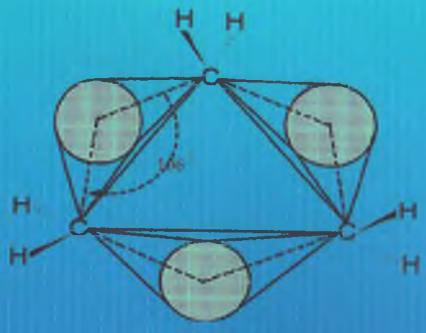


24.2
A-90.

Қ.Н.АХМЕДОВ, **Х.Й.ЙҮЛДОШЕВ,**
М.Р.ЮЛДАШЕВА

ОРГАНИК КИМИЁ УСУЛЛАРИ



24.2
A-90

**К.Н.АХМЕДОВ, Х.И.ЙУЛДОШЕВ,
М.Р.ЮЛДАШЕВА**

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ

(қайта ишланган 3-нашр)

**Ўқув қўлланма
Иккинчи қисм**

Тошкент
«Университет»
2012

PerDU ARM
№ 392663

Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети В-5440400-кимё йўналиши органик кимё умумий курси коллоквиумларининг дастури ўқув материаллари реакцияларнинг механизми бўйича синфлаштирилган. Ўқув материаллари 15 та коллоквиумга бўлинган бўлиб, фақат амалий аҳамияти катта бўлган металлорганик бирикмалар ёрдамида сиңтезлар, диазобирикмалар, органик бирикмаларни сифат ва миқдорий аниқлаш алоҳида мавзу сифатида баён этилган. Қўлланманинг ҳар иккала қисмида ҳам мавзу бўйича янги йиғилган материаллар ягона назарий нуқтаи назардан таҳлил қилиб ёзилган. Қўлланмадаги фикр ва мулоҳазаларни асослаш учун органик кимё фанининг ҳозирги замон тузилиш назарияси асосларидан ҳамда органик моддаларнинг рентгенструктур маълумотларидан, физикакимёвий тавсифларидан яъни дипол моменти, диссоциацияланиш энергияси, атомлараро масофаси, бурчак катталиги, кислоталик диссоциация доимийликлари каби қийматлардан тўла фойдаланишга ҳаракат қилдик. Бизнинг фикримизча органик бирикмалар реакциялари механизмларини билиш органик кимё амалий машғулотларини яхши ўзлаштириш учун асос бўлади.

Қўлланманинг учинчи наشري қайта ишланди ва ҳар бир боб янги материаллар ва механизмлар билан кенгайтирилди.

Қўлланманинг иккинчи қисми олти бобдан иборат бўлиб, ҳар бир боб материаллари органик реакцияларнинг замонавий механизмлари асосида синфлаштирилган ва таҳлил қилиб берилган. Биринчи бобда электрофил реагентларнинг турлари, электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарларнинг қатори тўла берилди. Ароматик бирикмаларнинг электрофил алмашилиш реакциялари қайта ёзилиб, ипсо-хужум ҳақида маълумот берилди. Қўлланманинг 2-6 боблари ҳам қайта ишланди. Қўлланмадан университетларнинг бакалаврият талабалари, магистрлари, аспирантлари ва ўқитувчилари фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар:

кимё фанлари доктори, профессор Абдушукуров А.К.

кимё фанлари доктори, профессор Максумова О.С.

кимё фанлари доктори, профессор Каримов А.К.

1. Боб. Ароматик қатордаги алмашиниш реакциялари

§ 1. Ароматик бирикмаларда борадиган реакциялар ҳақида умумий тушунчалар

Ароматик углеводородлар деб, молекуласи алоҳида боғлар системаси-бензол ядроси тутган ва ўзига хос физик ва кимёвий хоссаларни намоён қиладиган, углеводга бой ҳалқали бирикмаларга айтилади. Ароматик углеводородларнинг энг оддий вакили бензол C_6H_6 . Бензол учта қўш боғга эга бўлган олти аъзоли ҳалқа тутган ясси молекула бўлиб, жуда барқарор. Шунинг учун бензол бирикиш реакцияларига ёмон ва айниқса, уни оксидлаш жараёни эса юқори ҳароратда ёки кучли оксидловчилар таъсирида боради. Аммо бензолда борадиган электрофил ўрин алмашиниш реакциялари майин шароитда юқори унум билан боради.

Ароматик қатор бирикмалари ўзига хос кимёвий хоссаларни намоён қилганлиги сабабли уларни ароматик хоссага эга бўлган бирикмалар деб аталади.

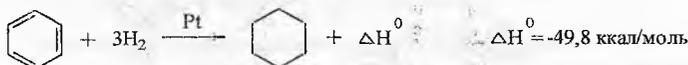
Бензол ва унинг гомологларининг ароматик хоссасини тушунтириш учун ароматиклик тушунчаси қабул қилинган. Ҳозирда ароматикликнинг қуйидаги белгилари ва ўлчамлари мавжуд:

1. Ароматикликнинг биринчи белгиси квант-механик ҳисоблашларга асосланган бўлиб, π -электронларнинг сони ҳисобга олинади. Бунинг учун Э. Хюккель 1931 йилда молекуляр назариясини қўллаб, квант-механик ҳисоблаш олиб бориб ўзининг қуйидаги қондасини яратди: юқори термодинамик барқарорликка эга бўладиган, ёпиқ занжирли текисликда ётадиган, умумлашган $4n+2$ та π электронлари бўлган конъюгирланган система ароматиклик хоссасини намоён қилади.

Бунда $n=0,1,2,\dots$ натурал сонлардир. Демак, конъюгирланган ҳалқа тутган системалар 2,6,10,14,18...га π электронлар тутса, молекулалар барқарор бўлади.

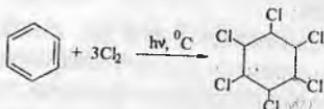
Э. Хюккель қондаси асосида ароматик бирикмаларнинг барқарорлигини ва реакцияга киришиши қобилиятини тушунтириш мумкин.

2. Барқарорликнинг энергетик белгиси. Очик занжирли бирикмалардан ёпиқ занжирли бирикмалар ҳосил бўлганда π электронларнинг делокалланиши ҳисобига энергиядан иқтисод қилинади. Ароматикликнинг барқарорлик энергиясини ҳисоблаш зарур бўлади. Бунинг учун ўзи номалум бўлган гипотетик 1,2,3-циклогексагтриеннинг энергияси билан таққосланади. Бунинг учун бензол ва циклогексенни водород билан Pt катализаторлигида гидрогенлашда ажралиб чиқадиган иссиқликни таққослаб қанча фарқ борлигини билиш лозим бўлади:

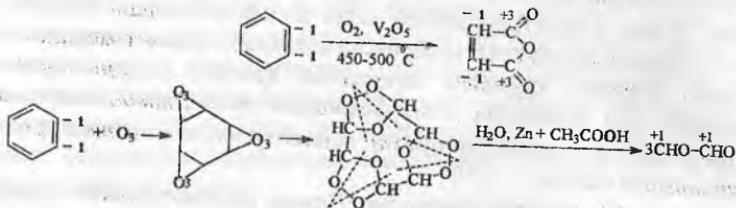


Циклогексен циклогексангача гидрогенланганда -28,6 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Локалланган учта қўш боғ тутган гипотетик 1,3,5-циклогексатриен гидрогенланганда эса уч баробар қўп иссиқлик ажралиб чиқиб, $-28,6 \times 3 = -85,8$ ккал/молга тенг бўлади. Бензолни гидрогенлашда -49,8 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. 1,3,5-циклогексатриен ва бензолни гидрогенлашда ажралиб чиққадиган иссиқлик фарқи $\Delta H^0 = -85,8 - (-49,8) = -36$ ккал/молга, $\Delta H^0 = -36$ ккал/молга тенг. Бу иссиқлик бензолнинг барқарорлик (делокаланиш) ёки резонанс энергияси деб аталади.

Демак, бензол ҳалқаси қутилганга нисбатан ҳам мустақкам молекуладир. Ҳалқали делокаланиш натижасида молекуланинг барқарорлиги ортади. Шунинг учун бензолни хлорлаш нур ва киздириш таъсирида боради:



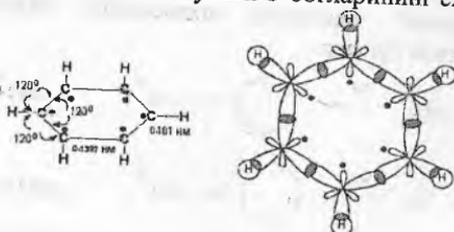
Бензолни оксидлаш ҳам кислород билан юқори ҳароратда катализатор (V_2O_5) иштирокида ёки кучли оксидловчилар таъсирида боради:



3. *Ароматикликнинг учинчи белгиси бензол ҳалқасининг тузилишидир.* Бензол ҳалқасининг тузилиши ароматикликнинг муҳим белгиларидан бири ҳисобланади.

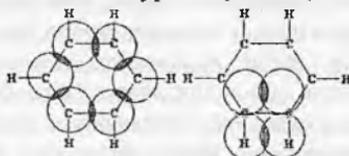
Бензолни электронографик текшириш шунни кўрсатадики, молекула юқори симметрияга эга бўлиб, тўғри ясси олти қиррали бурчакдан иборат. Углерод атомлари тўғри олти қиррали ёпиқ занжирнинг бучакларида жойлашган бўлиб, боғлар орасидаги бурчак 120° , углерод-углерод боғларининг узунлиги эса 0,1397 нм га тенг бўлиб, қиймат жиҳатидан эквивалентдир.

Қуйидаги расмда бензол молекуласи σ -боғларининг схемаси келтирилган:



Расм 1. Бензол молекуласи σ -боғларининг ҳосил бўлиш схемаси

1-Расмдан кўриниб турибдики, бензол молекуласини ташкил қилувчи химма углерод атомлари sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, ҳар бир атом учтадан σ -боғ ҳосил қилади ва яна биттадан p -орбиталини бериб, конюгирланган олтига π -электронлар системасини ҳосил қилишга сарфлайди. Бу p -орбиталлар бир-бирини максимал қоплайди ва умумий π -электронлар системасини ҳосил қилади. p -Орбиталларнинг кўриниши гантелга ўхшаган бўлиб, бензол ҳалқаси текислигига нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган ва бир-бирини бензол текислиги устида ва остида ёнлама қоплайди. Буни бензол молекуласи π -боғларини ҳосил бўлиш схемасида кўриш мумкин (Расм 2):



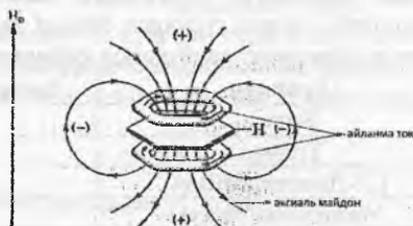
Расм 2. Бензол молекуласи π -боғларининг ҳосил бўлиш схемаси

Бу ҳолатни яна ҳам аниқ кўрсатиш учун σ -боғларни ромча шаклида иккита «тешик кулча» кўринишидаги π -электронлар зичлиги орасида ётибди деб тасвирлаш мумкин. Бундай тасвирлаш π -электронлар зичлигини бензол ҳалқаси текислигининг икки томонида бир текисда тақсимланганини кўрсатади:



4. *Ароматикликнинг тўртинчи белгиси ҳалқанинг магнит майдондаги хоссаи.* Агар бензол молекуласига ташқи магнит майдони (H_0) таъсир эттирилса, ҳалқанинг устида ва остида π -электронларнинг оқими вужудга келади ва магнит майдонини ҳосил қилади. Бу магнит майдони «айланма ток» деб аталади. Магнит майдонинг йўналиши ташқи магнит майдонинг (H_0) йўналишига перпендикуляр бўлади. Бу магнит майдонинг таъсирида аксиаль магнит майдони вужудга келади ва унинг йўналиши ҳалқанинг ичидан ташқарисига йўналган бўлади ҳамда ташқи магнит майдонини (H_0) кучайтиради (водород атомлари атрофида).

Куйидаги расмда бензол ҳалқасининг магнит майдонидаги ҳолати тасвирланган:



Расм 3. Бензол молекуласининг магнит майдондаги ҳолати

Айланма ток протонларнинг ядро ичидаги ва унинг ташқарисидagi кимёвий силжишни келтириб чиқаради. Ароматикликнинг бу белгиси 1H ЯМР

спектроскопияда спектрни баҳолашда қўлланилади. Аммо кимёвий силжишни аниқ баҳолаш учун математик ҳисоблаш олиб борилади.

5. *Ароматикликнинг кимёвий белгиси.* Бензол ҳалқаси бирикмиш реакцияларига караганда электрофиль алмашичиш реакцияларига жуда яхши киришади. Бу белги ароматик бирикмаларнинг кимёвий хоссаларини полиенларнинг кимёвий хоссаларидан фарқи борлигини билдиради.

Шундай қилиб, ароматиклик тушунчаси алоҳида тузилишга эга бўлган, энергетик ва магнит хоссаларини намоён қиладиган, конъюгирланган боғлари бор, ҳалқали системанинг реакцияга киришиши қобилиятини ўзига хос белгиларининг йиғиндисидан иборат эканлигини билдиради.

Молекуляр орбиталлар (МО) назариясига асосан бензол ҳалқасининг олтига углерод атомларининг 2p-орбиталлари ўзаро бирлашиб олтига молекуляр π -орбиталларни ҳосил қилади. Бу МО ларнинг учтаси боғловчи ва учтаси эса бўшаштирувчи орбиталлардир. Қуйидаги расмда бензолнинг молекуляр орбиталлари таъсирланган:



Расм 4. Бензолнинг π -молекуляр орбиталлари

Боғловчи π_1 молекуляр орбитал минимал энергия қийматига эга бўлиб, кесишган нуқтаси йўқ, аммо 6 та углерод атомларини бирлаштиради. Ундан кейин π_2 ва π_3 МО келади. Бу МО айниган орбиталлар деб аталади. π_2 ва π_3 орбиталларнинг биттадан кесишган нуқтаси бор. Бу орбиталларнинг кесишган нуқталари бир-бирига перпендикуляр жойлашган. π_1 , π_2 ва π_3 қарама-қарши спинларга эга бўлган иккитадан электронлар билан банд. Молекуляр орбиталларнинг учтаси бўшаштирувчи орбиталлардир. π_4^* ва π_5^* МО айниган орбиталлар бўлиб, иккитадан кесишган нуқтага эга. π_6^* орбиталл учта кесишган нуқтага эга. π_4^* , π_5^* ва π_6^* орбиталлар бўш орбиталлардир.

Бензол молекуласининг дипол momenti нолга тенг, чунки у кутбланган эмас. Алкилбензоллар кутбланган бўлганлиги сабабли дипол моментига эгадирлар. Дипол momenti алкил гуруҳдан бензол ҳалқаси томон йўналган. Қуйида айрим ароматик бирикмаларнинг дипол қийматлари (μ) келтирилган.

Аренлар	Дипол momenti, μ , D
Бензол	0
Толуол	0,40
1,2-Диметилбензол	0,53
Изопропилбензол	0,43

Бензол ва унинг гомологлари шаронгта ва хужум қиляётган реагентнинг табиатига караб қуйидаги тур реакцияларга киришади:

1. Электрофил ўрин алмашичиш реакциялари;

2.Радикал ўрин алмашиниш реакциялари;

3.Бирикиш реакциялари.

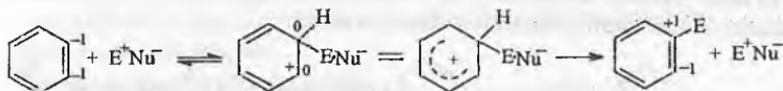
Мана шу реакциялардан биз асосан электрофил механизмда борадиган ўрин алмашиниш реакцияларини кўриб чиқамиз.

Бензол ва унинг гомологлари қаторида мусбат зарядланган заррачанинг ҳужуми билан борадиган ўрин алмашиниш реакцияларига электрофил алмашиниш реакциялари деб аталади ва S_E -белги билан белгиланади, S -алмашиниш, E -электрофил сўзларининг бош ҳарфлари.

Электрофил алмашиниш реакцияси ароматик қаторда жуда кенг фойдаланиладиган синтетик усул бўлиб, турли туман моно-, ди- ва полиалмашинган ароматик бирикмаларни олишда кўп қўлланилади ва органик кимёнинг мураккаб бўлимларидан бири ҳисобланади.

Ароматик бирикмаларни галогенлаш, нитролаш, сульфолаш, алкиллаш ва ациллаш реакциялари S_E2 электрофил ўрин алмашиниш механизми бўйича боради.

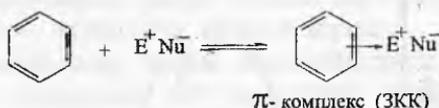
Умуман, аренларда борадиган электрофил алмашиниш реакциялари, шу жумладан алкиллаш ва ациллаш реакциялари ҳам оксидлаш-қайтариш концепцияси нуктаи назаридан оксидлаш жараёнларидан иборат бўлиб, қуйидаги биринчи ва иккинчи элементар реакциялар орқали ўтиб боради:



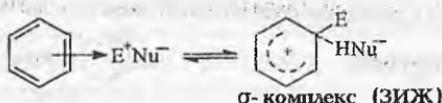
$E = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{SO}_3, \text{H}, \text{R}, \text{RCO}$ ва бошқалар

Бензол ва унинг гомологлари ҳар қандай электрофил реагентлар билан реакцияга киришганда оралик комплекслар ҳосил қилади.

Дастлаб, электрофил заррача-карбокатион ёки кучли кутбланган молекуланинг мусбат зарядланган қисми $E^+ \text{Nu}^-$ ароматик бирикмага ҳужум қилиб, унинг π -электронлари ҳисобига π -комплекс ёки заряд кўчган комплекс (ЗКК) ҳосил қилади:

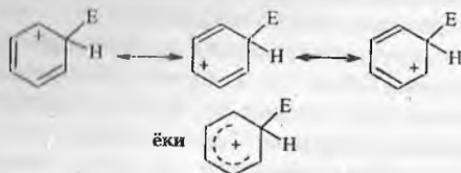


Бу π -комплексда бензолнинг π -электронлари донор, электрофил заррача эса акцептор вазифасини бажаради. Сўнгра электрофил заррача бензол ҳалқасидан иккита электронни тортиб олади ва σ -комплексга ёки зич ион жуфтга (ЗИЖ) ўтади:



σ -Комплекс конъюгирланган карбокатион бўлиб, мусбат заряд бешта углерод атомлари орасида делокаллашган, олтинчи углерод атоми эса sp^3 -

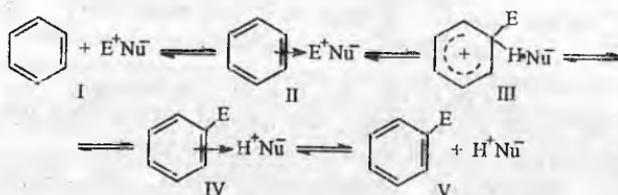
гибридланиш ҳолатида бўлиб, конъюгирланган системада қатнашмайди. Конъюгирланган карбокатиондаги электрон zichлигининг тақсимланишини учта резонанс формулалар орқали тасвирлаш мумкин:



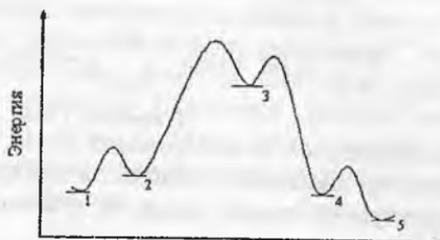
σ -Комплекс барқарорлиги кам бўлган заррача бўлиб, унинг ҳосил бўлиши бензол ҳалқасининг мустаҳкам π -электронлар системасининг бузилишига олиб келади. σ -Комплексдан H^+ ёки E^+ осон ажралиб чиқиб, яна барқарор бензол системаси ҳосил бўлади. Аммо кўп ҳолларда σ -комплексдан протон осон ажралиб чиқади ва алмашган бензол ҳосил бўлади. Шунини айтиш лозимки, орадик маҳсулот сифатида бошқа π -комплекс ҳосил бўлиши мумкин. Бу комплексда эса электрофил заррача вазифасини протон ўтайди.

Электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг тезлиги σ -комплекснинг ҳосил бўлиши билан аниқланади.

Умуман, бензол ва унинг гомологарида борадиган электрофил ўрин алмашиниш жараёнини қуйидагича ёзиш мумкин:

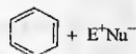


Қуйидаги 5-расмда электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг энергетик диаграммаси келтирилган:



Расм 5. Электрофил алмашиниш реакциясининг энергетик диаграммаси

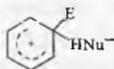
1. Дастлабки ҳолат энергияси



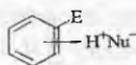
2. π -комплекс – 1нинг энергияси



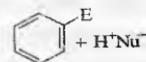
3. σ -комплекснинг энергияси



4. π -комплекс-2 нинг энергияси



5. Охирги ҳолатнинг энергияси



Ароматик бирикмаларда борадиган электрофил ўрин алмашилиш реакциялари қайтар реакциялардир. Уларнинг йўналиши энергетик омилларга (бошланғич ва охирги ҳолатининг энергиясига, С-Е боғнинг энергиясига) ва электрофил E^+Nu^- ва электрофугнинг $H^{\delta+}Nu^{\delta-}$ висбий фаоллигига боғлиқ.

Ароматик бирикмаларнинг энг муҳим ва асосий реакцияларидан бири электрофил алмашилиш реакцияси бўлиб, механизм нуктай назардан муфассал ва чуқур ўрганилган ва органик синтезда кенг қўлланилади.

Электрофил реагентларни юкорида қайд этилгандек содда ҳолда E^+Nu^- кўринишида ёзиш мумкин. Аммо электрофил агент мусбат зарядланган заррача бўлиши шарт эмас. Электрофил агент зарядланмаган электронодефицит заррача бўлиши мумкин. Масалан, SO_3 , $Hg(OCOCH_3)_2$ бошқалар. Ҳозирги даврда электрофил реагентларни шартли равишда уч турга бўлиш мумкин:

1. Кучли электрофиллар;
2. Ўртача кучли электрофиллар;
3. Кучсиз электрофиллар.

1. Кучли электрофиллар. Кучли электрофилларга нитроний катиони N^+O_2 , Cl_2 ва Br_2 нинг Льюис кислоталари – $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$ ва бошқалар билан ҳосил қилган комплекслари ва H_2OBr^+ , RS^+O_2 , HSO_3^+ , $H_2S_2O_7$ ($H_2SO_4+SO_3$) киради.

2. Ўртача кучли электрофиллар. Ўртача кучли электрофилларга алкилгалогенидлар ва ацилгалогенидларнинг Льюис кислоталари $RCl-AlCl_3$, $RBr-GaBr_3$, $RCOCl-AlCl_3$ ва спиртларни кучли Льюис, Бренстед кислоталари билан комплекслари $RON-BF_3$, $RON-H_3PO_4$, $RON-HF$ киради.

3. Кучсиз электрофиллар. Кучсиз электрофилларга диазоний $Ag-N^+ \equiv N$, иминий $CH_2=NH_2^+$, нитрозоний NO^+ катионлари, углерод (IV)-оксиди CO_2 (жуда кучсиз электрофил) киради.

Кучли электрофиллар электронодонор, электроноакцептор ўринбосарлар тутган бензол қатори бирикмалари билан реакцияга осон киришади. Ўртача кучли электрофиллар бензол ва унинг фаоллаштирувчи электронодонор ўринбосарлар, галоген атоми тутган гамологлари билан реакцияга киришади.

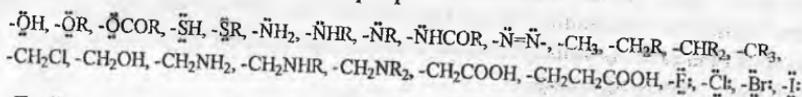
Кучсиз электрофиллар фақат кучли электронодонор ўринбосарлар тутган бензолнинг гомологлари билан реакцияга киришади. Аммо дезактивлаштирувчи электроноакцептор ўринбосарлар ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-COR$, $-CN$) тутган бензолнинг функционал ҳосилалари билан реакцияга киришмайди. Кучсиз электрофиллар кучли электронодонор $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-O^-$ ўринбосарлар тутган бензолнинг функционал ҳосилалари билан реакцияга киришади.

Бензол ҳалқасида жойлашган ўринбосарлар π - ва σ -комплексларнинг ҳосил бўлишига ва қираётган гуруҳларни o -, p - ёки m -ҳолатларга йўналтиришда ҳал қилувчи роль ўйнайди. Ўринбосарлар электрофил ўрин алмашиниш реакциялари боришини осонлаштиради ёки қийинлаштиради. Электронодонор ўринбосарлар π -комплекс (ЗКК) ҳосил бўлишини енгиллаштиради, чунки, ионланиш энергиясини (ИЭ) камайтиради ва σ -комплекс барқарорлигини оширади. Электроноакцептор ўринбосарлар π -комплекс ҳосил бўлишини жуда қийинлаштиради, сабаби ионланиш энергиясини (ИЭ) оширади, аммо σ -комплексни нисбатан камроқ барқарорлаштиради.

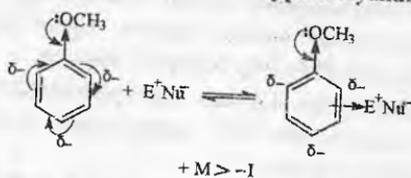
Агар қираётган гуруҳ σ -комплексда мумкин қадар маълум бир ҳолатга йўналтирилган бўлса, электронодонор ўринбосарлар σ -комплексни барқарорлаштиради. Бензол ҳалқасининг o - ёки p -ҳолатларида жойлашган ўринбосарлар таъсирида σ -комплекснинг барқарорлиги ошади ва унинг мусбат заряд қиймати камаяди. Ўринбосарларнинг σ -комплексда қатнашишини курсатмоқ учун резонанс формулалардан фойдаланиш мумкин.

Ўринбосарлар ўз хусусиятига қараб икки хил бўлади: 1. Электронодонор ўринбосарлар; 2. Электроноакцептор ўринбосарлар.

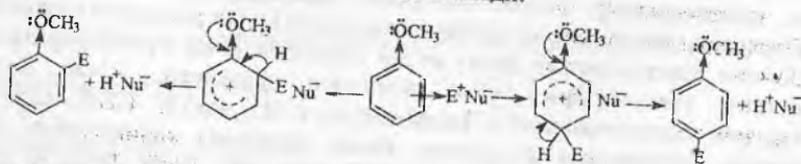
I. Электронодонор ўринбосарлар:



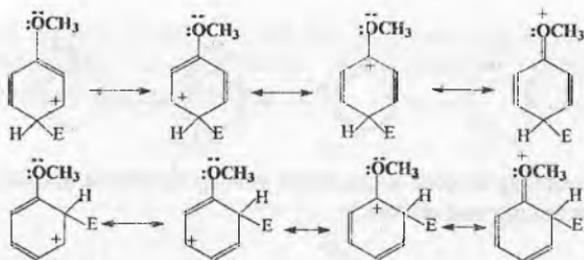
Бу ўринбосарлар биринчи қатор ўринбосарлари - *орто*-, *пара*- ҳолатларга йўналтирувчилар деб аталади. Биринчи қатор ўринбосарлари бензол ҳалқасидаги электрофил ўрин алмашиниш реакцияларини боришини осонлаштиради ва қираётган электрофилни асосан, o - ва p -ҳолатларга йўналтиради, чунки, электронодонор ўринбосарлар σ -комплексдаги мусбат заряд қийматини камайтиради ва унинг барқарорлигини оширади. Буни эса анизолда борадиган электрофил алмашиниш реакциясида яққол кўриш мумкин:



Электронодонор ўринбосар - метокси гуруҳ σ -комплексдаги мусбат зарядни делокалланишида қуйидагича қатнашади:



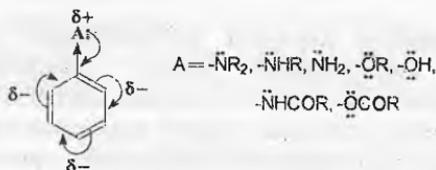
σ -Комплекс барқарорлиги ошишини резонанс формулалар орқали аниқроқ курсатиш мумкин:



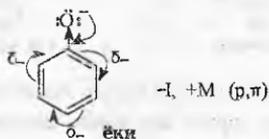
Электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг йўналиши ва тезлиги биринчидан, тургун ҳолатда бўлган реакцияга киришмаган молекула электрон булuti зичлигининг тақсимланишига яъни, статик омилга, иккинчидан, реакция вақтида ароматик ҳалқа электрон булuti зичлигини қайта тақсимланишига яъни динамик омилга боғлиқ. Реакция жараёнида электрофил реагент таъсирида ароматик ҳалқа электрон булuti зичлигининг қайта тақсимланиши содир бўлади ва унга ядрога жойлашган ўринбосар таъсир қилади.

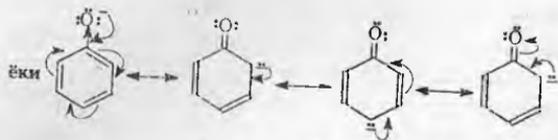
Ўринбосарнинг ароматик ҳалқа билан таъсирлашуви индукцион ва мезомер таъсирлар орқали амалга ошади. Ҳамма орто-, пара-ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарлар ароматик ҳалқа электрон булuti зичлигини оширади ва уни электрофил реагентлар билан таъсирлашувини енгиллаштиради.

Бензол ҳалқаси ўринбосарларининг таркибидаги гетероатомлар тақсимланган электрон жуфтларига эга бўлса, улар мусбат (p , π - гуташиш) мезомер таъсир ёки манфий индукцион таъсирни намоён қилади. Манфий индукцион таъсирнинг йўналишини электроманфийлиги углерод атомига нисбатан катта бўлган гетероатомлар аниқлайди. Азот ва кислород атоми тутган ўринбосарларнинг $+M$ таъсири $-I$ таъсирдан кучлироқ бўлганлиги сабабли, бундай ўринбосарлар ароматик ҳалқани фаоллаштиради, яъни ҳалқанинг электрон булuti зичлигини бензолга нисбатан кескин оширади. Буни қуйидаги формула орқали тасвирлаш мумкин:

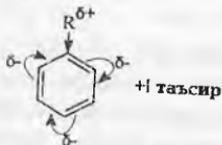


Фенол гидроксил гуруҳи кислород аниони энг кучли орто-, пара-ҳолатга йўналтирувчи ўринбосар бўлиб, у $+M$ таъсир (p , π -гуташиш) ва $-I$ таъсирни намоён қилади. Бу ҳолатни қуйидаги резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:

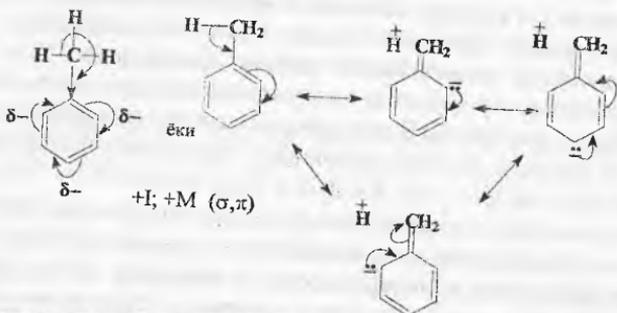




Алкил радикаллар мусбат индукцион таъсир ҳисобига ароматик халқанинг электрон булути зичлигини оширади:

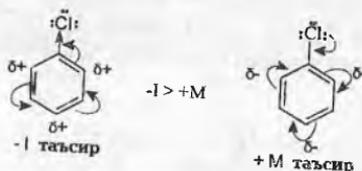


Метил гуруҳнинг ароматик халқа билан таъсирлашуви +I ва +M таъсирлар (σ,π-туташиш) ҳисобига содир бўлади:



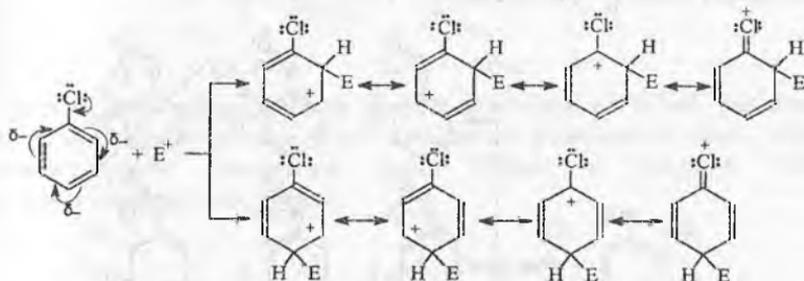
Агар молекула таркибида галоген атоми бўлса ароматик халқанинг реакцияга киришиш қобилияти нисбатан ёмонроқ бўлади. Шунга қарамасдан галогенларнинг орто-, пара-ҳолатларга йўналтириш таъсири кучли ифодаланган бўлади.

Ҳалқанинг реакцияга киришиш қобилиятининг пасайишига галоген атомининг кучли электроманфий элемент эканлиги сабабчи бўлади. Галогенарен молекуласининг турғун ҳолатдаги электрон булути зичлигининг тақсимланишига галоген атомининг манфий индукцион таъсири таъсир қилади ва натижада реакцияга киришмаётган молекуланинг орто- ва пара-ҳолатларида қисман мусбат заряд ҳосил бўлади:



Демак, хлорбензол молекуласи турғун ҳолатда бўлганда, электрон булути зичлигининг тақсимланиши орто- ва пара- алмашилиш боришига мойиллик бермайди. Аммо электрофил реагент ҳужум қилган пайтида галогеннинг +M

мезомер таъсири (р, π-туташиш) асосий ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлади ва орто-, пара-алмашиниш содир бўлади. Бу жараёни куйидаги резонанс формулалар орқали ифодалаш мумкин:

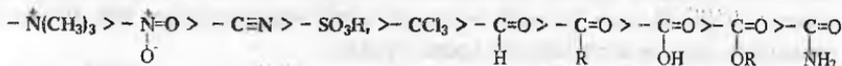


II. Электроноакцептор ўринбосар:

$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COCl}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{NO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{N}^+\text{H}_3$, $-\text{NR}_3$, $-\text{P}^+\text{R}_3$, $-\text{S}^+\text{R}_2$, $-\text{S}^+\text{Ar}$, $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{POR}_2$, $-\text{B}(\text{OH})_2$

Бу ўринбосарларга иккинчи қатор ўринбосарлари -мета ҳолатга йўналтирувчилар деб аталади. Иккинчи қатор ўринбосарлари бор бирикмаларда электрофил ўрин алмашиниш реакциялари ёмон ва каттик шароитда боради. Иккинчи қатор ўринбосарлари ароматик ҳалқанинг S_E2 механизм бўйича реакцияга кириш қобилиятини пасайтиради. Уларнинг таъсирида орто- ва пара-ҳолатлардаги электрон булуғининг зичлиги мета-ҳолатга нисбатан кескин камаяди. Натижада электрофил реакциялар, асосан мета-ҳолатга кетади.

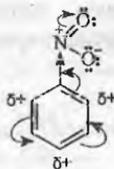
Мета-ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарларнинг фаоллиги куйидаги тартибда камаяди:



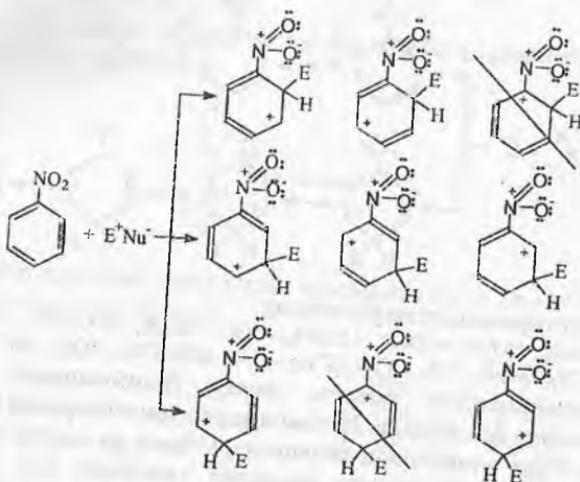
Иккинчи қатор ўринбосарлари айрим электрофил ўрин алмашиниш реакцияларининг бормаслигига сабабчи бўлади. Нитробензол, бензой альдегидни Фридель-Крафтс реакцияси бўйича алкиллаш ва ациллаш мумкин эмас:



Электроноакцептор $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONa}$ ўринбосарларнинг ароматик ҳалқа билан таъсирлашуви манфий индукцион ва мезомер таъсирлар ҳисобига бўлади:

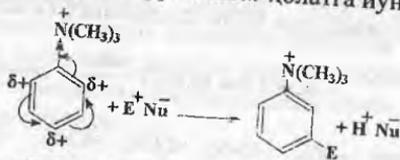


Агар биз нитробензол молекуласида электрофил алмашинишда ҳосил бўладиган σ -комплексларнинг тузилишини ва уларнинг барқарорлигини солиштирсак, бунда уч турли йўналиш бўлиши мумкин:



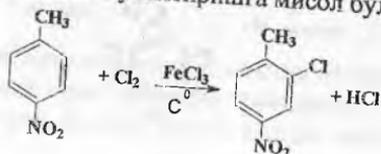
Ҳамма σ -комплекслар барқарорлашади, чунки улардаги мусбат заряд бензол ҳалқасининг π -электронлари ҳисобига делокаллашади. Аммо орто- ва пара-ҳолатда алмашиниш кетганда бу жуда самарали эмас. Ҳар иккала ҳолатда ҳам биттадан σ -комплексда (бу формулалар чизилган) мусбат азот билан боғланган углерод мусбат зарядланган. Бу тузилишдаги σ -комплекс энергетик жиҳатдан қулай эмас. Бундай чекланиш мета- алмашинишда йўқ. Шунинг учун реакцияда, асосан мета-изомер ҳосил бўлади.

$-N^+(CH_3)_3$, $-CCl_3$, $-C\equiv N$ каби ўринбосарлар $-I$ таъсирга эга (M таъсир нолга тенг) бўлиб, электрофил ўрин алмашиниш реакциялари боришини қийинлаштиради ва электрофил заррачани m -ҳолатга йўналтиради:

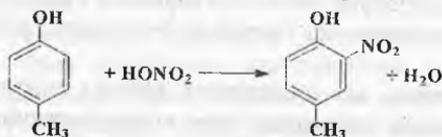


Бензол ҳалқасида иккита ўринбосар бўлса, йўналтириш келишилган ёки келишилмаган бўлади.

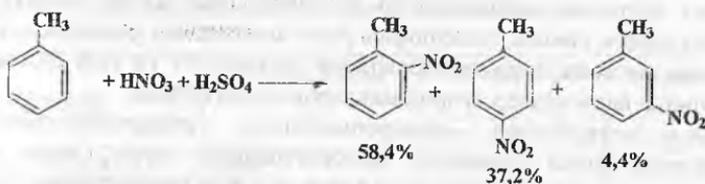
p -Нитротолуолни нитроланса, кираётган хлор муайян бир ҳолатга йўналтирилади. Бу келишилган йўналтиришга мисол бўлади:



Куйидаги реакция эса келишилмаган йўналтиришга мисолдир:



Умуман, йўналтириш қондаси нисбий характерга эга бўлиб, реакциянинг асосий йўналишини кўрсатади. Ўрин алмашиниш реакциясида орто-, пара- ва мета-изомерларнинг аралашмаси ҳосил бўлади ва уларнинг нисбати йўналтириш қондасига мос келади:

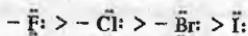


Аммо, ҳозирги даврда ўринбосарларнинг фаоллаштириш ёки пасайтириш нисбасига ҳамда халқдаги йўналтиришига қараб уч турга бўлинади:

1. Фаоллаштирувчи, орто-, пара- ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарлар:

- $\ddot{\text{O}}^- > -\ddot{\text{N}}\text{R}_2 > -\ddot{\text{N}}\text{H}_2 > -\ddot{\text{N}}\text{HR} > -\ddot{\text{O}}\text{H}$ кучли фаоллаштирувчи ўринбосарлар
- $\ddot{\text{O}}\text{R} > -\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3 > -\ddot{\text{O}}-\text{COCH}_3 > -\ddot{\text{S}}-\text{R}$ ўртача фаоллаштирувчи ўринбосарлар
- $\text{CH}_3 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{C}_3\text{H}_7 > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_2\text{COOH}$ ва бошқа алкилгуруҳлар кучсиз фаоллаштирувчи ўринбосарлар

2. Фаолликни пасайтирувчи, орто-, пара- ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарлар:



3. Фаолликни пасайтирувчи, мета- ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарлар:

- NR_3^+ , - NO_2 , - SO_3H , - SO_2R , - SOR , $\text{H}^+\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, - COOH , - COOR , - CN ва бошқалар

Шундай қилиб, электрофил ўрин алмашиниш реакцияларида реагентнинг реакцияга киришиш қобилияти қанча кучли бўлса, унинг танловчанлиги шунча наф бўлади. Буни куйидагича тушунтириш мумкин:

Электрофил реагент асосий қисм энергияни ташувчи заррача бўлса ароматик халқдаги айрим ҳолатларнинг реакцияга киришиш қобилияти орасидаги фарқи кам бўлганлиги учун реакциянинг боришига деярли таъсир қилмайди. Буни икки хил электрофил ўрин алмашиниш реакцияларни солиштириб билиш мумкин.

Учламчи бутил бромид билан толуолни галий бромид иштирокида шкилланса 3-учламчи бутилтолуол (32,7%) ва 4-учламчи бутилтолуол (67,3%) ҳосил бўлади. Агар толуолни бром билан шу катализатор иштирокида бромланса 2-бромтолуол (33,1%), 4-бромтолуол (66,6%) ва фақат озгина микдорда 3-бромтолуол (0,3%) ҳосил бўлади.

Биринчи реакцияда кучли реакция кобилиятига эга бўлган учламчи бутилкарбокатион электрофил реагент вазифасини ўтайди. Шунинг учун унинг реакциядаги танловчанлиги паст бўлади ва 3-учламчи бутилтолуолнинг унуми 32,7% га етади.

Иккинчи реакцияда эса электрофил реагент электрофил хусусиятини нисбатан камроқ намоён қиладиган бром молекуласининг катализатор билан ҳосил қилган комплекси бажаради. Шунинг учун реакциянинг танловчанлиги юқори бўлади ва мета-изомернинг миқдори 0,3% дан ошмайди, асосан, орто- ва пара-бромтолуоллар ҳосил бўлади.

Агар ароматик ҳалқада битта ўринбосар бўлса молекулада иккита эквивалент орто- ва мета-ҳолатлар ва битта пара ҳолат мавжуд бўлади. Шуларни ҳисобга олинса, электрофил ўрин алмашилиш реакциясида орто- ва пара- ҳамда мета- ва пара-изомерларнинг нисбати 2:1 га тенг бўлиши керак. Аммо кўпинча пара-изомер кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади.

Толуол, этилбензол, изопропилбензол, учламчибутилбензолларни нитроланганда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг орто-, мета- ва пара-изомерларининг миқдорларини ва 0,5 о:п, 0,5 м:п нисбатларини бир-бирига солиштирилса буни кузатиш мумкин (1-жадвалга қаранг).

1-Жадвал

Ароматик бирикма номи	Нитробирикманинг унуми, %			Нисбатлар	
	орто-	мета-	пара-	0,5о:п	0,5м:п
Толуол	58,4	4,4	37,2	0,78	0,59
Этилбензол	45,0	6,5	48,5	0,46	0,67
Изопропилбензол	30,0	7,7	62,3	0,24	0,06
Учламчи- бутилбензол	15,8	11,5	72,7	0,11	0,08

Пара-нитробирикмаларни кўп миқдорда (72,7%) ҳосил бўлишини электрон ва фазовий тушунчалар ёрдамида тушунтириш мумкин.

Ароматик ҳалқадаги ҳажми катта ўринбосар орто-ҳолатни кучли тўсганлиги сабабли электрофил реагентнинг бу ҳолатга ҳужум қилишига ҳадақит беради. Аммо пара-ҳолат нисбатан анча узокроқ бўлганлиги сабабли ўринбосар бу ҳолатни тўсмайди. Ҳалқа билан боғланган ўринбосарнинг ҳажми қанча катта бўлса, унинг фазовий таъсири шунча кучли бўлади. Электрофил реагентнинг ҳажми ортса ҳам худди шундай ҳолат кузатилади.

Толуолни хлорлаш, нитролаш, бромлаш ва сульфолашда орто-изомерларнинг миқдори 56% дан 32% гача камайса, пара-изомерларнинг миқдори 41% дан 62% гача ортади.

Орто- ва пара-изомерларнинг нисбатига ўринбосарнинг -I таъсири кучли таъсир қилади. Индукцион таъсир орто-ҳолатнинг реакцияга кирилиши кобилиятини кескин камайтиради. Аммо ўринбосарнинг пара-ҳолатга таъсири нисбатан кам бўлади. Шунинг учун фтор-, бром-, хлор- ва иодбензоллар

нитроланганда орто-изомер 12-38%, мета-изомер 0,9-1,8% ва пара-изомер 87-60% атрофида ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, реагентнинг тузилиши ва табиати ароматик ҳалқада бориладиган электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг тезлигига ва танловчанлигига таъсир қилади. Электрофил реагент қанча кучсиз Льюис кислотаси бўлса, унинг бензол гомологлари билан реакцияси тезлиги орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Электрофил реагент қанча кучли Льюис кислотаси бўлса, реакциялар тезлиги орасидаги фарқ шунча кичик бўлади.

Қуйидаги жадвалда толуолни бензолга нисбатан нисбий реакцияга киришиш қобилияти ва турли электрофил ўрин алмашиниш реакциялардаги изомерларнинг тақсимланиши келтирилган (2-жадвалга қараган).

2-Жадвал

Реакция	K _{толуол} /K _{бензол}	Изомерларнинг тақсимланиши		
		орто-	мета-	пара-
Br ₂ , 85% CH ₃ COOH	606	33.1	0.3	66.6
Cl ₂ , CH ₃ COOH	344	59.8	0.5	39.7
HNO ₃ , CF ₃ COOH	28	61.1	2.6	35.8
Hg(OCOCH ₃) ₂ , CF ₃ COOH	9.9	12.2	8.6	79.2
изо-C ₃ H ₇ Br/GaBr ₃ , толуол	1.8	27.5	25.7	46.8

Жадвалдан кўриниб турибдики, хлор молекуласи толуол билан бензолга нисбатан 350 марта тезроқ реакцияга киришади. Нитролаш реакцияси эса 30 ва шқиллаш 1.8 марта тезроқ боради.

