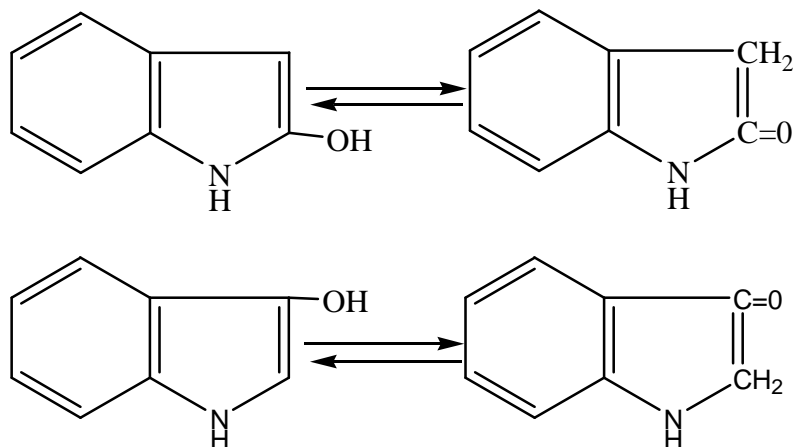
Индолнинг кўп ҳосилалари физиологик фаол моддалардир. β -индолилсирка кислота (гетероауксин) 165°C да суюқланадиган қаттиқ модда бўлиб, жуда оз миқдорда ўсимликларда учрайди ва уларнинг ўсишига кучли таъсир кўрсатади:



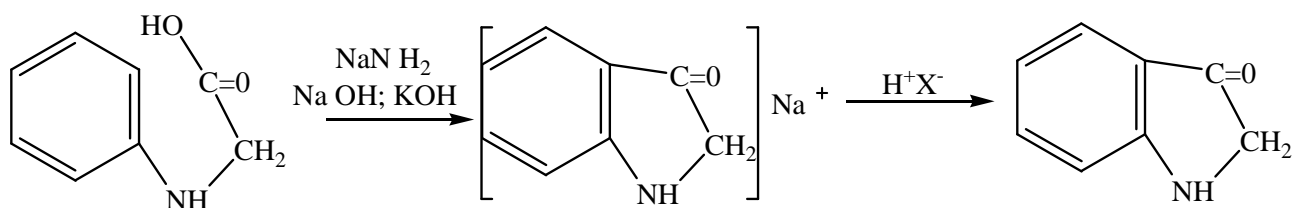
Триптофан (β -индолил- α -аминопропион кислота) муҳим алмашинмайдиغان аминокислота бўлиб, жуда оз миқдорда кўп оқсиллар таркибида учрайди, 293°C да суюқланади:



Индолнинг кислородли ҳосилаларидан 2-гидроксииндол (α -гидроксииндол) ва 3-гидроксииндол (β -индоксил) таутомер (енол ва кетон) шаклда мавжуд бўлади ва икки қатор ҳосила беради:



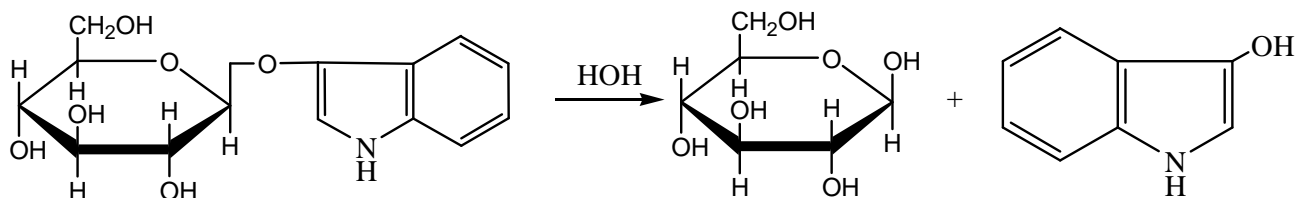
Саноатда индоксил фениламиносирка кислотанинг циклланиш реакцияси билан олинади:



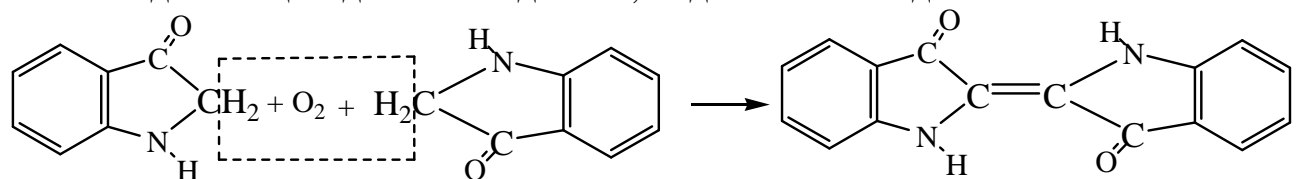
Одатда индоксилни соф ҳолда ажратиб олинмайди. У ҳавода осон оксидланиб, индигога айланади. Шунинг учун ҳам индоксил индиго синтезида оралик маҳсулот сифатида ишлатилади.

Индиго қадим замонлардан буён маълум бўлган жуда барқарор ва қимматли бўёқдир. У авваллари куйидаги усул билан олинар эди.

Индигофера авлодига кирувчи тропик ўсимликлар (*Indigofera tinctoria*, I/ anil, I. *Leptostachya* ва бошқалар), шунингдек, вайда (*Isatis tinctoria*) ўсимлиги таркибида **индикан** глюкозиди бор. Индикан кислотали ёки ферментатив гидролиз қилинганда глюкозага ва индоксилга парчланади:



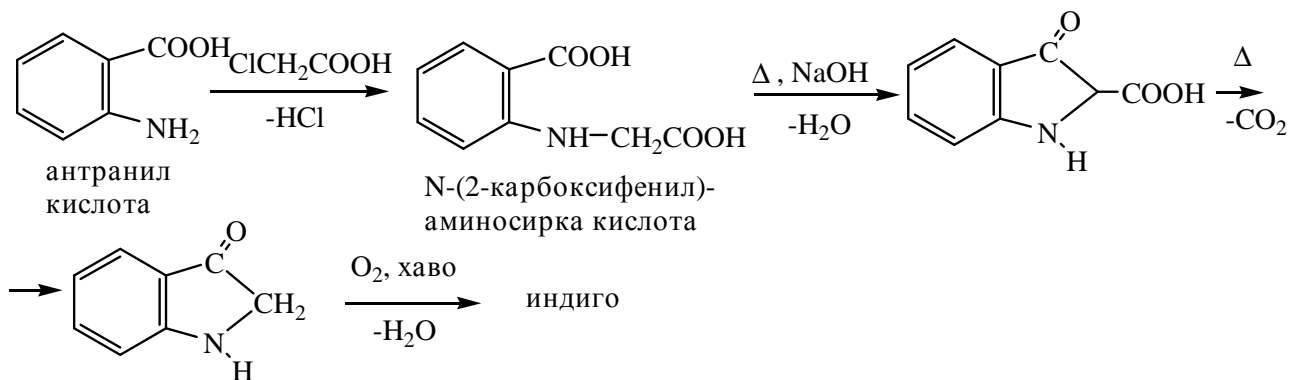
Индоксил ҳавода тез оксидланиб, индигога айланади:



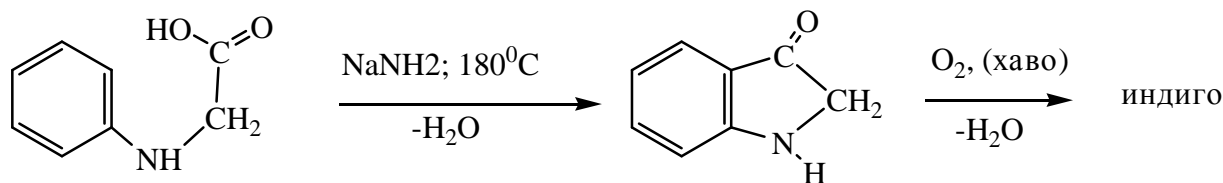
1876 йилда А. Байер индигонинг тузилишини аниқлади ва уни синтез қилди.

Индиго тўқ қўқ тусли кукунсимон модда, 390⁰С да суюқланади, сувда, этанолда, диэтилэфирда, ишқорлар эритмаларида эримайди. У анилинда, нитробензолда, муз сирка кислотада, концентранган сульфат кислотада эрийди.

Синтетик индиго 1893 йилда Гейман усули билан олинди:

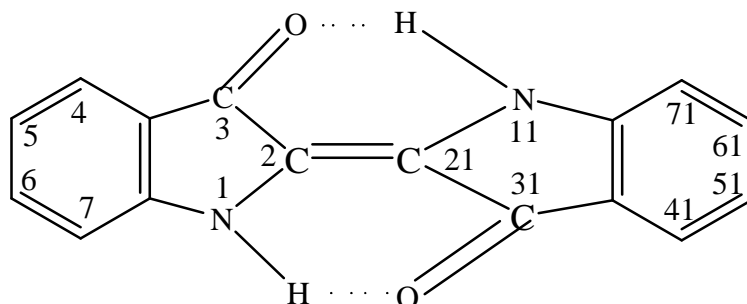


Пфлегер 1898 йилда анилинсирка кислота (N-фенилглицин) ни натрий амиди иштирокида 180⁰С да қиздириб, юқори унум билан индиго олди:



Бу усул билан ишлаб чиқарилган индиго қисқа муддатда табиий индигони сиқиб чиқарди.

Индиго транс- тузилишга эга бўлиб, фазода бир-бирига яқинлашган карбонил ҳамда имино гуруҳ ўртасида водород боғланиш вужудга келади ва яна иккита олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлади:

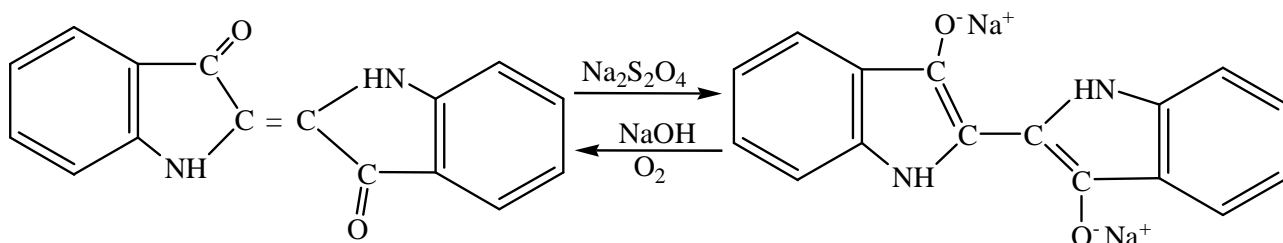


Бундай тузилиш туфайли индиго жуда мустаҳкам ва ёруғлик таъсирига чидамли бўлади.

Индиго сувда ва спиртда мтлақо эримайди. Шунинг учун у билан тўқималарни бевосита бўяб бўлмайди.

Индигодан бўёқ сифатида фойдаланиш учун уни ишқорли эритмаларда натрий дитионит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) билан қайтариб, оқ индигога (лейкоиндигога) айлантрилади (“куб” ҳосил қилинади).

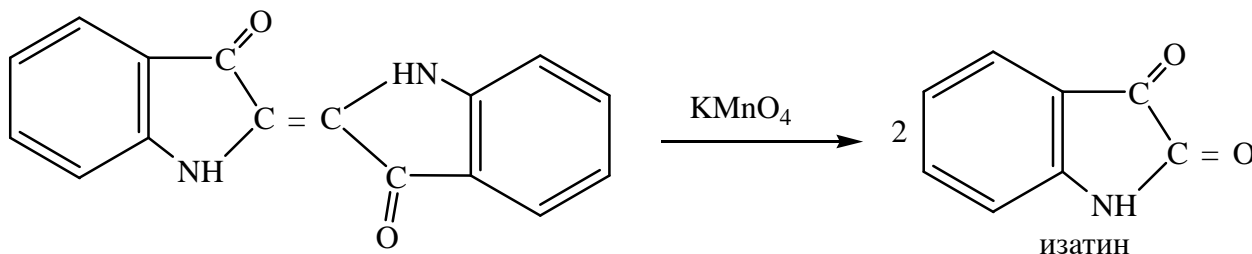
Оқ индиго молекуласида фенол характерли енол гидроксиллари бўлгани учун у ишқорларда осон эрийди. Оқ индигонинг ишқордаги эритмаси ҳавода осон оксидланиб, дастлабки кўк индигога айланади:



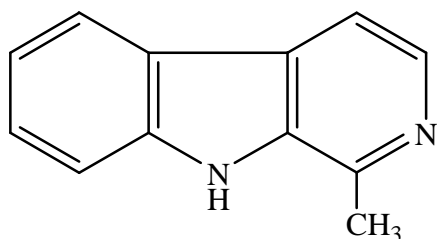
Индиго асосан целлюлозали тўқималарни бўяшда ишлатилади.

Бўяш учун газлама оқ индигонинг ишқордаги рангсиз эритмасига ботирилади. Эритма шимдирилгандан сўнг газлама бўяш ваннасида олиниб, ҳавода қолдирилади. Бунда газламадаги оқ индиго ҳавода оксидланиб, кўк индигога айланади ва газлама кўк рангга бўялади. Бўяшнинг бу усули “кубли” бўяш деб аталади. Ҳозирги вақтда индиго билан бир қаторда бошқа куб бўёқлар ҳам олинмоқда ва кенг қўлланилмоқда.

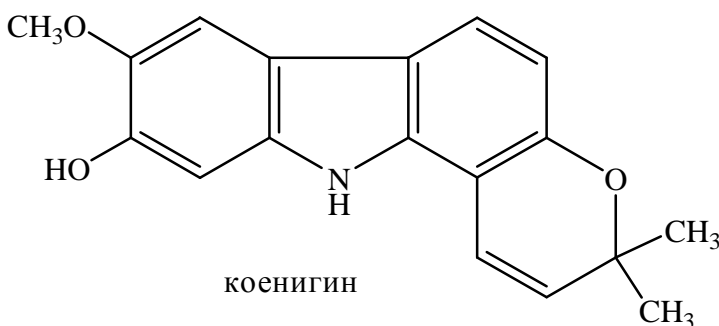
Индиго кучли оксидловчилар (KMnO_4) таъсирида изатин (индолиндион-2,3) гача оксидланади:



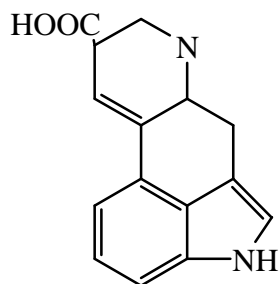
Индол ва унинг ҳосилалари ядроси кўп алкалоидлар молекуласи таркибига киради. Масалан:



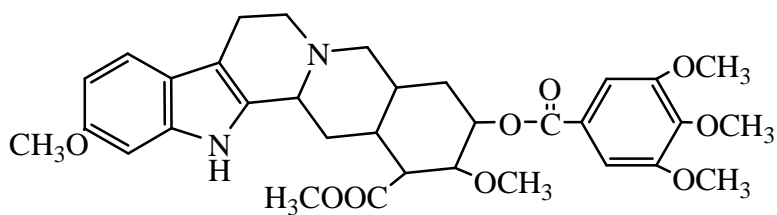
гарман



коенигин



лизергин
кислотаси



резерпин

Бу индол алкалоидлари турли ўсимликлардан ажратиб олинган биофаол моддалардир. Резерпин тиббиётда қон босимини пасайтирувчи ва тинчлантирувчи (марказий асаб тизимига таъсир қилади) восита сифатида ишлатилади.

Лизергин кислотанинг амиди –*Эргин* – қон томирларини қисқартиради, бачадоннинг силлиқ мушакларига таъсир қилиб, туғишни осонлаштиради. Р. Вудворд 1954 йилда лизергин кислотани, 1956 йилда эса резерпинни синтез қилди.

Таянч иборалар

Пиррол – ҳалқасида иккита углерод-углерод қўш боғи ва битта азот атоми бор беш аъзоли гетероциклик бирикма.

3-пирролин – 2,5-дигидропиррол.

Пирролидин – тўлиқ гидрогенланган пиррол ёки 2,3,4,5-тетрагидропиррол.

Порфин – битта пиррол, иккита пирроленин (пирролнинг изомери) ва битта пирролин ҳалқасини сақлаган, ясси тузилишга эга, 16 аъзоли ароматик харктерли гетероциклик бирикма.

Порфинлар – пиррол, пирроленин ва пирролин ҳалқаларидаги β, β' -углерод атомлари билан боғланган турли гуруҳлари ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$) бор порфинлар .

Гем – протопорфириннинг икки валентли темир ионини сақлаган беқарор комплекси бўлиб, гемоглобин таркибига киради.

Хлорофилл – ўсимликларнинг яшил пигменти. Тузилишига кўра у порфириннинг магнийли комплексидир.

V_{12} витамини – 4 та қисман гидрогенланган пиррол ҳалбалари бор порфириннинг кобальтли мураккаб комплекси.

Индол – бензол ва пиррол ҳалқалари ўзаро туташган гетероциклик бирикма (α , β -бензопиррол).

Индоксил – ҳавода осон оксидланиб, индигога айланадиган 3-гидроксииндол.

Индиго – авваллари индигофера авлодига мансуб ўсимликлардан, ҳозир эса синтез йўли билан олинадиган, асосан целлюлозали тўқималарни бўяшда ишлатиладиган кўк рангли бўёқ.

Индол алкалоидлари – молекуласида индол ёки унинг ҳосилалари ядросини сақлаган, турли ўсимликлардан ажратиб олинадиган, биологик фаол моддалар.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

а) 5,7-диметил-3-этилиндол; б) 3-(2-аминоэтил)индол; в) 5-нитроиндол-2-карбон кислота; г) пирролидин- α -карбон кислота

2. Барча изомер диметилпирролларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва уларни номланг.

3. Пиррол ва унинг гомологлари қандай усуллари билан олинади? Реакциялар схемаларини ёзинг.

4. Индол қандай усуллар билан олинади? Реакциялар схемаларини ёзинг.

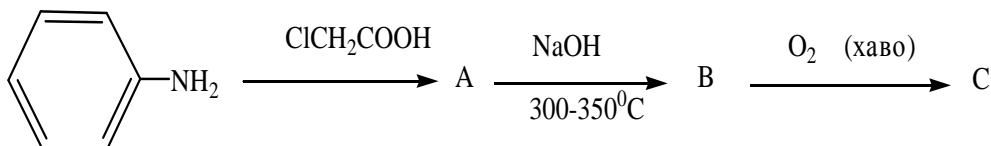
5. Қуйидаги моддаларни электрофил алмашиниш реакцияларига киришиш қобилиятининг ошиб бориш тартибида жойлаштиринг:

а) бензол; б) фуран; в) тиофен; г) пиррол

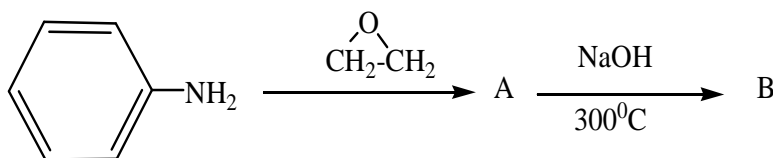
6. Пирролнинг ароматик хоссаларини характерлайдиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

7. Қуйидаги реакциялар тенгламаларини ёзинг. Охирги маҳсулотларни номланг:

а)



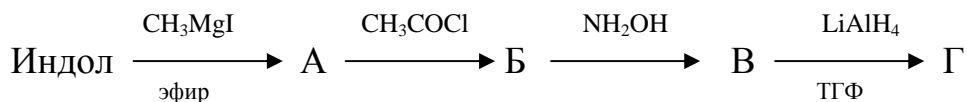
б)



8. Пиррол ва индолнинг ацидофоб хоссаларини тушунтиринг.

9. о-нитротолуол ва реактивлардан 6,6¹-диброминдигони синтез қилиш схемасини тузинг.

10. Қуйидаги реакциялар тенгламаларини ёзинг ва охирги маҳсулотни номланг:



5- маъруза. Кислород, олтингугурт, кремний, германий, фосфор, мишьяк ва селен сақланган беш аъзоли гетероцикллар

Режа:

1. Фуран ва унинг ҳосилалари.

2. Тиофен ва унинг ҳосилалари.

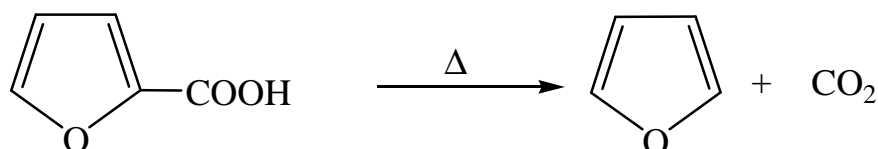
3. Кремний, германий, фосфор, мишьяк ва селен атомларини сақлаган беш аъзоли гетероцикллар.

1. Фуран ва унинг ҳосилалари

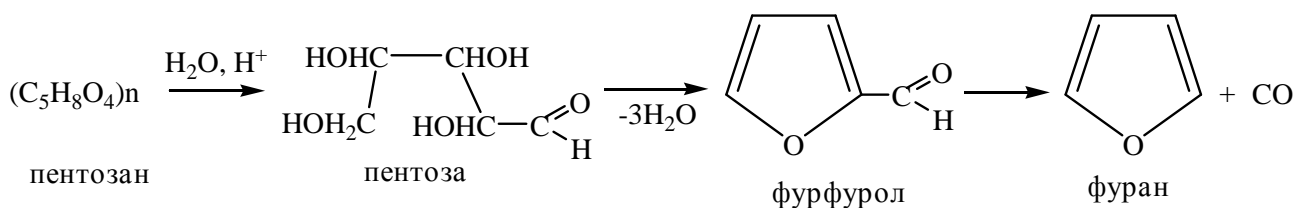
Фуран хлороформ ҳидли, рангсиз, ҳаракатчан суюқлик. У 31°C да қайнайди, сувда эримайди, ҳавода оксидланиб, қораяди.

Олиниши.

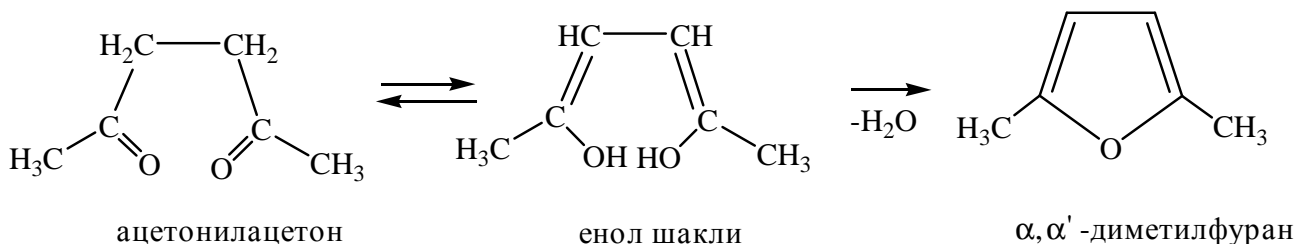
1) Пирошиллик (фуран-2-карбон) кислотани мис катализатори иштирокида декарбосиллаш билан олиш:



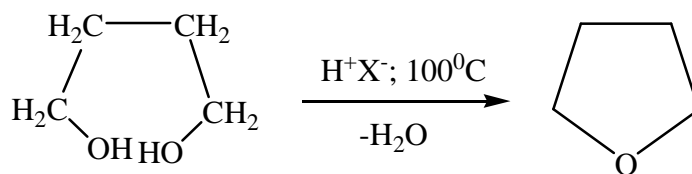
2) Фурфурол $440-460^{\circ}\text{C}$ да, катализатор (руҳ ва темир хромитлари, марганец, хром ва руҳ оксидлари аралашмаси) иштирокида декарбонилланиб фуранга айланади. Фурфурол олиш учун таркибида пентозан бўлган хом ашё (ёғоч, кепак, сомон, кунгабоқар пўчоғи, маккажўхори сўтаси ва бошқа қишлоқ хўжалиги чиқиндилари) суюлтирилган сульфат ва фосфат кислота иштирокида қиздирилади:



3) Фуран гомологлари ZnCl_2 , P_2O_5 ёки H_2SO_4 иштирокида 1,4-дикетонларни дегидратлаш билан олинади:

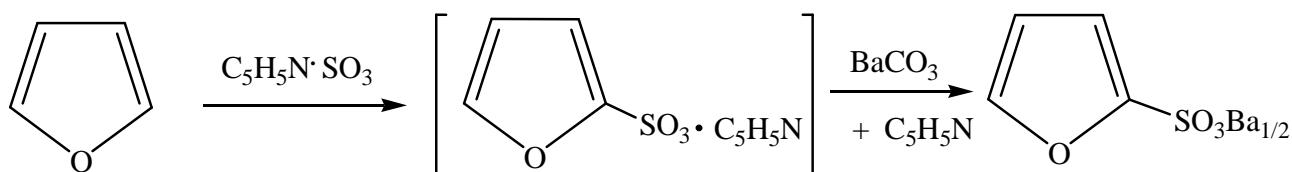
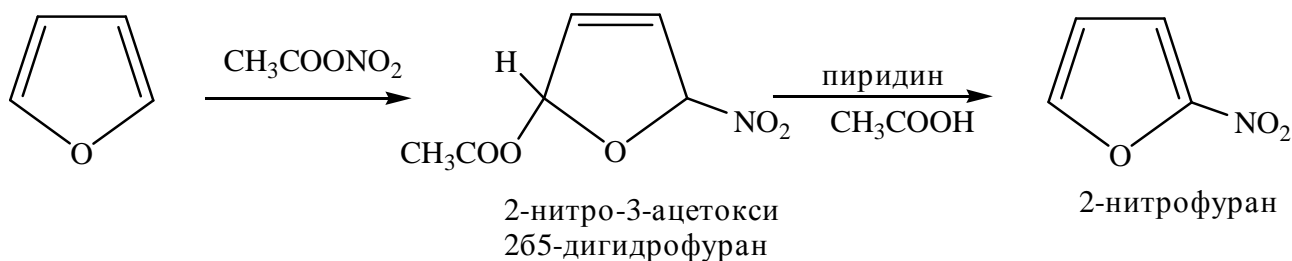


4) Тетрагидрофуран олиш учун бутандиол-1,4 дегидратланади:

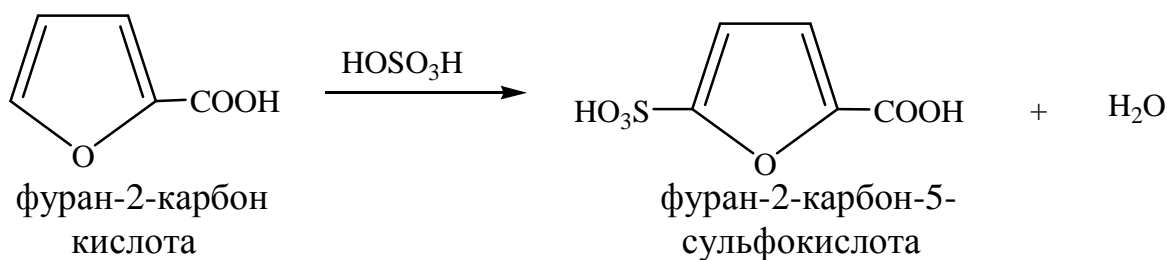


Кимёвий хоссалари

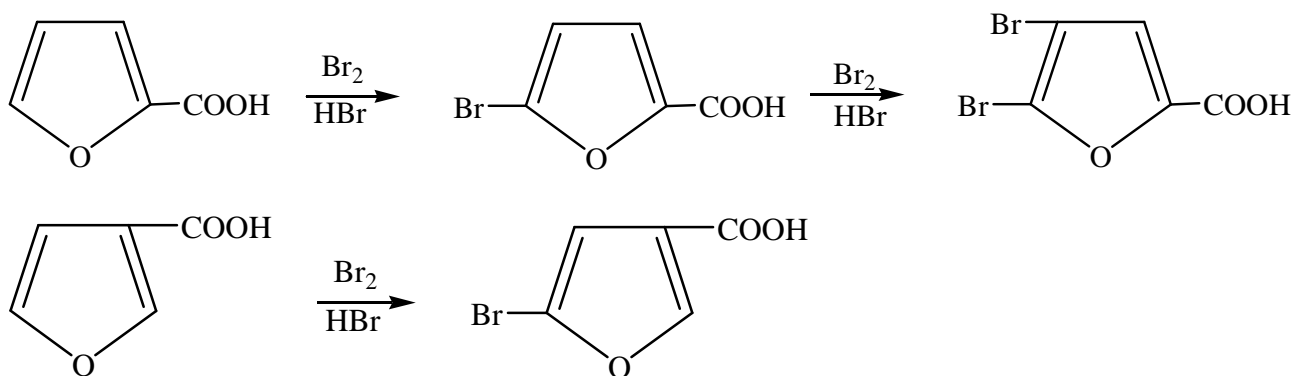
Фуран электрофил алмашиниш ва бирикиш реакцияларига, шунингдек, ҳалқанинг очилиши ҳамда кислород атомининг алмашиниши билан борадиган реакцияларга кириша олади. Фуран ҳалқаси ишқорлар таъсирига чидамли, маъдан кислоталар таъсирида эса осон парчланади. Шунинг учун ҳам фуранни нитролашда нитрат кислота ўрнига ацетилнитрат, сульфолашда эса сульфат кислота ўрнига пиридинсульфотриоксид ишлатилади:



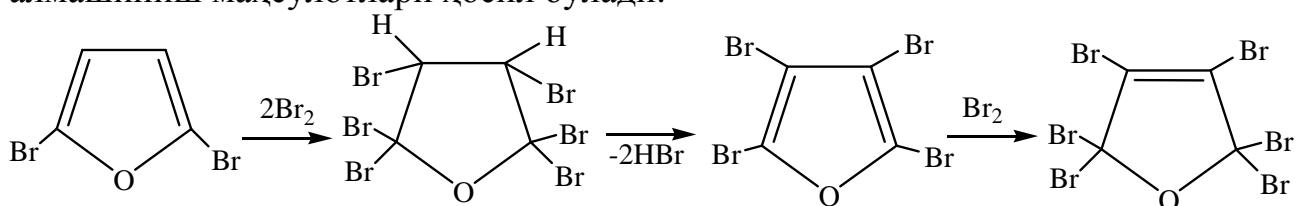
Ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлари бор фуран ҳосилаларини концентранган сульфат кислота билан сульфолаш мумкин:



Фуранни галогенлаш реакцияси қийин ва кўпинча смоласимон маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан боради. Гелогенловчи реагент сифатида диоксидибромид ишлатилганда реакция осон кечади. Фураннинг галогенли ҳосилалари нисбатан бебарор, вақт ўтиши билан смолаланадиган моддалардир. Ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлари бор фуран ҳосилалари эса бевосита галогенлаш мумкин:

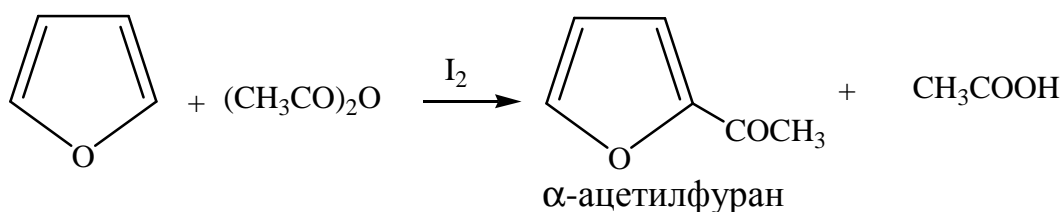


Фуран галогенлаганда бирикиш маҳсулотлари ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, 2,5-дибромфуранни бромлаганда ҳам бирикиш маҳсулотлари, ҳам алмашиниш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



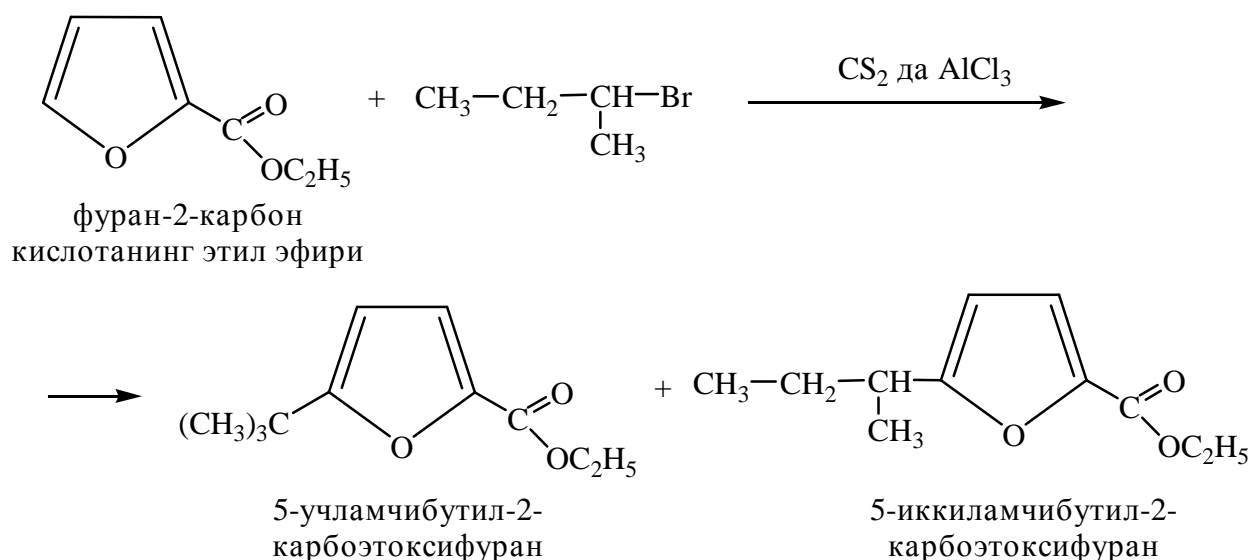
Бу реакция маҳсулотларининг унуми хароратга ва эритувчининг кутблилигига боғлиқ.

Фуранни ацетиллаш SnCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , I_2 , HI , HClO_4 ёки $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ иштирокида осон боради:



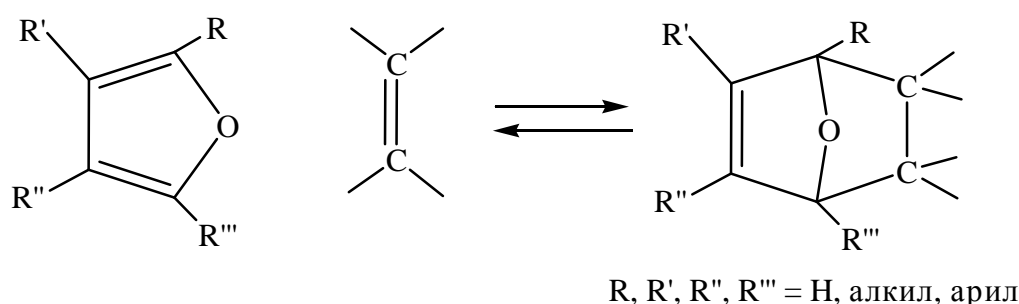
Фуран ҳалқасининг α -ҳолати банд бўлса, ацил гуруҳини β -ҳолатга киритиш мумкин.

Фуранни бевосита алкиллаб бўлмайди. Лекин ҳалбасида кучли электроноакцептор ўринбосарлар сақлаган фуран ҳосилаларини Фридель-Крафтс реакцияси бўйича алкиллаш мумкин:

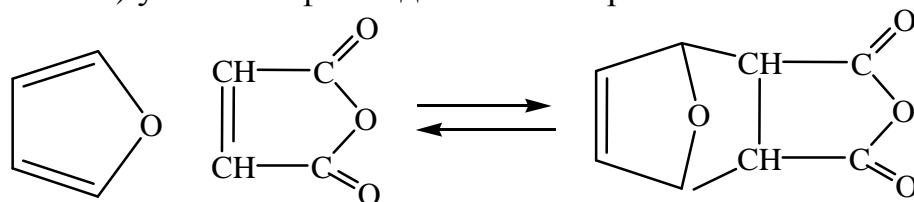


Ароматик электронлар секстети борлигига қарамасдан фуран ҳалқаси диен хоссаларини ҳам намоён қилади. Бунда ўзининг умумлашмаган электронлар жуфтини кучли тартиб ҳалқа π -электрон тизими билан p, π -туташиш ҳосил қилишни қийинлаштирадиган электроманфий кислород атомининг роли катта.

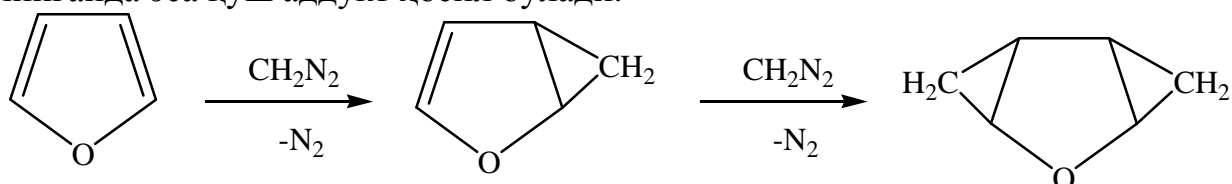
Фуран диен сифатида одатдаги схема бўйича борадиган Дильс-Альдер реакциясига киришиши мумкин:



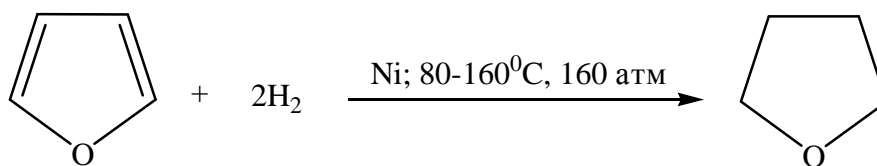
Фураннинг малеин ангидрид билан бирикиш реакциясига киришиши (диен синтез) унинг алифатик диен хоссаларига эга эканлигини исботлайди:



Фуран диазометан билан мис тузлари иштирокида реакцияга киришганида яхши унум билан 2-оксабицикло[3,1,0]-3-гексен, диазометан мўл олинганда эса қўш аддукт ҳосил бўлади:



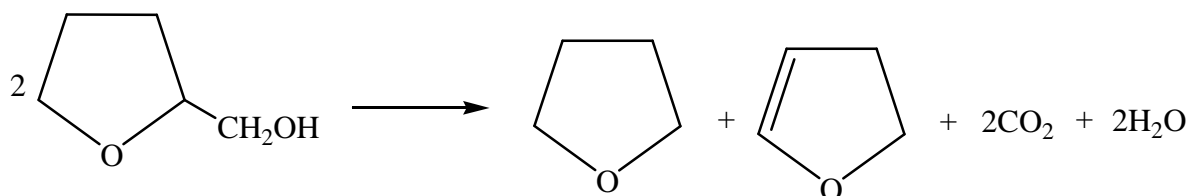
Фураннинг бирикиш реакцияларидан унинг гидрогениланиши катта аҳамиятга эга. Реней никели катализаторлигида бу реакция радикал бирикиш механизмида боради ва 2,3,4,5-тетрагидрофуран (ТГФ) ҳосил бўлади:



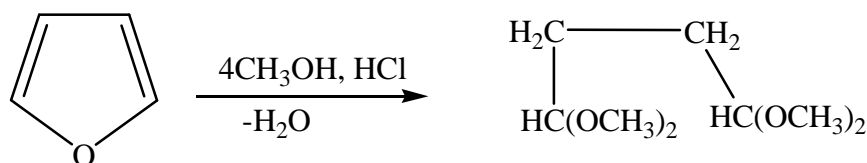
ТГФ алифатик оддий эфир хоссаларига эга. Фурандан фарқли ўлароқ ТГФ ароматик хоссаларни намоён қилмайди.

Гидрогенилаш юқори ҳароратда олиб борилганда, фуран ҳалқаси гидрогенолизга учрайди.

ТГФдан ташқари 2,3-дигидро- ва 2,5-дигидрофуранлар ҳам бор. Тетрагидрофуранлар ҳам бор. Тетрагидрофурил спиртнинг буғи 250-300⁰С да мис-никелли катализатор устидан ўтказилганда ТГФ ва 2,3-дигидрофуран аралашмаси ҳосил бўлади:

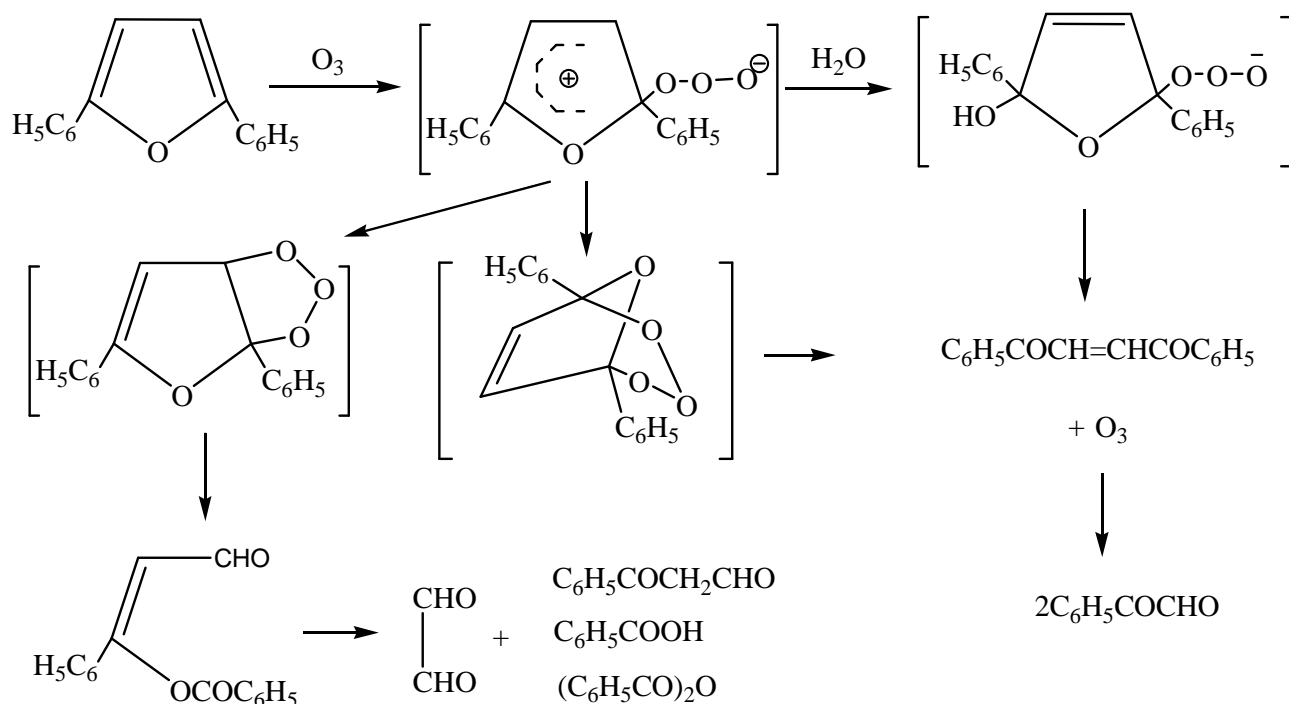


Фуран қатори бирикмаларида ҳалқанинг очилиши ,илан борадиган реакциялар кўп учрайди. Фуран водород хлоридга тўйинтирилган метил спирти билан реакцияга киришганида ҳалқаси очилиб, қаҳрабо альдегиднинг ацетали ҳосил бўлади:



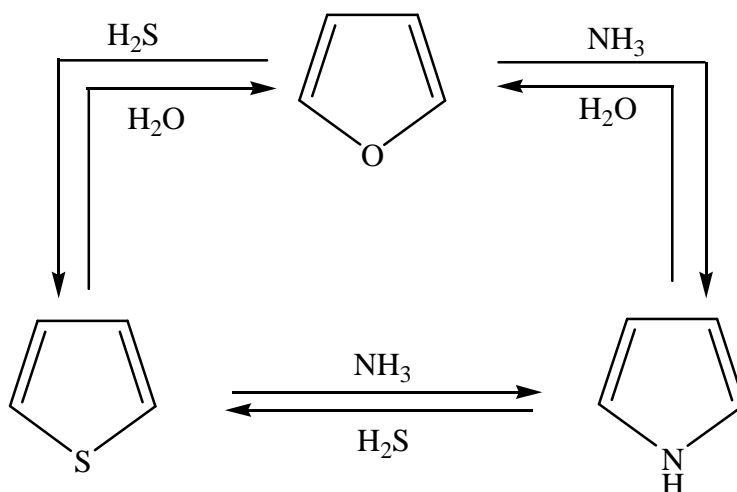
Фуран ҳалқаси оксидланиш реакцияларида ҳам очилиши мумкин. Фуран осон озонланиб, турли оксидланиш маҳсулотларини ҳосил қилади.

2,5-дифенилфуран метанол ва ацетон аралашмасида озонлиз қилинганда 14 % фенолглиоксал ва 81 % бензой кислотаси олинган (Вайт, 1965 й.):

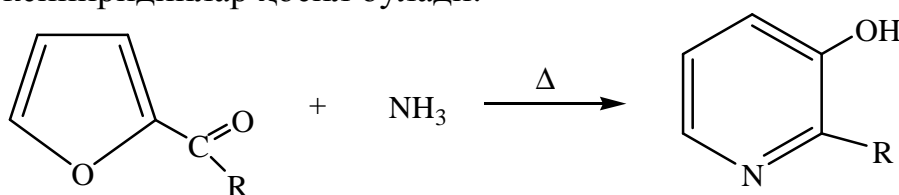


Бром ёки нитрат кислота таъсирида, шунингдек, электролитик ва фотохимёвий парчалаш жараёнларида ҳам фуран ҳалбаси узилади.

Фуран $400-450^{\circ}C$ да Al_2O_3 иштирокида водород сульфид билан реакцияга киришиб тиофен, аммиак билан эса пиррол ҳосил қилади. Бу реакцияларда ҳалқадаги кислород, олтингугурт ва азотга алмашади. Фуран, тиофен ва пирролнинг бир-бирига айланиши қуйидаги схема бўйича боради (Ю.К. Юрьев реакцияси):

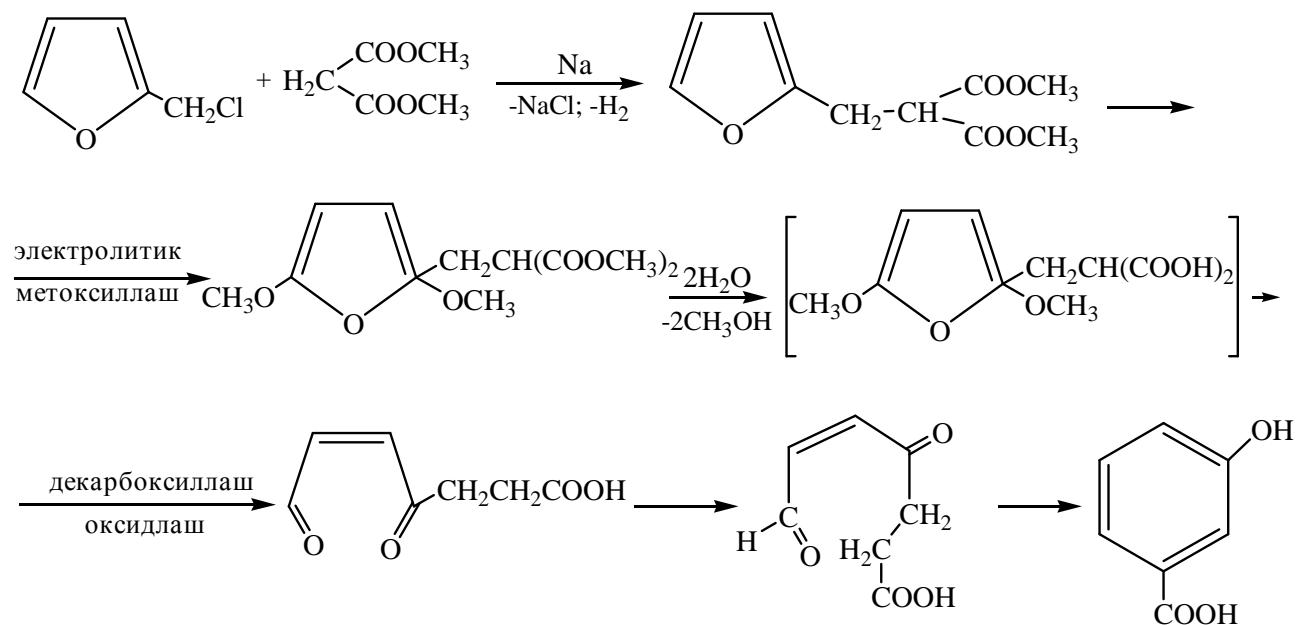


Фуран ҳосилалар ҳалқанинг кенгайиши билан борадиган реакцияларга кириша олади. Масалан, фурилалкилкетонлар NH_3 билан қиздирилганда 3-гидроксипиридинлар ҳосил бўлади:

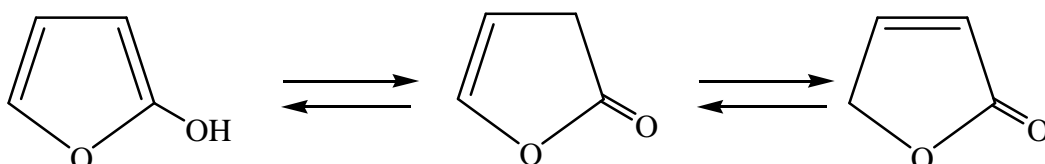


Бу реакцияларда кўшимча махсулотлар сифатида икки алмашинган пирроллар ҳосил бўлади.

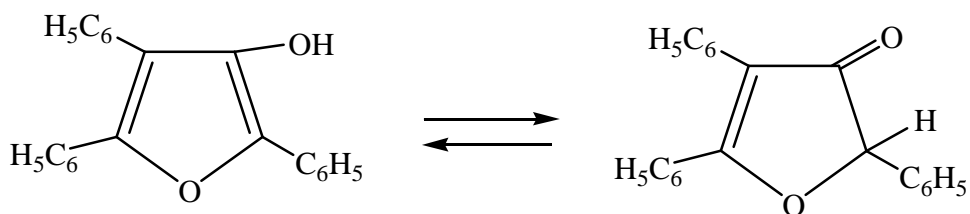
Ҳалқанинг 2- ҳолатида хлорметилен гуруҳи бор фуранларни куйидаги схема бўйича ароматик гидроксикислоталарга айлантириш мумкин:



Фураннинг гидроксид ва аминоҳосилалари таутомер шаклларда учрайди. 2- гидроксифураннинг фақат карбонил шаклда мавжуд бўлиши экспериментал равишда исботланган:

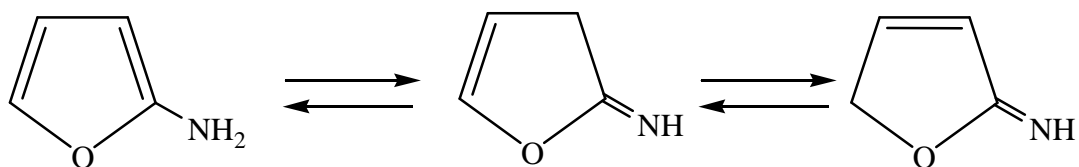


3- Гидроксифуран ҳам эркин ҳолда олинмаган. Лекин ҳалқасида электронакцептор ўринбосарлари бор 3- гидроксифуранлар карбонилли ва гидроксилли шаклларда мавжуд бўлиши мумкин:

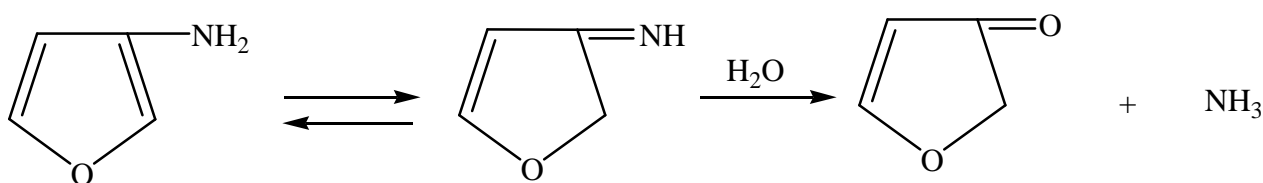


Фураннинг барча гидроксилли ҳосилалари енол шаклда ҳам, карбонилли шаклда ҳам олинishi қийин, беқарор, реакцияга киришиш қобилияти эса жуда кучли бирикмалардир. Енол шаклда улар фенолларни эслатади, электрофил реагентлар билан фураннинг ўзига нисбатан реакцияларга осон киришади.

