UDK 547.279.1

TIOL-EN BIRIKISH REAKSIYALARINING AMALGA OSHISH MEXANIZMI

Erkinov Rasuljon Baxtiyor o‘g‘li
Namangan davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
Email: rasuljonerkinov80@gmail.com
Tel: +998993219310
Soliyev Muhammadjon Ismatullayevich
Namangan davlat texnika universiteti “Kimyo” kafedrasi mudiri k.f.f.d, dotsent

Annotatsiya. Hozirgi kunda zamonaviy organik sintezda tiol-en birikish reaksiyalarining keng qo’llanilishiga asosiy sabab, reaksiya natijasida hosil bo’ladigan mahsulotlarninng organik kimyo, polimer sanoati, qishloq xo’jaligi, farmasevtika va tibbiyot sohalarida foydalanish imkoniyatining yuqoriligidir. Ushbu maqolada gidrotiollanish (tiol-en birikish) reaktsiyasilarini amalga oshishining asosiy mexanizmlari muhokama qilinadi.

Kalit so`zlar: merkaptan, alkenning gidrotiolatsiyasi, klik reaksiyalari, Mayklning qo'shilishi, Loesson reaktivi, gil.

Аннотация. В настоящее время основной причиной широкого применения реакций присоединения тиол-ен в современном органическом синтезе является высокая возможность использования в новых областях реакций, образующихся в результате реакции. В этой статье рассматривается основное образование реакций гидротиолиза (присоединение тиола-е).

Ключевые слова: Меркаптан, Альцинал Гидратол, Клико Реакции, Вступление Майкла, Реагент Лессона, глина.

Abstract. Currently, the main reason for the widespread use of thiol-en fusion reactions in modern organic synthesis is the high potential for use in new areas of reaction-induced reactions. This article examines the basic formation (thiol-e addition) of hydrothiolysis reactions.

Key words: Merkaptan, Alcenal hydratol, clic reactions, Michael's accession, Loesson reagent, clay.

KIRISH.

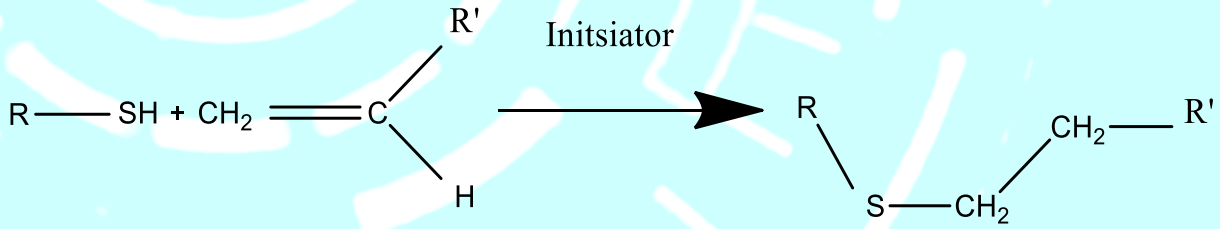
Merkaptanlarning (tiollarning) uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorod birikmalari bilan o'zaro ta'siri reaktsiyasi zamonaviy organik sintezning muhim kimyoviy reaktsiyalaridan biri xisoblanadi.Tioefirlar (yoki organik sulfidlar) qadimdan organik kimyoning rivojlanishi bilan bog'liq va ular ko'plab kimyoviy tadqiqotlar va sintez jarayonlarida muhim rol o'ynagan. 1850-yillarda olimlar oltingugurtli birikmalar, jumladan, tioefirlarni o'rganishga chuqur kirishganlar va tioefirlarning tuzilishi, xususiyatlarini aniqlashda bir necha muhim kashfiyotlar amalga oshirishgan.Tioefirlar haqida birinchi ma'lumotlar 19-asrning o'rtalarida

ISSN 3030-3907

paydo bo'lgan. O'sha davrda olimlar organik birikmalarni o'rganish va ularning xususiyatlarini aniqlashga qiziqish bildirganlar. 19-asrning oxirlariga kelib, organik kimyoda tizimli tahlil usullari rivojlandi. Bu usullar orqali tioefirlarning strukturasini va kimyoviy xususiyatlarini tushunish imkoniyati oshdi. Ushbu reaksiyalarning keng qo'llanilishi ushbu jarayonlarni diqqat bilan ko'rib chiqish va tiol-en o'zgarishlari mahsulotlarini qo'llashning yangi sohalarini aniqlash uchun samarali imkoniyatlarni yaratdi.