Демак, электрофил реагент қанча фаол бўлса, субстрат -ароматик ҳалқанинг асослик хоссаси изомерларнинг ҳосил бўлишига шунча кам таъсир қилади. Электрофил реагентнинг бензол гомологлариининг орто-, пара- ва мета-ҳолатларининг реакцияга киришдаги танловчанлиги унинг кислоталик хоссасига боғлиқ бўлади.

Умуман, реагент унча фаол бўлмаса, унинг танловчанлиги шунча юқори бўлади ёки аксинча, реагент қанча фаол бўлса унинг танловчанлиги шунча паст бўлади (Н.С.Браун).

§ 2. Нитролаш реакциялари

Бензол ва унинг гомологлари таркибига нитрогуруҳ киритиш реакциясига нитролаш деб аталади.

Нитролашнинг бориши ароматик бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятига, нитроловчи агентларнинг табиатига, реакция шароитига боғлиқ бўлади.

Реакцияларни олиб боришда нитроловчи агентларнинг электрофиллик кучини ва концентрациясини, реакция ҳароратини, давомийлигини, эълитувчиларнинг табиатини ўзгартириш мумкин.

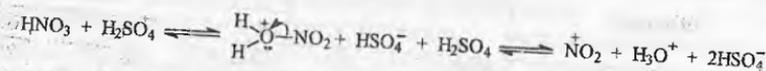
Бензол концентрланган нитрат кислота билан жуда секин нитролаш реакциясига киришади ва нитробензолни беради:



Агар реакция концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмасид олиб борилса, реакциянинг тезлиги кескин ортади.

Умуман, бензол ва унинг гомологларини нитролаш реакцияси кислоталарнинг 1:2 нисбатдаги аралашмасида 50-60°C атрофида олиб борилади. Реакция унуми 85-86% ташкил этади.

Ароматик бирикмаларни нитролаш электрофил механизмда боради. Электрофил заррача вазифасини нитроний катиони бажаради, у эса куйидагича ҳосил бўлади:



Нитрат кислота сульфат кислотада HO^- ва N^+O_2 ионларга диссоциацияланади. Нитрат кислотанинг диссоциацияланишидан олдин унинг гидроксил гуруҳи протонлашади. 1 моль нитрат кислота ва 2 моль сульфат кислота орасида реакция бориб, юкоридаги мувозанат руй беради.

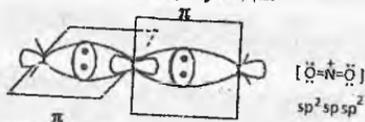
Умуман, нитроний катион бирор анион A^- билан боғланган бўлади. Анионнинг табиатига қараб, озми ёки кўпми кутбланган боғ ($\text{N}^{\sigma+}-\text{A}^{\sigma-}$) ҳосил бўлади ва натижада нитроловчи агентнинг фаоллиги ўзгаради:



Нитроний катионининг жуда фаол тузлари $\text{A}=\text{BF}_4^-$, SbF_6^- , ClO_4^- ва PF_6^- анионларни тутади. Бу тузларнинг фаоллигининг асосий сабаби, уларнинг таркибида нитроний ионнинг концентрацияси юкори бўлади:



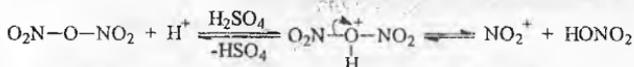
$\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ тузининг кристаллари рентгенструктур анализ қилиб, нитроний катионнинг тузилиши аниқланган. Нитроний катион чизикли тузилишга эга бўлиб, азот sp -, кислород эса sp^2 -гибридланиш ҳолатларида бўлади. Азотнинг гибридланган иккита орбиталлари чизикли, гибридланган орбиталлари эса ўзаро перпендикуляр жойлашган (расм 6) бўлади:



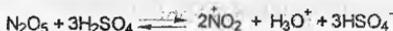
Расм 6. Нитроний катионининг тузилиши

Азот (V)- оксиди кучли нитроловчи агентлар қаторига киради. Унинг фаоллигини ошириш учун сульфат кислота ёки BF_3 қўшилади. Катализатор азот оксидининг марказий кислород атоми билан таъсирлашиб комплекс ҳосил

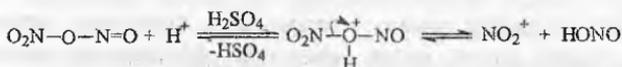
қилиди. У диссоциацияга учраб, нитроний катион ва нитрат кислота молекуласини беради:



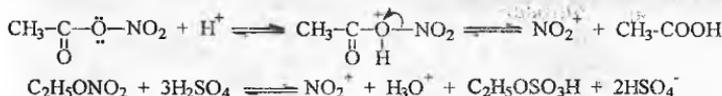
Бу аралашманинг молекуляр массаси криоскопик усул билан аниқланганда 1 моль азот (V)- оксиди ва 3 моль сульфат кислота иштирок этиши, яъни олтига заррача борлиги топилган:



Азот (IV)- оксидининг димери ҳам протон ва апротон катализаторлар - H_2SO_4 , AlCl_3 , BF_3 таъсирида нитроний катиони ва нитрит кислотани ҳосил қилади:

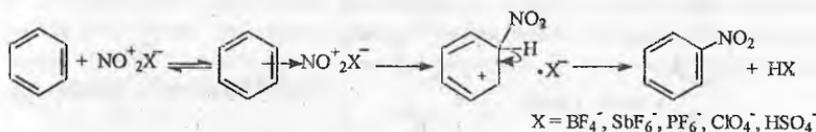


Ацетил- ва этилнитратлар ҳам концентранган сульфат кислота билан таъсирлашиб кучли нитроловчи агентларга ўтади:

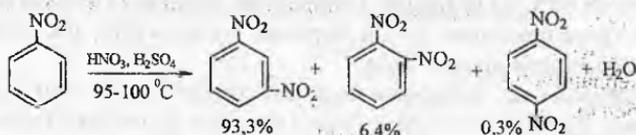


Бу нитроловчи агентлар билан фаол ароматик бирикмаларни нитролаш мумкин. Масалан, полиҳалқа ва гетероҳалқа тугган бирикмалар ацилнитратлар - $\text{CH}_3\text{COO}-\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{NO}_2$ билан нитроланади.

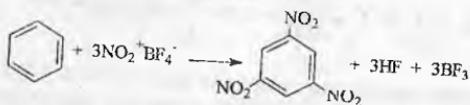
Ароматик бирикмаларни нитролаш турли ўтиш ҳолатлари - π - ва σ -комплекслар ҳосил қилиш билан боради. Электрофил заррача вазифасини нитроний катион ёки унинг бошқа анионлар билан ҳосил қилган ион жуфтлари NO_2^+X^- бажаради:



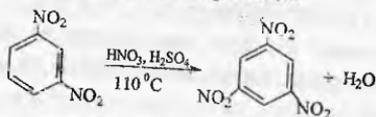
Бензол ҳалқасига иккинчи нитрогурухни киритиш нисбатан қийинлашади, чунки NO_2 кучли электроноакцептор. ўринбосардир. Шунинг учун нитролаш концентранган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси билан $95-100^\circ\text{C}$ да боради ва ҳосил бўлган м-динитробензолда о- ва п-изомерларнинг аралашмаси мавжуд бўлади:



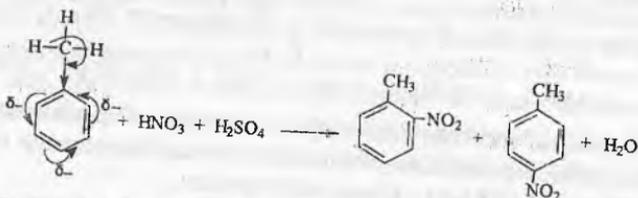
Агар бензол нитроний тетрафторборат билан нитроланса озгина микдорда бўлса ҳам 1,3,5-тринитробензол ҳосил бўлади:



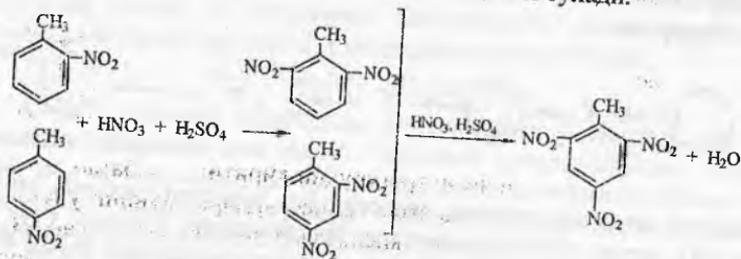
м-Динитробензолни нитролаш эса юқори ҳароратда (110°C) сувсиз нитрат кислота билан олеум иштирокида олиб борилади:



Бензолга нисбатан унинг гомологлари нитролаш реакциясига осон киришади, чунки алкил гуруҳ ҳалқанинг фаолигини оширади. Толуол нисбатан юқори фаолликка эга бўлган ароматик бирикма, чунки метил гуруҳ ўзининг +1 таъсири ҳисобига ҳалқанинг орто- ва пара- ҳолатларининг электрон булути зичлигини оширади:



Толуолни нитролаш саноат аҳамиятига эга бўлиб, реакция натижасида 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади. Дастлаб о- ва п-нитротолуол кейин эса динитротолуол ва нихоят 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади.

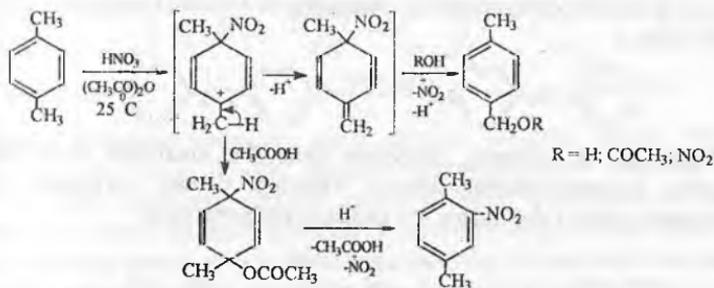


Толуол молекуласига биринчи нитрогуруҳни киритиш оддий нитроловчи аралашма ёрдамида 20°C да иккинчисини концентрланган нитрат ва сульфат кислота билан 60°C да ва нихоят учинчисини киритиш 110°C да олиб борилади.

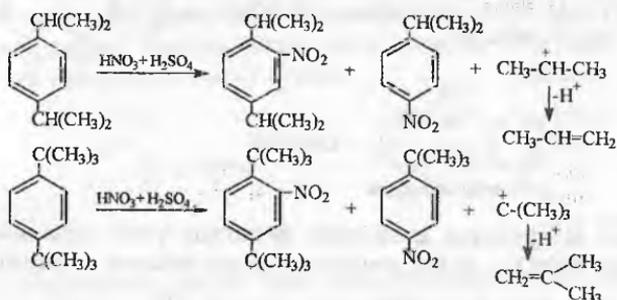
2,4,6-Тринитротолуол кучли портлаш хусусиятига эга, шунинг учун ўқдорилар тайёрлашда ишлатиллади.

Алкилбензоллар нитроланганда электрофил агентнинг ҳужуми бензол ҳалқасининг ўринбосар тутган углерод атомига йўналган бўлади. Реакциянинг бундай йўналишига *ипсо*- ҳужум қилиш дейилади. Масалан, п-кислолни

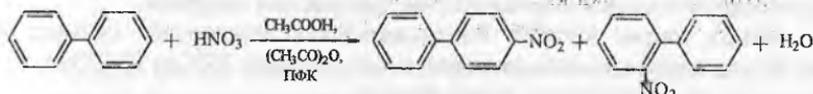
нитролаш нитрат кислота билан сирка кислота ангидридида олиб бориlsa ипсо-хужум боради:



Ароматик ҳалқанинг пара- ва орто-ҳолатларида иккита тармоқланган шкилгуруҳлар бўлганда ҳам ипсо-хужум боради. Иккиламчи ва учламчи шкилгуруҳлар карбокатион ҳосил қилиб парчаланadi. 1,4-диизопропилбензол ни 1,4-диучламчи бутилбензол нитрат ва сульфат кислота аралашмаси билан нитроланганда бундай реакциялар боради:

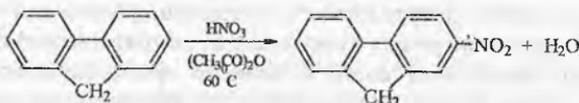


Бифенил алкилбензолларга қараганда ҳам нитролаш реакциясига осон киришади. Бифенилнинг нитролаш аралашмаси, нитрат нитрат кислотанинг сирка кислота ёки унинг ангидриди, нитрат кислотанинг полифосфат кислота эритмаларида 40-80°C оралғидаги реакцияларидан о- ва п-нитробифенилларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



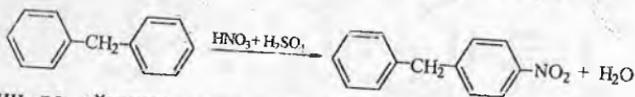
Флуорен молекуласидаги бензол ҳалқаларининг компланарлиги уларнинг о-ҳолатини фазовий жиҳатдан тўсиб қўяди.

Шу сабабга кўра уни мононитролаш реакция шароитидаги (яъни HNO₃ нинг сирка кислотадаги 60°C) реакцияси п-нитрофлуоренни беради:

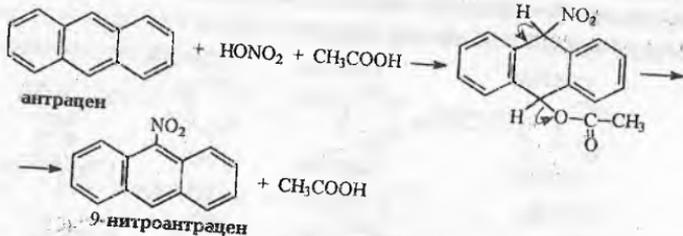
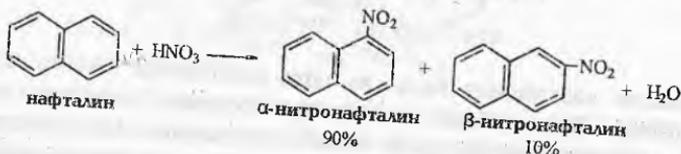


Ди-, трифенилметанларни нитролаш региоспецифик жараён бўлиши нитрогурух бензол ҳалқаларининг бирининг п-ҳолатига киради:

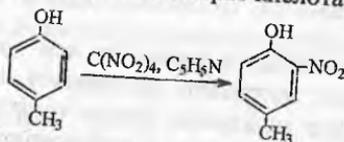
Масалан,



Нафталин ва айникса, антрацен бензолга нисбатан осон нитроланади. Нафталин концентрланган нитрат кислота билан, антрацен эса нитрат кислотанинг сирка кислотатаги эритмасида нитроланади:

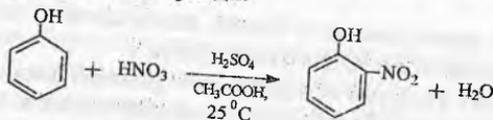


Фенол ва ароматик аминларни нитролаш учун жуда майин нитроловчи реагентлар - $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ва суюлтирилган нитрат кислота ишлатилади:

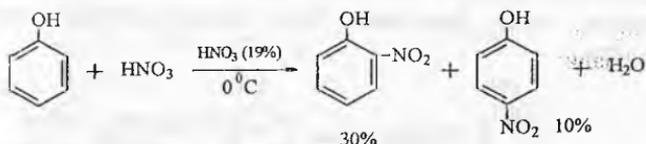


Фенол осон нитроланади, чунки OH гурух кучли электронодонор ўринбосар бўлганлиги учун ҳалқанинг фаоллигини оширади.

Фенол нитрат кислота билан каталитик миқдордаги сульфат кислота иштирокида сирка кислотата нитроланади. Реакция 25°C да 70-75% унум билан боради ва орто-нитрофенол ҳосил бўлади:

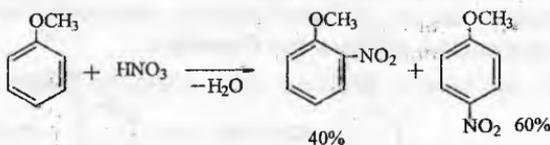


Концентрланган нитрат кислота, нитролаш аралашмаси фенолни оксидаб юборади. Фенолни нитролаш суюлтирилган нитрат кислота билан 0°C да олиб борилса ҳам смолаланиш содир бўлади ва орто-, пара- нитрофенолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. о-Нитрофенол эса кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади:

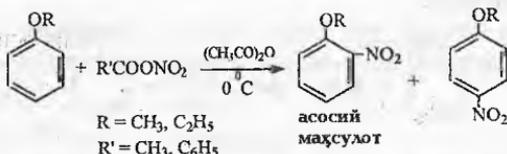


Илгари фенолни нитролаш нитрозиллаш босқичи орқали боради деган тахмин бор эди. Аммо бундай фикрни тасдиқлайдиган омиллар топилмади. Ушдан ташқари фенолни нитрит кислота билан реакциясида фақат пара-нитрозофенол ҳосил бўлади. Фенолни нитролаш нитрозиллаш орқали бориши иёссиз эканлиги кинетик ва кимёвий тадқиқотлар билан исботланди. Фенолни нитролашда азот оксидлари катализаторлик ролини ўйнайди. Феноллар ва уларнинг эфирларини нитролаганда ҳам, орто-изомерлар кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади. Электронодонор гуруҳ тутган ароматик бирикмаларни нитролаш нитрат ва сульфат кислота аралашмасида олиб борилганда реакция кислота ва ароматик бирикма чегарасида боради. Реакциянинг яхши боришига диффузия кимга таъсир қилади. Шунинг учун фаол ароматик бирикмаларни нитролашни ким вақт давомида олиб бориши учун кучли аралаштириш зарур бўлади.

Анизолни нитрат кислота билан нитролаганда 40% орто- ва 60% пара-изомерларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Фенол эфирларини ацетил ёки бензоилнитрат билан нитролаш сирка кислота ангидридида олиб борилса орто-изомер асосий маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:

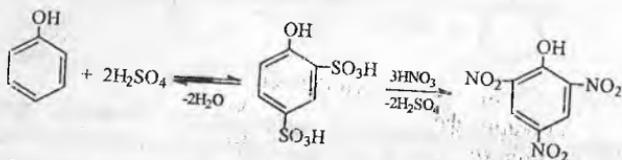


Фенолни бензол ёки дихлорэтан эритмасида азот оксиди- N₂O₄ билан нитроланса 2,4-динитрофенол ҳосил бўлади:



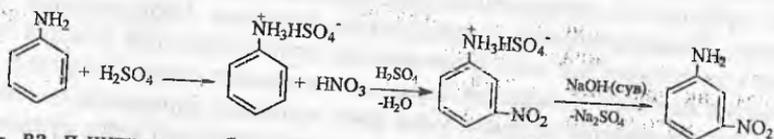
Фенол молекуласига тўғридан-тўғри бир неча нитрогуруҳни киритиб бўлмайди. Бундай бирикмаларни олиш учун, дастлаб фенол сульфоланади ва фенолдисульфо кислотага айлантирилади. Сўнгра о- ва п-ҳслатда жойлашган

сульфокислота колдиғи нитрогурухнинг ипсо хужуми натижасида сикиб чиқарилади, хатто фенолнинг бўш о-хелатиға ҳам учинчи нитрогурух киритилади:

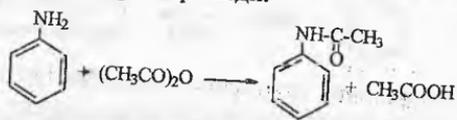


Ароматик аминларни HNO_3 ва H_2SO_4 аралашмаси ёрдамида тўғридан-тўғри нитролаш мумкин эмас, чунки улар нитрат кислота таъсирида оксидланади ёки сульфат кислота билан туз беради.

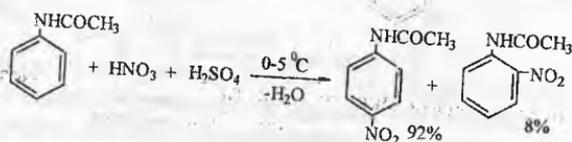
Агар туз нитрат кислота ва конц.сульфат кислота билан нитроланса м-нитроанилин ҳосил бўлади:



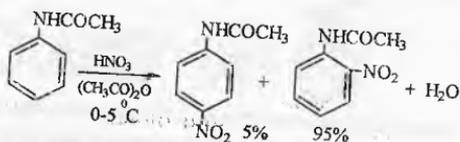
о- ва п-нитроаминобирикмаларни синтез қилиш учун, дастлаб аминогурухни ациллаш оркали химоя қилинади ва ацетоаминогурухга айлантирилади. Ацетоаминогурух ўзининг электронодонорлик хоссасини асосан йўқотса ҳам о-, п- йўналтирувчи таъсирини сағлаб қолади. Шундай қилинса, оксидланиш реакциялари бормади:



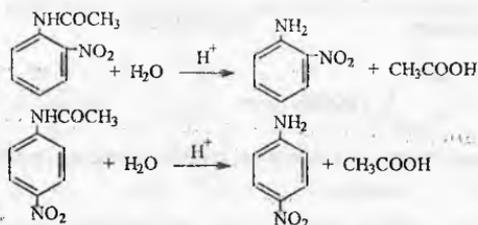
Агар нитролаш нитрат ва сульфат кислота аралашмаси билан паст температурада ($0-5^\circ\text{C}$) олиб борилса асосан п-изомер (92% ва қисман о-изомер (8%) ҳосил бўлади:



Агар шу реакция нитрат кислотанинг сирка ангидридидаги эритмасида $0-5^\circ\text{C}$ да олиб борилса о-изомернинг миқдори 95% га етади, п-изомер эса 5% ни ташкил қилади:

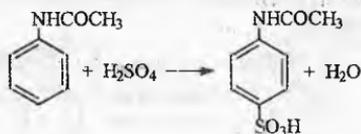


Бу аралашмалар суюлтирилган ишкор ёки кислота билан қиздирилса, о-ёки п-нитроанилин ажратиб олинади:

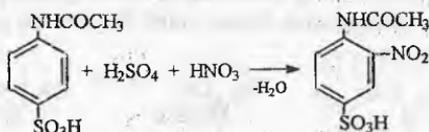


o-Нитроанилин ёки o-нитроацетанилид олишнинг қуйидаги усуллари бор:

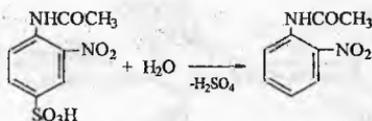
1. Ацетанилид сульфат кислота билан сулфоланади:



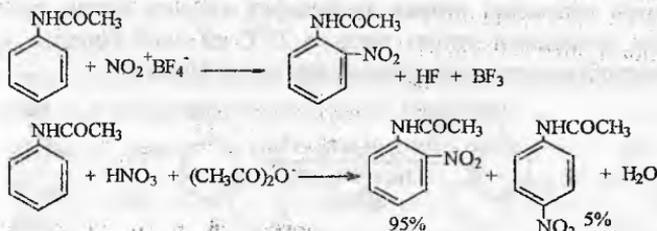
Ҳосил бўлган сулфобирикмага нитроловчи аралашма таъсир этилса, нитролаш реакцияси кетади:



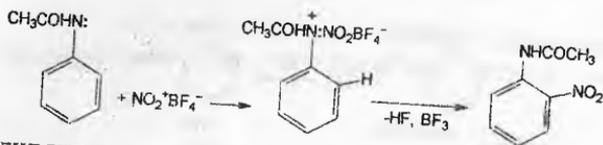
Сулфогуруҳни чиқариб юбориш учун реакция маҳсулоғи сув билан кайнатилади:



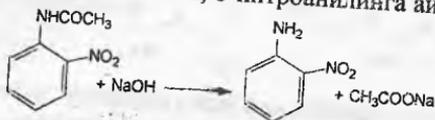
2. Агар ацетанилид нитроний тетрафторборат ёки нитрат кислотанинг сирка ангидриди эритмаси билан нитроланса, асосан o-нитроацетанилид ҳосил бўлади:



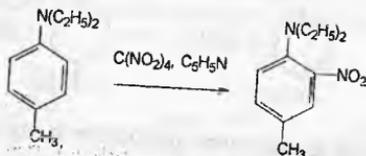
Бу реакцияда азотнинг тақсимланмаган электронлари ҳисобига комплекс ҳосил бўлади ва ички молекуляр ўзгариш ҳисобига o-нитроацетанилидга ўтади:



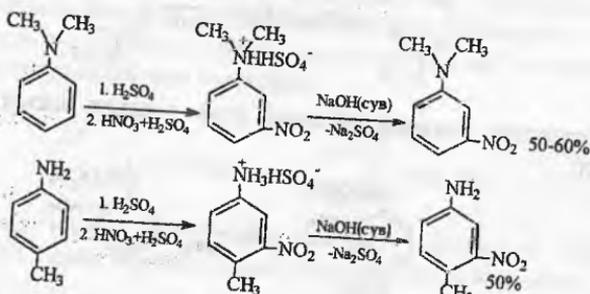
o-Нитроацетанилид гидролиз қилинса, o-нитроанилинга айланади:



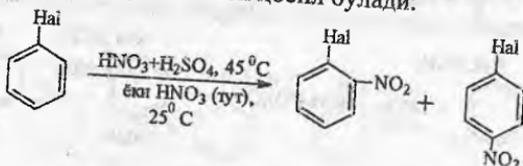
Учламчи аминларни нитролаш тетранитрометан $-\text{C}(\text{NO}_2)_4$ билан пиридин эритмасида олиб борилади:



Турли алмашинган м-нитроаминларни олиш учун уларни нитролаш нитрат ва сульфат кислота аралашмаси билан олиб борилади, аммо реакция унуми 50-60% ни ташкил қилади:

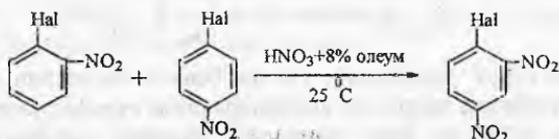


Галогенбензолларни нитролаш бензолга нисбатан кийин боради. Галоген атоми кучли индукцион таъсирга эга бўлганлиги учун бензол ҳалқаси электрофил алмашиниш реакциясига ёмонроқ киришади. Аммо галогенбензолларни нитролаш нитрат ва сульфат кислота билан кучсиз киздириш (45°C) ёки тутайдиган нитрат кислота 25°C да олиб борилса, орто- ва пара-галогеннитробензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

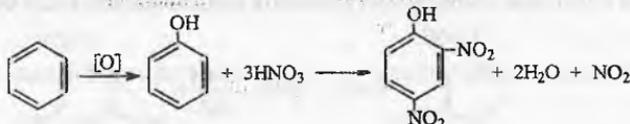


Галогенбензоллардаги галоген ва нитрогурух кучли электронодонор хоссага ва келишилган йўналтирувчилар бўлганлиги учун галогенбензолларни

қсийинги нитролаш қийинроқ боради ва нитрогуруҳ халқанинг маълум ҳолатига киради:

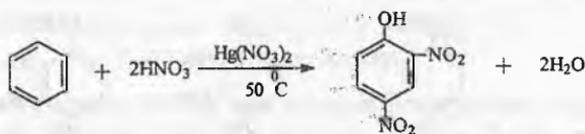


Ароматик углеводородларни нитролаш вақтида қўшимча реакциялар боради. Айниқса, катализатор $\text{-Hg}(\text{NO}_3)_2$ иштирокида бензол оксидланиб фенолга, у нитролашга учраб, 2,4-динитрофенолга ўтади:

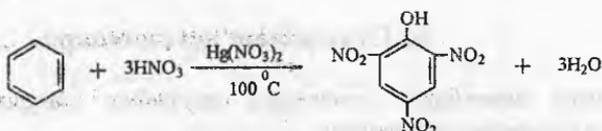


Бу реакцияга оксидланиш билан нитролаш дейилди.

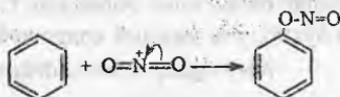
Бензол ва 50% нитрат кислота реакцияси 50°C да симоб(II)-нитрат иштирокида олиб борилса 85% унум билан 2,4-динитрофенол ҳосил бўлади:



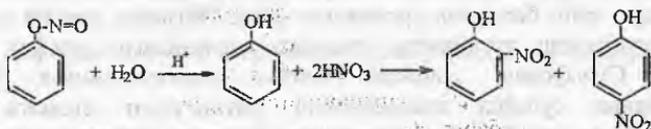
Реакция 100°C да олиб борилса пикрин кислота ҳосил бўлади:



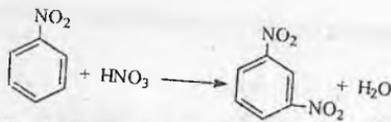
Агар нитролаш реакциясида нитроний катион бензол халқасига кислороди билан хужум қилса нитрозэфир ҳосил бўлади:



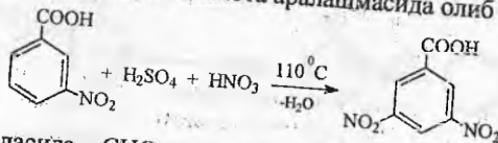
Унинг сув билан гидролизи фенолни беради. Фенол эса жуда осон нитроланади ва о-, п-нитрофенолларни ҳосил қилади:



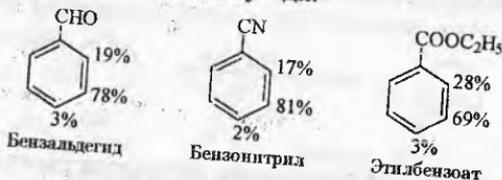
Реакцияда қўшимча маҳсулот сифатида яна м-динитробензол ҳосил бўлади:



Иккинчи гуруҳ ўринбосари тутган бензой кислотани нитролаш каттик шароитда тутайдиган нитрат ва концентрланган сульфат кислота ёки HNO_3 ва H_2SO_4 билан 60°C да олиб борилади. Реакция натижасида нитробензой кислоталарининг аралашмаси ҳосил бўлади. Аралашмада мета-изомер 80%, орто-изомер 19% ва пара-изомер 1% ни ташкил этади. Бензой кислотанинг молекуласига иккинчи нитрогуруҳни киритиш юкори температурада (110°C) тутайдиган HNO_3 ёки конц. сульфат кислота аралашмасида олиб борилади:



Бензол молекуласида CHO , COOH , COOR , CN гуруҳлари тутган бирикмалар нитроланганда мета-изомер билан бирга кўпроқ миқдорда орто- ва пара-изомерларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



§3. Сульфолаш реакциялари

Ароматик бирикмалар молекуласи таркибига сульфогуруҳ киритиш реакциясига сульфолаш деб аталади.

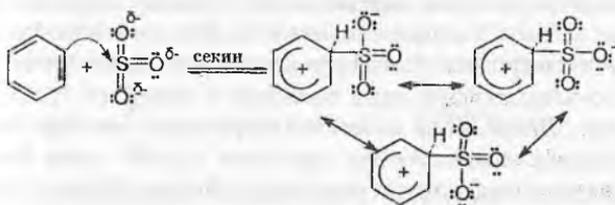
Ароматик бирикмаларни сульфолаш сульфат кислота, олеум, сульфат ангидрид, хлорсульфон кислота, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ ва AlCl_3 , пиридинсульфотриоксид, диоксансульфотриоксидлар билан олиб борилади. Сульфолаш электрофил ўрин алмашилиш реакцияси бўлиб, уни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



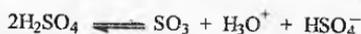
Бензолни сульфолаш тутайдиган сульфат кислота (сульфат кислотада сульфат ангидриди эриган) билан олиб борилади.

Сульфолаш реакциясининг механизми хлорлаш, нитролаш реакция механизми каби батафсил ўрганилган эмас. Эҳтимол, асосий сульфововчи реагент вазифасини тутайдиган сульфат кислотадаги сульфат ангидриди бажаради. Сульфолаш жараёни бензол молекуласининг бир жуфт электронларини сульфат ангидриднинг олтингугурт атомига беришдан бошланади. Икки сабабга кўра олтингугурт электрон жуфтларининг акцептори вазифасини ўтайди. Биринчидан, олтингугурт атомининг электроманфийлиги

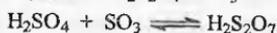
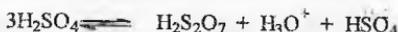
($n = 2,5$) кислородга нисбатан ($\alpha = 3,5$) кичик бўлганлиги учун, унда электрон булуғи зичлигининг камомати мавжуд. Иккинчидан, ҳосил бўладиган SO_3 -туруҳининг резонанс барқарорлигига боғлиқ бўлади:



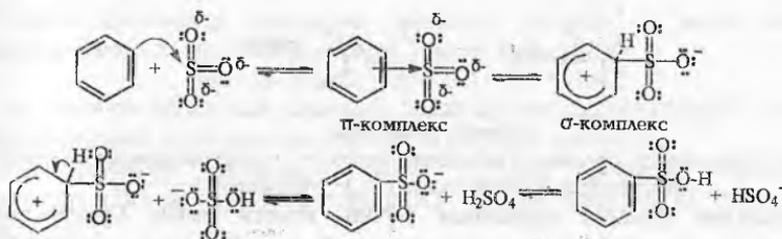
Сульфат ангидрид олеумда эркин ҳолда ва сульфат кислотадан қуйидагича ҳосил бўлади:



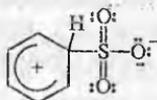
Сульфат кислотанинг концентрацияси 85–98% агрофида бўлганда унинг ҳолигини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



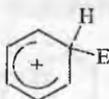
100% ли кислота ва олеумда $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ дан ташқари, полусульфат кислоталар — $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$, $\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_{13}$ ҳам бўлади. Сульфат ангидрид бензол билан қуйидагича реакцияга киришади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган σ -комплекс



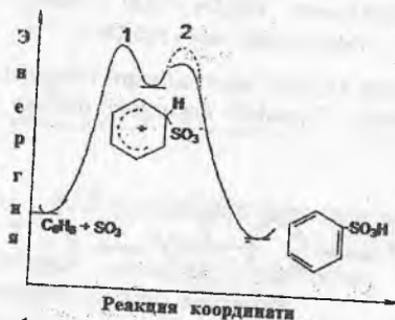
бикутбланган ион бўлиб, бошқа электрофил ўрни алмашиниш реакцияларидаги σ -комплекс



эса карбокатиондан иборат.

Сульфолаш бошқа электрофил ўрин алмашиниш реакцияларидан фарк қилади. Биринчидан, у қайтар жараён, иккинчидан эса реакция учун озгина микдорда изотоп эффект мавжудлиги характерли ҳисобланади. Бу реакциянинг асосий хусусиятини яхшироқ тушуниш учун унинг энергетик профилини кўздан кечириш лозим. Сульфолаш реакциясида SO_3 ни бензол- SO_3 аддуктидан тортиб олиш учун энергетик тўсиқ жуда кам энергия талаб этади, чунки реакция қайтар ва σ -комплекснинг икки томонидаги энергетик тўсиқ баландлиги тахминан бир хил. Демак, ўтиш ҳолатлари энергиялари ҳам бир хил бўлади (7-расм). Бикутбланган σ -комплексдан протонни тортиб олиш бошқа σ -комплексдан протонни тортиб олишга караганда кийинроқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, бикутбланган σ -комплексдан протонни тортиб оладиган қарши анион $^-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ни комплексга яқинлашиши кийин, чунки бу анион билан комплексдаги SO_3 гуруҳнинг манфий заряди орасида бир-бирини итариш содир бўлади.

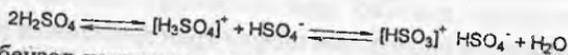
Шундай қилиб, реакциянинг охириги босқичида σ -комплексдаги C-H боғдан протонни тортиб олиш нитролаш ва галогенлаш реакцияларидагига нисбатан жуда секин боради, бунинг натижасида қисман изотоп эффект содир бўлади.



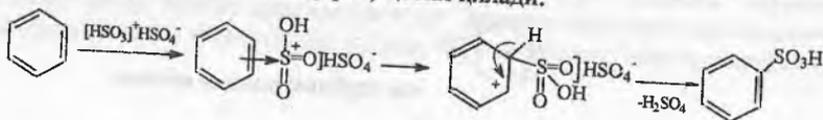
Расм 7. Бензолни сульфолаш (—) пердейтеробензол (---) реакцияларнинг энергетик диаграммаси. 1-ўтиш ҳолати (—), 2-ўтиш ҳолати (---)

7-Расмдан кўришиб турибдики 1-ўтиш ҳолати билан 2-ўтиш ҳолати энергияси бир-бирига жуда яқин ва реакция қайтар. σ -Комплексдаги C-H боғни узишга караганда C-D боғни узиш учун энергия кўпроқ талаб этилади.

Демак, ҳар гал молекула охириги ўтиш ҳолатлари орқали ўтганда C-D боғни узиш учун C-H боғга нисбатан энергия кўп сарф бўлади. Протонлашган сульфат ангидрид сульфат кислотадан ҳосил бўлади ва кислота қолдиғи билан ион жуфтани беради:

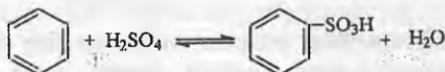


Ион жуфти бензол ҳалқасига ҳужум қилади ва ўтиш комплексларини (π -ёки ЗКК ҳамда σ -ёки зич ион жуфти) ҳосил қилади:

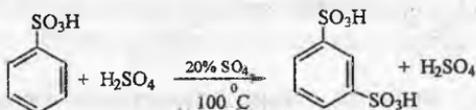


Сульфолаш реакциясининг бошка электрофил реакциялардан фарқи шуки, бу реакция қайтардир, яъни сульфолаш жараёнида ҳосил бўлган сув сульфобирикмани гидролизлайди. Шу сабабли олеум таркибида сульфат ангидридининг микдори канча кўп бўлса, реакция шунча яхши боради.

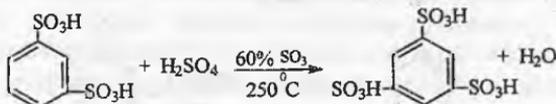
Бензол 92-94% ли сульфат кислота билан 40-50°C температурада сульфоланса 90-94% унум билан бензолсульфо кислота чиқади:



Бензол молекуласидаги сулфоғуруҳ ҳалқанинг реакцияга киришиш қобилиятини 10^4 марта пасайтириб юборади. Шу сабабга кўра иккинчи сулфоғуруҳни ҳалқага киритиш учун температура 100°C бўлганда 20%ли, 60-80°C бўлганда эса 60% ли олеум қўлланилади:



1,3-Бензолдисулфо кислотадан 1,3,5-бензолтрисулфо кислота олиш учун температура 250°C бўлганда 60%ли олеум ишлатилади:

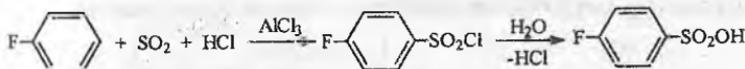


Сульфобирикмалар олишнинг иккинчи усулида I моль ароматик бирикмага 2 моль хлорсульфон кислота таъсир эттирилади:



Бу усулнинг афзаллиги шундаки, ҳосил бўлган сулфоҳлорид сувда ёмон эриydi ва шунинг учун уни осонлик билан ажратиб олинади.

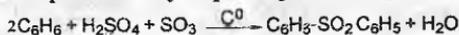
Сулфо кислота олишнинг учинчи усулида ароматик бирикмаларга олтингугурт (IV)-оксиди, концентранган хлорид кислота ва AlCl_3 таъсир эттирилади:



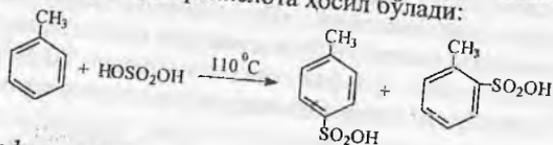
Ароматик бирикмаларни сульфолашда турли реакциялар боради:

Биринчи реакция-сулфолаш реакциясининг қайтар реакция эканлигидир. Иккинчи қўшимча реакция-оксидлаш бўлиб, бу юқори ҳароратда тезлашади. Бунда реакция аралашмаси бутунлай кўмирга айланади ва сульфат ангидрид ажралиб чиқади.

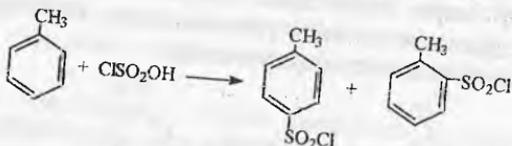
Учинчи қўшимча реакция -сулфонлар ҳосил бўлади:



Бензолга нисбатан унинг гомологлари осонроқ сульфоланади. Бу реакция 110°C да концентрланган сульфат кислота билан боради ва асосан пара- ҳамда озгина микдорда орто-толуолсульфо кислота ҳосил бўлади:

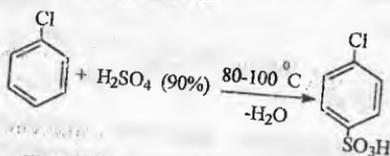


Толуолни сульфохлорлаш сахарин олишнинг бир босқичи ҳисобланади. Сульфохлорлаш хлорсульфон кислота билан олиб борилади. Реакция натижасида пара- ва орто-толуолсульфохлоридларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

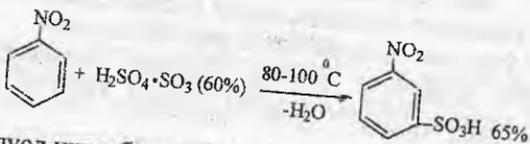


Аралашмадан кристалл пара-толуолсульфохлорид суюқ орто-толуолсульфохлориддан филтрлаб ажратиб олинади.

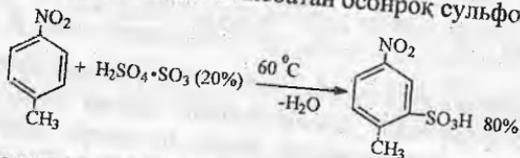
Хлорбензол бензолга нисбатан сульфат кислота билан сулфолаш реакциясига 10 баробар секин киришади:



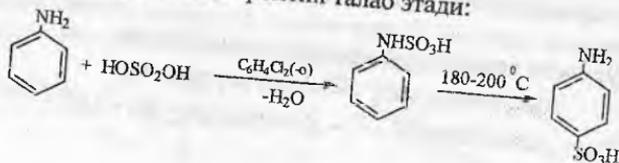
Нитробензол эса шундай шароитда фақат 60% ли олеум билан сульфоланади:



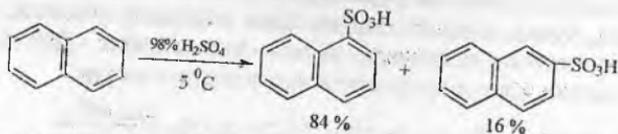
Аммо, п-нитротолуол нитробензолга нисбатан осонроқ сульфоланади:



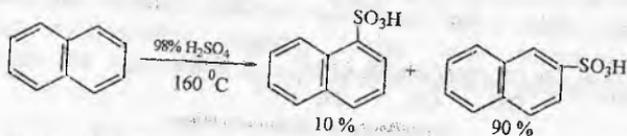
Аминларни сулфолаш қаттиқ шароитни талаб этади:



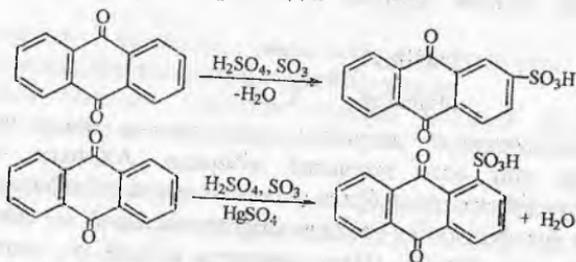
Нафталин 98%ли H_2SO_4 билан сульфоланса, α - ва β -нафталинсульфо-кислоталарнинг аралашмаси ҳосил чиқади:



Реакция температураси $160^\circ C$ бўлганда 10% α - ва 90% β -нафталин-сульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

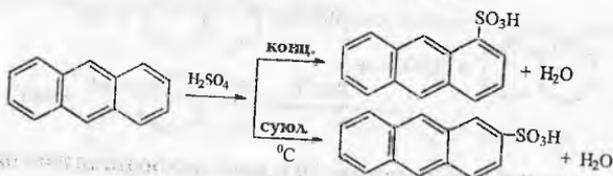


Антрахинон сульфоланганда β -антрахинонсульфокислота ҳосил бўлади. Аммо реакцияда катализатор сифатида симоб сульфат (М.А.Ильинский 1891 йил) қўлланилса, асосан α -изомер чиқади:

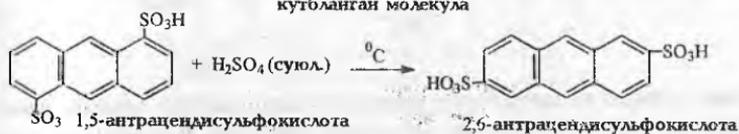
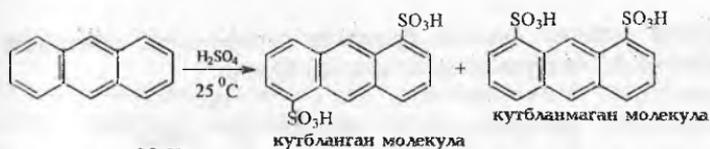


Катализатор антрахиноннинг α -ҳолати ҳисобига симоборганик бирикма ҳосил қилади ва у сульфат ангидрид таъсирида α -антрахинонсульфокислотга айланади.

Антрацени сульфолан эса ҳароратга ва сульфат кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Паст ҳарорат ва концентранган сульфат кислотада асосан α -антраценсульфокислота, юқори ҳарорат ва суюлтирилган кислотада эса β -антраценсульфокислота ҳосил бўлади:

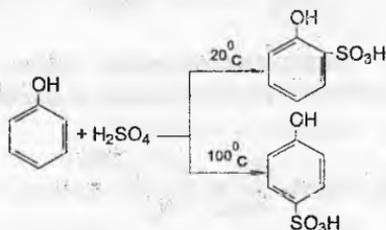


Антрацен конц.сульфат кислота ва моногидрат билан $25^\circ C$ да сульфоланса 1,5- ва 1,8-антрацендисульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу изомерлар бир-биридан кутбланганлиги билан кескин фарқ қилганлиги учун уларни осон ажратиш мумкин. 1,5-изомер суюлтирилган сульфат кислота билан киздирилса 2,6-антрацендисульфокислотга ўтади:



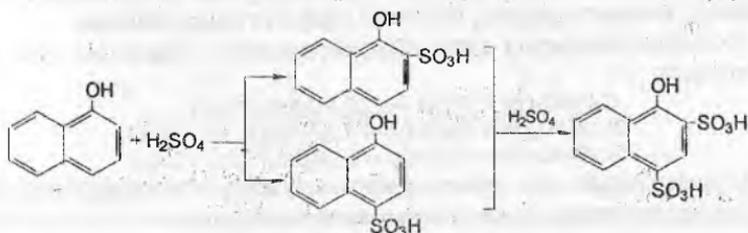
Фенол ва нафтолларни сульфолаш кагга аҳамиятга эга, чунки улардан олинган бўёқларнинг сувда эрувчанлиги юқоридир.