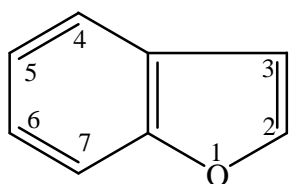
Фураннинг аминокосилалари учун амино-иминли таутомерия характерлидир:



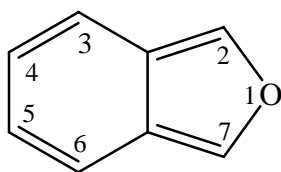
Фураннинг амино қосилалари эркин ҳолда беқарор бўлиб, тезда парчаланadi. 2-аминофураннинг эркин ҳолда мавжуд бўлиши тўлиқ исботланган эмас. 3-аминофуран ҳавода осон смолаланади. У ҳам таутомер (амин ва имин) шаклларда учрайди:



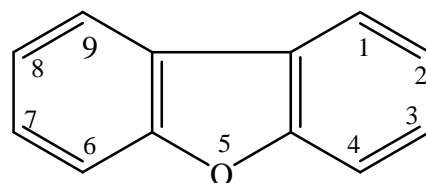
Фуран кимёсида бензофуран (кумарон) ва дибензофуран алоҳида ўрин эгаллайди:



2,3-бензофуран
(кумарон)



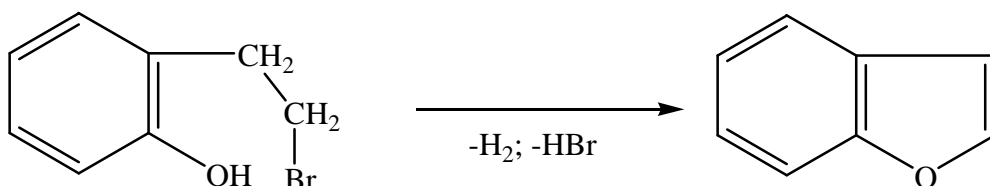
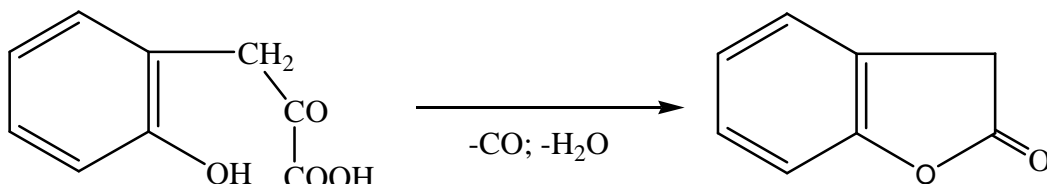
3,4-бензофуран
(изобензофуран)



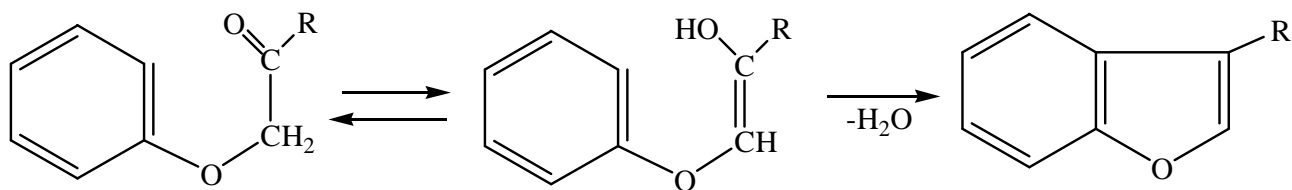
дибензофуран

2,3-бензофуран 174°C қайнайди, дибензофуран эса $86-87^{\circ}\text{C}$ да суюқланади. Бензофуран ва дибензофуран тошқўмир смоласидан ажратиб олинади.

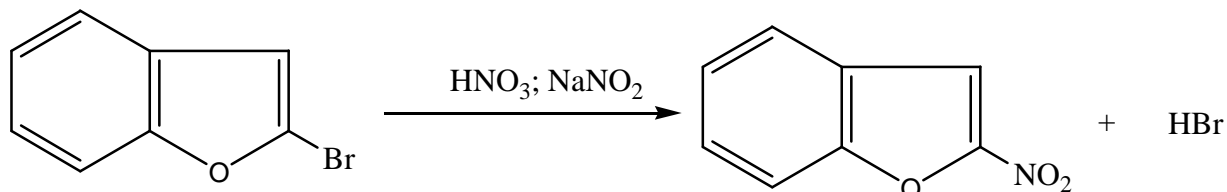
Ароматик гидроксикислоталар ва ω -бромалкилфеноллар ўз ўзидан ёки қиздирилганда цикллашиб, 2,3-бензофуранни ҳосил қилади:



Феноллар эфирларининг ҳосилалари $ZnCl_2$ ёки P_2O_5 иштирокида қиздирилганда ҳам 2,3-бензофуран ҳалқаси ҳосил бўлади:



2,3-бензофуран кислота ва оксидловчилар таъсирига чидамли бўлган типик ароматик бирикмадир. 2,3-бензофурандаги бензол ядроси фуран ҳалбасидан электронларни тортади. Шу боис электрон зичлиги камайган фуран ҳалқасида электрофил алмашиниш реакциялари фураннинг ўзидагига нисбатан қийин боради. 2,3-бензофуранда электрофил алмашиниш аввало фуран ҳалбасининг 2- ва 3-ҳолатларида, бу ҳолатлар банд бўлганда эса бензол ҳалбасининг 5-ҳолатида боради. Кучли электрофил реагент таъсир эттирганда фуран ҳалқасининг 2-ҳолатидаги функционал гуруҳ алмашинади:

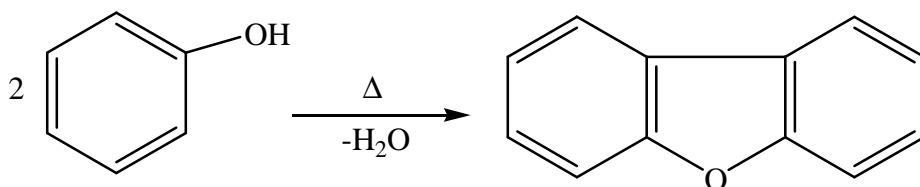


Шундай қилиб, 2,3-бензофурандаги фуран ҳалқаси бензол далбасига нисбатан кучлиреакцион қобилиятни намоён қилади. 2,3-бензофуран хлор ва бром билан бирикиш маҳсулотларини беради. Лекин малеин ангидриди билан 2,3-бензофуран аддукт ҳосил қилмайди.

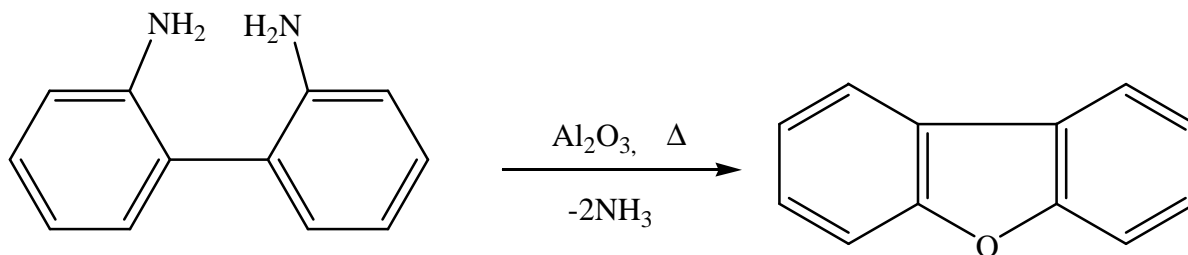
2,3-бензофурандан фарқли ўларок, 3,4-бензофуран ва унинг ҳосилалари ароматик хоссаларни намоён қилмайди. Чунки 3,4-бензофураннинг бензол ҳалбасида π,π -туташишда узилиш борлиги боис ароматиклик йўқолади. Шунинг учун ҳам 3,4-бензофуран ҳақиқий диен хоссаларига эга бўлган бирикиш реакцияларига киришишга мойил ва осон оксидланадиган бебарорбирикмадир.

Дибензофуран қуйидаги синтетик усуллар билан олинади.

1) Қўрғошиноксиди иштирокида фенолни пиролиз қилиш билан:



2) 2,2¹-диаминодифенилни Al₂O₃ иштирокида сув билан қиздириш:

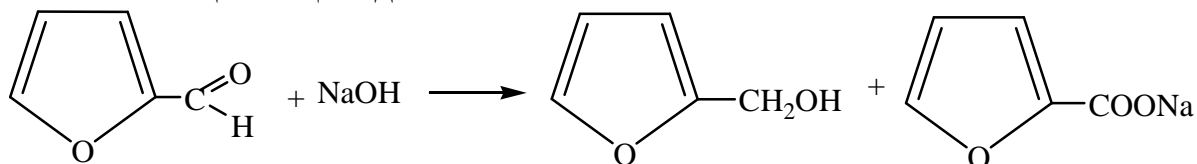


Дибензофуран ароматик хоссаларга эга у гетероген катализ (Ni, Pt) шароитида, шунингдек, натрий иштирокида этил спирти ёки суюқ аммиакда осон гидрогенланади. Уни нитролаганда асосий маҳсулот сифатида 3-нитродибензофуран ҳосил бўлади.

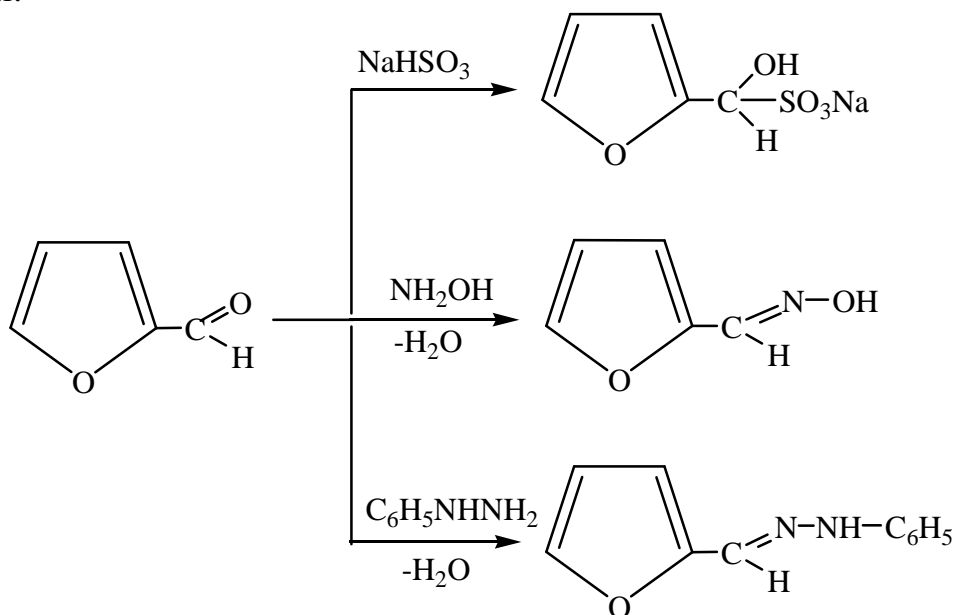
Фурфурол

Фурфурол – Янги ёпилган нон ҳидли, сувда ёмон эрийдиган рангсиз суюқлик. 1620С да қайнайди, ҳавода осон оксидланади ва бора смоллага айланади. У фураннинг муҳим ҳосиласи бўлиб, саноатда ёғоч, кепак ва таркибида пентозан сақлаган қишлоқ хўжалиги чиқиндиларини кислотали гидролиз қилиб олинади (-бет).

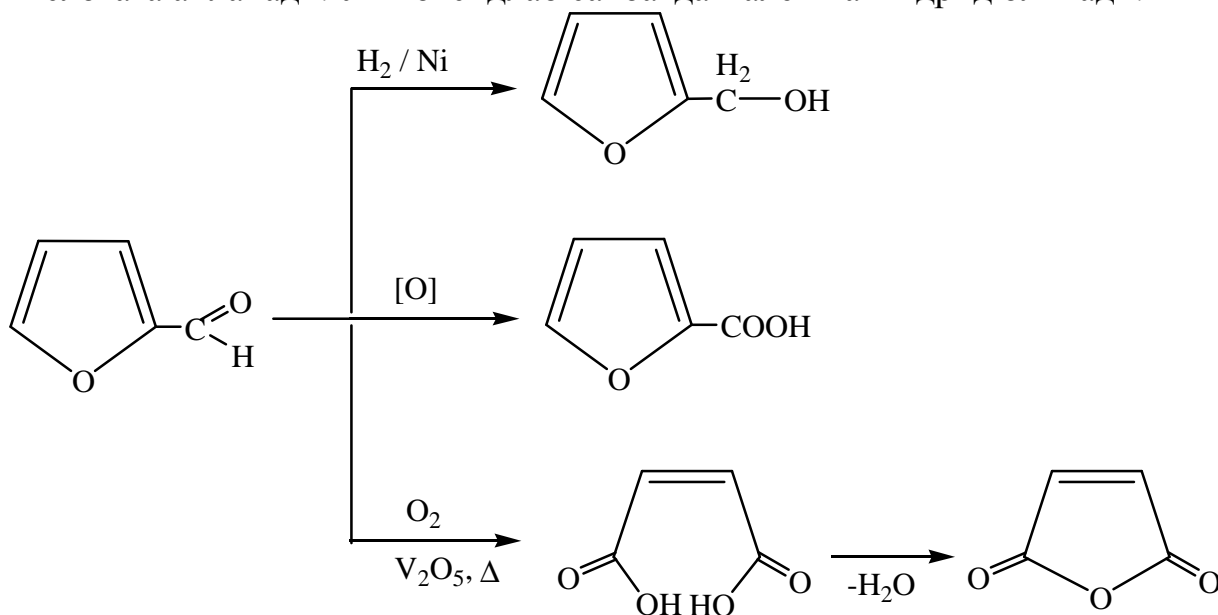
Фурфурол кимёвий хоссалари жиҳатидан бензой альдегидига ўхшайди. У ишқорларни концентранган эритмалари таъсирида Канниццаро реакциясига киришиб, фурил спирт ва пирошиллик кислота тузининг эквимолекуляр аралашмасини ҳосил қилади:



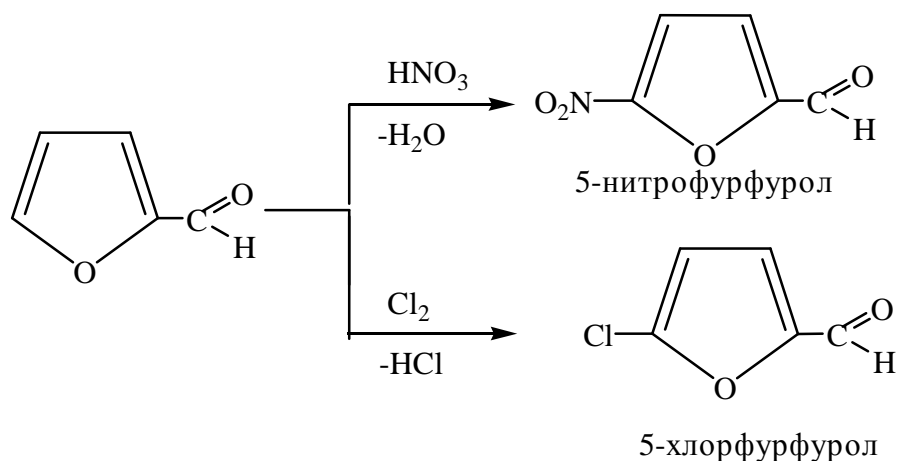
Бошқа альдегидлар сингари фурфурол натрий гидросульфитни бириктиради, шунингдек, оксим, гидразон, фенолгидразон, семикарбазон ҳосил қила олади:



Фурфурол қайтарилганда фурил спиртга, оксидланганда эса пирошиллик кислотага айланади. Уни оксидлаб саноатда малеин ангидрид олинади:



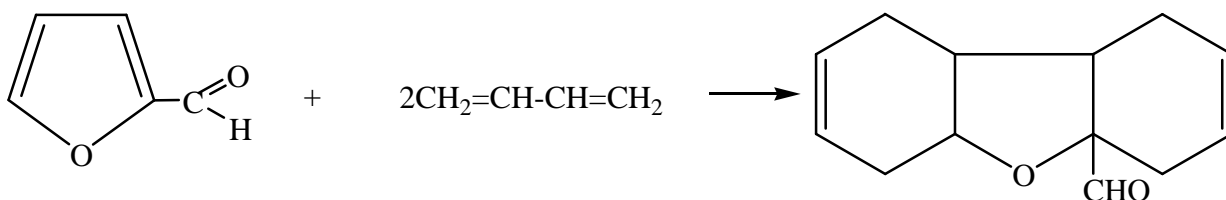
Фурфуролдаги фуран ядроси ароматик хоссаларни намоён қилади. У нитролаш, хлорлаш ва бошқа электрофил алмашиниш реакцияларигаа киришади:



Фуран қатори гетероциклларнинг амалий аҳамияти.

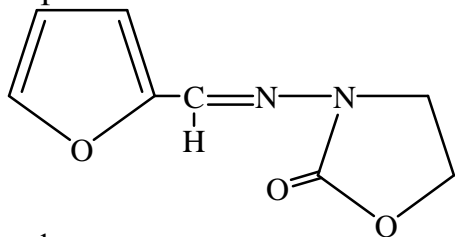
Фуран бирикмалари нефтни қайта ишлаш ва озиқ-овқат саноатида кенг қўлланилади. Тетрагидрофуран целлюлоза эфирлари, синтетик смолалар, синтетик каучук ва поливинилхлориднинг инерт эритувчиси, пластмассалар тайёрлашда пластификатор сифатида, шунингдек, найлон, капрон ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

Фуран бирикмалари билан малеин ангидриди ёки бутадиен-1,3 дан олинadиган баъзи аддуктлар кучли репеллентлар (зарарли ҳашаротларга қарши ишлатиладиган воситалар) ҳисобланади. Фурфуролга бутадиен-1,3ни бириктириб олинadиган Р-11 репелленти айниқса самарали таъсир қилади:

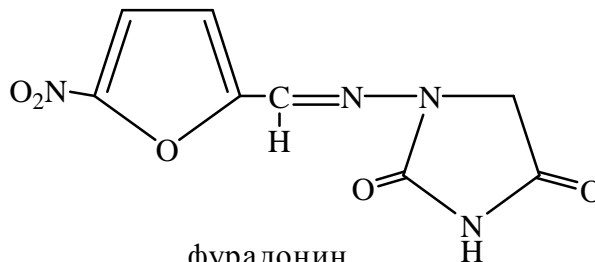


Айрим фуран бирикмаларининг симобли ва бисульфидли ҳосилалари гербицидлар хоссаларини номоён қилади. Шу боис улар бегона ўтларга қарши курашда ишлатилади.

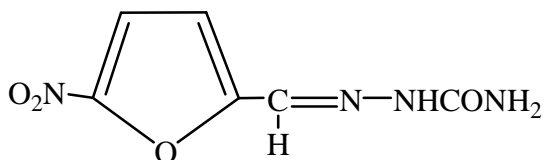
Фуран қаторининг бир нечта нитроҳосилалари кучли бактерицид таъсирига эга. Масалан:



фуразолидон



фурадонин



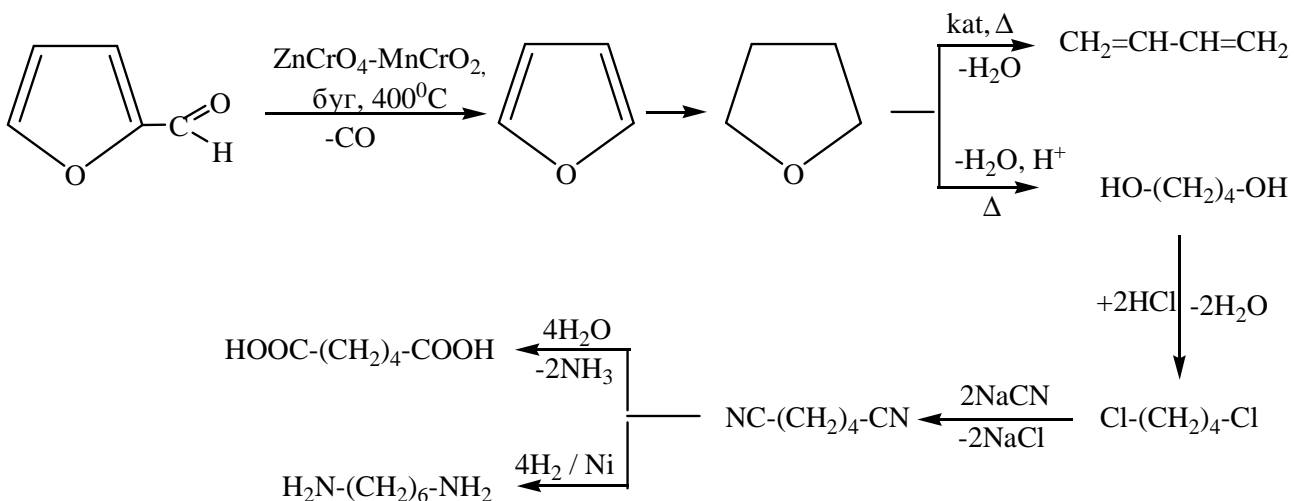
фурациллин

ва бошқа бирикмалар

Бензофуран кумарон – инденли смолалар ишлаб чиқаришда дастлабки материал ҳисобланади.

Дибензофураннинг айрим ҳосилалари наркоз ва бактерицид хоссаларига эга.

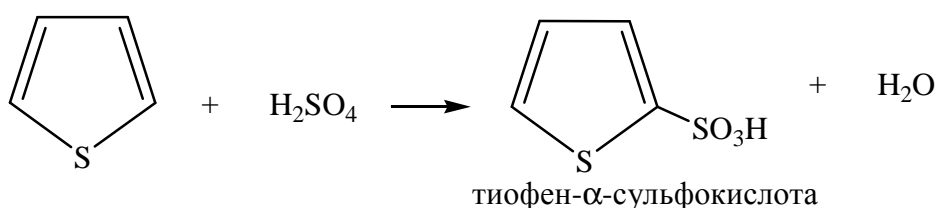
Фурфурол сурков мойларини тўйинмаган ва ароматик характерли кўшимчалардан тозалашда, балиқлар жигаридан А витаминни экстракция қилишда, фенолформальдегид смолалар олишда формалин ўрнида, эритувчи сифатида, шунингдек, фуран қатори бирикмалари адипин кислота, гексаметилендиамин ва бошқа моддалар олишда хом ашё сифатида ишлатилади:



2. Тиофен ва унинг ҳосилалари

Тиофен 84° Сда қайнайдиган, бензол ҳидли, сувда эримайдиган рангсиз суюқлик.

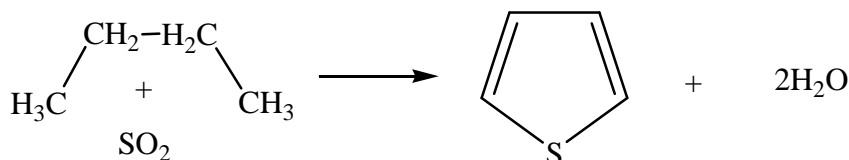
У оз миқдорда тошкўмир смоласида бўлади. Тошкўмир смоласи ҳайдалганда бензол билан бирга тиофен ҳам ҳайдалади. Шунинг учун ҳам тошкўмирдан олинган техникавий бензолда қўшимча сифатида 0,5 % га яқин тиофен бўлади. Тиофеннинг қайнаш ҳарорати (84°C) бензолнинг қайнаш ҳарорати ($80,1^{\circ}\text{C}$) яқин бўлгани учун уларни ҳайдаш орқали бир – биридан ажратиш жуда қийин. Бензолдан фаркли ўлароқ, тиофен сульфат кислота билан чайқатилганда осон сульфоланади:



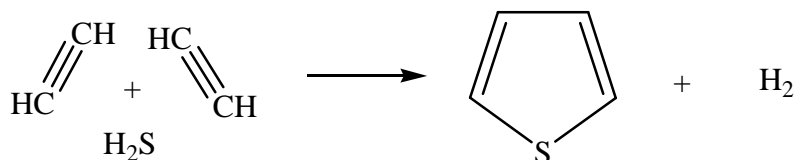
Шу реакция ёрдамида бензол тиофендан тозаланади. Тиофен қатори бирикмалари олтингугуртли нефтлар таркибида ҳам бўлади.

Олиниши

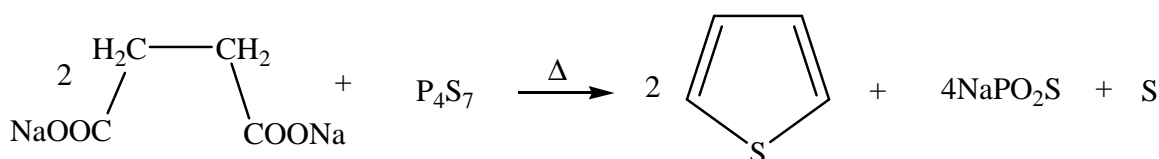
1). Саноатда тиофен бутан ва сульфат ангидрид буғини катализатор (Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , V_2O_5) тўлдирилган ва 550°C гача қиздирилган найдан ўтказиш йўли билан олинади:



2). Ацетилен билан водород сульфид $400 - 500^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилган алюминий оксид устидан ўтказилганда тиофен ҳосил бўлади (А.Е. Чичибабин):



3). Қаҳрабо кислотанинг натрийли тузига P_4S_7 ёки P_2S_3 таъсир эттириб олиш:

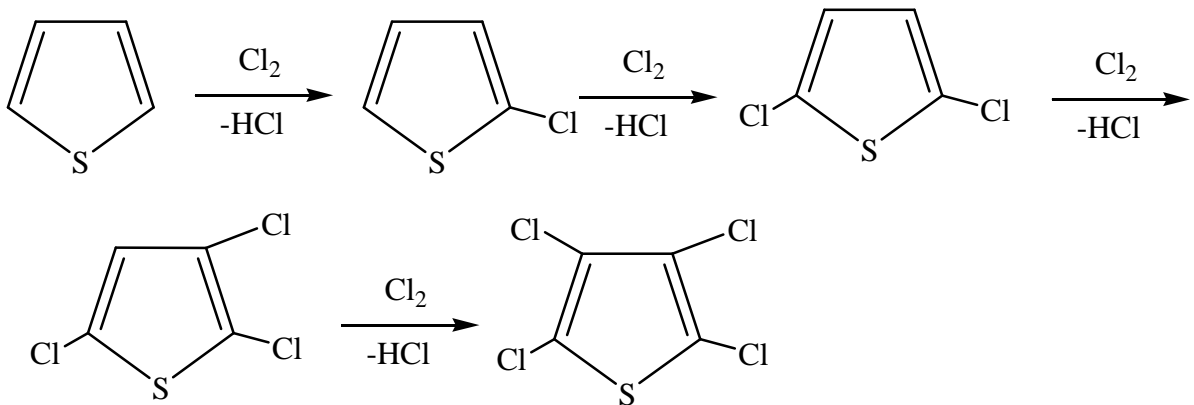


4). Тиофен ва унинг гомологлари синтез қилиш учун 1,4 – дикарбонил бирикмалар P_2S_5 билан қиздирилади:

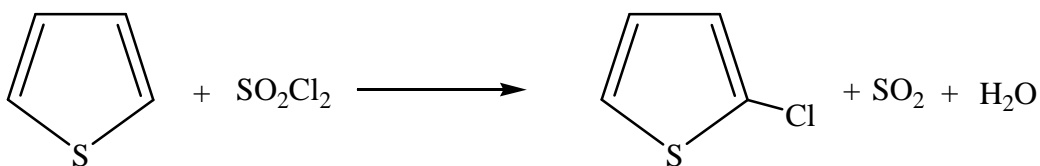


Кимёвий хоссалари

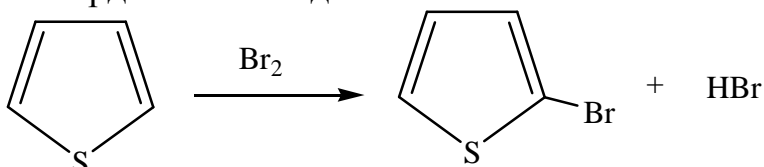
Тиофен фурандан фаркли ўлароқ ҳавода ўзгармайдиган кислоталар ва оксидловчилар таъсирига чидамли, хоссаларига кўра бензолга яқин барқарор ароматик бирикмадир. У электрофил алмашиниш реакцияларига киришиш хусусияти жиҳатидан фуран билан бензол оралиғидаги ҳолатни эгаллайди. Тиофен бу реакцияларга бензолга нисбатан бир неча марта киришади. У осон галогенланади. Қўлланиладиган хлорнинг миқдорига қараб моно-, ди-, три-, ва тетрахлортиофенлар аралашмаси ҳосил бўлади:



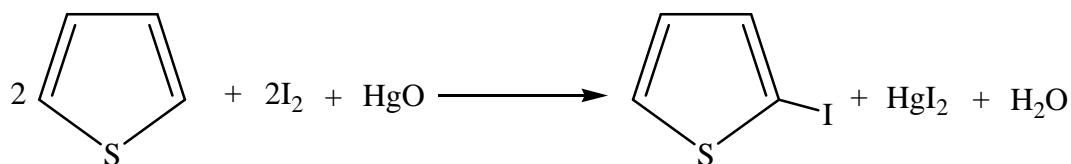
α-хлортиофен олиш учун тиофенга сульфурил хлорид таъсир эттирилади:



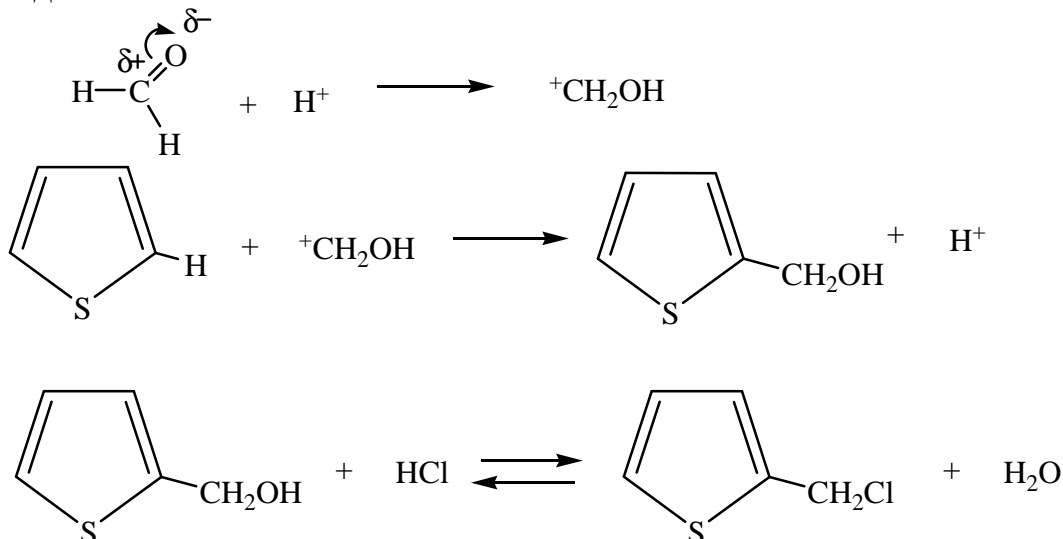
Тиофенни ҳисобланган миқдордаги бром билан бромланганда асосан α- бромтиофен ва қўшимчалар сифатида α,α¹- дибром ва α, α¹, β -три-бромтиофенлар ҳосил бўлади. Ҳайдаш усули билан монобромидни қўшимчалардан тозаланади:



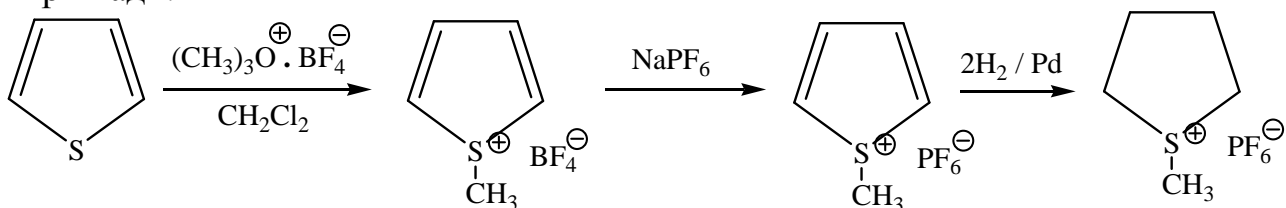
Тиофенга симоб оксиди иштирокида (ҳосил бўладиган водород йодидни оксидлаш учун) йод таъсир эттирганда α- йодтиофен ҳосил бўлади:



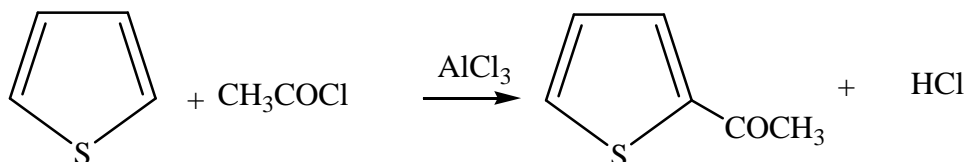
Тиофен формальдегид ва HCl таъсирида хлорметиллаш реакциясига киришади:



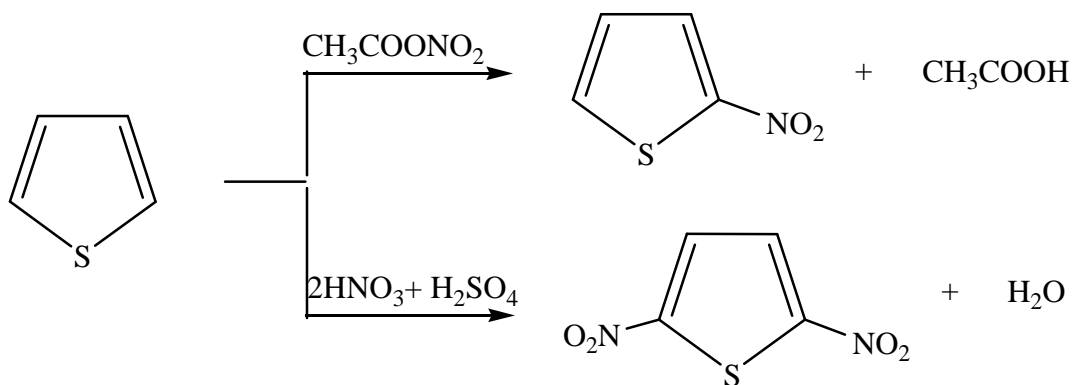
Фуран ва пирролдан фаркли ўлароқ тиофен алкиллаш реакциясига киришади:



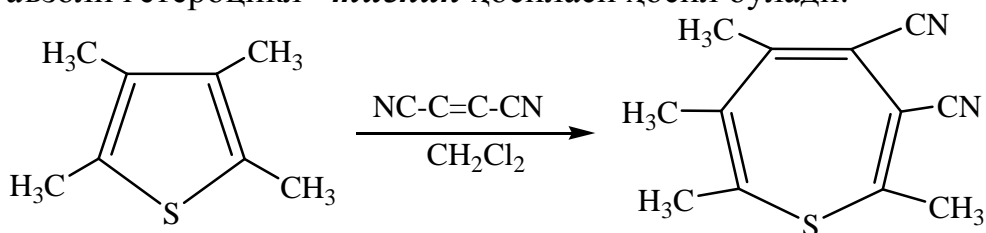
Тиофен SnCl₄, AlCl₃ ёки BF₃ катализаторлигида кислоталарнинг ангидридлари ёки хлорангидридлари билан Фридель – Крафтс бўйича ациллаш реакциясига киришади:



Тиофенни ацетил- ёки бензоилнитрат, шунингдек, сирка кислотада мис нитрати билан нитролаганда α- нитротиофен, нитроловчи аралашма таъсирида эса α,α¹- динитротиофен ҳосил бўлади:

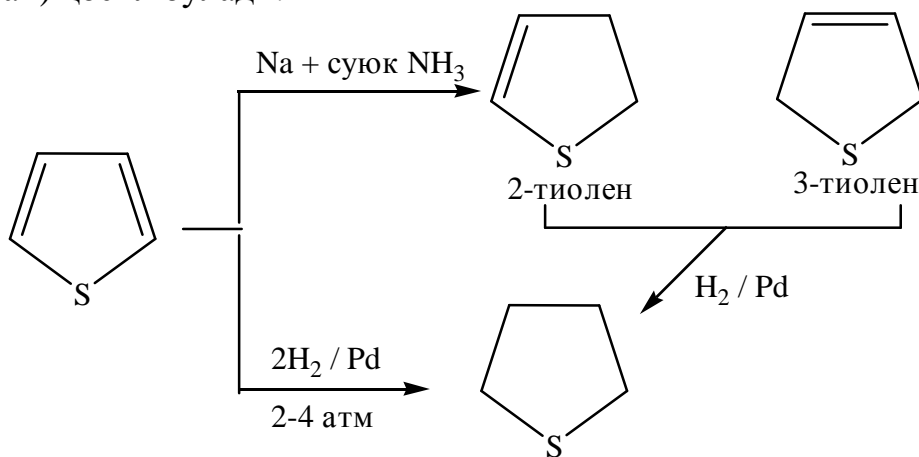


Тиофен ҳосилалари ҳалқанинг кенгайиши билан борадиган реакцияларга ҳамқиришади. Масалан, AlCl_3 иштирокида тетраметилтиофен ва дицианацетилендан етти аъзоли гетероцикл - **тиепин** ҳосиласи ҳосил бўлади:

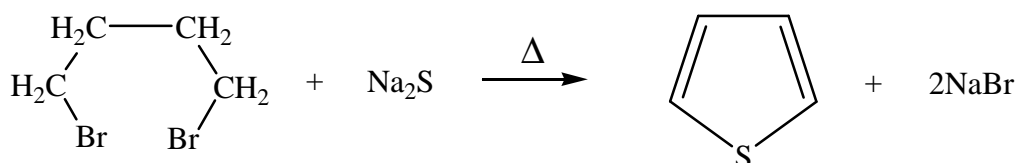


Нуклеофил алмашилиш ва бирикиш реакциялари тиофен учун характерли эмас.

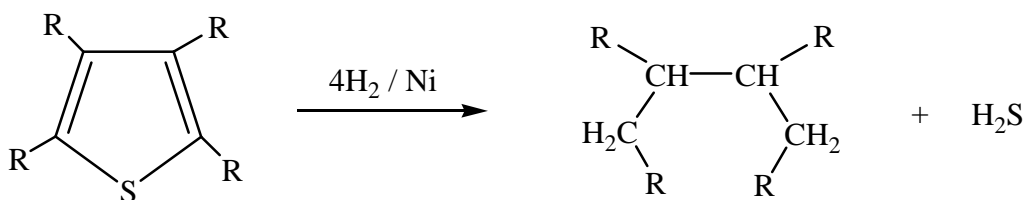
Тиофенни суяқ аммиакда натрий билан қайтарганда дигидротиофен (тиолен) лар Pt ёки Pd иштирокида гидрогенлаганда эса тетрагидротиофен (тиофан) ҳосил бўлади:



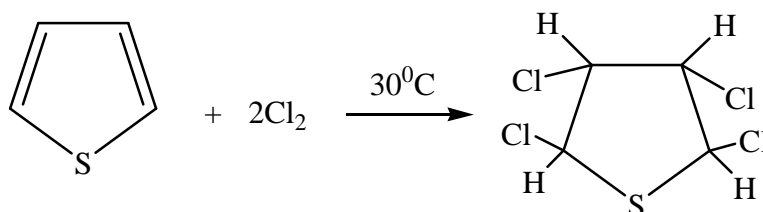
Тиофен ва тиофан никел платина ва палладий катализаторларини заҳарлайди. Шунинг учун ҳам ациклик бирикмалардан синтез қилинади:



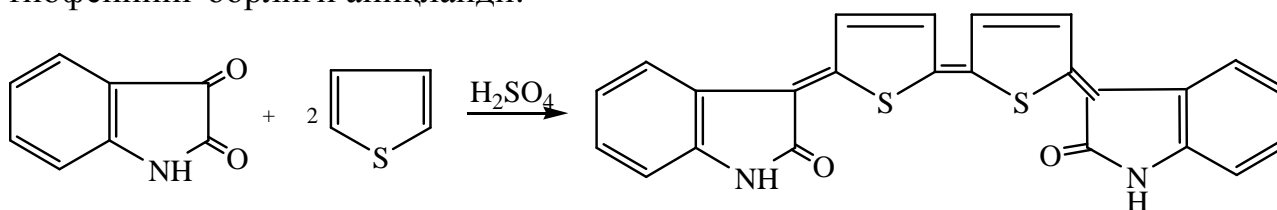
Никел катализатор иштирокида водород атмосферасида тиофен десульфолаш реакциясига киришади:



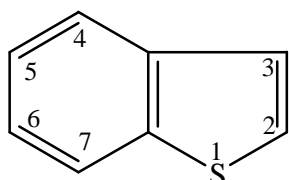
Тиофен галогенлар билан бирикиш реакцияларига ҳам киришади:



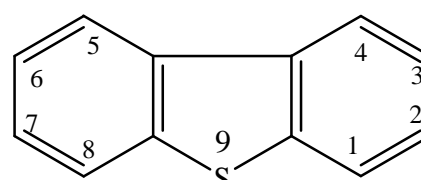
Тиофеннинг индофенин реакцияси муҳим аҳамиятга эга. Бу реакция ёрдамида (характерли кўк рангга бўялишига қараб) техникавий бензолда тиофеннинг борлиги аниқланди:



Тиофен ва бензол ҳалқалари ўзаро туташган бирикмалардан тионафтен ва дибензотиофен билан қисқача танишамиз:

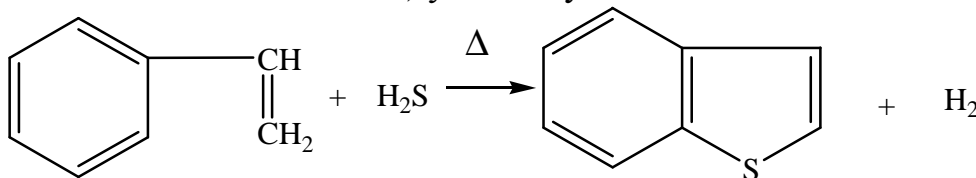


тионафтен

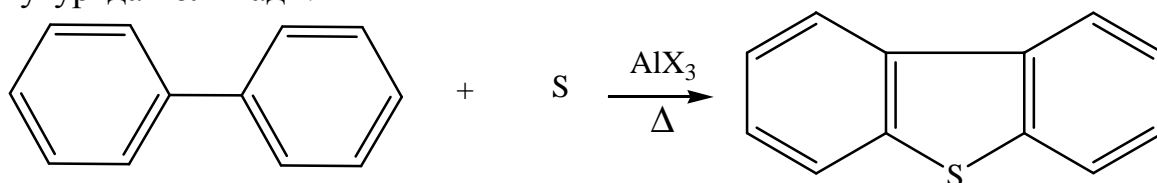


дибензотиофен

Тионафтен стирол ва водород сульфид аралашмасини катализатор (темир сульфиди ва алюминий оксиди) устидан ўтказиш билан олинади:

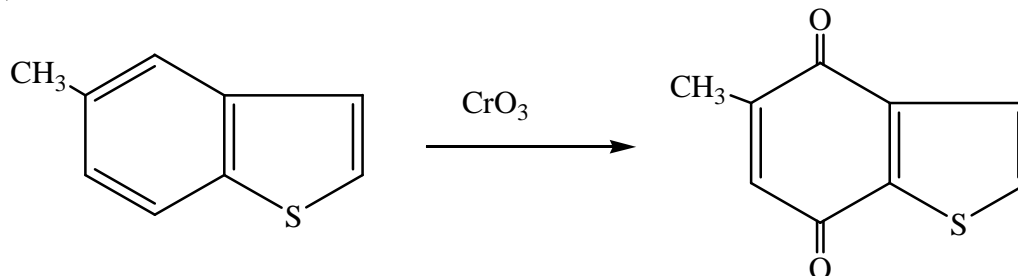


Дибензотиофен алюминий галогенидлари иштирокида дифенил ва олтингугуртдан олинади:

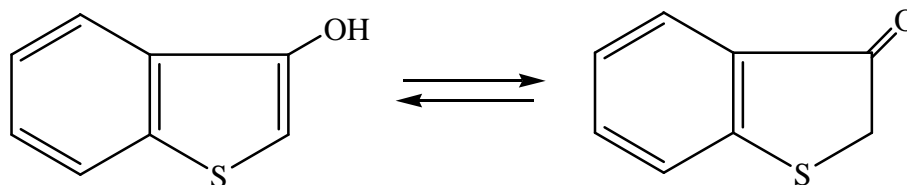


Тионафтен ароматик бирикма бўлиб, электрофил алмашиниш унинг 3-ҳолатида боради. Реакцияга киришиш қобилияти тиофенга нисбатан кучсиз бўлиб, у хлорметиллаш ва алкиллаш реакцияларга киришмайди.

Тионафтендаги тиофен ҳалқаси оксидловчилар таъсирига чидамли. Масалан, 5-метилтионафтенга CrO_3 таъсир эттирганда хинон ҳосиласи ҳосил бўлади:

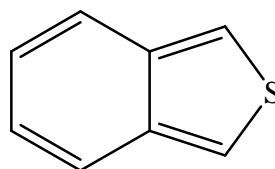


Тионафтеннинг муҳим ҳосилаларидан бири тиоиндоксилдир. У иккита таутомер шаклида учрайди:



Тиоиндоксил тиоиндиго олишда дастлабки модда сифатида ишлатилади.

Тионафтеннинг изомерии – изотионафтен диен хоссаларига эга бўлиб, малеин ангидриди билан реакцияга киришади:



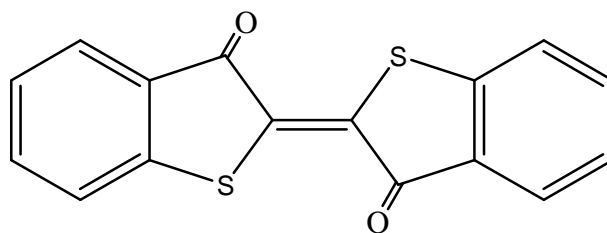
изотионафтен

Дибензотиофен ароматик бирикмаларнинг барча хоссаларини намоён қилади. Электрофил алмашиниш дибензотиофен молекуласининг 3-ҳолатида, агар у банд бўлса 8-ҳолатида боради.

Ишлатилиши

Тиофен ҳосилалари турли бўёқлар, пластификаторлар, пластмассалар, аналитик реагентлар, инсектицидлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Тиоиндигоидли бўёқлар кимёси саноат аҳамиятига эга. Бу бўёқларнинг асосий вакили тиоиндигодир:



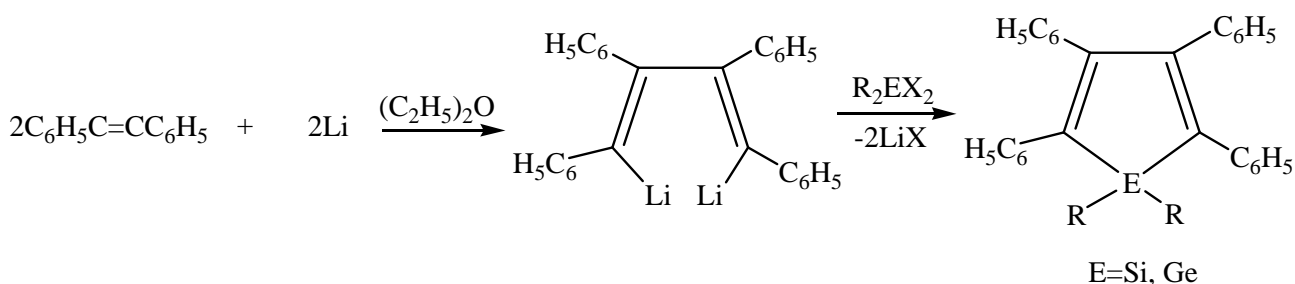
Теоиндиго-қизил рангли кубли бўёқдир. Теоиндигонинг синтез қилиш усуллари индигонинг синтез қилиш усуллариға ўхшайди. Теоиндигоидли бўёқлар турли рангларда бўлади.

3. Кремний, германий, фосфор, мишьяк ва селен атомларини сақлаган беш аъзоли гетероцикллар

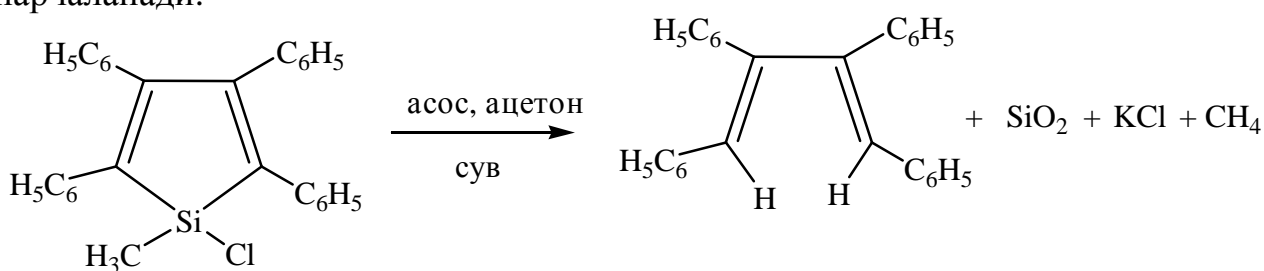
Кремний, германий, фосфор, мишьяк ва селен атомларини сақлаган беш аъзоли гетероцикллар кимёси кейинги йилларда тез ривожланмоқда. Бу гетероциклларнинг электрон тузилишида d-орбиталлар иштирок этади.

Халқасида кремний ва германий сақлаган беш аъзоли гетероцикллар тегишли равишда силол ва гермол деб номланади.