ADABIYOTLAR TAHLILI.

Kimyo fanida uglevodorodlar merkaptanlarning (tiollarning) to'yinmagan uglevodorodlar bilan o'zaro ta'siri reaktsiyasi tioefirlarning xosil bo'lishida tiol-en reaktsiyasi sifatida tanilgan zamonaviy organik moddalarning eng muhim reaktsiyalaridan biridir. (alkenning gidrotiolatsiyasi) (rasm. 1).



Ushbu reaktsiya 1905 yilda kashf etilgan, ammo bu reaksiyalardan asosan 90-yillarning oxiri va 2000 – yillarning boshidan foydalanadi. Tiol-en reaktsiyasi mavjud zamonaviy organik sintezda keng amaliy qo'llanilishi va shu munosabat bilan “klik” reaktsiyalari deb ataladigan turga kiradi. Bu atama K.B. Sharpless tomonidan **1998 yilda** ishlab chiqilgan va shuni ta'kidlash kerakki, Sharpless bir nechta hamkorlari bilan birga 2022 yilda klik reaktsiyalari va bioortogonal kimyoni rivojlantirish uchun kimyo bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

Klik reaktsiyalari - bu bitta reaktorda sodir bo'ladigan, minimal miqdorda zararsiz qo'shimcha mahsulotlar ishlab chiqaradigan va "bahorda yuklangan" reaktsiyalar - yuqori termodinamik harakatlantiruvchi kuch bilan tavsiflanadi, bu tez va qaytarilmas ravishda yuqori selektivlikka ega (ba'zi hollarda mintaqaviy va stereospesifiklik bilan) bitta reaktsiya mahsulotining yuqori hosiliga olib keladi.

G.Z. Guseynov, A.G. Gazanov, F.S. Gurbanova tomonidan olib borilgan tadqiqotlarda merkaptan tizimlarining turli sinflardagi to'yinmagan uglevodorodlar bilan o'zaro ta'sir reaktsiyasining asosiy qonuniyatlarini ko'rib chiqillgan.Ular o’z ishlarida ushbu reaktsiyaning asosiy qonuniyatlari, mexanizmlarini va sintezlangan qo'shimchalarni qo'llash sohalari xaqida umumiy malumot berilgan.

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Maqolada ilmiy adabiyotlar ma'lumotlarida keltirilgan, tiol-en birikish reaksiyasi natijasida xosil bo’ladidan birikmalar sintez qilish usullari o’rganilgan va muhokama qilingan. Merkaptanlarga (tiollar) toyinmagan uglevodorodlarning initsiator ishtirokida ta’siri o’rganildi.

ISSN 3030-3907

TAHLILLAR VA NATIJALAR

Tiollarning to'yinmagan bog'langan birikmalar bilan o'zaro ta'siri reaktsiyasi to'yinmagan bo'lakka tiol birikmasining anti-Markovnikov qo'shilishiga olib keladi. Bunday holda, tiol-en birikish reaksiyasi ikkita mexanizm orqali amalga oshiriladi. Agar reaksiyada oddiy alkenlar ishtirok etsa reaksiya radikal mexanizm, konjugatsiyalangan alkenlar ishtirok etsa nukleofil mexanizm bo'yicha boradi.

Erkin radikal qo'shilishi.