Фенол сульфолаганда, *o*- ва *p*-фенолсульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади, уй ҳароратида *o*-изомер, 100°C да эса *p*-изомер ҳосил бўлади:



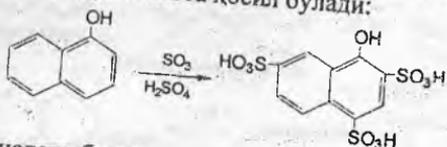
Фенолга майин таъсир этадиган сульфолаш агентларидан пиридинсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид таъсир этилса, фақат *p*-фенолсульфокислота ҳосил бўлади.

α -Нафтол сульфолаганса, дастлаб 1-нафтол-2- ва 1-нафтол-4-сульфокислоталарни ҳосил қилади. Агар нафтолни сульфат кислота билан сульфолаш юқроқ вақт ичида олиб борилса, 1-нафтол-2,4-дисульфокислота ҳосил бўлади:

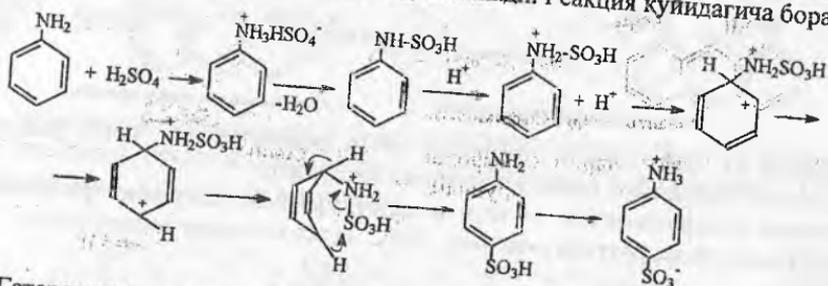


Фенолга майин таъсир этадиган сульфолаш агентларидан пиридинсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид таъсир этилса, фақат *p*-фенолсульфокислота ҳосил бўлади.

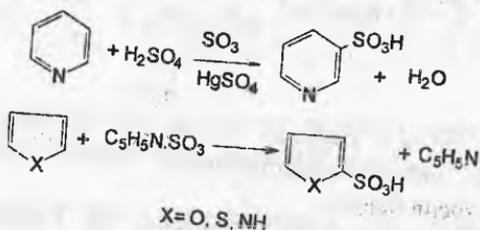
Тутайдиган сульфат кислота ёрдамида сульфоланса, фақатгина битта мода-1-нафтол-2,4,7-трисульфокислота ҳосил бўлади:



Анилин сульфат кислота билан реакцияга киришиб туз беради. Аммо янги тайёрланган туз 180-190°C да бир неча соат давомида киздирилса, п-анилин-сульфокислотага (сульфанил кислотага) айланади. Реакция қуйидагича боради:

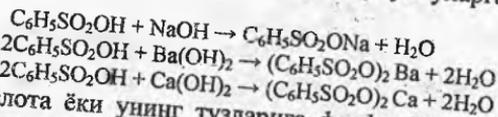


Гетероҳалка тутган бирикмалар-пиридин, фуран, тиофен, пиррол, пиридинсульфотриоксид, диоксансульфотриоксид ва бошқалар таъсирида осон сульфоланади:

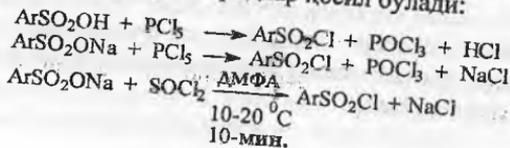


Сульфокислоталар сувда эриганда диссоциацияга учрайди. Сульфокислоталардан турли органик бирикмалар синтез қилинади. Улардан ангидридлар, хлорангидридлар, мураккаб эфир ва тузлар олинади:

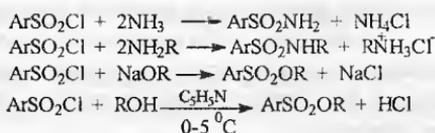
1. Сульфокислоталарни тузга айлантириш учун уларга ош тузи, ишқор таъсир этилади:



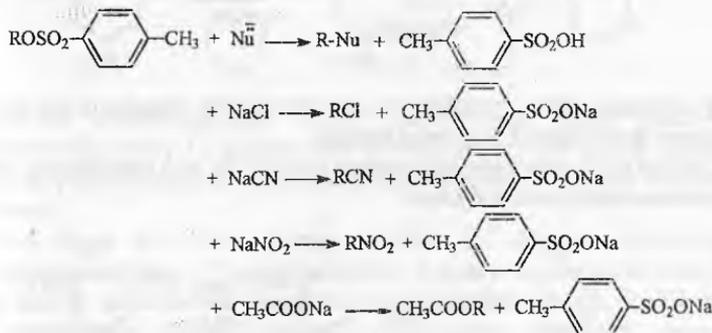
2. Сульфокислота ёки унинг тузларига фосфор(V)- хлорид ёки тионил-хлорид таъсир этирилса сульфохлоридлар ҳосил бўлади:



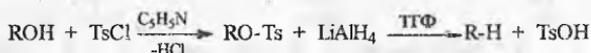
3. Сульфохлоридлар аммиак ёки аминлар билан сульфокислотанинг амидларини, спиртлар, алкоголятлар билан мураккаб эфирларини ҳосил қилади:



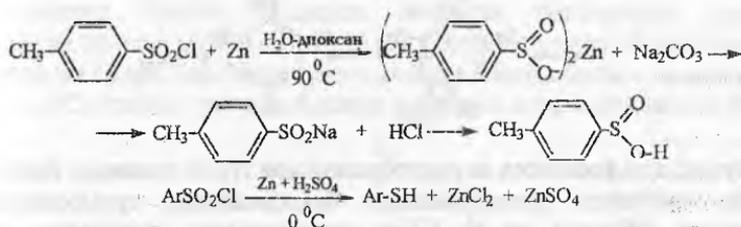
Алкилтозилатлар яхши алкилловчи реагентлар бўлиб турли нуклеофиллар билан реакцияга киришади:



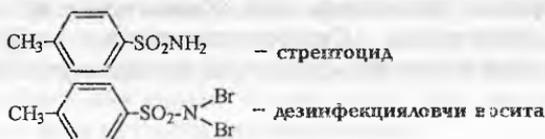
Алкилтозилатларни углеводородларга қайтариш мумкин:



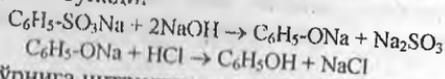
Сульфохлоридларни сулфин кислота ёки тиофенларгача қайтариш мумкин:



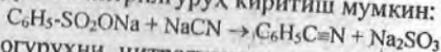
Сульфокислоталарнинг амидлари ёки уларнинг галогенли бирикмалари дезинфекция қилувчи моддалар ва доривор препаратлар сифатида ишлатилади:



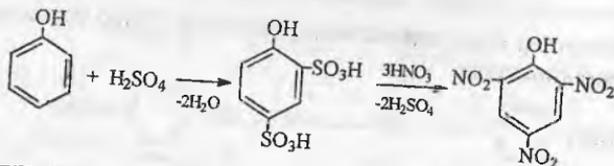
Сульфокислота сульфогурухни ҳам турли нуклеофил реагентлар билан алмаштириш мумкин. Сульфокислотанинг натрийли тузи ишқорлар билан киздирилганда фенол ҳосил бўлади:



Сульфогурухнинг ўрнига нитрилгурух киритиш мумкин:

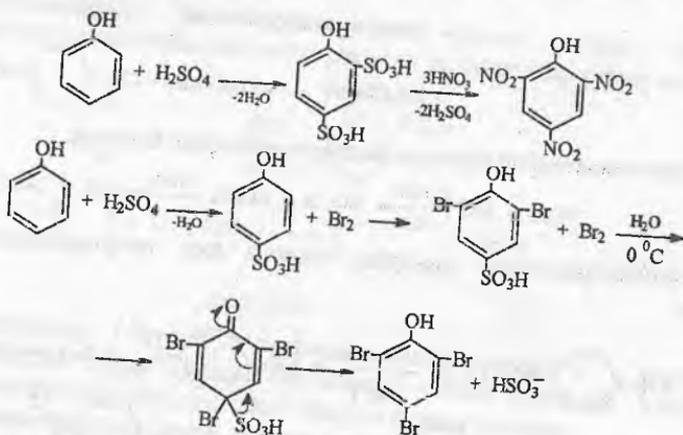


Шунингдек сульфогурухни нитрогурухга алмаштириш мумкин. Пикрин кислота олиш реакциясида фенол дастлаб сульфоланади, сўнгра унга концентранган нитрат кислота қўшилади:



Бу мисолда икита сульфогурух нитрогурухга алмашади ва ҳатто учинчи нитрогурух фенолнинг 6 ҳолатига киради.

Сульфогурух галогенга алмашиши мумкин бу тур реакциялар электрофиль нпсо-алмашинишга мисол бўлади:

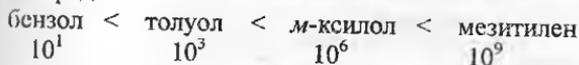


Умуман, сульфокислота ва унинг ҳосилалари турли соҳаларда ишлатилади. Айниқса, тиббиётда қўлланиладиган бактерицидлар сульфокислотанинг амидларидир. Масалан, оқ ва қизил стрептоцидлар, сульфидин, сахарин, норсульфазол, дисульфан, сульфопиридин, сульфазин ва бошқалар.

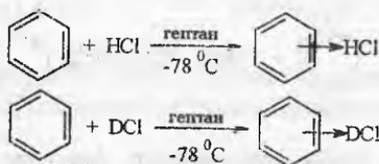
Умуман, ароматик сульфокислоталар ва уларнинг функциональ ҳосилалари органик синтезларда, халқ ҳўжалигининг ва тиббиётнинг турли соҳаларида қўлланилади. Сульфокислоталардан азобўёқлар, ароматик бирикмалар, ювиш воситалари, сульфоамид препаратлар олинади.

§ 4. Галогенлаш реакциялари

Ароматик углеводородларни π -асослар деб аталади. Ароматик углеводородларнинг асослик хоссаси бензолдан унинг гомологларига қараб ортиб боради:



Бензол, толуол, кислоталар газ ҳолатдаги HCl ёки DCl билан гептан эритмасида -75°C да 1:1 нисбатдаги молекуляр комплексларни ҳосил қилади:

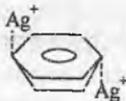


Ароматик углеводородлар Льюис кислоталари билан донор-акцептор тўсирилади ҳисобига 1:1 нисбатдаги π -комплексларни ҳосил қилади. Бошқа электрофиль реагентлар ҳам ароматик углеводородлар билан π -комплексларни ҳосил қилади.

Бензол бром ёки хлор билан таркиби 1:1 бўлган кристалл ҳолдаги π -комплексларни беради. Бундай кристалл ҳолдаги π -комплексларни рентген-структур анализ қилинганда, комплекс занжирли тузилишга эга бўлган, донор хроноген молекуласи бензол ҳалқаси текислигига нисбатан перпендикуляр жойлашган симметрия ўқи бўйича ётади:

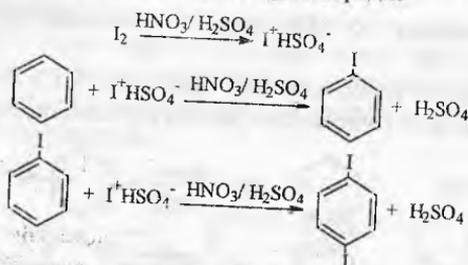


Акцептор бензол ҳалқасига нисбатан бошқачароқ ориентацияда жойлашган бўлиши мумкин, бензолнинг кумуш перхлорат билан комплекси 1:1 таркибга эга бўлиб, ҳар битта кумуш катиони иккита бензол ҳалқасининг $\text{C}_1\text{-C}_2$ ҳамда $\text{C}_4\text{-C}_5$ углерод-углерод боғлари устида ва остида жойлашган бўлади:

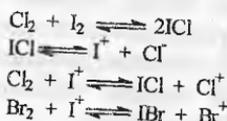


Бензол ва унинг гомологларини хлорлаш, бромлаш, йодлаш реакциялари жуда батафсил ўрганилган. Ароматик бирикмаларни хлорлаш реакцияси саноат аҳамиятига эга бўлса, бромлаш лаборатория амалий машғулотларида кенг қўлланилади. Ароматик бирикмаларни йодлаш махсус шароитни талаб этади. Йод аренлар билан тўғридан-тўғри реакцияга киришмайди, фақат заряд кўчган кучсиз комплекслар ҳосил қилади. Бунинг сабаби, йод атомининг электронга бўлган мойиллиги бром ва хлорга нисбатан камдир.

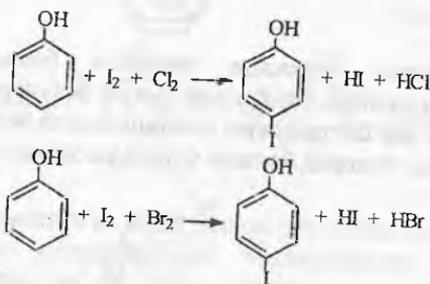
Ароматик бирикмаларни йодлаш оксидловчилар (HIO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 , HgO) иштирокида олиб борилади. Оксидловчилар йодни кучли электрофил реагент-йод катионига I^+ айлантириб беради:



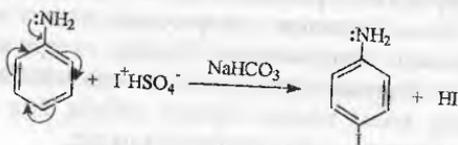
Фаол ароматик бирикмалар-аминлар, феноллар йод ёки хлорйод I^+Cl^- билан реакцияга киришади. Реакция учун олинадиган йод, бром ёки хлор молекуласи билан таъсирлашиб йодгалогенли бирикмани, сўнгра ундан йод-катиони ҳосил бўлади. Йод-катиони бром ёки хлор билан таъсирлашиб, галогенловчи электрофил заррачани ҳосил қилади. Яна йод билан реакцияга киришиб йодгалоген бирикмани беради:



Аммо шуни таъкидлаш лозимки, фенолни эквимолекуляр миқдорда олинган галогенларнинг аралашмаси билан галогенланганда фақат йодлаш реакцияси боради:

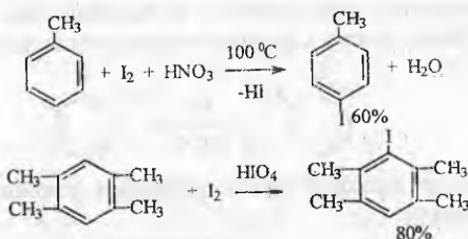


Анилин йод билан оддий ҳароратда катализаторсиз реакцияга киришиб, пара-йоданилинни беради:

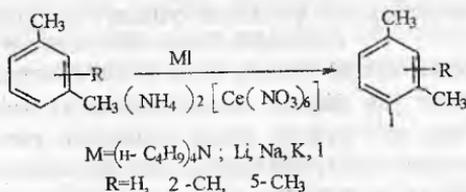


Реакция натижасида ҳосил бўлган HI , NaHCO_3 ёрдамида нейтралланади.

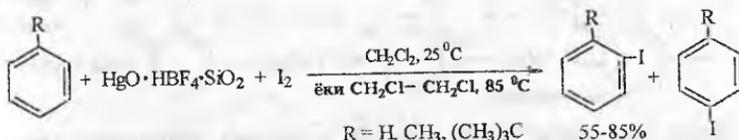
Айниқса, йоднинг HIO_4 ёки HNO_3 иштирокидаги реакцияси яхши натижа беради:



Ди- ва три-метилбензолларнинг бензол ҳалқасини тўғридан-тўғри йодид-анин ёки йод молекуласини оксидлашдан ҳосил бўладиган заррачаси билан йодлаш олиб бориш мумкин:

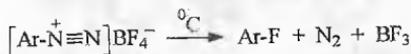


Тўғридан-тўғри йодлашнинг эса самарали агенти йод бўлиб, реакция силикагельга ётқизилган симоб(II) ва тетрабороводород кислота иштирокида боради:

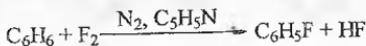


Радикалнинг ҳажми ортиши билан о-йод ҳосиласининг унуми камаяди. Агир радикал учламчи бутил бўлса орто-изомернинг миқдори 1%ни ташкил этди.

Ароматик бирикмаларни тўғридан-тўғри фторлаш камдан-кам ишлатилиди, чунки реакция жуда шиддатли кетади ва алмашилиш реакциясидан ташқари углерод-углерод боғининг узилиши ҳамда бирикиш реакцияси боради. Шунинг учун фторароматик бирикмалар diaзобирикмалар орқали синтез қилинади:



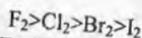
Монофтор бирикма олиш учун бензолнинг пиридиндаги эритмасига -15°C да фторнинг азотда суюлтирилгани таъсир эттирилади:



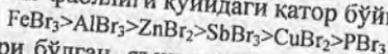
Фтор кучли электроманфий элемент бўлгани сабабли ундан электрофил заррачани ҳосил қилиш жуда қийин. Аммо фтораренларни олиш учу нуклеофил алмашилиш реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учун хлор бирикмалар KF билан юқори ҳароратда босим остида киздирилади. Масалан,



Галогенларнинг аренлар билан реакцияга кириш қобилияти қуйидагидек катор бўйича камаяди:

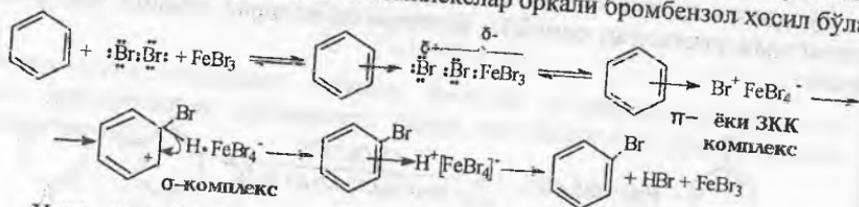


Аренларни галогенлаш учун Льюис кислоталардан-FeCl₃, FeBr₃, ZnCl₂, AlCl₃, айрим фаоллаштирувчи реагентлардан-I₂, Ag⁺ClO₄⁻, ҳамда қутбли эритувчилардан - диоксан, сув, сирка кислота ва нитробирикмалардан фойдаланиш мумкин. Катализаторларнинг фаоллиги қуйидаги катор бўйича камайиб боради:

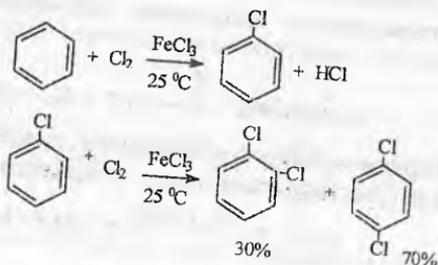


Асосли хоссаси юқори бўлган, яъни кучли электронодонор ўринбосарлар тутган аренларнинг ўзи галоген молекуласини қутблашда катнашади ва σ-комплекс (ёки зич ион жуфти) ҳосил қилишини енгиллаштиради. Умуман, аренларни галогенлаш электрофил ўрин олиш реакциясидир.

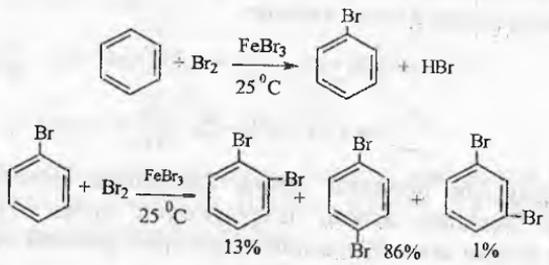
Дастлаб галоген молекуласи арен, катализатор иштирокида қутбланади, сўнгра π-(ёки заряд кўчган) ва σ-комплекслар оркали бромбензол ҳосил бўлади:



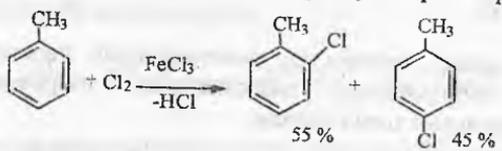
Хлор ёки бром атоми бензол ҳалқасига киритилса, улар ҳалқанинг реакцияга киришиш қобилиятини 7-8 марта камайтиради. Аммо, шунга қарамадан бензолни хлорлаш ва бромлашда дигалогенбензол, тригалогенбензоллар ҳосил бўлади. Хлорбензолни хлор билан FeCl₃ таъсирида хлорланса орто- ва пара-дихлорбензолларнинг аралашмаси 3:7 нисбатда ҳосил бўлади. Агар реакция давом эттирилса 1,2,3- ва 1,2,4-трихлорбензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



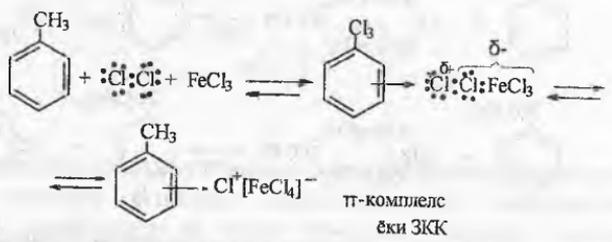
Бензолни бромлаш ҳам худди шу тартибда боради ва орто-, пара- ва мета-дибромбензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



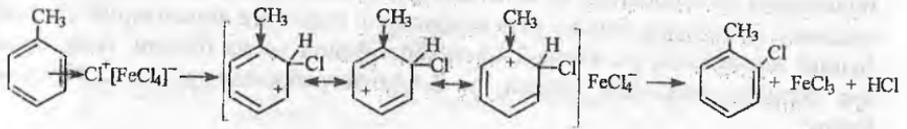
Моноалкиларенлар галоген билан аренага нисбатан осон реакцияга киришади. Алкил гуруҳлар электрондонор хусусиятга эга бўлгани учун ҳосил бўладиган σ -комплексадаги мусбат заряднинг делокаллашда қатнашади ва электрофил заррача-галогенни о- ва п-ҳолатга йўналтиради. Масалан, толуол FeCl_3 иштирокида осон хлорланади ва о-, п-хлортолуолларни беради:



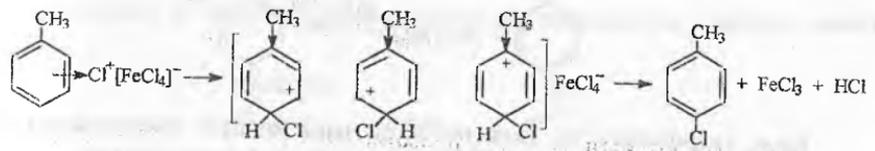
Реакциянинг механизми куйидагича:



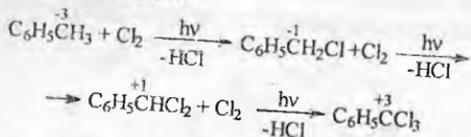
орто-ҳолатни хлорлаш:



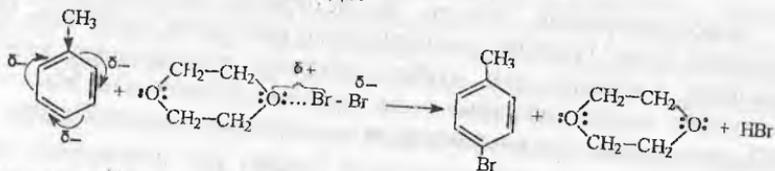
пара-ҳолатни хлорлаш:



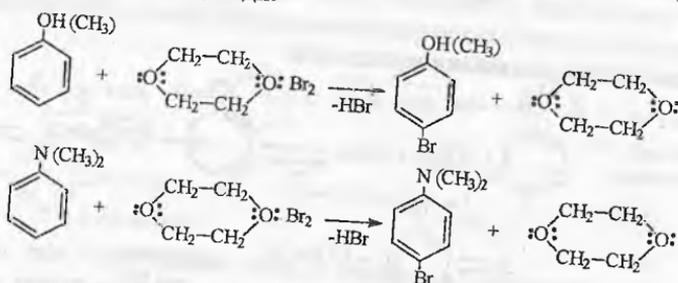
Худди шу реакция катализаторсиз нур таъсирида олиб борилса, хлор ён занжирдаги водородлар ўрнига алмашади ва бензилхлорид, бензилиденхлорид ва бензотрихлоридларни ҳосил қилади:



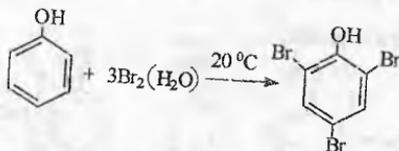
Агар толуолини бромлаш майин галогенлаш агенти-диоксандибромид билан олиб борилса, асосан п-бромтолуол ҳосил бўлади. Электрофил реагентнинг ҳажми катта бўлганлиги учун бром фазовий жihatдан қаршилиги камрок бўлган п-ҳолатга хужум қилади:



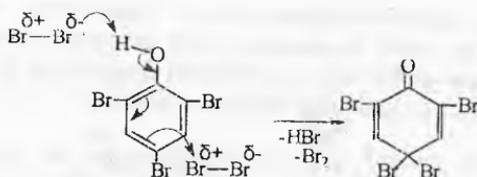
Фенол, анизол, анилин ва диметиланилин диоксандибромид ёрдамида бромланса, п-бромфенол, п-броманизол, п-броманилин, п-бром-N,N-диметиланилинларни ҳосил қилади:



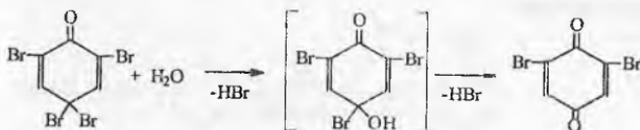
Биринчи гуруҳ ўринбосарларини тутган ароматик бирикмаларни (NH_2, OH) галогенлаш уй ҳароратида ва катализаторсиз олиб борилади. Фенол бромли сув ёрдамида бромланса, бирдан учта водородини галогенга алмаштириши мумкин. Бунинг натижасида ок чўкма-2,4,6-трибромфенол ҳосил бўлади. Агар бромли сув ортиқча микдорда олинса, у 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенонга ўтади:



Бром гидроксилга ва унга нисбатан пара-ҳолатга ипсо-хужум қилиб киради ва 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он-1 ҳосил бўлади:



Бу молекуладаги бром атомлари аллил ҳолатда жойлашган бўлганлиги учун ҳаракатчан бўлади ва алмашади. Шунинг учун у сув билан гидролиз қилинса 2,6-дибромбензохинон ҳосил бўлади:

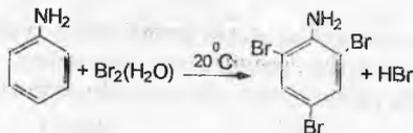


Молекула тузилиши шу реакция билан исботланган.

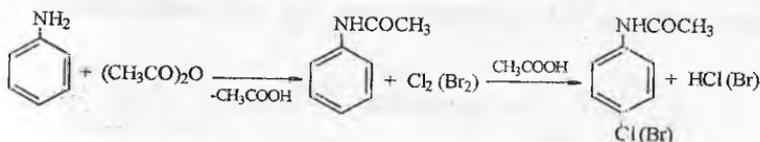
Сув бром молекуласини фаоллаштиради:



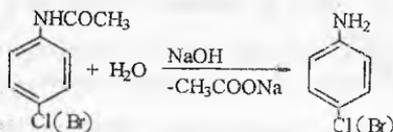
Шунга ўхшаш бромли сув таъсирида анилин ҳам осон бромланади ва 2,4,6-триброманилин ҳосил бўлади:



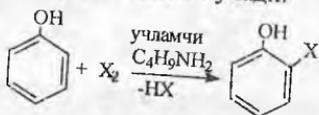
Моногалогенанилин олиш учун анилин сирка ангидриди билан ацилланади ва ацетанилид олинади. Ациллаш аминогурухнинг электрондонорлик қоссагини кескин камайтиради ва унинг ҳажмини оширади. Ацетанилидни хлорлаш ва бромлаш сирка кислотада олиб борилса фақат п-галогенацетамид ҳосил бўлади:



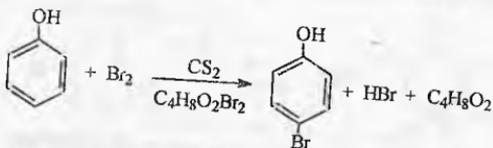
Соф ҳолдаги п-галогенанилин п-галогенацетанилиддан гидролиз қилиб олинади:



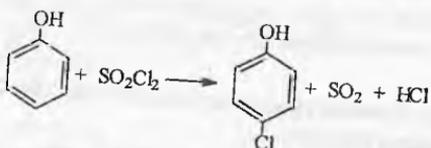
Моно- ёки дигалогенбирикмаларни олиш учун галогенлаш кутбсиз эритувчи CCl_4 да олиб борилади. Агар фенолни хлорлаш ёки бромлаш реакцияси паст ҳароратда (курук муз билан совутиб) ва бутиламин эритмасида олиб борилса, фақат о-галогенфенол ҳосил бўлади:



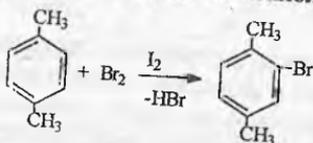
Диоксандибромид ёки бром билан CS_2 эритмасида бромланса, аксинча п-бромфенол олинади:



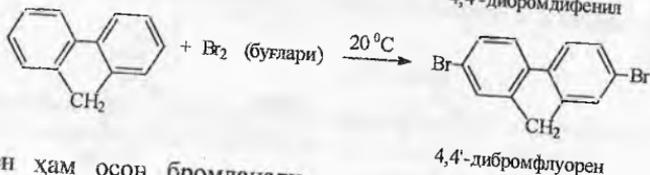
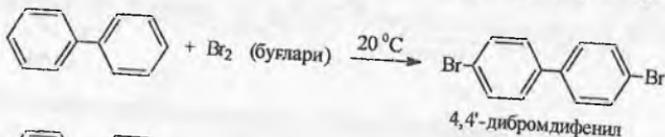
Фенол сульфурилхлорид билан хлорланса фақат п-хлорфенол ҳосил бўлади:



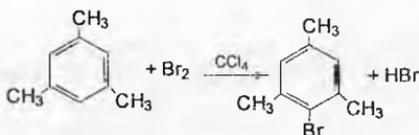
Бензол ҳалқасида иккита ва ундан ортиқ алкил гуруҳлар тутган ароматик бирикмалар ҳам галогенлаш реакциясига киришади. п-Ксилол бром йод таъсирида 20°C да 60% унум билан 2-бром-п-ксилолни ҳосил қилади:



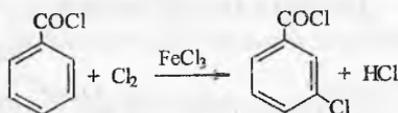
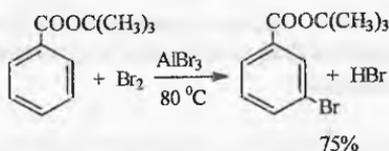
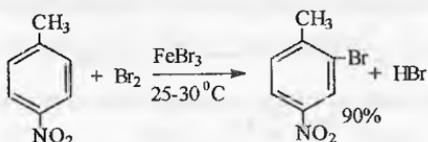
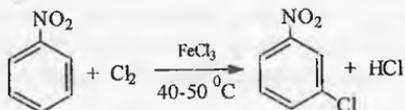
Дифенил ва флуорен ҳам катализаторсиз 20°C да бром буглари таъсирида осон бромланади ва 4,4'-дибромдифенил, 4,4'-дибромфлуоренларни ҳосил қилади:



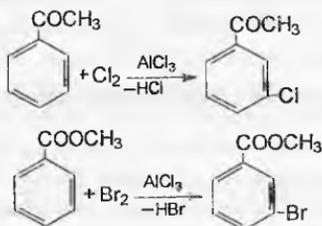
Мезитилен ҳам осон бромланади, ҳатто катализатор ишлатмаса ҳам бўлади:



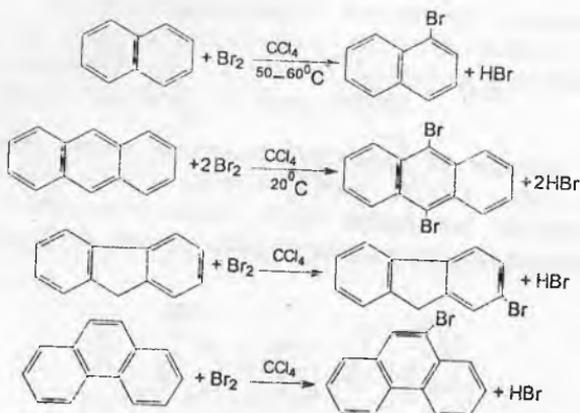
Бензолни хлорлаш ва бромлашга караганда унинг электроноакцентор Ғриносарлари $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$ туган ҳосилаларини галогенлаш селектив реакциялар бўлиб, фақат мета-изомерларни беради. Бундай реакциялар фақат фаол катализаторлар иштирокида боради:



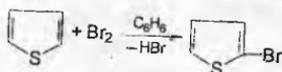
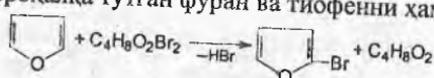
Ацетофенонни хлорлаш ва метилбензоатни бромлаш эса AlCl_3 иштирокида боради:



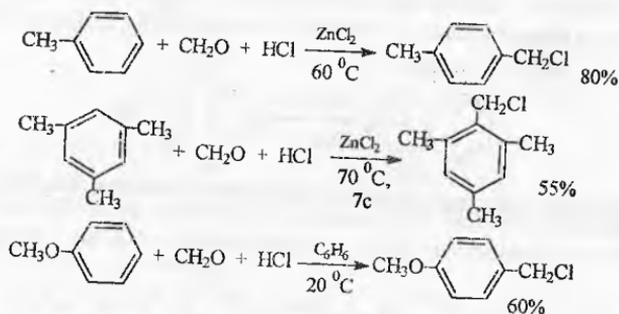
Полихалка туган ароматик бирикмалар-нафталин, антрацен, фенантрен бромнинг CCl_4 эритмаси билан бромланса, моно- ёки дибромҳосилалар ҳосил бўлади:



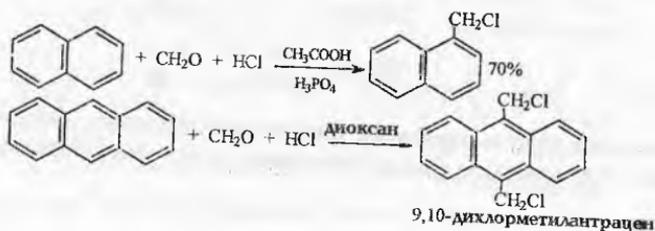
Беш аъзоли гетерохалка тутган фуран ва тиофенни ҳам бромлаш мумкин:



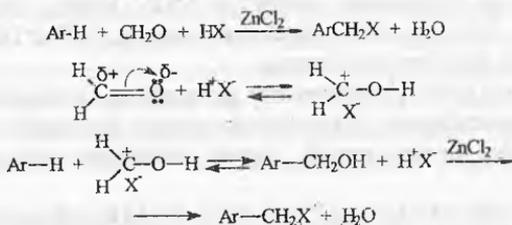
Ён занжирда галоген тутган ароматик бирикмаларни олиш учун хлорметиллаш реакциясидан фойдаланилади. Бу реакцияда чумоли альдегиди, НХ ва катализатор ишлатилади:



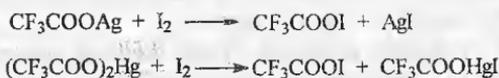
Нафталин ва антрацен ҳам хлорметиллаш реакциясига осон киришади:



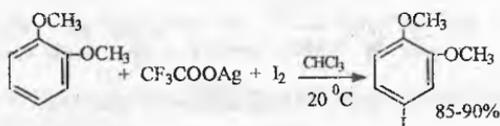
Реакция $ZnCl_2$ иштирокида электрофил ўрин алмашиниш механизмида бориши:



Синтетик органик кимё амалиётида ароматик бирикмаларни гниогалогенидлар билан галогенлаш реакцияси алоҳида аҳамиятга эга. Трифторацетил-гипобромит ва айниқса, трифторацетилгипоидит фаол ва жуда яхши галогенлаш агентларига киради. Трифторацетилгипоидит куйидагича синтез қилинади:



Бу реагентни реакция жараёнида ҳам синтез қилиш мумкин:



§ 5. УГЛЕРОД-УГЛЕРОД БОҒЛАРИ ҲОСИЛ БЎЛИШИ БИЛАН БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

1. Ароматик бирикмаларни алкиллаш

Ароматик ҳалқани водороди ҳисобига алкил гуруҳ киритиш реакциясига алкиллаш реакцияси деб аталади.

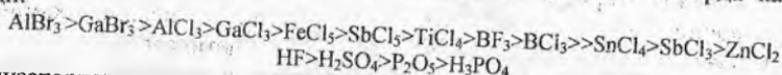
Француз кимёгари Ш. Фридель ва унинг америкалик ўқувчиси Дж. Крафтс 1877 йилда бензол ва амилхлорид аралашмасига озгина миқдорда алюминий хлорид қўшиб киздириб амилбензол олишган. Бу реакция органик кимёда Фридель-Крафтс реакцияси номи билан машҳур бўлиб, турли алкилароматик бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади. Алкиллаш реакциясида алкилловчи реагентлар сифатида глогеналканлар, бензилхлорид ва турли гуруҳ тугган алмашган бензилхлоридлар, алкенлар (алифатик, ароматик ва ҳалқа тугган), спиртлар ишлатилади. Айниқса, молекуляр массаси кичик бўлган алкенлар ва спиртлар арзон ва осон олинадиган бирикмалар ҳисобланади. Шунинг учун бу моддалардан фойдаланиб, саноатда бензол ва унинг гомологлари алкиллаб, турли алкилароматик бирикмалар олинади.

Ароматик бирикмаларни алкиллаш Льюс кислоталари $AlBr_3$, $AlCl_3$, $GaBr_3$, $GaCl_3$, BF_3 , SbF_5 , $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ иштирокида олиб борилади. Ароматик

бирикмаларни галогеналканлар билан $AlCl_3$ иштирокида алкиллаш амалиётда кенг тарқалган усул ҳисобланади.

Сувсиз ва сублимация қилинган $AlBr_3$, $GaBr_3$, SbF_5 , $AlCl_3$, $GaCl_3$ жуфт фаол, $SbCl_5$, $FeCl_3$ фаоллиги нисбатан камрок, $SnCl_4$, $TiCl_4$ ва $ZnCl_2$ фаоллиги пассив Льюис кислоталарга қиради.

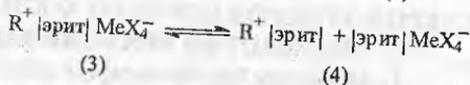
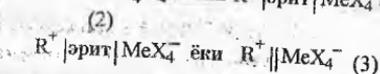
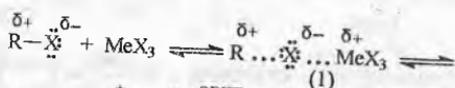
Фридель-Крафтс реакциясида катализатор сифатида протон ва апротон кислоталар ишлатилади. Катализаторларнинг фаоллиги ва уларнинг алкиллаш реакциясидаги катализаторлик қилиш қобилияти куйидаги қаторда камайиб боради:



Катализаторлар алкилловчи реагентлар билан таъсирлашиб, углерод-галоген боғининг кутбланиши ва галогеналканнинг электрофиллик хосасини оширади.

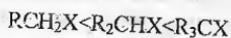
Айниқса, метал атомининг электрон зичлиги камомади галогеналкандаги галоген атомининг тақсимланмаган электрон жуфтлари ҳисобига тўлади. Манасундай таъсирлашиш натижасида метал атомининг ташқи электрон қобилиги электрон қабул қилиб, октетга айланади.

Умуман, бу жараён мураккаб бўлиб, фазовий ажратилган ўтиш ҳолати (1) зич ион жуфти (2), эритувчи ёки ароматик бирикма ажратган ион жуфти (3) ва эркин карбокатионлар (4) ҳосил бўлиши мумкин:



Алкиллаш реакциясида галогеналкан билан катализатор орасида комплекс ҳосил бўлишини унинг дипол моментининг кескин ошишидан, буғ босимининг ўзгаришидан ҳамда ИҚ- ва УФ-спектрлари ёрдамида аниқланади. Аммо ҳар доим ҳам қайси бир комплекс-зич ион жуфтими, ёки ион жуфтими, ёки карбокатион ҳосил бўлаётганлигини аниқлаб бўлмайди.

1-Бромпропаннинг CS_2 даги эритмасига алюминий бромид таъсир этилса, 2-бромпропанга ўтади. Бу жараён ион жуфти ҳосил қилиш орқали ўтади дейиш мумкин. Ион-жуфти ҳосил бўлиши бирламчи галогеналканлардан учламчига ўтган сари ортади:



Учламчи галогеналканлар осон кутбланади. Улар катализатор билан таъсирлашиб, етарли даражада барқарор бўлган карбокатионлар ва уларнинг эритувчи билан ҳосил қилган ион жуфтлари ҳосил бўлади (4). Бирламчи галогеналканлар катализаторлар билан таъсирлашуви натижасида кутбланади (1-2).

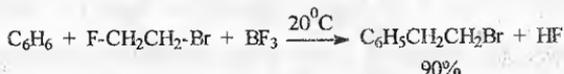
Фридель-Крафтс реакциясида айрим ҳолларда оралик заррача ҳолида эркин карбокатионлар ҳосил бўлишини ҳисобга олмаслик мумкин, чунки оддий шароитда реакция олиб борилса, аралашма электр ўтказувчанликка эга эмас.

Хлор-, бром- ва йодалканлар катализатор иштирокида толуол билан реакцияга киришганда ҳосил бўладиган о- ва п-изомерларнинг нисбати бир хил эмас. Бу эса ион жуфтидаги қарши ион (F^- , Cl^- , Br^- ва I^-) реакциянинг боришига кескин таъсир қилишини кўрсатади. Агар реакция фақат эркин карбокатион ҳосил қилиб борадиган бўлса, о- ва п-изомерларнинг нисбати бир хил бўлар эди.

Демак, галогеналканлардаги галоген атомининг Льюис кислотаси билан мослашишга мойиллиги галоген атомининг кутбланишининг ортиши билан камаяди. Шундай қилиб, фторли бирикмалардан йодли бирикмаларга ўтган сари мослашиши камаяди:



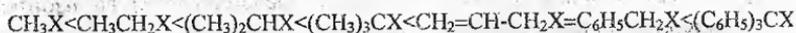
Шу сабабга кўра йодли бирикмалар алкилловчи реагентлар сифатида қўлланилмайди. Алкилфторидлар ва амилбромидлар фаоллиги ўртасидаги фарқ катта бўлиб, бензолнинг бир молекулада бром ва фтор тутган 1-бром-2-фторэтан билан BF_3 иштирокида алкиллаш реакцияси селектив бориб, фақат фтор алмашади бром эса реакцияга киришмайди:



Галоген атоми радиусининг ортиши катализаторлар билан комплекс ҳосил қилишини қийинлаштиради.

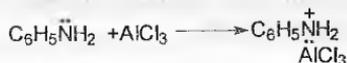
Шубҳасиз, «қаттик» асослар (масалан, алкилфторидлар) асосан «қаттик» кислоталар (AlX_3) билан бирга қўшилади деган нукта назарга амал қилинади.

Шунинг учун бензол метилбромид билан $AlBr_3$ таъсирида метийодидга нисбатан 200 марта тезроқ реакцияга киришади. Реакциянинг тезлиги галогеналкандаги радикалнинг тузилишига ва ҳосил бўлаётган ион жуфтидаги карбокатионнинг барқарорлигига боғлиқ. Галогенбирикмаларнинг Фридель-Крафтс реакциясидаги реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги каторда ошиб боради:

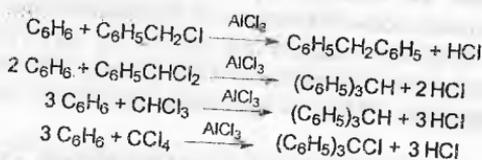


Алкиллаш реакциясининг боришига ароматик субстратнинг асослиги ҳам таъсир қилади. Субстратнинг асослиги ортган сари унинг реакцияга киришиш қобилияти ортади. Масалан, $C_6H_6 < C_6H_5CH_3 < m-CH_3C_6H_4CH_3 < C_6H_3(CH_3)_3$. Аммо бензол ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлар бўлса, алкиллаш реакциясининг бориши қийинлашади. Масалан, нитробензолни алкиллаш мумкин эмас.