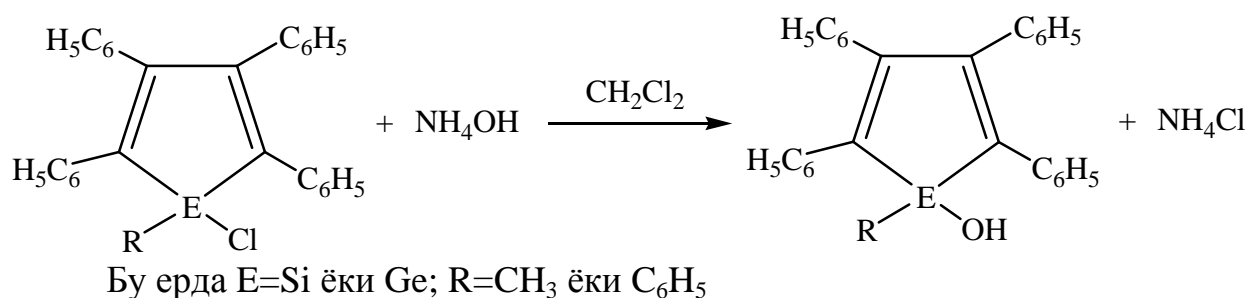
Улар дифенилацетилен, литий ва кремний ёки германийнинг галогенли ҳосилаларидан олинади:



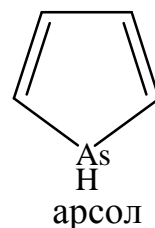
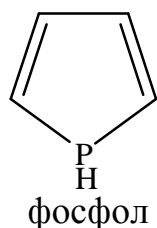
Силол ва гермолнинг асосий реакциялари кремний ва германий атомлари билан боғланган ўринбосарлар ҳисобига боради. Масалан, трафенилметилхлорсилолга ишқор таъсир эттирилганда гетероцикл парчланади:



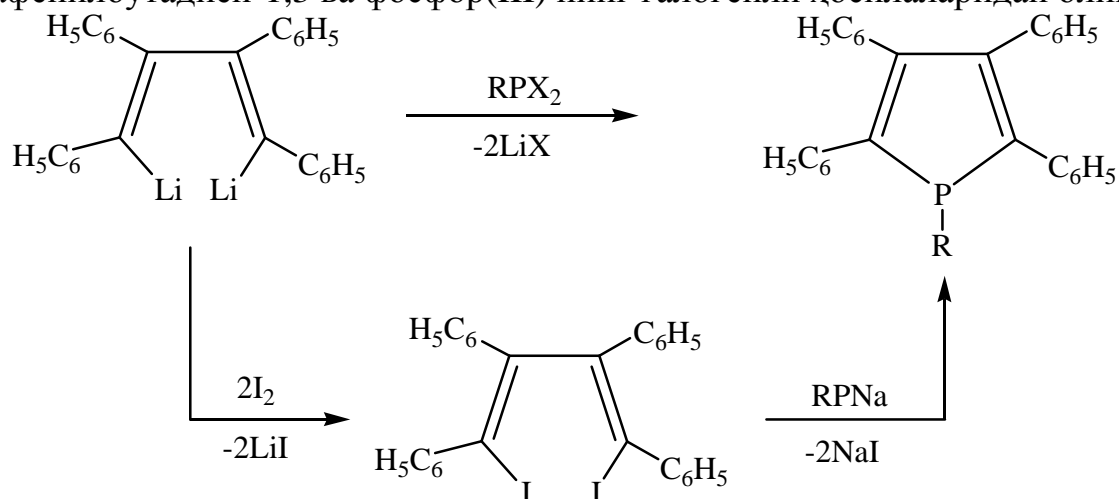
NH_4OH ва CH_2Cl_2 аралашмаси таъсирида силол ва гермол халқаси очилмайди. Гетероатом билан боғланган бир функционал гуруҳ бошқасига алмашинади:



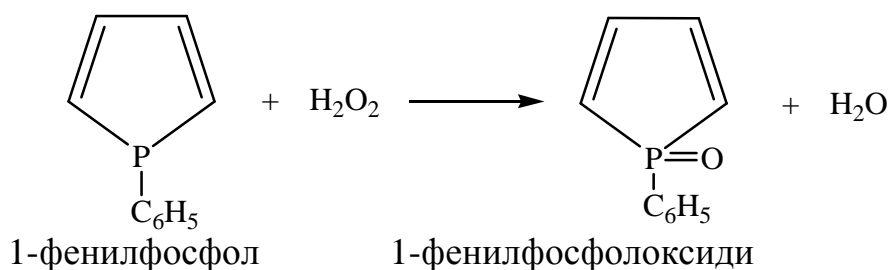
Фосфор ва мишяк сақлаган беш аъзоли гетероцикллар фосфол ва арсол деб номланади:



Фосфолнинг ўзи синтез қилинган эмас. Фосфор атоми билан боғланган ўринбосари бор фосфоллар олинган. Бу бирикмалар 1,4-дилитий-1,2,3,4-тетрафенилбутадиен-1,3 ва фосфор(III) нинг галогенли ҳосилаларидан олинади:

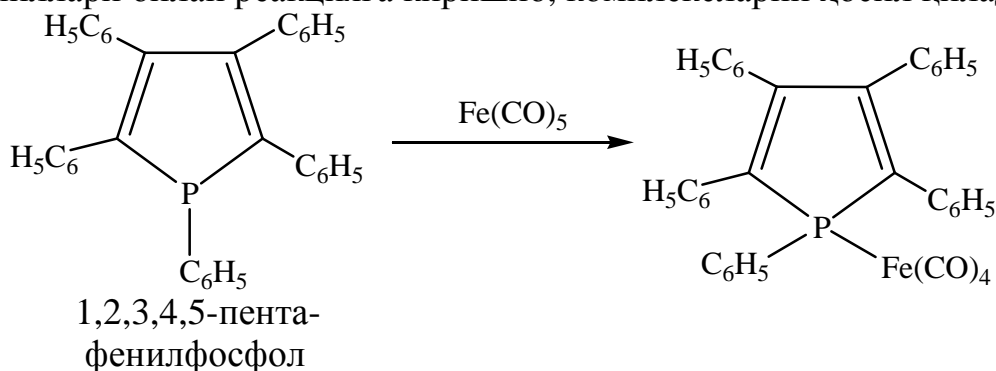


Фосфоллар аосан фосфор(III) атоми ҳисобига реакцияларга киришади. Фосфорнинг умумлашмаган электрон жуфти ҳисобидан оксидлар, сульфидлар, селенидлар, тўртламчи тузлар, фосфоний имидлари ва анорганик комплекслар ҳосил қилади. Фосфоллар водород пероксид таъсирида фосфоллар оксидига айланади:



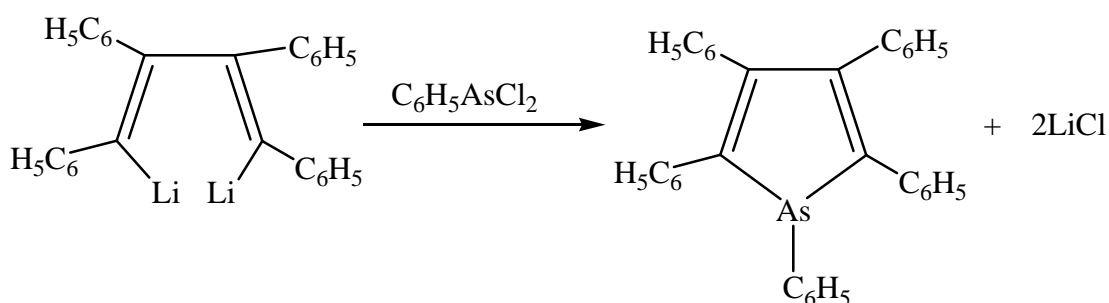
Фосфолларнинг сульфидлари ва селенидлари тегишли фосфолларни олтингугурт ёки селен билан бензол ёки ксилолда бир неча соат давомида қиздирганда ҳосил бўлади.

Фосфоллар фосфорнинг электрон жуфти ҳисобидан металллар карбониллари билан реакцияга киришиб, комплексларни ҳосил қилади:



Фосфол углерод скелетининг диен характери малеин ангидрид ива диазометан билан реакцияга киришишида намоён бўлади.

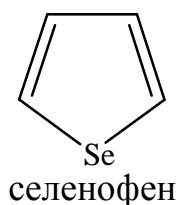
Пиррол ва фосфолнинг аналоги ҳисобланган арсол фақат метилли ва фенилли ҳосилалари ҳолида учрайди. Масалан пентафениларсол 1,4 – дилитий 1,2,3,4 – тетрафенилбутадиен ва фениларсиндихлориддан олинади:



Арсоллар феноллар киришадиган кўпчилик реакцияларга киришади.

Шундай қилиб, квантмеханикавий ҳисоблашларга кўра фосфол ва арсолни ароматик бирикмаларга киритиш мумкин. Лекин кимёвий хоссаларижидатидан улар диенларни эслатади.

Селенофен 112⁰С да қайнайдиган типик ароматик бирикма бўлиб, кимёвий хоссалари жиҳатидан тиофенга ўхшайди:



У электрофил алмашилиш реакцияларига тиофенга нисбатан осон киришади.

Таянч иборалар

Фуран – ҳалқасида битта кислород атоми бор, ароматик хоссаларга эга беш аъзоли тўйинмаган гетероциклик бирикма. У алифатик диен хоссаларини ҳам номоён қилади.

ТГФ – 2,3,4,5 – тетрагидрофуран. Алифатик оддий эфир хоссаларига эга бўлиб, ароматик хоссаларни номоён қилмайди.

2,3 –бензофуран (кумарон) – кислота ва оксидловчилар таъсирига чидамли бўлган, ароматик характерли бирикма.

Фурфурол – саноат миқёсида кенг ишлатилади. Кимёвий хоссалари жиҳатидан бензой альдегидга ўхшайди.

Тиофен – ҳалқасида битта олтингугурт атоми бор, ароматик хоссалари жиҳатдан бензолга энг яқин беш аъзоли тўйинмаган гетероциклик бирикма.

Тиоиндиго – индигонинг олтингугуртли аналоги, тиоиндигоидли бўёқларнинг асосий вакили.

Силол – ҳалқасида битта кремний атоми бор беш аъзоли гетероциклик бирикма.

Гермол– ҳалқасида битта германий атоми бор беш аъзоли гетероциклик бирикма.

Фосфоллар – фосфол ҳалқасидаги фосфор атоми ёки углерод атомлари билан боғланган ўринбосарлари бор бирикмалар бўлиб, диен хоссаларини номоён қилади.

Арсоллар – фрсолнинг метили ва фенилли ҳосилалари бўлиб, кимёвий хоссалари жиҳатидан диенларни эслатади.

Селенофен – ҳалқасида битта селен атоми бор, кимёвий хоссалари билан беш аъзоли гетероциклик бирикма.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

а) 3-учламчибутилтиофан; б) н-бутил- α -фурилкетон; в) метил- α -фурилкетон оксими; г) пирролидин-2-карбон кислота; д) пирошиллик кислотанинг этил эфири; е) 3,4-дигидротиофен

2. Қуйидаги синтезлар схемаларини тузинг:

а) этанол \rightarrow фуран

б) анилин \rightarrow кўк индиго

3. Ацетилен, метанол ва бошқа реагентлардан тетрагидрофуранни синтез қилинг.

4. Фуран ва тиофеннинг олиниш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

5. Фуран ва тиофеннинг электрон тузилишини тушунтиринг. Уларнинг резонанс структураларини келтиринг.

6. Фуран ва тиофеннинг ароматик хоссаларини характерлайдиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

7. Фуран ва тиофеннинг бирикиш реакцияларига мисоллар келтиринг.

8. Фурфурол киришадиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

9. Кремний ва германий саблаган беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг олиниш усуллари ва кимёвий хоссаларини баён қилинг.

10. Фосфоллар ва арсолларнинг кимёвий хоссаларини характерлайдиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

6- маъруза. Икки ва ундан ортиқ гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар (азоллар)

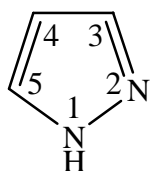
Режа:

1. Ҳалқасида иккита азот атоми бор беш аъзоли гетероцикллар.
2. Ҳалқасида иккита ҳар хил гетероатоми бор беш аъзоли гетероцикллар.
3. Уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар.
4. Тетразоллар.

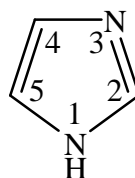
Икки гетероатомли беш аъзоли гетероциклларда ҳалқа электрон зичлигининг симметрик тарқалиши бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклларга нисбатан кўпроқ бузилган.

1. Ҳалқасида иккита азот атоми бор беш аъзоли гетероцикллар

Бу синфга мансуб бўлган азоллардан пиразол ва имидазол билан танишамиз:



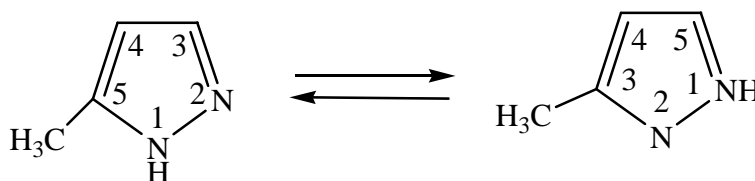
пиразол
(1,2-диазол)



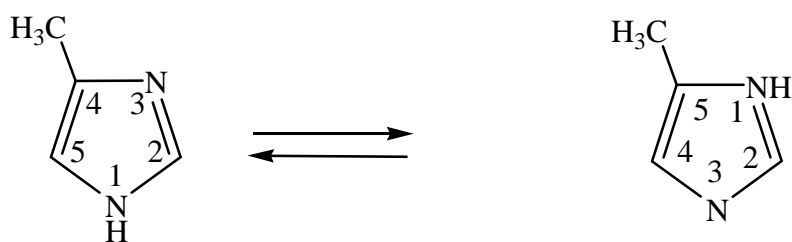
имидазол
(1,3-диазол)

Пиразол ва имидазолда учта углерод атомининг биттадан учта электрони ҳамда иккита азот атомининг учта электрони ҳисобидан ёпиқ π -электронли секстет ҳосил бўлади. Шу боис бу гетероцикллар ароматик хоссаларни номоён қилади.

Пиразол ва имидазолнинг тузилиш формулаларига қараганда, улар ҳалқасидаги азотлардан биттаси пиридин азот атомига, иккинчиси эса пиролнинг азот атомига ўхшайди. Бундай тузилишда 3- ва 5- алмашинган пиразоллар, шунингдек, 4- ва 5- алмашинган имидазоллар мавжуд бўлиши керак. Лекин пиразол ва имидазолдаги ҳаракатчан водород атоми бир азот атомидан бошқасига тез ўтиб турганлиги учун бундай изомерлар ҳосил бўлмайди. Пиразол ва имидазол молекулаларидаги икала азот атоми тенг қийматли. Шунинг учун ҳам пиразолдаги 3- ва 5- имидазолдаги 4- ва 5- ҳолатлар амалда бир – биридан фарқ қилмайди. Шу бис пиразолнинг 3- ва 5- углерод атомларидаги алмашиниш 3(5)- ёки 5(3) алмашиниш, имидазолнинг 4- ва 5- ҳолатларидаги алмашиниш эса 4(5) - ёки 5(4) – алмашиниш деб белгиланади:

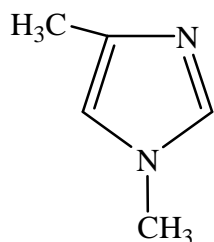


3(5)-метилпиразол

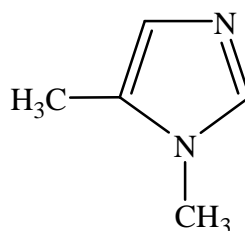


4(5)-метилимидазол

Азот билан боғланган углерод атоми унча ҳаракатчан бўлмаган гуруҳ (масалан, метил) билан алмашилган имидазол ҳосилалари 4- ва 5-алмашинган изомерлар ҳолида учрайди:



1,4- диметилимидизол



1,5- диметилимидазол

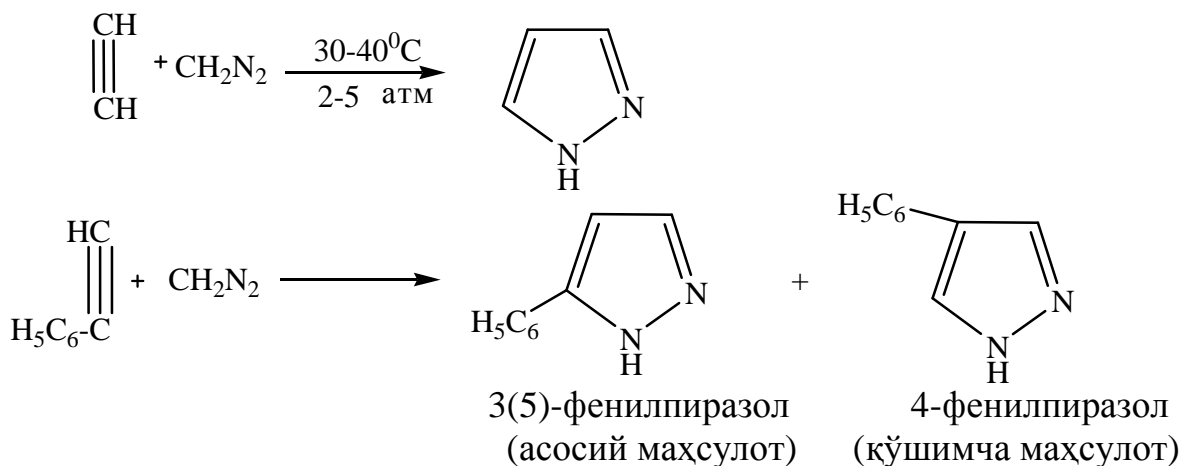
Пиразол ва имидазол ҳалқаларининг ароматик характери уларнинг оксидловчилар таъсирига барқарорлигида, бирикиш реакцияларига мойил эмаслигида, шунингдек электрофил алмашилиш реакцияларига осон киришишда намоён бўлади. Пиразолда ҳам, имидазолда ҳам электрофил алмашилиш ҳалқанинг тўртинчи ҳолатида боради.

Пиразол ва унинг ҳосилалари

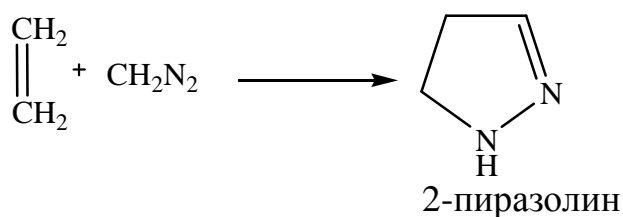
Пиразол 69-70⁰С да суюқланадиган, сувда ,спиртда , эфирда ва бензолда яхши эрийдиган придин ҳидли кристалл модда пиразол ва унинг ҳосилалари табиатда топилмаган .

Пиразоллар қуйидаги реакциялар билан олинади:

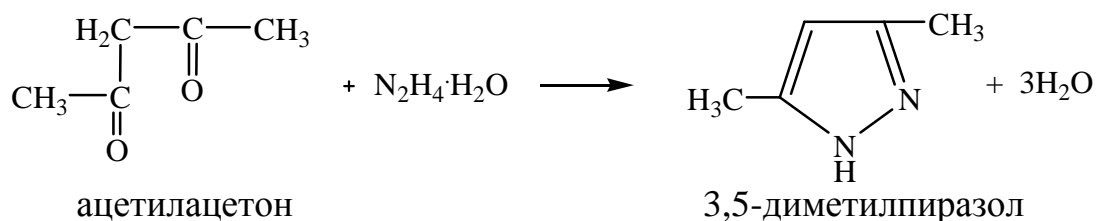
1) Алкинларга диазометан бирикканда пиразоллар ҳосил бўлади :



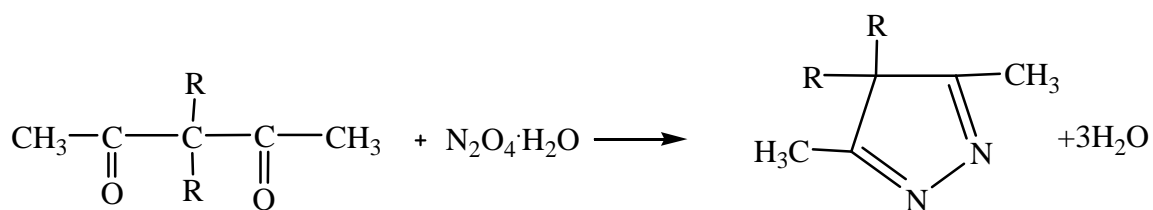
Диазометаннинг алкенлар бирикишидан дигидропиразоллар (пиразолинлар) ҳосил бўлади:



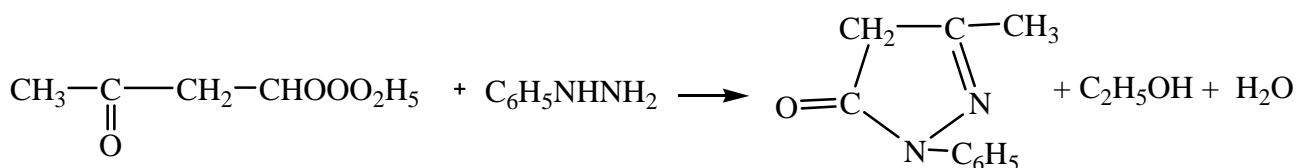
2) Пиразол гомололари 1,3-дикарбонил бирикмалар ва гидразин ёки унинг ҳосилаларидан синтез қилинади:



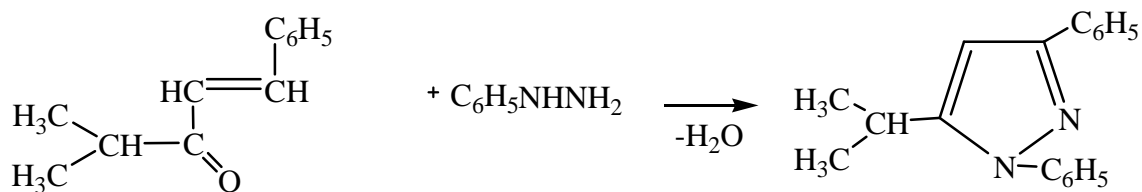
Диалкилацетилацетонлар гидразингидрат билан шиддатли реакцияга киришиб, пиразол изомерлари (пиразоленинлар) ни ҳосил қилади :



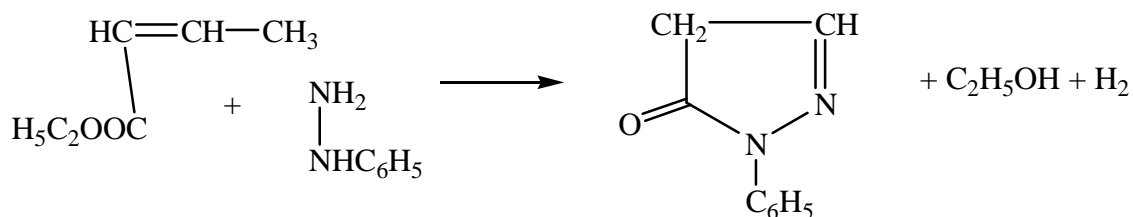
Пиразолнинг муҳим ҳосиласи - алмашинган пиразол- 5 β-кетозэфирлар ва алмашинган гидразинлардан олинади:



3) Пиразоллар α-, β-тўйинмаган карбонил бирикмалар ва гидразинлардан синтез қилинади:

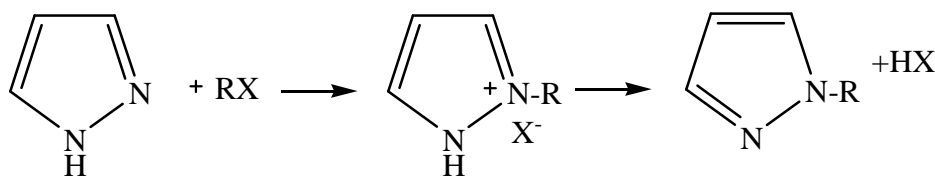


Пиразолин α ,- β - тўйинмаган кислоталарнинг ҳосилалари ва гидразинлардан олинади:

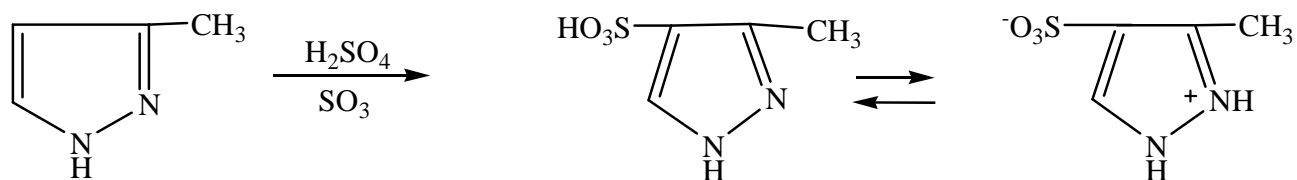


Пиразол кучсиз асос ва кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Унинг азот билан боғланган водород атоми ишқорий металлларга, магний ва кумушга осон алмашинади.

Пиразолни нейтрал муҳитда галогеналканлар билан алкиллаш қуйидагича боради:

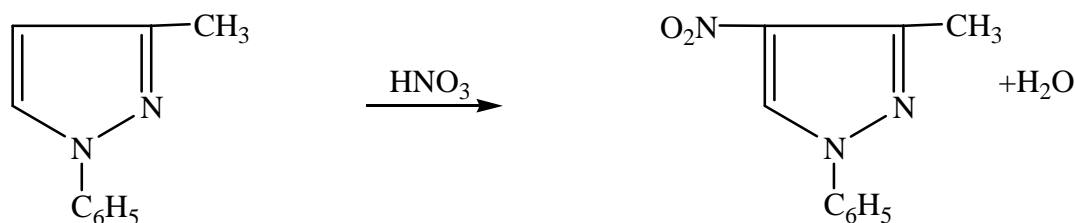


Пиразолни сульфолаш жуда қаттиқ шароитда боради. 3- метилпиразолни 20% ли олеумда 6 соат давомида 100°C қиздирилганда сулфогуруҳ 4-ҳолатга киради:

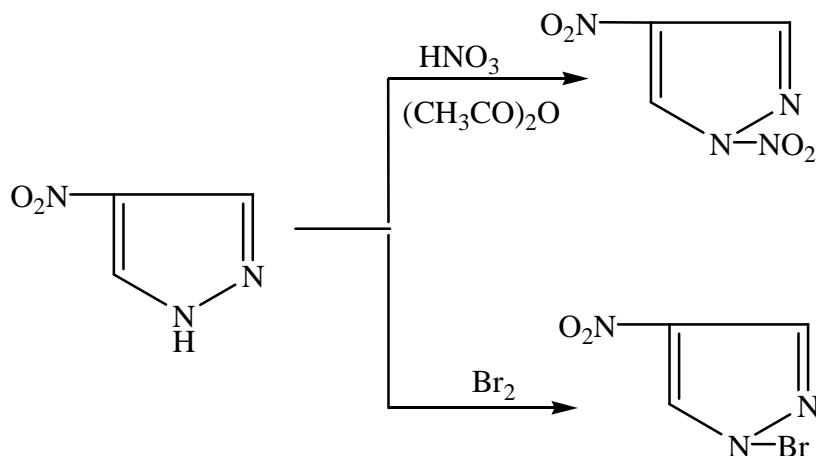


Пиразолни нитролаш ҳам қаттиқ шароитда боради. Реакциянинг кечишида пиразол ҳалқасидаги ўринбосарларнинг роли катта.

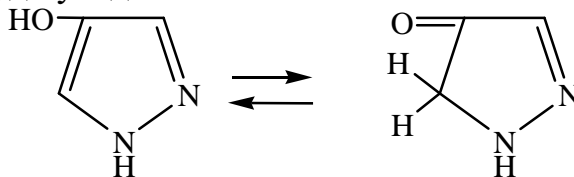
1- фенил -3- метил пиразолнинг 4-ҳолати нисбатан юмшоқ шароитда (HNO_3 , 20°C) нитроланади:



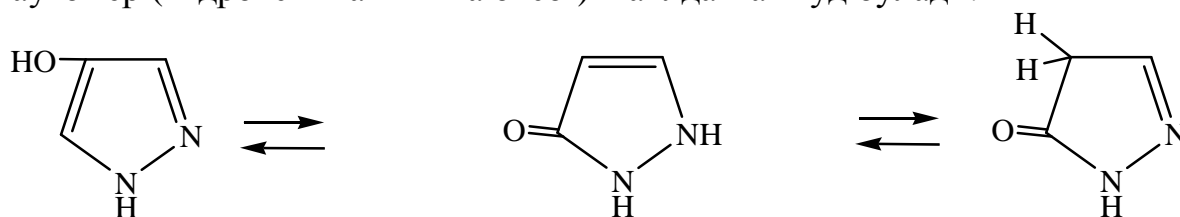
4- ҳолатда электроноакцептор ўринбосари бор пиразол ҳосиласини сирка ангидриди ва тутовчи нитрат кислота аралашмаси билан нитроланганда 1,4-динитропиразол, бромланганда эса 1- бром 4- нитропиразол ҳосил бўлади :



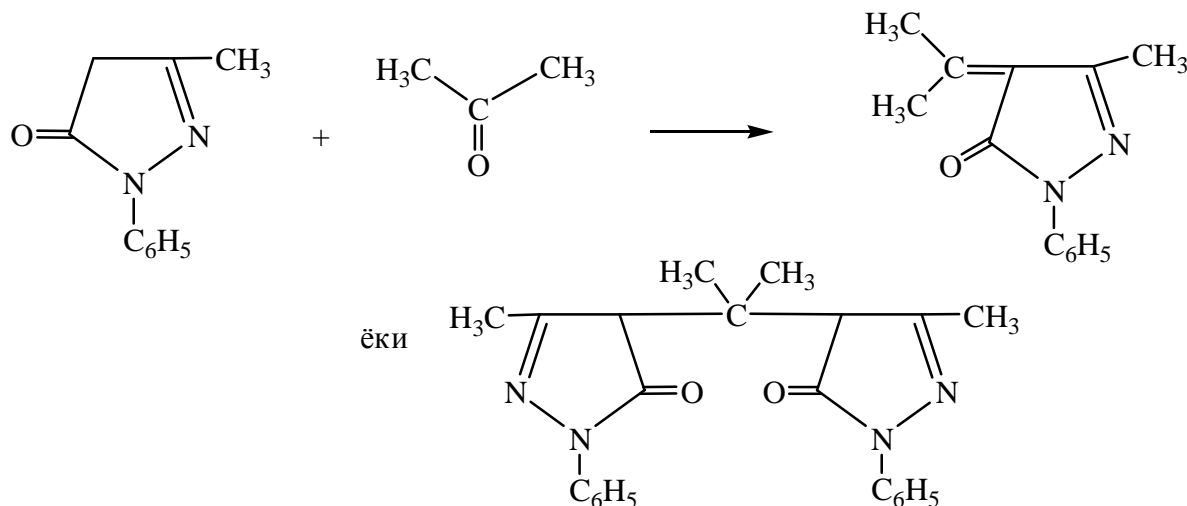
3- гидроксипиразол фақат гидрокси-шаклда, 4- гидроксипиразол эса иккита таутомер шаклида мавжуд бўлади:

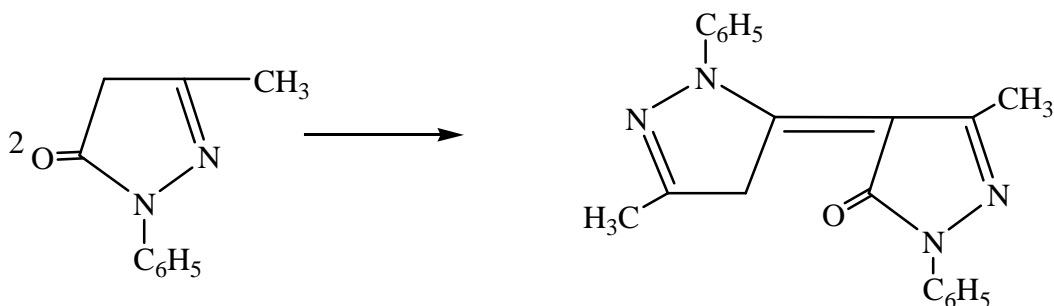


4- гидроксипиразоллар амфотер бирикмалар бўлиб, асослар билан ҳам, концентранган кислоталар билан ҳам тузлар ҳосил қилади. 5- гидроксипиразол учта таутомер (гидрокси- ва иккита оксо-) шаклда мавжуд бўлади:

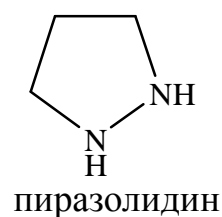


Амалда мувозанат оксо – шакл томонига тўлиқ силжиган бўлади. Циклда карбонил гуруҳининг борлиги 4- ҳолатдаги метилен гуруҳи водородларининг ҳаракатчанлигини оширади. Бу гуруҳ альдегидлар, кетонлар ва ҳатто 5- пиразолоннинг бошқа гуруҳи билан ҳам сал қиздирилганда реакцияга киришади:

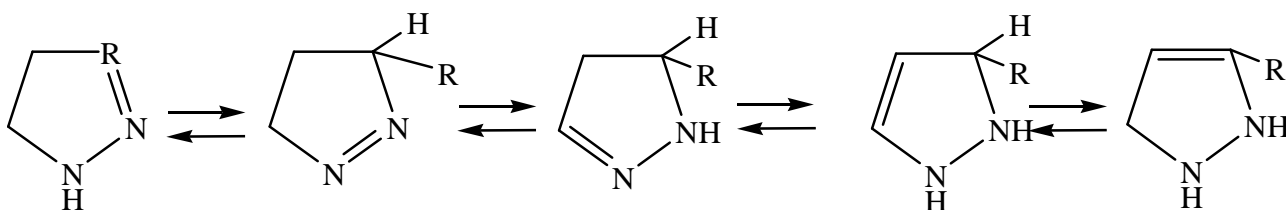




Пиразолни қисман қайтарганда пиразолинлар тўлиқ қайтарганда эса пиразолидин ҳосил бўлади:

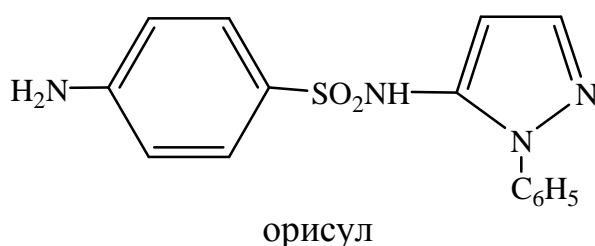
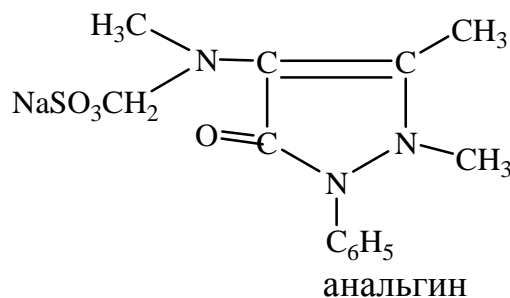
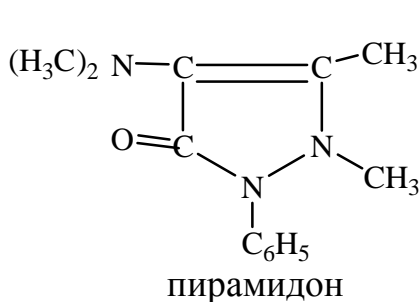


Алмашинган пиразолинлар бир неча таутомер шаклларда учрайди:

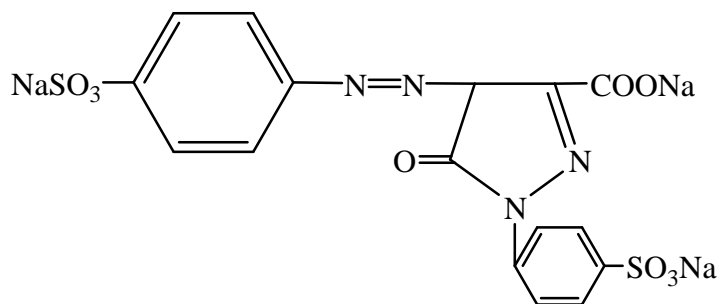


Бу таутомер шаклларнинг барқаралиги муҳитга ва ҳалқадаги ўринбосарнинг табиатига боғлиқ. Пиразолинлар реакцияга киришиш қобилияти кучли бирикмалардир.

Пиразол ҳосилалари дори преператлари ва бўёқлар сифатида кенг ишлатилади. Пирамидон ва анальгин оғриқни қолдирувчи, орисул эса тинчлантирувчи таъсирга эга:



Пиразолон қатори бўёғи – сариб тартразин – АҚШ озиқ-овбат саноатида ишлатилади:

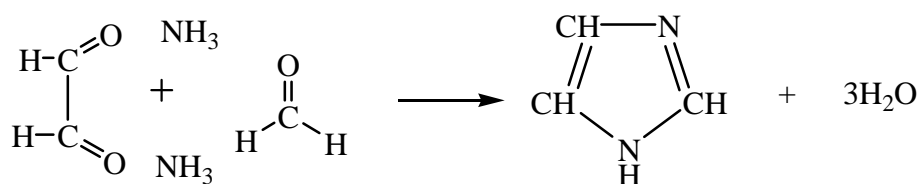


Пиразолон бўёқлари рангли фотографияда айниқса кенг қўлланилади. Пиразол ҳосилалари аналитик кимёда катонларни ажратишда, инсектицидлар сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

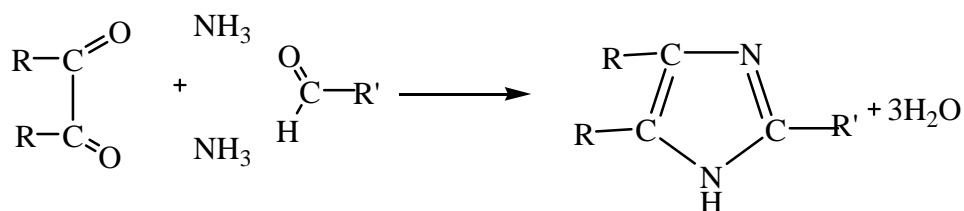
Имидазол ва унинг ҳосилалари

Имидазол 90⁰С да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди, кутбсиз органик эритувчиларда ёмон эрийди.

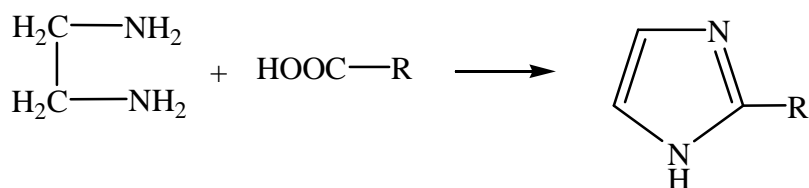
Имидазол глиоксаль, формальдегид ва аммиакдан синтез қилинади:



Имидазол гомологлари 1,2-диоксобирикмалар, альдегидлар ва аммиакдан олинади:

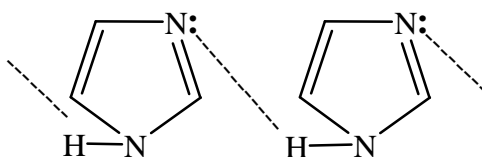


Pt/Al₂O₃ катализаторлигида, 400⁰С да диаминлар тегишли спирт, альдегид ёки тўйинган карбон кислоталар билан реакцияга киришганда имидазол ҳалқаси ҳосил бўлади:

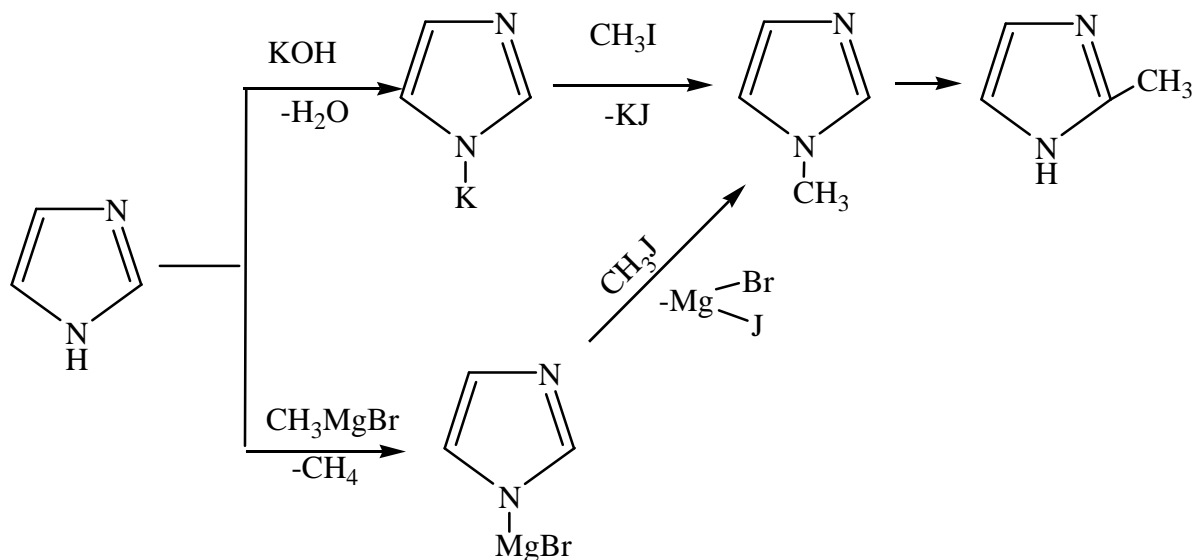


Саноатда имидазолнинг айрим ҳосилалари шу реакция асосида олинади.

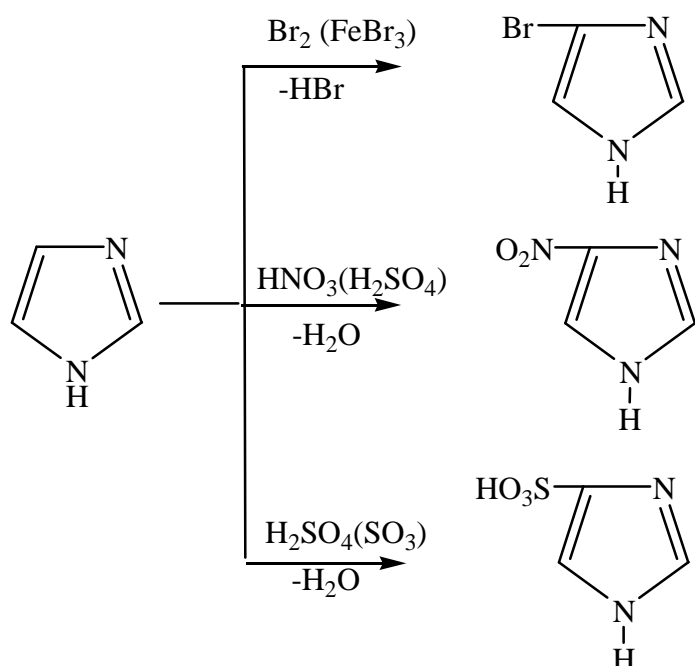
Пиррол 130⁰С да, пиразол 187⁰С да, N-метилимидазол 198⁰С да қайнагани ҳолда имидазол улардан анча юқори ҳароратда (236⁰Сда) қайнайди. Унинг тажриба йўли билан топилган молекуляр массаси бир молекуласи учун ҳисобланган молекуляр массасидан тахминан 20 марта катта. Бу далиллар имидазол молекулалари орасида водород боғлар мавжудлигидан далолат беради. Ҳақиқатдан ҳам 3-ҳолатдаги азот атомининг эркин электрон жуфти ва 1-ҳолатдаги азот атомининг “кислотали” водород атомининг борлиги имидазол молекулрининг ассоциланиши учун қулай шароит яратади:



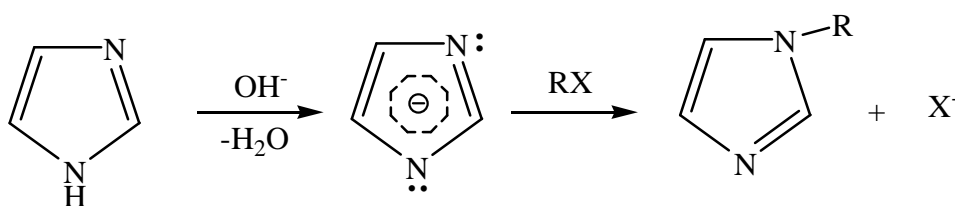
Имидазол аммиакка нисбатан кучсиз, лекин пиридинга нисбатан кучли асосдир. У кучли кислоталар билан реакцияга киришиб, гидролизланмайдиган қаттиқ тузларни ҳосил қилади. Шу билан бир қаторда имидазол кислотали хоссаларни ҳам намоён қилади. Унинг N – Н гуруҳи водороди металлларга осон лмашинади. Имидазолнинг металл хосилалари эса галоидли алкиллар билан реакцияга киришиб, N–алкилимидазол ҳосил қилади. N–алкилимидазол қиздирилганда 2-алкилимидазолга қайта гуруҳланади:



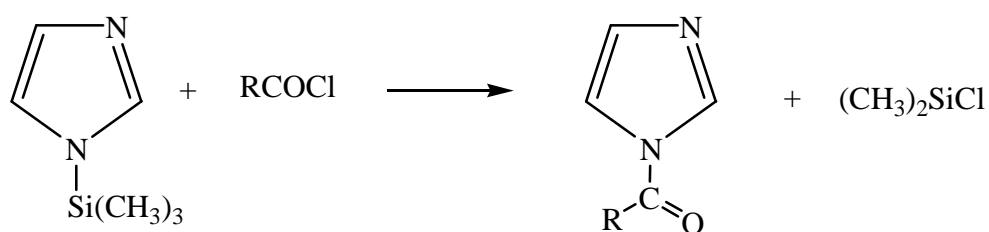
Имидазол ароматик бирикмалар сингари электрофил алмашиниш реакцияларига киришади. Уни бромлаганда 4(5)-бромимидазол, нитроловчи аралашма таъсирида нитроланганда 4(5)-нитроимидазол, тутовчи сульфат кислота билан сульфологанда эса 4(5)-имидазолсульфо кислота ҳосил бўлади:



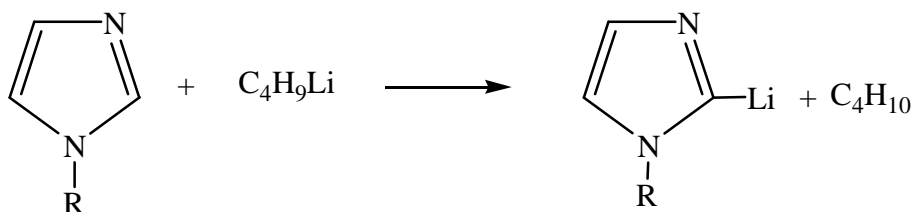
Имидазолни ишқор иштирокида алкиллаш реакциялари имидазол анионининг ҳосил бўлиши билан боради. Ишқорий муҳитда азот атомларининг нуклеофлиги ошади:



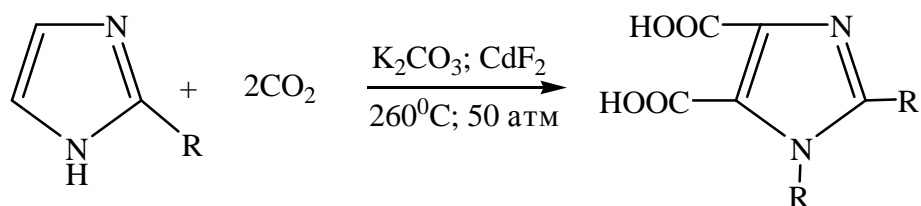
N–триметилсилилимидазоллар кислоталар хлорангидридлари билан реакцияга киришганда юқори унум билан N –ацилимидазоллар ҳосил бўлади:



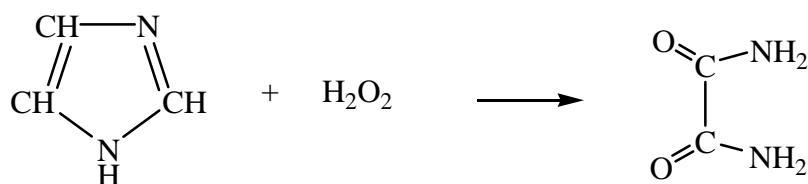
Имидазол литийорганик бирикмалар билан металлаш реакциясига киришади:



Имидазолнинг карбонизация реакцияси билан имидазолкарбон кислоталар олинади:

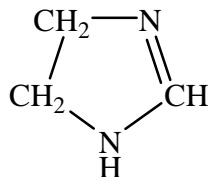


Имидазол оксидловчилар (HNO_3 , H_2CrO_4 , KMnO_4) таъсирга чидамли. Лекин у пероксидлар таъсирида парчланади:

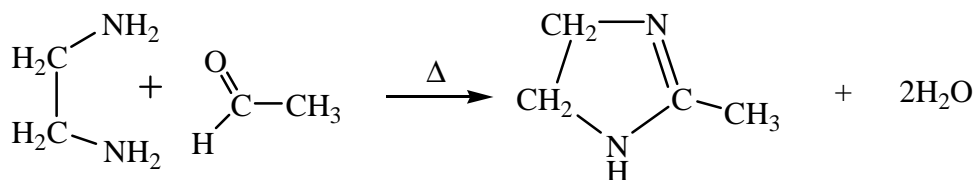


Имидазол натрий амальгамаси, рух ва хлорид кислота, ҳатто 300°C да HI таъсирида ҳам қайтарилмайди. Шу боис қисман ёки тўлиқ гидрогенланган имидазоллар айланма усуллар билан олинади.

Имидазолинлар (дигидроимидазоллар) дан фақат 2-имидазолинлар олинган:

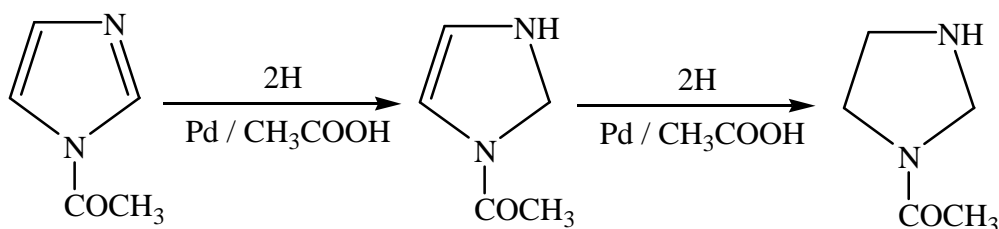


Улар ҳалқали амидинлар бўлиб, кучли асос хоссаларига эга. 2-имидазолинлар HCl иштирокида 1,2-диаминлар ва карбон кислоталардан олинади:

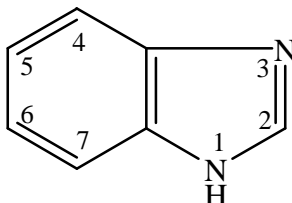


2-имидазолинни никелли катализатор иштирокида $350\text{-}400^\circ\text{C}$ да дегидрогенлаганда имидазол ҳосил бўлади. Ишқорий муҳитда имидазолинлар осон парчланади.

