АЛЬДЕГИДЛАР ВА ЦИАНИД ГУРУҲИ ЎРТАСИДА БОРАДИГАН РЕАКЦИЯ МЕХАНИЗМЛАРИНИ КВАНТ КИМЁВИЙ ҲИСОБЛАШ АСОСИДА ЎРГАНИШ

Ў.О.Маматқулова, Н.Х.Тўхтабоев, Д.У.Эгамбердиев

Мақолада альдегидлар ва цианид гуруҳи ўртасида борадиган реакция механизмлари адабиётлардаги маълумотлар асосида ўрганилди. Олиб борилган квант кимёвий ҳисоблаш натижаларини адабиётларда келтирилган маълумотларга таққослаш қўлланган методнинг афзаллигини кўрсатди.

***Калит сўзлар:** альдегид, цианид гуруҳи, амбидент реакцион қобилият, Хартри-Фок методи.*

В данной статье рассмотрен механизм реакции между альдегидами и цианидной группой. Результаты современных квантово-химических расчетов сопоставлены с результатами различных литературных источников и доказана значимость квантово-химических вычислений.

***Ключевые слова**: альдегид, цианидная группа, амбидент реакционная способность, метод ХФ (Хартри-Фока)*

The present article deals with the mechanizm of reaction of aldegid matters and sian groups. The kvant method accounts of the results have been compared with the results of different sources and proved the importance of Kvant-chemical calculations.

***Key words**: aldegid, sian group,ambident reaction method, capability.*

Альдегидлар ва унинг бирикмалари бирикиш реакцияларига айрим карбонил гуруҳ тутган бирикмаларга қараганда осонлик билан киришади ва тегишли маҳсулотларни ҳосил қилади (схема 1). Шунингдек, альдегидлардаги карбонил гуруҳга нуклеофил реагентларнинг бирикиши осон бориши адабиётлардан маълум. Альдегидлар ва цианид гуруҳи ўртасида борадиган нуклеофил бирикиш реакциясида цианид иони амбидент реакцион қобилиятни намоён этади. Бундан ташқари альдегидларнинг ўзи ҳам боғланган амбидент – ион ва енол ҳосил қилиши мумкин [1].

Ушбу мақолада альдегидлар ва нуклеофил реагент – цианид кислотаси ўртасида борадиган нуклеофил бирикиш реакция механизмларини замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари орқали назарий жиҳатдан ўрганиш натижалари келтирилди.

Альдегидлардаги карбонил гуруҳ кучли қутбланган гуруҳ ҳисобланиб, уларнинг дипол моменти $8{,}3\cdot10^{-30}$–$8{,}7\cdot10^{30}$ Кл·м (2,5–2,6Д)га тенг. Шунингдек, карбонил бирикмалар қутбланувчанлик хоссасига ҳам эга. Буни боғларнинг молекуляр фракцияси қийматлари билан ҳам изоҳлаш мумкин. С – О боғи учун R = 1,5 бўлса, С = О учун R =3,3...3,5 га тенг, яъни карбонил гуруҳи атомларидаги эффектив зарядлар ташқи омиллар (ҳужум қилувчи реагентлар) таъсирида кўпаяди. Альдегидларнинг қутблилиги ва қутбланувчанлиги карбонил гуруҳнинг тузилишига боғлиқ. Карбонил гуруҳ электроманфийлиги бир-биридан кескин фарқ қиладиган иккита атомдан ташкил топган. Боғ ҳосил бўлишида ҳар қайси атомдан иккитадан орбитали қатнашади ва биттадан σ- ва π-боғ ҳосил бўлади. Карбонил гуруҳдаги электрон сурилиши С – О боғидагига қараганда кўпроқ. С = О боғи С – ОН боғидан қисқароқ, боғ узунлиги мос равишда, $d_{C=O}$ = 0,12 нм, d_{C-O} = 0.144 нм [1-3].

Альдегид бирикмаларининг кимёвий реакциялари, асосан, қутбланган электроноакцептор карбонил гуруҳи бўйича боради. Бундан ташқари α-ҳолатдаги водород атомининг алмашиниши билан ҳам ўзгаришларга учрайди. Баъзи карбонил бирикмалар, масалан, формальдегид α-водород атомини тутмайди. Шуни ҳам ёдда тутиш керакки, альдегидларнинг кетонларга қараганда реакцион қобилияти юқоридир. α– ҳолатда водород атоми тутувчи карбонил бирикмалар кучсиз СН – кислоталар бўлиб, боғланган амбидент – ион ва енол ҳосил қилиши мумкин:

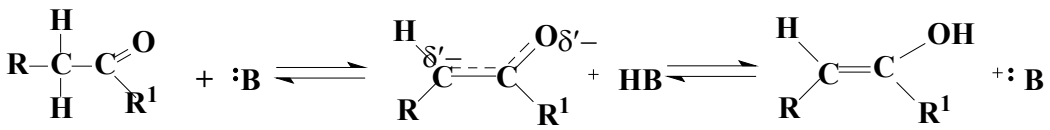


Схема 1. *α – ҳолатда водород атоми тутувчи карбонил бирикмаларнинг боғланган амбидент ҳосил қилиши*

Шунингдек, енолланувчи карбонил бирикмалар таутомер системалар бўлиб, енолнинг миқдори жуда кам, яъни 10^{-2} – 10^{-6} % атрофида бўлади. Шунинг ўзи ҳам баъзи бир реакцияларнинг енол ҳолат орқали боришига етади [3]. Бундан ташқари, кислород атомидаги тақсимланмаган электронлар ҳисобига альдегидлар кучсиз асос сифатида кислоталар билан таъсирлаша олади. Кислотадаги мусбат қутбланган водород атоми, кислоталик константаси ва кислота концентрациясига боғлиқ равишда, альдегиднинг карбонил гуруҳига водород боғи орқали ёки ковалент боғ билан боғланади. Бунинг натижасида альдегиднинг карбонил гуруҳидаги углерод атомининг электрофиллиги ортади.