Uglerod markazli radikalni hosil qilish uchun -en funktsional guruhi bilan reaksiyaga kirishadigan tiil radikallarini hosil qiluvchi yorug'lik, issiqlik va radikal tashabbuskorlar tomonidan boshlanishi mumkin [3,4]. Zanjirni uzatish bosqichi tiol guruhidan vodorod radikalini olib tashlaydi, keyinchalik u bir nechta tarqalish bosqichlarida qatnashishi mumkin.



Tiollarning (merkaptanlar) alkenlar bilan o'zaro ta'siri.

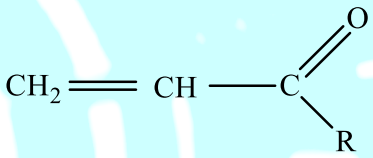
Merkaptanlarga alkenlar radikal mexanizm orqali qo'shiladi. Bu reaksiyadagi olefinlar oddiy yoki funksional bo'lishi mumkin.Reaksiya ultrabinafsha (UV) nurlanish yoki radikal boshlovchilar (peroksidalar, AIBN) vositachiligida amalga oshadi.

Shunday qilib, [5] ishda alkenlarning alkiltiollar bilan rux katalizator ishtirokida amalga oshiriladigan reaktsiyalari tasvirlangan bo'lib, bu jarayon regioselektiv ravishda alkil sulfidlarni hosil qilish imkonini beradi.100 ° C da alkil tiollar yordamida alkenlarni ZnI_2-katalizli gidrotiollash, chiziqli mahsulotlar hosil bo'lmagan holda, Markovnikov tipidagi alkil sulfidlarni hosil qilish berdi. Bundan farqli o'laroq, Zn (OAc) $_2$ katalizatori ishtirokida amalga oshirilgan reaktsiya regioselektiv ravishda faqat anti-Markovnikov tipidagi mahsulotlarni xosil qiladi. Tatqiqot natijalari ushbu reaksiyaning radikal mexanizm orqali borishi ko'rsatdi. Boshqa bir tatqiqotda [6] alkenlarni tiollar bilan rux katalizli regioselektiv gidrotiollash reaksiyasi 4-toluensulfon kislotasi ishtirokida amalga oshirildi.Ushbu jarayon yordamida Markovnikov tipidagi sulfidlar sintez qilindi va anti-Markovnikov sulfidlarining shakllanishi bostirildi. Bundan tashqari, ushbu jarayon ko'plab arilalkenlarni arenetiollar yoki alkiltiollar bilan birlashtirish uchun ishlatilgan. Olefinlarga tiollar va tiobenzoy kislotalarning qo'shilishi Markovnikovga ko'ra regioselektiv ravishda montmorillonit gil K10 (Mont K10) ishtirokida tioefirlar va tiokarboksilik S efirlarini hosil qiluvchi katalizator sifatida davom etadi, shu bilan birga hech qanday katalizator yo'qligida anti-Markovnikov mahsulotlariga nisbatan yuqori selektivlik amalga oshiriladi. Efirlarni Loesson reaktivi bilan ishlov berish natijasida tegishli ditiokarbonil efirlari yuqori mahsuldorlikka erishiladi [7].

Nukleofillik mexanizmi.

ISSN 3030-3907

Bu mexanizmda reaksiyalda oddiy olefinlar emas **konjugatsiyalangan olefinlar ya'ni α,β-to'yingan karbonil birikmasi** bo'ladi.Bunday reaksiyani Michael qo'shilishi deyiladi.Bunday reaksiyani amalga oshirish uchun alken korbanil gurux bilan orttirilgan (konjugatsiyalangan) bo'lishi kerak.Umumiy formulasi;



Bu yerda

CH_2 = CH – moddaning alken qismi

C = O - karbonil qismi

Michael qo'shilishida reaksiya muhitiga e'tibor berish kerak. Harorat xona harorati (25°C) yoki biroz balandroq, pH 8-10 bo'lishi reaksiyani unumli chiqishiga yordam beradi.