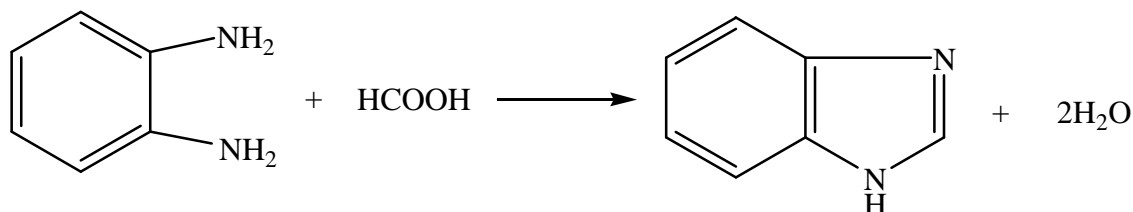
Тўлиқ гидрогенланган имидазоллар (имидазолидинлар) қуйидагича олинади:



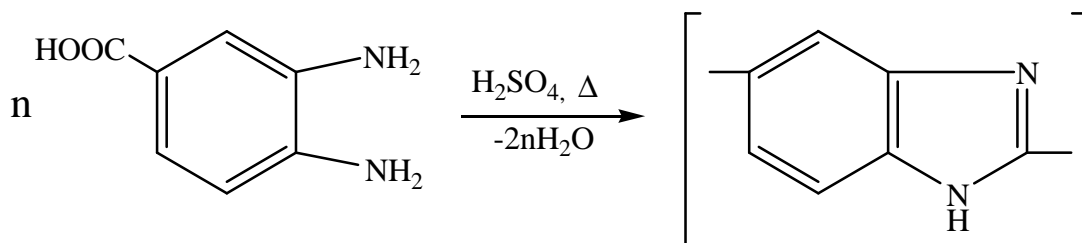
Имидазол қаторида бензимидазол алоҳида аҳамиятга эга:



Бенимидазол о-фенилендиамин ва чумоли кислотадан олинади:



1961 йилда Марвел 3,4-диаминобензой кислотани концентрланган сульфат кислотада қиздириб, юқори унум билан полибензимидазолинни синтез қилди:

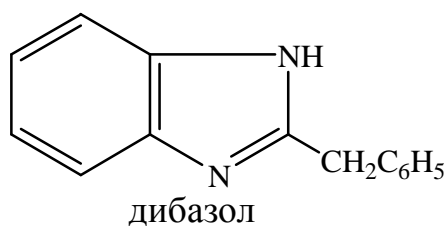


Бензимидазолда электрон зичлиги бензол ҳалқаси томон силжиган. Шу боис бензимидазол имидазолга нисбатан кучсиз асос ҳисобланади.

Нитролаш ва сулфолаш бензимидазолнинг 5(6) ҳолатда боради. Бензимидазолнинг ишқорий эритмасига йод таъсир эттирганда N-йодбензимидазол ҳосил бўлади.

Бензимидазолни оксидлаганда бензол ҳалқаси оксидланади, имидазол ҳалқаси эса ўзгармасдан қолади. Масалан, бензимидазолни калий перманганати билан оксидлаганда имидазол-4,5-дикарбон кислота ҳосил бўлади.

Имидазол ҳосилалари ката Амалий аҳамиятга эга. Унинг ҳосилаларидан дибазол, прикол, нирванол (дифенин) муҳим дорилар ҳисобланади:



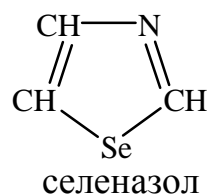
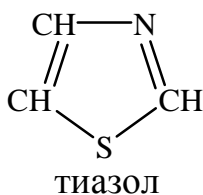
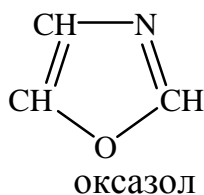
Дибазол қон босимини пасайтирувчи, прискол қон томирларни кенгайтирувчи, нирванол эса эпилепсияни даволовчи восита сифатида ишлатилади.

Кейинги йилларда имидазол қийин совунланадиган кислота эфирлари ва амидларининг гидролизланиш реакцияларида катализатор сифатида қўлланилмоқда.

Ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган ва муҳим биологик аҳамиятга эга бўлган гистидин ва гистамин аминокислоталари, баъзи алкалоидлар, пуринли бирикмалар ҳам имидазол ҳосилаларидир.

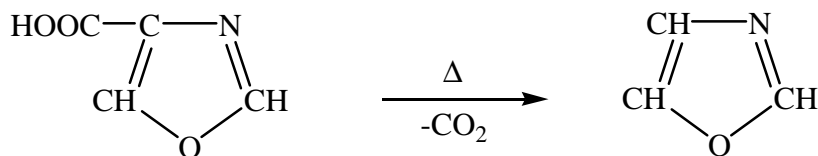
2. Ҳалқасида иккита ҳар хил гетероатоми бор беш аъзоли гетероцикллар

Бу гетероцикллардан оксазол, тиазол ва селеназол билан танишамиз:

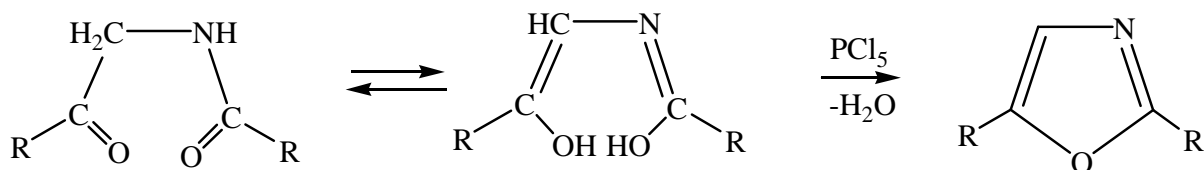


Оксазол ва унинг ҳосилалари

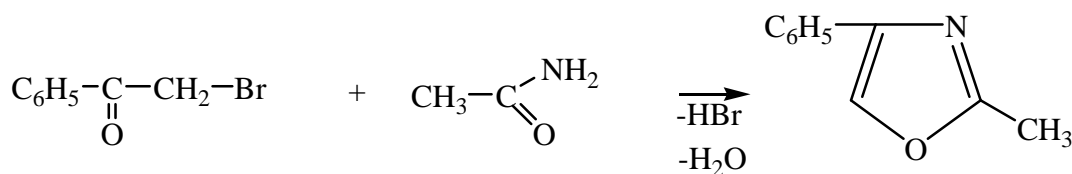
Оксазол $69-70^{\circ}\text{C}$ да қайнайди, пиридин ҳидли суюқлик. Оксазол оксазол-4-карбон кислотани декарбоксиллаш билан олинади:



α -ациламинокислоталар H_2SO_4 ёки PCl_5 иштирокида хона ҳароратида жуда тез циклланиб, оксазолларни ҳосил қилади (Робинсон-Габриэл синтези):



Оксазол ҳосилалари кислота амидларининг α -галоидкетонлар билан конденсатланиши натижасида ҳосил қилинади:

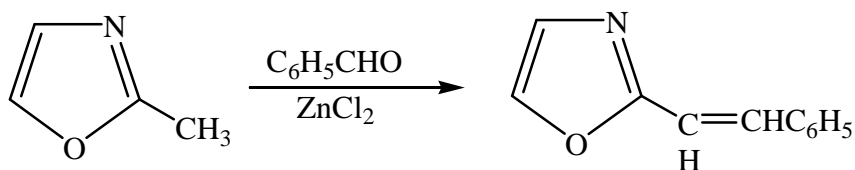


Оксазолда $\text{C}=\text{C}$ боғининг иккита π -электрони; $\text{N}=\text{C}$ боғининг иккита π -электрони ва кислород атомининг умулашмаган p -электронлар жуфтидан тузилган ҳалқали 6π -электронли тизим борлигидан у ароматик хоссаларга эга.

Оксазоллар жуда кучсиз асослардир. Улар ишқорий муҳитда барқарор.

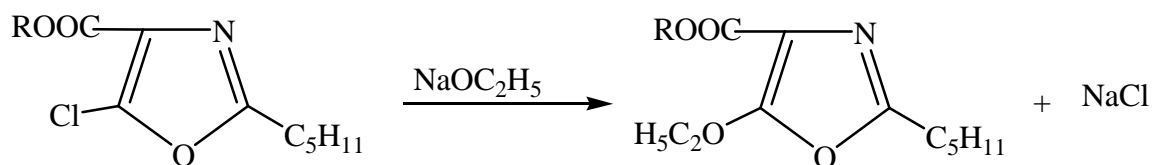
Электрофил алмашиниш реакциялари оксазол учун характерли эмас. 2,5-дифенилоксазолни нитролаганда электрофил алмашиниш бензол ҳалқасининг пара-ҳолатида боради.

Оксазолнинг 2-ҳолатидаги ўринбосарлар нуклеофил реагентлар билан борадиган реакцияларга фаол киришади. Метил гуруҳи протонни ажратиб, оксазол анионини ҳосил қилади. Анион эса электрофил реагентлар билан одатдаги схема бўйича реакцияга киришади:

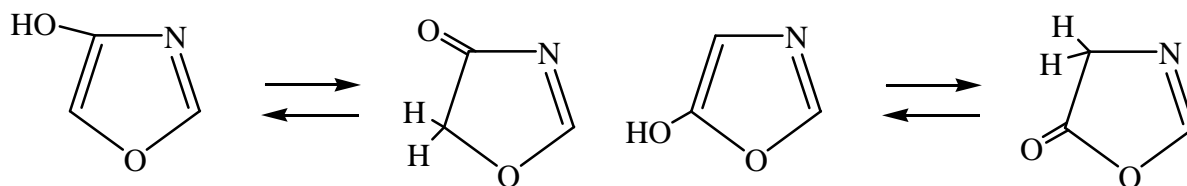


Оксазол ҳалқасининг 2-ҳолатидаги галогенлар NHR , OR , SH , OH сингари нуклеофилларга осон алмашинади.

Оксазолнинг 4- ва 5-ҳолатларидаги ўринбосарлар унчалик фаол эмас. Бу ҳолатлардаги метил гуруҳи карбонил бирикмалар билан конденсацияга киришмайди. 5-ҳолатдаги галоген 4-ҳолатда электроноакцептор ўринбосар бўлгандагина алмашиниш қобилиятига эга:



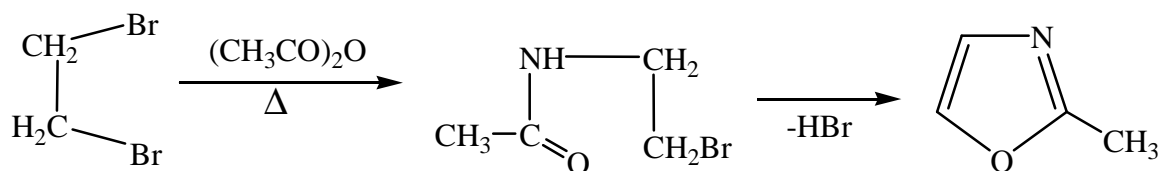
Оксазолнинг 4- ва 5-гидроксиҳосилалари таутомер шаклларда мавжуд бўлади:



5-аминооксазоллар асосан амин шаклида мавжуд бўлади. 4-аминооксазоллар беқарор бирикмалар бўлиб, кам ўрганилган.

Қисман қайтарилган оксазоллар (оксазолинлар) дан 2-оксазолинлар тадқиқ қилинган. Бевосита гидрогенланганда оксазол ҳалқаси парчаланеди.

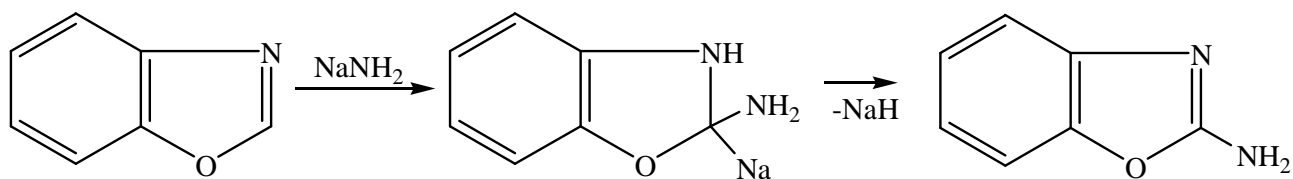
Шу боис 2-оксазолинлар айланма йўллار билан олинади:



2-оксазолинлар оксазолларга нисбатан кучли асослар бўлиб, кислоталар таъсирида уларнинг ҳалқаси очилади.

Оксазолнинг муҳим ҳосилаларидан бири-бензоксазолдир. Бензоксазоллар кимёвий хоссалари жиҳатидан оксазоллардан унчалик фарқ қилмайди. Бензоксазоллар кучсиз асослар бўлиб, алкил йодидлар билан тўртламчи тузларни ҳосил қилади, кислоталар таъсирида осон гидролизланади, ишқорлар таъсирига чидамли.

Электрофил алмашиниш бензоксазолнинг бензол ҳалқасида, нуклеофил алмашиниш эса оксазол ҳалқасининг 2-ҳолатида боради:

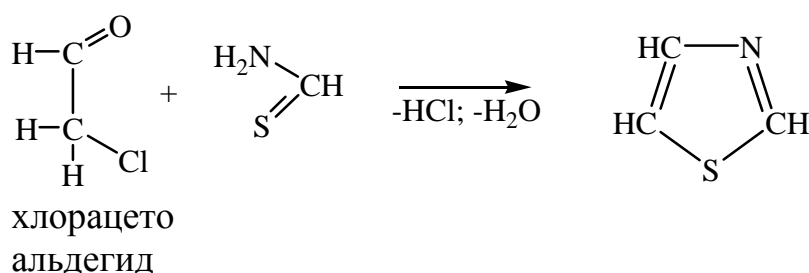


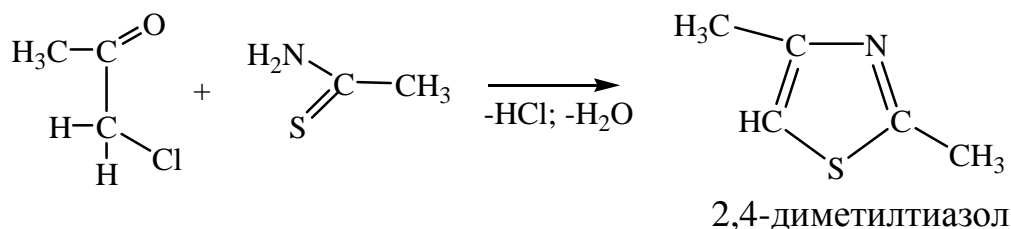
Оксазоллар ва уларнинг ҳосилалари ҳозиргача унчалик катта амалий аҳамиятга эга эмас. Улар α -аминокислоталар, полипептидлар ва биополимерлар (полилизин, полиорнитин, полиглутамин кислота) ни синтез қилишда, турли дорилар сифатида, оксазоли бўёқлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Тиазол ва унинг ҳосилалари

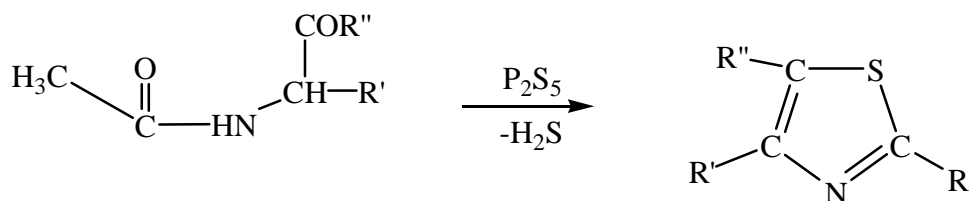
Тиазол 117°C да қайнайдиган пиридин ҳидли суюқлик. Тиазол ядроси В1 витамини, пенициллин, карбоксилаза ферменти сингари муҳим табиий биологик фаол моддалар таркибига киради.

Тиазол ва унинг гомологарини синтез қилиш учун хлоркетон ёки α -хлоральдегидларга тиоамидлар таъсир эттирилади(Ганч, 1888 й.).

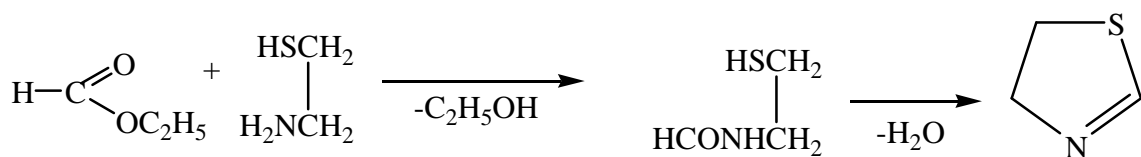




Алмашинган тиазоллар α -ациламинокарбонил бирикмалар ва P_2S_5 дан олинади:

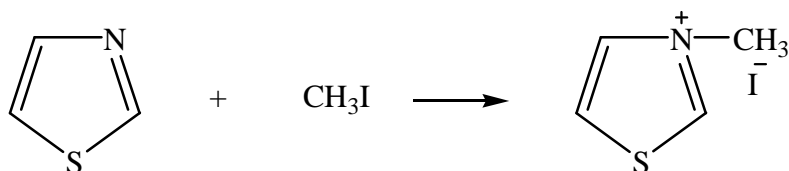


2-тиазолинларни олиш учун β -меркаптоалкиламинлар мураккаб эфирлар билан реакцияга киритилади. Бунда дастлаб ҳосил бўладиган тегишли β -ациламиноалкилмеркаптанлар P_2O_5 таъсирида ёки қиздирилганда дегидратланиб, 2-тиазолинларни ҳосил қилади:

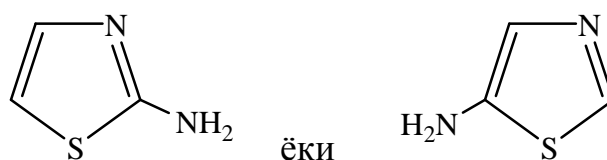


Бу реакция осон ва юқори унум билан боради.

Тиазол- ароматик хоссаларни яққол намоён қиладиган гетероциклик бирикмадир. Кимёвий хоссалари жидатдан тиазол пиридинга ўхшайди. Тиазол кучсиз асос бўлсада, у кислоталар билан барқарор тузларни ҳосил қилади. Тиазоллар фаол алкилловчи моддалар билан реакцияга киришганда тиазолий тузлари ҳосил бўлади:

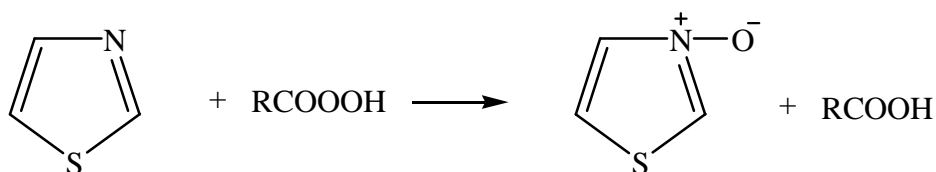


Тиазолнинг ўзини бевосита нитролаш, сульфолаш ва галогенлаш реакциялари қийин боради. Тиазолни $250-400^\circ\text{C}$ да бромлаганда жуда кам унум билан 2-бромтиазол ҳосил бўлади. Фенилтиазолларни нитролаганда электрофил алмашиниш бензол ҳалқасининг пара-ҳолатида боради. Лекин ҳалқасининг 2- ёки 5- ҳалотида кучли электронодонор ўринбосар (масалан, NH_2) тутган тиазол ҳосиласи осон нитроланади:



Ҳалқада электронодонор ўринбосарлар бўлганда бошқа электрофил алмашилиш реакциялари (сульфолаш ва галогенлаш) 4- ва 5- ҳолатларда боради.

Тиазол электрофил алмашилиш реакцияларига қийин киришиши жидатидан пиридинни эслатади. Тиазол ва пиридиннинг ўхшашлиги бу гетероциклларнинг нуклеофил реагентлар билан реакцияга киришишида ҳам яққол намоён бўлади. 4-метилтиазолни натрий амиди билан 1500С да 15 соат қиздирганда 2-амино-4-метилтиазол ҳосил бўлади. Перкислоталар билан реакцияга киришиб, N-оксид ҳосил қилиши билан ҳам тиазол пиридинга ўхшайди:



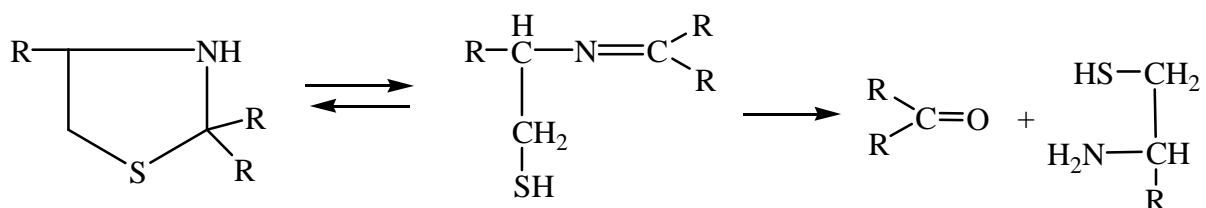
2- ва 5- аминотиазоллар ароматик аминлар хоссаларини намоён қилади.

Тиазолни қайтариш маҳсулотлари тиазолин ва тиазолдинлар яхши ўрганилган:

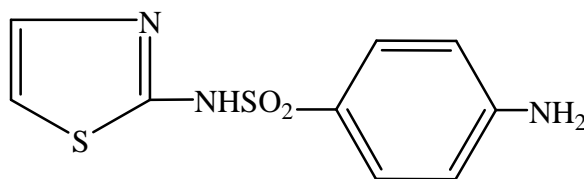


Қисман гидрогенланган тиазоллар (тиазолинлар)ни бевосита гидрогенлаш билан олиб бўлмайди. Улар бошқа усуллар билан синтез қилинади. Тиазолинлар ациклик аминларни эслатади, ароматик табиатга эга эмас. 2-тиазолинларнинг кўш боғига хлорангидридлар, кетенлар ва уларнинг ҳосилалари осон бирикади.

Тиазолидин иккиламчи амин хоссаларига эга. У азот атоми билан боғланган водороди ҳисобидан алкиллаш ва ациллаш реакцияларига осон киришади. Тиазолидин ҳалқаси мустаҳкам эмас. Ҳатто сувли нейтрал муҳитда дастлабки маҳсулотларга парчаланади.



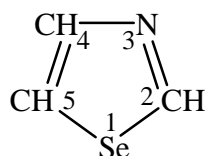
Тиазол ҳосилалари доривор моддалар тайёрлашда қўлланилади. Улардан бири кучли бактерицид таъсирга эга бўлган сульфамид препарат – сульфатиазол (корсульфазол) дир:



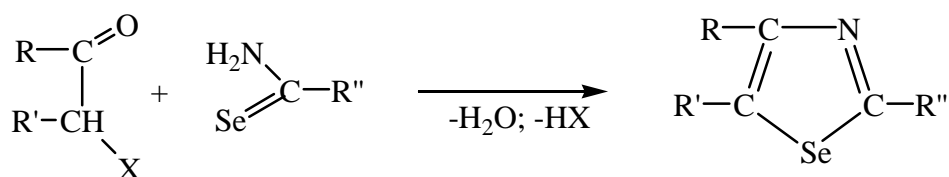
Тиазол ҳалқасини сақлаган бошқа сульфоамид препаратлар ҳам олинган ва улар тиббиётда ишлатилади.

Бензотиазоллардан рангли ва инфрақизил фотографияда қўлланиладиган бўёқлар олинади.

Селеназол. Селеназолнинг тузилиши қуйидагича:



Селеназоллар α-галогенкарбонил бирикмалар ва селенбензамидлардан олинади:



Алкил- ва арилалмашинган селеназоллар кучсиз асослар бўлиб, уларнинг тузлари сув билан гидролизланади. Селеназоллар хоссалари жиҳатидан тиазоллардан унчалик фарқ қилмайди. Селеназолларнинг электрофил алмашиниш реакциялари секин ва қаттиқ шароитда боради. 4-метил- ва 2,4-диметилселеназолларнинг 5-ҳолати нитроланади ва сульфоланади. Селеназолларнинг галогенли ҳосилалари эркин ҳолда олинган эмас. Селеназолларнинг тўртламчи тузлардан рангли фотографияда қўлланиладиган бўёқлар тайёрланади.

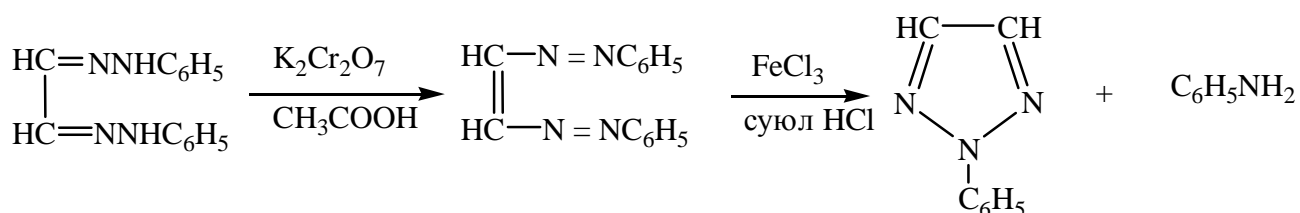
3. Уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар

Уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар триазоллар, оксадиазоллар, тиадиазоллар ва селендиазолларга бўлинади.

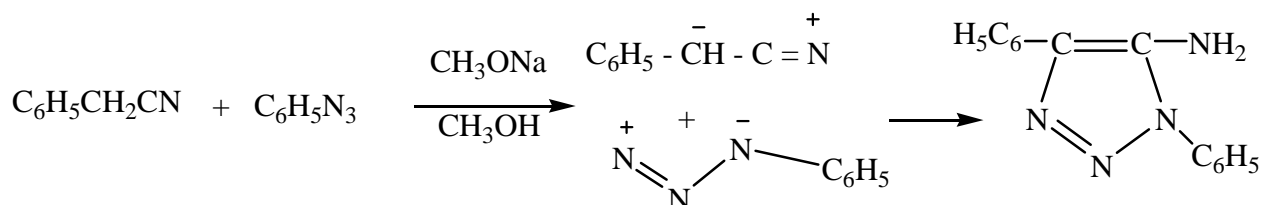
Триазоллар. Ҳалқасидаги учта азот атомининг жойлашишига араб 1,2,3-триазол (I) ва 1,2,4-триазол (II) фарқланади:



1,2,3-триазоллар озонларни сирка кислота ва калий бихромат билан оксидлаганда осон ҳосил бўлади:



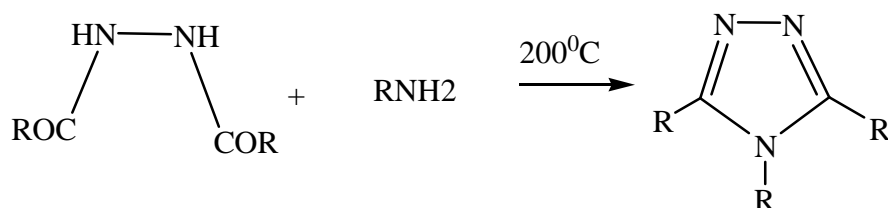
1,2,3-триазол ҳосилалари бензил цианидга фенилазидни таъсир эттирганда ҳам ҳосил бўлади:



1,2,3-триазоллар жуда кучсиз асослар бўлиб, барқарор хлоргидратлар ва бошқа тузларни ҳосил қилмайди, уларнинг углерод атомлари электрофил реагентларга нисбатан инерт. Шу билан бир қаторда 1,2,3-триазоллар кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Бу гетероцикллар азот атомлари ҳисобидан N-алкиллаш, N-ациллаш реакцияларига киришади, N-оксидларни ҳосил қилади.

1,2,3-триазол ҳалқаси беҳад барқарор бўлиб, уларнинг кўп ҳосилалари парчаланмасдан ҳайдалади.

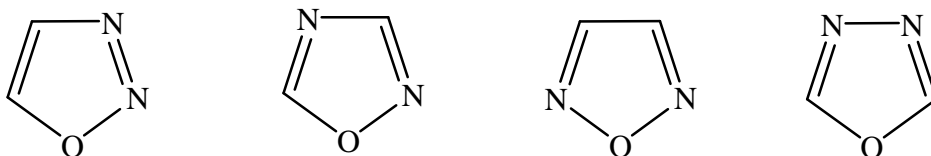
1,2,4-триазоллар диацилгидразинлар ва аммиак ёки аминлардан олинади:



1,2,4-триазол ароматик хоссаларни намоён қилади. Унинг ҳалқаси литий алюмогидрид, калий перманганат, пероксидлар сингари кучли реагентлар таъсирига инерт. Электрофил алмашилиш ҳалқанинг улгерод атомларида жуда қийин боради. Сульфолаш, Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш ва ациллаш реакциялари ҳозиргача маълум эмас. 1,2,4-триазолни нитролаш фақат ҳалқада электронодонор ўринбосар бўлгандагина боради. 1,2,4-триазолнинг нуклеофил алмашилиш реакциялари ҳам секин боради.

Аминотриазоллар тиббиётда, саноатда ва фотографияда қўлланилади. Амизол (3-амино-1,2,4-триазол) самарали гербицид, 1,2,4-триазолнинг баъзи ҳосилалари эса коррозияга қарши восита сифатида ишлатилади.

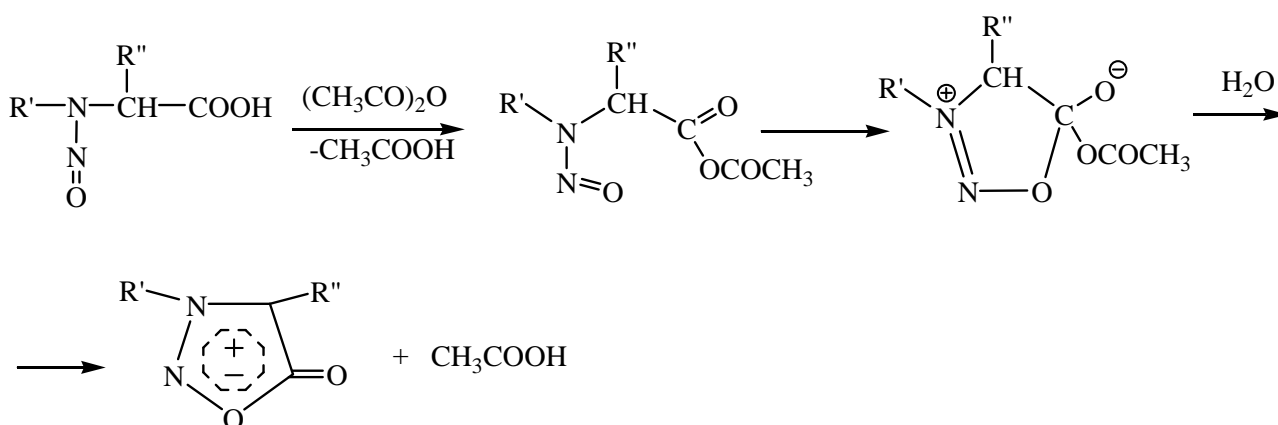
Оксадиазоллар. Кислород атом ива азот атомларининг ҳалқада жойлашишига қараб 1,2,3- , 1,2,4- , 1,2,5- ва 1,3,4- оксадиазоллар мавжуд бўлиши керак:



Бу оксадиазоллар ёки уларнинг ҳосилалари лабораторияларда синтез қилинган. Оксадиазоллар ҳалқаларини сақлаган табиий бирикмалар олинган эмас. Азол далқаларига кислород атомининг киритилиши уларнинг нуклеофиллигини камайтиради.

Сиднонлардан бошқа 1,2,3-оксадиазолларнинг ҳосилалари олинмаган.

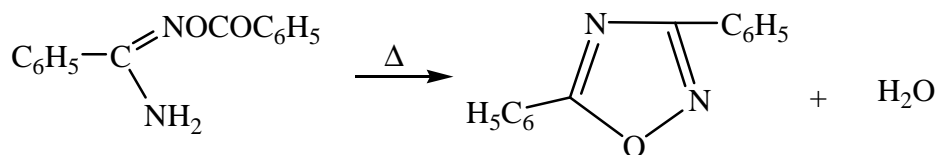
Сиднонлар-1,2,3-оксадиазолларнинг ҳосилаларидир. Улар N-алкилалмашиган α-аминокислоталарнинг N-нитрозоҳосилаларига юмшоқ дегидратловчи агентлар (масалан, сирга ангидриди) таъсирида олинади:



Сиднонларда RI алкил ёки арил, RII эса алкил, арил ёки водород бўлиши мумкин.

Оксидловчилар, кислоталар ва ишқорлар таъсирида сиднон ҳалқаси очилади.

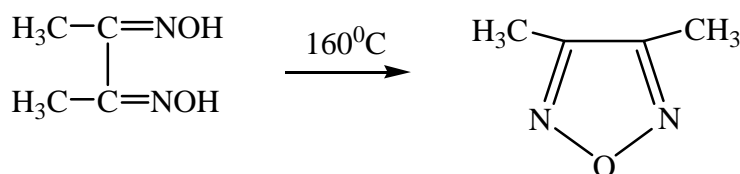
1,2,4-оксадиазолларни олиш учун амидоксимлар ёки уларнинг мураккаб эфирлари пиролиз қилинади:



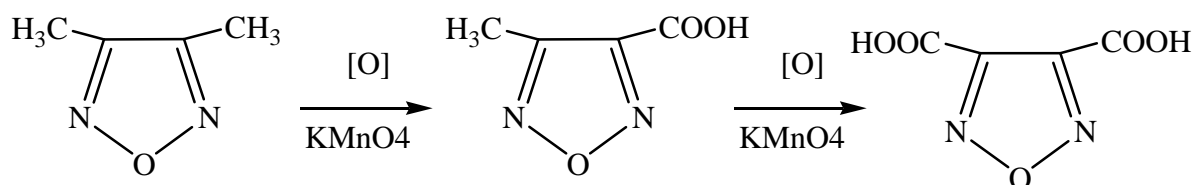
1,2,4-оксадиазолларда ароматик хоссалар кучсиз намоён бўлади. Углерод атомларида электрофил алмашиниш реакциялари деярли бормайди. Нуклеофил алмашиниш 1,2,4-оксадиазол ҳалқасининг 5-ҳолатида осон боради.

3-винил- ва 3-фенил-5-винил-1,2,4-оксадиазолларнинг полимерлари осон бўяладиган толалар ҳисобланади. 1,2,4-оксадиазолларнинг баъзи вакиллари химиотерапевтик хоссаларга эга.

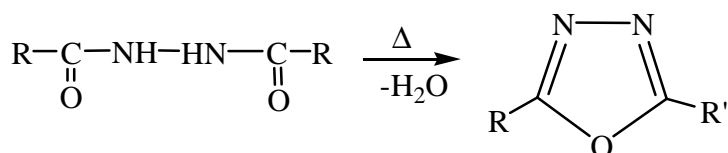
1,2,5-оксадиазоллар (фуразанлар)ни синтез қилиш учун глиоксимлар аммиак ёки ўювчи натрийнинг сувдаги эритмаси билан қиздирилади:



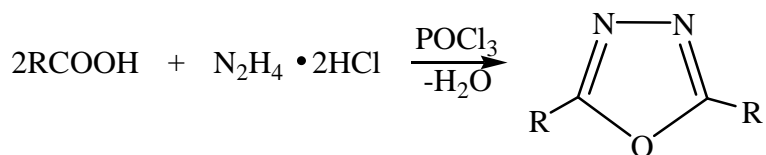
Алмашинган 1,2,5-оксадиазоллар – барқарор бирикмалардир. Дифенилфуразан қайноқ ишқор таъсирида ҳам ўзгармайди. Калий перманганат таъсирида унинг метил гуруҳлари оксидланиб, метилфуразанкарбон ва фуразандикарбон кислоталар ҳосил бўлади:



1,3,4-оксадиазолларни олиш учун диацилгидразин дегидратловчи моддалар (POCl_3 , SOCl_2 ёки H_2SO_4) билан қиздирилади:



2,5-диалкил-1,3,4-оксадиазоллар карбон кислоталар ва гидразин хлоргидратини қайнаб турган фосфор хлороксида муҳитида қиздириш билан олинади:



1,3,4-оксадиазолларнинг углерод атомларида электрофил алмашиниш реакциялари бормайди. Чунки кислотали муҳитда ҳалқа протонланади ва сўнгра очилади.

Нуклеофил реагентлар таъсирида 1,3,4-оксадиазолларнинг ҳалқаси т.лик парчаланаяди ёки қайта циклланиб бошқа гетероциклга айланади. 1,3,4-оксадиазоллар ҳалқасидаги кислород атомининг азот атомига ёки углерод атомига алмашиниши билан борадиган қайта гуруҳланиш амалга оширилган.

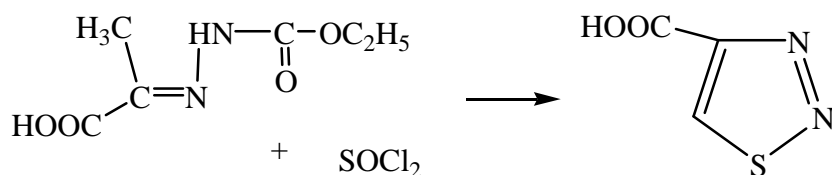
1,3,4-оксадиазолнинг кўп ҳосилалари термик жиҳатдан беҳад барқарор. Масалан, 2,5-диперфторалкил-1,3,4-оксадиазоллар 400°C да бир соат қиздирилганда ҳам ўзгармайди. Бу бирикмалар юқори ҳароратга барқарор фотопленкалар тайёрлашда, фторланган полимерлар учун эритувчилар ишлаб чиқаришда қўлланилади. 1,3,4-оксадиазолларнинг бошқа ҳосилалари дори препаратларини тайёрлашда ишлатилади.

Тиадиазоллар

Азот атомлари ва олтингугурт атомининг беш аъзоли ҳалқада жойлашишига кўра 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- ва 1,3,4-тиадиазолларга бўлинади:

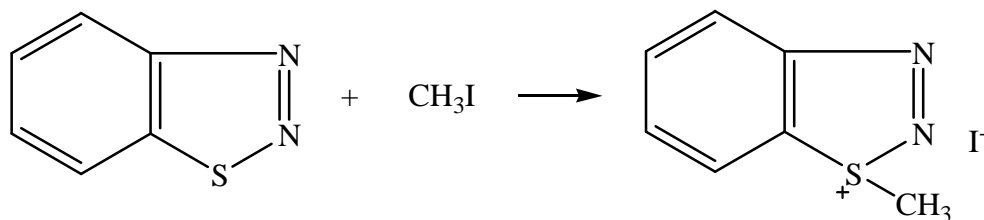


Бу гетероцикллар (ёки уларнинг ҳосилалари) лабораторияда синтез қилинган. Тиадиазол ҳалқаларини сақлаган табиий бирикмалар олинган эмас (1,2,3-тиадиазоллар гидразонлар ва тионил хлориддан олинади)

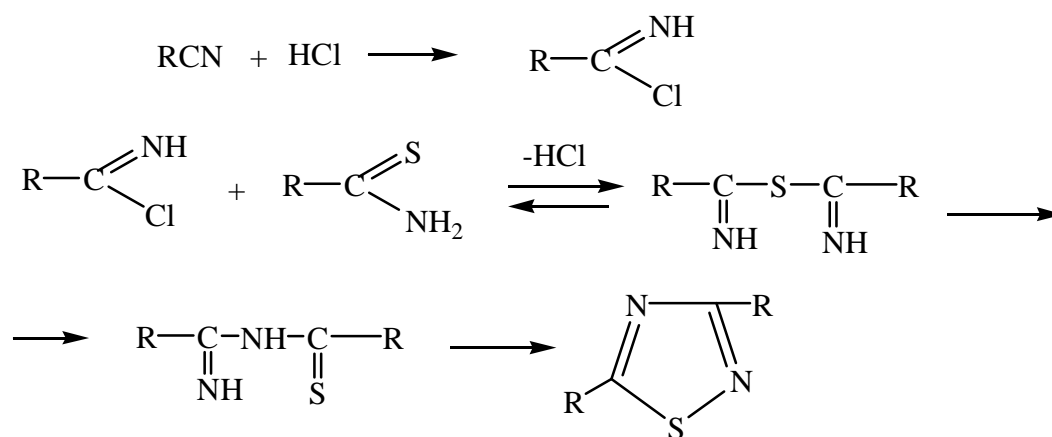


1,2,3-тиадиазолнинг ўзи кислоталар таъсирига нисбатан барқарор, асослар таъсирида эса парчланиб, азотни ажратади. Унинг мудим ҳосиласи-бензо-1,2,3-тиадиазолдир. Бензо-1,2,3-тиадиазол – ароматик бирикма. У электрофил алмашиниш реакцияларига киришади. Нитролаш, сульфолаш, галогенлаш бензол ҳалқасининг 4- ва 7-ҳолатларида боради.

Бензо-1,2,3-тиадиазолни алкиллаганда сульфоний тузлари ҳосил бўлади:



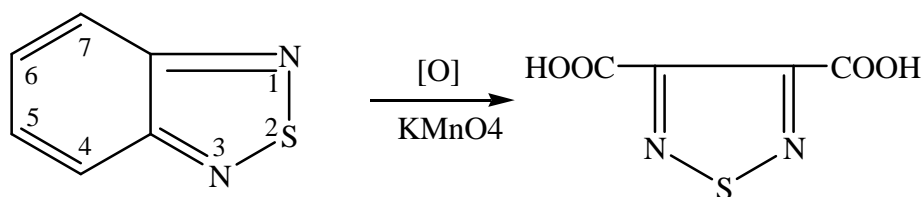
1,2,4-тиадиазоллар хлорид кислота иштирокида нитрил ва тиоамиддан олинади:



1,2,4-тиадиазол баъзи реакцияларида ароматик хоссаларни намоён қилади. Тиадиазол ҳалқаси термик барқарор, лекин кислота ва ишқорлар, кучли оксидловчи ва қайтарувчилар таъсирида парчаланadi.

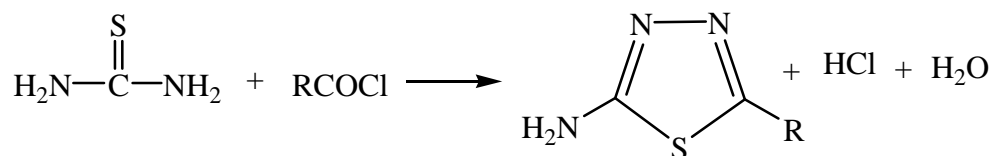
Амино-1,2,4-тиадиазол ва унинг 3-алкокси-, 3-алкилмеркапто- ва 3-диалкиламино ҳосилалари бўёқлар ва фармацевтик препаратлар ишлаб чиқаришда оралик маҳсулотлар сифатида қўлланилади.

1,2,5-тиадиазоллар бензо-1,2,3-тиадиазолларни оксидлаш билан олинади:



1,2,5-тиадиазол ароматик бирикмалар сингари оксидловчилар таъсирига барқарор, лекин ҳалқасидаги электронлар дефицити сабабли электрофил алмашилиш реакцияларига киришмайди. У термик барқарор (360°C да қиздирилганда ҳам парчаланмайди), кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли. Бензо-1,2,3-тиадиазолнинг электрофил алмашилиш реакциялари фақат бензол ҳалқасида (4- ва 7-ҳолатларида) боради.

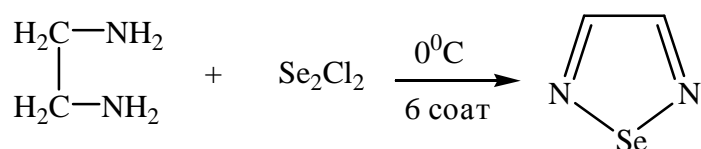
1,3,4-тиадиазолларни 1882 йилда Э. Фишер очган. Улар тиосемикарбазид ҳосилаларига хлорангидридлар таъсирида олинади:



1,3,4-тиадиазол учун электрофил алмашиниш реакциялари деярли маълум эмас. Унинг ҳалқаси нуклеофил реагентлар таъсирига сезгир. Кучли нуклеофиллар тиадиазол ҳалқасини парчалайди.

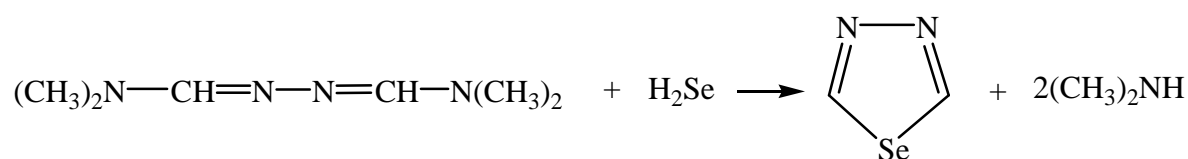
1,3,4-тиадиазолнинг баъзи ҳосилалари дори препаратлари тайёрлашда қўлланилади.

Селендиазоллар. Селендиазоллар кимёси тиадиазоллар кимёсидан кам фарк қилади. Алмашинмаган 1,2,5-селендиазол 1967 йилда этилендиамин ва Se_2Cl_2 дан олинади:



1,2,5-селендиазоллар тегишли тиадиазолларга нисбатан кучли асослар бўлиб, электрофил хоссаларини намаён қилади. Бензо 2,1,3- селендиазолни хлорлаганда фақат алмашиниш маҳсулотлари ҳосил бўлади.

1,3,4-селендиазоллар кам ўрганилган. Алмашинмаган 1,3,4- селендиазол 1970- йилда қуйидагича олинди:

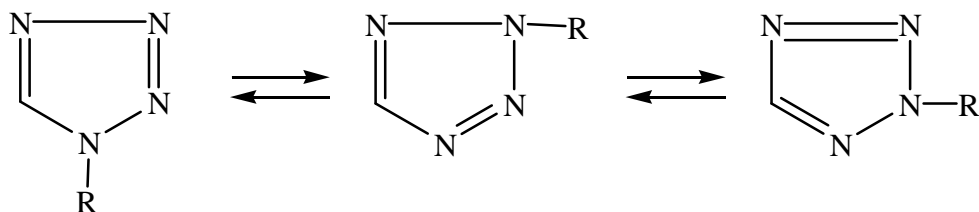


1,3,4-селендиазол муайян даражада ароматик хоссаларини намаён қилади.

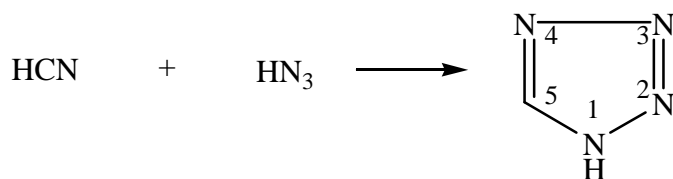
4. Тетразоллар

Тетразоллар ароматик бирикмалар бўлиб, уларнинг делокаллашиш энергияси (231,8 – 265 кж/моль) бошқа беш аъзоли гетероциклларнинг делеколлашиш энергиясидан ката. Тетразолнинг азот атомлари умумлашмаган электрон жуфтлари ҳисобидан турли реакцияларга киришади. Тетразол ҳалқаси қиздиришга кислота, ишқор, оксидловчи ва қайтарилувчи таъсирига анча чидамли.

Тетразол учун таутомер айланишлар хос, лекин фақат алмашинган тетразолларнинг таутомер шакллари ажратиб олиш мумкин:



Тетразолнинг ўзи водород цианид ва азид кислотадан (HN_3) дан олинади:



Тетразоллар ишқорий металллар билан тузлар ҳосил қиладиган кучсиз кислоталардир. Шу билан бир қаторда тетразоллар асосли хоссаларни намаён қилиб, баъзи кислоталар билан тузлар беради.

Тетразолнинг реакцияларини уч гуруҳга бўлиш мумкин. Углерод атом ва у билан боғланган функционал гуруҳлар реакциялари, азот атомлари реакциялари ва бутун молекула иштирок қилинадиган реакциялар.

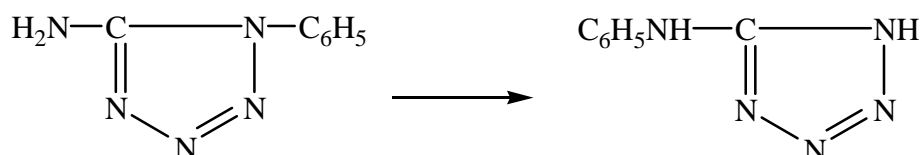
Углерод атомида борадиган электрофил алмашиниши реакцияларидан фақат биттаси (1- фенил тетразолни бромлаб 1- фенил-5- бромтетразол олинган) амалга оширилган.

1-фенилтетразолни нитролаганда 1-(*p*-нитрофенил) – тетразол ҳосил бўлади. Хлор эса 1-фенилтетразол билан реакцияга киришмапти.

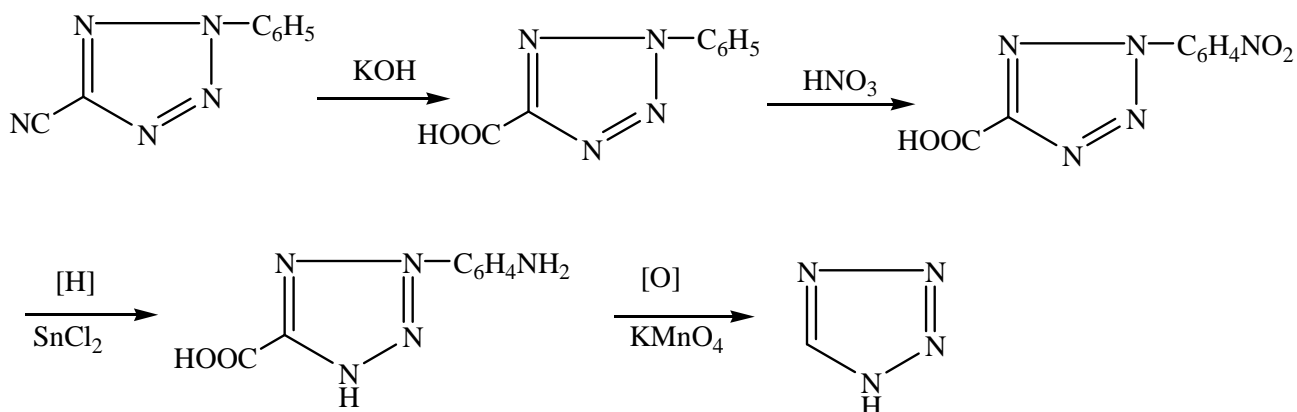
Тетразол углерод атоми билан боғланган функционал гуруҳлар нуклиofil алмашиниш реакцияларга киришади. Ишқор таъсирида 5- ҳолатдаги галаген атомини гидроксилга алмаштириши мумкин. Қз навбатида фосфор хлороксида таъсирида гидроксил гуруҳи хлорга алмашинади. 5- ҳолатдаги ўринбосарларнинг айрим хоссалари (амино гуруҳнинг диазотирлаш реакциясига киришиб, диазотетразолларни ҳосил қилиш, метил гуруҳининг фаоллиги) тетразол ҳалқасининг ароматиклигидан далолат беради.

Азот атомларининг реакцияларига алкиллаш ва ациллаш киради. Тетразолни алкиллаш 1- ва 2- ҳолатдаги азот атомларида боради. Тетразолнинг ўзи диазометан таъсирида осон алкилланади.