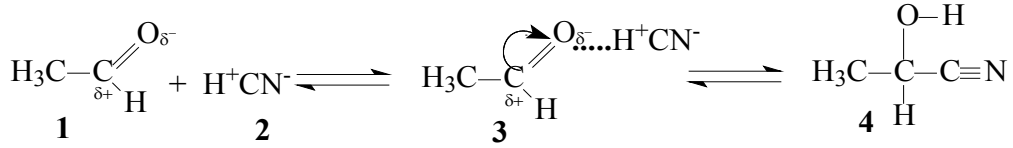


Схема 2. *Альдегидлар кислоталар билан таъсирлашганда, карбонил гуруҳига водород боғ орқали водороднинг бирикиши*

Натижада нуклеофил реагент – цианид иони ҳужуми учун қулай марказ ҳосил бўлади ва тегишли α-оксинитриллар синтезланади (схема 2).

Ушбу реакцияда альдегиднинг карбонил гуруҳи C=O даги кислород атомининг юқори электроманфийлиги туфайли углерод атомида қисман мусбат заряд тўпланади. Нуклеофил заррачада кислород атоми потенциал реакцион марказ бўлади ва реакциянинг биринчи босқичида ҳаракатчан протонни бириктиради. Ҳосил бўлган карбокатиондаги заряд тақсимотини ҳисоблаш натижасига кўра углерод атомидаги заряд миқдори q(C1)= 0,459e га тенг [5].

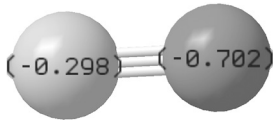
1-жадвал

Бирикмаларнинг ҳисобланган тўла энергия қийматлари E(ккал/мол), дипол моменти μ(Д)

HF (Hartree-Fock)				
Бирикма	Газ фаза		Диэтил эфир	
	μ	**E**	**μ**	**E**
1	2.9833	-152.05524867	2.8929	-152.98169678
2	3.0427	-92.35408413	3.4243	-92.35903517
3	6.8948	-244.42458577	7.5462	-244.43262395
4	3.0535	-244.43882343	3.7481	-244.44653539

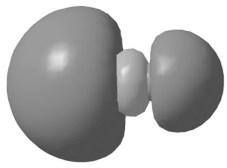
Бу ҳужум қилувчи нуклеофил заррача, яъни цианид аниони учун реакцион қобилияти энг юқори марказ C1 атоми эканлигини кўрсатади. Маълумки, цианид аниони иккиёқлама реакцион қобилият намоён қилувчи нуклеофил заррачадир. Реакциянинг кейинги босқичида нуклеофил реагент ҳужумини аниқлаш мақсадида ўтказилган ҳисоб натижаси 1-жадвалда келтирилган.

Ҳисоб натижасига кўра, цианид анионидаги азот атомида максимал электрон заряди (q(N)= - 0.702e) йиғилган. Углерод атомида эса (q(C)= - 0.298e) электрон зарядининг нисбатан камлиги кузатилади. Демак, зарядлар билан бошқарилувчи реакция механизмида азот атоми нуклеофил бирикиш маркази бўла олади. Адабиётларда келтирилган натижалар [3,4] эса нуклеофил бирикиш углерод атоми билан боришини кўрсатади.



1-расм. *За молекуляр аниондаги атомларда электрон заряд тақсимоти.*

Маълумки, таъсирлашувчи реагентлар чегаравий орбиталлари энергиялари (ҚБМО, ЮТМО) орасидаги фарқ кичик бўлганда, реакция орбиталлар билан бошқарилувчи механизмда боради. Биз ўрганаётган реагентлар таъсирлашуви худди шу усулда бориши ҳисоб натижаларига мос келади.



2-расм. *ЮТМО (Юқори тўлатилган молекуляр орбитал)даги атомларнинг парциал заряд зичлиги улуши.*

Шундай қилиб, нуклеофил заррачанинг ЧО (чегаравий орбитал)да углерод атомининг парциал улуши жуда юқори, шунга кўра, нуклеофил бирикиш реакцияси шу атом воситасида бўлади. Бинобарин, Gaussian98W квант-кимё дастури [6] Хартри-Фок (HF) методи билан олинган натижалар эксперимент натижалари билан мос келади. Бу усулнинг амбидент реакцион қобилиятли бирикмалар ва улар билан борувчи реакцияларни ўрганишда қулай экани кўрсатилди.

Адабиётлар:

1.Перевалова Э.Г и др. Методы элементоорганическая химии.- М.: Наука, 1983.
2. Искандаров С., Содиқов Б. Органик химия назарий асослари. – Т.: Меҳнат, 1987.
3. Asqarov I.R., Isayev Y.T., Mahsumov A.G., Qirg`izov Sh.M. Organik kimyo. –T., 2012.
4. Беленький Л.И., Мамарахмонов М.Х. и др. // Изв. Академии наук, Сер.хим.- 2015.- №5.- С. 1032-1038.
5. Мамарахмонов М.Х., Беленький Л.И. и др. // Изв. Академии наук, Сер. хим.- 2015.- № 3.- С.534-539
6. Frisch M.J. и др. *Gaussian 98, Revision A 5,* Gaussian Inc., Pittsburgh (PA), 1998.

Андижон давлат университети
Андижон қишлоқ хўжалик институти
2018 йил 4 апрелда қабул қилинди
(Тақризчи: проф. Н.Мадихонов)