Tiol-en birikish reaksiyalarining muhim xususiyatlari

Tiol-en klik reaktsiyasi bilan bog'liq bir nechta muhim xususiyatlar mavjud, bu uni ayniqsa jozibali, qulay va ko'p qirrali reaktsiyaga aylantiradi.

Tiol-en birikish reaktsiyasi turli xil sharoitlarda, shu jumladan radikal yo'llar, supramolekulyar kataliz va katalizatorlar qo'shilmasdan yuqori qutbli erituvchilarda nukleofillar, kislotalar yoki asoslar vositachiligidagi katalitik jarayonlar sodir bo'lishi mumkin.

Har qanday tiolni, shu jumladan yuqori funktsional turlarni ishlatish mumkin. Biroq, reaktivlik S-H bog'lanish kuchiga va reaktsiya mexanizmiga qarab farq qiladi.

Alkenlarning keng doirasi yoki ko'paytirilgan alkenlar mos substrat sifatida harakat qiladi. Ammo reaktivlik reaktsiya mexanizmi va almashtirish sxemasiga qarab sezilarli darajada farq qiladi.

Tiol-ene birikish reaktsiyasi juda tez va bir necha soniya ichida bajarilishi mumkin.

XULOSA

Xulosa qilib aytadigan bo'lsak, biz ushbu sharhda keltirilgan misollar tiol-en birikish reaksiyalari organik kimyoda muhim rol o'ynaydi deb hisoblaymiz. Bu maqolada Tiollarning to'yinmagan bog'langan birikmalar bilan o'zaro ta'sir va bu reaktsiyasini to'yinmagan bo'lakka tiol birikmasini anti-Markovnikov qo'shilishi o'rganilib chiqildi.

Garchi ushbu sharh to'liq bo'lmasada, kelajakda klik kimyosi reaksiyalari orqali yangi medotlar ishlab chiqishni umid qilamiz . chunki Tiol-en birikish reaksiyasi klik kimyosi bilan bog'liq bir nechta muhim xususiyatlar mavjud va uni ayniqsa jozibali, qulay va ko'p qirrali reaktsiyalarga aylantiradi. Sintez qilingan, ammo bu ishda muhokama qilinmagan reaksiyalar hali juda ko'p.

ISSN 3030-3907

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. Г.З. Гусейнов, А.Г. Гасанов, Ф.С. Гурбанова Изучание реакции взаимодействия меркаптанов с непределъными соединениями *Известия ТулГУ. Естественные науки. 2023. Вып. 3* DOI: 10.24412/2071-6176-2023-3-30-42

1. M. Nolan, A. Mezetta, L. Guazzelli [et al.] Radical-mediated thiol-ene 'click' reactions in deep eutectic solvents for bioconjugation // Green Chemistry. 2022. V. 24. N. 4. P. 1456–1462.

2. Taniguchi N. Zinc-Catalyzed Regioselective Addition of Alkyl Thiols to Alkenes via Anion or Radical Reactions // ARKIVOC. 2021. N 3. P. 125–137.

3. Taniguchi N. Bronsted Acid-Assisted Zinc-Catalyzed MarkovnikovType Hydrothiolation of Alkenes Using Thiols // Journal of Organic Chemistry. 2020.V.40.N.3.P.467–472.

4. Kanagasabapathy S., Sudaini A., Benicewicz B. Montmorillonite K

5. Catalyzed Regioselective Addition of Thiols and Thiobenzoic Acids onto Olefins: An Efficient Synthesis of Dithiocarboxylic Esters // Tetrahedron Letters. 2001. V. 42. N. 23. P. 3791–3794.

6. Belley M., Zamboni R. Addition of thiols to styrenes. Formation of benzylic thioethers. J. Org. Chem. 1989. V. 54. N. 5. P. 1230–1232.

7. Ranu B.C., Mandal T. Water-Promoted Highly Selective AntiMarkovnikov Addition of Thiols to Unactivated Alkenes // Synlett. 2007. N. 2. P. 925–928.

ISSN 3030-3907