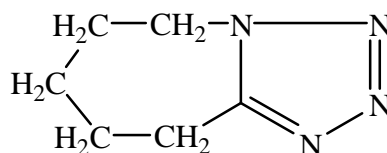
Баъзи қайта гуруҳланиш ва термик айланишларда тетразолнинг бутун молекуласи иштирок этади. Масалан, 1- ҳолатда фенил гуруҳи бор 5- аминотетразоллар қиздирилганда 5-фениламинотетразолларга изомерланади:



Турли ўринбосарлари бор тетразол ҳалқаси кислота, ишқор, оксидловчи ва қайтарилувчилар таъсирига чидамли. Бунга цианфенилтетразолнинг қуйидаги реакциялари мисол бўла олади:



Тетразол ҳосилалари тиббиётда кенг қўлланилади. Улардан кордиазол (коразол)- пентаметилентетразол марказий асаб тузилиши ва юрак фаолиятининг самарали стимулятори ҳисобланади:



5- аминотетразол ва унинг ацилли ҳосилалари поливинилхлоринли бўёқларни қуёш нури, қиздириш ёки шамол таъсирида рангсизланишидан ҳимоя қилади. Тетразол ҳосилалари фотографияда, мисни коррозиядан ҳимоя қилишда, портловчи аралашмалар инациатори сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Таянч иборалар

Пиразол – ҳалқасининг 1- ва 2- ҳолатларида иккита азот атоми бор беш аъзоли гетероцикл (1,2-диазол).

Пиразоллар – пиразолнинг гомологлари ва ҳосилалари.

Имидазол – ҳалқасининг 1- ва 3- ҳолатларида иккита азот атоми бор беш аъзолигетероцикл (1,3 - диазол).

Имидазоллар - имидазолнинг гомологлари ва ҳосилалари.

Имидазолинлар – тўлиқ гидрогенланган имидазоллар.

Оксазол – ҳалқасида бир – бирига нисбатан β - ҳолатда жойлашган кислород ва азот атомлари бор беш аъзоли гетероцикл.

Оксазоллар – оксазолларнинг гомологлари ва ҳосилалари.

Тиазол – ҳалқасида бир-бирига нисбатан β -ҳолатда жойлашган азот ва олтингугурт атомлари бор беш аъзоли гетероцикл.

Тиазоллар – тиазолнинг гомологлари ва ҳосилалари.

Тиаазолидин – тиазолни тўлиқ қайтариш маҳсулоти бўлиб, иккиламчи амин хоссаларига эга.

Селеназол - ҳалқасида бир-бирига нисбатан β -ҳолатда жойлашган азот ва селен атомлари бор беш аъзоли гетероцикл.

1,2,3-триазол – ҳалқасининг 1-, 2- ва 3-ҳолатларида учта азот атоми бор беш аъзоли гетероцикл.

1,2,4-триазол – ҳалқасининг 1-, 2- ва 4-ҳолатларида учта азот атоми бор беш аъзоли гетероцикл.

1,2,3-триазоллар – 1,2,3-триазолнинг гомологлари ва ҳосилалари.

1,2,4-триазоллар – 1,2,3-триазолнинг гомологлари ва ҳосилалари.

1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- ва 1,3,4-оксадиазоллар – ҳалқасининг 1-ҳолатида битта кислород, 2-,3-, 2-,4-, 2-,5- ва 3,4-ҳолатларида эса иккита азот атоми бор уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар.

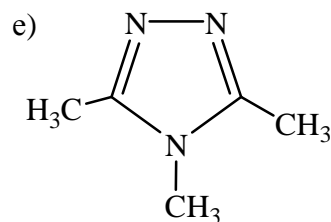
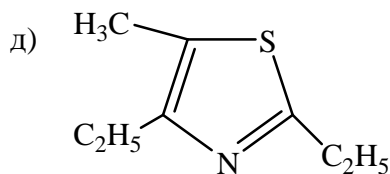
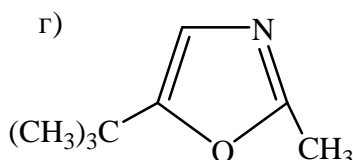
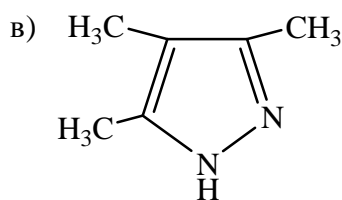
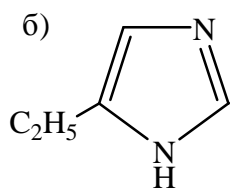
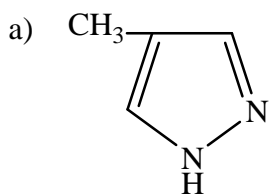
1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- ва 1,3,4-тиадиазоллар – ҳалқасининг 1-ҳолатида олтингугурт, 2-,3-, 2-,4-, 2-,5- ва 3,4-ҳолатларида эса иккита азот атоми бор уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар.

1,2,5- ва 1,3,4-селендиазоллар – ҳалқасининг 1-ҳолатида селен, 2-,5- ва 3,4-ҳолатларида эса иккита азот атоми бор уч гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар.

Тетразол – ҳалқасининг 1,2,3- ва 4-ҳолатларида тўртта азот атоми бор беш аъзоли гетероцикл.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларни номланг:



2. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

- а) 3-винил-1,2,4-оксадиазол; б) 2,5-диметил-1,3,4-оксадиазол;
в) 2-метил-5-амино-1,3,4-тиадиазол; г) 4-нитробензо-1,2,3-тиадиазол;
д) 1,2-диметил-1,2,4-триазол; е) 2,4,5-триметилселеназол;
ж) 4(5)-имидазолсульфо кислота; з) 3-метил-5-фенилпиразол;
и) 2-метил-4-фенилоксазол.

3. Пиразол ва унинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади?

4. Имидазол ва унинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади?

5. Пиразоллар учун хос бўлган реакцияларга мисоллар келтиринг.

6. Имидазоллар киришадиган реакцияларга мисоллар келтиринг.

7. Пиразол ва имидазол ҳосилалари қаерларда ишлатилади?

8. Оксазол, тиазол, селеназол ва уларнинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади?

9. Оксазол, тиазол, селеназол ва уларнинг ҳосилалари киришадиган реакцияларга мисоллар келтиринг.

10. 1,2,3- ва 1,2,4-триазоллар қандай усуллар билан олинади?

11. 1,2,3- ва 1,2,4-триазоллар учун қандай реакциялар хос?

12. Оксадиазоллар қандай усуллар билан олинади?

13. Оксадиазоллар киришадиган реакцияларга мисоллар келтиринг.

14. тиадиазолларнинг олинатишу усуллари ва характерли хоссаларини баён қилинг. Тегишли реакциялар схемаларини ёзинг.

15. Тетразолнинг олинатишу ва характерли хоссаларини баён қилинг. Тегишли реакциялар схемаларини ёзинг.

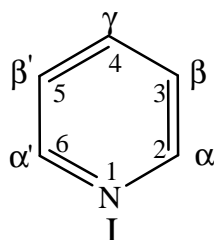
7- маъруза. Пиридин ва унинг ҳосилалари

Режа:

1. Пиридин ва унинг ҳосилалари тўғрисида умумий тушунчалар.
2. Олиниш усуллари.
3. Тузилиши .
4. Кимёвий хоссалари.
5. Пиридиннинг айрим гомологлари ва ҳосилалари.

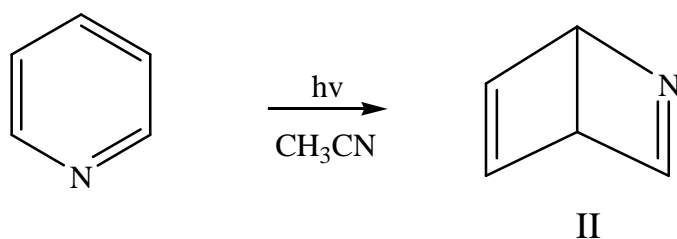
1. Пиридин ва унинг ҳосилалари

Пиридинни 1849 йилда Андерсон суюк мойдан ажратиб олган. Уни бензолнинг битта СН гуруҳи азот атоми билан алмашинган аналоги деб қараш мумкин. У ўзига хос ёқимсиз ҳидли суюқлик. 115 °С да қайнайди, сувда ва кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийди. Пиридин гомологлари тривал номлари кўп ишлатилади. Монометилпиридинлар – пиколлинлар, диметилпиридинлар – лутидинлар, триметилпиридинлар – каллодинлар деб аталади. Пиридиннинг тузилишини (I) ни 1869 йилда Дьюар ва Кернер тавсия этган:



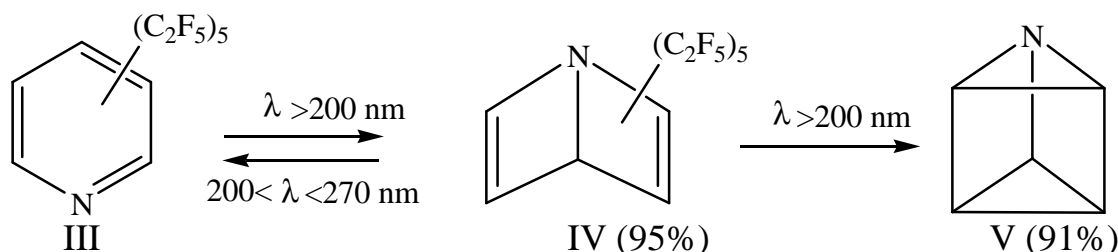
Пиридиннинг валент изомерияси чуқур ўрганилмаган.

Пиридин ацетонилрилга ультрабинафша нур таъсирида «Дьюар пиридины» (II) га айланади:



II 25°С га 5 дақиқа давомида яна пиридинга айланади.

Пентакис(пентаперфторэтилпиридин) гександа қуйидаги фотохимёвий айланишларга учрайди:



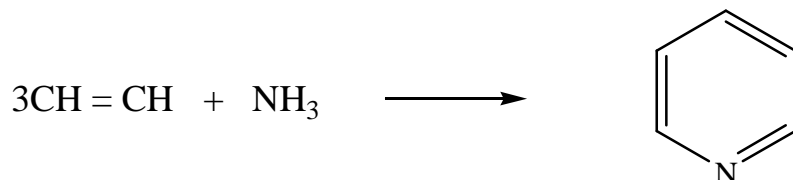
Юқори ҳарорат (170°С) да IV ва V изомерлар III га айланади.

2.Олиниш усуллари

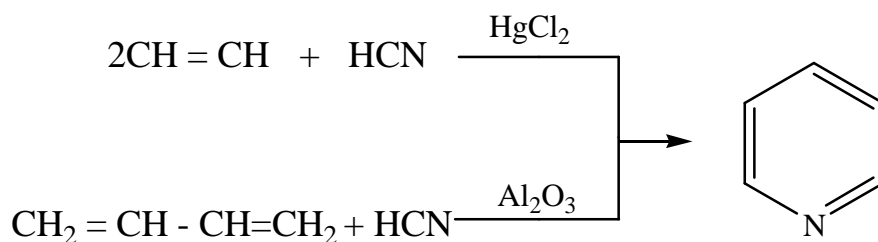
Саноатда пиридин ва унинг гомологлари тошкўмир смоласидан ажратиб олинади. Тошкўмир смоласида 0,1% га яқин пиридин бўлади.

Ҳозирги вақтда пиридин ва унинг гомологлари қуйидаги синтетик усуллари билан ҳам олинади.

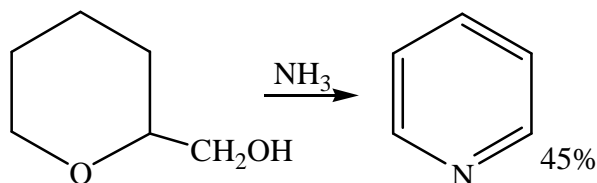
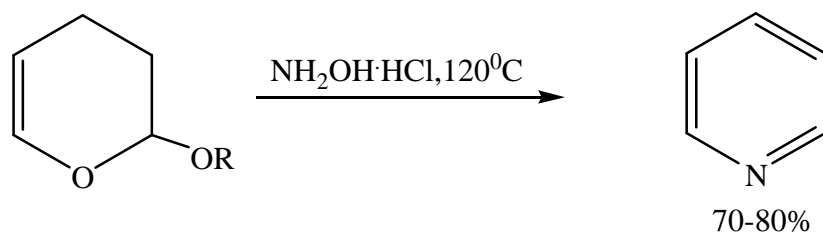
1.Ацетиленни аммиак билан каталитик конденсатлаш:



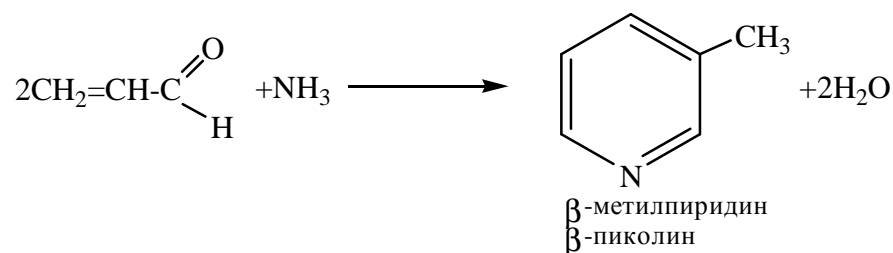
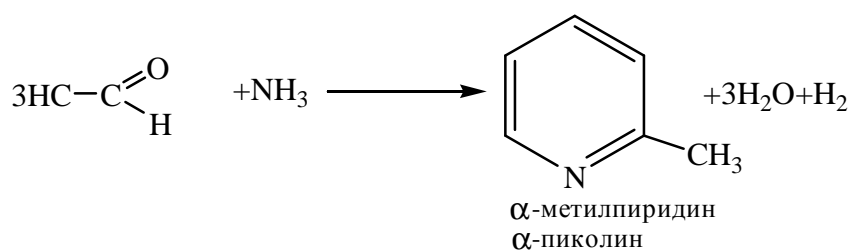
2.Ацетиленни цианид кислота билан конденсатлаш:



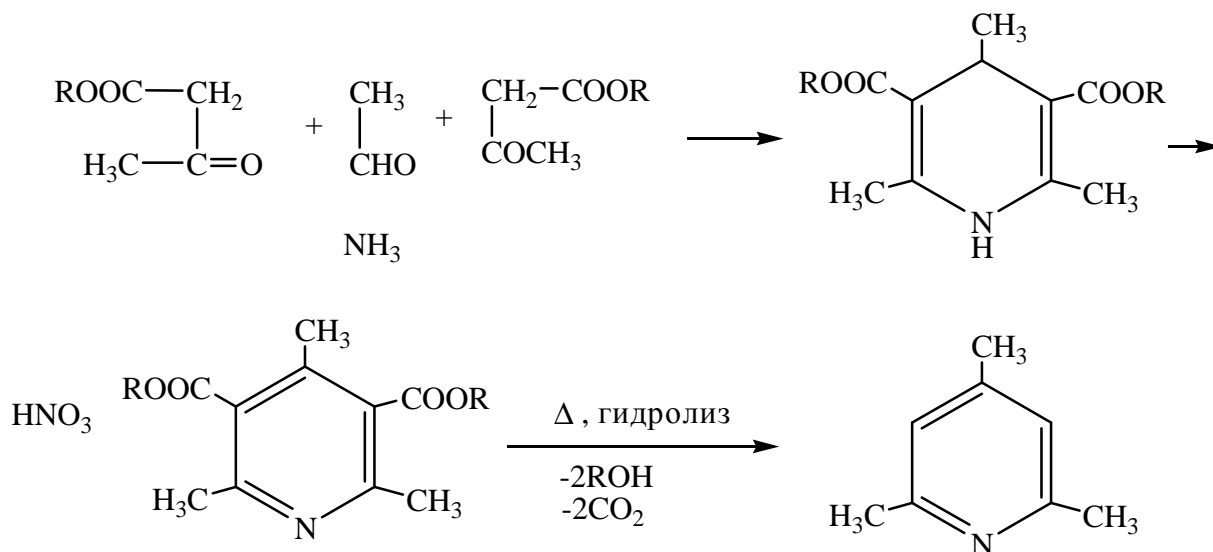
3.Пиридинни қуйидаги усуллар билан ҳам олиш мумкин:



4.Альдегидларни аммиак билан конденсатлаш орқали олинади:

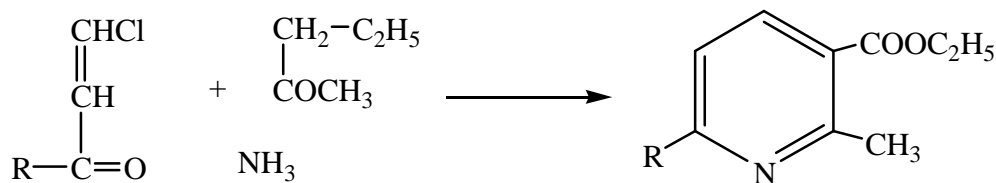


5. Пиридин гомологлари ацетосирка эфирга алдегидаммиаклар таъсирида ҳам олиш (Ганч синтези) мумкин:



Ганч синтезида охири махсулот сифатида дигидропиридинлар ҳосил бўлади. Сўнгра уларни пиридинларгача оксидлаш мумкин.

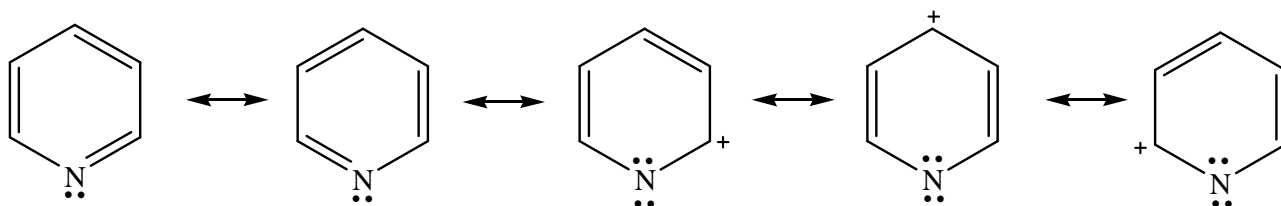
6. Аммиак иштирокида β - хлорвинилкетонлар ва ацетосирка эфирдан олиш (Н.К. Кочетков, А.Н. Несмеянов):



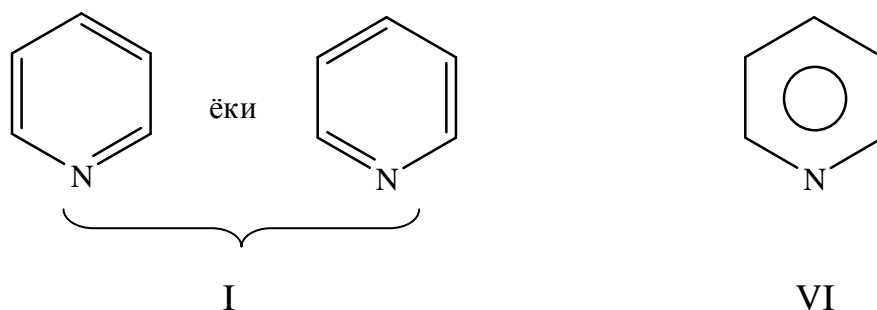
3. Тузилиши

Пиридин ҳам тиофен, пиррол ва фуран сингари ароматик секстетга эга, у хоссалари жиҳатидан бензолга ўхшайди. Ароматик секстет ҳосил бўлишида углерод атомлари, шунингдек, азот атоми ҳам биттадан электрон беради. Пиролдан фарқли ўлароқ, пиридиндаги азот атомининг эркин электрон жуфти ядро π - электронларининг ароматик сексетини (4п + 2, п=1) ҳосил қилишда иштирок этмайди. Шунга кўра пиридин азотдаги эркин электрон жуфти ҳисобига кучсиз (лекин пиролга нисбатан кучли) асос хоссаларини номоён қилади. Пиридиннинг дипол моменти 2,11 Д га,резонанс энергияси эса 23кКал/моль га тенг. Азот углеродга нисбатан электроманфий элемент бўлгани учун ядронинг электрон зичлигини ўзига тортади, шу боис пиролдан фарқли ўлароқ, пиридинда диполнинг манфий қутуби азот атоми ҳисобланади.

Пиридин ядроси калий бихромат ва нират кислота сингари кучли оксидловчилар таъсирига чидамли, термик барқарор бўлиб, ароматик хоссаларни яққол номоён қилади. Пиридиннинг қуйидаги структураларнинг резонанс гибриди деб караш мумкин:



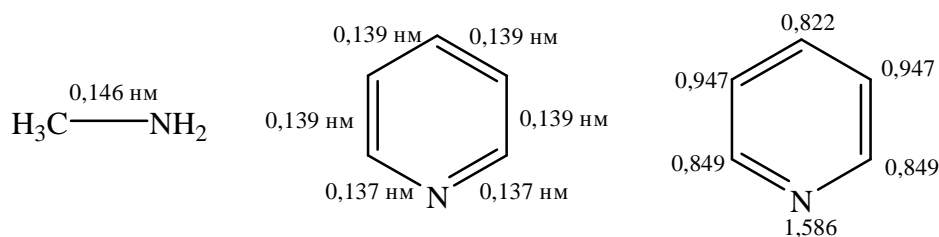
У қуйидаги I ёки VI структуралар билан тасвирланади:



VI структурадаги доирача π - электронларнинг ароматик секстети борлигини билдиради.

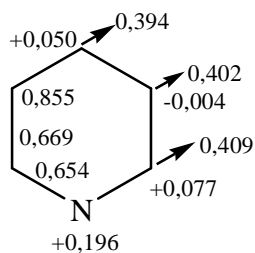
Пиридин молекуласида π - электронлар зичлигининг тақсимланиш ва ядролар орасидаги масофаларнинг катталигини аниқлаш унинг бензол билан структуравий ўхшашлигини кўрсатади.

Пиридин ҳалқаси деярли тўғри олтибурчак бўлиб, C-C боғларнинг узунлиги бензолдаги C-C боғларнинг узунлигига яқин, C-N боғнинг узунлиги эса аминлардагига нисбатан кичик:

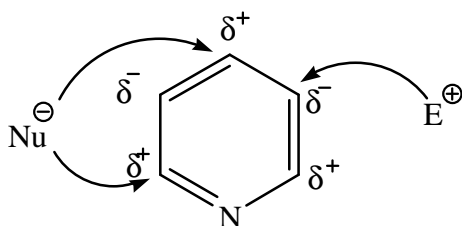


Электрон зичликларининг йиғиндиси молекуладаги π - электронларнинг умумий сонига тенг, яъни $0,822 + 0,947 + 0,947 + 0,849 + 0,849 + 1,586 = 6$

Пиридиннинг электрон индекслари унинг электрон тузилиши тўғрисида юқорида келтирилган фикрларни тасдиқлайди:

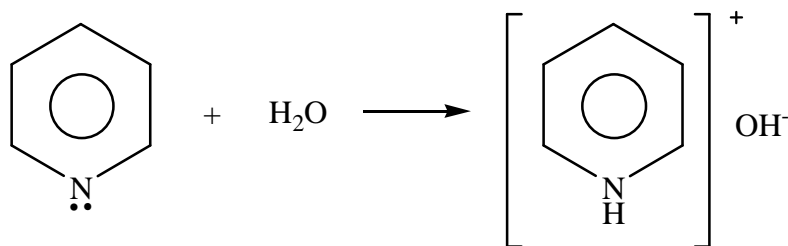


Азот углеродга нисбатан кучлироқ электроманфий элемент бўлган учун пиридин ҳалқасининг электрон зичлигини ўзига тортади. Ва натижада углерод атомларидаги электрон зичлиги бензол молекуласида тегишли электронлар зичлигидан, яъни 1 дан камаяди. Шунинг учун ҳам пиридиннинг электрофил ўрин олиш реакцияларига киришиш қобилияти бензолга нисбатан кучсиз. Пиридиндаги 3- ва 5- углерод атомларида (β - ҳолатда) π - электронларнинг зичлиги бирмунча катта бўлганидан электрофил ўрин олиш реакцияларида реагентларнинг ҳужуми биринчи навбатда шу атомларга қаратилади. 2-, 4-, ва 6- углерод атомларида (α - ва γ - ҳолатлар) эса электронлар зичлиги кичик шунинг учун ҳам улар нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришиш қобилиятига эга:

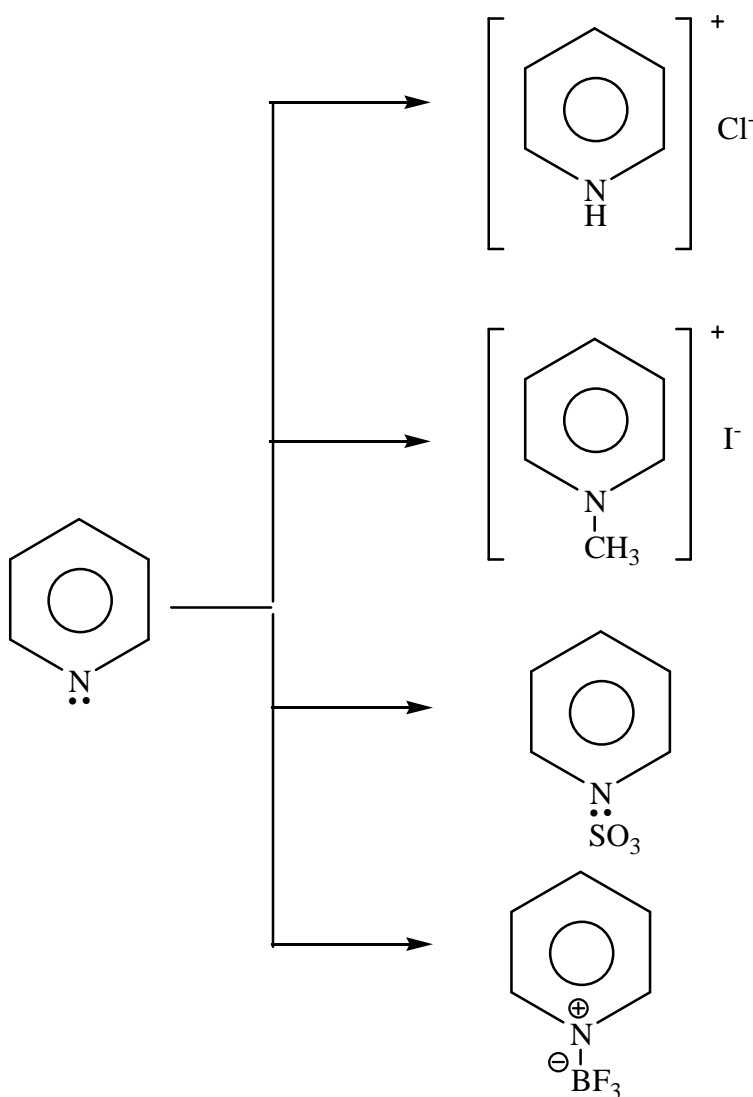


4. Кимёвий хоссалари

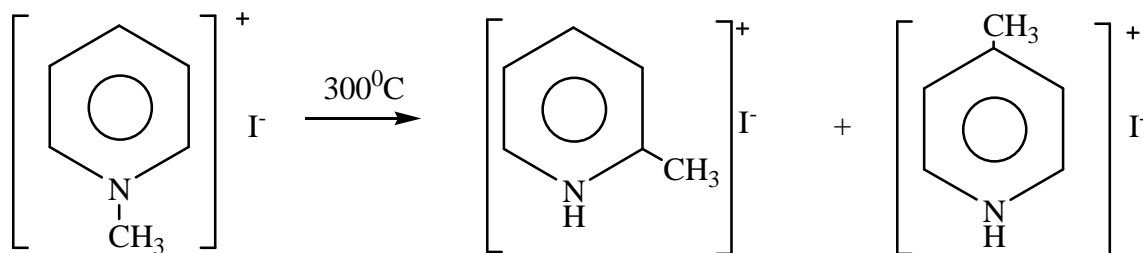
Пиридин сув билан аммоний гидроксидга ўхшаш бирикма ҳосил қилади. Шунинг учун пиридиннинг сувдаги эритмаси қизил лакмусни кўкартиради:



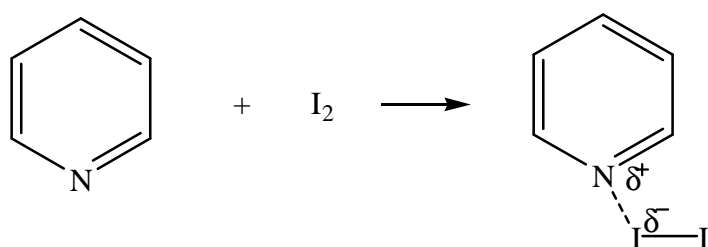
Пиридин азот атомининг умумлашмаган электрон жуфти ҳисобига кучли кислоталар билан реакцияга киришиб, осон кристалланадиган тузлар, галогеналкиллар билан галогеналкилатлар (алкил пиридиний тузлари), сульфат ангидридини бириктириб эса пиридинсульфотриоксид комплексини ҳосил қилади. А протонли кислоталар, масалан, бор ва алюминий тригалогенидлар билан ҳам комплекс бирикмалар ҳосил қилади:



N-метилпиридиний йодид ва унга ўхшаш бирикмалардаги N-CH₃ боғи мустаҳкам эмас. Шу боис улар кавшарланган найда қиздирилганда Ладенбург қайта гуруҳланиши амалга ошади:



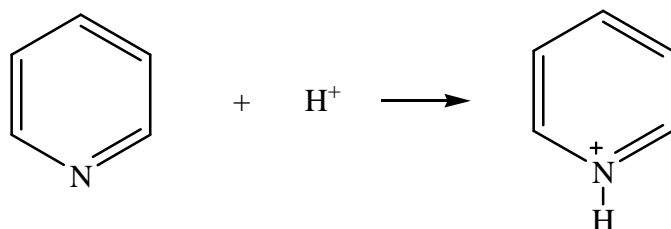
Инерт эритувчи (гексан ёки тетрахлорметан)да пиридинга иод таъсир эттирганда заряди кўчган комплекс ҳосил бўлади:



Бу беқарор бирикма пиридин ва эркин йодга осон парчланади. Пиридинга бромнинг CCl₄ даги эритмасини таъсир эттирганда ҳам шунга ўхшаш комплекс ҳосил бўлади.

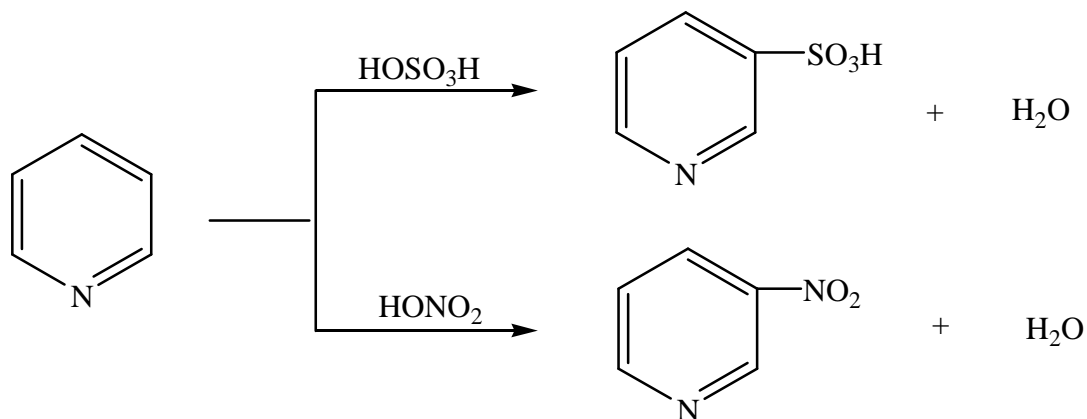
Электрофил ўрин олиш реакциялари. Пиридин электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан жуда қийин киришади. Бунинг асосий сабаби пиридин азотининг ядродаги умумий π-электронлари зичлигининг камайтирганидир. Бундан ташқари, электрофил ўрин олиш (сульфолаш, нитролаш) реакциялари кислотали муҳитда олиб борилади. Кислотали муҳитда пиридин туз ҳосил қилади ва ундаги азот атоми аммоний азотига ўхшаш мусбат зарядли бўлиб қолади, бошқача айтганда, бундай муҳитда пиридин катион ҳолида бўлади.

Азотдаги мусбат заряд ядронинг умумий электрон зичлигини янада камайтириб, электрофил заррачаларнинг хужумини қийинлаштиради.

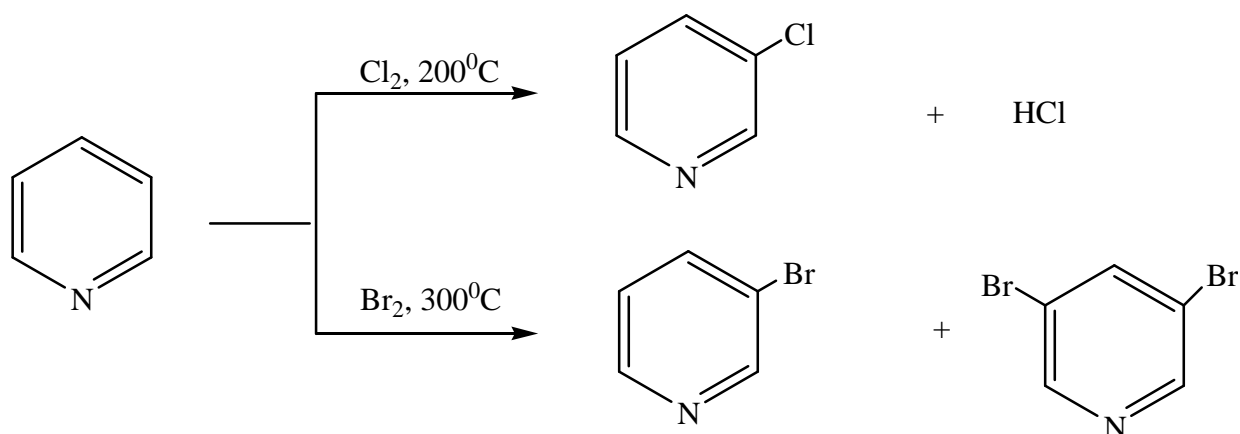


Пиридинни 220 – 230 °C да тутовчи сульфат кислота билан симоб сульфат иштирокида сульфолаб, 40 %ли унум билан пиридин-3- сульфокислота олиш мумкин.

Пиридин 300 - 350 °С симоб катализатор иштирокисиз сульфоланганда ҳам пиридин - 3- сульфо кислота ҳосил бўлади, лекин реакциянинг унуми кам бўлади. нитролаш учун эса 300 °С да темир катализаторлигида пиридиннинг 100% ли сульфат кислотадаги эритмасига калий нитратнинг нитрат кислотадаги эритмаси таъсир этирилади ва кам унум билан 3- нитропиридин ҳосил бўлади:

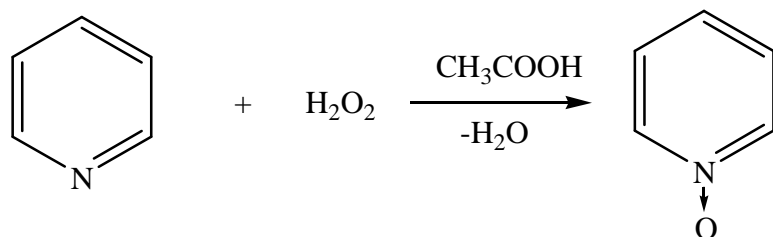


Пиридинни галогенлаш ҳам юқори ҳароратда олиб борилади:

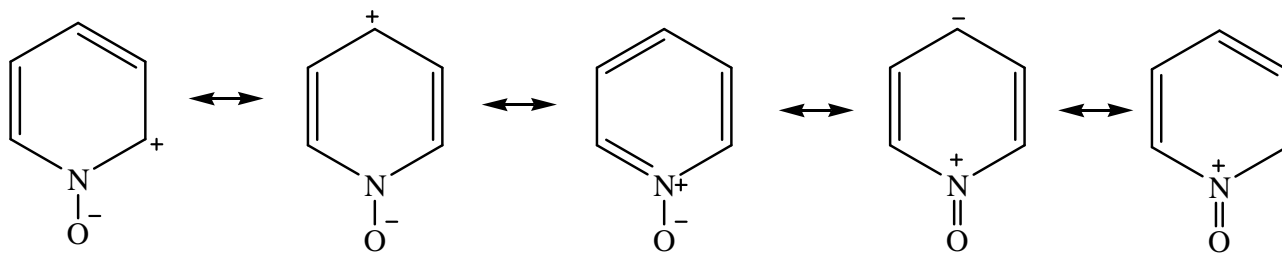


Пиридин Фиридель – Крафтс реакциясига мутлоқо киришмайди.

Пиридин $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}-\text{CHCl}_3$ билан 0 °С да ёки сирка кислота эритмасида водород пероксид билан 100 °С да оксидланганда пиридин- N-оксид ҳосил бўлади:



Пиридин –N – оксиднинг структурасини қуйидагича резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:

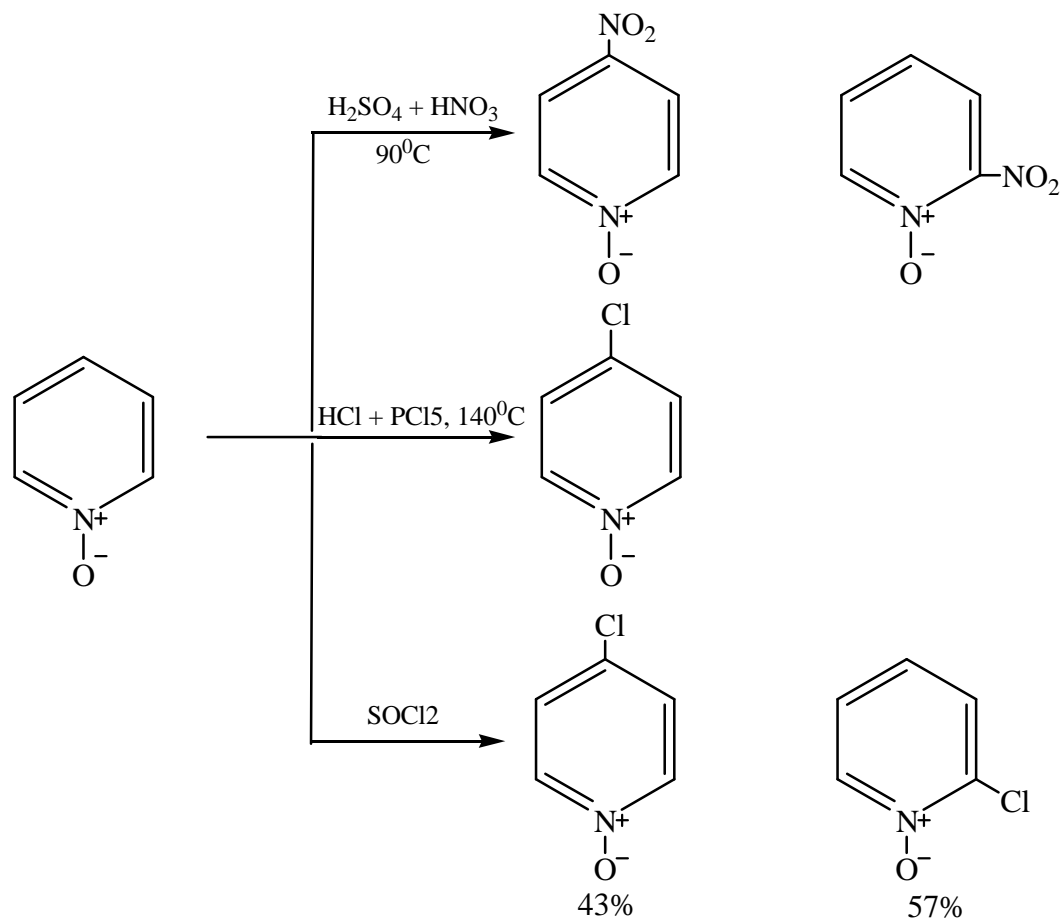


Пиридин –N – оксид молекуласида электрон зичлигининг тақсимланиши ва боғлар тартибларининг катталиклари келтирилган:



Пиридин –N – оксид пиридинга нисбатан электрофил ўрин олиш реакцияларига осон киришади. Алмашилиш 2- ва 4- ҳолатларда осон, 3- ҳолатда эса қийин боради.

Пиридин –N – оксид пиридинга нисбатан анча кучсиз асос бўлиб, электрофил реагентлар таъсирига сезгирдир:

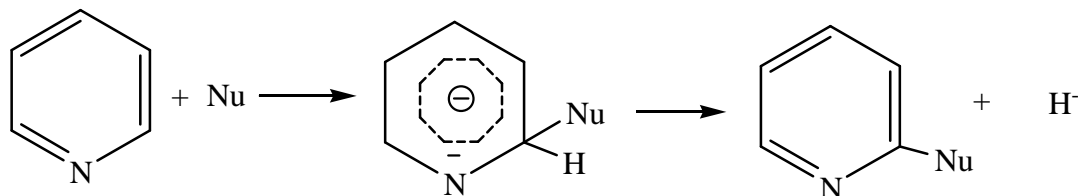


Нуклеофил ўрин олиш реакциялари. Ҳозирги кунда бу реакциялар учун икки хил механизм тавсия қилинган.

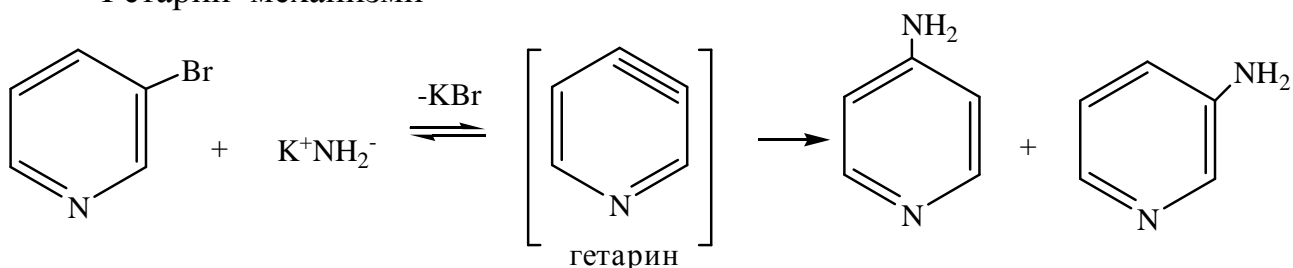
1. Бирикиш ажралиш механизми (S_N2)
2. ажралиш бирикиш механизми (гетарин механизми)

Бу механизмларнинг структуралари қуйидагича :

S_N2 механизми:

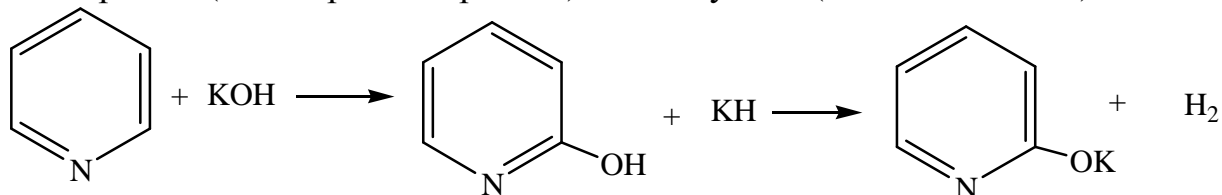


Гетарин механизми

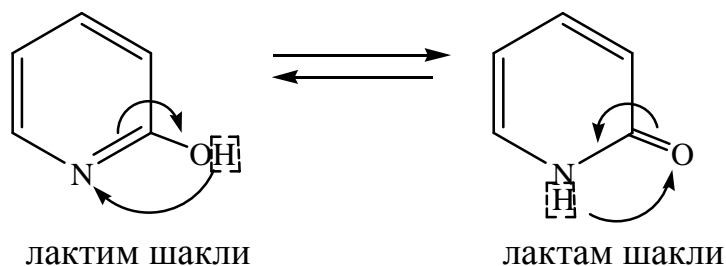


Гетарин механизми алмашинган пиридин бирикмалари учун характерлидир. Оралиқ фаол заррача гетарин дегидробензолнинг аналогига ҳисобланади. Энди пиридиннинг нуклеофил ўрин олиш реакциясига мисоллар келтираамиз.

Пиридин 300-400 °C да куруқ ўювчи калий билан қиздирилганда 2-гидроксипиридин (α - гидроксипиридин) ҳосил бўлади (А.Е. Чичибабин):

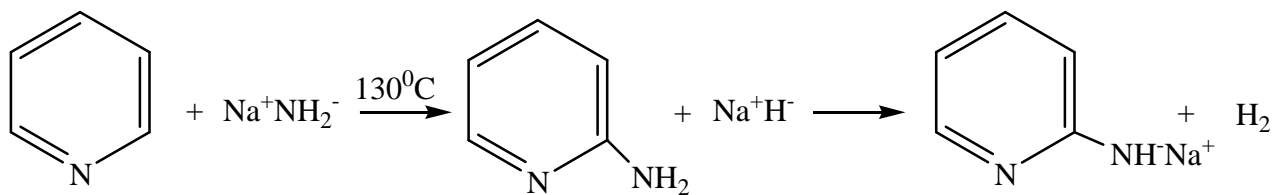


2- гидроксипиридиннинг таутомер шакли 2- пиридондир:

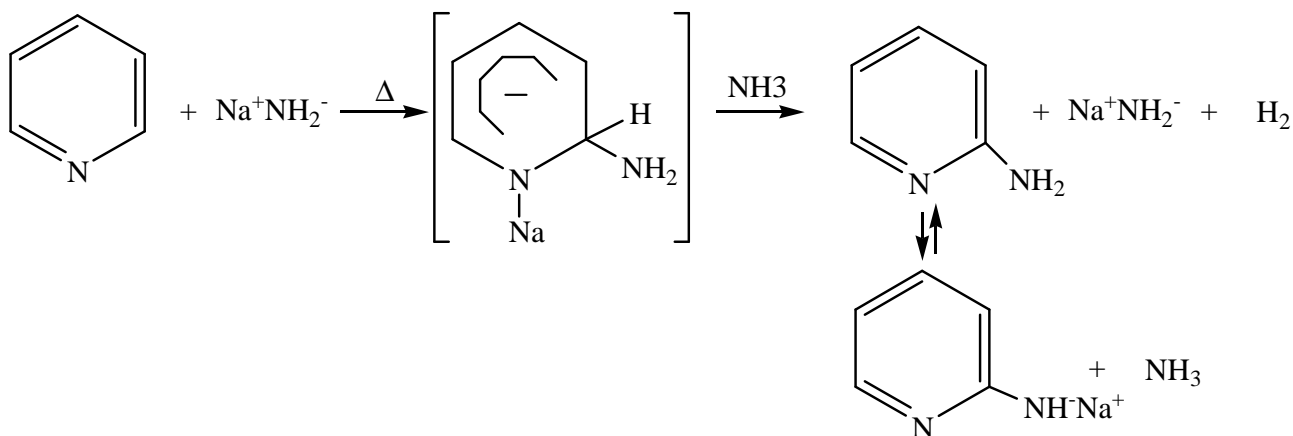


Бу механизм лактим – лактам таутомерияда муозанат ўнгга кучли силжигандир.

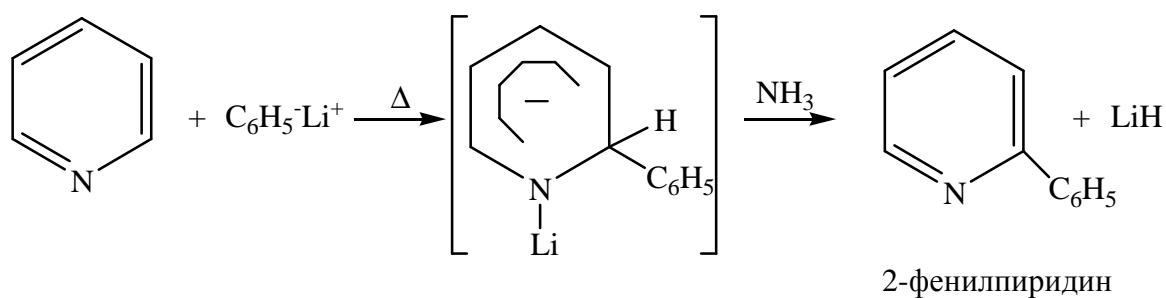
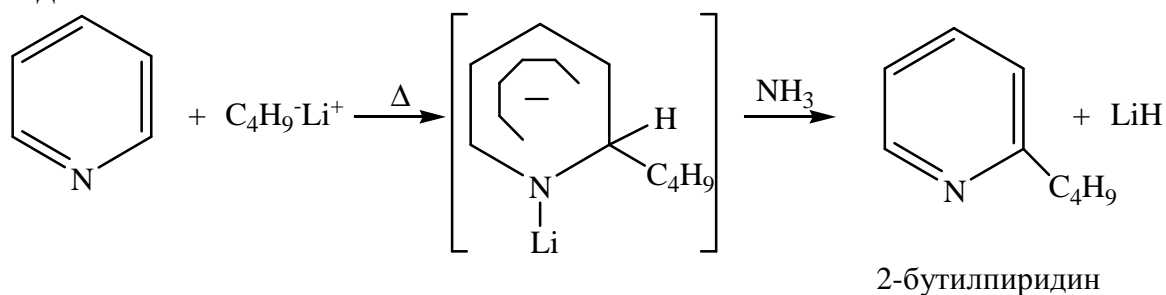
Пиридин инерт углеводородли эритувчи (ксилол, керосин) эритмасида натрий амид билан қиздирилганда 2-аминопиридин ҳосил бўлади (А.Е. Чичибабин реакцияси, 1914 й.):



Пиридин суюқ аммиак иштирокида натрий амид билан бевосита аминланади:

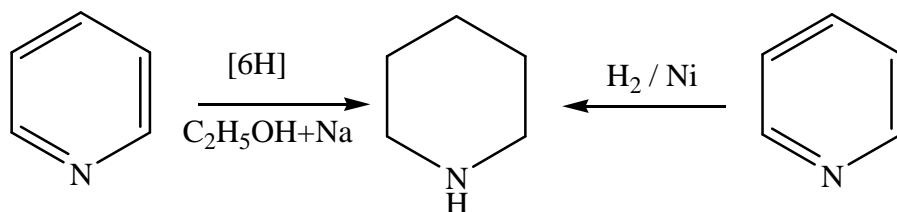


Пиридин ишқорий металлларнинг металл органик бирикмалари сингари кучли нуклеофил таъсирида алкиллаш ва ариллаш реакцияларига осон киришади:



Юқоридаги реакциялардан кўриниб турибдики, пиридин нуклеофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан осон киришади.

Пиридин бензолга нисбатан осон қайтариллади. У ажралиб чиқиш пайтидаги водород (пиридиннинг спиртдаги эритмасига натрий таъсир эттириб) билан қайтарилганда (бундай шароитда бензол қайтарилмайди)ёки каталитик гидрогенлаганда пиперидинга айланади:



Пиперидин сувда эрувчан, рангсиз суюқлик, $105,6^{\circ}C$ да қайнайди, иккиламчи амин хоссаларига эга. У пиридинга нисбатан анча кучли асос ҳисобланади. Пиперидин ҳалқаси совуқда калий перманганат (кислотали муҳитда), хромат ангидрид, нитрат кислота сингари оксидловчилар таъсирига чидамли, лекин қиздирилганда оксидланиш муҳитига қараб аста секин турли аминокислоталаргача оксидланади. У иккиламчи алифатик аминлардек нитрозамин, N – алкил ва N- ацилли ҳосилалар беради.