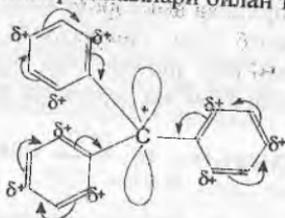
Ароматик ҳалқада $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ гуруҳлар бўлса, бундай ароматик бирикмаларни алкиллаш мумкин эмас, чунки $AlCl_3$ улар билан барқарор комплекс ҳосил қилади:



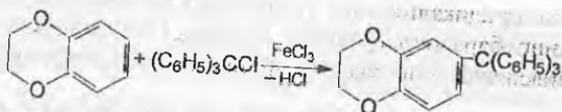
Алкиллаш учун турли хил ди-, три- ва тетрагалогенли бирикмаларни ҳам қўллаш мумкин. Масалан, бензолни бензилхлорид ва тетрахлорметан билан алюминий хлорид иштирокида алкиллаб, юкори унум билан дифенилметан, трифенилметан олинади:



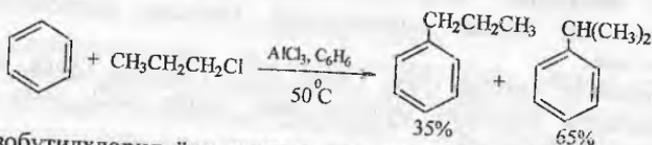
Реакция натижасида ҳосил бўлган трифенилхлорметан тўртинчи бензол молекуласини алкиллай олмайди деб ёзади А.Е.Агрономов ўзининг «Органик кимёнинг танланган боблари» (М.: Химия, 1990й) китобида, чунки оралиқ трифенилметилкарбокатиондаги мусбат заряднинг қиймати учта бензол ҳалқалари орасида кучли тақсимланган бўлиб, у барқарор мустақил заррача ва марказий углерод атоми фенил радикаллари билан тўсиб қўйилган:



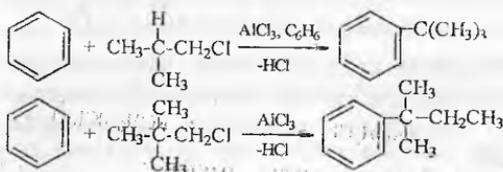
Аммо Қ.Н. Ахмедов трифенилметил радикалини ҳажми катта бензодиоксан-1,4 молекуласи таркибига киритиш мумкин эканлигини исботлади. Бензодиоксан-1,4 ни трифенилхлорметан билан каталитик микдордаги $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ва трифенилметанол билан полифосфат кислота иштирокида алкиллаб, юкори унум ($\approx 90\%$) билан 6-трифенилметилбензодиоксан-1,4 ни олишга эришди:



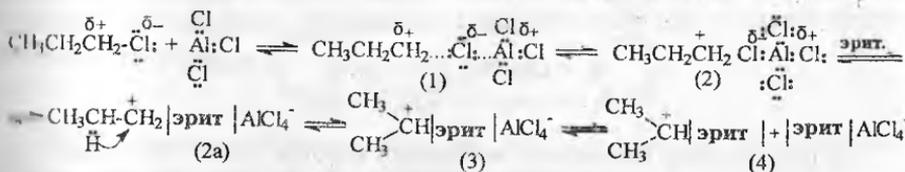
Ароматик бирикмаларни нормал занжирли галоидалкиллар билан алкиллаш реакцияси жараёнида изомерланиш кетади. Масалан, бензолнинг 1-хлорпропан билан реакциясида н-пропилбензол (35%) ва изопропилбензол (65%) ҳосил бўлади:



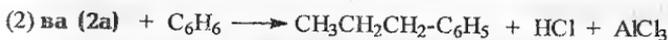
Унинг изобутилхлорид ёки неопентилхлорид билан реакциясида асосан учламчи алкилбензол ҳосил бўлади:



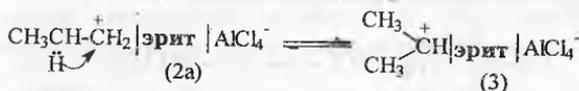
1-Хлорпропан билан AlCl_3 куйидаги комплексларни беради:



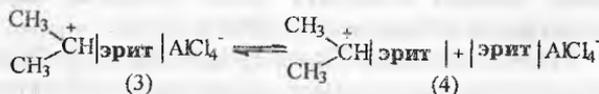
Комплекс (2) ва (2a) ион жуфтлари бўлиб, агар улар бензол билан реакцияга киришса, н-пропилбензолни ҳосил қилади:



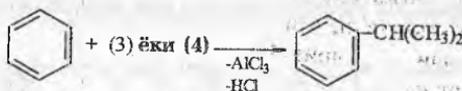
Аммо бу реакциянинг тезлигига қараганда 1,2-гидрид ($:\text{H}^-$) ўтишининг (2a) тезлиги юкори бўлганлиги учун нисбатан барқарор ион жуфти (3) ҳосил бўлади:



Реакция жараёнида радикалнинг тузилишига қараб, комплекс (3)нинг карбокатион (4)га ўтиши мумкин.



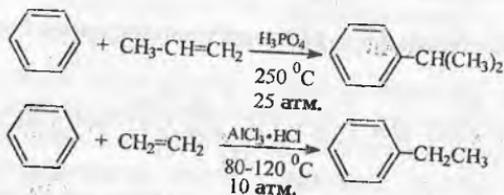
Комплекс (3) ёки (4) бензол ҳалқаси билан таъсирлашиб, даставвал π - ва σ -комплекслар ҳосил қилади ва кейин эса реакция маҳсулоти изопропилбензолни беради:



Реакция жараёнида оралик комплекс анион- AlCl_4^- ҳосил бўлиши нишонланган хлоралкан олиб исботланган. Бунинг учун нишонланган хлор атоми тутган RCH_2Cl^* ни AlCl_3 билан таъсирлашувидан ажралиб чиқадиган HCl ва AlCl_3 текширилганда нишонланган хлор уларнинг таркибига кирганлиги нишонланган:

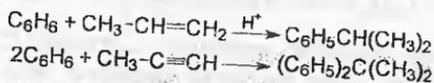


Ароматик бирикмаларни алкенлар— этилен, пропилен, изобутилен, стирол каби арзон реагентлар билан алкиллаш саноатда қўлланилади. Бу реакциялар кўп минг тонналаб олинadиган этилбензол, изопропилбензол олишининг асосини ташкил этади:

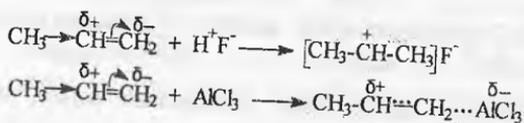


Бу реакцияларда катализатор вазифасини апротон (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2) ва айниқса, протон кислоталар (HF , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , $\text{BF}_3\cdot\text{HF}$, HClO_4) бажаради.

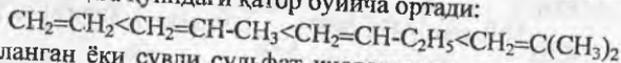
Этилен ва ацетиленнинг гомологлари билан реакция Марковников коидасига асосан боради:



Реакциянинг биринчи босқичида алкен билан кислота ёки AlCl_3 реакцияга киришиб, ион жуфти ёки карбокатион ҳосил қилади:

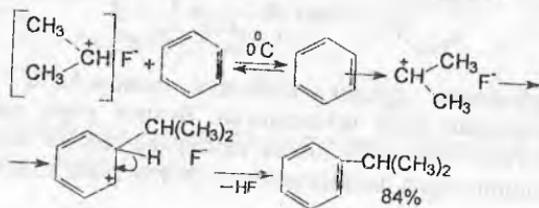


Алкенларнинг реакция қобилияти ҳосил бўладиган карбокатионнинг барқарорлилига боғлиқ ва қуйидаги қатор бўйича ортади:



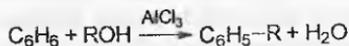
Концентрланган ёки сувли сульфат кислотадаги карбокатионнинг яшаш вақти шунчалик каттаки, у ароматик ҳалқа билан π - ва σ -комплекслар ҳосил қилгунча турли ўзгаришларга учраши мумкин (гидрид силжиш, карбоанионнинг кўчиши ва протоннинг ажралиши).

Иккинчи босқичида эса карбокатион ёки ион жуфти бензол билан реакцияга киришади:



Ароматик бирикмаларни алкенлар билан протон кислоталар иштирокида аниқлаш жараёнида алкен молекуласи занжирининг изомеризацияси ва полимеризацияга учраши каби қўшимча реакциялар боради. Катализатор сифатида конц.сульфат кислота ишлатилганда ароматик бирикмани сульфолаш ҳам кетади.

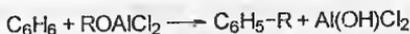
Фридель-Крафтс реакциясида алкилловчи реагент сифатида спиртларни қўлиши мумкин. Бундай реакцияларни академик И.П. Цукерваник ва унинг шогирдлари Н.Г.Сидорова, А.Р. Абдурасулевалар ўрганишган. Уларнинг аниқлашича, учламчи спиртлар, аллил спирти, бензил спирти, дифенил- ва трифенилметаноллар осон, бирламчи ва иккиламчи спиртлар нисбатан кийин реакцияга киришади:



И.П. Цукерваникнинг аниқлашича, дастлаб, $AlCl_3$ спиртлар билан реагент сифатида реакцияга киришиб, алкоксиалюминийхлоридларни ҳосил қилади:

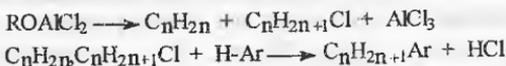


Алкоксиалюминийхлоридлар ароматик бирикма билан реакцияга киришиб, алкилбензолни беради:



Ароматик бирикмаларни спиртлар билан алкиллашнинг механизми реагентларнинг табиати ва реакция ҳароратига боғлиқ бўлади.

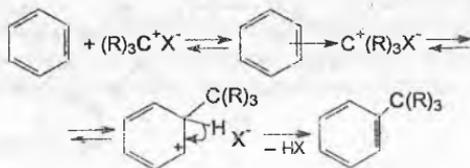
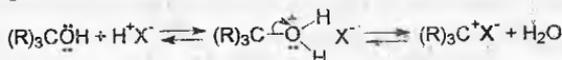
Бирламчи ва иккиламчи спиртларнинг алкоксиалюминий хлоридлари ҳарорат таъсирида парчаланиб, алкенлар ва галогеналканларни беради, ушунинг ароматик бирикмалар билан реакцияси алкилароматик бирикмаларни ҳосил қилади:



Реакция шароити юмшоқ бўлса, алкоксиалюминийхлорид ароматик углеводород билан тўғридан-тўғри реакцияга киришади:

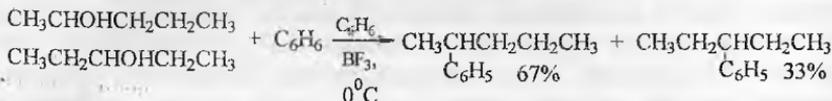


Катализатор сифатида кислоталар- H_3PO_4 , BF_3 , H_2SO_4 , HX ишлатилса, реакциянинг биринчи босқичида спиртларнинг протонланиши натижасида ион жуфтлари ёки карбокатионлар ҳосил бўлади. Бу ионлар ароматик субстрат билан реакцияга киришиб, алкилбензолларни беради. Масалан,

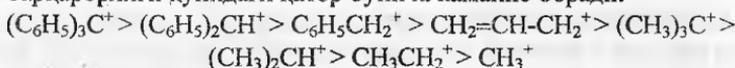


Бензол учламчи бутил, аллил- ва бензил спиртлари, дифенил- ва трифенилметаноллар билан осон алкилланади.

Бензол пентанол-2 ва пентанол-3 билан BF_3 таъсирида 0°C да алкилланса 2-фенилпентан ва 3-фенилпентанларнинг аралашмаси 2:1 нисбатда ҳосил бўлади:



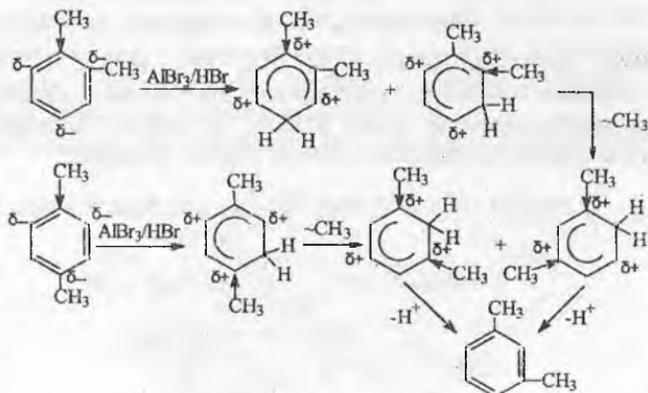
Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш қайтар жараён бўлиб, реакциянинг унга ёки чапга бориши, реакцияда ҳосил бўладиган алкилкарбокатионнинг барқарорлигига ва реакция шароитига боғлиқ бўлади. Карбокатионнинг ҳосил бўлиши ва барқарорлиги қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



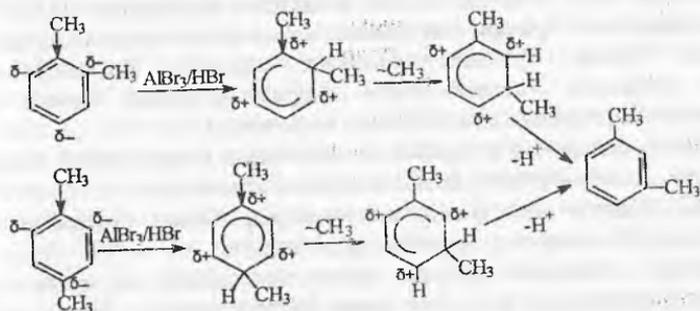
Алкилароматик бирикмаларнинг молекуласидан ажралиб чиқадиган алкил гуруҳ дастлаб молекула таъсир доирасида бўлади ва унинг бирор бошқа ҳолатига бирикади ёки бошқа молекулани алкиллайди.

Алкил гуруҳлар орасида метил гуруҳ асосан ичкимолекуляр, юқори молекулали алкиллар қисман ёки тўла молекулалараро механизм бўйича кўчади.

Ароматик бирикмалар Н-электрофиллар билан таъсирлашади. Кучли кислоталар аренилар билан π -комплекс ҳосил қилади. Ўта кучли кислоталарнинг ($\text{HF}+\text{SbF}_5$, $\text{HF}+\text{PF}_5$, $\text{HF}+\text{BF}_3$, $\text{SbF}_5+\text{FSO}_3\text{H}$) протони эса арениларга бирикиб, σ -комплекс ҳосил қилади. Масалан, протоннинг о- ва п-ксилолларга бирикишидан σ -комплекслар ҳосил бўлади. Бу комплекслардаги мусбат заряд ҳалқа бўйлаб делокаллашади ва метил гуруҳ эса қўшни углерод атомига кўчади ва м-ксилолнинг σ -комплекси ҳосил бўлади. Шу комплексдаги мусбат заряд қиймати қисман иккита метил гуруҳларининг +I таъсири ҳисобига камаяди ва энергетик жиҳатдан қулай бўлган тузилишга (м-ксилолга) ўтади:



Бундан ташқари протон о- ва п-ксилолларнинг метил гуруҳлари жойлашган о- ва п-холатларига инсо-хужум қилиб, σ-комплексларни ҳосил қилиши мумкин ва улардаги метил гуруҳнинг кўчиши натижасида м-ксилол ҳосил бўлади:

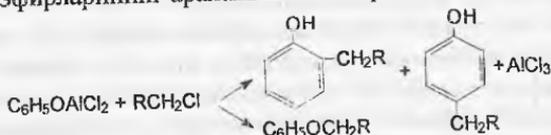


Электроноакцептор ўринбосарлар NO_2 , NO , CN , COOH , COOR тутган ароматик бирикмалар Фридель-Крафтс реакцияси шароитида алкиллаш мумкин эмас. Ароматик аминлар, феноллар Льюис кислоталарини боғлаб олади ва реакция қобилияти ёмон донор-акцептор комплексларни ҳосил қилади. Азот ва кислород атомларининг тақсимланмаган электрон жуфтлари Льюис кислоталарининг металл атомлари билан боғланиб қолади.

Аммо фенол ва унинг гомологлари 1-1,5 моль алюминий хлорид иштирокида галогеналканлар, спиртлар билан алкиллаш мумкин. Дастлаб, фенол ва унинг гомологлари алюминий хлорид билан реакцияга киришади ва феноксиалюминийхлоридни ҳосил қилади:



У эса алкиловчи реагентлар билан реакцияга киришиб, о- п-алкилфеноллар ва алкилфенил эфирларининг аралашмасини беради:



Бу реакцияда алюминий хлорид 1-1,5 моль атрофида ишлатилади ва жараён 4-5 соат давом этади.

1965 йида органик кимё кафедрасида А.Р Абдурасулева ва Қ.Н. Ахмедовлар протон кислоталарни (0,3 моль H_3PO_4 , полифосфат кислота, H_2SO_4) ва Льюис катализаторларини каталитик миқдорда ($1 \cdot 10^{-4}$ - $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль) қўлаб, фенол ва унинг гомологлари спиртлар ва галогеналканлар билан қисқа вақт давомида (20 минут) алкиллаб юқори унум билан алкилфеноллар олиш усулини ишлаб чиқишди.

Фенол циклогексанол, бензил спирти циклогексен билан 0,3 моль H_3PO_4 , H_2SO_4 , полифосфат кислота иштирокида реакцияга киришиб, 80-90% унум билан о- ва п-алкилфенолларнинг аралашмасини беради. Аралашмада о-изо-

мернинг миқдори 63-66%ни ташкил этади. Бунда изомерларнинг 0,5 о:п нисбати 0,81-0,95 тенг бўлиб, бу киймат 1 дан кичик.

Фенол ва унинг гомологларининг хлорциклоалканлар (К.Н. Ахмедов), бензилхлорид ва алманган бензилхлоридлар (Х.С. Тожимухамедов), бромалкаиллар (М.К. Алиев) билан каталитик миқдордаги ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1,06 \cdot 10^{-3}$ моль) металлларнинг тузлари нитрокида алкилланса, асосан С-алкилмаҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу маҳсулотларнинг таркибида о-алкилфенолларнинг миқдори кўпроқни ташкил этади. Айрим ҳолларда озгина миқдорда алкилфенил эфирларнинг ҳосил бўлиши аниқланган.

Юқорида биз фенол ва крезоллар алюминий хлорид билан таъсирлашиб, феноксиалюминийхлоридлар ҳосил қилишини айтган эдик.

Темир тузлари ҳам фенол ва крезоллар билан реакцияга киришиб, фенолятларни ёки комплекс бирикмаларни беради.

Умуман, темирнинг тузлари фенол бирикмаларини сифат жиҳатдан аниқлашда ишлатилади. Фенол ва унинг бирикмаларининг тузилишига қараб, турли рангли комплекслар- $A-C_6H_5OFeX_2$, аниқроғи, $A-C_6H_5OFe^{2+}$ туридаги рангли ионлар ҳосил бўлади. Бу комплексларнинг барқарорлиги фенолларнинг тузилишига, муҳитнинг кислоталигига ва ҳароратга боғлиқ бўлади.

Кўпинча, реакция натижасида барқарор бўлмаган фенолятлар ёки комплекс бирикмалар ҳосил бўлади:



Бу жараён қайтар бўлиб, ҳар доим реакция аралашмасида уч валентли металлларнинг ионлари мавжуд бўлади. Шу сабабга кўра фенол ва унинг ҳосилаларини алкиллашда темир тузлари ва бошқа тузлар каталитик миқдорда ишлатилади.

Фенол ва унинг гомологларини галоидалкиллар билан каталитик миқдордаги катализаторлар иштирокида алкилланганда, орто-алкилмаҳсулотлар кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади.

Шунинг муносабати билан алкилфенолларнинг 0,5 о:п нисбатига қандай омиллар таъсир қилишини аниқлаш қизиқ масала ҳисобланади. Бизнинг фикримизча, алкилфенолларнинг 0,5 о:п нисбатига қуйидаги омиллар таъсир қилади:

1. Катализаторларнинг табиати ва миқдори, эритувчининг табиати, реакция давомийлиги, ҳарорати;

2. Ароматик субстрат фаоллигининг ва реагентнинг электрофил характерининг ортиши билан алмашиниш реакциясининг танловчанлиги камаяди;

3. Реагентнинг ароматик бирикманинг функционал гуруҳи ҳисобига таъсирлашиши натижасида, унинг орто- ҳолатида мувофиқлашади.

Алкилфенолларнинг изомер таркибига ва уларнинг 0,5 о:п нисбатига реакциянинг ҳарорати, вақти, эритувчининг табиати кескин таъсир қилади.

Адабиёт маълумотларига қараганда, алкиллаш реакцияларида кутбли эритувчилар қўлланилса, п-алкилфенол, кутбсиз эритувчиларда эса о-алкилфенол ҳосил бўлади.

Агар эритувчи ароматик углеводород бўлса, унинг асослик хоссасига кираб, молекуласини алкиллаш 95% унум билан бориши мумкин.

Алкилфенолларнинг 0,5 о:п нисбатига таъсир қиладиган асосий омиллардин бири бу катализаторларнинг миқдори ва реакцияни олиб бориш ҳарорати ҳисобланади. Фенолни бутил спирти билан реакциясида BF_3 нинг миқдорини 0,5 молдан 0,8 молга оширилса, 0,5 о:п нисбат 1 дан 0,17 га камаяди. Реакция ҳарорати 120 дан 150°C га ошганда м-бутилфенолнинг миқдори 75% га етади, о-бутилфенолнинг миқдори эса 13% гача камаяди.

Кейинги 2,3 омиллар тўғрисида турли фикрлар ва мулоҳазалар мавжуд. Бу мулоҳазалар бўйича электрофил алмашиниш реакцияларида изомерларнинг ҳосил бўлиши ўтиш ҳолатининг турлари билан боғланади.

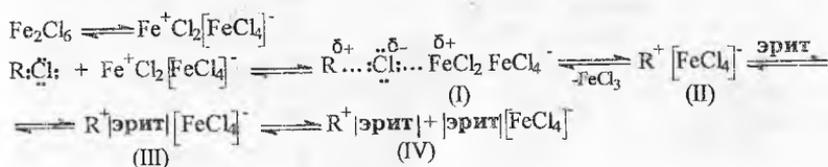
Электрофил алмашиниш реакцияларида турли изомерларнинг ҳосил бўлиши фақат ароматик бирикманинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, балки хужум қиладиган электрофил реагентга ҳам боғлиқ бўлади. Шундай қилиб, айтиш мумкинки, юқорида қайд қилинган 1, 2, 3 омиллар алкилфенолларнинг о- ва п-изомерларини ҳосил бўлишида кучли таъсир қилади.

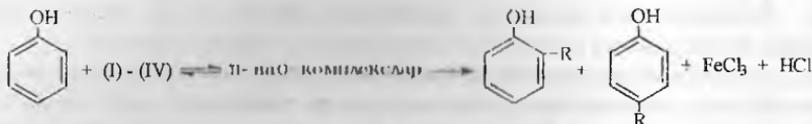
Агар фенолни циклогексиллаш ва бензиллаш реакциясида ҳосил бўладиган изомерларнинг 0,5 о:п нисбатини бир-бирига таққосласак, улар тахминан бир хил қийматга (0,63-1,68; 0,60-1) эга эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Иккала ҳолатда ҳам улар бир-бирдан деярли фарқ қилмайди ва 0,5 о:п нисбат молекуланинг турғун ҳолати учун ҳисобланган қиймати 1 га яқин. Бу эса фенолни хлорциклоалканлар ва бензилхлорид билан алкилланганда ҳосил бўладиган оралик комплекслар таркибида циклоалкил ёки бензил туридаги карбокатионларнинг катализатор билан берган ион жуфтлари катнашади деб тахмин қилишга асос бўлади. Катализаторлар реакция вақтида турли ҳолатларда бўлиши мумкин.

Агар катализатор димер- Fe_2Cl_6 ёки мураккаб автокомплекс ҳолида бўлса, реакция яхши унум билан боради. Димер реакция аралашмасидаги HCl , фенол ва реакция ҳарорати таъсирида автокомплекс ҳосил қилиб ажралади. Катализатор галоидалкиллар билан таъсирлашиб оралик комплекс бирикмаларни беради ва у фенол билан реакцияга киришиб, алкилфенолларнинг о- ва п-изомерларини ҳосил қилади.

Галоидалкил катализатор билан таъсирлашганда, фазовий ажратилган (I) ва зич ион (II) жуфтлари ҳосил бўлади. Зич ион жуфти (II) эритувчи (фенол ва бошқалар) билан таъсирлашиб, эритувчи ажратган ион жуфтига (III) ўтади.

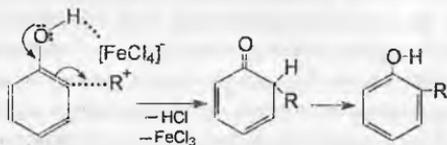
Галоидалкил радикалининг тузилишига қараб, (III) сольватланган карбокатион (IV) га ўтади. (I-IV) лар феноллар билан п- ва σ-комплекслар ҳосил қилиш орқали алкилфенолларни беради:



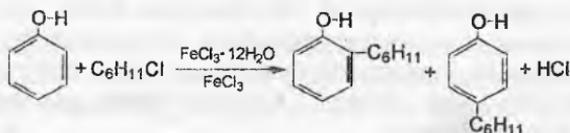


Агар катализатор таркибида сув молекуллари бўлса, алкилфенолларнинг унуми нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Эҳтимол, катализатор ва унинг таркибидаги сув галоидалкилнинг углерод-галоген боғининг кутбланишини осонлаштиради ва реакция унумини ошишига сабабчи бўлади.

Алкилфеноллар изомерларининг 0,5о:п нисбатини ошиши фенол гидроксил гуруҳи ҳисобига содир бўлади. Бунда реагентнинг катализатор билан таъсирлашиб ҳосил қилган зич ион жуфти фенол билан қуйидагича таъсирлашади:

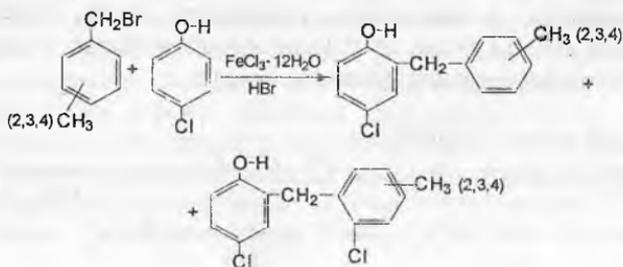


Фенол билан хлорциклогексан аралашмаси $6,2 \cdot 10^{-4}$ моль сувли ёки сувсиз темир (III)- хлорид иштирокида 140-150° С да 20 минут қиздирилса, 86% унум билан о- ва п-циклогексилфенолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

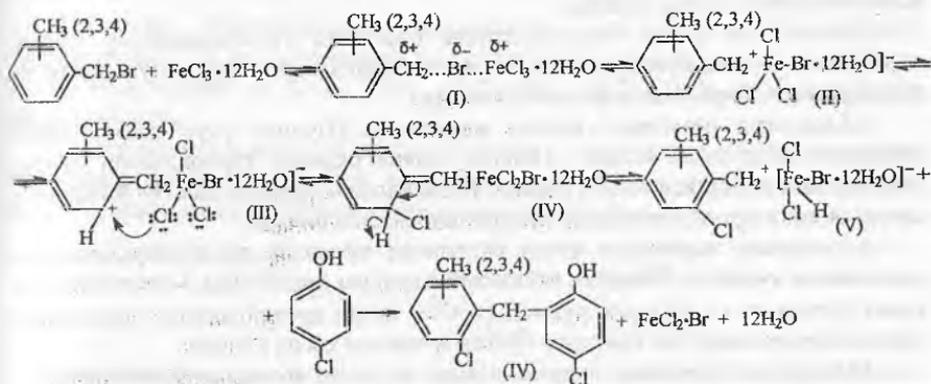


Аралашмадаги о-циклогексилфенолнинг миқдори 60-70% га, изомерларнинг 0,5о:п нисбати эса 0,65 га тенг бўлади. Бу усул А.Р. Абдурасулева, Қ.Н. Ахмедов томонидан ишлаб чиқилган ва 1968 йилдан бери Украинанинг Черкасси шаҳридаги кимё реактивлар заводида қўлланиб келинмоқда.

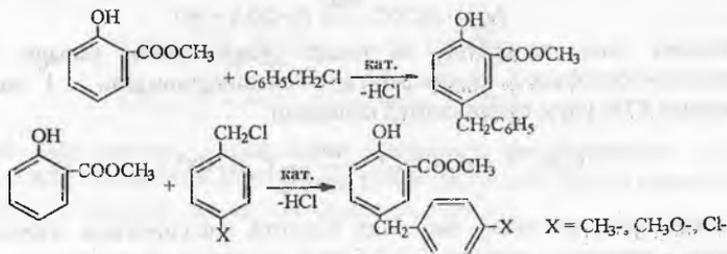
Қ.Н. Ахмедов, М.К. Алиева 4-хлорфенолни 2-,3- ва 4-метилбензилбромидлар билан $2,6 \cdot 10^{-4}$ - $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль темир (III)- хлорид иштирокида алкиллаш реакцияларини ўрганиб, асосий маҳсулотлар-2-(2-,3-,4-метилбензил)-4-хлорфеноллар билан бирга 8-10% атрофда 2-(2-,3-,4-метил-2-хлорбензил)-4-хлорфеноллар ҳосил бўлишини аниқлашган. Масалан,

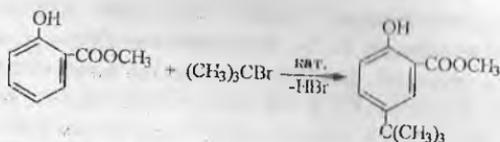


Бу турдаги бирикманинг ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Реакция жараёнида 2-, 3-, 4-метилбензилбромидлар сувли темир (III)-хлорид билан таъсирлашиб, фазовий ажратилган комплекс (I) ҳосил қилади. Бу комплекс зич ион жуфтга (II), у эса хиноид тузилишига эга бўлган ион жуфти (III) ўтади. Бу комплексдаги хлор ўзининг тақсимланмаган электронлари билан ҳалқанинг орто-ҳолатида ҳосил бўлган мусбат зарядланган углерод атомига хужум қилиб, хиноид тузилишига эга бўлган комплекс (IV) ҳосил қилади. Ундан гидрид ионнинг ажралоши ҳисобига ион жуфти (V) га ўтади. Бу ион-хлорфенол билан таъсирлашиб, (VI)ни ҳосил қилади:



Ароматик бирикмаларнинг молекуласида мета-ҳолатга йўналтирувчи гуруҳлар бўлса, алкиллаш қийин боради ва борса ҳам алкилмаҳсулотларнинг унуми юқори бўлмайди. Бунинг сабаби, мета-ҳолатга йўналтирувчи гуруҳлар кўп миқдорда алюминий хлоридни боғлаб мустаҳкам комплекс ҳосил қилади. Шунинг учун реакция узоқ вақт давомида боради ва кўп миқдорда алюминий хлорид ишлатилиши ҳамда юқори ҳароратни талаб этади. Бу эса турли қўшимча жараёнлар боришига ва смолалар ҳосил бўлишига сабабчи бўлади. Аммо органик кимё кафедрасида ишлаб чиқилган усулни қўллаб, мета-йўналтирувчи гуруҳ тутган-метил-2-гидроксibenзоатни бензилхлорид, алмашган бензилхлоридлар учламчи-бутилбромид (хлорид)лар билан каталитик миқдордаги FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ТАА (темир ацетилацетонат), темирсалицилат иштирокида алкиллаб, 0,2-3 соат ичида 80-95% унум билан метил-2-гидрокси-5-алкилбензоат олиш мумкин:





Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш реакциясининг бир неча ўзига хос томонлари мавжуд:

1. Алкиллаш реакциясини моноалкилбензол ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш кийин, чунки у бензолга нисбатан фаол бўлганлиги учун полиалкилбензол ҳосил қилади.

2. Бензол ва унинг гомологларини бирламчи галогеналканлар билан алкилланганда, изомеризация реакцияси кетганлиги учун юқори унум билан *n*-алкилароматик бирикмаларни олиб бўлмайди.

3. Алкиллаш реакцияси қайтар жараёндир. Шунинг учун дезалкиллаш реакцияси жуда осон кетади. Айниқса, алкил радикал тармоқланган бўлса, дезалкиллаш реакцияси тезроқ боради. Дезалкиллаш реакциясидан фойдаланиб, саноатда диизопропилбензолдан изопропилбензол олинади.

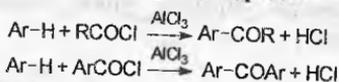
4. Алкиллаш жараёнида ҳосил бўладиган моддалар диспропорцияланиш реакциясига учрайди. Масалан, моноэтилбензолдан бензол ва 1,3-диэтилбензол ҳосил бўлади. *o*- ва *p*-Ксилолларнинг $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ билан протонланиши натижасида термодинамик жиҳатдан барқарор бўлган *m*-ксилол ҳосил бўлади.

5. Моноалкилбензоллар алкилланганда, *o*-, *p*- ва *m*-диалкилбензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

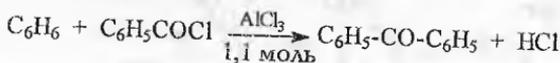
6. *p*-Диалкилбензолларни ҳажми катта бўлган учламчи галогеналканлар билан алкиллаб бўлмайди.

2. Ароматик бирикмаларни ациллаш

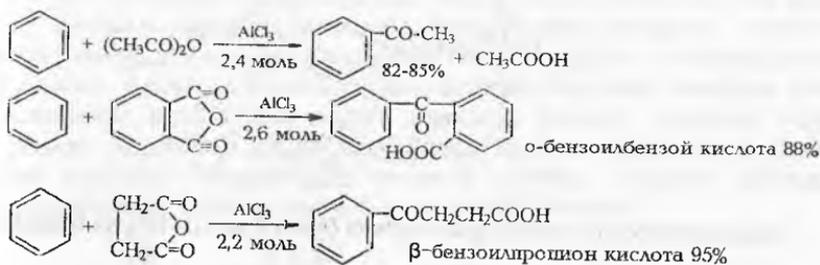
Ароматик ҳалқа водороди ўрнига кислота қолдиги-ацил гуруҳ киритишига ациллаш реакцияси деб аталади. Ациллаш реакцияси учун кислоталарнинг турли ҳосилаларини, альдегидларни, кетонларни ва бошқа бирикмаларни қўллаш мумкин. Аммо асосий ацилловчи реагентлар сифатида галогенангидридлар, кислота ангидридлари ва катализаторлар вазифасини эса 1-3 моль атрофидаги Льюис кислоталари бажаради:



Реакция паст ҳароратда ва юқори унум билан боради. Масалан, диарилкетон-бензофенон бензолдан ва бензоилхлориддан 1,1 моль AlCl_3 иштирокида 82% унум билан синтез қилинади:

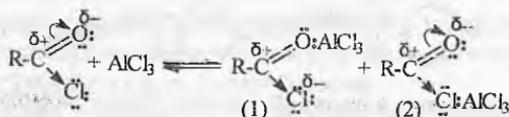


Ацилловчи реагентлар сифатида кислота ангидридлари қўлланилганда, алюминий хлориднинг миқдори 2,2-2,6 моль атрофида қўлланилади:

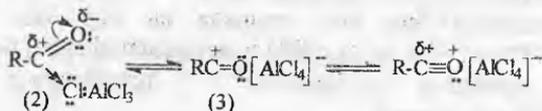


Ароматик бирикмаларни ациллаганда ацилловчи реагентларни-галогенангидрид ва ангидридларни фаоллаштириш зарур бўлади. Бунинг учун Льюис кислоталаридан AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , BF_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 ва бошқалардан фойдаланилади.

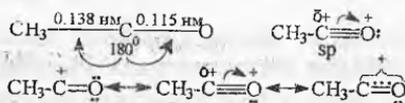
Галогенангидриднинг катализатор билан донор-акцептор таъсирлашуви натижасида карбонил углерод атомидаги углероднинг мусбат зарядининг киймати ошади ва заряд кўчган комплекс ҳосил бўлади:



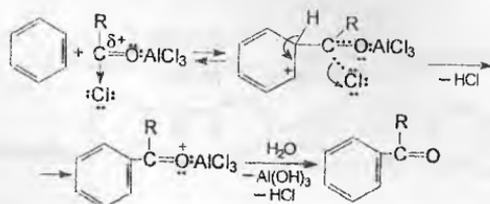
Комплекс кислород атомининг ҳамда галоген атомининг тақсимланмаган электрон жуфтлари ҳисобига ҳосил бўлади. Аммо хлорангидрид молекуласидаги хлорга нисбатан кислород атоми кучли электроманфий элемент бўлганлиги учун карбонил гуруҳдаги углерод кислород кўш боғи оддий C-Cl боғига қараганда кутбланган бўлади. Шунинг учун AlCl_3 хлор атомига қараганда кислород атоми билан комплекс ҳосил қилиб муофиқлашади (1). Айрим пайтда ацилий иони- RCO^+ билан ион жуфти (3) ҳосил бўлиши мумкин:



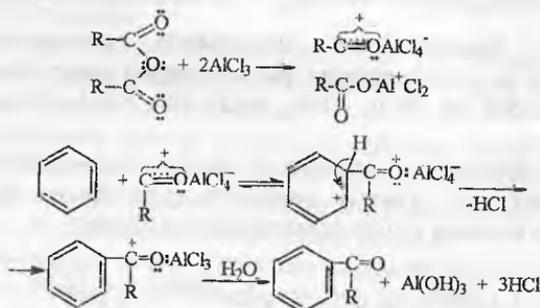
Ацилий ионининг ҳосил бўлиши кристалл туз $\text{CH}_3\text{CO}^+[\text{SbF}_6]^-$ олиниб ва рентгеноструктур анализ ёрдамида исботланган:



Ациллаш реакциясида катализатор эквимольяр микдордагидан кўпроқ ишлатилади. Катализатор галогенангидрид ёки кислота ангидриди ҳамда ҳосил бўлган кетон билан қарорли молекуляр комплекс беради:



Ацилловчи реагент кислота ангидриди бўлса 2 моль AlCl_3 ни боғлайди:



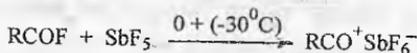
Тоза кетон кетоннинг алюминий хлорид билан комплексида сув ёки ишқор эритмаси таъсир этиб ажратиб олинади.

Кучли кутбли эритувчилар таъсирида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, диэлектрик ўтказувчанлиги 36,1) реакция мувозанати ацилий катион (3) ҳосил қилиш томонига силжийди, агар эритувчи кутбсиз бўлса (CHCl_3 , диэлектрик ўтказувчанлиги 5,05) фақат заряд кўчган комплексида (2) тўхтайд.

Фридель-Крафтс бўйича ациллаш асосан катализаторнинг ацилий иони билан ҳосил қилган ион жуфтлари орқали боради. Бунга қуйидаги мисолни келтириш мумкин. Толуолни CH_3COF , CH_3COCl , CH_3COBr ва сирка ангидриди билан нитробензолда ҳар хил Фридель-Крафтс катализаторлари иштирокида ацилланса, реакциялар бир хил тезликда ва бир хил изомерларнинг аралашмасини (~1% о-, ~1% м- ва ~98% п-метилацетофенон) беради. Ациллаш реакцияси қуйидаги кинетик тенгламага бўйсунди:

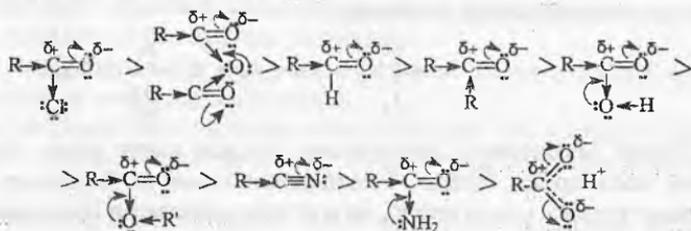
$v = k[\text{ArH}][\text{RCOX}][\text{катализатор}]$.

Ацилгалогенидлар SbF_5 билан апротон эритувчиларда таъсирлашиб таркибида ацилий катиони бўлган ион тузилишга эга $\text{RCO}^+\text{SbF}_6^-$ тузларини ҳосил қилади.



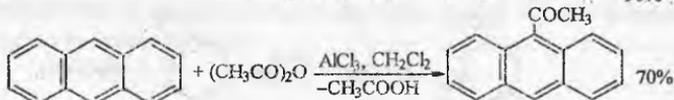
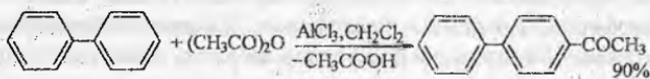
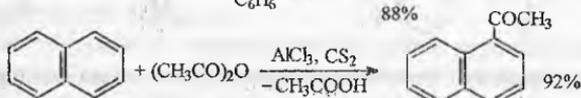
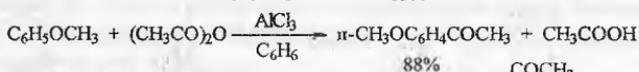
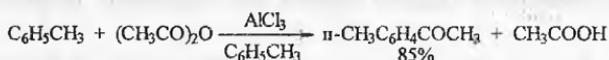
Тахмин қилинишига, реакция тезлиги тезлигининг секин босқичини уч хил электрофиллардаги (RCO^+ , $\text{RCOCl}\cdot\text{AlCl}_3$, $\text{RCOCl}\cdot\text{Al}_2\text{Cl}_6$) бирлигининг ароматик ҳалқага ҳужум қилиб σ -комплекс ҳосил қилиши белгилайди. Бу ацилловчи заррачаларнинг самарадорлиги субстрат, ацилгалогенид, эритувчининг табиатига ва катализаторнинг миқдорига боғлиқ бўлади.

Ароматик бирикмаларни ацилгалогенидлар билан $AlCl_3$ ёки $AlBr_3$ иштирокида кутбли эритувчиларда ($C_6H_5NO_2$, CH_3NO_2) ациллаганда ацилий катиони ва кам кутбланган эритувчиларда CH_2Cl_2 , CH_2ClCH_2Cl , CCl_4 эса донор акцептор туридаги комплекс ацилловчи агент ролини бажаради. Ацилгалогениднинг табиати ҳам ацилий тузларининг ҳосил бўлишига ва барқарорлигига таъсир қилади. Ароматик кислоталарнинг ацилгалогенидлари алифатик қатор кислоталарининг ацилгалогенидларига қараганда ацилий тузларини тезроқ ҳосил қилади. Ацилловчи реагентлар сифатида кислоталарнинг ҳосилаларини ва айрим карбонил бирикмаларни ишлатиш мумкин. Уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



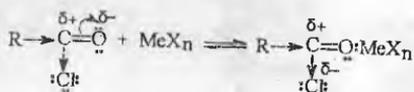
Бу ацилловчи реагентларнинг барчасида углерод атоми электроманфийлиги юқори бўлган элемент кислород ёки азот атоми билан боғланган бўлиб, уларнинг ўртасидаги қўш боғ кутбланган.

Турли ароматик бирикмаларни галогенидлар, ангидридлар билан $AlCl_3$ иштирокида ациллаш CH_2Cl_2 , CH_2ClCH_2Cl , CCl_4 каби эритувчилар иштирокида олиб борилади:

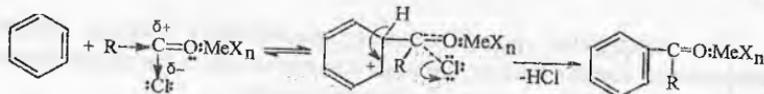


ЎЗМУнинг органик кимё кафедрасида ароматик бирикмаларни галогенангидридлар, ангидридлар билан каталитик миқдорда Льюис кислоталарини қўллаб, ацилароматик бирикмаларни юқори унум билан олиш усулини акад. И.П. Цукерваник, профессорлар Н.Г. Сидорова, Х.Й. Йўлдошев ва бошқалар ишлаб чиқиб, назарий жиҳатдан асослаб беришди. Метал галогенидларининг

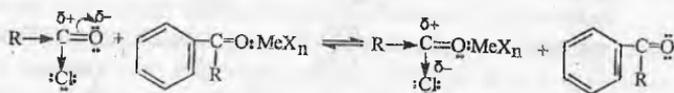
нисбий каталитик фаоллаштириш текшириш шунга кўрсатдики, кучли Льюис кислоталари яхши катализатор вазифасини бажаради. Улар ацилловчи агентлар билан мустахкам донор-акцептор боғини ҳосил қилади. Бу боғ мустахкамлигининг ортиши карбонил углерод атомидаги мусбат заряд қийматини оширади ва ароматик бирикма томонидан нуклеофил ҳужум қилишни осонлаштиради. Аммо метал галогенидларнинг роли фақат хлорангидридларни фаоллаштириш билан чекланмасдан балки унинг реакция жараёнида қатнашини анча мураккаб бўлади. Катализатор кетон билан мустахкам комплекс беради. Бундай ҳолагни кинетик тадқиқотнинг маълумотлари тасдиқлайди. Реакциянинг биринчи босқичида катализатор ацилловчи агент билан комплекс ҳосил қилади:



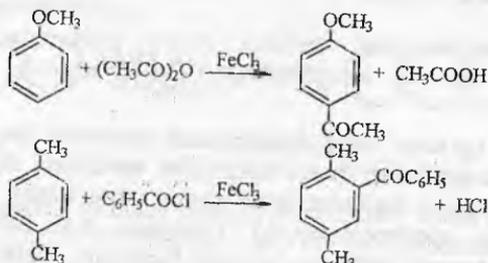
Льюис кислотанинг акцепторлик хоссаси қанча кучли бўлса, комплекс шунча осон ҳосил бўлади. Реакциянинг иккинчи босқичида бу комплекс ароматик халқага ҳужум қилиб, янги кетон-катализатор комплексни беради:

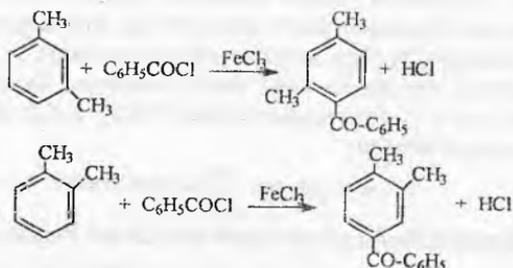


Бундай комплекс жараёнинг ингибитори ҳисобланади. Аммо комплекс реакция муҳитида хлорангидрид таъсирида парчланади, яъни мувозанат ҳосил бўлади. Мувозанатнинг ҳолати метал галогениднинг кислоталик хоссасига боғлиқ:



Бу эса реакцияни боришини таъминлайди. Ациллашнинг бу янги усули саноатда қўлланилади. 4-Метоксиацетофенон (Россия, Санкт-Петербург), 4-метилбензофенон, 2,4-диметилбензофенон, 3,4-диметилбензофенон ва бошқалар Украинанинг Шостка кимё реактивлар заводида синтез қилинади:

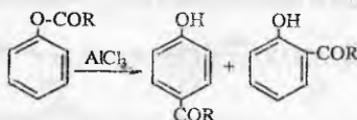




Ациллаш реакциясининг алкиллашдан айрим фарқлари бор:

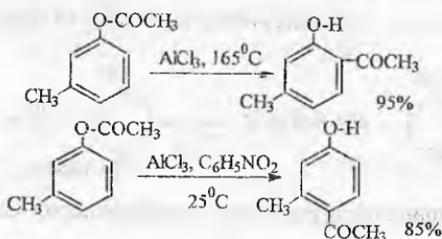
1. Ациллаш реакцияси қайтмас жараёнدير.
2. Ациллаш реакциясида ациллолчи агентнинг табиатига қараб бир молдан ортиқ микдорда катализатор ишлатилади.
3. Ациллаш реакцияси нисбатан секинроқ борса ҳам, юқори селективликка эга. Шунинг учун моноалкилбензоллар ацилланганда ~98% пара-изомер ҳосил бўлади.
4. Ароматик ҳалқага биттадан ортиқ ацил гуруҳ киритиш қийин, кучли электроноакцептор ўринбосар бўлса, ҳатто реакция бутунлай бормади ($C_6H_5NO_2$).