5. Пиридиннинг айрим гомологлари ва ҳосилалари

Пиридин бўёқлар ва инсектицидлар синтезида, спиртни денатурлашда ишлатилади. Пиридинсульфотриоксид юмшоқ сульфоловчи агент, $C_5H_5NBr_2 \cdot HBr$ бромловчи агент, $C_5H_5N \cdot HCl$ – эпоксидларни дегидратлаш учун реагент, $C_5H_5NBr_2 \cdot HBr$ бромловчи агент, $C_5H_5N \cdot Cr_2O_7$ оксидловчи. Пиридин ва унинг ҳосилалари пиридинли алкалоидлар, шунингдек, кўпгина дори воситаларининг асоси ҳисобланади. У яхши эритувчи бўлиб, ҳатто $AgBr$, Hg_2Cl_2 сингари кўп ноорганик тузларни ҳам эритади

Пиридинниг гомологлари ва ҳосилалари кенг қўлланилади.

Таянч иборалар

Пиридин – молекуласида битта азот атоми ва учта қўшбоғи бор олти аъзоли моногетероциклик бирикма.

Пиколинлар - метилпиридинлар

Лутидинлар – диметилпиридинлар

Коллодинлар - триметилпиридинлар

Дьюар пиридини – пиридиннинг беқарор валент изомери

Пиперидин – пиридин қайтарилганда ҳосил бўладиган гексагидропиридин

Савол ва машқлар

1. Пиридин қандай синтетик усуллар билан олинади?
2. Пиридиннинг электрон тузилишини тушунтиринг.
3. Пиридиннинг электрофил ўрин олиш реакциялари қандай шароитда боради?
4. Пиридиннинг нуклеофил ўрин олиш реакциялари қандай шароитда кечади?
5. Пиридин ва унинг ҳосилалари қайерларда ишлатилади?
6. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиши формулалар ёрдамида ёзинг:
а) 3,5 – динитропиридин; б) 3 – бром – 1 – метилпиперидин;
в) 2- метил – 5- винилпиридин; г) N,α,α¹ - триметилпиперидин
7. Буйидаги бирикмаларни осон нитроланиши тартибида жойлаштиринг: а) бензол; б) толуол; в) о- ксилол г) тиофен; д) пиридин е) м- динитробензол.
8. 6,3 г пиридинни каталитик гидрогенлаш учун 1700 мл (нормал шароитда) водород сарф бўлди. Бу реакциянинг унумини ҳисобланг.
9. исталган реагентлардан фойдаланиб, қуйидаги синтезларни амалга оширинг:
а) β- пиколин → витамин РР (никотинамид);
б) Υ - пиколин → изоникотин кислота гидразиди
10. α - пиколинга қуйидаги реагентларни таъсир эттирганда борадиган реакциялар тенгламаларини ёзинг:

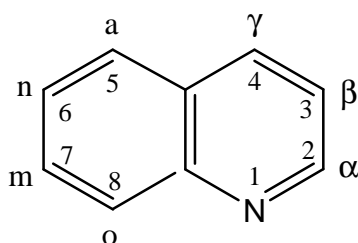
8- маъруза. Хиолин, изохиолин, акридин, пиран, тиапиран ва уларнинг ҳосилалари

Режа:

1. Хиолин ва унинг ҳосилалари.
2. Изохиолин ва унинг ҳосилалари.
3. Акридин ва унинг ҳосилалари.
4. Ҳалқасида битта кислород атоми бор олти аъзоли гетероцикллар.
5. Ҳалқасида битта олтингурут атоми бор олти аъзоли гетероцикллар.

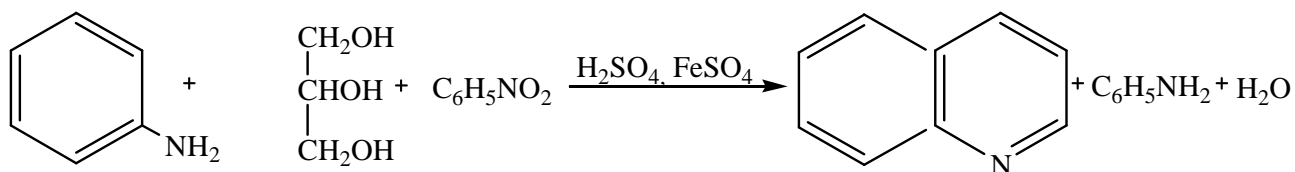
1. Хиолин ва унинг ҳосилалари.

Хиолин 238°C га қайнайдиган, ўзига хос ўткир ҳидли кучсиз учламчи асосдир:

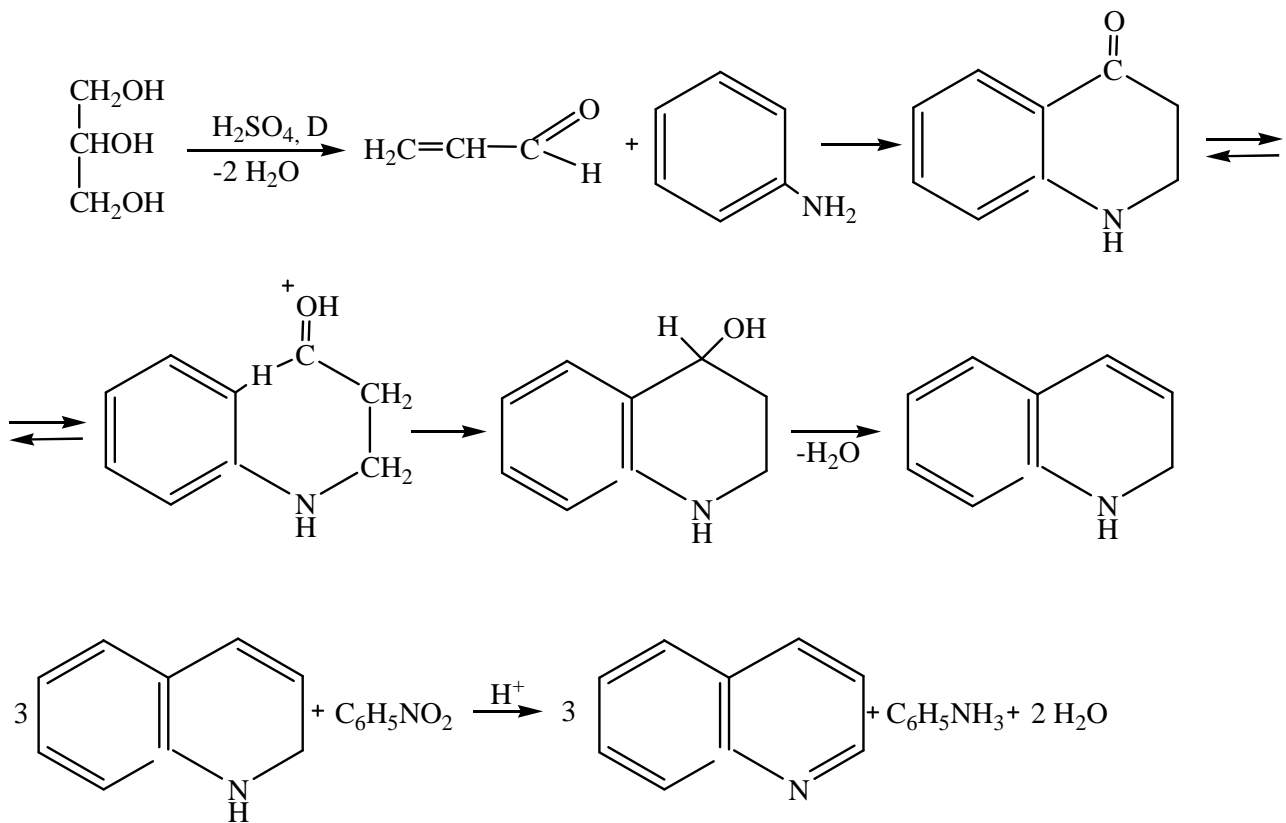


Хиолин молекуласига бензол ва пиридин ҳалқалари конденсирланган, шунинг учун уни, бошқа α, β -бенхопиридин деб айтиш мумкин. Хиолин ва унинг гомологлари тошкўмир смоласидан, шунингдек синтетик усуллар билан олинади.

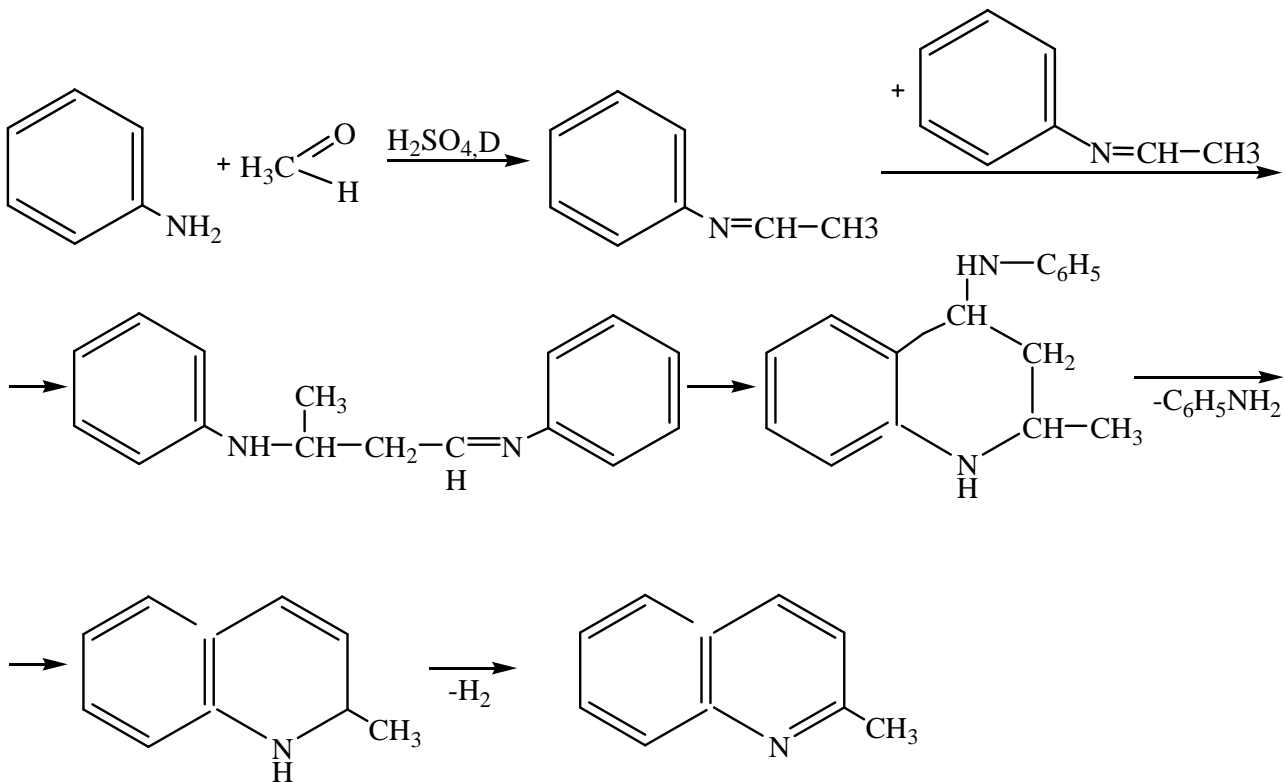
Скрауп синтези. Бу усул билан хиолин олишда анилин глицерин, концентрланган сульфат кислота, нитробензол ва темир(II)-сулфат иштирокида қиздирилади:



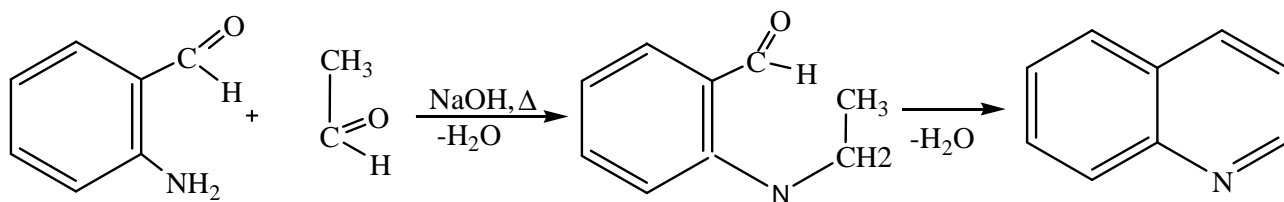
Хиолиннинг тузилишини исботлайдиган бу синтез қуйидаги босқичлардан иборат: биринчи босқичда глицерин концентрланган сульфат кислота таъсирида дегидрадлиниб акролеинга айланади. Иккинчи босқичда акролеинга анилин бирикишидан β -анилинопропион альдегид ҳосил бўлади. учинчи босқич – циклланиш босқичидир. Бунда протонланган альдегид гуруҳининг электронодефицит карбонил углероди бензол ҳалқасига ҳужум қилади, бунинг натижасида сув молекуласи ажралиб, ҳалқа ёпилади. Ниҳоят, ҳосил бўлган 1,2-дигидрохиолин нитробензол таъсирида оксидланиб, хиолинга айланади. Бу реакциянинг иккинчи босқичидир:



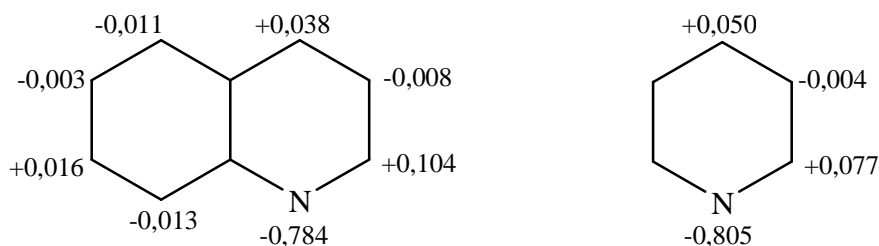
Дюбнер-Миллер синтези. Бу усул билан анилин, сирка альдегид ва концентрланган сульфат кислотадан α -метилхинолин (хинальдин) олинади:



Фридлендер синтези. Бензальдегид билан о-аминобензальдегиднинг ўювчи натрий иштирокидаги конденсациясидан ҳосил бўладиган маҳсулотнинг циклланишидан хинолин ҳосил бўлади:

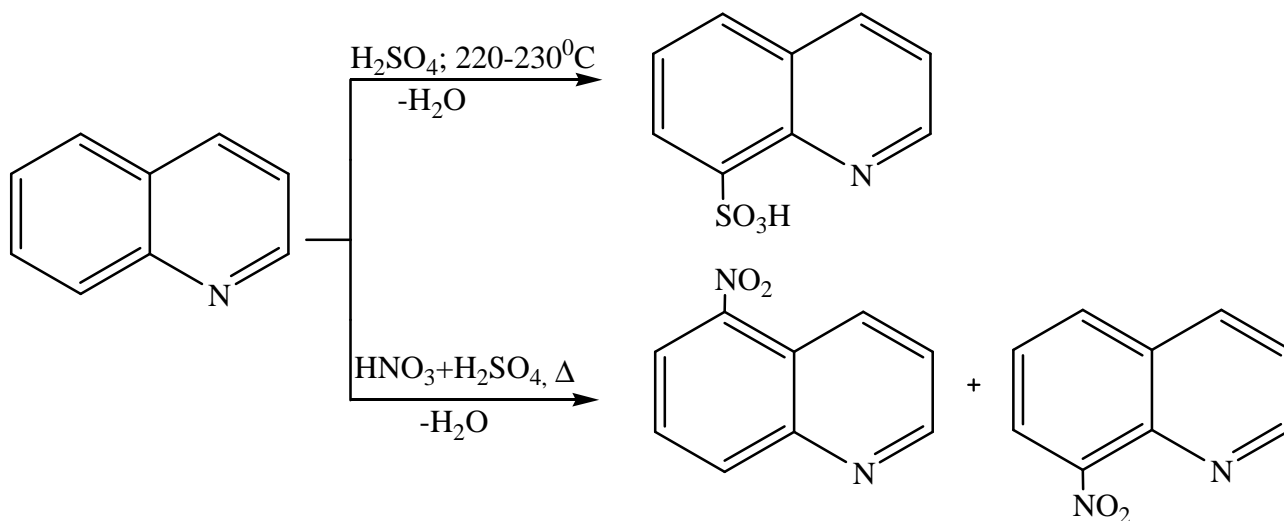


Хинолин ва пиридин молекуляр диаграммаларини таққослашдан кўриниб турибдики, хинолинда электрон зичлиги бензол ҳалқаси томон силжиган:



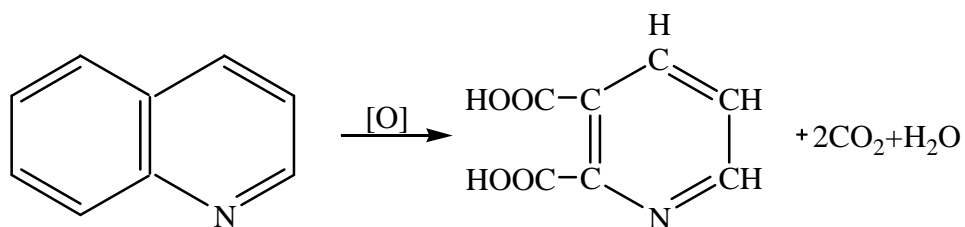
Бензол ҳалқасида электрон зичлиги пиридин далқасидагига нисбатан юқори бўлганлиги боис электрофил реагентларнинг ҳужуми, биринчи навбатда, молекуланинг бензол қисмига, нуклеофил реагентларнинг ҳужуми эса пиридин қисмига қаратилади.

Масалан, сульфолаганда 8-хинолинсульфокислота, нитролаганда эса 5- ва 8-нитрохинолинлар ҳосил бўлади:

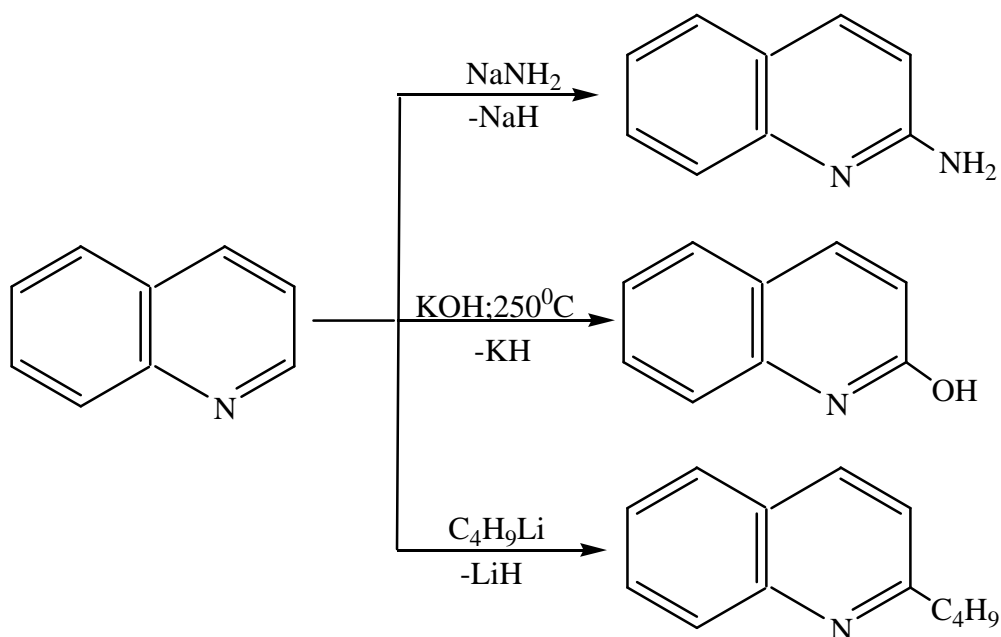


Сульфолаш 300°C дан юқори ҳароратда олиб борилганда 6-хинолин-сульфокислота ҳосил бўлади.

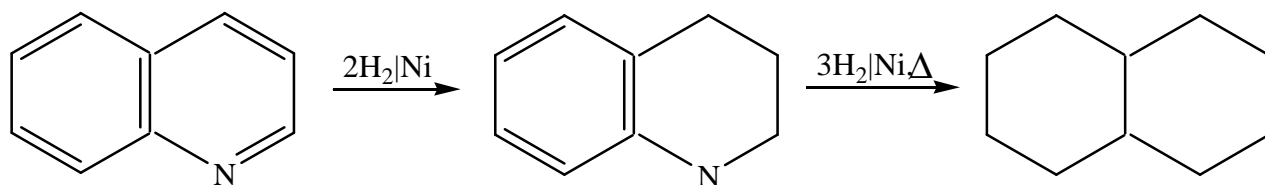
Хинолин калий перманганат билан оксидланганда бензол ҳалқаси парчаланиб, α,β -пиридиндикарбон (хинолин) кислота ҳосил бўлади:



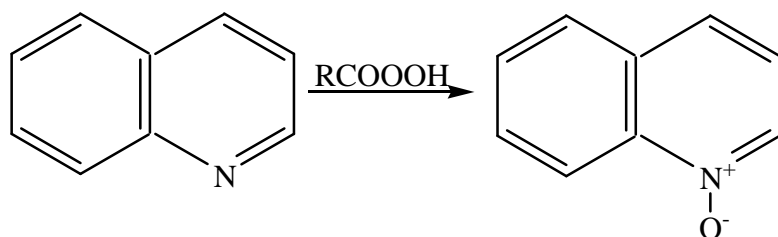
Нуклеофил ўрин олиш реакцияларида пиридин ҳалқасининг α -ҳолати энг фаол ҳисобланади:



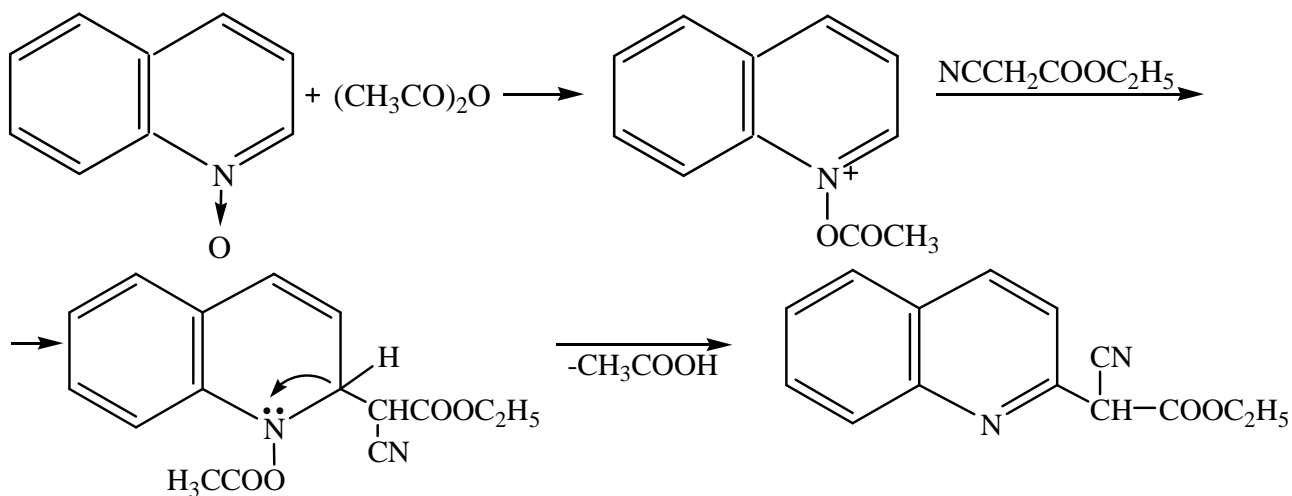
Хинолин қайтарилганда олдин пиридин, сўнгра бензол ҳалқаси гидрогенланади:



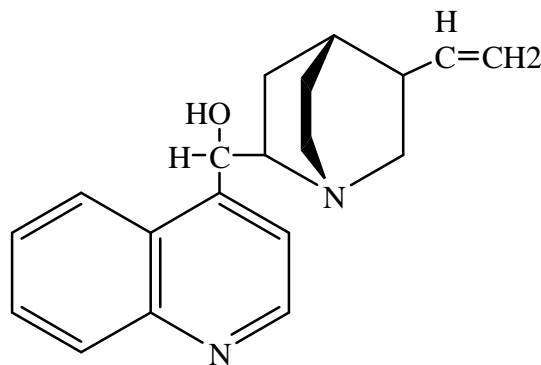
Хинолинга пероксикислоталар ва водород пероксиди таъсир эттирганда N-оксидлар досил бўлади:



Хинолин N-оксиди нуклеофил ўрин олиш реакцияларига айниқса осон киришади. Унинг циансирка эфир билан реакцияси паст хароратда сирка ангидриди мухитда боради:



Хинолин эритувчи сифатида, аналитик реагентлар ва доривор моддаларни синтез қилишда, хинальдин (2-метилхинолин) бўёқлар синтезда, оксин (8-гидроксихинолин) аналитик реагент сифатида ишлатилади. Хинна дарахтининг пўстлоғидан олинадиган хинин алкалоиди ҳам хинолиннинг ҳосиласидир:



ХИНИН

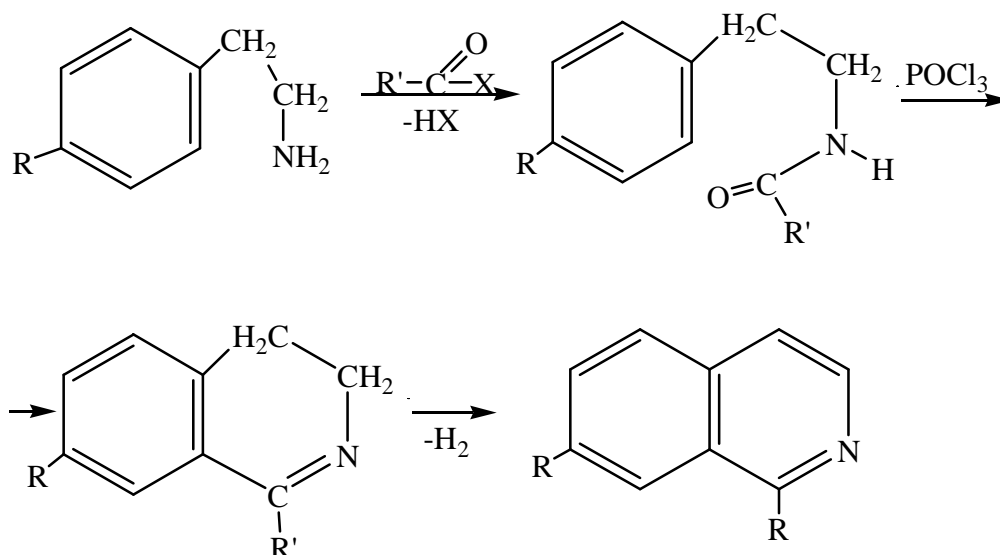
Хинин – 177⁰Сда суюқланадиган, аччиқ тамли, рангсиз кукун бўлиб, безгакни даволашда қўлланилади.

Хининнинг тузилишини 1908 йилда К. Рабе аниқлади. Р Вудворд ва В. Дёринг 1944 йилда уни синтез қилишди.

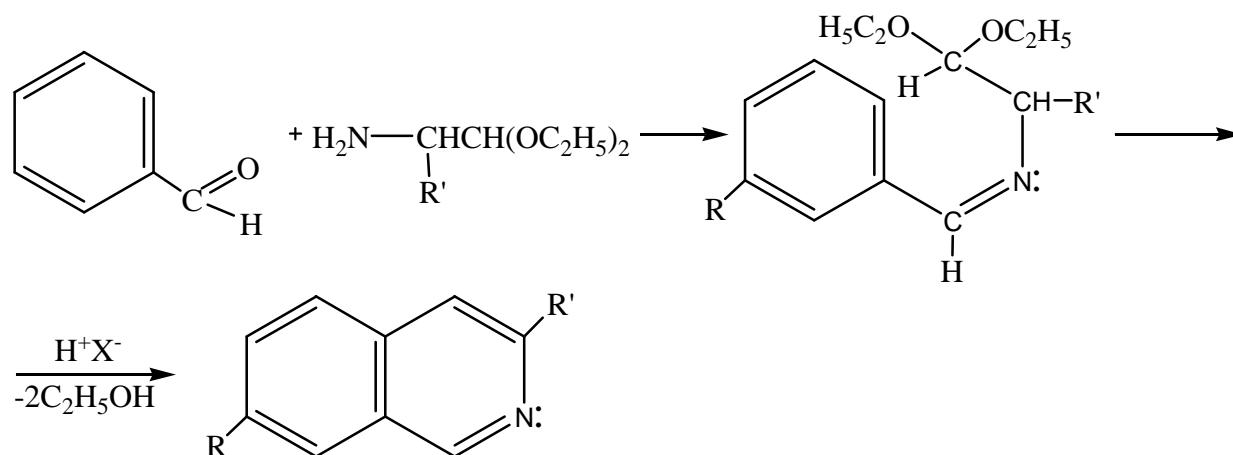
2. Изохиолин ва унинг ҳосилалари

Изохиолин – 24,5⁰С да суюқланиб, 242,50С да қайнайдиган рангсиз модда бўлиб, тошқўмир смоласидан олинади. У органик синтезда ишлатилади.

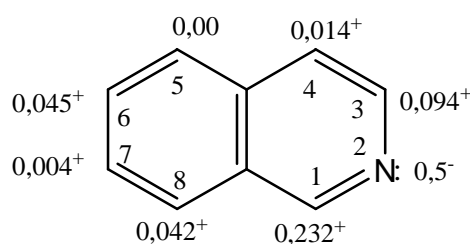
Изохиолин ҳосилалари А. Бишлер ва Б. Напиральский усули билан 2-фенилэтиламиндан синтез қилинади:



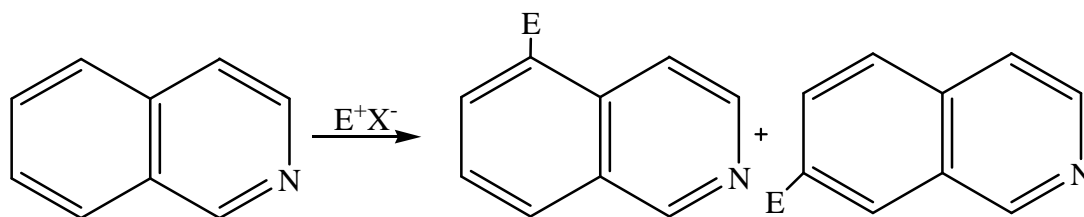
Аренкарбальдегидлар билан α -аминоальдегидлар ацеталларининг конденсация маҳсулотларини циклланишидан ҳам изохиолин ҳосилалари олинади (Ц. Померанц ва П. Фрич, 1893):



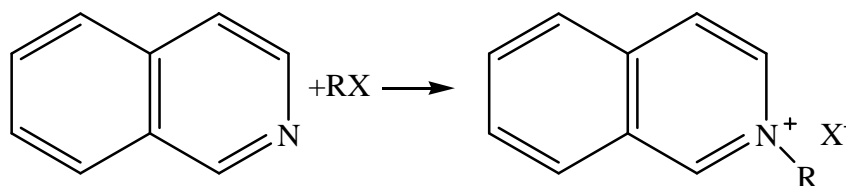
Изохиолин атомларидаги самарадор π -зарядлар куйидагича тақсимланган:



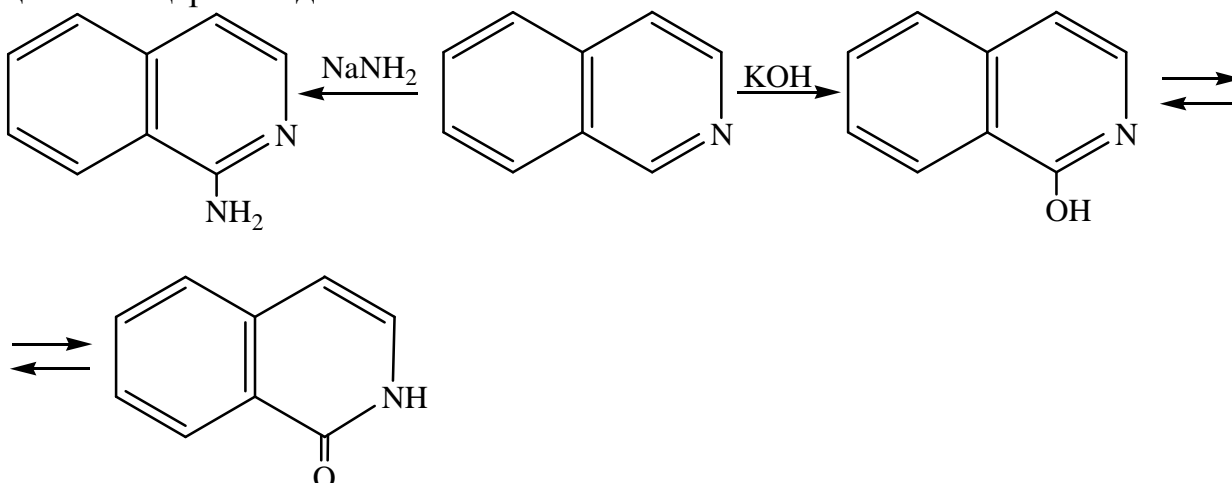
Электрофиль ўрин олиш реакциялари бензол ҳалқасининг 5- ва 7- ҳолатларида боради:



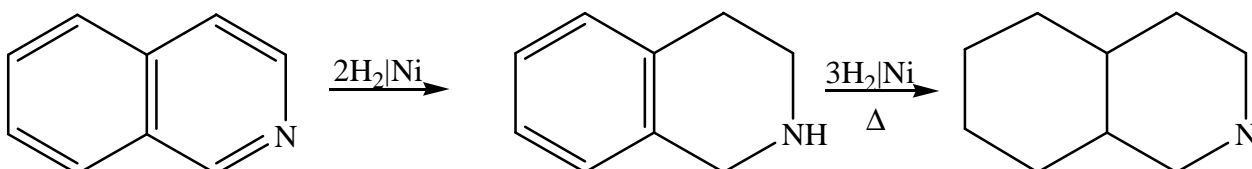
Алкиловчи реагентлар изохинолин билан N-алкилизохинолиний тузларини осон ҳосил қилади:



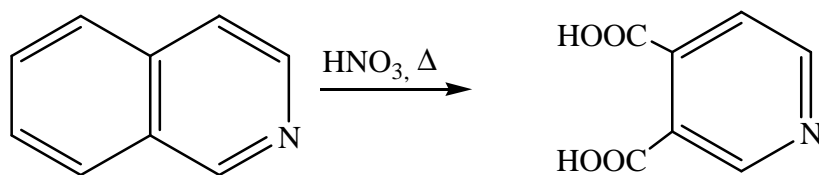
Нуклеофил реагентларнинг ҳужуми изохинолин молекуласининг 1- ҳолатига қаратилади:



Изохинолин қайтарилганда олдин пиридин, сўнгра бензол ҳалқаси гидрогенланади:

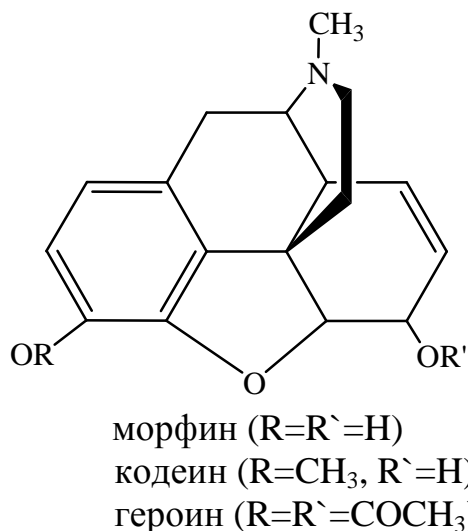
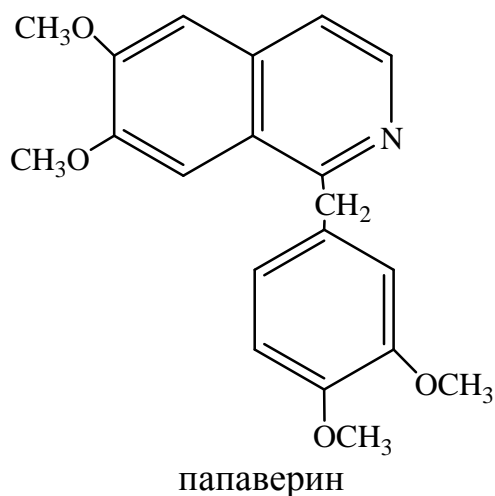


Кучли оксидловчилар (KMnO_4 , HNO_3) билан қиздирилганда изохинолиннинг бензол ҳалқаси парчаланиб, цинхомерон кислотас ҳосил бўлади:



Кўкнордан олинадиган изохинолинли алкалоидлар (папаверин, морфин, кодеин, героин) изохинолиннинг муҳим ҳосилалари ҳисобланади.

Папаверин – 147°C да суюқланадиган рангсиз кристалл модда бўлиб, тиббиётда спазмолитик ва томир кенгайтирувчи восита сифатида ишлатилади:



Морфин – 254°C да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. у ишқор ва кислоталарда эрийди. Морфин молекуласи гидрогенланган изохинолин структур элементини сақлайди.

Морфин тузилишини 1925 йилда Р. Робинсон аниқлади. Г. Тсуды 1951-1956 йилларда уни синтез қилди.

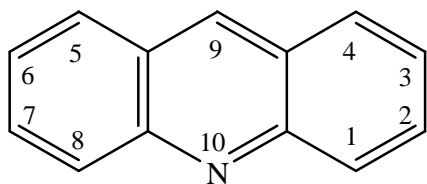
Морфин кучли оғриқ қолдирувчи восита, наркотик. Мунтазам қабул қилинганда организм унга ўрганади (наркомания, морфинизм). Марказий асаб тизими таъсирини кучсизлантиради ва ишдан чиқаради (парализует).

Кодеин метилланган морфин бўлиб, тузлар шаклида тиббиётда охриқни қолдирувчи ва йўтални тинчлантирувчи сифатида ишлатилади. Морфинга нисбатан кучсиз наркотик таъсирга эга.

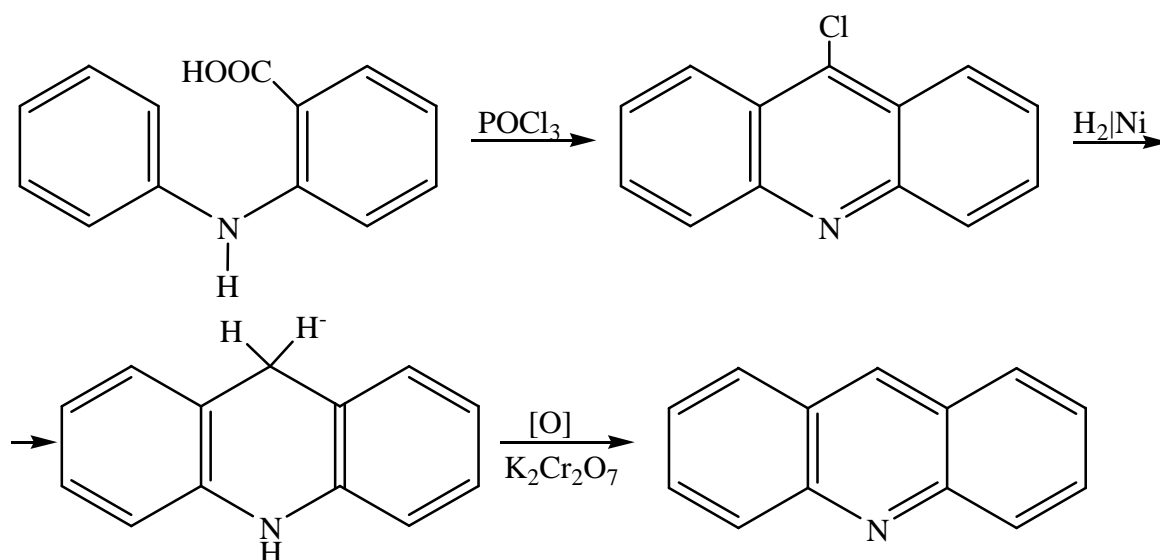
Героин (диацетилморфин гидрохлорид) – кучли наркотик.

3. Акридин ва унинг ҳосиллари.

Акридин – 170⁰с да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, молекуласида иккита бензол ва битта пиридин ҳалқалари конденсирланган:

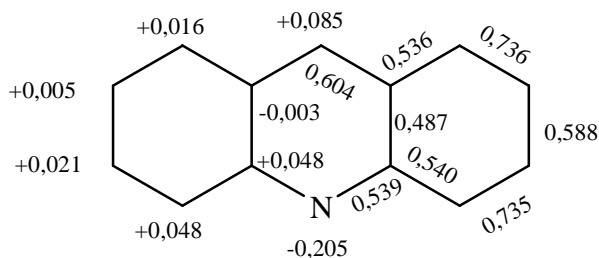


Акридин қуйидагича олинади:

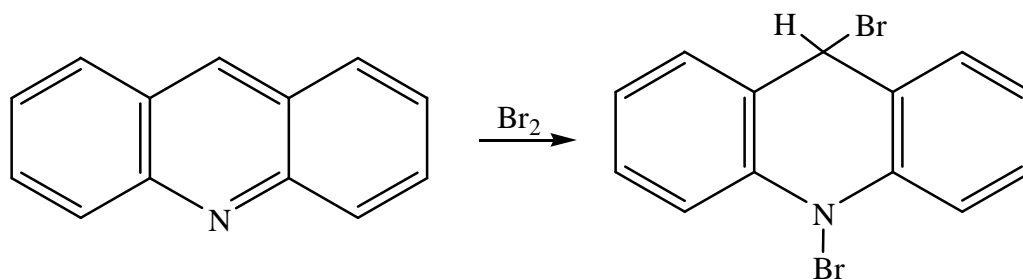


Акридин ароматик хоссаларни яққол намоён қиладиган гетероциклик бирикма бўлиб, унинг делокаланиш энергияси 399,1 кЖ га тенг.

Акридиннинг молекуляр диаграммасига кўра электрофил ўрин олиш реакциялари қийин (асосан 3 ҳолатда) боради.



Масалан, нитроланганда 1-,2-,3- ва 4-нитроакридинларнинг 25:1:130:5 нисбатдаги аралашмаси ҳосил бўлади. Фридель-Крафтс реакциясига акридинни киритишнинг иложи бўлмади. Нуклеофил ўрин олиш акридин молекуласининг 9-ҳолатида боради. 9-аминоакридин акридинга натрий амидини таъсир эттириб олинди. Бирикиш реакциялари марказий ҳалқанинг 9- ва 10- ҳолатларида боради:



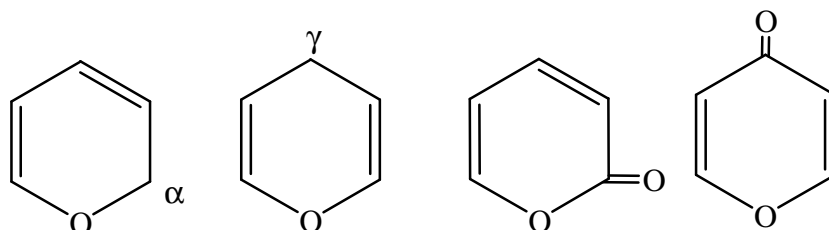
Акридинга водород цианид таъсир эттирганда 9-цианакридин, бутиллитий таъсир эттирганда эса 9-бутилакридин ҳосил бўлади.

Акридин кўпчилик реакциялари (перкислоталар таъсирида N-оксиднинг ҳосил бўлиши, тўртламчи тузлар ҳосил қилиши, акридонларнинг олиниши ва таутомедияси) билан пиридин ва хинолинни эслатади.

Акридин бирикмалари асосида пахта ва терини бўяшда ишлатиладиган акридинли бўёқлар, безгакка қарши фаол препаратлар (акрихин, плазмохин) олинади.

4. Ҳалқасида битта кислород атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Бу гетероцикллардан - α - ва γ - пиранлар ҳамда уларнинг ҳосилалари - α - ва γ - пиронлар билан қисқача танишамиз:



α - Пираннинг ўзи ҳозиргача олинган эмас. γ - Пиран эса жуда беқарор бирикма бўлиб, яқинда олинди. α - ва γ - Пиронлар нисбатан яхши ўрганилган.

Колли ва Тикле 1899 йилда ҳалқасида битта кислород атоми бор олти аъзоли гетероциклнинг катион шакли (пирилий тузлари таркибига кирадиган пирилий катиони) нинг мавжудлигини аниқлашди:

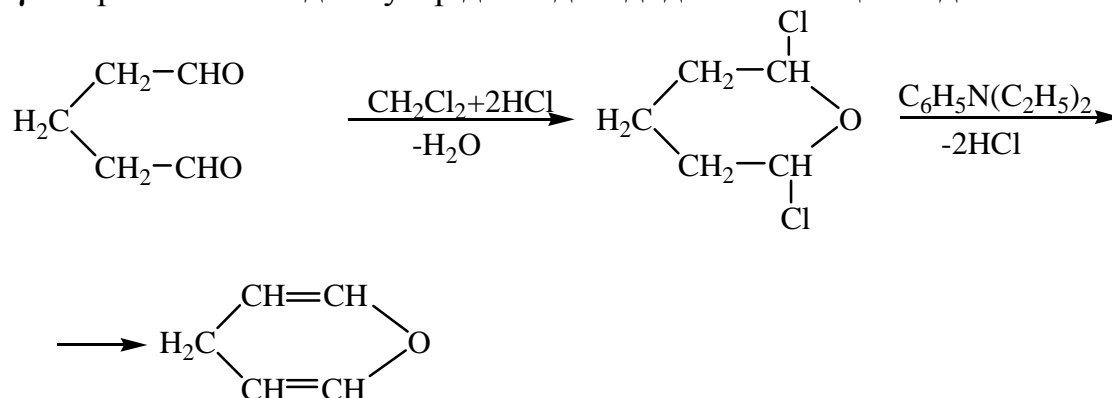


Алмашинмаган пирилий катионининг синтези 1953 йилда амалга оширилди.

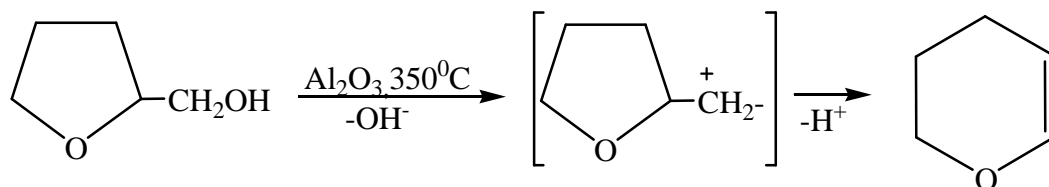
Пиранлар

α- Пиран фақат ҳосилалари кўринишида маълум.

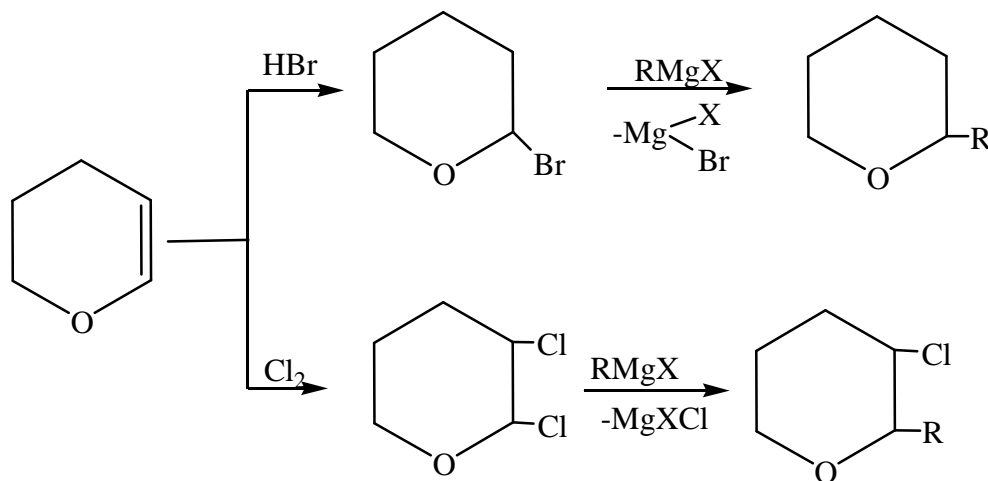
γ- Пиран 1962 йилда глутар диальдегидидан синтез қилинди.



γ- Пиран ҳавода (ҳатто – 80⁰с да) парчаланадиган беқарор бирикмадир. 2,3-дигидропиран қуйидагича олинади.

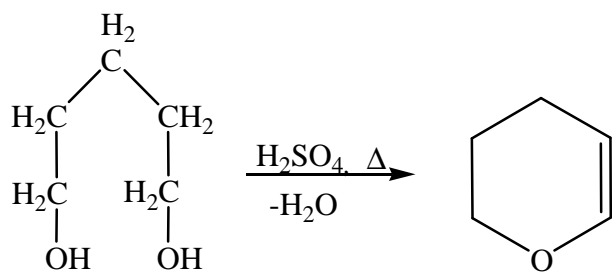


Дигидропиран ҳалқали винил эфири бўлиб, бирикиш реакцияларига осон киришади.



Дигидропиран 1,5-ҳолатларда функционал гуруҳлари бор алифатик бирикмаларни синтез қилишда дастлабки модда сифатида ишлатилади.

α- ва γ- Пиранларнинг ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Масалан, гексозаларнинг циклик шакллари (пиранозалар) тетрагидропираннинг ҳосилалари ҳисобланади. Тетрагидропиран 1,5-пентадиолдан қуйидагича олиниши мумкин:

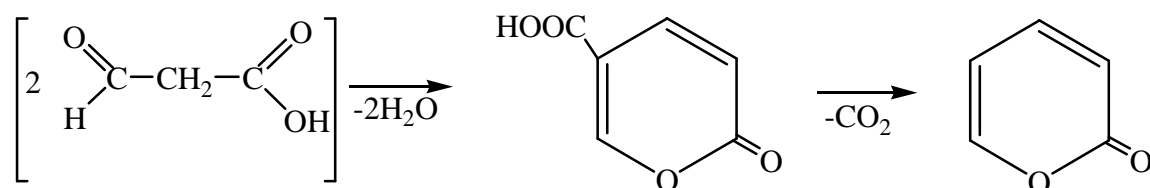
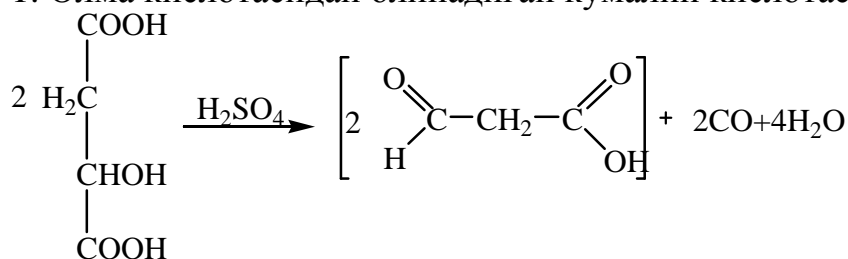


Тетрагидропиранлар ҳалқали оддий эфирлар бўлиб, кислотали муҳитда ҳалқаси осон очилади.