Фрис қайта гуруҳланиши. Фенолларнинг мураккаб эфирларини $AlCl_3$ иштирокида қиздирилса, о- ва п-ацилфеноллар ҳосил бўлади:



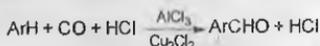
Бу реакция К. Фрис (1908) қайта гуруҳланиши номи билан маълумдир. Фрис қайта гуруҳланишида $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 , $TiCl_4$, $ZnCl_2$, полифосфат кислота катализатор вазифасини бажаради.

Ҳозиргача бу реакция ичкимолекуляр қайта гуруҳланиш ёки иккинчи фенол эфири молекуласини ациллаш орқали бориши ҳақида аниқ бир фикр йўқ. Эҳтимол, реакция икки йўналишда ҳам борар. Дастлабки ҳосил бўлган ион жуфти аста-секин диссоциацияга учрамаса, молекулалараро реакциянинг хиссаси ортади. Фрис қайта гуруҳланишининг бориши ҳароратга боғлиқ бўлиб, уй ҳароратида асосан п-ацилфеноллар, юқорида ($>150^\circ C$) эса о-ацилфеноллар ортиқроқ микдорда ҳосил бўлади:

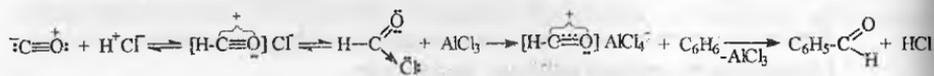


Янги C-C боғларини ҳосил қилишда карбон кислоталарнинг бошқа ҳосилаларидан ҳам Фридель-Крафтс реакциясида фойдаланиш мумкин. Айниқса, нитриллар билан HCN реакциялари яхши ўрганилган.

Гаттерман-Кох реакцияси 1887 йилда очилган. Бу реакцияда ароматик бирикмалар HCl ва CO аралашмаси билан AlCl₃, ZnCl₂ ва Cu₂Cl₂ таъсирида альдегидларни ҳосил қилади:

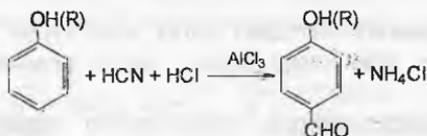


Реакция формилхлорид ҳосил қилиб кетади деб тахмин қилинади:

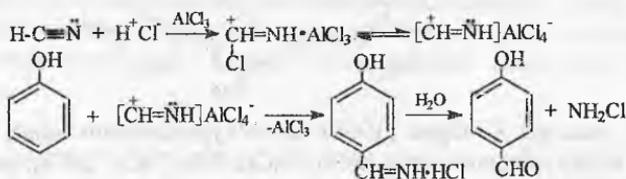


Бу реакция фенолларда ва аминларда бормайди.

Гаттерман реакцияси 1906 йилда кашф этилган бўлиб, фенолларга ва уларнинг эфирларига HCN ва қуруқ HCl катализаторлар (AlCl₃, ZnCl₂) иштирокида ацилловчи реагент сифатида таъсир қилади:

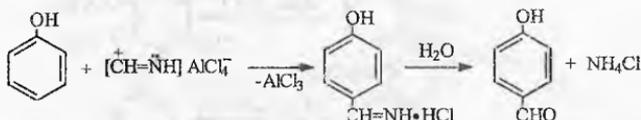


Бу реакция қуйидаги оралиқ маҳсулот ҳосил қилиш билан боради:

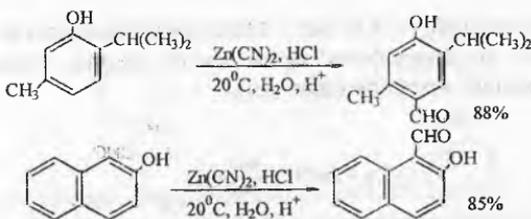


Цианид кислота кучли заҳар бўлганлиги сабабли бу усул амалиётда кам қўлланилади. Бу усулга нисбатан қулайроқ бўлган усул Адамс томонидан таклиф этилган.

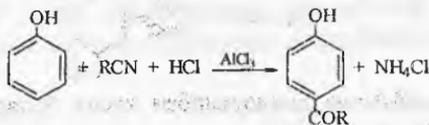
Бу усул бўйича фенол ва унинг эфирлари рух цианид билан эфирда ёки бензолда аралаштирилади. Аралашмага қуруқ HCl гази юборилади. Реакция натижасида цианид кислота ва рух хлорид ҳосил бўлади. HCN реагент ZnCl₂ катализаторлик вазифасини ўтайди:



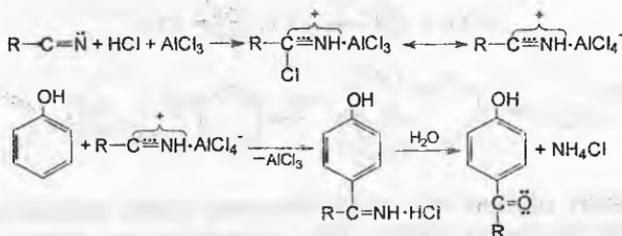
Бу усул билан алкилфеноллар ва нафтолларни ҳам формиллаш мумкин:



Губен-Геш реакцияси (1927 йил). Фенол ва унинг эфирлари нитриллар, HCl , AlCl_3 таъсирида ацилланса, ароматик кетонларни беради:

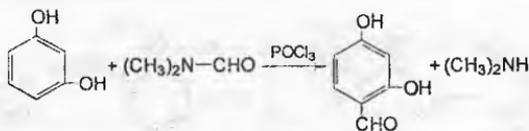


Реакция куйидаги механизм буйича боради:

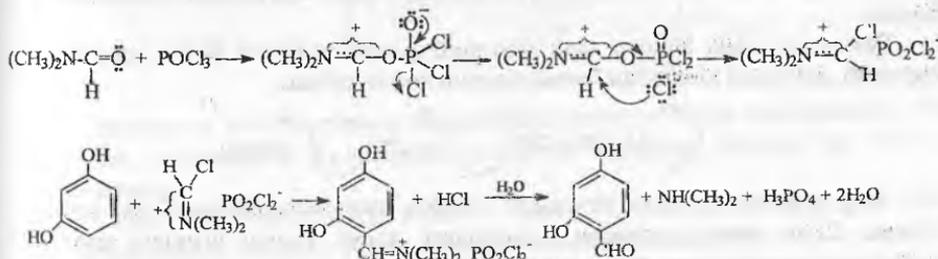


Вильсмейер реакцияси ҳам 1927 йилда очилган.

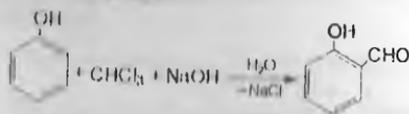
Фенол ароматик бирикмаларга-фенол, N,N -диметиланилин, тиофен, индол ва анизолга диметилформаид ва POCl_3 таъсир этилганда ароматик алдегидлар ҳосил бўлади:



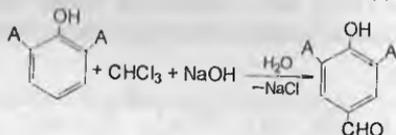
Реакция куйидаги механизм буйича боради:



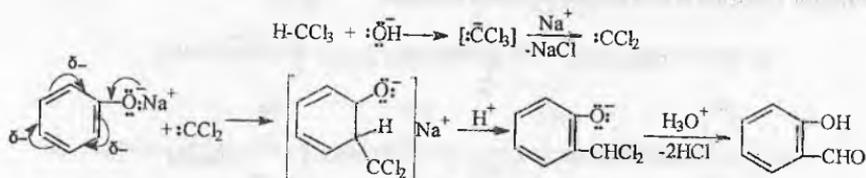
Реймер-Тиман реактивиси (1876 йил). Феноллар хлороформ ва ишқор билан реакцияга киришиб, альдегидофенолларни ҳосил қилади. Реакция селектив кетиб, 2-формилфеноллар ҳосил бўлади:



Агар о-ҳолат бўш бўлмаса, реакция п-ҳолатга кетади:

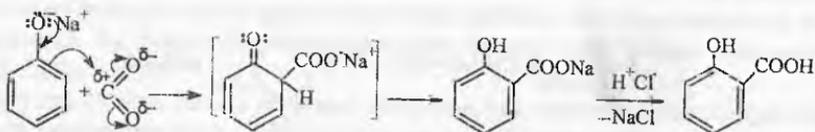


Оралик маҳсулот сифатида дихлоркарбен ҳосил бўлади ва у амбидент фенолят ионга электрофил таъсир қилади:



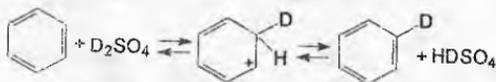
Кольбе-Шмитт синтези 1874 йилда топишган бўлиб, автоклавдаги курук ҳолдаги натрий фенолятга (20°C) CO₂ юборилади ва кейин 120-140°C киздирилади.

Карбонат ангидрид кучсиз электрофил бўлса ҳам, нуклеофиллиги юқори фенолятлар билан осон реакцияга киришади. Реакция куйидагича боради деб тахмин қилинади:



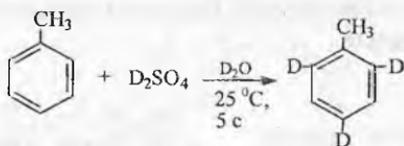
Дейтерлаш ва протонланиш реакциялари ҳам электрофил механизмда боради.

Бензол ва унинг гомологлари дейтерий сульфат кислота билан реакцияга киришиб, дейтерий алмашган бирикмаларни ҳосил қилади:

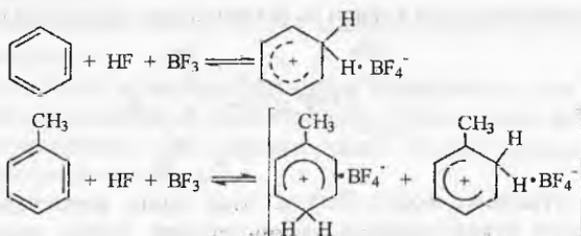


Агар кислота ортиқча миқдорда олинса, пердейтеробензол-C₆D₆ ҳосил бўлади. Шунинг айтиш лозимки, σ-комплекс ҳосил қилиш босқичи изотоп алмашиниш жараёнининг тезлигини аниқлайди.

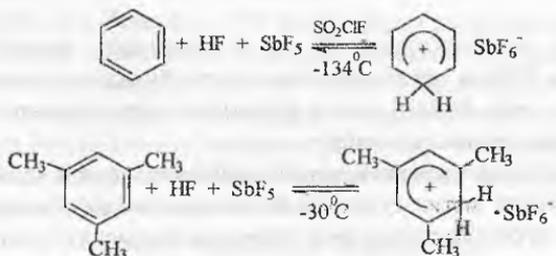
Толуоли дейтерий сульфат кислота билан реакцияси 25°C да 5 соат давомида оғир сувда боради:



Бензол, толуол ва алкилбензоллардаги HCl, DCl, HFнинг эритмасига $AlCl_3$, $AlBr_3$ ёки BF_3 таъсир қилинса σ -комплекслар ҳосил бўлади ва эритмалар электр токини ўтказидади. Уларнинг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Бу эса ионлар ҳосил бўлганлигини билдиради. Ароматик бирикманинг тузилишига қараб, эритманинг ранги сариқ рангдан тўқ қизилгача ўзгаради. Бензол ва толуол $HF+BF_3$ билан паст температурада таъсирлашиб σ -комплексларни ҳосил қилади.



$ArH+HF(\text{сувоқ})+SbF_5$ нинг SO_2ClF эритмасида ҳосил қилган σ -комплексининг тузилиши 1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия ёрдамида ўрганилган, σ -комплексларнинг барқарорлиги бензол ҳалқасидаги ўринбосарларнинг табиатига ва сонига боғлиқ бўлади. $C_6H_7^+$ - бензолон иони фақат супер кислота муҳитида $HF+SbF_5$ нинг SO_2ClF эритмасида $-134^\circ C$ да мезитилен билан эса $HF+BF_3$ нинг $-30^\circ C$ да ҳосил бўлади:

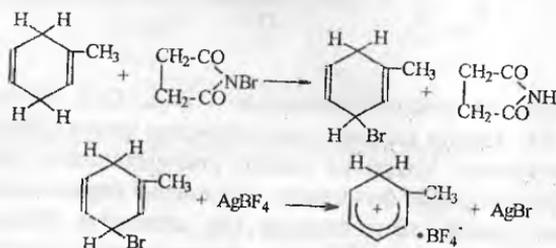


Бензол ва $HF+BF_3$ ҳосил қилган σ -комплекс $-15^\circ C$ да парчланади. Агар $HF+SbF_5$ қўлланилса σ -комплекс нисбатан барқарор бўлади ва $-50^\circ C$ да парчланади.

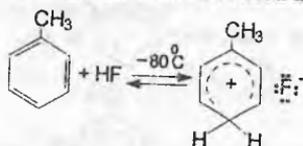
Г.Ола σ -комплексларни муқобил синтез орқали олиб, уларнинг ПМР-спектрларини ўрганди ва физик доимийликларини аниқлади.

У толуолни натрий метали билан сувоқ аммиакда қайтариб метилциклогексадиен-1,4 ни олади ва унинг N-бромсукцинимид билан аллил

холатига бром киритади. Бромланган бирикмага паст температурада тетрафторборат кумуш таъсир қилинса, барқарор σ -комплекс ҳосил бўлади. Бу комплекс -65°C да суюқланади.



Толуол билан водород фторид таъсирлашади. Электрофил водород толуолининг *p*-холатига хужум қилади ва σ -комплексга айлантиради:

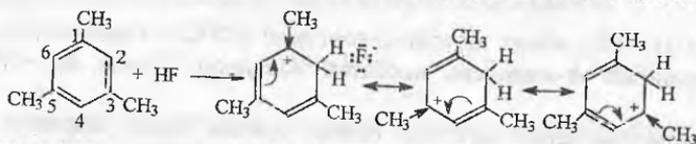


Реакцияда мувозанат ҳосил бўлади. Агар унинг концентрацияси ошса, эритманинг электр ўтказувчанлиги кескин ортади. Метил радикаллариининг сони ва уларнинг ҳалқада жойлашган ҳолати электр ўтказувчанликка катта таъсир қилади. Масалан, гексаметилбензолнинг HF эритмаси, толуолнинг водород фториддаги эритмасидан 10^5 мартадан ортиқроқ электр ўтказувчанликка эга.

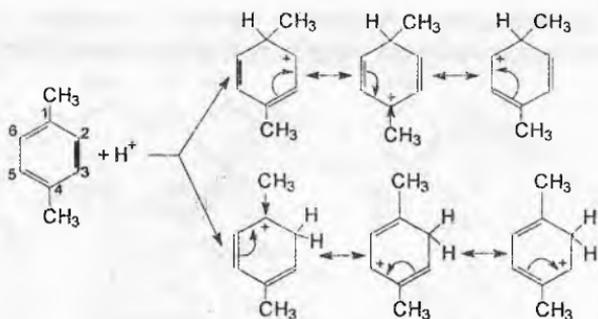
Шунингдек, мезитиленнинг водород фториддаги эритмаси, *p*-ксилолнинг эритмасига қараганда 26 марта электр токини яхши ўтказиши. Бунинг сабаби мезитилен протонлашганда ҳосил бўладиган карбокатионнинг барқарорлигидадир.

Протонлашиш мезитилендаги C1 ва C2-атомлари ҳисобига боради. Айниқса, C2-атоми бўйича протонлашганда ҳосил бўладиган σ -комплексдаги мусбат заряд бутун ҳалқа бўйлаб, ҳамда учта метил гуруҳларининг индукцион (+I) таъсири ҳисобига делокаллашгандир.

C1-дан ҳосил бўлган σ -комплекснинг барқарорлиги фақат ҳалқа резонанси ҳисобига бўлади, чунки метил гуруҳлар қатнаша олмайди. Демак, мезитилен C2-атоми ҳисобига протонлашганда жуда барқарор σ -комплекс ҳосил бўлади:



p-Ксилол протонлашганда ҳам C1 ва C2-атомлари ҳисобига барқарорлиги жиҳатидан бир хил бўлган иккита σ -комплекс ҳосил бўлади.



Аммо мезитилендаги С2-атоми ҳисобига ҳосил бўлган σ -комплекс п-ксилолдаги С1 ва С2-атомлари ҳисобига вужудга келган σ -комплексларга қараганда ҳам барқарордир.

Шунинг учун мезитилен билан HF дан ҳосил қилинган эритманинг электр ўтказувчанлиги юқоридир.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, ароматик бирикмалар учун электрофил механизмда борадиган реакциялар характерлидир. Лекин ароматик бирикмалар бошқа турдаги реакцияларга ҳам кириша олади. Бундай реакциялар ҳақида кейинги қисмларда фикр юритамиз.

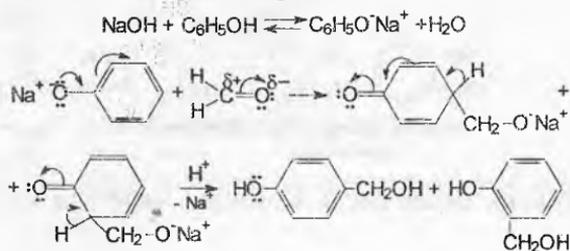
3. Гидроқсиметиллаш

Ароматик бирикмаларнинг водороди ўрнига гидроқсиметил гуруҳини киритишига гидроқсиметиллаш деб аталади.

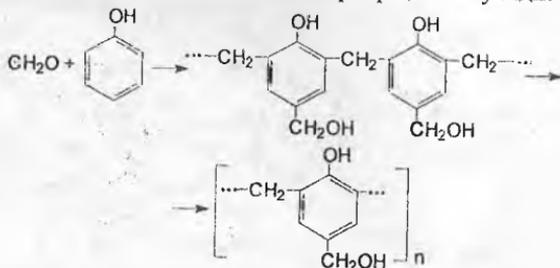
Фенол, крезоллар, икки атомли феноллар, ароматик аминлар ишқорий (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_3 , NaOH , KOH) ёки кислотали (HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) муҳитда формальдегид билан реакцияга киришиб, полимер маҳсулотларни беради.

Биринчи марта Лео Бакеленд 1909 йида фенол ва формальдегид реакцияси ўрганиб, реакция натижасида терморреактив смолалар-бакелитларни олди. Бу смолалар-иссиққа чидамли, электр токини ўтказмайдиган материаллар бўлгани учун машиналарнинг деталларини, телефон аппаратларининг корпусларини, патрон ва электр токини улайдиган улагичлар тайёрлашда ишлатилади.

Фенол ишқорий шароитда формальдегид билан бирикиш реакциясига киришади ва гидроксибензил спиртини беради:

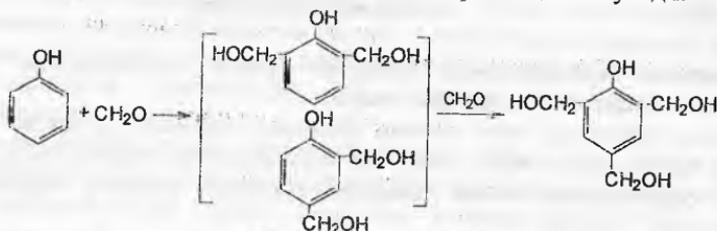


Агар формальдегид реакцияга ортикча микдорда олинса, эркин гидроксиметилгуруҳларига эга чизикли полимерлар ҳосил бўлади:



Бундай полимер новалак деб аталади ва у асосан табиий смолаларнинг ўрнини босади.

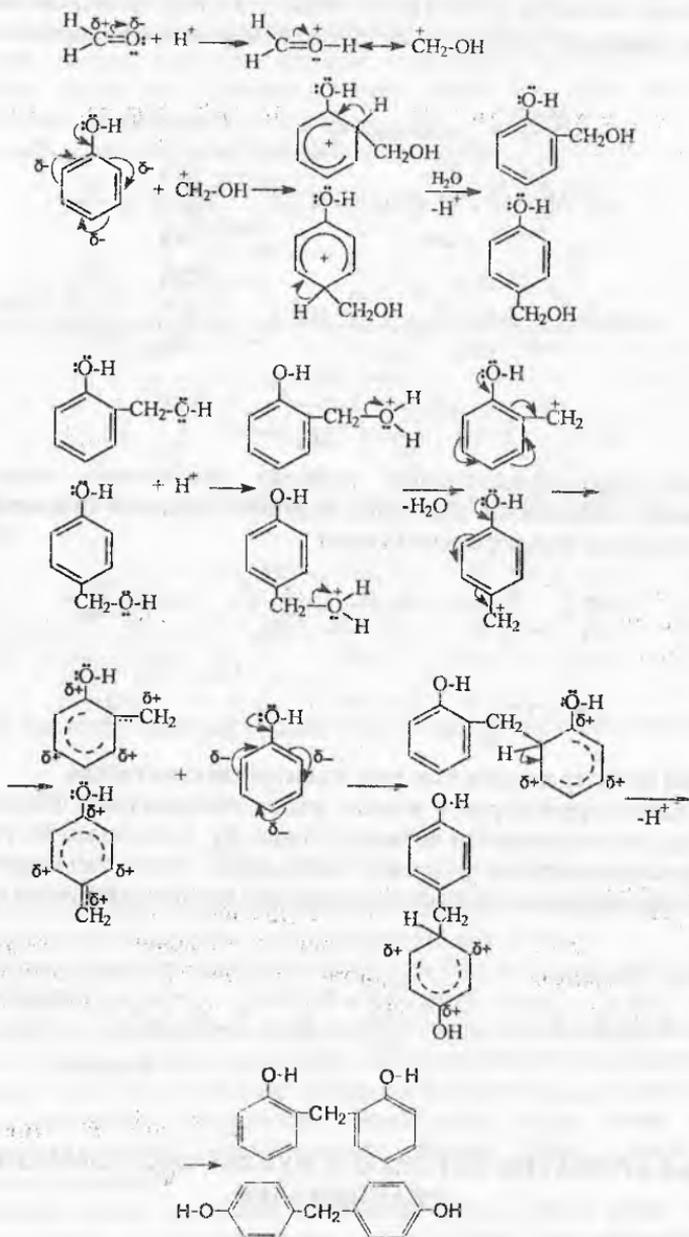
Фенол ва формальдегид ишқорий муҳитда киздирилса осон суюқланадиган қаттиқ масса ҳосил бўлади. Бу масса органик эритувчиларда яхши эрийди ва резол смоласи деб аталади. Агар аралашмани киздириш давом эттирилса реакция, яна давом этади ва органик эритувчиларда бутунлай эрмайдиган резитол смоласига айланади. Аралашманинг температураси 1500°C гача киздирилса, кимёвий ва юқори температурага (3000°C), механик жиҳатдан чидамли бўлган пластмасса резит ёки бакелит ҳосил бўлади. Реакция натижасида бис- ва трис(гидроксиметил)феноллар ҳам ҳосил бўлади:



Гидроксиметиллаш фенолнинг ҳамма орто- ва пара-ҳолатларида борса уч ўлчамли тузилишга эга бўлган полимер-фенолформальдегид смола ҳосил бўлади:

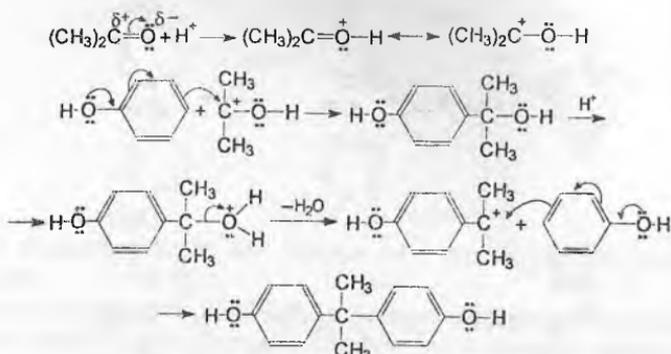


Формальдегид билан фенол реакцияси кислотали муҳитда куйидагича боради:

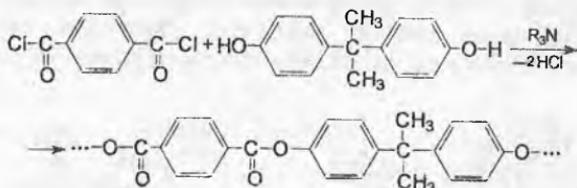


Икки атомли феноллар, ароматик аминлар юқоридаги каби реакцияга киришади.

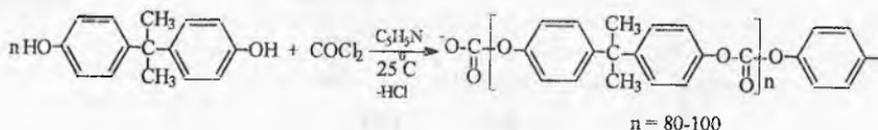
Кислотали муҳитда (HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4) фенол ацетон билан куйидагича реакцияга киришади ва 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропанни ҳосил қилади:



2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан терефтал кислотанинг хлорангидриди билан аминлар иштирокида ацилланса, чизикли тузилишга ва юқори ҳарорат таъсирига чидамли полимер ҳосил бўлади:



Бундай полимер маҳсулотлар халқ хўжалигида ишлатилади. 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан асосида юқори температурага чидамли лексан ёки мерлон деб номланадиган полимер олинди. Бу полимердан ўқ ўтмайдиган ойналар, космонавтларнинг шлёмлари тайёрланади. Лексан ёки мерлон -2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан ва фосгендан пиридин иштирокида синтез қилинади.



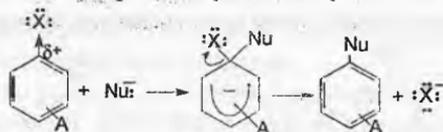
§.6 АРОМАТИК ҚАТОРДАГИ НУКЛЕОФИЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Ўтган давр ичида органик кимёгарлар ароматик бирикмалар фақат электрофил алмашилиш реакцияларига эмас, балки яна нуклеофил алмашилиш реакцияларига киришиши мумкинлигини тан олишди. Бу реакцияларнинг

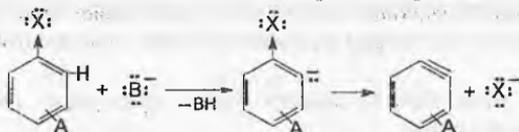
механизми турлича бўлиб, молекуланинг ароматик қисми субстратнинг ва нуклеофил табиатига ҳамда реакция шароитига боғлиқдир.

Умумий ҳолда, ароматик қаторда борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари турли хил бўлиши мумкин. Аммо биз тўрт хил механизм тўғрисида фикр юритамиз:

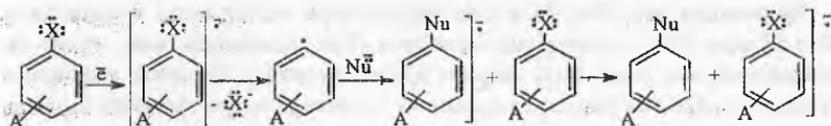
1. $S_N Ar(S_N2)$ механизмида борадиган реакциялар:



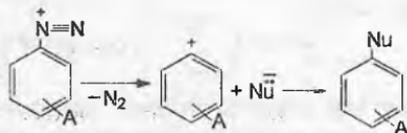
2. Арин-кине-алмашиниш механизмида борадиган реакциялар.



3. $S_{RN}1$ радикал нуклеофил мономолекуляр механизмида борадиган реакциялар:



4. S_N1 нуклеофил мономолекуляр механизмида борадиган реакциялар:

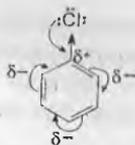


Диазоний тузлари ёлғиз арил-катион ҳосил қилувчи ароматик субстратлар бўлиб, буларда чиқиб кетувчи гуруҳ вазифасини азот ўтайди.

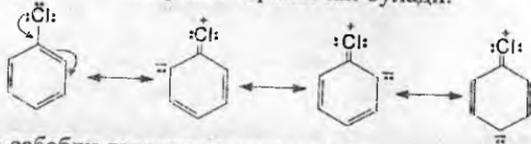
1-4 Реакциялар бир ёки бир неча оралик босқичлардан сўнг алмашиниш маҳсулотларини беради.

Ароматик галогенбирикмаларда галоген ён занжирда ёки бензол ҳалқасида жойлашган бўлса, уларнинг реакцияга кириш қобилияти бир-биридан кескин фарқ қилади. Агар галоген бензол ҳалқасида бевосита $C_{(sp^2-x)}$ турида боғланган бўлса, у нуклеофил алмашиниш реакциясига жуда ёмон киришади. Галогенаренлар ишқор, натрий цианид, аммиак билан оддий шароитда реакцияга киришмайди.

1. Галоген бензол ҳалқасида жойлашган бўлса, унинг фаол эмаслигини шундай тушунтириш мумкин. Галоген атоми кучли электроманфий элемент бўлганлиги учун I-индукцион таъсирга эга ва ундан ташқари галогеннинг электрон жуфтлари бензол ҳалқасининг π -электронлари билан таъсирлашиши яъни +M таъсир мавжуд:

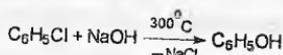


Хуллас хлорбензол молекуласида (р,п-туташиш) конъюгиранган таъсирлашиш мавжуд бўлиб, хлор кам ҳаракатчан бўлади:

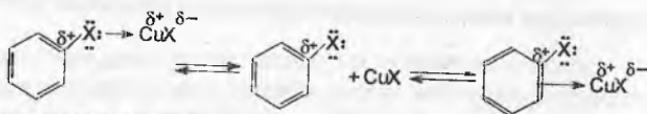


Шу таъсирлар сабабли галоген ва углерод орасидаги масофа қисқаради ва натижада галоген нуклеофил реагентлар билан алмашиниш реакциясига қийин киришади.

Шунинг учун галогенаренлар билан нуклеофил реагентлар реакцияси каттик шароитда боради:

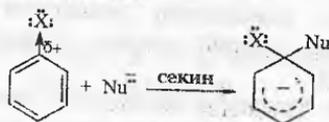


Бу реакция мис, бир валентли мис тузлари иштирокида боради ва фенол ҳосил бўлади. Мис тузларининг вазифаси тўла аниқланган эмас. Аммо тахмин қилинишича, мис иони фаол заррача бўлиб, акцептор сифатида иштирок этади ва галоген билан ёки бензол ҳалқасининг π-электронлари ҳисобига заряд кўчган комплекс ҳосил қилади:



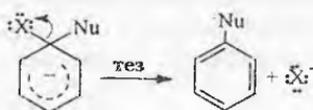
Иккала ҳолатда ҳам углерод атомида электронлар зичлиги камаяди ва натижада реакция бориши нисбатан енгиллашади. Биз қўлланманинг биринчи қисмида галогеналканлар ва галогенарен-ларнинг реакцияга киришиш қобилияти ҳақида фикр юритган эдик. Бу ерда эса асосан галогенаренларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияларига ва уларнинг механизмига тўхталамиз.

Галогенаренларда борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари $\text{S}_{\text{N}}2(\text{S}_{\text{N}}\text{Ar})$ механизмида кетади. Бу реакция икки босқичда боради. Биринчи босқичда нуклеофил галоген боғланган углерод (sp^2) атомга ҳужум қилади ва оралик маҳсулот-анионни ҳосил қилади:



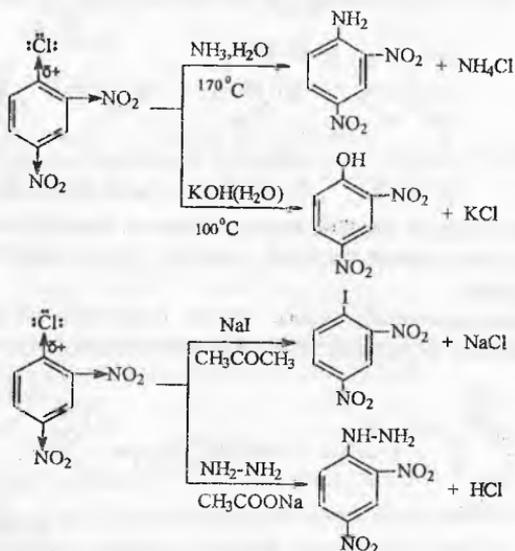
Бундай анионда ароматик ҳалқанинг π-электронлар булути системаси бузилади ва реакция марказидаги углерод атомининг гибридланиши sp^2 дан sp^3 га ўзгаради. Иккинчи босқичда эса анион X^- чиқиб кетади ва натижада

ҳалқанинг секстет электронлар булuti тикланади ва нуклеофил алмашиниш содир бўлади:

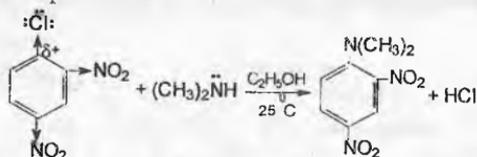


$S_N2(S_NAr)$ реакцияларнинг боришига электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар турлича таъсир қилади.

Ароматик ҳалқада электроноакцептор ўринбосарлар $-NO_2$, $-N=O$, $-C\equiv N$, $-NH_2R^+$ галогенга нисбатан о-ва п-ҳолатларда жойлашганда галогенареннинг нуклеофил алмашиниш реакция тезлигини оширади. Масалан, 2,4-динитро-1-хлоробензолдаги хлорни турли нуклеофилларга осон алмаштириш мумкин:

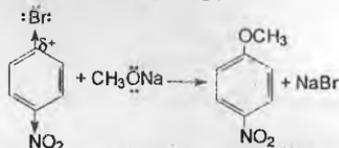


2,4-Динитро-1-хлоробензолнинг асослик хоссаи кучли бўлган аминлар билан реакцияси натижасида учламчи аминларни синтез қилиш мумкин. Масалан, 2,4-динитро-1-хлоробензолнинг диметиламин билан реакцияси $25^\circ C$ ва спирт эритмасида жуда осон боради. Бу реакцияниг тезлиги хлоробензолга нисбатан тахминан 10^8 марта катта:

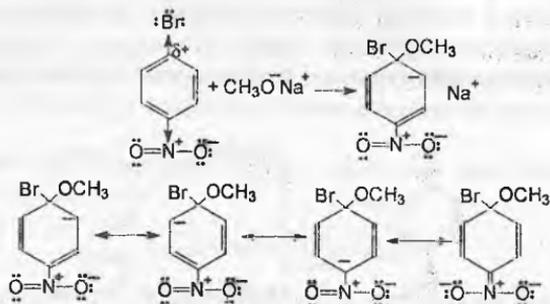


Демак, электроноакцептор ўринбосарлар оралиқ ҳолатда ҳосил бўладиган бирикманинг барқарорлигини оширади ва S_NAr нуклеофил алмашиниш реакциясининг боришини осонлаштиради. Масалан, п-бромонитробензолнинг

метилат ион билан реакциясида ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулотдаги манфий заряднинг қийматини камайтиришда нитрогуруҳ катнашади:

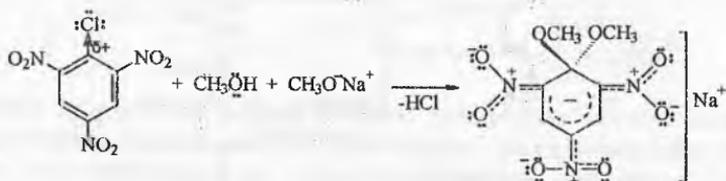


Бу реакцияни резонанс тузилишини ёзилса, нитрогуруҳнинг иштироки яққол кўринади:

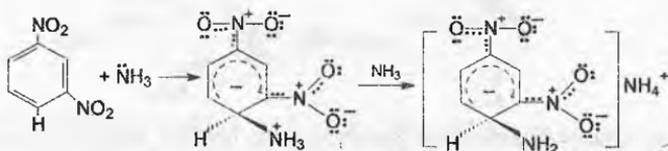


Айрим пайтларда оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Бунга Мейзенгеймер томонидан ажратиб олинган тузни классик мисол тарикасида келтирсак бўлади.

2,4,6-Тринитрохлоробензолга метил спиртида натрий метилат таъсир эттирилса, қарорли кизил рангли иккита метоксигуруҳ туган туз ҳосил бўлади:

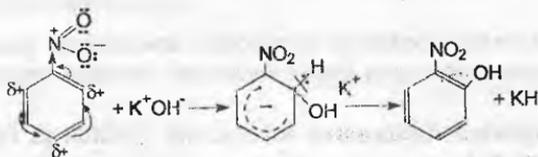


Бундай туз биринчи марта 1902 йилда ажратиб олинган. Ҳозирги вақтда шунга ўхшаш тузларнинг тузилиши ПМР-спектр ва рентгеноструктур ёрдамида анализ қилинган. Ҳаттоки ўзида ди- ва тринитрогуруҳ туган ароматик бирикмаларда ҳам оралиқ маҳсулот ҳосил бўлишини кузатиш мумкин. Масалан, 2,4-динитробензол аммиак билан реакцияга киришиб, қуйидаги тузни беради:

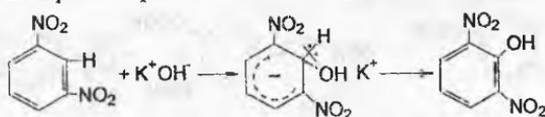


Бу тузнинг аммиакли эритмаси электр токини ўтказиш хоссасига эга.

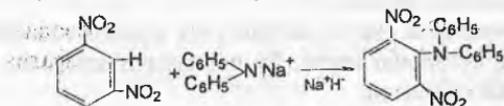
Бензол ҳалқасида электронодонор ўринбосарлар бўлса, ҳалқа водородини нуклеофилга алмашиниши камдан-кам ҳолатларда рўй бериши мумкин. Аммо электроноакцептор ўринбосарлар тутган ароматик бирикмаларнинг о- ва п-ҳолатдаги водородини-гидрид ион (H^-) ҳолида сиқиб чиқириши мумкин. Масалан, нитробензолни KOH иштирокида киздирилса, ундан о-нитрофенол ҳосил бўлади:



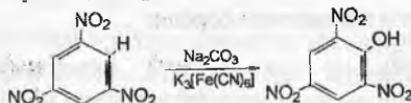
Айниқса, динитробензол ва тринитробензоллардаги водород кучли нуклеофил реагентлар таъсирида алмашиниш реакциясига осон киришади:



Унинг натрий дифениламин билан реакцияси натижасида трифениламин бирикмаларининг ҳосиласини олиш мумкин:

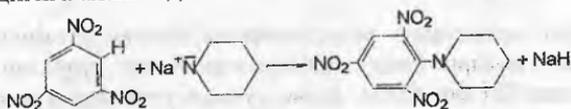


2,4,6-Тринитробензолга соданинг сувли эритмаси билан сарик кон тузи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ таъсир эттирилса, пикрин кислота ҳосил бўлади:

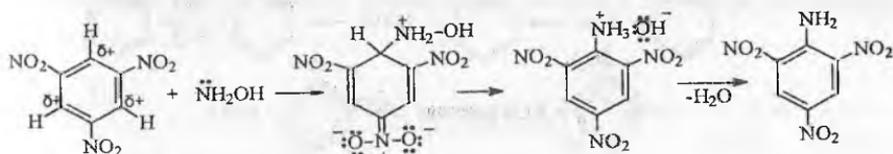


Сарик кон тузи гидрид (H^-) ионни оксидлаш учун қўлланилади.

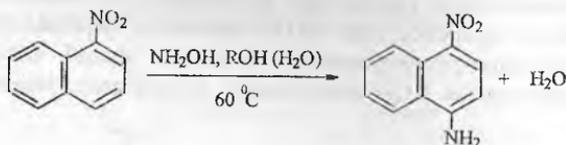
Агар нуклеофил реагент сифатида натрий пиперидин олинса, гидрид ион пиперидин қолдигига алмашади:



2,4,6-Тринитробензолга гидроксилламин таъсир қилиб, 2,4,6-тринитро-апилин (пикрамид) олинади:

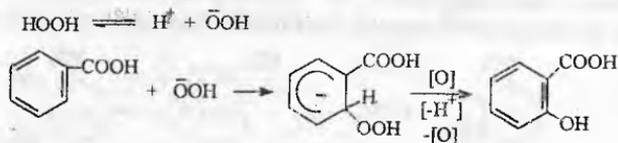


α -Нитронафталин гидроксилламин билан сувли спиртда реакцияга киришиб 60% унум билан 4-амино-1-нитронафталинни хосил қилади:



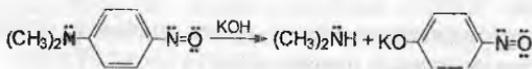
Ароматик ҳалқада борадиган нуклеофил алмашиниш реакциясига бензой кислота водородини пероксид билан оксидлаб салицил кислота олиш мисол бўлади.

Водород пероксид оксидловчи вазифасини ўтайди ва гидрид-ион чиқиб кетишни таъминлайди:

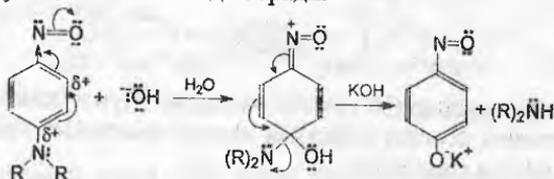


Нуклеофил заррача бензой кислотанинг орто-ҳолатига ҳужум қилади. о-Ҳолатнинг электрон булути зичлиги карбоксил гуруҳнинг -I ва -M таъсирлари ҳисобига кескин камайган бўлади.

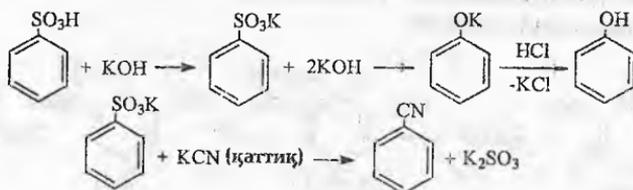
Иккиламчи аминларни синтез қилиш учун п-нитрозодиалкиланилинларни ишқор иштирокида қиздириш керак. Бу иккиламчи алифатик аминларни тоза ҳолда олиш усули ҳисобланади:

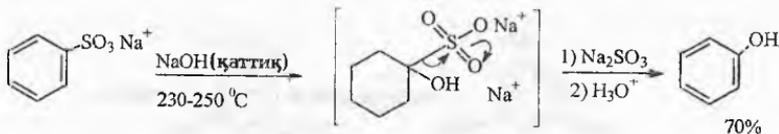


Реакция қуйидаги механизмда боради:

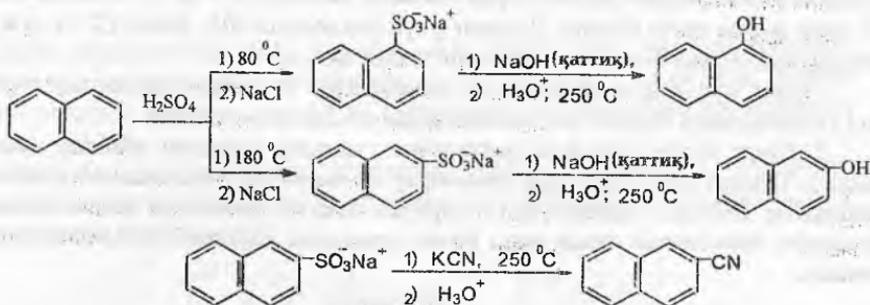
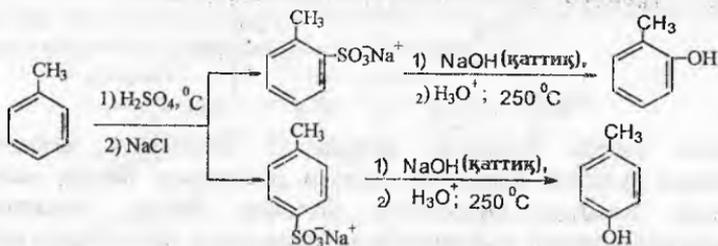


Нуклеофил алмашиниш реакцияларида галоген атомининг фаоллигини нитрогуруҳдан ташқари бошқа электроноакцептор гуруҳлар ҳам ошириши мумкин, масалан CN ёки SO₃H. Аммо сульфогуруҳнинг ўзи қаттиқ шароитда нуклеофил реагентлар билан реакцияга киришиб кетади:

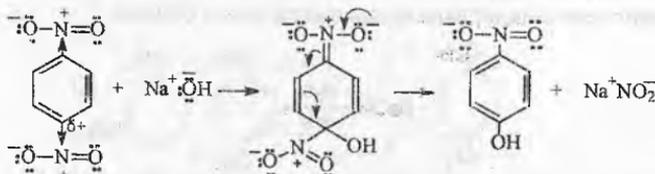




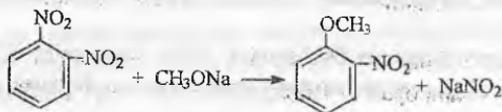
Бу усулдан фойдаланиб о- ва п-крезоллар, α-нафтол, β-нафтол ва нафтилцианидлар олинади.

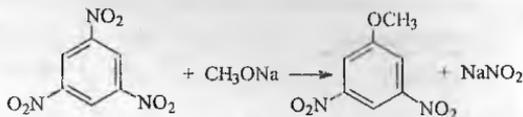


Агар иккита нитрогуруҳлар ароматик ҳалқада бир-бирига нисбатан о- ёки п-ҳолатларда жойлашган бўлса, улар бир-бирини фаоллаштиради ва нитрогуруҳнинг бири сиқиб чиқарилади яъни ўзига хос нуклеофил алмашиниш содир бўлади:

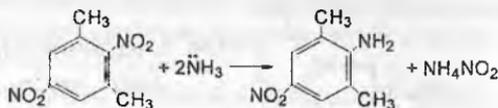


Ароматик ҳалқада иккита ёки учта нитрогуруҳ бўлса, улардан биттаси нуклеофил реагент метилат натрий билан реакцияга киришади ва алмашади:





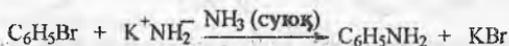
Агар реакция учун 2,5-динитро-м-ксилол олинса, 2-ҳолатда жойлашган нитрогурух нуклеофил аммиак билан реакцияга киришади:



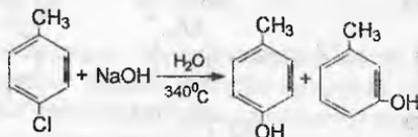
Бунинг сабаби 2-ҳолатда жойлашган нитрогурух иккита метил радикалининг фазовий қаршилиқ қилиши натижасида бензол ҳалқасининг текислигида ётмайди. Нитрогурух боғининг бензол ҳалқасининг π-электронларига мезомер таъсири пасаяди, натижада о- ва п-ҳолатда жойлашган углерод атомларининг мусбат заряд қиймати камаяди. С2 ва С5 атомларидаги σ⁺ нинг фарқи катта бўлади. Шунинг учун нуклеофил NH₃ фақат С2 га хужум қилади ва 2-амино-5-нитро-м-ксилолни ҳосил қилади.

Айрим нуклеофил алмашиниш реакциялари характери билан S_NAr (ёки S_N1) механизмида борадиган реакциялардан кескин фарқ қилади.

2. Бунда асосан гап фаоллаштирувчи гуруҳлар тутмаган аренлар ҳақида боради. Бундай галогенаренлар нуклеофил алмашиниш реакциясига жуда ёмон киришади. Реакция бориши учун юқори ҳарорат ва кучли асос талаб этилади. Масалан, бромбензол калий амид билан реакцияга киришиб, анилинни ҳосил қилади:

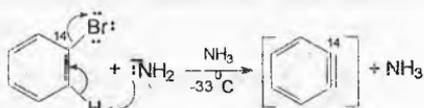


Агар галогенаренлар ҳалқасида электронодонор ўринбосар бўлса, реакция 340^oС да боради ва иккита модданинг аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан, п-хлортолуол натрий гидроксиднинг эритмаси билан қиздирилса, п- ва м-кресолларнинг тенг миқдордаги аралашмаси ҳосил бўлади:

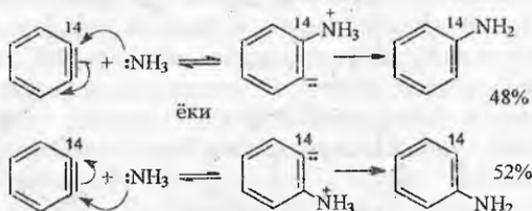


Бу турдаги реакцияларнинг механизми яхши ўрганилган бўлиб, арин механизми-кине-алмашиниш реакциялари деб аталади. Бундай номланишни Баннет 1951 йилда таклиф этган. Реакция ажралиш ва бирикиш орқали боради. Бундай реакция механизмини ўрганиш учун нишонланган 1-¹⁴С-бромбензол олинган.

Реакциянинг биринчи босқичида :NH₂ таъсирида E2 туридаги ажралиш кетади ва жуда фаол оралик модда-дегидробензол-бензин ҳосил бўлади:

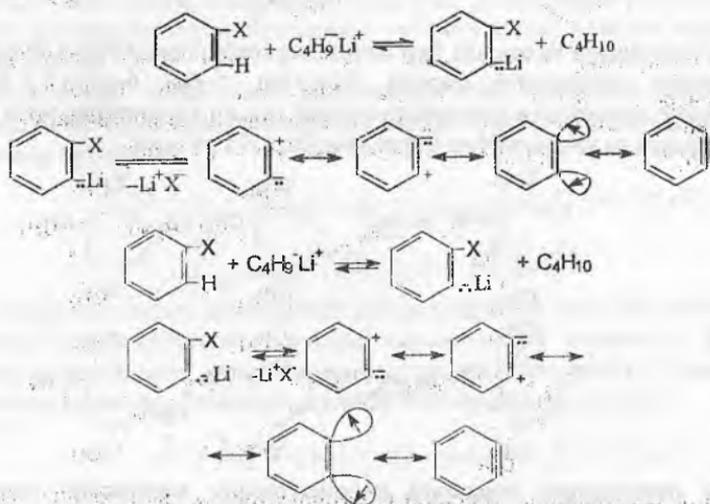


Иккинчи босқичда дегидробензол бир лахзада нуклеофил NH_3 ни бириктиради. Уч боғ тутган иккита углерод атомларига NH_3 нинг бирикиш эҳтимоллиги бир хил бўлганлиги учун тахминан тенг миқдордаги биринчи ва иккинчи ҳолати нишонланган анилин ҳосил бўлади:



Кучли асос-литийорганик бирикма ёки калий амид галогенбензолдан протонни тортиб олади ва карбанионни ҳосил қилади. У галогенид ионини ажратиб чиқариб, ўзига хос нейтрал заррача-дегидробензол-аринга айланади (Г.Виттиг, 1942 й).

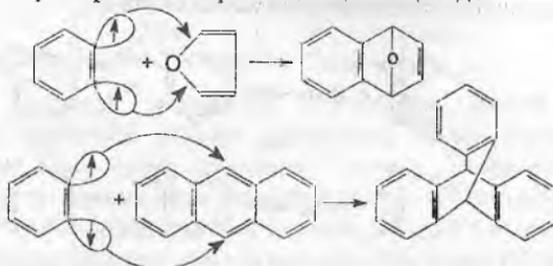
Дегидробензол тузилишини тасвирлаш қийин бўлганлиги учун фақат заряди қўшни углерод атомларида лаколлашган ва бирадикал мезомер тузилиш формулаларини ёзиш мумкин:



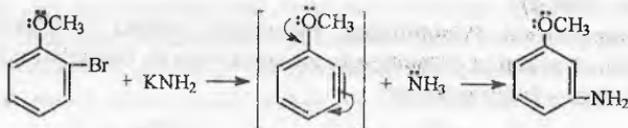
Демак, бу реакцияда оралиқ маҳсулот сифатида дегидробензол (бензин) ҳосил бўлади. Оралиқ маҳсулот бензин жуда фаол бўлганлиги учун бир неча дақиқа ичида димерланиши мумкин. Масалан, о-бромидбензолга литий метали таъсир қилинса, ҳосил бўлган бензин трифениленга айланади:



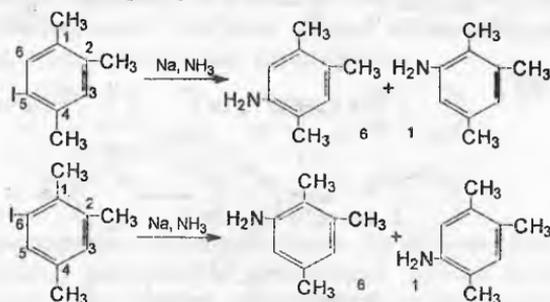
Бензин уч боғнинг ҳисобига фуран ва антрацен билан реакцияга киришиб, 1,4-эпокси-1,4-дегидронафталин ва триптицен ҳосил қилади:



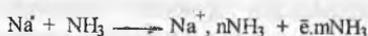
o-Бромоанизолга калий амид таъсир қилинса, асосан м-аминоанизол олинади. Реакцияда носимметрик оралик маҳсулот ҳосил бўлади. Ундаги метоксигуруҳ кираётган нуклеофил реагентни мета-ҳолатга йўналтиради:



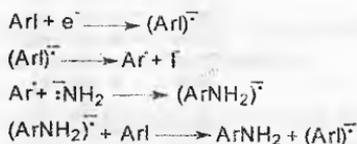
3.Галогенарен ҳалқасида бир нечта электронодонор гуруҳ бўлса, реакция бошқачароқ механизмда боради. Масалан, 5-ёки 6-иодо-1,2,4-триметилбензолнинг аммиакдаги эритмасига натрий таъсир қилинганда, икки хил модда ҳосил бўлади ва уларнинг бир-бирига нисбати 6:1 га тенг:



Бу реакциянинг боришига катализаторлик вазифасини сольватланган электронлар бажаради. Реакцияда сольватланган электронлар куйидагича ҳосил бўлади:



Сольватланган электрон эса реакцияни эркин анион-радикал механизмда боришини таъминлайди:

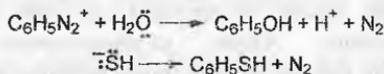


бу ерда ArI = 5- ёки 6-иод-1,2,4-триметилбензол

Бундай реакцияларни S_{RN}1 механизмда боради деб қабул қилинган.

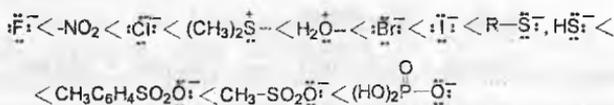
S_{RN}1-мономолекуляр нуклеофил алмашинишдир. Реакциянинг боришига R-, RO-, Ar- ва COO⁻ гуруҳлар таъсир қилмайди. Аммо (CH₃)₂N⁻, кислород аниони ва -NO₂ гуруҳлар реакциянинг боришини енгиллаштиради.

4.Биз олдинги бобларда диазобирикмаларнинг турли хил нуклеофил алмашиниш реакциялари билан танишиб чикқан эдик. Диазоний тузларидан феноллар, тиофеноллар, тиоэфирлар, родан бирикмаларини олиш мумкинлигини кўрдик. Бу диазогуруҳ чиқиб кетиши билан борадиган реакциялар бўлиб, механизми S_N1 эди. Масалан:

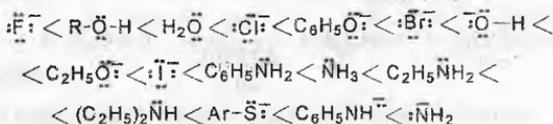


Шундай қилиб, биз ароматик қаторда борадиган нуклеофил алмашиниш реакцияларининг тўрт тури ҳақида фикр юритдик. Аммо шуни айтиш мумкинки, бу реакцияларнинг осон ёки қийин боришига ҳалқадан чиқиб кетаётган ёки ҳужум қилаётган нуклеофил реагентнинг реакция қобилияти, протон ва апротон эритувчиларнинг табиати ҳамда реакция ҳарорати кучли таъсир қилади.

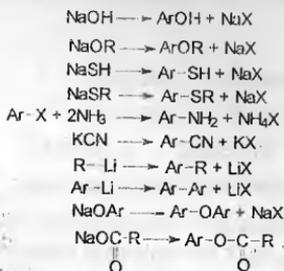
Нуклеофил алмашиниш реакцияларининг боришига чиқиб кетаётган гуруҳларнинг нуклеофил реакция қобилияти таъсир қилади ва қуйидаги қатор бўйича ортиб боради:



Аммо нуклеофил алмашиниш реакцияларининг осон ёки қийин боришига нафақат чиқиб кетаётган гуруҳлар таъсир қилиб қолмасдан балки ҳужум қилаётган нуклеофил реагентнинг фаоллигига ҳам боғлиқ бўлади. Уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича ортади:

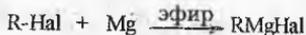


Галогенаренларнинг қуйидаги реакциялари нуклеофил алмашиниш механизмида боради:

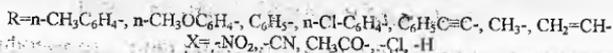
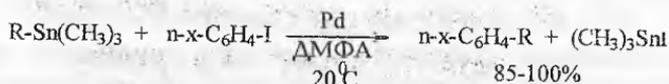


Галогенаренлар турли органик бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади. Галоген бирикмалардаги галоген атомлари билан боғланган радикаллар углерод-углерод боғи ҳосил қилиб бир-бирига тикилади. Бундай реакцияларга Вюрц реакцияси мисол бўлади. Реакция препаратив аҳамиятга эга бўлиб, иккита бир хил радикалларни бирикиши фаол оралик натрийорганик бирикмалар ҳосил қилиш билан боради. Дастлаб иодаренлардан магнийорганик бирикмалар синтез қилинади. Сунгра магнийорганик бирикмаларга кумуш(II)-, кобальтгалогенидлар таъсир эттирилади ва улар галоид бирикмалар билан реакцияга киритилади. Аллил радикаларини ўзаро боғлаш учун аллилгалогенидларни магний метали билан реакциясидан фойдаланилади.

Магнийорганик бирикмалардаги радикалларни бошқа (тўйинган, тўйинмаган, ароматик) радикаллар билан тикиш мумкин. Бундай реакцияга *кросс-бирикиш деб аталади*. Кросс-бирикиш реакциясида тегишли алкил, алкенил, арилгалогенидлардан литийдиалкил купратлар синтез қилинади. Сунгра улар бошқа галогеналкан, алкен ва аренилар билан реакцияга киритилади. Иодаренлардан ва турли функциональ гуруҳ тутган галогенаренлардан кросс-бирикиш реакцияси орқали турли ароматик бирикмаларни синтез қилиш мумкин. Бунинг учун алкилгалогенидлардан магнийорганик бирикма олинади ва учметилхлорстаннан билан реакцияга киритилади.



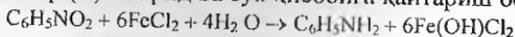
Синтез қилиб олинган учламчи метилалкилстаннан каталитик миқдордаги (2,5%(мол)) палладий хлорид, ацетат ёки унинг бошқа тузлари иштирокида апротон эритувчиларда — ГМФТА (гексаметилфосфоручамид), ДМФА, ацетон, иодаренлар билан реакцияга киритилади ва юқори унум билан ароматик бирикмалар синтез қилинади:



Кросс-бирикиш реакциялари учун қалайорганик бирикмалардан ташқари симоб органик бирикмалар ишлатилиши мумкин.



Ҳосил бўлган темир (II)-хлорид ва сув ҳисобига қайтариш боради:

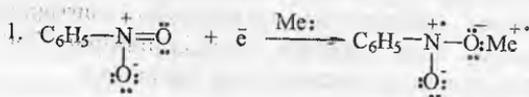


Темирнинг гидроксихлориди яна темир ва сув билан реакцияга киришди

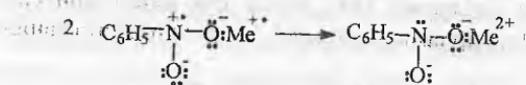


Бу усул саноатда ишлатилади. Кислотали муҳитда оралик маҳсулотлар, яъни нитрозобензол ва фенилгидроксиламинларни ажратиб олиб бўлмайди. Аммо аралашмада хлорид кислота кўпроқ бўлса қўшимча маҳсулотлар тарикасида п-хлоранилин ва п-аминофенол ҳосил бўлади. Умуман, нитробирикмаларнинг кислотали шароитда металллар иштирокида қайтариш электроннинг бирикishi билан бошланади.

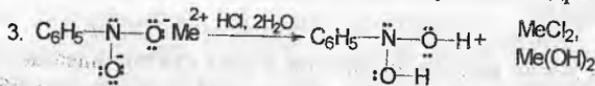
Металлнинг электрони нитрогуруҳнинг азотига ўтиши натижасида азот ксилород қўш боғи узилиб, қуйидаги анион радикал ҳосил бўлади:



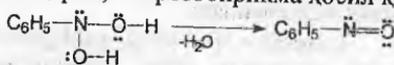
Сўнгра анион радикал металдан иккинчи электронни азотга бириктиради ва азотдаги мусбат заряд йўқолади, унинг электрон жуфти тикланади:



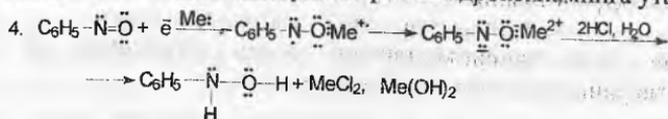
Реакция натижасида ҳосил бўлган дианион сувдан ёки кислотадан иккити протонни бириктириб, диол ва металлнинг тузи ёки гидроксидини беради:



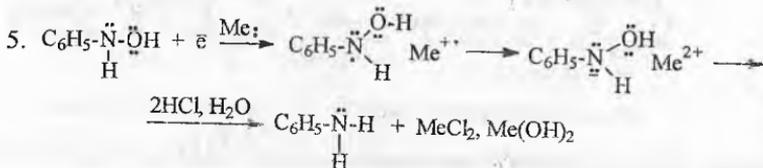
Диол бир молекула сувни чиқариб, нитрозобирикма ҳосил қилади:



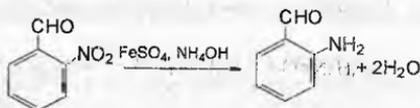
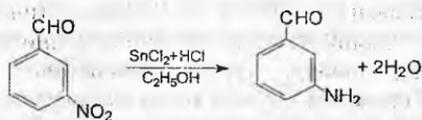
Нитрозобензол ҳам қайтарилиб фенилгидроксиламинга ўтади:



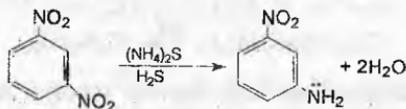
Фенилгидроксиламин қайтарилса анилин ҳосил бўлади:



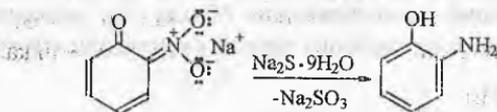
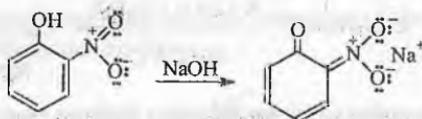
Қайтарувчилар сифатида рух, қалай металлари, қалай ва титан тузларини ишлатиш мумкин. Агар $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ ва $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$, Me_2S_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ каби аралашмалар ишлатилса, ароматик ҳалқадаги бошқа функционал гуруҳлар қайтарилмайди:



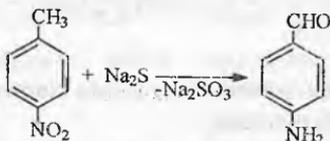
Агар ароматик ҳалқада бир нечта нитрогурӯх тутган бўлса ва фақат битта нитрогурӯхни қайтариш учун қисман (парциал) қайтариш усулидан фойдаланилади. Қайтарувчи сифатида водород сульфид ёки аммоний сульфид ишлатилади:



Нитрофенолларни ҳам натрий сульфид билан қайтариш мумкин. Бунинг учун нитрофенол ишқор билан озгина сув қўшиб аралаштирилади ва ҳосил бўлган қизил рангли нитрофенолятга $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ қўшиб аминифенолгача қайтарилади:



Полисульфидлар қайтарувчилар сифатида ишлатилса, бир вақтнинг ўзида оксидланиш ва қайтарилиш реакциялари боради:

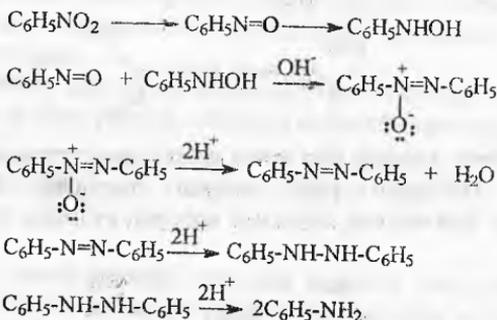


4. Ишқорий муҳитда қайтариш

Нитробензолни турли қайтарувчи агентлар иштирокида ишқорий муҳитда қайтарилса, қайтарувчининг фаолигига ва ишқорнинг концентрациясига қараб,

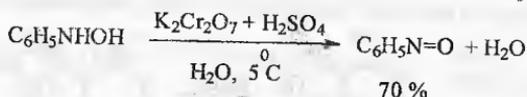
азоксibenзол, азобензол ва гидразобензол ҳосил бўлади. Гидразобензол қайтарилиб анилин олинади.

Нитробензол ишқорий муҳитда қайтариш учун натрий метилатнинг спиртдаги эритмаси, рух метали ва ишқор, этил спирт билан натрий метали ишлатилади. Ишқорий муҳитда нитробензолни қайтариш анча мураккаброк боради, сабаби ишқор турли конденсация реакциялари боришини тезлаштиради. Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

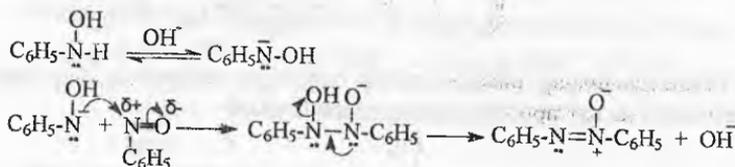


Шу маҳсулотларнинг ҳар бирини маълум шароитларда ажратиб олиш мумкин. Аммо нитрозобензолни қайтарилган маҳсулотлар орасидан ажратиб олиб бўлмайди, чунки у водородни жуда осон бириктиради ва фенолгидроксиламинга айланади.

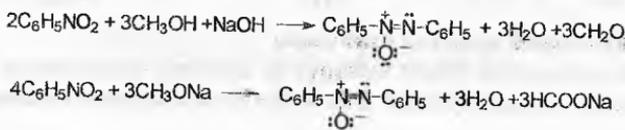
Фенолгидроксиламинни оксидлаб нитрозобензол олиш мумкин:



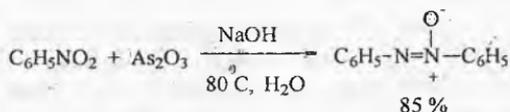
Ишқорий шароитда нитрозобензол оралиқ маҳсулот фенолгидроксиламин билан таъсирлашиб азоксibenзолни беради. Бу реакция азотли асосларни альдегид ва кетенларни карбонил гуруҳига бириктириши каби боради:



Азоксibenзол нитробензолдан метил спирти ёки натрий метилатни ишқор эритмасида қайтариб олинади:



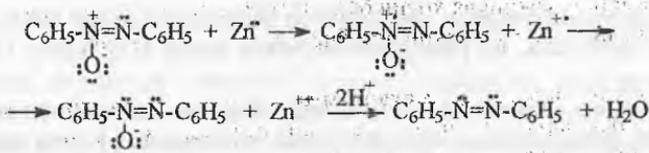
Нитробензол натрийборгидрат билан ДМСОда ёки эски усулда As_2O_3 ёки глюкоза билан қайтарилса азоксибензол яхши унум билан ҳосил бўлади:



Нитробензол ишқорнинг спиртдаги эритмасида темир ёки рух, қалай (II)-хлорид, натрий станнит ёки литийалюмогидрид билан эфирда қайтарилганда азобензол ҳосил бўлади:



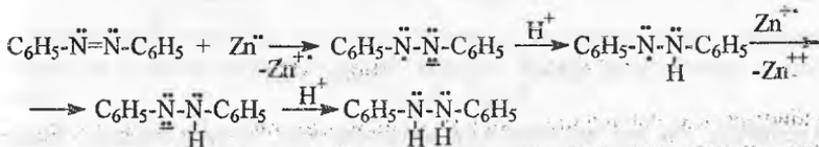
Реакция боришини юқоридаги каби электрон тенглама билан ёзилса, нитробензолдан ҳосил бўлган азоксибензол рух металидан иккита электрон олиб, иккита протон ҳисобига қайтарилади ва азобензолга ўтади:



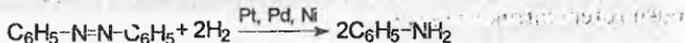
Нитробензолни рух метали билан ишқор эритмасида ёки азобензолни майин шароитда қайтариб гидразобензол олинади:



Реакция тенгламасини азобензол мисолида электрон бериш ва олиш нуқтаи назардан қуйидагича ифодалаш мумкин:



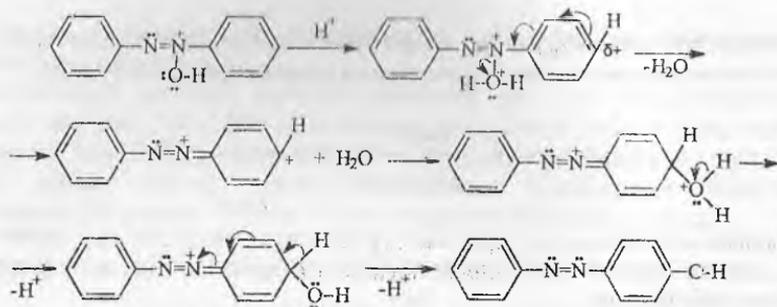
Азобензол кучли қайтарувчилар HI , $SnCl_2$, $Na_2S_2O_4$ ёки каталитик гидрогенлаш усули билан қайтарилса икки молекула анилин ҳосил бўлади:



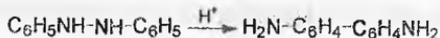
Азоксибензол кислота таъсирида қайта гуруҳланишга учрайди ва гидроксиазобензолга айланади:



Қайта гуруҳланишни Валлах аниқлаган ва қуйидагича боради. Даставвал, азоксибензолнинг кислороди протонни бириктиради ва ҳосил бўлган гидроксилли бирикма эса иккинчи протонни бириктириб, сув чиқариб юборади:

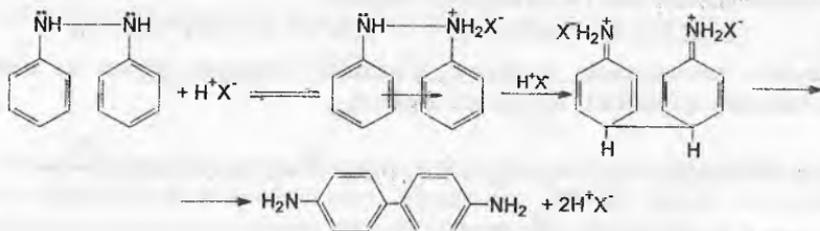


Реакция маҳсулотидан бири гидразобензол ҳавода осон оксидланидиган қарорсиз бирикма. Гидразобензол кислотали муҳитда қайта гуруҳланишга учрайди ва бензидинни беради:

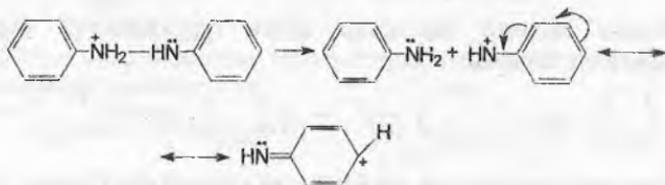


Бундай ўзгариш реакцияда ҳосил бўлган модда номи билан бензидин қайта гуруҳланиши дейилади. Бу реакцияни биринчи марта Н.Н.Зинин 1845 йилда ўрганган.

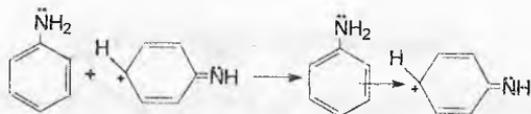
Реакция ички молекуляр механизмда боради деб тахмин қилинади. Дастлаб, азот атомларининг протонланиши кузатилади. Кейин эса донор-акцептор комплексда азот-азот боғининг узилиши ва углерод-углерод боғининг ички молекуляр қайта гуруҳланиши содир бўлади:



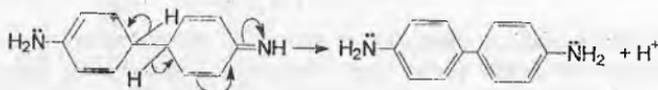
Адабиётда эса яна иккинчи хил механизм ҳам таклиф этилган. Маълум бўлишича, гидразобензолнинг тузини олиш қийин, чунки у жуда тез қайта гуруҳланишга учрайди. Аммо гидразобензолга $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{O}}\text{NCl}^-$ таъсир этилса, туз ҳосил бўлади. Кейин эса туз молекуласида қайта гуруҳланиш боради. Азот-азот боғи гетеролитик узилади:



Бундай электрофил заррача анилин билан π-комплекс ҳосил қилади:



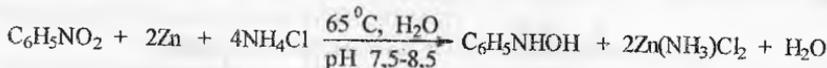
у σ -комплексга ўтади ва бензидинни беради:



Бензидин ва унинг ҳосилалари канцероген моддалар бўлиб, сийдик йўли рақини келтириб чиқаради. Ҳозирда бензидинни текстиль саноатида қўллаш ман этилган.

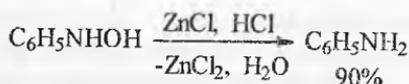
5. Нейтрал муҳитда қайтариш

Нитробензолни нейтрал муҳитда қайтариш учун рух қуқуни ва аммоний хлориднинг сувдаги эритмасидан фойдаланилади. Қайтарувчи сифатида темир ҳамда алюминий амальгамасини ҳам қўллаш мумкин:

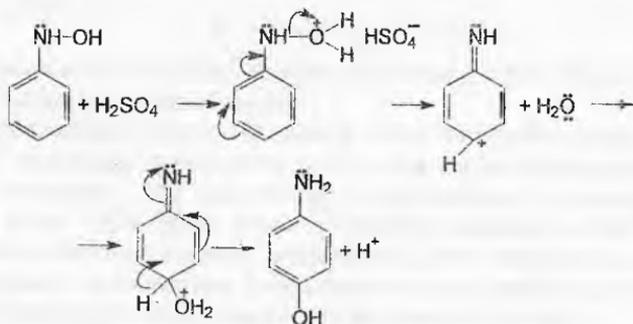


Реакция жараёнида аммоний хлорид гидролизга учраганлиги сабабли муҳит кислотали бўлади. Нитробензол шу шароитда рух метали ҳисобига қайтарилади ва фенилгидроксиламинга ўтади. Реакция боришини юқоридаги 1-4 тенгламалар орқали ифодалаш мумкин (111-бетга қаранг).

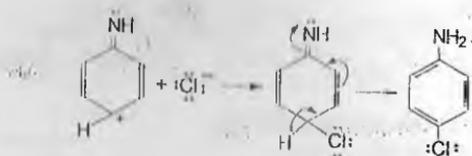
Фенилгидроксиламин Fe, Zn металлари билан HCl қайтарилса анилин ҳосил бўлади:



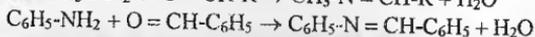
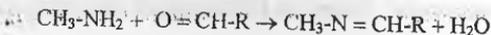
Фенилгидроксиламин сульфат кислота таъсирида қайта гуруҳланишга учрайди ва п-аминофенолни ҳосил қилади. Қайта гуруҳланиш куйидагича боради:



Агар реакция аралашмасида хлор иони иштирок этса, п-хлоранилин ҳосил бўлади:



Биз биринчи қисмда алифатик ва ароматик аминобирикмаларнинг кимёвий хосса­сига кенг тўхталиб ўтган эдик. Бирламчи, иккиламчи аминобирикмалар альдегид ва кетонлар билан реакция киришиб, азометинларни ҳосил қилишини ёзган эдик:



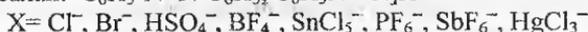
Ароматик аминлардан ва альдегидлардан ҳосил бўладиган азометинлар барқарор бирикмалар бўлиб, уларни Шифф асослари деб номланади. Азометинлар кучсиз асослар бўлиб, кислоталар билан иммоний тузларини беради:



Азометинлар ва уларнинг иммоний тузлари нуклеофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Азометинлар ва уларнинг ҳосилалари гетероҳалка тутган бирикмаларни олишда ишлатилади.

III БОБ. ДИАЗОБИРИКМАЛАР

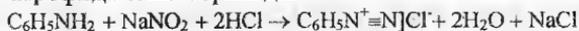
Ароматик диазобирикмалар деб, $N=N$ боғининг битта азот атоми ароматик радикал, иккинчиси гетероатом билан боғланган бирикмаларга айтилади. Масалан: $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, $C_6H_5N^+ \equiv N]X^-$



Ароматик арилдиазоний тузлари $C_6H_5N^+ \equiv N]X^-$ ионли кристалл моддалар бўлиб, уларнинг сувда ёки спиртда эриши анион X^- нинг табиатига боғлиқ бўлади. Арилдиазонийнинг галогенли ва сульфат тузлари сувда яхши эрийди, комплекс анион тутган тузлар деярли эримади.

Бирламчи ароматик аминларга кислотали муҳитда нитрозирловчи реагентлар ($NaNO_2 + H^+X^-$, NOX , $NO^- BF_4^-$, $RONO + H^+X^-$) таъсир эттирилса, диазоний тузлари ҳосил бўлади. Бундай реакциялар диазотирлаш реакциялари деб аталади. Диазотирлаш реакцияси 1858 йилда П. Гресс томонидан очилган.

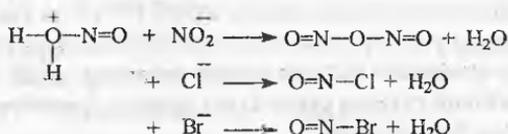
Диазобирикмалар фақат паст хороратда қарорли бўлганлиги учун реакциялар $0-5^\circ C$ атрофида олиб борилади:



Нитрит кислота кучсиз кислота бўлганлиги сабабли унинг электрофиллик хоссаси ҳам паст бўлади. Унинг электрофиллик хоссасини ошириш учун кучли кислоталар қўшилади. Кучли кислотанинг суви эритмасида нитрит кислота қисман протонлашади ва нитрозацидий катионини ҳосил қилади:



Нитрозацидий катиони жуда фаол электрофил агентдир. Кинетик маълумотларга асосан бу катион ароматик аминга қараганда эритмадаги ноорганик анионлар билан тезроқ реакцияга киришади:

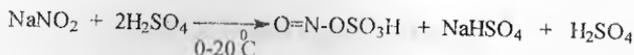


Бунинг натижасида янги диазотирловчи реагентлар ҳосил бўлади: азот(III) оксид, нитрозилхлорид, нитрозилбромид.

Сульфат, ортофосфат, хлорат ва бошқа кислоталарнинг суолтирилган эритмаларидаги анионлари нитрозоний $N^+=O$ иони билан барқарор ковалент боғлар ҳосил қилмайди. Шу сабабли бу кислоталарнинг эритмаларидаги нитрозирловчи агент N_2O_3 бўлиб қолади. Ароматик аминларни HCl ва HBr эритмалари билан диазотирланганда электрофил агент вазифасини $NOCl$ ва $NOBr$ лар бажаради. Диазотирлаш реакциясидаги электрофил агентларнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги каторда пасайиб боради:



Кучсиз аминларни диазотирлаш нитрозилсульфат кислотада олиб борилади. У конц. H_2SO_4 ва $NaNO_2$, KNO_2 дан олинади:



Ароматик аминларни диазотирлаш хар доим кислотали мухитда олиб борилади. Реакция муозанати ўннга силжиган бўлади:



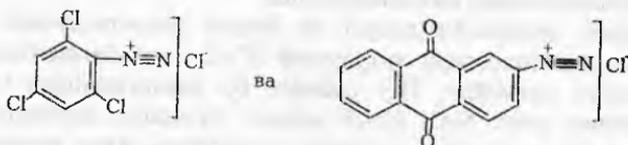
Аммо ароматик аминлар асос ҳолида диазотирлаш реакциясига киришади. Диазотирлаш реакциясининг тезлигини аниқлайдиган босқич Е.Бамбергер (1900 й.) тахмин қилганидек N-арилнитрозоаминнинг хосил бўлишига боғлиқ:

1. $\text{ArNH}_2 + \text{O}=\text{N}-\text{X} \xrightleftharpoons{\text{секин}} \text{ArNH}_2\text{N}=\text{O} + \text{X}$
X = Br, Cl, ONO ва бошқалар
2. $\text{ArNH}_2\text{N}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{тез}} \text{ArNH-N}=\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
арилнитрозоамин
3. $\text{ArNH-N}=\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightleftharpoons{\text{тез}} \text{ArNH-N}=\text{O}^+-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{ArNH-N}=\text{O}^+-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{тез}} \text{Ar-N}=\text{N}=\text{O}^+-\text{H} + \text{H}_3\text{O}^+$
арилдиазоний гидроксид
5. $\text{Ar-N}=\text{N}=\text{O}^+-\text{H} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightleftharpoons{\text{тез}} \text{Ar-N}=\text{N}=\text{O}^+-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ar-N}=\text{N}=\text{O}^+-\text{H} \xrightleftharpoons{\text{тез}} \text{Ar-N}^+=\text{N} + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Ar-N}^+=\text{N} + \text{X}^- \longrightarrow [\text{Ar-N}^+=\text{N}] \text{X}^-$

Арилдиазоний катион икки асосли кислота хоссасини намоён этади. Қаттик юмшоқ кислота асос принципига биноан катион юмшоқ кислота каторига киради. Арилдиазоний катионининг юмшоқ циан, сульфат ионлари билан мувозанат константаси жуда юқори бўлиб 10^3 - 10^5 га тенг. Қаттик асослар OH^- , OR^- ва бошқалар учун бу константа жуда кичик қийматга эга.

Диазотирлаш реакцияси асосан сувли эритмада олиб борилади, чунки кўпгина фенилдиазоний тузлари сувда яхши эрийди. Аммо фенилдиазонийнинг айрим тузлари сувда ёмон эрийди:

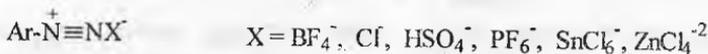
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SbCl}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ClO}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{FeCl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HgCl}_4$
қуйидагилар эса:



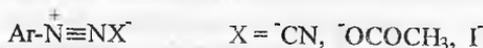
жуда барқарор тузлар ҳисобланади. Фенилдиазоний тетрафторборат эса нисбатан қарорли туз. Фенилдиазонийнинг қуруқ ҳолдаги перхлорат ва нитрат каби тузлари озгина турткидан портлаш хусусиятига эга. Қуруқ ҳолатдаги фенилдиазоний хлорид тузи ишқаланса ёки сикилса портлайди. Шу сабабга кўра фенилдиазоний тузлари қуруқ ҳолда ажратиб олинмайди ва фақат эритма

холда реакцияларда ишлатилади. Фенилдиазоний тузларининг эритмалардаги барқарорлиги анионнинг табиатига боғлиқ бўлади. Анионнинг табиати фақат тузнинг тузилишига таъсир қилади. Агар фенилдиазоний тузи кучсиз нуклеофил ёки нуклеофиллик хоссаси бўлмаган анионлар билан боғланган бўлса, улар ионли тузилишга, кучли нуклеофил хоссасини намоён қиладиган анионлар билан боғланган бўлса ковалент тузилишга эга бўлади.

Ион тузилишга эга бўлган тузлар:



Ковалент тузилишга эга бўлган тузлар:



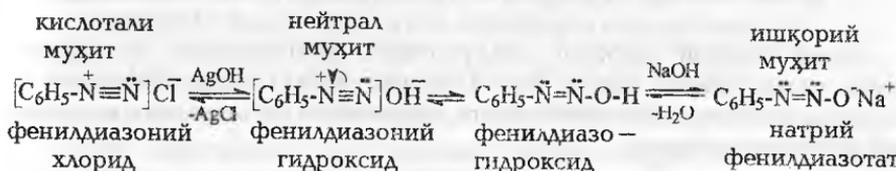
Ион тузилишга эга бўлган фенилдиазоний тузларининг синтеzlари учун аҳамияти каггадир.

Диазоний тузлари сувда яхши эрийди ва электр токини ўтказади. Шундай тузларни диазо гуруҳ атомларининг қайси бири арил радикали билан боғланганлиги аниқланган эмас. Бунинг сабаби уларнинг ўринлари алмашиб туради яъни арил радикали бор азотдан иккинчи азотга кўчиб туради:



Бундай мувозанатнинг мавжудлиги ^{14}N ЯМР усули билан исботланган.

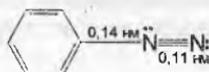
Диазобирикмалар бир неча шаклда мавжуд бўлиб, улар эритмаларда бирдан бирига ўтиб туради. Аммо айрим шакллари эркин ҳолда ажратиб олинмаган. Қуйидаги схемада диазобирикманинг кислотали, нейтрал ва ишқорий шароитда мавжуд бўлиб турадиган асосий шакллари келтирилган:



Кислотали муҳитда фенилдиазоний хлорид шаклида бўлиб, унинг сувли эритмаси тўла диссоциацияланган ҳолда бўлади:

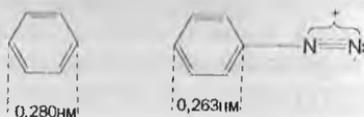


Фенилдиазоний катиондаги C-N-N боғлар битта чизикда ётади ва азот-азот боғи ўзининг характери ҳамда узунлиги билан уч боғга яқин:

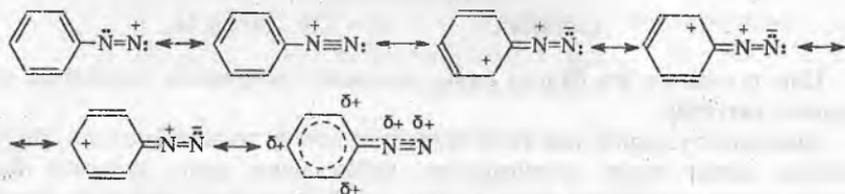


Умуман, фенилдиазоний катиони конъюгирланган ион бўлганлиги учун ароматик халқанинг π -электронлари ҳисобига уч боғ билан таъсирлашган

бўлади. Диазоний гуруҳ таъсирида бензол ҳалқаси ўзининг симметрик шаклини йўқотади. Бунинг натижасида бензолдаги C₁-C₄ орасидаги масофа 0.280 нм дан диазоний катионига ўтганда 0.263 нм га тенг бўлиб қолади.

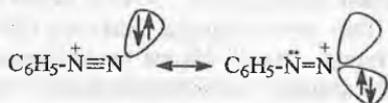


Диазоний гуруҳнинг мусбат заряд қиймати иккита азот атомларига тақсимланади ва бензол ҳалқасининг π-электронлари делокаллашади. Бу ҳолатни тузилиш ва мезоформулалар орқали ақс эттириш мумкин:



Арилдиазоний катионлари система бўлиб, улардаги азот атомлари ароматик ҳалқа текислигига чизикли жойлашган.

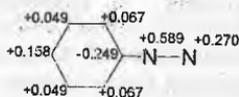
Иккала азот атомлари sp-гибридланиш ҳолатида бўлади ва электронларнинг силжиши содир бўлади:



Бунинг натижасида иккинчи азот атоми қисман мусбат зарядланади.

Бу ҳолат юқорида келтирилган тенгламалар орқали ифодаланган.

Квант кимёвий ҳисоблаш маълумотлари фенилдиазоний катионидаги мусбат заряд қиймати иккала азот атомлари орасида тақсимланганлиги ва четдаги азот атомида заряднинг қиймати, биринчисига нисбатан икки марта кам эканлигини тасдиқлайди:



Диазоний гуруҳида четки азот атомида электрон зичлигини камайиши, уни фақат реакцияга киришиш қобилияти фаол феноллар ва аминлар билан электрофил реагент сифатида таъсирашишига сабабчи бўлади.

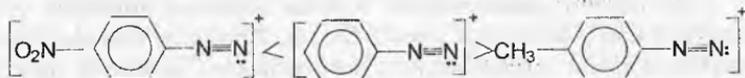
Ароматик ҳалқадаги ўринбосарларнинг характери ва ҳолати диазоний катионининг четки азот атомидаги мусбат заряди қийматига кескин таъсир қилади.

Агар бензол ҳалқасининг o-ёки p- ҳолатларида электроноакцептор ўринбосарлар бўлса, улар электрон булути зичлигини ўзига тортади ҳамда

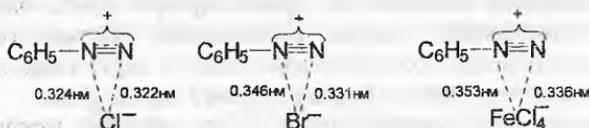
катионнинг четки азот атомидаги заряд кийматини ва унинг электрофиллик хоссасини оширади:



Куйидаги қаторда фенилдиазоний катионларининг электрофиллик хоссасини камайиши келтирилган:



Рентгеноструктур анализ ёрдамида диазоний тузларининг тузилиши аниқланган. Бу шуни кўрсатадики турли анионлар иккала азот атомларига нисбатан тахминан бир хил масофада туради ва ҳатто четки азотга бироз бўлса ҳам яқинроқ.



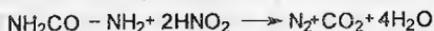
Диазоний иони кучли электроноакцептор хусусиятига эга.

Диазотирлаш реакциясининг тугаганлигини билиш учун иодокрахмал қоғозидан фойдаланилади.

Агарда реакция аралашмасида ортиқча миқдорда нитрит кислотаси бўлса, иодокрахмал қоғознинг ранги кўкаради:



Ортиқча нитрит кислотани йўқотиш учун мочевина қўшилади:

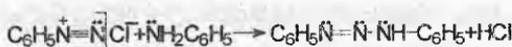


Диазотирлаш реакциясида куйидаги қўшимча жараён ҳам боради:

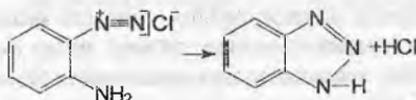
1. Ҳар доим қўшимча маҳсулот сифатида фенол ҳосил бўлади:



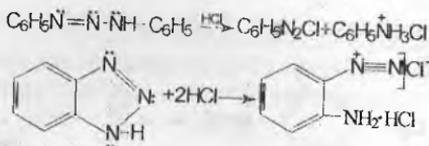
2. Агар диазотирлаш учун минерал кислота камроқ олинса, куйидаги реакция бўйича диазоаминобензол ҳосил бўлади:



3. Асослик хоссаси катта бўлган о-фенилендиамин диазотирланса гетероҳалка тутган бирикма-бензотриазол ҳосил бўлади:



Агар кислота ортиқча қўшилса ва реакция муҳити $\text{pH} < 2$ бўлса, диазоаминобензол ва бензотриазол диазоний тузига айланади:



Диазотирлаш усуллари

Диазотирлаш реакциясининг бориши ароматик аминнинг тузилишига ва диазотирловчи реагентнинг кучига боғлиқ. Ароматик аминдаги азотнинг жуфт электронларининг харакатчанлиги ёки асослилиги халқадаги ўринбосарларнинг характерига боғлиқ. Ароматик халқада биринчи қатор ўринбосарлари бўлса, аминогурхдаги азот атомининг жуфт электронларининг реакция қобилияти ошади ва диазотирлаш реакциясининг бориши енгиллашади. Диазотирлаш учун эса майин таъсир қиладиган диазотирловчи реагентлар ишлатилади. Агар бензол халқасида иккинчи тур ўринбосарлари бўлса, улар аминогурхнинг реакция қобилиятини кескин камайтиради, Масалан м-нитроанилиннинг асослиги анилиннинг асослигига қараганда 90 марта кичик. Динитроанилинлар эса ҳаттоки нитрит кислота билан реакцияга киришмайди.