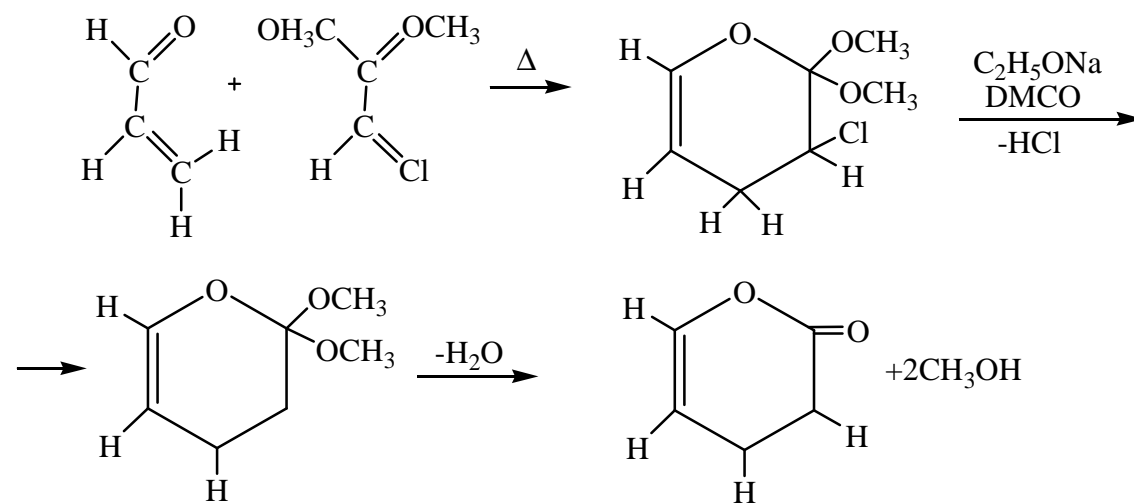
α- ва γ- Пиронлар

α- Пирон куйидаги усуллар билан олинади:

1. Олма кислотасидан олинадиган кумалин кислотасини декорбоксиллаш.



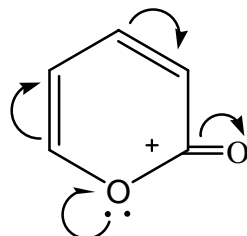
2. Кетен ацетали ва α,β-тқйинмаган карбонил бирикмалардан олиш.



α - Пирон 206-209⁰с да қайнайдиган, кумарин ҳидли мойсимон суюқлик. Унчалик аҳамиятга эга эмас.

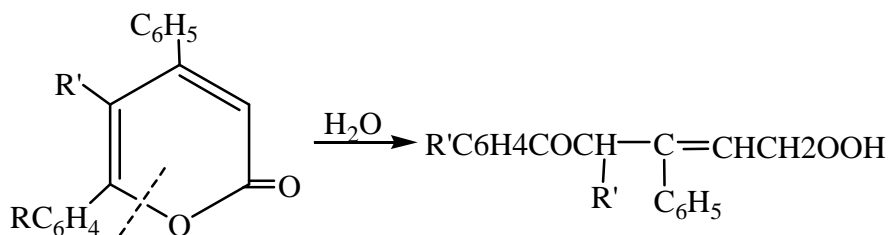
α - Пиронлар тўйинмаган лактонлар сингари нуклеофил реагентлар билан реакцияларга осон киришади.

α - Пирон ҳалқасида электрон зичлиги қуйидагича тақсимланган.

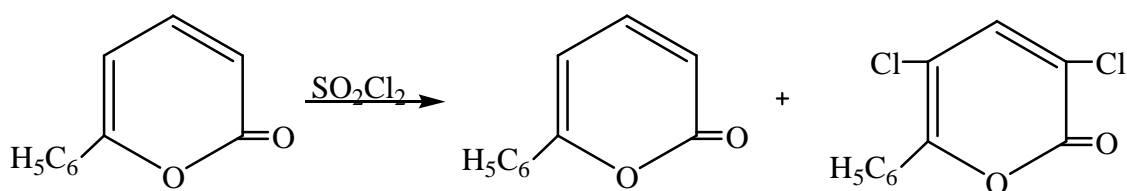


Шу боис нуклеофил реагентлар α - пиронларнинг 2- ёки 6-ҳолатига ҳужум қилади.

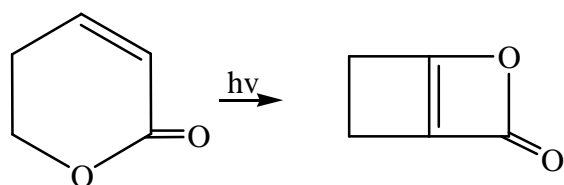
Нуклеофил реагентлар билан α - пиронларнинг характерли реакциялардан бири уларнинг ишқорий муҳитда гидролизланишидир:



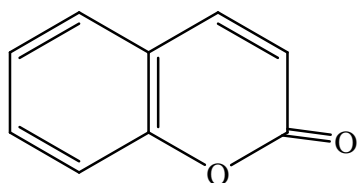
α - Пиронлар кучсиз ароматик хоссаларга эга бўлганлиги боис электрофил ўрин олиш реакцияларига ҳам киришади (бунда электрофил реагентлар ҳалқанинг 3- ёки 5- углерод атомига ҳужум қилади.).



α - Пирон ультрабинафша нур таъсирида циклобутен ҳалқаси билан конденсирланган тўйинмаган β -лактонга айланади:



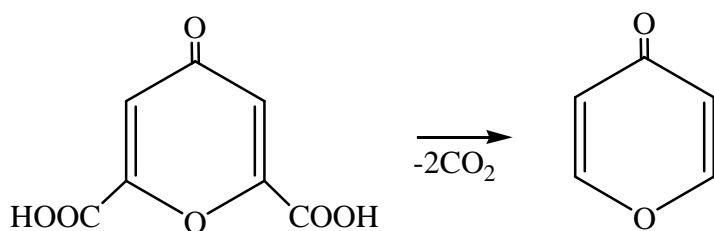
Кўп ўсимликларда учрайдиган, 67°с да суюқланадиган, хушбўй ҳидли қаттиқ модда – кумарин α- пироннинг ҳосиласидир:



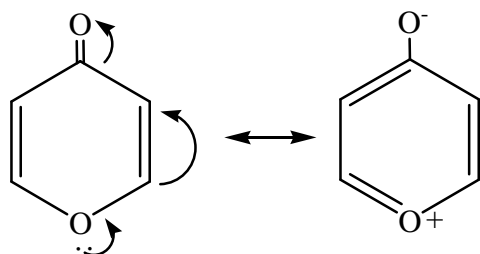
кумарон (бензо-α-пирон)

γ- Пирон ва унинг ҳосилалари α- пирон бирикмаларига нисбатан яхши ўрганилган.

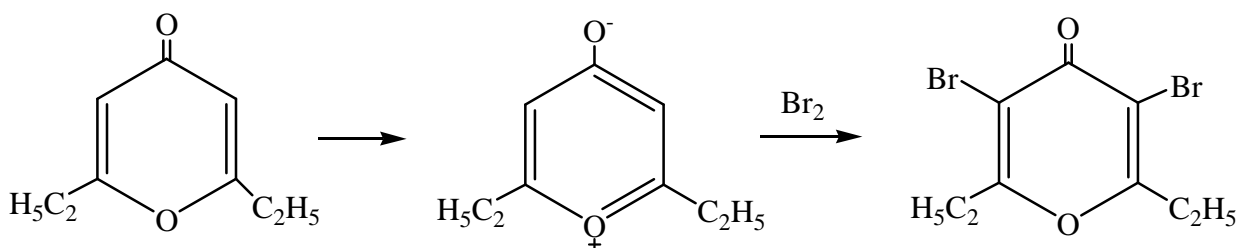
γ- Пирон 32°с да суюқланадиган, сувда яхши эрувчан қаттиқ модда бўлиб, биринчи марта хелидон (2,6-γ- пирондикарбон) кислотани декарбоксиллаш йўли билан олинган:



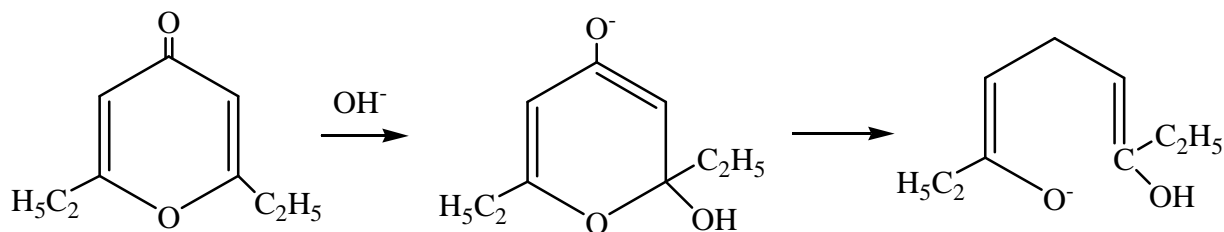
γ- Пиронда электрон зичлиги карбонил гуруҳининг кислороди тамон силжиши натижасида букутбли ион ҳосил бўлади.



γ- Пиронлар бир қатор реакцияларда ароматик хоссаларни намоён қилади. Масалан: 2,6-диэтил-4-пиронни FeCl₃ ёки йод иштирокида бромлаганда электрофил ўрин олиш реакцияси бориб, 3,5-дибромпирон (оз миқдорда монобромпирон) ҳосил бўлади:

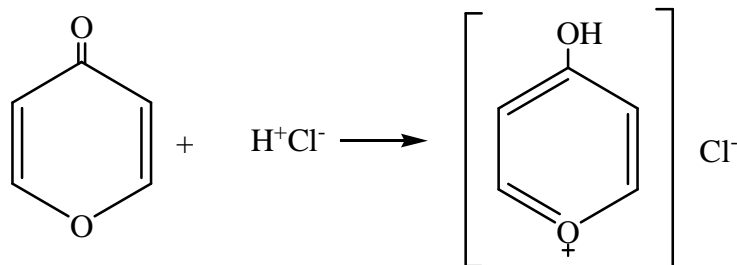


Кучли нуклеофил реагентлар γ -пиронларнинг α -ҳолатига ҳужум қилиб, дастлаб псевдоасослар, сўнгра эса ҳалқанинг очилиши маҳсулотлари ҳосил бўлади:

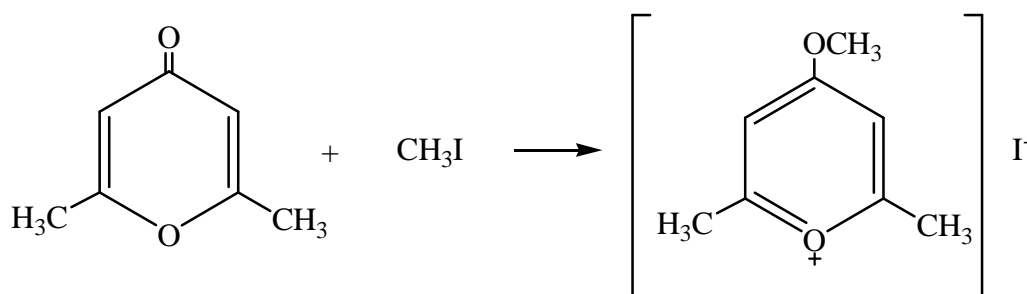


Одатдаги қайтарувчилар таъсирида γ -пироннинг қўш боғларига водороднинг бирикиши қийин боради. Гетероген катализ шароитида эса пирон ҳалқасини водород бирикиши қийин боради. Гетероген катализ шароитида эса пиран ҳалқасини водород билан осон қайтариш мумкин. Масалан, палладий катализаторлигида γ -пиронларни гидрогенлаганда тўлиқ қайтарилиш мадсулотлари (тетрагидро- γ -пираноллар) ҳосил бўлади. Бир ва икки моль водород бирикканидан сўнг гидрогенлашни тўхтатиб, кам унум билан дигидро-ва тетрагидропиронларни ҳам олиш мумкин.

γ -пирон ва унинг гомологлари асос хоссаларини яққол намоён қилади. Улар кучли кислоталар билан реакцияга киришиб, оксоний тузлари типидagi пироксоний тузларини ҳосил қилади:



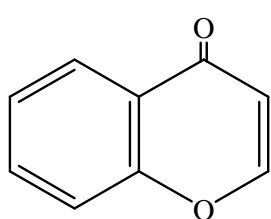
Пироксоний тузлар γ -пирон ва унинг гомологларига метил йодид таъсиридан ҳам ҳосил бўлади:



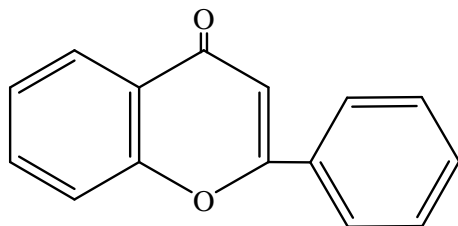
Пироксоний тузларида кслород атоми углерод атомлари билан учта ковалент боғ орқали боғланган бўлади. Мусбат зарядли пироксоний ионии билан хлор ва йод ионлари ўртасидаги боэ ионли боғдир.

Пироксоний тузлари ҳосил бўлишида кислоталар, шунингдек, метил йодид таъсирида γ -пирондаги эфир кислородининг эркин электрон жуфтларидан биттаси ароматик секстетга тортилади. Натижада молекула ароматик бўлиб қолади. Бунда H^+ ва CH_3^+ кетон кислородига хужум қилиб, уни гидроксил ёки алкоксилга айлантирган бўлса ҳам, асос хоссасига эга бўлган кислород вазфасини мусбат зарядли оксоний кислородига айланган эфир кислороди ўтайди.

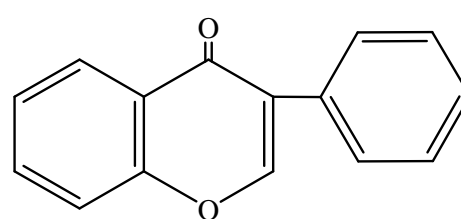
γ -пирон ҳосилаларидан хромон, флаворн ва изофлаворнлар ката аҳамиятга эга:



хромон



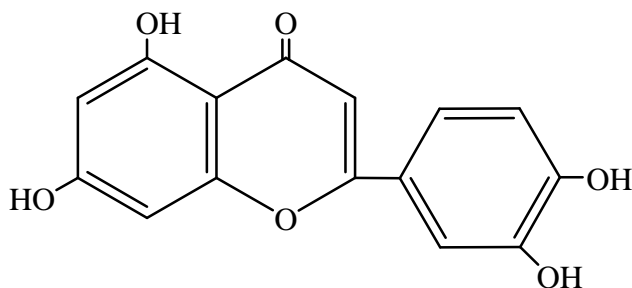
флаворн



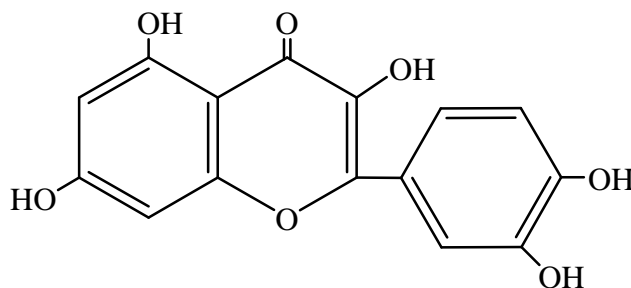
изофлаворн

Хромон – $59^{\circ}C$ да суюкланадиган қаттиқ кристалл модда бўлиб, хоссалари жиҳатидан γ -пиронга ўхшайди. Хромон ядроси витамин Е (токоферол)да, шунингдек, ўсимликларнинг гулларида ва бошқа органларида учрайдиган табиий пигментлар таркибида бўлади.

Флаворн – $99-100^{\circ}C$ да суюкланадиган кристалл модда, сувда деярли эрмайди. Кўп ўсимликларнинг гули, пўстлоғи ва ёғочи таркибида учрайдиган сариқ ва жигар ранг бўёқ моддалар флаворннинг гидроксифлаворнларидир, масалан:



лутеолин



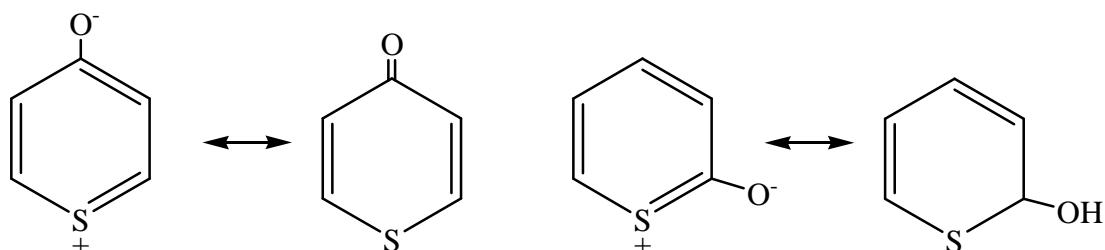
кверцетин

Баъзи бир ўсимликларнинг гул ва мевалари таркибида учрайдиган сариқ бўёқ моддалар изофлаворннинг ҳосилаларидир.

5. Ҳалқасида битта олтингурут атоми бор олти аъзоли гетероцикллар.

Тиапиранлар, тиапиронлар ва тиапирилий тузлари ўзларининг хоссалари ва реакциялари билан кислород тутган аналогларидан кам фарқ қилади.

Пиرونлар сингари тиапиронлар ҳам бикутбли ионлар кўринишида мавжуд бўлади:

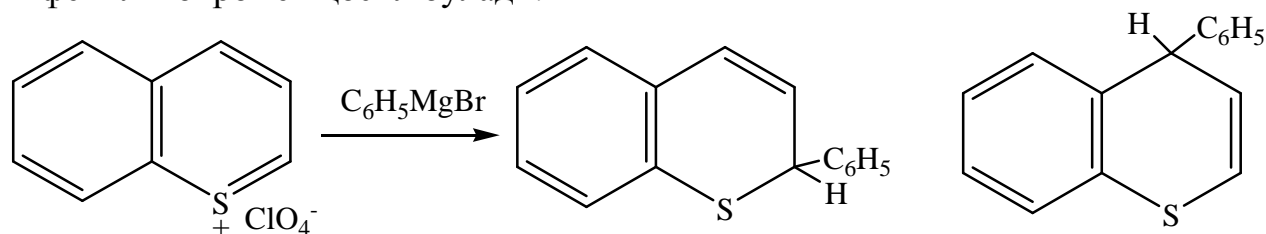


Тиапиронлар тўйинмаган кетонларга хос реакцияларга киришади шунингдек, баъзи ароматик хоссаларни намоён қилади.

γ-тиапиронларнинг карбонил гуруҳи γ-пиронлар карбонил гуруҳига нисбатан кимёвий фаол. Шу боис γ-пиронлардан фарқли ўлароқ γ-тиапиронлар семикарбазонлар ва 2,4-динитрофенилгидразонларни ҳосил қилади.

Пиرونлар ва тиапиронларнинг карбонил гуруҳи бу бирикмалар молекуласидаги энг фаол реакция марказидир. Муайян шароитда карбонил гуруҳига ҳам нуклеофил, ҳам электрофил реагентлар ҳужум қилиши мумкин.

Бензотиапирилий катиони C_6H_5MgBr билан реакцияга киришганда 2- ва 4-фенилтиохромен ҳосил бўлади:



Таняч иборалар

Хинолин – молекуласида бензол ва пиридин ҳалқалари конденсирланган гетероциклик бирикма.

Хинолин кислота – α , β -пиридинкарбон кислота.

Папаверин ва морфин – кўкнордан олинадиган изохинолинли алкалоидлар бўлиб, тиббиётда ишлатилади, наркотик таъсирга эга.

Кодеин – метилланган морфин бўлиб, тиббиётда ишлатилади. У морфинга нисбатан кучсиз наркотик таъсирга эга.

Геранин – диацетилморфин гидрохлорид, кучли наркотик.

Акридин – молекуласида пиридин далқаси иккита бензол далқаси билан конденсирланган гетероциклик бирикма.

α - ва γ -пиранлар – ҳалқасида битта кислород атоми ва иккита кўш боғи бор олти аъзоли гетероцикллар. Гетероциклдаги кислородга нисбатан метиленнинг ҳолати билан фарқ қилади.

Хромон – бензо- γ -пирон.

Флавон – 2-фенилбензо- γ -пирон.

Изофлавон – 3-фенилбензо- γ -пирон.

α - ва β -тиапиранлар – ҳалқасида битта олтингугурт атом ива иккита кўш боғи бор олти аъзоли гетероцикллар. Гетероциклдаги олтингугурт атомига нисбатан метиленнинг ҳолати билан фарқ қилади.

Савол ва машқлар

1. Хинолин қандай усуллар билан олинади?
2. Хинолин молекуласининг электрон тузилишини тушунтиринг.
3. Хинолиннинг электрофил ва нуклеофил ўрин олиш реакцияларига мисоллар келтиринг. Бу реакциялар қандай шароитда кечади?
4. Изохинолин киришадиган электрофил ва нуклеофил реакцияларга мисоллар келтиринг. Бу реакциялар қандай шароитда боришини кўрсатинг.
5. Тиббиётда изохинолиннинг қайси ҳосилалари дори сифатида қўлланилади? Уларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.
6. Акридиннинг кимёвий хоссаларини исботловчи реакциялар тенгламаларини ёзинг.
7. Дигидропиран киришадиган бирикиш реакцияларига мисоллар келтиринг.
8. α - ва γ -пиронлар қандай усуллар билан олинади?
9. α - ва γ -пиронларнинг кимёвий хоссаларини исботловчи реакциялар тенгламаларини ёзинг.
10. Хинолин ва унинг ҳосилалари қандай мақсадларда ишлатилади?

9 – маъруза. Икки ва ундан ортиқ гетераоатомли олти аъзоли гетероцикллар

Режа:

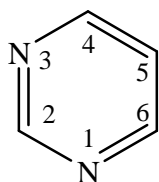
1. Ҳалқасида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар (диазинлар).
2. Ҳалқасида иккита кислород атоми бор олти аъзоли гетероцикллар (диоксанлар).
3. Ҳалқасида учта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар (триазинлар).
4. Тетразинлар.

Ҳалқасида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар (диазинлар)

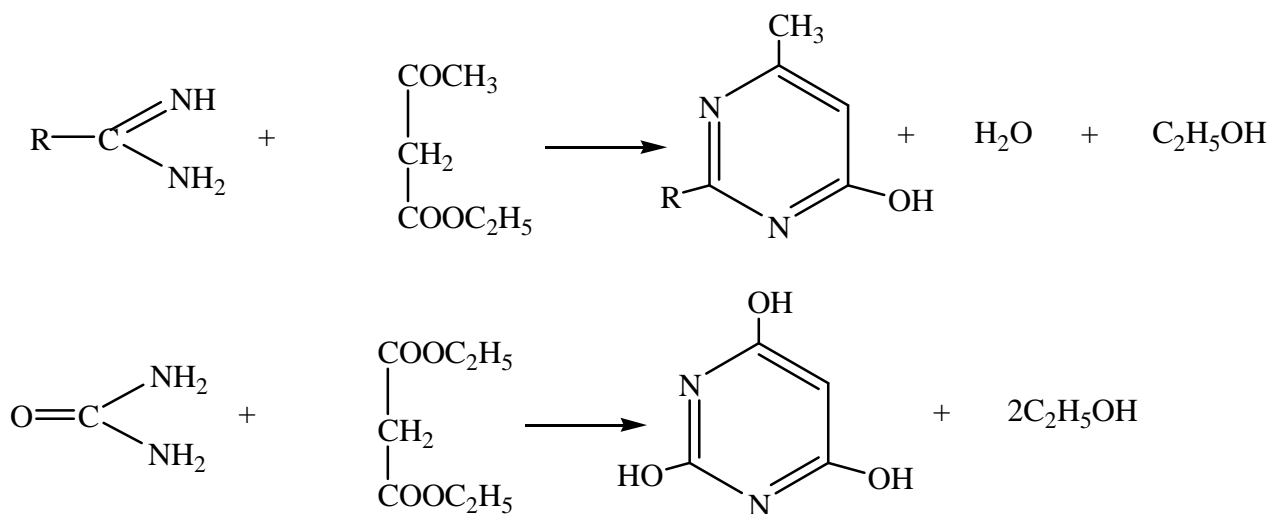
Диазинлардан примидин, пиазин, придазин ва уларнинг ҳосилалари билан танишамиз.

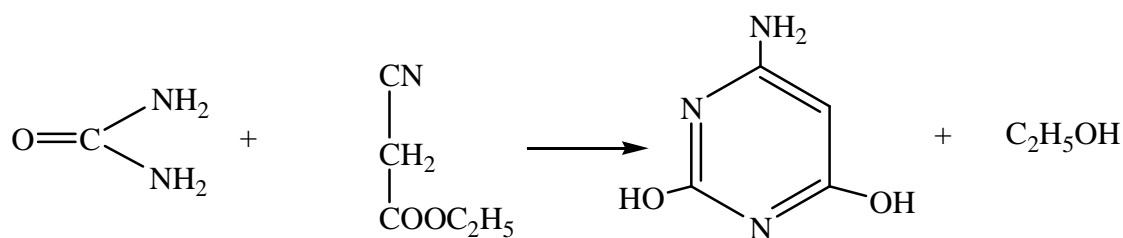
Пиримидин ва унинг ҳосилалари

Пиримидин – сувда эрийдиган, кучсиз ҳиди бор рангсиз модда бўлиб, 21°C да суюқланади, 124°C да қайнайди:



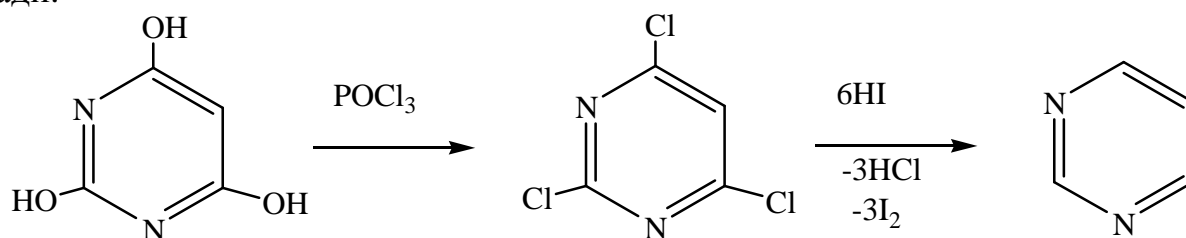
Пиримидин ҳалқасини синтез қилиш учун 1- ва 3- ҳолатларида азот атомлари бор бирикмалар (амидинлар, мочевина, тиомочевина ва ҳоказо) ва β -дикарбонил бирикмалар ишлатилади:



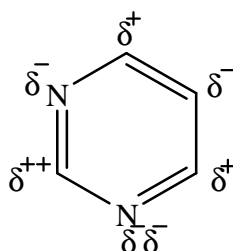


Бу реакцияларда натрий этилати типидagi асосли катализатор қўлланилади.

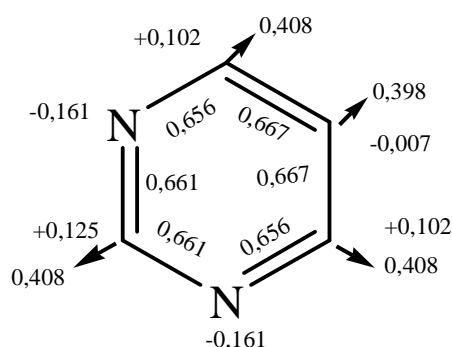
Пиримидиннинг ўзи барбитур кислотанинг лактим шаклидан қуйидагича олинади:



Пиримидин ҳалқасидаги тўртта углерод атоми ва - гибридланган ҳолда бўлиб, электрон зарядлар қуйидагича тақсимланган:

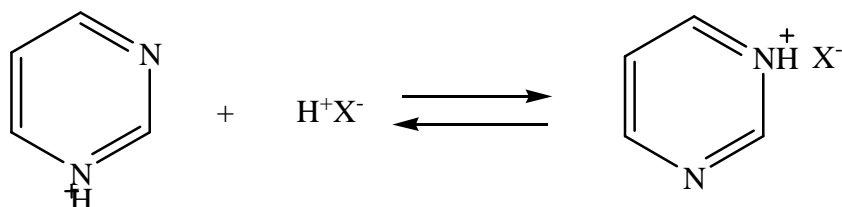


Пиримидиннинг молекуляр диаграммаси қуйидагича:

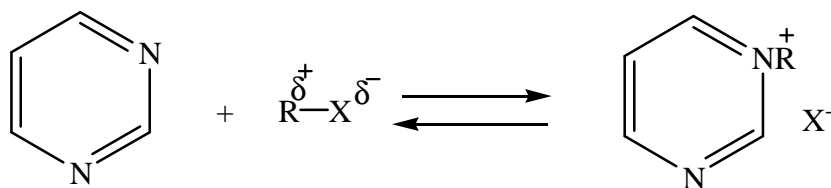


Пиримидин ҳалқасининг 2- ҳолати нуклеофил реагентлар ҳужумига энг сезгирлиги π - электрон зичлиги индексларидан кўриниб турибди. C4 ва C6 га нисбатан кучсиз электрофил реакция марказлар ҳисобланади C5 эса жуда кучсиз нуклеофил хоссаларга эга .

Пиримидин пиридинга нисбатан кучсиз асос ҳисобланади. Бунда иккинчи азотнинг электроноакцептор таъсири номоён бўлади:



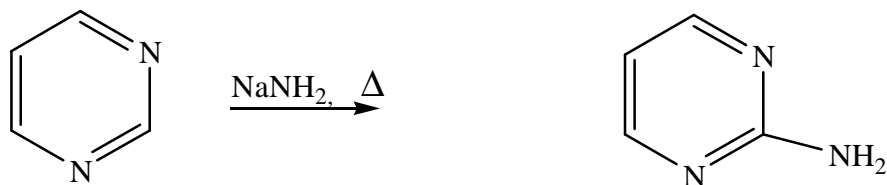
Азотнинг иккинчи атоми фақат кислоталарнинг концентрланган эритмаларидагина протонланади. Электрофил реагентларнинг ихужуми пиримидин ҳалқасидаги азот атомларидан биттасига қаратилади: кучли алкилловчи реагентлар билан реакцияга киришганда N- алкилпиримидиний тузи ҳосил бўлади:



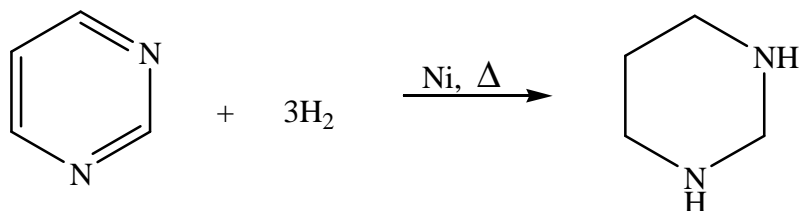
Пиримидин нитроллаш, сульфоллаш, галогенлаш, ациллаш реакцияларига амалда киришмайди.

Пиримидиннинг гидрокси – ва алкокси ҳосилалари электрофил алмашиниш реакцияларига нисбатан фаол киришади:

Пиримидин кучли нуклеофиллар билан пиридинга нисбатан реакцига осон киришади. У учун Чичибабин реакцияси характерлидир :

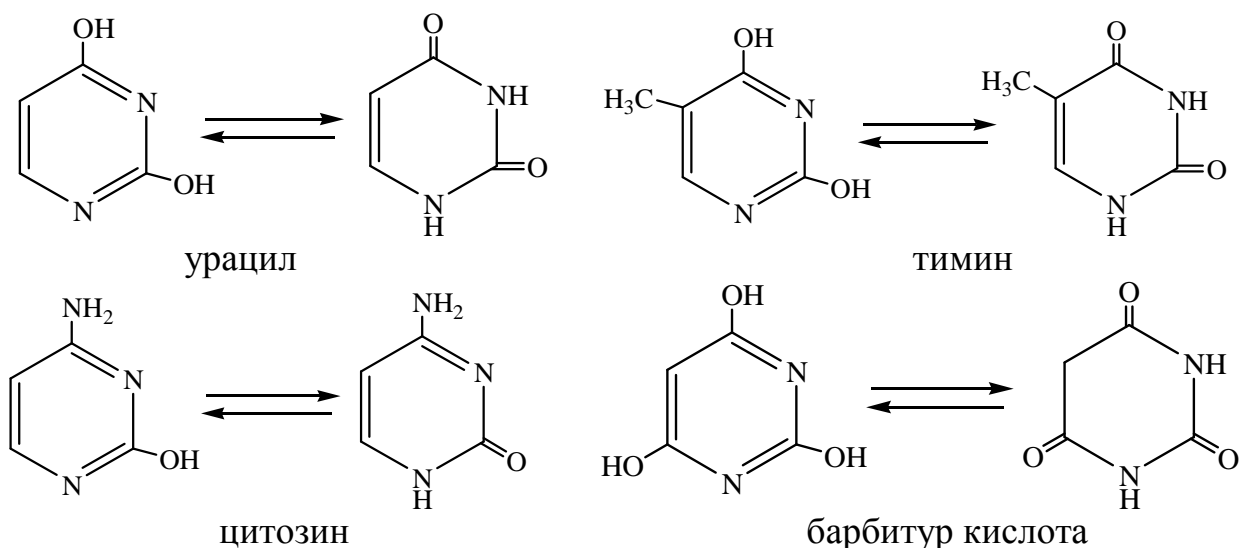


Пиримидинг пиридинга нисбатан осон гидрогенланади:



Пиримидин кучли оксидловчилар таъсирига чидамли. Пероксикислоталар ва H_2O_2 билан реакцияга киришганда N – оксид ҳосил қилади. Пиридиннинг металалмашинган ҳосилаларини CrO_3 ёки $KMnO_4$ билан оксидлаганда тегишли карбон кислоталар ҳосил бўлади.

Пиримидин органик синтезда ишлатилади. Урацил, тимин, цитозин ва барьитур кислота пиримидиннинг муҳим ҳосилаларидир:

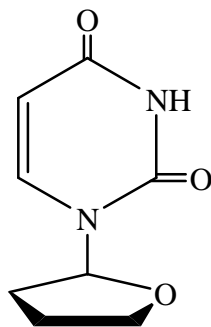


Бу таутомер бирикмаларнинг оксошакллари барқарордир.

Урацил (2,4-дигидропириимидин)- 335°C да суюқланадиган, кам эрувчан, рангсиз кристалл модда. Уни нуклеин кислоталар гидролизатларидан, шунингдек, синтетик усулда (олма кислотаси ва мочевинадан) олинади. Урацилнинг барқарор диоксо- шакли кучсиз NH - кислота ҳисобланади.

Электрофил алмашиниш реакциялари 5 – ҳолатдаги углерод атомида боради.

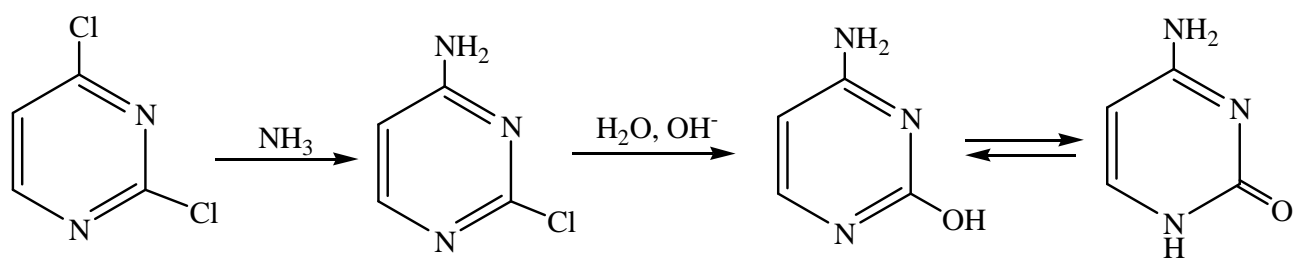
Урацил муҳим табиий бирикмалар табиий бирикмалар – нуклеозидлар ва нуклеин кислоталар таркибига киради. 5- фторурацил (масалан, фторафур) ҳосилалари раққа қарши ишлатиладиган самарали перепаратлардир.



Тимин (5- метилурацил)- 318°C да суюқланадиган, кам эрувчан, рангсиз кристалл модда . унинг диоксо шакли барқарор.

Тимин муҳим табиий бирикмалар – нуклеозидлар ва нуклеин кислоталар таркибига киради.

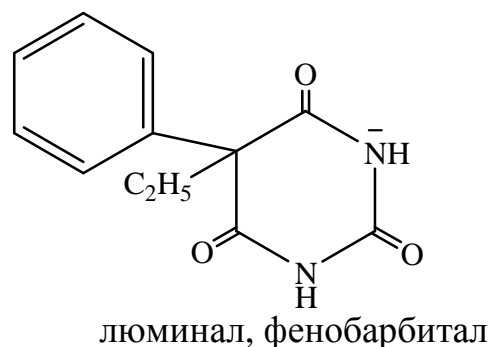
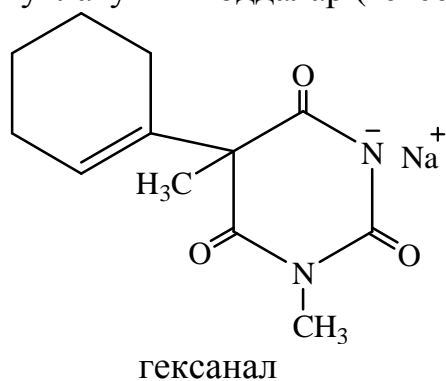
Цитозин (2-гидрокси-4-аминопириимидин) – $320- 325^{\circ}\text{C}$ да суюқланадиган, кам эрувчан, рангсиз кристалл модда. Биринчи марта нуклеин кислоталар гидролизатларидан ажратилган. Синтетик усулда 2,4-дихлорпириимидиндан олинади:



Цитозин кучсиз асос ва жуда кучсиз NH – кислота бўлиб, нуклеин кислоталар таркибига киради.

Барбитур кислота (2,4,6 тригидроксипириимидин)-245⁰С да суюқланадиган, кам эрийдиган рангсиз кристалл модда бўлиб, малон эфир ва мочевинадан олинади. Барбитур кислота хоссалари жиҳатидан β- дикетонларга ўхшайдиган СН – кислота ҳисобланади. Барбитур кислотанинг триоксо шакли барқарор.

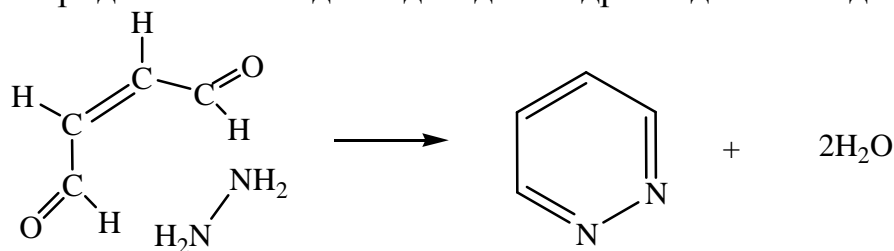
Тиббиётда 5,5 – диалмашинган барбитур кислоталар (барбитуратлар) кучли ухлатувчи моддалар (гексенал, люминал) сифатида ишлатилади:



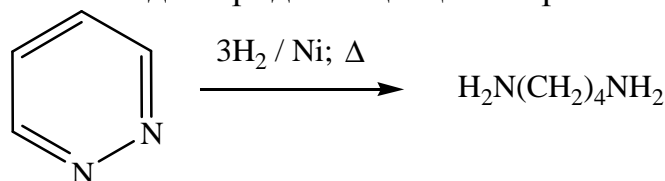
Пиридазин ва унинг ҳосилалари

Пиридазин -2080Сда қайнайдиган, кучсиз ҳидли, рангсиз суюқлик бўлиб, сувда ёмон эрийди.

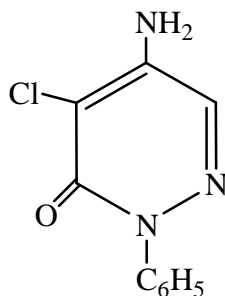
Пиридазин малеиндиальдегид ва гидразиндан олинади:



Кимёвий хоссалари жиҳатидан пириимидинга ўхшайди. Каталитик гидрогенлаганда пиридазин ҳалқаси парчаланеди:

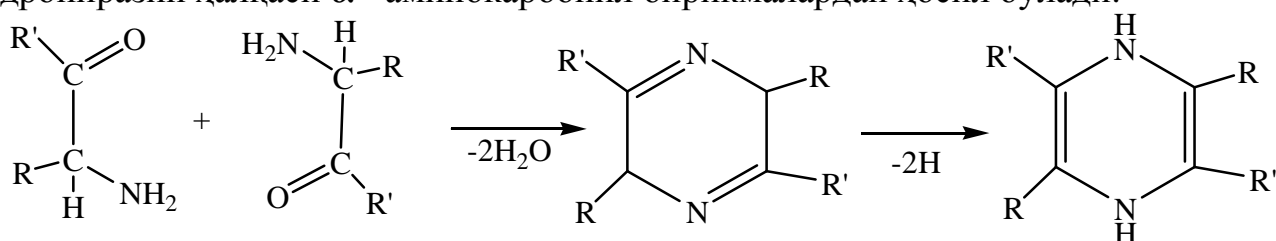


Пиридазин органик синтезда ишлатилади. Унинг ҳосилалари муҳим гербицидлардир. Масалан, феназон (пирамин) қанд лавлаги далаларидаги бегона ўтларни йўқотишда ишлатиладиган самарадор гербицид ҳисобланади:

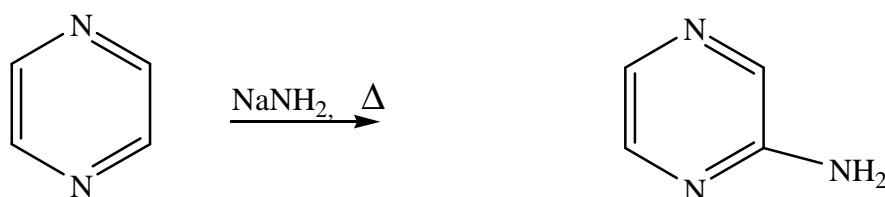


Пиразин ва унинг ҳосилалари

Пиразин 57°C да суюқланадиган, кучсиз ҳидли, рангсиз кристалл модда. Дигидропиразин ҳалқаси α -аминокарбонил бирикмалардан ҳосил бўлади:



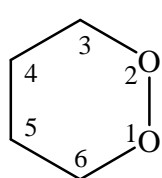
Пиразин учун Чичибабин реакцияси характерли:



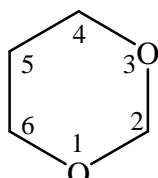
Пиразин органик синтезда қўлланилади:

2. Ҳалқасида иккита кислород бор олти аъзоли гетероцикллар (диоксанлар)

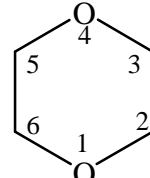
Бу гетероциклларга 1,2-, 1,3-, 1,4-диоксанлар киради:



1,2-диоксан

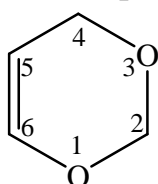


1,3-диоксан

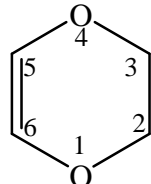


1,4-диоксан

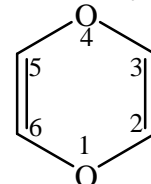
Диоксанларнинг қуйидаги тўйинмаган аналоглари ҳам мавжуд:



1,3-диоксен

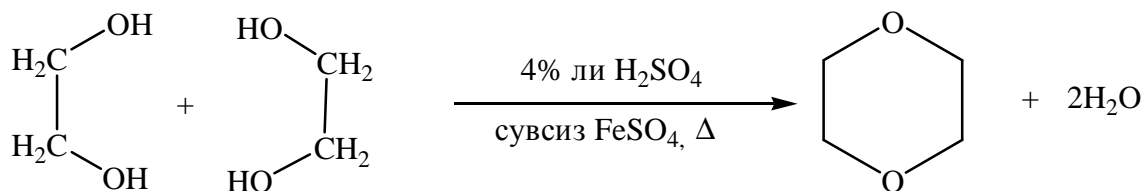


1,4-диоксен

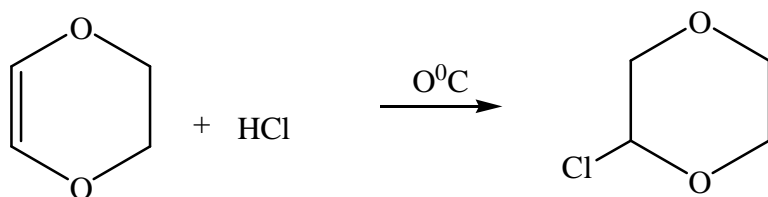


1,4-диоксадиен

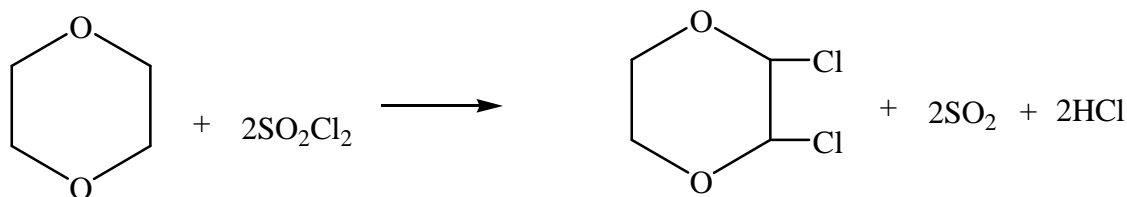
Бу бирикмалардан 1,4- диоксан яхши ўрганилган 1,4- диоксан ҳалқали эфир ҳисобланади. Уни олиш учун этилен гликол 4% ли H_2SO_4 (Фаворский усули) ёки сувсиз FeSO_4 билан қиздирилади:



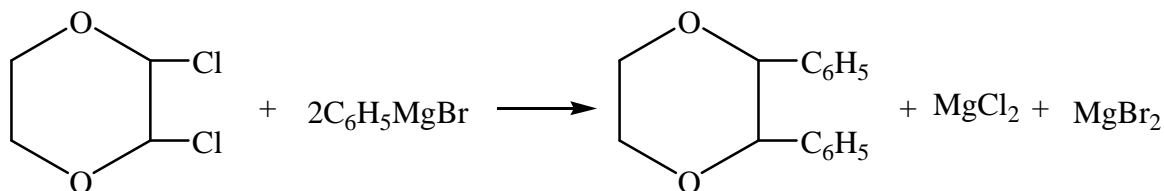
1,4 – диоксан баъзи хоссалари жиҳатидан оддий эфирларни эслатади. У кўпчилик оксидловчилар таъсирига чидамли. Монохлор-1,4-диоксенга водород хлориднинг бирикишидан ҳосил бўлади:



1,4- диоксанни бензоил пероксиди иштирокида сульфурил хлориди билан хлорлаганда асосан 2,3 дихлор- 1,4 – диоксан ҳосил бўлади:



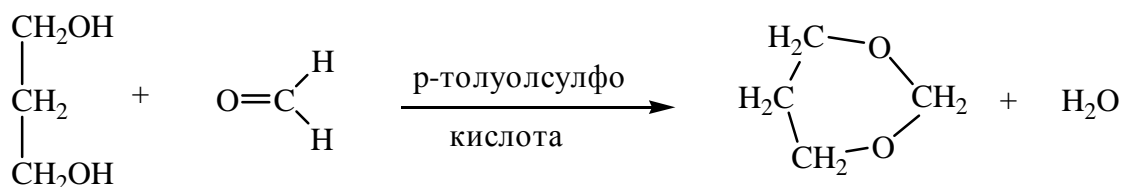
1,4 – диоксаннинг арилли ҳосилалари қуйидагича олинади:



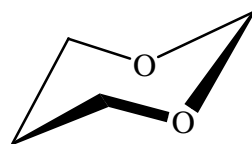
1,4 – диоксан айрим реагентларни кислород атомларига бириктириб, барқарор маҳсулотларни ҳосил қилади. Масалан, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{Br}_2 + 65^\circ\text{C}$ да, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ эса $+101^\circ\text{C}$ да қайнайди.

1,4- диоксандаги С-О- С боғлар оддий эфирлардаги шундай боғларга нисбатан кучли қутбланганлиги боис бу бирикмалар барқарор.

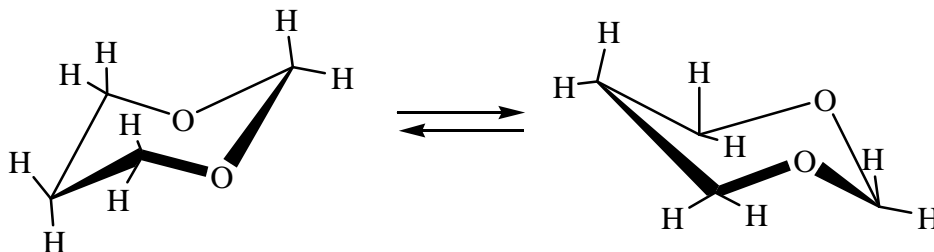
1,3- диоксан – суюқлик бўлиб, тузилиши жиҳатидан формальдегиднинг ҳалқали ацетали ҳисобланади. У триметиленгликол ёки ацетилендан олинади:



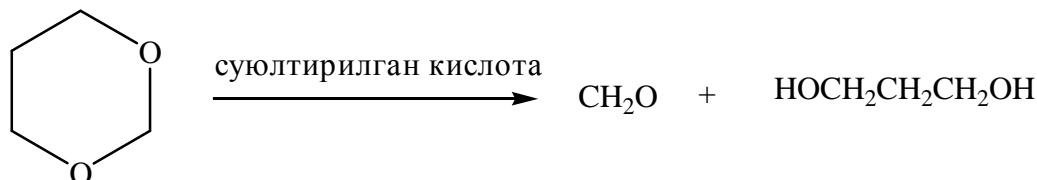
1,3- диоксанлар стереокимёси конформацион анализни ривожланишида ката роль ўйнайди. 1,3 – диоксан энергетик жиҳатдан қулай “кресло” конформациясида мавжуд бўлади:



Ҳалқанинг доимий инверсияси натижасида креслонинг бир шакли бошқасига жуда тез ўтиб туради:

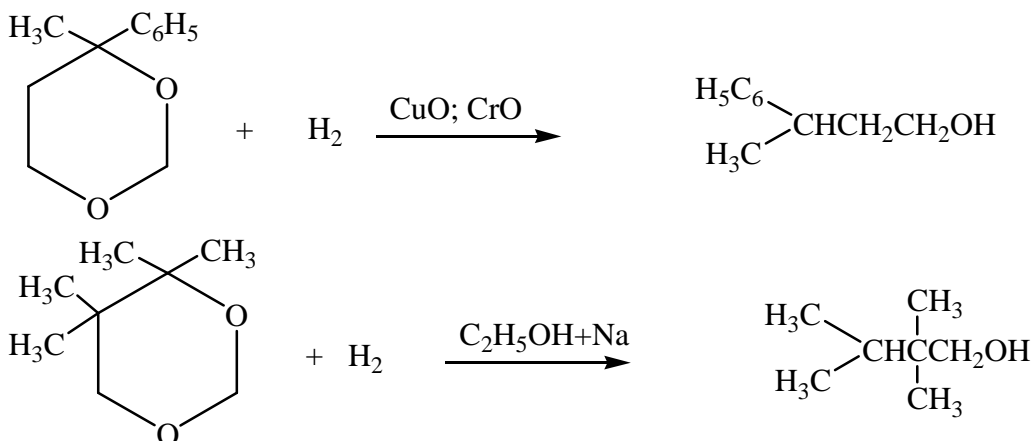


1,3 – диоксанлар ацеталлар ва кеталлар учун характерли бўлган кўп хоссаларни номоён қилади. Улар ишқорларнинг совуқ эритмалари таъсирига чидамли, лекин кислотали муҳитга гидролизланиб формальдегид ва полигидрокси бирикмаларни ҳосил қилади:

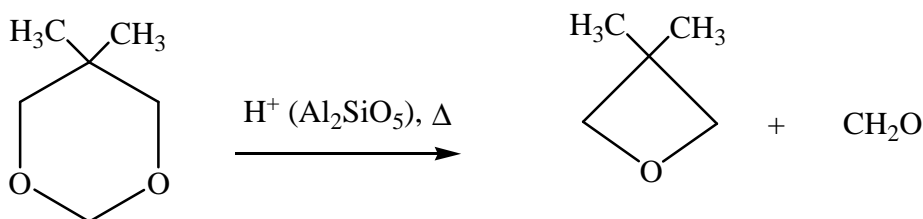


Бу реакция қайтар бўлиб, унуми 10-20 % ни ташкил қилади.