Иккинчи гуруҳ ўринбосарлари тугган ароматик аминларни диазотирлаш учун кучли нитрозирловчи реагентлар олиш керак бўлади.

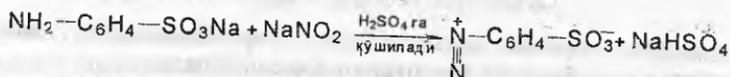
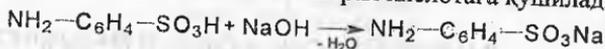
Диазотирлаш реакциясида қўлланиладиган нитрозирловчи реагентларнинг реакция қобилияти (электрофиллик кучи) қуйидаги қатор бўйича камаяди:

$$[N=O]^+ClO_4^- > HOSO_2ON=O > CF_3COON=O > H_2O^+N=O > NOBr > NOCl > O=N-O^- > N=O > > HONO > CH_3-COO-N=O > R-ON=O$$

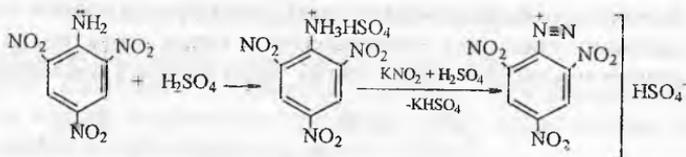
Ароматик аминларнинг тузилишига қараб, нитрозирловчи реагентлар танлаб олинади. Ҳозирги вақтда диазотирлашнинг тўрт усули ишлатилади.

1. Тўғридан тўғри диазотирлаш усули. Бу усул бўйича 1 моль ароматик амин 1-3 моль минерал кислотада эритилади. Ҳосил бўлган аралашмага $0^\circ C$ да 1 моль натрий нитрит қўшилади. Шу усул билан анилин, толуидинлар, ксилидинлар, м-хлоранилин, бензидин, нафтиламинларни диазотирлаш мумкин.

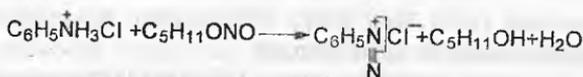
2. Агар бензол халқасида аминогурх билан бирга иккинчи тур ўринбосарларидан - карбоксил ва сульфогурхлар бўлса, бундай бирикмалар ишқорда эритилади. Бу эритмага натрий нитрит қўшилади. Кейин эса ҳосил бўлган аралашма ортиқча микдорда олинган минерал кислотага қўшилади:



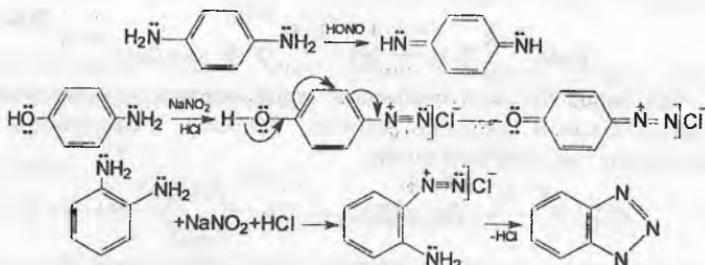
3. Бензол халқасида аминогурхдан ташқари иккита ёки учта электроноакцептор гуруҳлар тугган аминлар бўлса, улар концентранган сульфат кислотада (ёки H_3PO_4 аралашмасида) эритилади. Ҳосил бўлган эритма аста-секин нитрозилсульфат кислотага қўшилади. Аминларни диазотирлаш айрим ҳолларда муз сирка кислотасида олиб борилади:



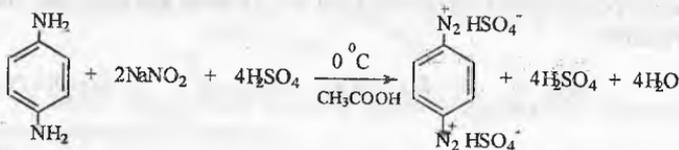
4. Агар ароматик аминнинг асослилиги юқори бўлса ёки кислоталар таъсирида парчаланса, уларни диазотирлаш учун Кневенгель усулидан фойдаланади. Бунинг учун амин тузининг органик эритувчидаги (ёки сувдаги) аралашмасига амилнитрит қўшилади ва ҳосил бўлган диазоний тузи чўкмага тушади:



Аминофеноллар, *p*-фенилендиамин, *o*-фенилендиаминларни тўғридан-тўғри диазотирланса, гетероҳалқа тутган ёки хинон туридаги бирикмалар ҳосил бўлади:



Иккала аминогруҳни диазотирлаш учун диаминнинг сирка кислотасидаги эритмаси натрий нитритнинг сульфат кислотасидаги эритмасига қўшилади:

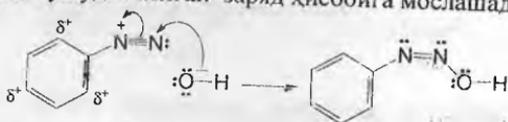


Диазоний тузларининг кўпчилиги сувда яхши эрийди ва диссоциацияланади. Фенилдиазоний хлоридга нам ҳолдаги кумуш гидоксиди қўшилса, оралик маҳсулот сифатида фенилдиазоний гидроксид ҳосил бўлади:

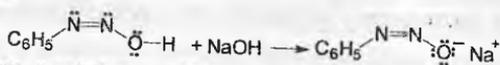


Дастлаб эритма кучли электр ўтказувчанликка ва ишқорий муҳитга эга бўлади. Аммо у тезда фенилдиазогидроксидга ўтади ва бу хоссаларини йўқотади. Диазоний катион жуда осон гидроксил иони билан реакцияга киришади. Бунда азот атомлари ўзининг *sp*-гибридланиш ҳолатидан *sp*²-гибридланиш ҳолатига ўтади.

Дастлабки пайтда син-диазогидрат ҳосил бўлади, сабаби гидроксил анион бир вақтнинг ўзида ҳам диазогуруҳнинг четки азоти билан ҳамда бензол халқасининг о-ҳолатда вужудга келган заряд ҳисобига мослашади:

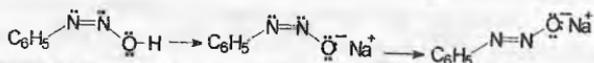


Бу бирикма диазокислота бўлиб, ишқор билан реакцияга киришади ва син-диазотатларни беради:

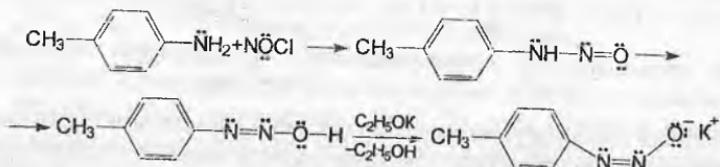


А.Ганчнинг (1894 йил) фикри бўйича икки хил-син- ва анти-диазотатлар бўлиб, булар геометрик изомерлардир.

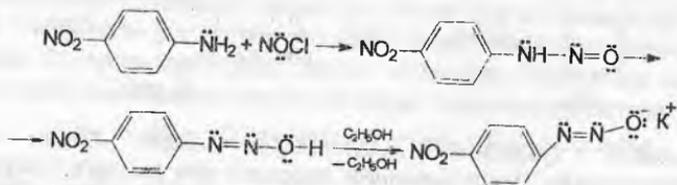
Агар диазоний тузларига ишқор (pH=10-12) қўшилса син-диазотат ҳосил бўлади ва аста-секин анти-диазотатга ўтади. Масалан,



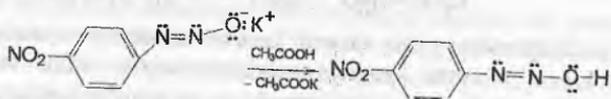
1963 йилда Мюллер томонидан турли моддалардан диазотатларнинг син- ва анти-шакллари ажратиб олинган. Мюллер п-толуидинни диазотирлаб, диазотатнинг син-шаклини олган:



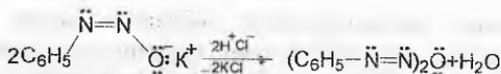
п-Нитроанилинни худди шундай усул билан диазотирлаб, анти-диазотатни ҳосил қилган:



Агар анти-диазотатга сирка кислота таъсир эттирилса, диазокислота ажратиб олинади:

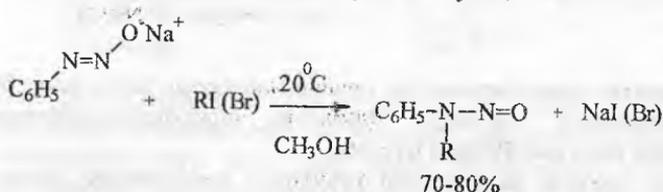


Бу кислота жуда кучсиз кислотадир. Шу усул билан син-диазотатдан диазокислотани олиб бўлмайди, чунки у осон оксидга ўтиб кетади:

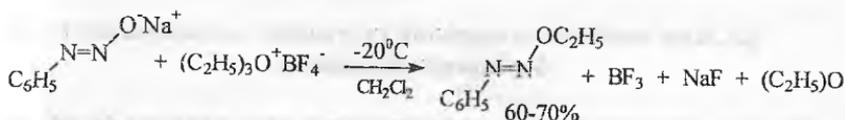


Аммо син-диазот азобирикниш реакциясига киришади.

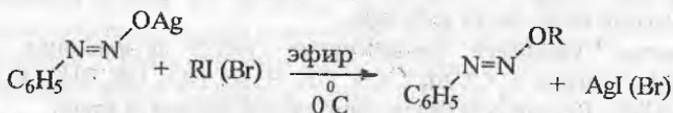
Диазотатларни алкйллаш ва ациллаш мумкин. Анти-диазотатларнинг натрийли тузлари юмшоқ алкйлловчи реагентлар – йод-, бромалканлар билан алкйлланса N-алкйлноитрозофениламинлар ҳосил бўлади:



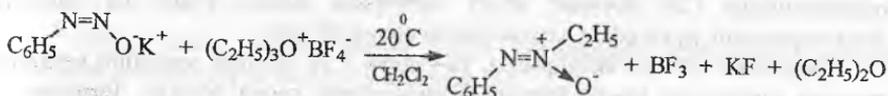
Агар қаттиқ алкйлловчи тозилатлар ёки триалкйллоксоний тузлари билан алкйлланса диазоэфир ҳосил бўлади:



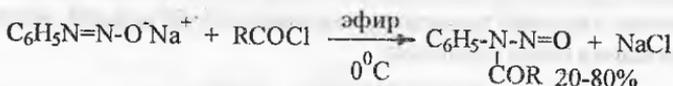
Анти-диазотатларни кумуш тузи фақат кйслород атоми бўйича алкйлланади ва диазоэфирларни беради:



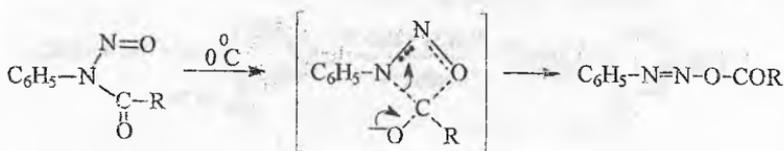
CuH –диазотатлар турли алкйлловчи реагентлар билан алкйлланса фақат транс-азокси бирикмалар ҳосил бўлади:



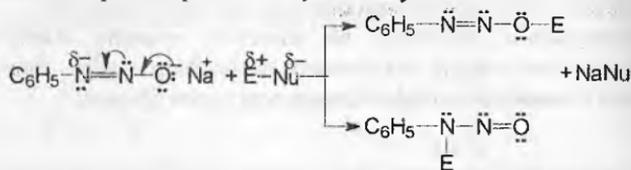
Агар син – ва анти-диазотатлар кйслота хлоранигидридлари билан ацилланса N-нитрозоациланилидлар чиқади.



Нитрозоациламинлар қиздирилса O-ацилдиазогидратлар ҳосил бўлади.



Диазотат-ион конъюгирланган амбидент анион бўлиб, бир кунга нуклеофил реакция марказига эгадир. Шунинг учун электрофил реагентнинг хужуми O ёки N атомларига қаратилган бўлиши мумкин:



Ароматик диазобирикмалар кимёвий жиҳатдан жуда фаол бўлиб, турли хил реакцияларга киришади. Ароматик диазобирикмаларнинг кимёвий реакциялари икки хил бўлиши мумкин:

1. Азот чиқиши ва diazonий гуруҳнинг алмашиниши билан борадиган реакциялар;
2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар.

§1. Азот чиқиши ва diazonий гуруҳининг алмашиниши билан борадиган реакциялар

Умуман, diazonий тузлари ва бирикмалари жуда қарорсиз бўлиб, асосан сувли эритмада синтез қилинади.

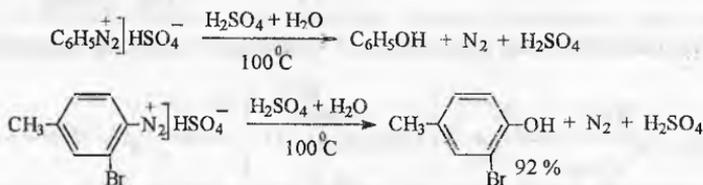
Diazonий тузлари ва бирикмалари ёрдамида турли моддалар олинади, чунки бу тузлар осон синтез қилинади.

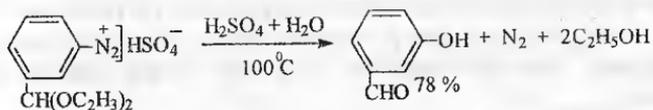
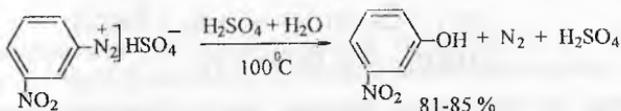
Ароматик ҳалқадаги diaзогуруҳни турли функционал гуруҳларга алмаштириш мумкин: F, Cl, Br, I, CN, OH, H, Ar, NO₂, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO₃H₂, AsO₃H₂. Бундай реакцияларнинг амалий аҳамияти катта.

Diazonий тузларида C:N ковалент боғ бўлиб, шароитга ва реакциянинг турига қараб гомолитик ёки гетеролитик парчаланиши мумкин. Гетеролитик парчаланишда C:N боғнинг жуфт электрони азотга ўтади ва натижада diaзогуруҳнинг нуклеофил алмашиниши содир бўлади.

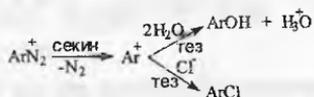
Diazonий тузлари қиздирилса, ўз-ўзидан C:N боғнинг узилиши кетади ва реакция қобилияти кучли бўлган фенол-катион ҳосил бўлади. Реакция S_N1 механизмда боради. Бунга diazonий тузларининг сув, спирт, тиол, C₆H₅OCSSH ва HS-CH₂COOH лар билан реакцияси мисол бўлади.

Бирламчи ароматик аминлардан NaNO₂ ва H₂SO₄ таъсирида diaзотирлаш билан олинган diazonий тузларининг эритмаси 40–50% H₂SO₄ нинг 100°C даги сувли эритмасига секин қўшилади:



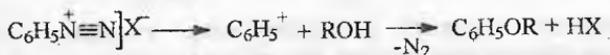


Диазогурухни гидроксилга алмаштиришда HCl ўрнига H₂SO₄ қўлланилади. Реакцияда ҳосил бўладиган арил катионининг реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлганлиги учун хлор иони билан таъсирлашиб, маълум миқдорда қўшимча маҳсулот арилхлоридни ҳосил қилади. S_N1 турдаги реакцияларда жараён тезлигини аниқлайдиган босқич билан маҳсулотлар таркибини аниқлайдиган босқич мос келмайди:

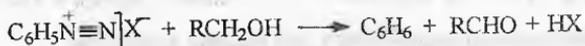


Реакция тезлиги хлор иони концентрациясига боғлиқ эмас. Аммо арилхлориднинг миқдори эритмадаги хлор ион концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Ar⁺ ва HSO₄⁻ ионидан ҳосил бўладиган ArOSO₃H эфир кислотали муҳитда бутунлай гидролизланиб фенолни беради.

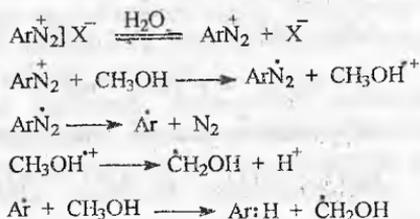
Диазоний тузлари спиртлар билан қиздирилса фенолнинг эфири ва бензол ҳосил бўлади. Фенол эфирининг ҳосил бўлиши S_N1 ва бензолгача қайтариш радикал механизмда боради:



Эфир ҳосил қилиш билан бирга оксидланиш-қайтарилиш реакцияси боради ва диазогурух водородга алмашади:



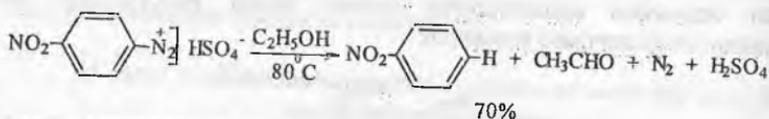
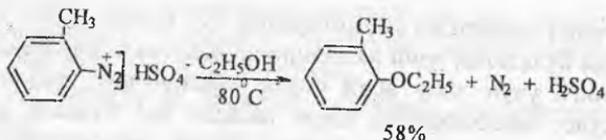
Диазобирикмаларни ароматик углеводородгача қайтариш Г.Грисс томонидан очилган. Реакция радикал механизмда боради:





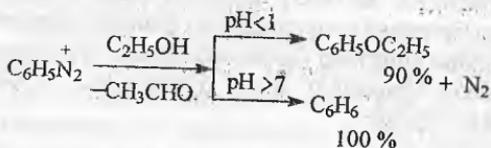
Гомолитик ва гетеролитик реакция маҳсулотларининг нисбати бензол халқасидаги ўринбосарларнинг турига ва муҳитнинг pH га боғлиқ бўлади.

Агар халқа электронодонор гуруҳлар бўлса диазогуруҳ алкокси гуруҳи оson, бордию электронаакцептор гуруҳлар бўлса азогуруҳ водородга алмашинади:

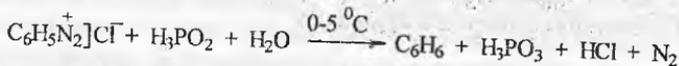


Реакция маҳсулотларининг нисбатини pH ни ўзгартириб тўла ўзгариши мумкин.

Агар фенилдиазоний катион кучли кислотали муҳида этанолда парчаланса фенетол, буфер ацетат эритмасида парчаланса бензол хосий бўлади:



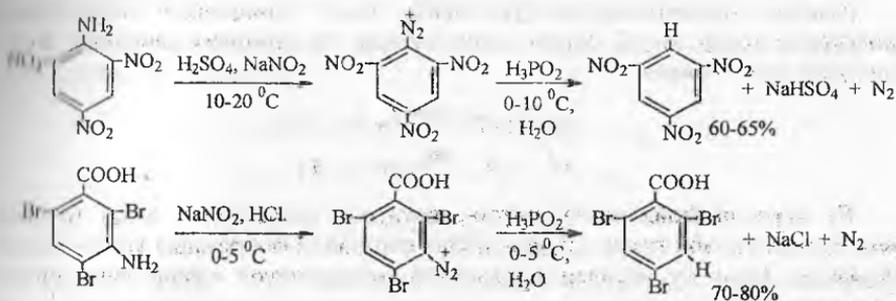
Диазогуруҳни водородга алмаштиришнинг универсал усули диазоний бирикмаларни гипофосфит кислота ёки унинг натрийли тузи билан қайтариш ҳисобланади:



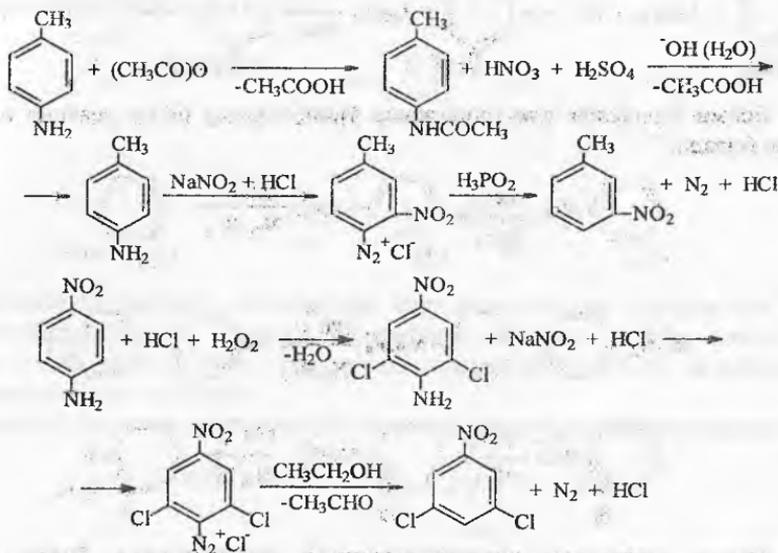
Реакция радикал механизмда боради деб тахмин қилинади:



Бу реакциянинг амалиёт учун аҳамияти катта бўлиб, 1- ва 2- қатор фторбосарлари тугган 1,3-ди ёки 1,2,5-триалмашган бензолнинг ҳосиллари шундай қилинади:



Шу усулдан фойдаланиб, м-нитротолуол ва 1-нитро-3,5-дихлорбензол синтез қилинади:



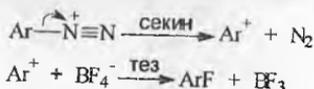
Ароматик бирикмалар таркибига тўғридан тўғри фтор киритиш мумкин эмас, чунки у жуда фаол бўлганлиги сабабли полифторбирикмаларни ҳосил қилади ёки молекулани парчалаб юборади.

Аммо фтор тугган ароматик бирикмалар инсектицидлар, органик моддаларни аниқлашда реактивлар, дорилар сифатида қўлланилади.

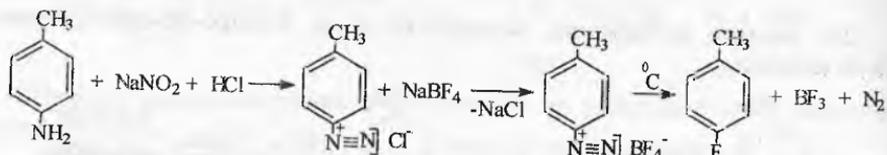
Умуман, фтор тугган бирикмалар амалий жиҳатдан фойдали моддалар ҳисобланади. Шу сабабли молекула таркибида фтор тугган ароматик бирикмалар олишнинг энг қулай усули Г.Шиман (1927) буйича диазогуруҳни фторга алмаштириш ҳисобланади.

Бунинг учун diaзоний тузларининг эритмасига аммоний тетрафторборат қўшилади ва ҳосил бўлган барқарор diaзоний тетрафторборат чўкмага тушади. Туз қуригилса фторарен ҳосил бўлади.

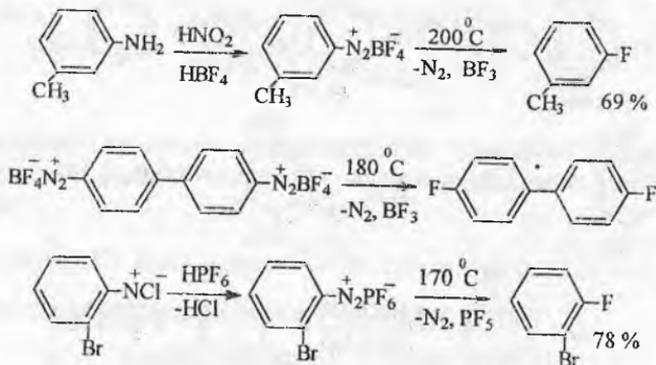
Реакция мономолекуляр нуклеофиль (S_N1) алмашилиш механизмида арилкатион ҳосил қилиб боради. Арилкатион эса комплекс аниондан фтор анионини тортиб олади:



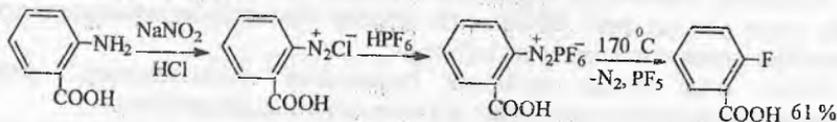
Бу усулдан фойдаланиб, нитро-, динитрофтораренларни олиш мумкин эмас. Бунинг сабаби тузлар қиздирилганда портлайди ёки реакция унуми юқори бўлмайди. Аммо бу усулдан фойдаланиб *p*-фтортолуол юқори унум билан синтез қилинади:



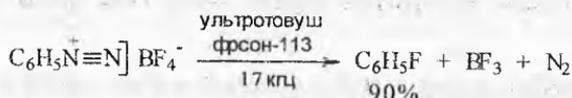
Бензол ҳалқасида электронодонор ўринбосарлар бўлса реакция нисбатан яхши боради:



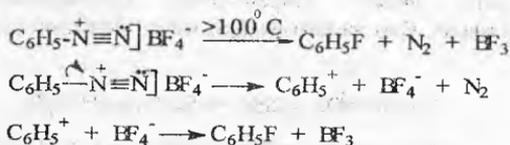
Бензол ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлар бўлса реакция нисбатан ёмонроқ боради:



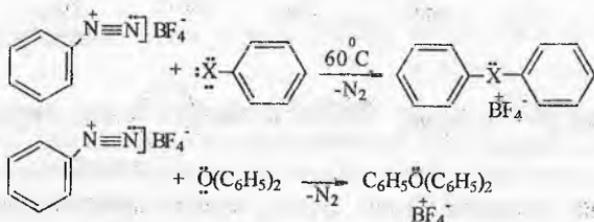
Diazonium тетрафторборатни ультратовуш таъсирида парчалаш билан ҳам фтораренни олиш мумкин. Реакция 40°C да фреон 113-эритмасида триэтил-аминнинг тузи иштирокида олиб борилади:



Реакция фенол-катион ҳосил қилиб боришини А.Н.Несмеянов ва Г.П.Толстая исботлаганлар:

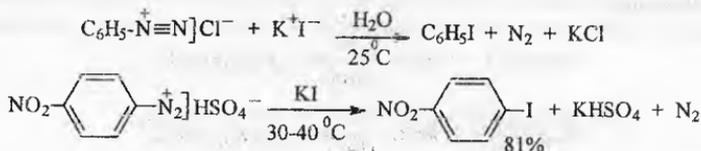


Бунинг учун улар диазоний тузларини, айниқса, фенолдиазоний тетрафторборатни термик парчалашни кучсиз нуклеофиллар-хлор-, бромбензолларда ва дифенил эфирида олиб боришган. Реакция натижасида ҳосил бўлган фенол- катион галогеннинг ёки кислороднинг жуфт электронлари ҳисобида ковалент боғ ҳосил қилади:

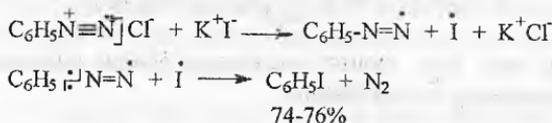


Диазоний тузларининг реакциялари бир валентли мис тузлари ёки мис кукуни иштирокида олиб борилса, углерод-азот ковалент боғнинг гомолитик узилиши содир бўлади. Бунга тузларнинг нуклеофил анионлар ва алкенлар билан реакцияси мисол бўлади.

Диазоний тузларнинг эритмасига KI қўшилса, диазогуруҳ иодга алмашади.



Реакция эркин радикал механизмда боради:

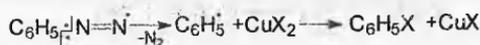
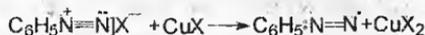


Бром ва хлорнинг тузлари диазоний тузлари билан реакцияга киришмайди, чунки бу ионлар кучсиз электронодонор хусусиятга эга. Реакция фақат бир

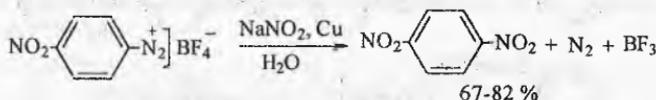
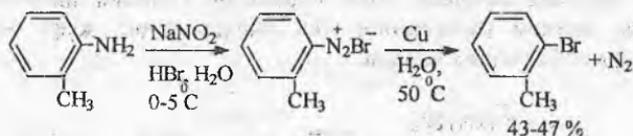
валентли мис тузлари иштирокида боради. Буни 1884 йилда Т Зандмейер аниқлаган;



Шундай усул билан хлораренлар, бромаренлар, цианоаренлар, нитроаренлар олинади. Бир валентли мис иони электрон ташувчи вазифасини бажаради;



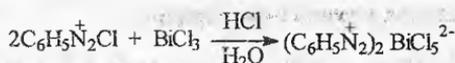
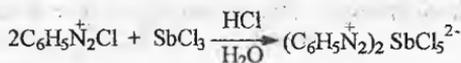
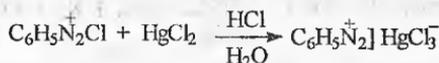
1890 йилда Л.Гаттерман диазогуруҳни галоген ёки циан гуруҳига алмаштиришни мис кукуни билан олиб боришни таклиф этди:



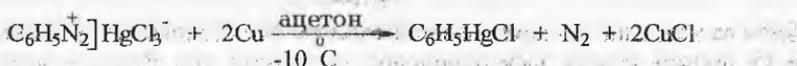
Диазоний тузларини симоб, сурьма, висмут, қалай тузлари билан ҳосил қилган комплексларини парчалаб, металлорганик бирикмалар олинади. Бу усулни академик А. Н. Несмеяновнинг диазоусули деб аталади ва 1929 йилда очилган:

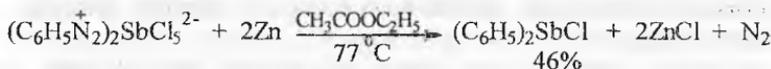


Агар шу туз мис кукуни иштирокида қиздирилса, аралаш симоб органик бирикма олинади:

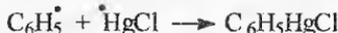


Агар тузлар мис, рух, висмут металлари билан қайтарилса ароматик металлорганик бирикмалар ҳосил бўлади:

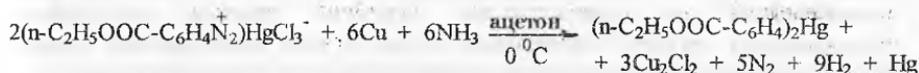
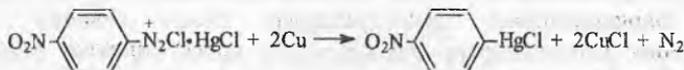




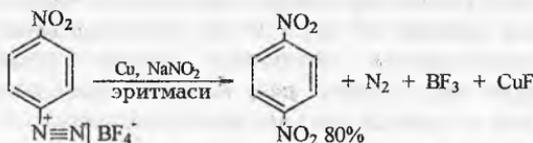
Реакция қуйдаги механизмда боради деб тахмин қилинади:



Несмеянов реакциясининг Гриньяр реакциясидан афзаллиги шуки, бу усулда ҳатто молекуласида электроноакцептор гуруҳ (NO_2 , SO_3H , $COOC_2H_5$) туган металлоганик бирикмаларни ҳам олиш мумкин:

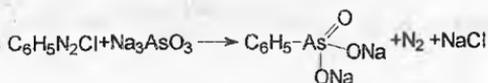


Агар diazonий тетрафторборатни натрий нитрит тўйинган эритмасида молекуляр мис иштирокида қиздириш билан парчаланса диазогуруҳни нитрогуруҳга алмаштириш мумкин. Бу усул билан тўғридан тўғри олиш мумкин бўлмаган нитробирикмалар олинади:

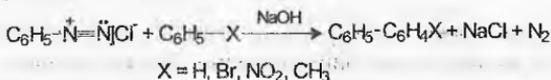


Реакция сирка этил эфирида ёки ацетонда олиб борилади.

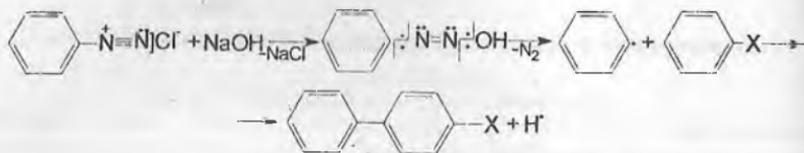
Диазоний тузларини Na_3AsO_3 ёрдамида парчаланши Барт реакцияси деб аталади:



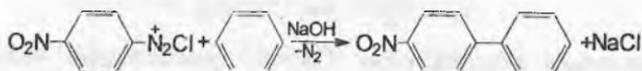
Бифенилнинг носимметрик хосилаларини олиш учун Гамберг-Бахман реакциясидан фойдаланиди. Бунинг учун диазоний тузларининг ортикча микдордаги ароматик бирикма билан аралашмасига кучли аралаштириб туриб, ишқорнинг сувли эритмаси қўшилади:



Реакция натижасида бифенилнинг янги ҳосилалари олинади. Реакция куйидагича боради:



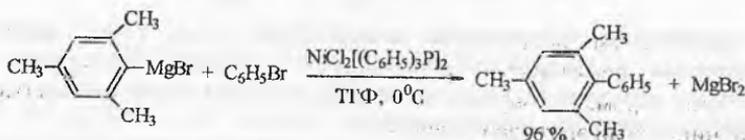
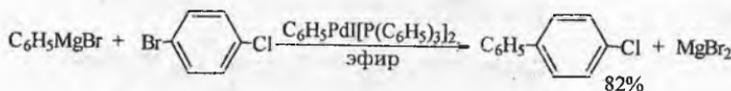
Агар diaзоний тузида ўринбосар нитрогурух бўлса ҳам п-изомери беради:



Ҳозир Гамберг-Бахман реакциясининг аҳамияти кескин пасайиб кетди, чунки турли ўринбосарлар тутган носимметрик биариллар Li, Mg, Sn, Hg органик бирикмаларнинг галогенаренлар билан гомоген комплекс металлорганик катализаторлар иштирокидаги кросс-бирикиш реакциясидан олинади. Бу янги углерод-углерод боғи ҳосил қилишнинг универсал региоселектив ва стереоселектив усулнинг асосида металлорганик бирикмаларни органик галогенидлар билан оғалиқ металлларнинг комплекс катализаторлари таъсирида борадиган кросс-бирикиш реакцияси ётади.

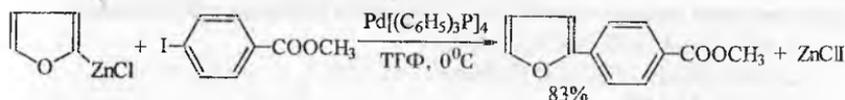
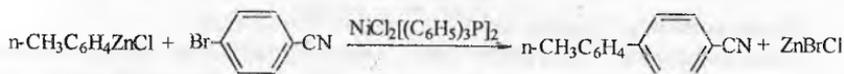
Кросс-бирикиш реакцияси деб электрофиль (RX) ва нуклеофиль ($R'-M$) орасида бориб $R-R'$ ҳосил қиладиган реакцияга айтилади. "Кросс" сўзи радикаллар R ва R' турли хил эканлигини билдиради. R ва R' ҳар хил радикаллар бўлиши мумкин, аммо асосан тўйинмаган арил, винил, ацетиленил, аллил, бензил каби радикаллар кўпроқ ишлатилади. $R-X$ эса ҳар қандай галоген бирикма бўлиши мумкин. $X = \text{Br}, \text{I}$ $R'-M$ -металлорганик бирикмалар, аммо ҳарқандай металлорганик бирикмани қўллаб бўлмайди. Каталитик кросс-бирикишда бор, қалай, рух, магний, кремнийнинг бирикмалари қўлланилади. Мис эса камдан кам ҳолларда ишлатилади.

Арилмагний- ва магнийорганик бирикмаларни бром- ёки иод-аренлар билан Pd(II) , Pd(0) ва Ni(II) ларининг комплекслари катализаторлигидаги реакциясидан биариллар юкори унум билан олинади:

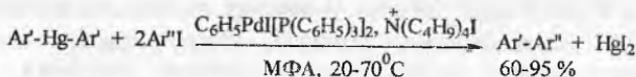
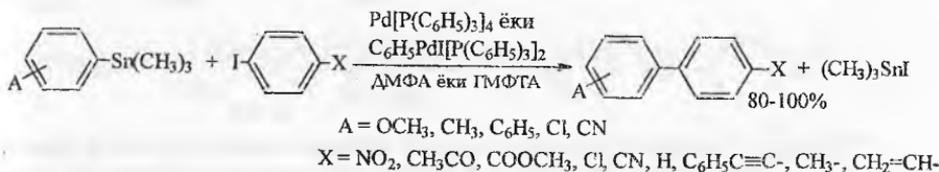


Агар ҳар иккала молекуланинг таркибида функциональ гуруҳлар бўлса магний- ва литийорганик бирикмаларни қўллаш мумкин эмас. Бунинг сабаби магний- ва литийорганик бирикмалар таркибида CHO , COR , COOR , NO_2 , OH ,

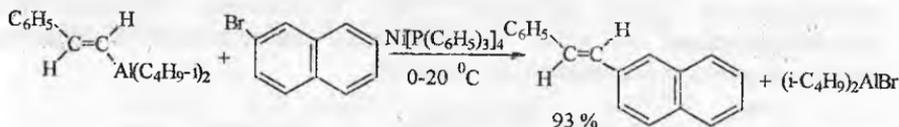
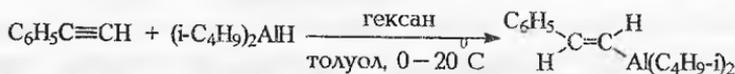
CN гурухлар тутган галогенаренлар билан кросс-бирикиш реакциясига киришмайди. Аммо галогенаренларнинг кросс-бирикиш реакцияси учун рух, калай, симборганик бирикмалар олинса ва палладий, никелнинг фосфин комплекслари қўлланилса бундай камчиликларни бартараф этиши мумкин:



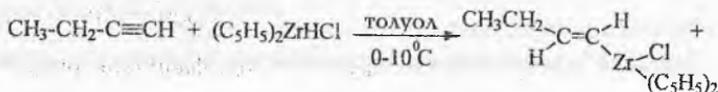
Айниқса, асосий функциональ гурухларга таъсир қилмайдиган, намлик ва кислород таъсирига чидамли калай ва симборганик бирикмаларни кросс-бирикиш реакцияларига қўллаш яхши натижа беради:

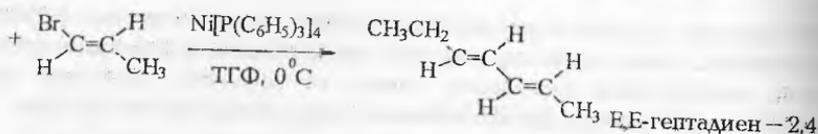


Кросс-бирикиш реакцияларидан фойдаланиб терминаль алкинлардан Е-алкенлар олинади. Дастлаб терминаль алкинлардан (i-C₄H₉)₂AlH таъсирида син-гидроалюминийлаш олиб борилади. Сунгра бу бирикма бром(иод)арен билан Pd(0) ёки Ni(0) нинг комплекс катализаторлари иштирокида кросс-бирикиш реакциясига киритилади:



Кросс-бирикиш реакцияси учун алкенилбромид (иодид)ларни қўллаш мумкин. Бунда терминаль алкинлардан Е-алкенилметаллорганик бирикмалар олиш учун дициклопентадиенилцирконийгидрохлоридни қўллаш лозим:

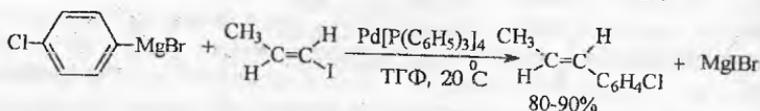
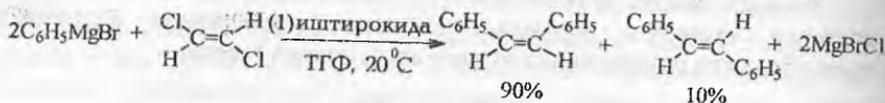




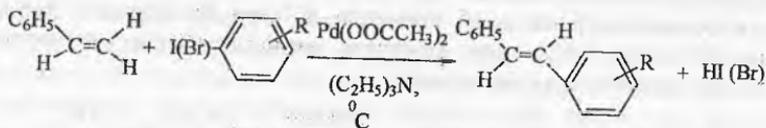
Бу реакциянинг стереокимёвий тозалиги 99% га тенг.

Алкениларенлар синтезини ҳам Mg, Al, Zn, Sn, Sr, В ва бошқа металорганик бирикмалар билан никель (II) ва палладий(0)нинг фосфин комплекслари иштирокидаги кросс-бирикиш реакциясидан олинади:

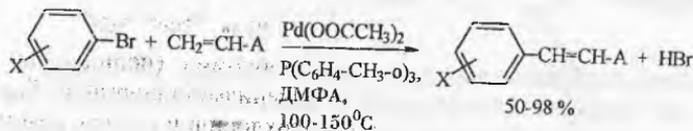
1. $\text{NiCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
2. $\text{NiCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
3. $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$



Органик синтезда кросс-бирикишдан ташқари машҳур бўлган реакцияга Хек реакцияси дейлади. Бу реакция Соногасири реакциясига ўхшаш бўлса ҳам механизми бўйича фарк қилади. Алкенлар галогенаренлар ёки трифлатлар (ROSO_2CF_3) билан учамчи аминлар, нагрий ацетат, калий карбонат иштирокида палладий ацетат катализаторлигида реакцияга киришади ва транс-изомерларни беради. Реакция учун стирол ва акрилкислотанинг ҳосилалари қўлланилади, масалан:



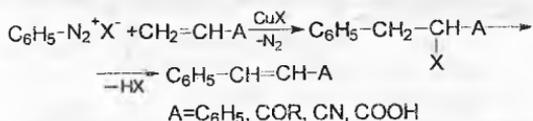
Ҳозир Хек реакциясининг ўзгартирилган туридан фойдаланиб алкениларенлар синтез қилинади. Турли функциональ гуруҳлар тутган галогенаренлардан ва алкен ҳосилаларидан палладийнинг комплекслари катализаторлигида алкениларенлар олинади:



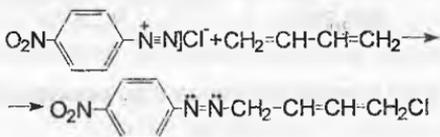
X = COOCH_3 , CN, CHO, Cl, F, CH_3
 A = COOCH_3 , CN, H, CH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, Ar

Диазоний тузлари ёрдамида молекуласида фаол қўш боғ тутган бирикма-

дар тиркибига фенил радикал киритиш мумкин. Бу реакцияни X. Меервейн-Вендт очишган:

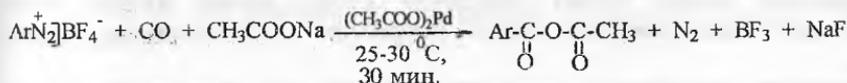


Диазоний тузлари бутadiен-1,3 билан реакцияга киришади:



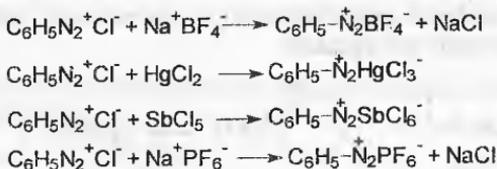
Реакция радикал механизмда боради.

Аридиазоний тузлари углерод (II) оксиди ва натрий ацетат билан (CH₃COO)₂Pd иштирокида оддий шароитда карбоксиллаш реакциясига киришади:



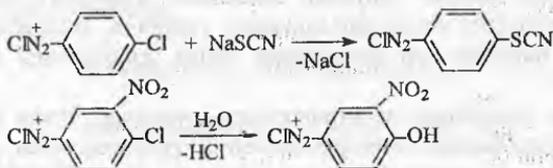
Ҳосил бўлган аралаш ангидрид 100–120⁰С да киздирилса 80–90% унум билан сирка ангидриди ва ароматик кислота ангидридига парчаланаяди.

Фенилдиазоний хлорид тузини комплекс тузлар ҳолида чуқртириш мумкин:

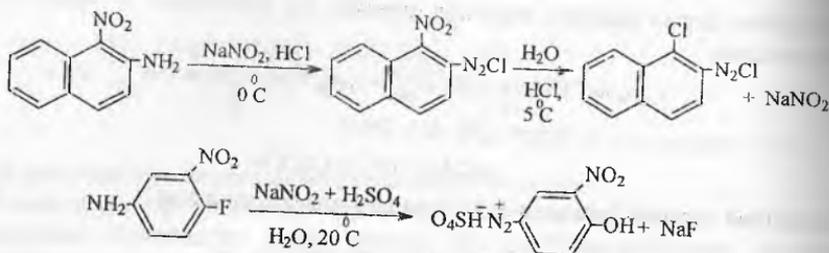


Фенилдиазонийтетрафторборат тузи жуда барқарор бўлиб, уни узок вақт сақлаш мумкин.

Диазогуруҳ кучли акцептор бўлганлиги сабабли ҳалқадаги галоген ёки нитрогуруҳнинг нуклеофиль алмашиниши фаоллаштиради. Реакцияда диазогуруҳ сакланиб қолади, n-Хлорфенилдиазоний хлорид NaSCN билан реакцияга киришиб n-роданид фенилдиазоний хлоридни беради:



Айрим ҳолларда нуклеофиль алмашиниши аминларни диазотирлаш вақтиди содир бўлади:

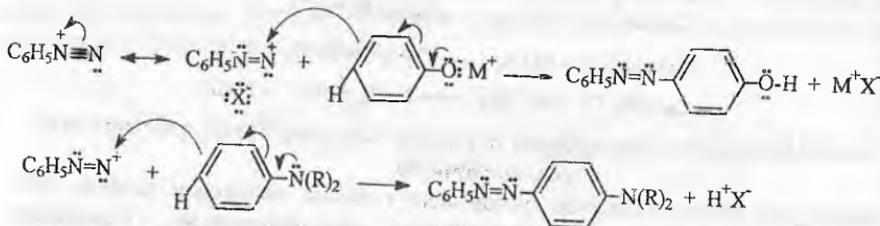


§2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар

Диазоний тузлари электрофил реагентлар ҳисобланиб, ароматик аминлар, феноллар, малон, ва ацетосирка кислота эфирлари, алифатик нитробиркикмаларнинг анионлари ҳамда 1,3-бутадиең, изобутилен, винилэфирлари билан реакцияга киришади.