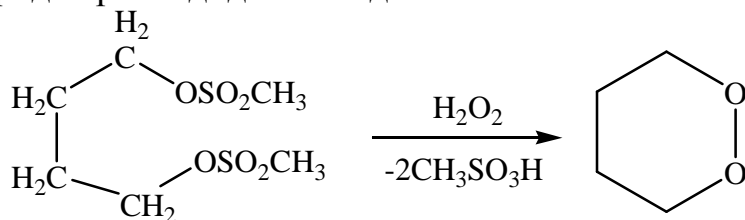
1,3 – диоксанларнинг гидрогенолизи олиниши қийин бўлган спиртларни синтезлашда қулай реакциядир:



Алюминосиликатли катализатор иштирокида 370-450⁰С да қиздирилганда 1,3 – диоксанлар ҳалқаси тўрт аъзоли оксетангача тораяди:



1,2 – диоксан 1956 йилда бутандиол- 1,4- бисметан – сульфонат ва водород пероксидидан олинди:

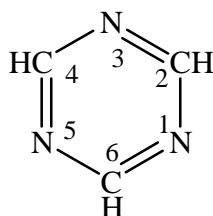


1,2 – диоксанни гидрогенлаганда бутандиол – 1,4, кислота ёки ишқор билан парчалаганда эса γ - гидроксипутантриольдегид ҳосил бўлади.

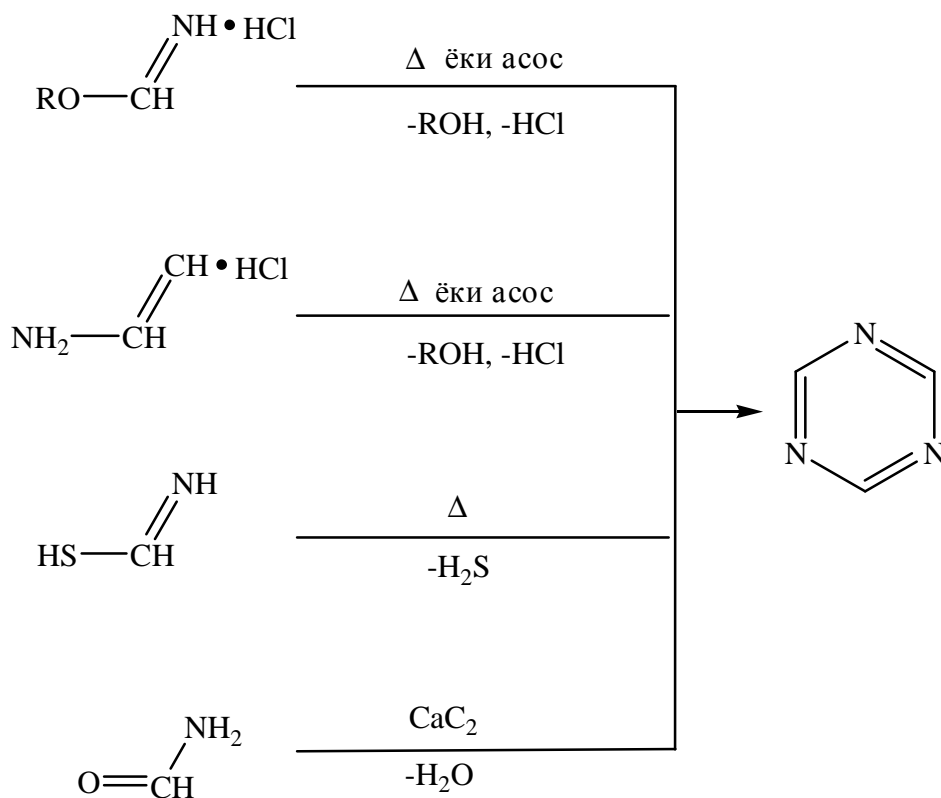
3- Ҳалқасида учта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар (триазинлар)

S-триазин

S-триазинни 1895 йилда неф олди, Леин унинг тузилиши 1953 йилда аниқланди:



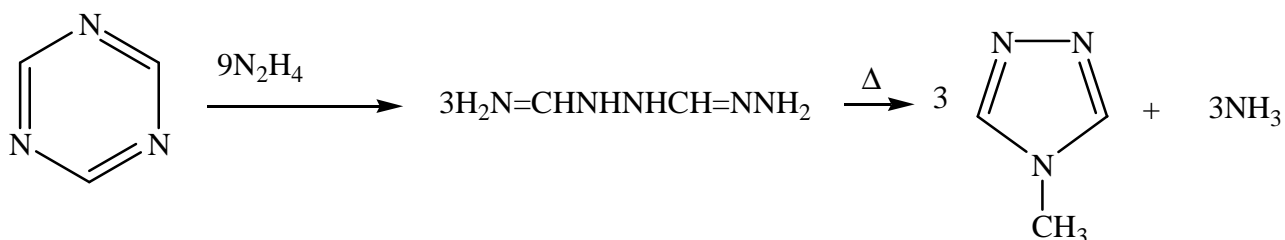
Унинг олинishi куйидаги схемада келтирилган:



S- триазиннинг ароматик структураси углерод атомларининг учта π - электроли ҳисобидан ҳосил бўлади.

S- триазинни сульфолаш ва нитролаш реакциялари ҳали амалга оширилгани йўқ. Уни 140 – 200 °С да хлорганда оз миқдорда 2,4 – дихлор - S- триазин ва 2,4,6 – трихлор - S- триазин, 115 – 120 °С да бромлаганда эса юқори унум билан реакцияга киришиш қобилияти жуда кучли бўлган 2,4 – дибром - S- триазин гидробромид ҳосил бўлади. S- триазиннинг турли нуклеофиллар билан реакциялари яхши ўрганилган.

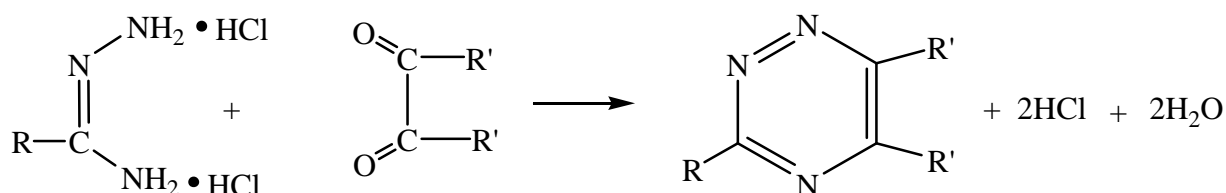
Алмашинмаган симм – триазин 0°С да сувсиз гидразинда симм- триазолга қайта гуруҳланади:



S- триазин ҳосилалари гербицидлар (атразин, симазин, пропазин, прометин) сифатида ва пластмассалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Триазинли гербицидлар катта дозада кемирувчилар ва сичқонларга қарши заҳар сифатида ишлатилади.

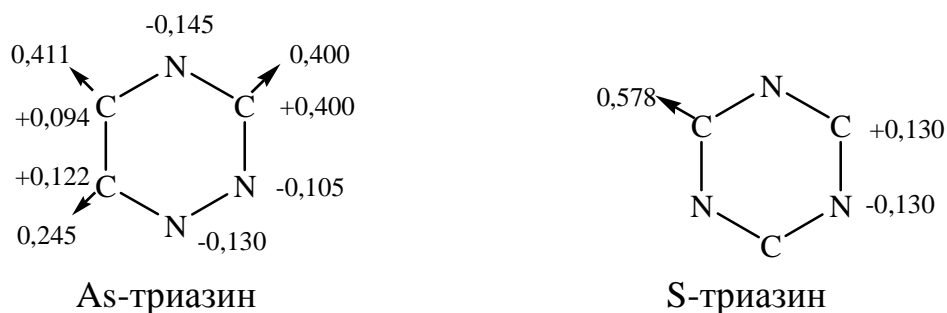
As -триазин

As –триазинлар ёки 1,2,4 - триазинлар амидразонлар гидрохлоридлари ва 1,2 – дикарбонил бирикмалардан синтез қилинади:

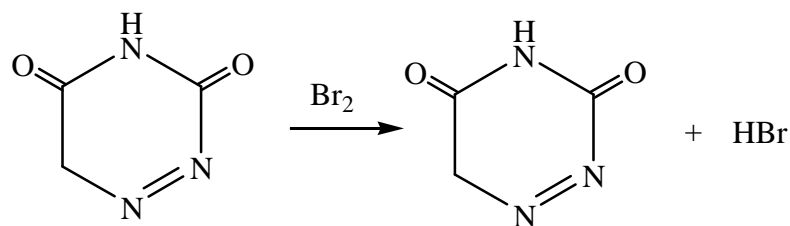


As –триазиннинг ўзи 1966 йилда формаидразон ва глиоксалдан олинди.

As –триазинда электрон зичлиги текис тарқалган эмас. Унинг молекуляр диаграммаси (таққослаш учун s –триазинникини ҳам келтирамиз) қуйидагича:

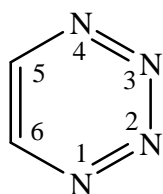


As -триазин дипол моменти ката (3,24 Д) бўлган барқарор бирикма. Унинг ҳалқаси осон парчланади. Лекин as –триазиннинг 3,5 – дигидрокси ҳосиласи (оксо шаклида) электрофил алмашиниш (бромлаш) реакциясига киришганда ҳалқаси очилмайди:

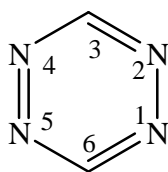


Тетразинлар

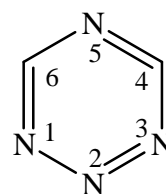
Тетразинлар куйидаги структуравий изомерлар ҳолида учрайди:



1,2,3,4- ёки
виц-тетразин



1,2,4,5- ёки
симм-тетразин



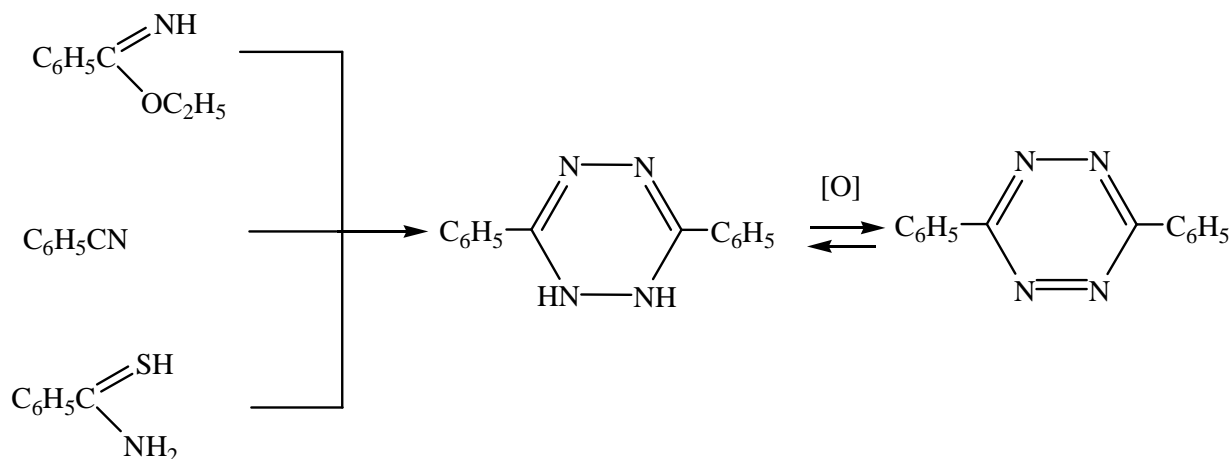
1,2,3,5- ёки
асимм-тетразин

Симм – тетразинлар яхши, виц- тетразинлар эса кам ўрганилган.

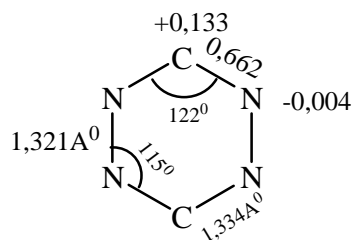
Асимм – тетразинлар тўғрисида ҳозирча ҳеч қандай маълумот йўқ деса бўлади.

Ароматик табиатига қарамасдан барқарорлаштирувчи ўринбосари йўқ тетразинлар ҳатто симм – тетразинлар ҳам одатдаги шароитда унчалик барқарор эмас. Симм- тетразинлар ҳавода беқарор бўлиб, кавшарланган ампулаларда инерт газ атмосферасида ва қоронғида сақланади.

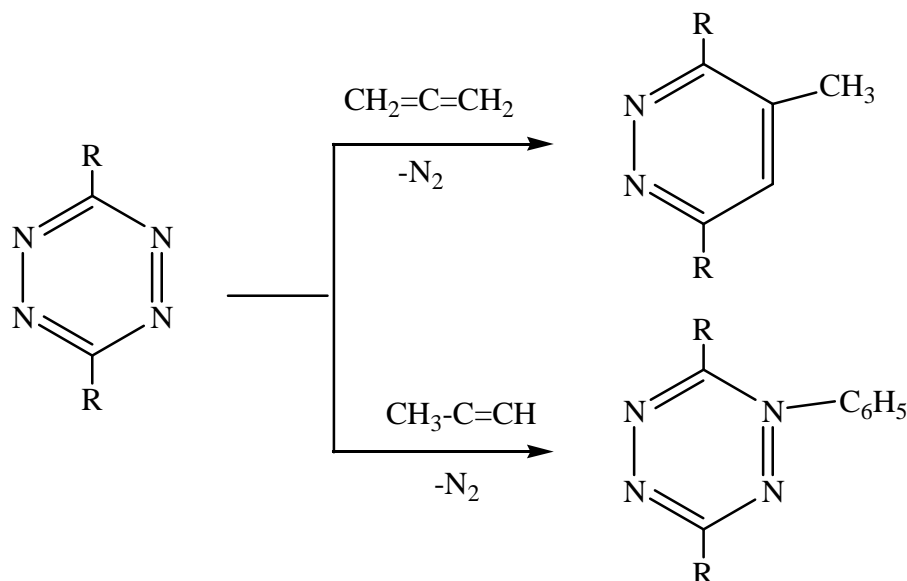
Тетразинли бирикмаларнинг асосий қисмини 3,6 – алмашинган симм – тетразинлар ташкил қилади. Булар имминоэфирлар ёки тиоамидлар ва гидразиндан олинади:



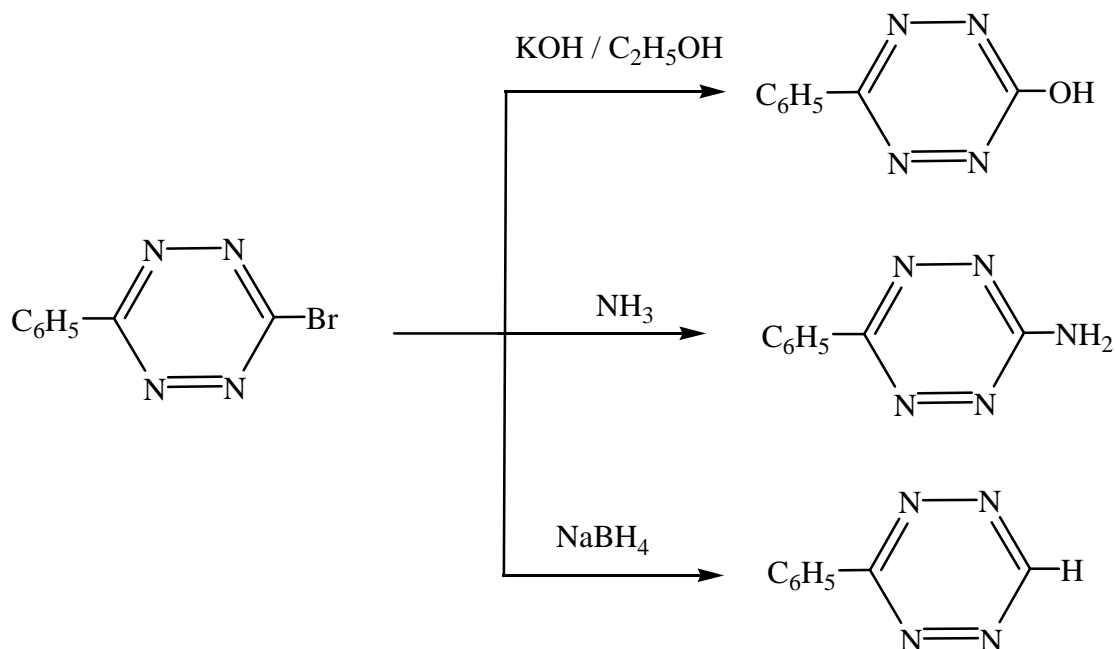
Тетразин молекуласи шакли бирмунча ўзгарган олтибурчак бўлиб, икки конформацияда (текис ва “ванна” типдаги) мавжуд бўлади. Симметтетразиннинг геометрик ва электрон параметрлари қуйида келтирилган:



3,6 – диалмашинган S- тетразинлар аллен ва фенил ацитилен билан реакцияга киришганида азот ажралиб , 3,6 – диалмашинган придазинлар ҳосил бўлади:



S- тетразин ядроси тўғридан-тўғри нуклеофил ўрин олиш реакциялари амалга оширилган эмас. S- тетразиннинг қуйидаги ҳосиласида бром атоми гидрокси – ёки амино- гуруҳ ёки гидрид ионига нуклеофил алмашинади:



Таянч иборалар

Диазинлар – ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Пиримидин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1- ва 3- ҳолатларида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Урацил – 2,4 – дигидроксиимидин

Тимин – 5- метилурацил

Цитозин – 2- гидроксид-4- аминопиримидин

Барбитур кислота- 2,4,6 тригидроксиимидин

Пиридазин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1- ва 4- ҳолатларида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

1,2- 1,3- ва 1,4 – диоксанлар – тегишли равишда ҳалқасининг 1,2-,1,3-,1,4- ҳолатларида иккита кислород атоми бор олти аъзоли тўйинган гетероциклик бирикмалар.

S- триазин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1-, 3- ва 5- ҳолатларида учта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1- ва 4- ҳолатларида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

As -триазин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1-, 2- ва 4- ҳолатларида учта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Виц – тетразин- ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1-, 2-, 3- ва 4- ҳолатларида тўртта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Симм- тетразин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1-, 2-, 4-, ва 5- ҳолатларида тўртта азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар

Асимм- тетразин - ҳалқасида навбатлашиб келган учта оддий ва учта қўш боғ ҳамда 1-,2-,3- ва 5- ҳолатларида иккита азот атоми бор олти аъзоли гетероцикллар.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.

а) 2,4 –диметил пиримидин

б) 6- аминопиримидин

в) 2,4,6 – трихлорпиримидин

г) 4- гидроксипиримидин

д) 2,4- дихлорд- 5 – нитропиримидин

е) 2,5 – диметилпиразин

ж) 2,3,5,6- тетрафенилпиразин

з) 3,4,5,6 – тетрахлорпиридазин

и) Симм-тетрахлор-1,4-диоксан

й) Симм-тетразиндикарбон-3,6 кислота

2. Пиримидин ва унинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади? Реакция тенгламаларини ёзинг.

3. Пиримидин киришадиган характерли реакциялар тенгламаларини ёзинг.

4. Пиримидин ва унинг ҳосилалари қаерларда ишлатилади?

5. Пиридазиннинг олинishi, характерли реакциялари ва ишлатилиш соҳаларини баён қилинг.

6. Пиразиннинг олинishi, характерли реакциялари ва ишлатилиш соҳаларини баён қилинг.

7. 1,4 –диоксан ва унинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади? Реакциялар схемаларини кўрсатинг.

8. 1,2- ва 1,3 – диоксанларнинг олинishi реакциялари схемаларини ёзинг.

9. 1,2 – ва 1,3 – диоксанлар киришадиган характерли реакциялар схемаларини ёзинг.

10. S-триазин ва as – триазин қандай усуллар билан олинади? Реакциялар схемаларини ёзинг.

11. 3,6 – Дифенил симм – тетразин қандай усуллар билан олинади? Реакциялар схемаларини ёзинг.

12. 3,6 – диалмашинган S-тетразинлар учун хос бўлган реакцияларга мисоллар келтиринг. Уларнинг схемаларини ёзинг.

10 – маъруза. Бициклик гетероцикллар

Режа:

1. Пурин

А. Олиниш усуллари

Б. Физикавий ва кимёвий хоссалари

В. Муҳим ҳосилалари

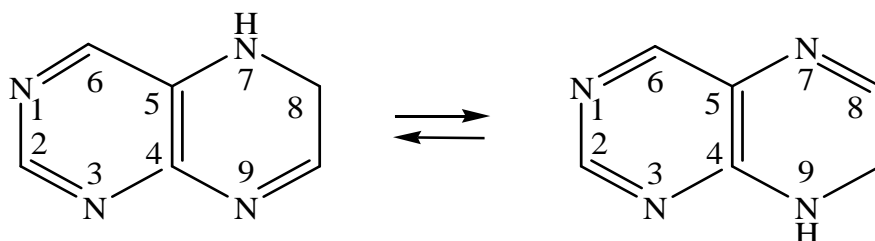
2. Птеридин

А. Олиниш усуллари

Б. Тузулиши ва реакциялари

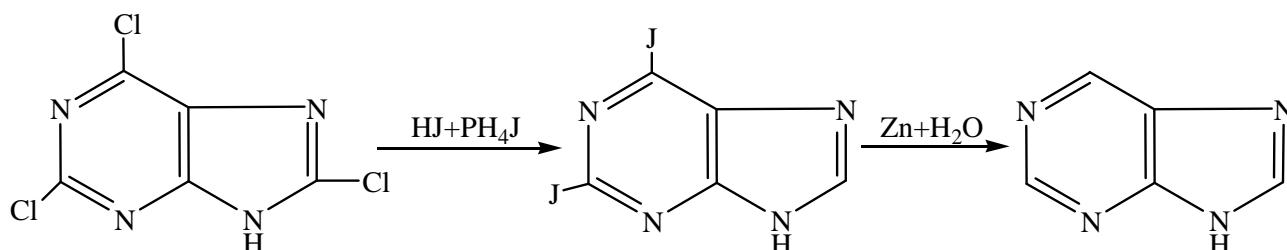
1. Пурин

Пурини 1884 йилда Э. Фишер очди. Пуриннинг бициклик тизими ўзаро туташган иккита гетероцикл (пиримидин ва имидазол) дан иборат. Пурин тузулиши жиҳатдан таутомер тизим бўлиб, кристалл ҳолатида водород атоми 7 ҳолатдаги азот билан боғланганлигининг эҳтимоллиги нисбатан каттарок:

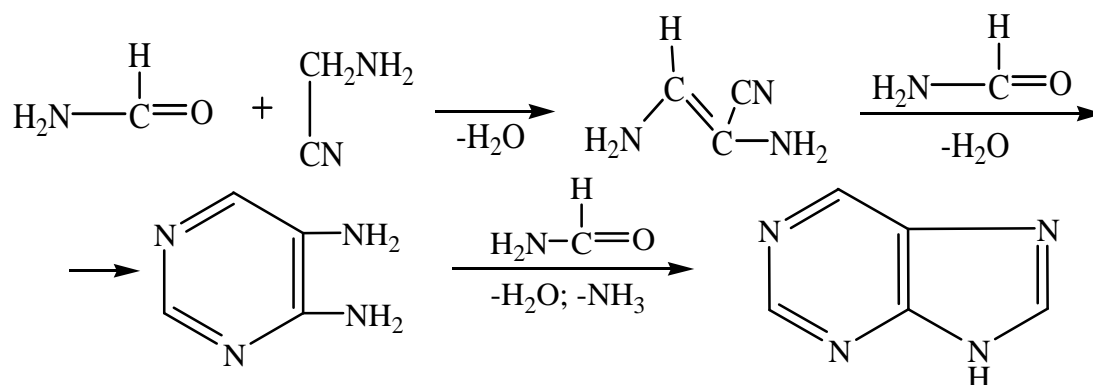


А. Олиниш усуллари

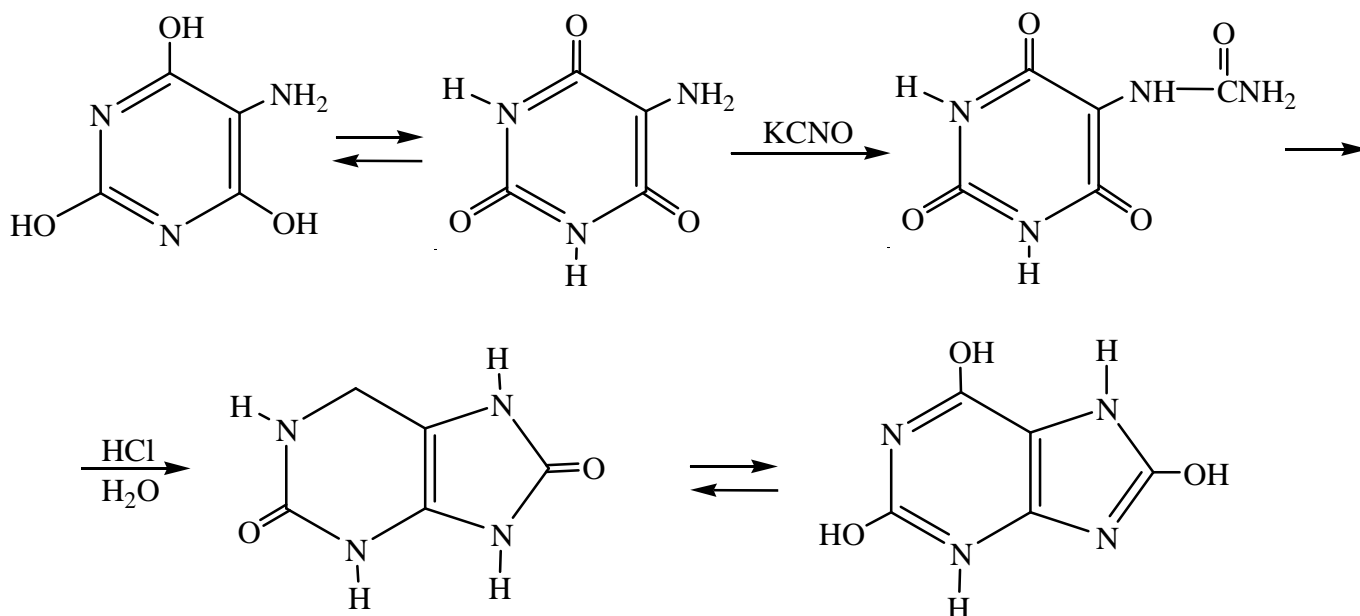
1. 2,6,8 – трихлор пуриндан олиш:



2. Аминоацетонитрил ва формаиддан олиш



3. Пурин ҳосилаларини аминогидрокспиримидинлар (масалан, аминобарбитир кислота) дан олиш мумкин:

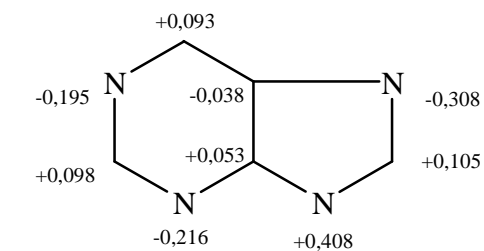


Б. Физикавий ва кимёвий хоссалари

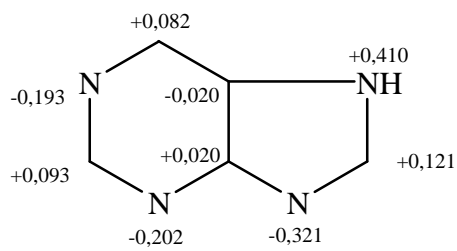
Пурин ва унинг ҳосилалари-рангсиз кристалл моддалар. Гидокси- (оксо-) ва аминогурӯҳлари бор ҳосилалари кам эрувчи бўлиб, юқори ҳароратда суюқланади. Чунки бу бирикмаларда водород боғланиш воситасида кучли молекулалараро таъсирлашув бор.

Пуринда делокаллашиши анча катта бўлган туташишли 10π - электронли тизим мавжуд. У оксидловчилар таъсирига чидамли амфотер бирикма (кучсиз NH – кислота ва кучсиз асос) бўлиб, алкилланган 9 – алкил ҳосилалар беради.

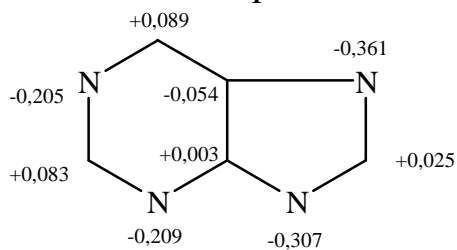
Б. ва А. Пюльманлар пурин учун ҳар бир атомдаги электрон зичлигининг қиймати бўрсатилган учта молекуляр диаграммани тавсия қилдилар:



I



II

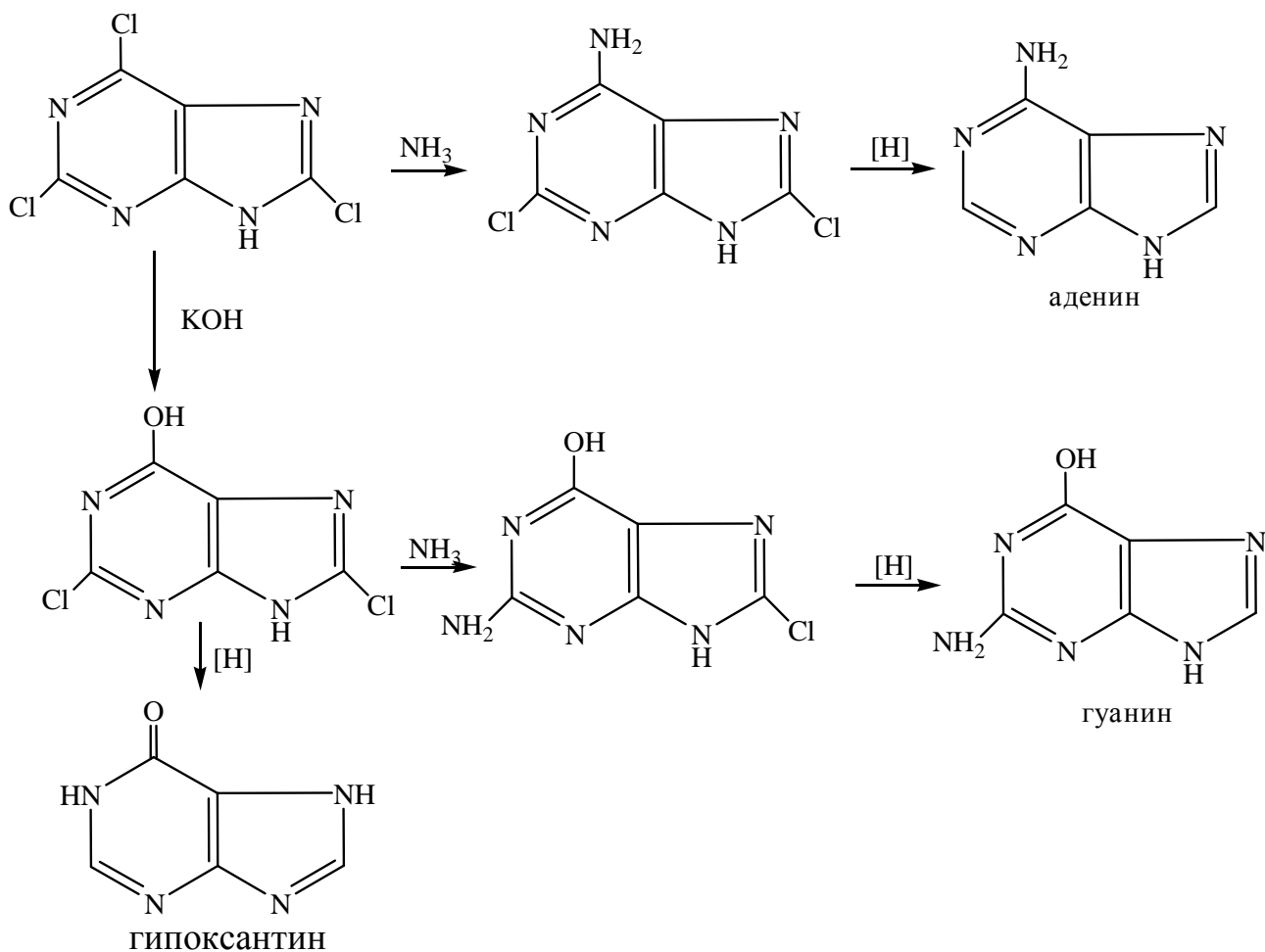


III

I – протон N9 билан боғланган пурин молекуласи учун
 II– протон N7 билан боғланган пурин молекуласи учун
 III– N7 ва N9 эквивалент азот атомлари бор пурин молекуласи учун

Пуриннинг гидроксисилалари таутомер бирикмалар ҳисобланади. Улар таутомер оксо шаклда мавжуд бўлган NH- кислоталардир.

Пуриннинг галогенли қосилаларидан нуклеофил алмашиниш йўли билан гидроксид – ва аминоҳосилалар олинади. Масалан 2,6,8 – трихлорпуриндан пуриннинг муҳим ҳосилалари синтез қилинади:

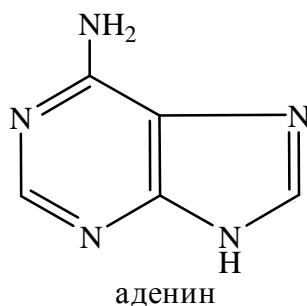


Пурин - 216°C суюқланадиган, сувда эрийдиган рангсиз кристалл модда. У 5,6 – диаминопиримидиндан олинади ва органик синтезда қўлланилади.

В. Муҳим ҳосилалари

Аденин, гуанин, ксантин, сийдик кислотаси, ҳамда кофеин ва теобромин алкалоидлари пуриннинг муҳим ҳосилаларидир.

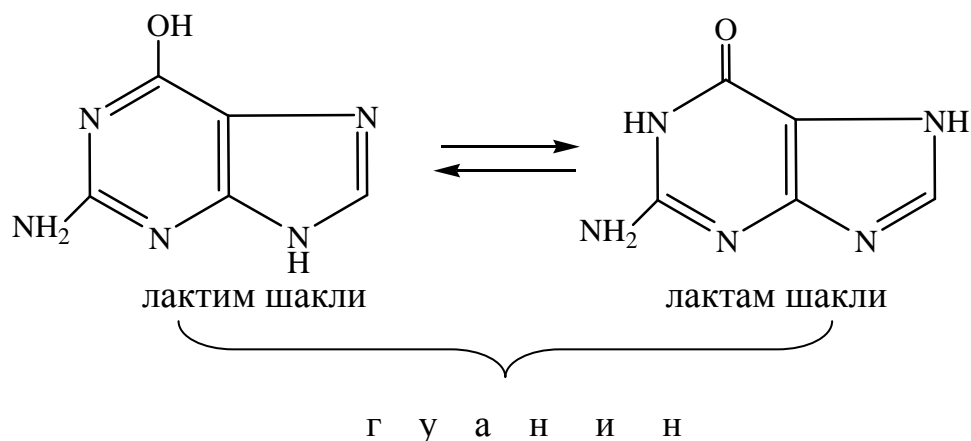
Аденин (6 – аминопурин) – $360 - 365^{\circ}\text{C}$ да суюқланадиган, сувда эрийдиган, рангсиз кристалл модда:



Аденин нуклеотидлар, нуклеозидлар, нуклеин кислоталар, аденозинтрифосфат кислота, баъзи ферментларининг муҳим таркибий қисми ҳисобланади, у хамиртуриш нуклеин кислоталари гидролизотарларидан олинади шунингдек 4,5,6 – триаминопиримидин ёки 2,6,8 – трихлорпуридиндан синтез қилинади. Саноатда формамид ва POCl_3 ни босим остида қиздириш билан олинади.

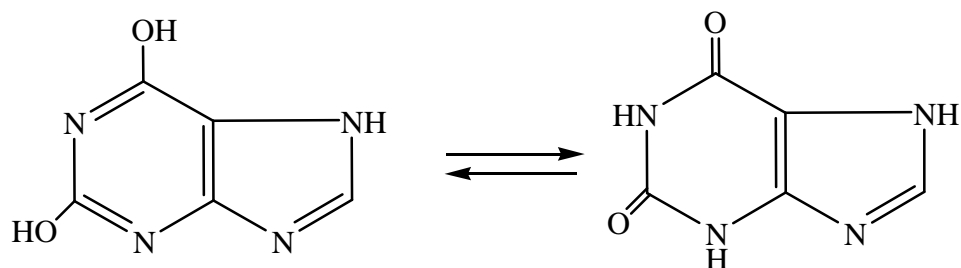
Аденин асос бўлиб, иккита протонни (1- ва 7- азот атомларига) бириктиради. У бром билан электрофил алмашилиш реакциясига киришиб, 8-бромаденин ҳосил қилади лекин diaзонни тузлари билан азобирикиш реакцияга киришмайди. Аминогуруҳ адениннинг нуклеофил алмашилиш реакцифларига киришиш фаоллигини кучсизлантиради. Аденин органик ва микробиологик синтезда дастлабки модда сифатида, шунингдек тиббиётда (донор қонининг консервонти сифатида) ишлатилади.

Гуанин (2 – амино – 6 – гидропурин) - 365°C суюқланадиган рангсиз кристалл модда бўлиб, қушлар экскременти, балиқ ва судралиб юривчилар тангачалари, нуклеин кислоталар гидролизаторларида учрайди. У-2,6,8-трихлорпуридиндан ёки бошқа усулар синтез қилиниши мумкин:

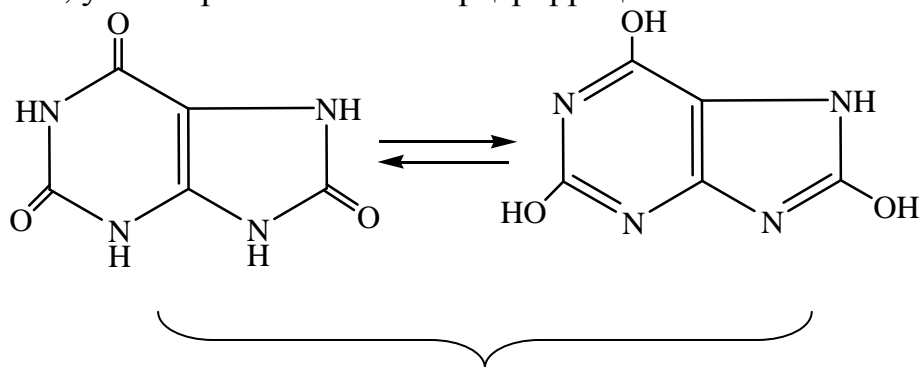


Гуанин лактам (оксо) шакли барқарор. Гуанин –кучсиз NH-кислота ($\text{pK}_a=9,2$) ва кучсиз асос ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=3,3$) ҳисобланади. У нуклеотидлар, нуклеозидлар ва нуклеин кислоталари таркибига киради.

Ксантин (2,6 - дигидроксипурин) асосан оксошаклида мавжуд бўлади:



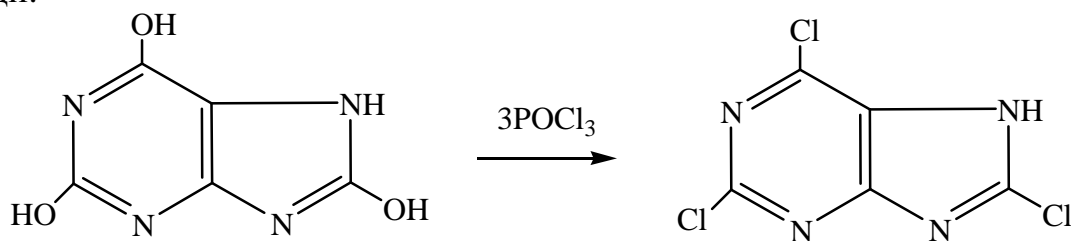
Сийдик кислота (2,6,8 – тригидроксиурин) – рангсиз кам эрувчи кристалл модда. Уни 1776 йилда Шееле очган. Сийдик кислота таутомер бирикма бўлиб, унинг триоксошакли барқарорроқ:



с и й д и к к и с л о т а

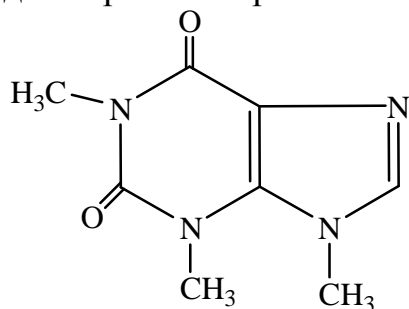
Сийдик кислота икки асосли NH – кислота бўлиб, икки қатор тузлар (уратлар) ҳосил қилади.

У тирик организмлар модда алмашинувининг маҳсулоти бўлиб, қушлар экскрементларида кўп миқдорда учрайди. Синтетик йўл билан барбитур кислотадан олинади. POCl_3 билан реакцияга киришганида 2,6,8 – трихлорпурин бўлади:



2,6,8 – трихлорпуриндан пуриннинг турли ҳосилалари синтез қилинади.

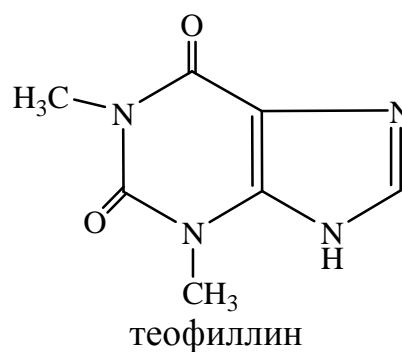
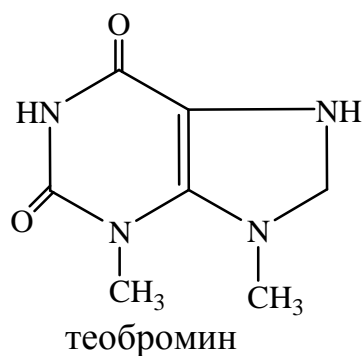
Кофеин (1,3,9 – триметил – 2,6 – дигидроксиурин) - 235°C да суюқланадиган, сувда эрийдиган рангсиз кристалл модда:



У алкалоид бўлиб, кофе дукаклари ва чой баргларида олинади. Кофеин асос хоссаларига эга, кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. У тиббиёда марказий асаб тизимининг стимулятори сифатида кенг ишлатилади.

Кофеин пурин бирикмалари учун хос бўлган барча реакцияларга киришади.

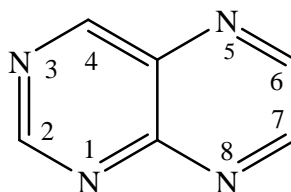
Кофеиннинг иккита структур аналоги (теобромин ва теофиллин) ҳам муҳим биологик аҳамиятга эга:



Пуриннинг синтетик ва табиий ҳосилалари (6-хлор-9-метилпурин, 2-амино-6-меркаптопурин, 6-меркапто-9-н-пропилпурин, 2-аминопурин, 2,6-дионопурин, 2,6,8-трихлорпурин, 2,6-дихлор-7-метилпурин, кофеин, теофиллин, теобромин тиббиётда ишлатилади.

2. Птеридин

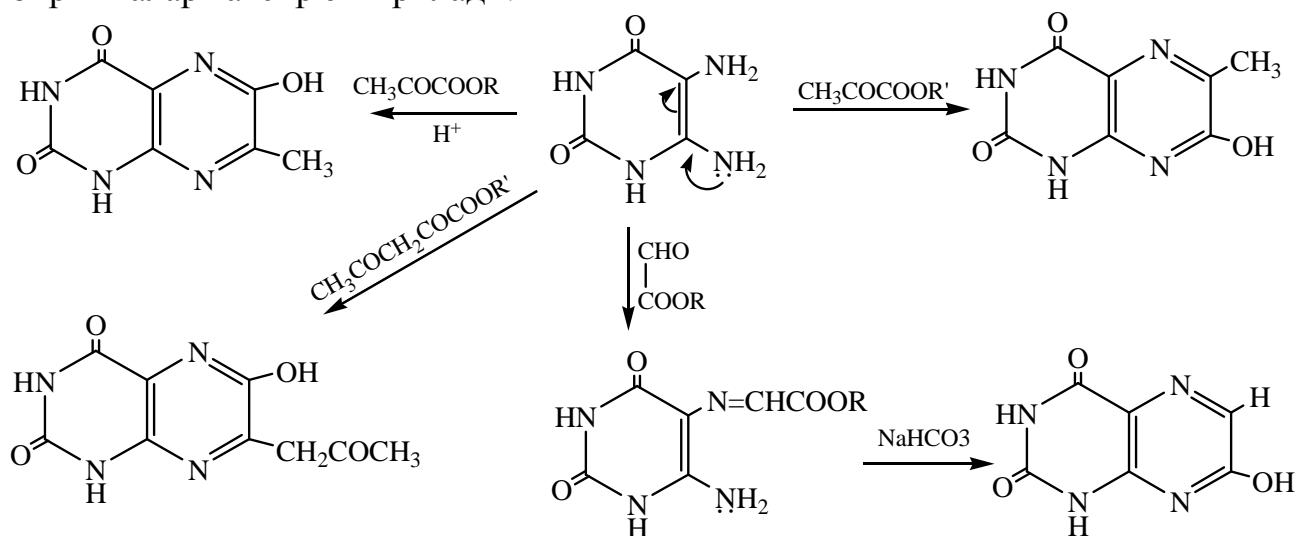
Птеридинда пиримидин ва пиазин ядролари конденсирланган:



Птеридиннинг ўзи фақат назарий аҳамиятга эга, лекин унинг айрим ҳосилалари биокимёвий жараёнларда муҳим роль ўйнайди.

А. Олиниш усуллари

Птеридин ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш учун пиримидиннинг бифункционал ҳосилаларига ногетероциклик табиатли бифункционал бирикмалар таъсир эттирилади:



Б. Тузилиши ва реакциялари

Птеридин нафталиннинг тўртта СН – гуруҳи азот атомларига алмашган ўзига хос аналогидир. Лекин азот атомлари умумлашмаган электрон жуфтларининг нафталин тизими π - электронлари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида птеридиннинг ароматик хоссалари кучсизланади, структурасининг барқарорлиги камаяди, π - электронлари эса азот атомларида қисман локаллашади.

Ренкентструктур таҳлил птеридин молекуласининг текис тузилганлиги, валент бурчаклари ва боғларининг узунлиги бир хил эмаслигини кўрсатади.

Птеридин молекуласидаги барча азот атомлари манфий зарядланган, пиримидин ҳалқасидаги азот атомининг заряди пиразин ҳалқасидаги азот атомининг зарядига нисбатан катта.

Птеридин молекуласининг углерод атомларида борадиган электрофил алмашиниш реакциялари номаълум. Аксинча, птеридин учун нуклефил алмашиниш реакциялари характерли. С4 - птеридин молекуласидаги реакцияга киришиш қобилияти энг кучли углерод атомидир.

Барча нуклефил алмашиниш реакциялари S_N2 -механизмда боради.

Птеридин нуклеофил бирикиш реакцияларига ҳам киришади.

Таянч иборалар

Пурин – молекуласида пиримидин ва имидазол ҳалқалари конденсирланган, тўртта азот атом ива тўртта қўш боғи бор бициклик гетероциклик бирикма.

Пуринлар – пуриннинг гомологлари ва ҳосилалари.

Аденин – 6-аминопурин.

Гуанин – 2-амино-6-гидроксипурин.

Сийдик кислота – 2,6,8-тригидроксипурин.

Кофеин – 1,3,9-триметил-2,6-дигидроксипурин.

Птеридин – молекуласида пиримидин ва пиразин ядролари конденсирланган, тўртта азот атом ива бешта қўш боғи бор бициклик гетероциклик бирикма.

Птеридинлар – птеридиннинг гомологлари ва ҳосилалари.

Савол ва машқлар

1. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.

- а) 2,6-дибромпурин; б) 2,6-дихлор-8-гидроксипурин;
- в) 2,8-дихлор-6-гидроксипурин; г) 2,6-диэтокси-8-бромпурин;
- д) 6-хлор-9-метилпурин; е) 1,7-диметилгуанин;
- з) 1,3,7-триметилсийдик кислота

2. Пурин ва унинг ҳосилалари қандай усуллар билан олинади? Реакция схемаларини ёзинг.

3. Пуриннинг характерли хоссаларини баён қилинг.

4. Пуриннинг муҳим ҳосилалари тузилиш формулаларини келтиринг.

5. Пуриннинг тиббиётда қўлланиладиган ҳосилалари формулаларини ёзинг.

6. Птеридинлар қандай олинади? Реакциялар схемаларини ёзинг.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений.-М.: Высшая школа.-1978.
2. Химическая энциклопедия.-Том I.-М.: -1988.
3. Справочник химика. – Том II.-М.:Химия.-1964.
4. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии.-2.-М.: Мир.-1978.
5. Искандаров С.И., Абдусаматов А.А., Шоймардонов Р.А. Органик химия.-Тошкент. Ўқитувчи.-1979.
6. Шоймардонов Р.А. Органик кимёдан савол, масала ва машқлар.-Тошкент.-Ўқитувчи.-1996.
7. Общая органическая химия под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса.-Т.8. Азотсодержащие гетероциклы. Пер. с англ. под ред. Н.К. Кочеткова.-М.:Химия.-1985.
8. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Книга 2.-М.: Химия, 1970, с.309-324
9. Химическая энциклопедия.-Том II.-М.: -1990. 65-69- б.
10. Шоймардонов Р.А., Иботов Б.Х. Органик кимёдан кўп босқичли синтезлар ва аралашмаларга оид масалалар ечиш. Бухоро.-2004
11. www.ras.ru
12. www.aboutstudy.ru
13. www.biblioteka.ru
14. www.books.myweb.ru
15. www.magister.msk.ru

МУҲДАРИЖА

Сўз боши	3
1-маъруза. Кириш.	4
2- маъруза. Бир гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар.	15
3- маъруза. Икки гетероатомли уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар.	30
4- маъруза. Бир гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар. Пиррол ва унинг ҳосилалари.	41
5- маъруза. Кислород, олтингугурт, кремний, германий, фосфор, мишяк ва селен сақланган беш аъзоли гетероцикллар.	64
6- маъруза. Икки ва ундан ортиқ гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар (азоллар)	87
7- маъруза. Пиридин ва унинг ҳосилалари.	114
8- маъруза. Хинолин, изохинолин, акридин, пиран, тиапиран ва уларнинг ҳосилалари.	127
9 – маъруза. Икки ва ундан ортиқ гетероатомли олти аъзоли гетероцикллар.	145
10 – маъруза. Бициклик гетероцикллар.	159