Диазоний катион кучсиз электрофил бўлиб, ундаги мусбат заряд кийматининг тақсимланишига бензол ҳалқасининг π -электронлари таъсир этади.

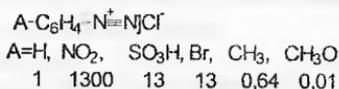
Диазоний тузларининг ароматик аминлар ва фенолятлар билан реакциясида азобиркикмалар ҳосил бўлади, реакция электрофил алмашиниш механизм бўйича боради. Бу турдаги реакциялар олиғида кенг қўлланилади. Азобиркиқиш реакциясига киришаётган диазобиркикма диазокомпонент деб, ароматик амин ёки фенол азокомпонент деб аталади:



Азобиркиқиш реакцияси қўйидаги ҳолларда осон боради: диазокомпонент таркибида битта ёки бир нечта электроноакцептор ўринбосарлар ҳалқанин о-ва п-ҳолатларида бўлса, бундай гуруҳлар диазоний катиондаги мусбат заряд киймати ва электрофиллик хоссасини оширади. Аксинча, диазокомпонентнинг бензол ҳалқасида биринчи тур ўринбосари бўлса, азобиркиқиш реакциясини секинлаштиради.

Азокомпонент таркибида электронодонор гуруҳлар тутса реакциянинг тезлиги ошади ва осон боради. Электроноакцептор гуруҳлар тутса, реакциянинг бориши кийинлашади ва ҳатто бормади. Масалан, нитробензол азобиркиқиш реакциясига киришмайди.

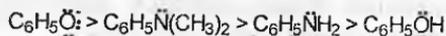
Турли хил ўринбосарлар diaзоний тузларининг п-хोलатида жойлашган бўлса, азобириқиш реакциясининг нисбий тезлиги куйидагича ўзгаради:



Diazonий тузларининг электрофил реакцияга киришиш қобилияти куйидаги қатор бўйича ортади:

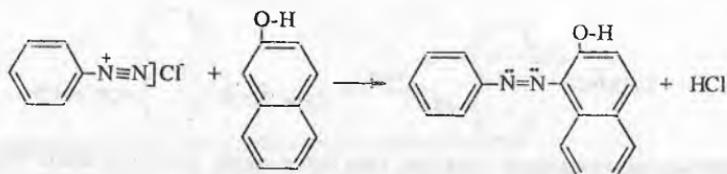


Азокомпонентларнинг реакцияга киришиш қобилияти эса куйидаги қатор бўйича камаяди:

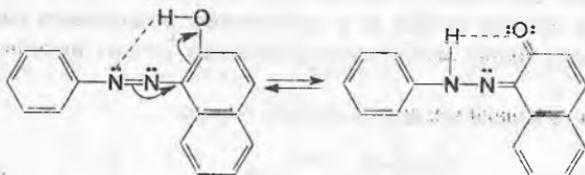


Феноллар азобириқиш реакциясига кучсиз ишқорий муҳитда киришади. Агар кучли ишқорий муҳит бўлса, diaзоний тузи анти-diazотатга айланиб қолади ва реакция бормайди. Анти-diazотат кучсиз электрофил заррача бўлганлиги учун азобириқиш реакциясига киришмайди.

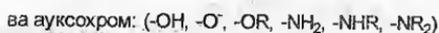
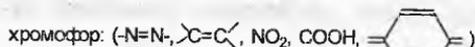
β-Нафтол эса азобириқиш реакциясига α-хोलатдаги водород ҳисобига киришади:



Бу бирикма азотнинг электронлари ҳисобига водород боғи ҳосил қилади ва ҳатто ишқорда эримайди:

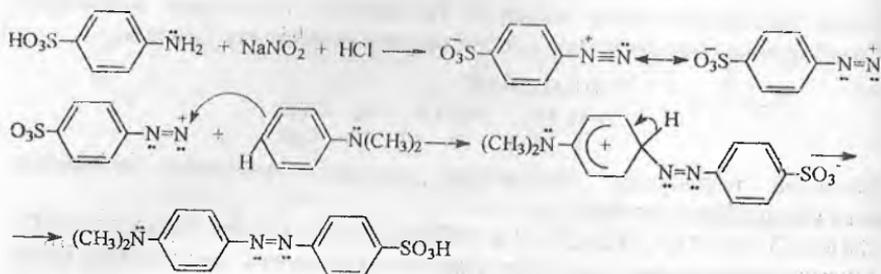


Азобирикмалар бўёқ олиш учун diaзогуруҳдан (-N=N-) ташқари уларнинг таркибида гидроксил ёки аминугуруҳ бўлиши керак. Умуман, моддалар бўёқ бўлишлари учун таркибида

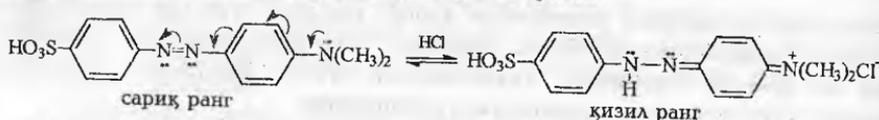


гуруҳлар бўлиши лозим.

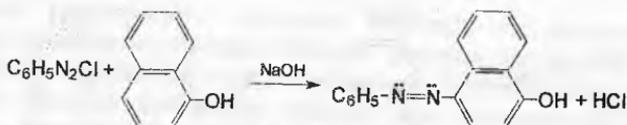
Метилоранж (гелиантин) бўёғи қандай олинишини кўрайлик: дастлаб сульфонил кислота diaзотирланади, сўнгра у диметиланилин билан азобириқиш реакцияга киритилади:



Метилоранж индикатор бўлиб, ишкорий шароитда сарик, кислотали мухитда хиноид тузилишига ўтиб, қизил ранг беради:

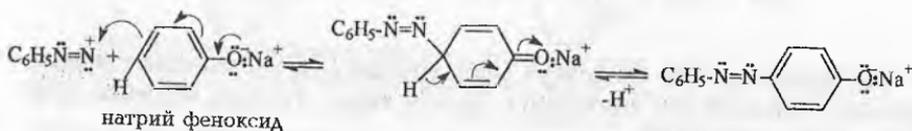


α -Нафтолда азобириқиш реакцияси 4-холатдаги водород атоми ҳисобига боради:

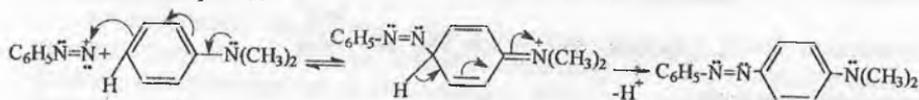


Азобириқиш реакцияси маълум бир кислотали мухитда олиб борилади. Кўпинча рН 3.5-9 орасида олиб борилади. рН нинг оптимал қиймати диазокомпонентнинг хоссасига боғлиқ бўлади. Феноллар билан азобириқиш рН 7-9 оралиғида олиб борилади. Агар рН нинг қиймати 9 дан ошса диазоний катион диазотатга айланиб кетади ва у азобириқиш реакциясига киришмайди. Фенол ва нафтоллар билан азобириқиш реакцияси кучсиз ишкорий мухитда ўтказилади.

Азобириқиш қуйидаги механизм бўйича боради:



Ароматик аминлар билан азобириқиш реакцияси кучсиз кислотали мухитда олиб борилади.



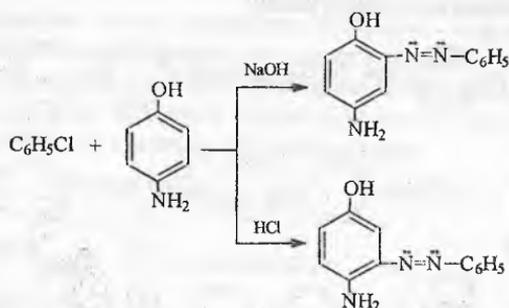
Бунда рН нинг оптимал қиймати 5-9 оралиғида бўлиши керак. Агар рН < 5 бўлса аминлар туз ҳосил қилади ва азобириқиш реакциясига киришмайди,

чунки хосил бўлган аммоний катион- NH_3^+ электронодонорлик хоссасини йўқотиб, электрофил заррача вазифасини ўтайди.

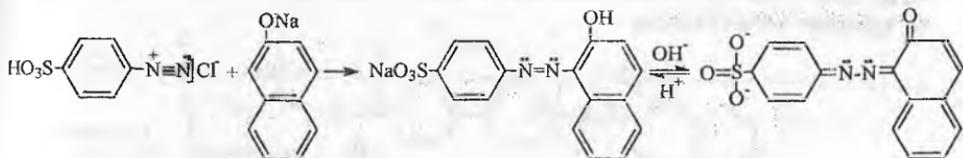
Ароматик аминлар сувда ёмон эрийди, агар унга кислота қўшилса, ушунинг эрувчанлиги ортади. Куйидаги мисолда шароитга қараб, *p*-аминофенолни икки хил диазотирлашга киритиш мумкинлиги кўрсатилган.

p-Аминофенолда ўринбосарлар $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ келишмаган ҳолатда жойлашган бўлса ҳам реакция *pH* муҳитини ўзгартириб азобирикишни региоселектив олиб бориш мумкин.

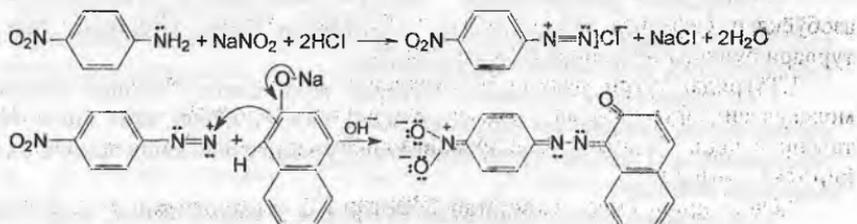
Кучсиз ишқорий муҳитда гидроксил гуруҳ, кучсиз кислотали муҳитда аминогуруҳ диазогуруҳни *o*-ҳолатига йўналтиради:



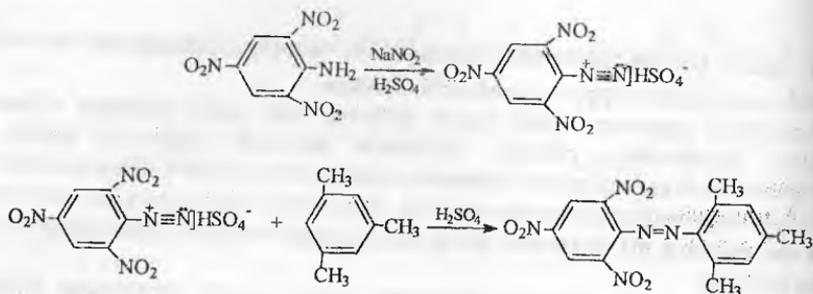
Азобирикмалар буюк бўла олиши учун диазогуруҳдан ($-\text{N}=\text{N}-$) ташқари уларнинг таркибидаги гидроксил ёки амино-гуруҳлар бўлиши керак. β -Нафтолоранж буюғини синтез қилиш учун диазотирланган сульфонил кислота β -нафтол билан реакцияга киритилади:



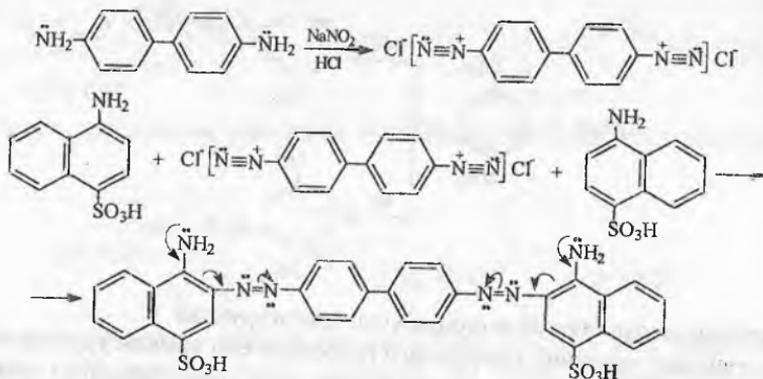
p-Нитроанилин диазотирлаб, β -нафтол билан реакцияга киритилса, *p*-нитроанилин қизили хосил бўлади:



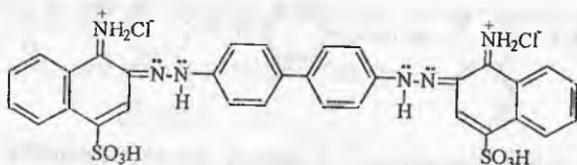
Агар диазоний тузи бир нечта нитрогуруҳ гутса, жуда фаол бўлади ва ҳаттоки углеводородлар билан ҳам реакцияга киришади.



Бис-бўёқларни синтез қилиш учун бензидин диазотирланади ва нафтион кислота билан азобириқишга киритилади:



Агар қизил конгога минерал кислота таъсир қилинса, у хиноид тузилишга ўтади ва хаворанг ҳосил бўлади:



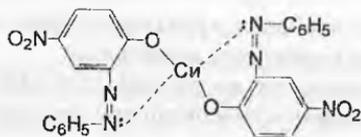
Азобириқиш реакциясининг маҳсулотлари рангли бўлганлиги сабабли азобўёқлар сифатида ишлатилади. Азобўёқлар билан бўяшнинг бир нечта турлари бўлиб, улар саноатда қўлланилади:

1. Тўғридан-тўғри бўяйдиган бўёқлар (субстантив). Бундай бўёқларнинг молекуласида функционал гуруҳлар (SO_3H , COOH) бўлиб, мато билан кимёвий таъсирлашади. Тўғридан-тўғри бўяйдиган бўёқлар сувда яхши эриydi ва матога бир текис ютилади.

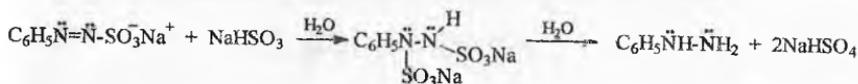
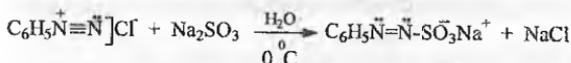
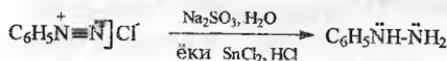
2. Очилтириш билан бўяйдиган бўёқларга β -нафтолоранж, п-нитроанилин қизили қиради. Бу бўёқлар сувда эрмайди, шунинг учун уларни матонинг юзида синтез қилинади. β -Нафтолоранжни олиш учун мато β -нафтолнинг

шикорий эритмаси билан хўлланади ва 0-5° С даги п-нитробензолдиазоний хлориднинг эритмасига туширилса, азобириқиш реакцияси кетади ва ранг пайдо бўлади.

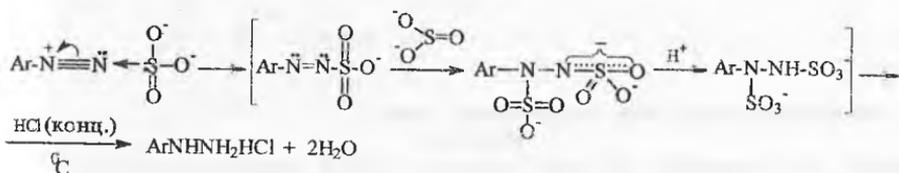
3.Комплекс ҳосил қиладиган бўёқлар (протрав). Дастлаб мато хром ёки мис тузларининг эритмасига туширилади. Туз матонинг юзига бир текис ёнишади. Сўнгра мато бўёқ эритмасига туширилса, метал ионлари билан қийин эрийдиган комплекс ҳосил қилади:



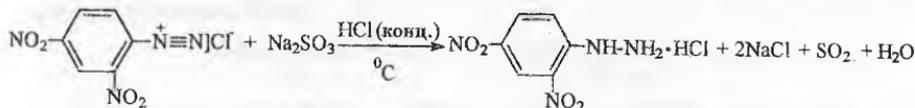
Бундай комплекс ҳосил қиладиган бўёқларга гидроксibenзой кислота-ларнинг ва 8- гидроксихинолининг ҳосилалари киради. Азот чикмасдан борадиган реакцияларга diaзоний тузларини арилгидразинларгача қайтариш мисол бўлади. Diazоний тузларига натрий сульфит ва натрий гидросульфит ёки қалай (II)-хлорид таъсир қилинса, қайтариш кетади:



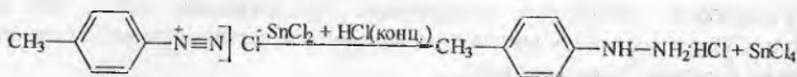
Арилдиазоний тузи катионини сульфит аниони билан қайтариш қуйидагича боради ва арилгидразин ҳосил бўлади:



1 моль diaзоний хлорид тузига 2 моль атрофида натрий сульфит олинади. Шу усулдан фойдаланиб ароматик ҳалқада ҳар хил гуруҳ тутган арилгидразинлар олинади. Альдегид ва кетонларни аниқлашда қўлланиладиган 2,4-динитрофенилгидразин шу усулда олинади:

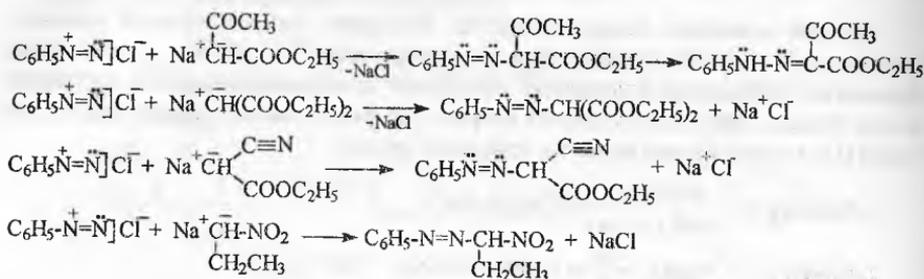


Агар арилдиазоний хлорид молекуласида диазогурухдан бошқа қайтариладиган гуруҳ бўлмаса қайтариш $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ (конц.) ёрдамида олиб борилади:



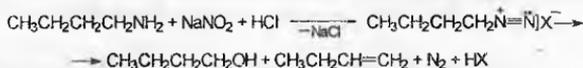
Фенилгидразин ҳам карбонил гуруҳлар тутган органик бирикмаларни сифат ва миқдорий анализ қилиш учун ишлатилади.

Диазоний тузлари малон ва ацетосирка эфирлари, цианосирка кислота эфири ва нитроалканларни анионлари билан ҳам реакцияга киришади:



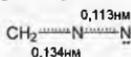
IV БОБ. АЛИФАТИК ҚАТОР ДИАЗОБИРИКМАЛАРИ

Қўлланманинг биринчи қисмида, биз алифатик қатор аминлари диазотирланса, диазобирикма тузлари ҳосил бўлмасдан спиртларга ва алкенларга ўтиши ҳақида фикр юритган эдик. Масалан,

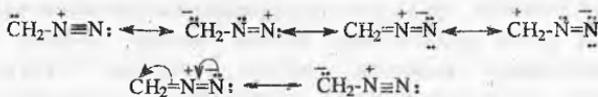


Аммо шунга қарамадан айрим алифатик қатор диазобирикмаларни олиш ва турли органик моддаларни синтез қилишда қўллаш мумкин.

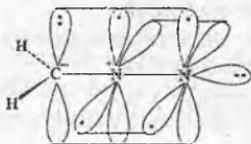
Алифатик диазобирикмаларнинг энг оддийси diazometan бўлиб, у куйидаги эмпирик формулага эга: CH_2N_2 . Diazometанда C-N боғнинг узунлиги 0.134 нм ва N-N боғиники эса 0.113 нм га тенг. Шунинг учун diazometan формуласини куйидагича ёзиш тўғрироқ бўлади:



Diazometan дипол моментга (1.4 μD) эга бўлганлиги сабабли кутбланган молекула. Унда мусбат заряд марказий азот атомида, ортиқча электрон зичлиги эса четки азот атомида мужасамланган:



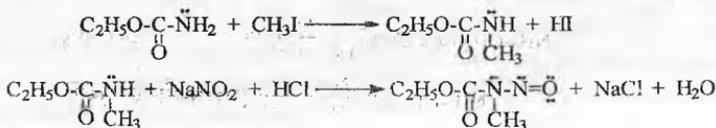
Куйидаги расмда diazometan π -орбиталларининг қопланишининг кўриниши тасвирланган:



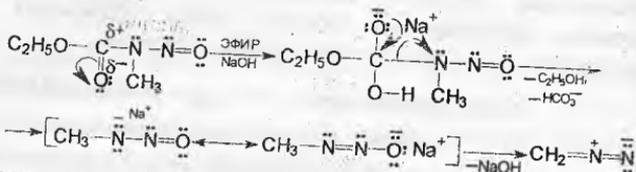
Расм 8. Diazometan π -орбиталлари қопланишининг кўриниши

Diazooalkanларнинг C-N-N боғлари чизикли тузилишга эга. Бунинг натижасида ўзига хос конъюгирланган қўш боғли система ҳосил бўлади ва уни юқоридаги бир неча мезомер тузилиш формулалар ёки боғлари текис тақсимланган битта тузилиш формула орқали тасвирлаш мумкин.

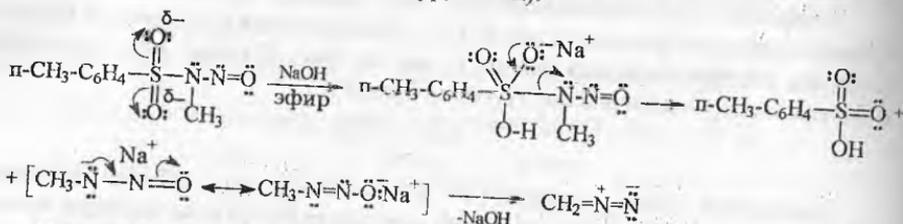
Diazometan мочевинадан, метиламиндан, гуанидин ва этилкарбаматдан олинади. Бунинг учун бу моддалар метилиодид билан алкилланади. Сўнгра бу бирикмаларга кислотали муҳитда натрий нитрит қўшиб, нитрозирлаш олиб борилади (Пехман, 1884й):



Нитрозирилланган бирикманинг эфиридаги эритмасига ишкор таъсир қилинса, diazometan ажралиб чиқади. Реакция тенгламасини куйидагича ёзиш мумкин:



Айниқса, *p*-толуолсульфокислотанинг *N*-метил-*N*-нитрозиламиди diazometan олиш учун кўп ишлатилади (Де Бур, 1951й):

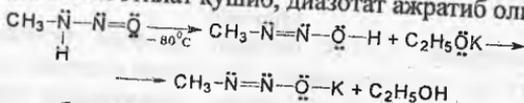


N-метил-*N*-нитрозо-*p*-толуолсульфонатга ишкор қўшилса, олтингугурт-азот боғи осон узилади, чунки *p*-толуолсульфокислота яхши чиқиб кетадиган нуклеофилнинг асоси ҳисобланади. Бундан ташқари тузнинг аниони ҳосил бўлганда энергиядан ютилади, сабаби электрон булути зичлигини тақсимланишида электроноакцептор нитрозогурух катнашади ва натижада натрий diazotatга айланади. sp^2 -Гибридланиш ҳолатида бўлган электроноакцептор гуруҳ таъсирида метилнинг водородлари нисбатан ҳаракатчан бўлиб қолади. Ишкор эса бу протонлардан бирини тортиб олади.

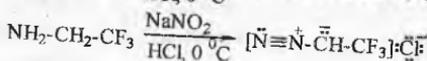
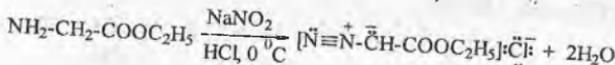
1963 йилда Мюллер -80°C да метиламининг diazotatини олишга муваффақ бўлди. Бунинг учун у метиламинга нитрозилхлорид қўшди:

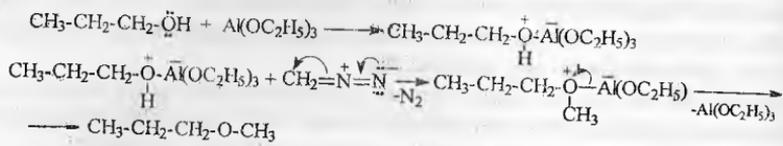


Нитрозоаминга калий этилат қўшиб, diazotat ажратиб олинади:

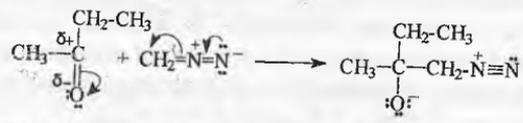


Алифатик diazobirikmalar ҳам ароматик diazobirikmalarга ўхшаш бўлиб, молекуласига электроноакцептор-мураккаб эфир, трифторметил, трихлорметил, ацил гуруҳлар киритилса, уларнинг барқарорлиги ортади. Шунинг учун diazonий тузларини олишда ўзида фақат электроноакцептор ўринбосар тутган бирикмалар қўлланилади. Масалан,

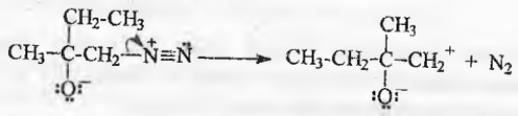




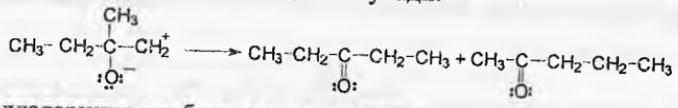
Диазометан С-нуклеофил сифатида альдегид ва кетонларнинг карбонил гуруҳига бирикади. Дастлаб, бирикиш натижасида бикутбланган ион ҳосил бўлади:



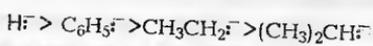
Бу кутбланган иондан азот молекуласи чиқиб кетади ва куйидаги ион ҳосил бўлади:



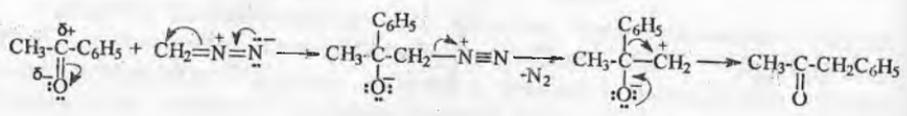
Сўнгра реакция шароитига ва карбонил катионнинг тузилишига қараб, эпоксид ёки радикалнинг ўтиши ҳисобига янги кетон ҳосил бўлади. Юқоридаги кутбланган иондан икки хил кетон ҳосил бўлади:



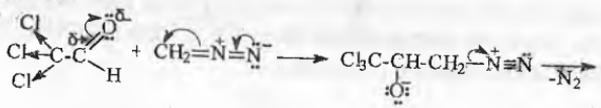
Бу моддаларнинг нисбати радикалларнинг анион ҳолда кўчишига боғлиқ. Умуман, айрим анионларнинг кўчиш қобилиятини куйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:

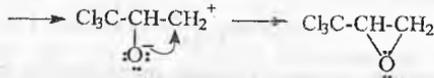


Агар ацетофенон диазометан билан реакцияга киритилса, асосан бензилметилкетонга айланади:



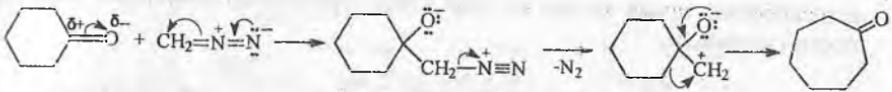
Демак, реакциянинг йўналишига карбонил гуруҳ билан боғланган радикалнинг тузилиши катта таъсир қилади. Радикал электроноакцептор ўринбосар тутган бўлса фақат эпоксид ҳосил бўлади:



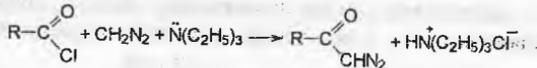


Диазометанинг халқа тутган кетонлар билан реакциясида асосан халқанинг кенгайиши содир бўлади.

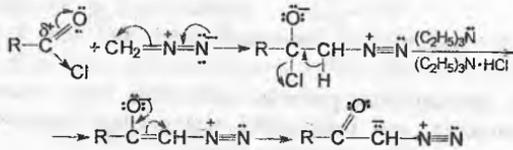
Циклогексанон диазометан билан реакцияга кириштириб, юкори унум билан циклогептанонни хосил қилади:



Диазометан ёки диазоалканларни кислота ангидридлари билан кучли органик асослар иштирокида ациллаш мумкин:

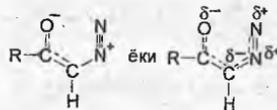


Ациллаш реакциясини 1935 йилда Ф. Арндт ва Б.Эйстерт ўрганишган. Ациллаш бикутбланган ион хосил қилиш орқали боради:

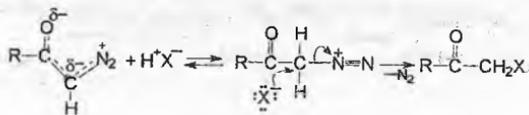


α -Диазокетонлар диазоалканларга нисбатан барқарор бўлади. Аммо уларни узоқ сақлаб бўлмайди, чунки вақт ўтиши билан портлаши мумкин.

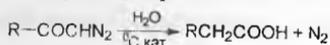
α -Диазокетонлар ички туз хосил қила оладилар, сабаби молекула diazonий катион ва енолят иондан иборат. Натижада молекула иккала қисмининг π -электронлари орасида ўзаро таъсирлашиш рўй беради ва умумий π -электронларнинг қуйидагича тақсимланиши содир бўлади:



α -Диазокетонлар учун электрофил реагентлар билан борадиган реакциялар, термик, каталитик ва фотохимёвий парчаланиш реакциялари характерлидир. Кучли кислоталар таъсирида протонланиш ва азотнинг ажралиб чиқиши билан гидроксикарбонил бирикмалар ва галоген карбонил бирикмалар хосил бўлади:



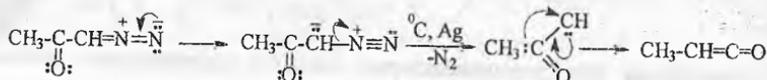
Уларнинг каталитик ва фото-кимёвий парчаланиши натижасида азот ажралади ва карбон кислоталар ёки уларнинг ҳосиласи чиқади:



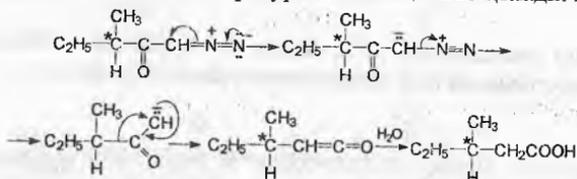
α -Диазокетонлар кумуш тузлари иштирокида қиздирилса, Вольф (1912 йил) қайта гурухланишга учрайди ва дастлаб кетен чиқади:



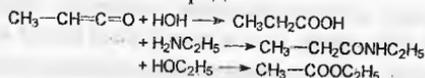
α -Диазокетонларни каталитик ёки фотокимёвий парчалаганда кетокарбонлар ҳосил қилади ва улар қайта гурухланиб, кетенларга ўтади деб тахмин қилинади:



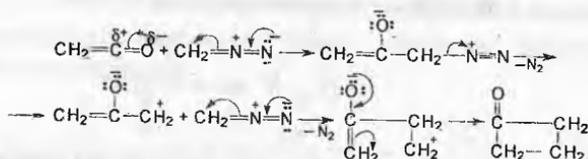
Агар диазокетон оптик жиҳатдан фаол молекула бўлса, қайта гурухланишидан кейин, унинг конфигурацияси сақланиб қолади. Масалан,



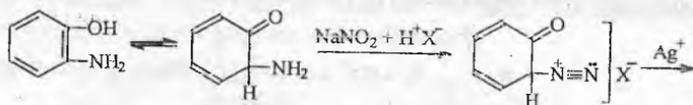
Демак, кетокарбонда радикал-анионнинг ички молекуляр ўтиши содир бўлади. Кетенлар эса нуклеофил реагентлар билан реакцияга киришиб, кислоталар ва уларнинг ҳосиласини беради:



Диазометан ва кетеннинг ўзаро реакцияси натижасида циклобутанон ҳосил бўлади. Реакция қуйидагича боради:

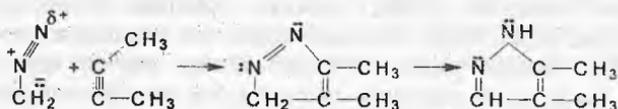
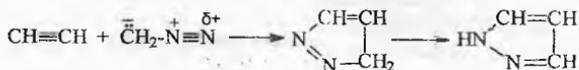


o -Аминофенолдан диазокетон синтез қилиш мумкин. Бунинг учун аминофенол диазотирланади ва ҳосил бўлган диазобиркма кумуш тузи иштирокида қиздирилади.

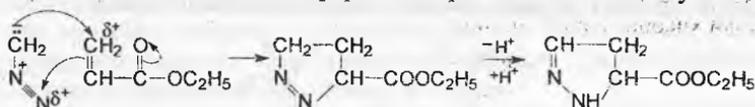




Диазоалканлар қўш ва уч боғ тутган бирикмалар билан реакцияга киришиб, гетрохалкали бирикмаларни-пиразол ҳосилаларини беради:

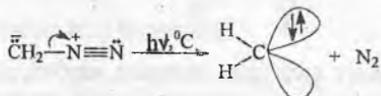


Агар этилен боғи электроноакцептор гуруҳлар таъсирида бўлса, фаол бўлади ва диазометаннинг нуклеofil бириқиши осон кетади. Мисол тарикасида унинг акрил кислотасининг этил эфири билан реакциясини ёзиш мумкин:



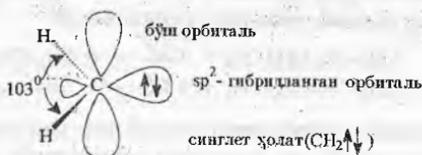
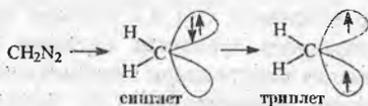
Бу реакция 1,3-дикутбли бириқишдир.

Диазометан нур ёки ҳарорат таъсирида парчаланadi ва N_2 ажралиб, реакция қобилияти жуда фаол бўлган заррача-карбен ҳосил бўлади:

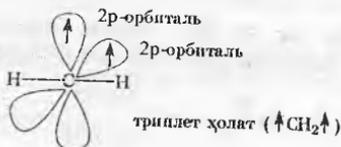


Дастлаб карбен кўзгалган синглет ҳолатда бўлади ва иккала валент электронлар антипараллел спинларга эга бўлиб, жуфтлашгандир.

Электронлар S -характерга эга бўлган орбиталга жойлашган бўлиб, карбен углеродводород боғлари орасидаги бурчак 103° га тенг ва битта p -орбитали бўш. Карбен бошқа молекула билан тўқнашса, триплет ҳолатига ўтади, бунда унинг энергияси камаяди. Карбен триплет ҳолатида бўлганда ҳар бир жуфтлашмаган электрони биттадан p -орбиталда жойлашган бўлади:

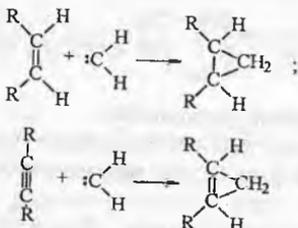


Триплет ҳолатдаги метиленда углерод атоми sp-гибридланиш ҳолатида бўлиб, Н-С-Н боғлар орасидаги бурчак $\sim 180^\circ$ га тенг:

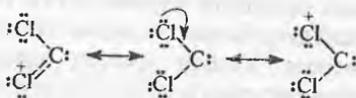


Триплет ҳолатда ($\uparrow\text{CH}_2\uparrow$) иккита орбиталь ўзаро перпендикуляр текисликларда ётган бўлиб, биттадан параллель спинларга эга электронлари бор. Триплет метилен радикалга ўхшаб кетади, синглет ҳолатдаги метилен триплетга нисбатан 10 ккал/моль энергияга бой ва кўзгалган ҳолатда бўлади. Синглет метилен тузилиши бўйича карбокатионни эслатади ва электрофил хоссани намойиш этади.

Карбен синглет ҳолатида бўлганда эса алкенлар ва алкинлар билан бўш p-орбитали ҳисобига бирикиб, циклопропан ҳосилаларини беради:

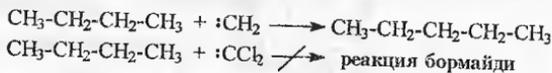


Синглет ва триплет ҳолатдаги метилен карбен, дихлоркарбеннинг ($:\text{CCl}_2$) шундай шакллариغا караганда реакцияга яхши киришади. Дихлоркарбеннинг бундай барқарорлигининг сабаби хлор атомларининг борлиги билан боғлиқ. Хлор атомларининг жуфт электронларини углероднинг бўш орбиталига кўчиши карбеннинг барқарорлигини оширади:



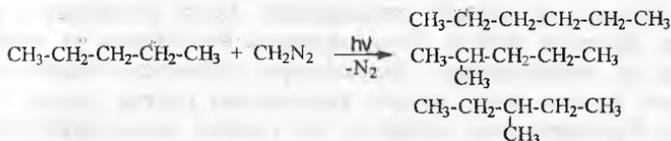
Синглет дихлоркарбеннинг Cl-C-Cl боғлари орасидаги бурчаги 106° га тенг. Синглет дихлоркарбен триплетга нисбатан барқарор. Барқарорлашув хлорнинг тақсимланмаган электронлари ҳисобига содир бўлади.

Синглет метиленни алканларнинг C-H боғига киргизиш осон бўлса, дихлоркарбен эса бундай реакцияга киришмайди:



Синглет метилен карбеннинг реакцияга киришиш қобилияти шунчалик кучлики, у алканлар билан реакцияга киришганда бирламчи, иккиламчи ва

биринчи С-Н боғлар орасидаги фарқи йўқолади, реакциянинг танловчанлиги шунинг учун йўқ бўлиб, натижада углеводородларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

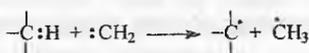


Триплет карбен синглет карбendan фарқ қилиб, алканлардан водородни тўшлаб тортиб олади. Шунинг учун унинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи С-Н боғлардан водород атомини тортиб олишининг нисбий тезлиги жуда юқори бўлиб, 1:14:150 га тенг бўлади.

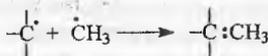
Синглет ва триплет карбенларнинг С-Н боғга киришдаги танловчанлиги қуйидагича тушунтириш мумкин. Синглет карбен алканнинг С-Н боғига тўғридан-тўғри халқали ўтиш ҳолат ҳосил қилиб қиради.

Бундай ўтиш ҳолати ҳосил бўлганда бирламчи, иккиламчи ва учламчи С-Н боғларининг реакцияга киришиш эҳтимоллиги бир хил бўлиб қолади. Шунинг учун реакцияда алканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Триплет карбеннинг алкан молекуласига киришиши икки босқичда боради.

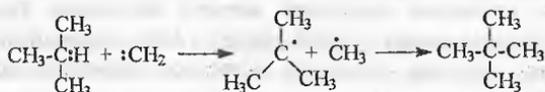
Биринчи босқичда у алкан молекуласидан водородни тортиб олиб радикал ҳосил қилади;



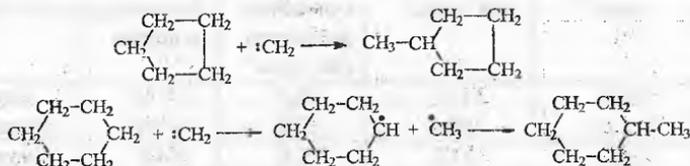
Иккинчи босқичда радикаллар бирикади:



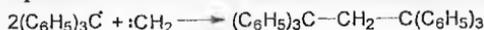
Учламчи С-Н боғдан водородни тортиб олиш нисбатан осон боради, чунки реакция натижасида барқарор учламчи радикал ҳосил бўлади:



Триплет карбеннинг циклопентан ва циклогексан билан реакцияси ҳам шундай боради:



Триплет карбен трифенилметил радикали билан реакцияга киришиб, 1,1,1,3,3,3-гексафенилпропанни ҳосил қилади.



V БОБ. КАРБО-ВА ГЕТЕРОХАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

§1. Карбохалқали бирикмалар

Органик бирикмалар углерод атомларининг ўзаро боғланишига қараб, очик ва ёпиқ занжирли бўлади. Ёпиқ занжирли бирикмалар ўз навбатида карбохалқали ва гетерохалқали бирикмаларга бўлинади. Карбохалқали бирикмаларнинг халқаси фақат углерод атомларидан ташкил толган бўлади. Гетерохалқали бирикмаларнинг халқасида эса углерод атомларидан ташқари олтингугурт, азот, кислород ва бошқа элементлар бўлади. Карбохалқали бирикмаларни ароматик углеводородларга ва циклоалканларга бўлиш мумкин.

Биз асосан карбохалқали бирикмалар ва уларнинг олиш усуллари ҳамда кимёвий хоссалари билан танишиб қақамиз.

Бу қатор углеводородларнинг энг оддийси циклоалканлардир. Уларни кўпинча полиметилен углеводородлар ёки нафтенлар деб ҳам аталади. Бу қатор бирикмаларига циклоалканлардан ташқари циклоалкенлар, циклодиенлар ва циклоацетиленлар қиради.

Халқанинг катта-кичиклигига қараб, циклоалканларни қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

1. Кичик халқали бирикмалар: 3 ва 4 аъзоли циклопропан ва циклобутанлар қиради;

2. Нормал халқали бирикмалар: 5-7 аъзоли циклопентан, циклогексан, циклогептанлар қиради;

3. Ўрта халқали бирикмалар: C_8 дан то C_{11} гача бўлган циклоалканлар қиради;

4. Макрохалқали бирикмалар: C_{12} ва ундан ортиқ аъзоли циклоалканлар қиради.

Карбохалқали бирикмалардан беш ва олти аъзоли бирикмалар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар катта ақамиятга эга. Бу бирикмалар барқарор бўлиб, алифатик углеводородлар каби реакцияларга осон қиради.

Юқоридаги турларга ажратишнинг асосида халқаларнинг катта-кичиклиги билан улардаги қучланиш орасидаги мавжуд боғлиқлик ётади ва бу эса халқаларнинг барқарорлигига таъсир қилади. Агар циклоалканларнинг ёниш иссиқлиги билан уларнинг қучланиш энергияси солиштирилса, буни яққол кузатиш мумкин:

Халқа-даги угле родлар сони n	Ёниш иссиқлиги кЖ моль ⁻¹	Қучланиш энергияси кЖ моль ⁻¹	Битта CH_2 нинг қучланиш энергияси кЖ моль ⁻¹	Тетраэд-рик бурчакда н фарқи	Қучланиш тури
3	2091	115,5	38,5	24°44'	Бурчак қучланиши
4	2743,9	109,6	27,4	9°44'	
5	3320	27,2	5,4	0°44'	Бурчак ва торсион (қисман)
6	3951,8	0	0	-5°16'	
7	4635,9	25,9	3,7	-9°33'	

8	5310,3	41,8	5,2	-12°46'	Бурчак ва торсион кучланиш, трансаннуляр
9	5979,8	52,7	5,8	-17°54'	Таъсирлашиш
10	6635,8	50,2	5,0	-18°54'	кучланиш
12	7917,8	15,1	1,2	-20°16'	деярли
13	4583,1	21,8	1,7	-21°25'	йўқ
14	9219,9	0	0	-22°25'	
15	9884,7	6,	0,4	-23°16'	

Жадвалдан кўриниб турибдики, кучланиш энергияси циклопропандан циклогексанга ўтган сари камаяди, циклоалканларнинг барқарорлиги эса ошади, сўнгра циклонанга қараб камаяди, макроҳалқали бирикмаларда энг юқори бўлади. Айниқса, кичик ва ўрта ҳалқали циклоалканларда кучланиш энергияси юқори.

Циклопропан ва циклобутаннинг ёниш иссиқлигининг нисбий катталиги А.Байернинг кучланиш назарияси тўғрилигини тасдиқлайди. 1885 йилда А.Байер биринчи бўлиб, ҳалқаларнинг барқарорлиги билан ҳалқа ҳосил қилишдаги кучланиш энергияси фарқини уларнинг катта-кичиклигига боғлаб тушунтиради. Байернинг фикрича, ҳамма ҳалқалар текис тузилишга эга бўлиб, углерод атомлари бир текисликда ётади ва валент боғларининг орасидаги бурчакларнинг қиймати тетраэдрик бурчакнинг қийматидан фарқ қилади (жадвалга эътибор беринг). Шунинг натижасида ҳалқада кучланиш вужудга келади ва буни Байер ёки бурчак кучланиши деб аталади. Демак, назарияга биноан циклопентан энг барқарор ва кучланмаган ҳамда реакция қобилияти эса ёмон бўлиши керак.

Аммо циклогексан ва унинг гомологларининг нисбий ёниш иссиқлиги қиймати асосида топилган барқарорлиги Байернинг назарияси асосида олинган маълумотга қарама-қаршидир. Ҳақиқатда, бу ҳалқадаги углерод атомлари бир текисликда ётмайди.

1890 йилда Г. Заксе ва 1918 йилда Э.Мор циклогексан ҳалқаси бир текисликда ётмайди деб айтишади. Ҳозир эса ҳатто циклобутан ва циклопентан ҳалқаларининг ҳам бир текисликда ётмаслиги исботланган. Бу ҳалқалардаги кучланиш Байер ва торсион ёки Питцер кучланишлари ҳисобига ҳосил бўлади.

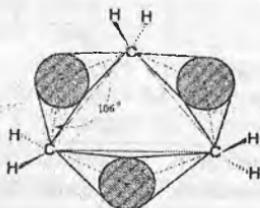
Торсион кучланиш ёки Питцер кучланиши деб, қарама-қарши боғларнинг кучланишига айтилади:



қарама-қарши боғларнинг кучланиши

Ҳозирги вақтда циклопропан учун углерод-углероднинг «банан боғлари» деб номланган тури таклиф этилган. Бунга биноан, циклопропандаги боғловчи

орбиталлар юқори электрон зичликка эга бўлиб, тенг ёнли учбурчакнинг ташқарисида ётади. Учбурчакнинг учларида эса углерод атомларининг ядроси ётади. Натижда уч аъзоли ҳалқанинг валент бурчаклари 106° га тенг ва нисбий барқарор бўлади. Циклопропандаги углерод-углерод боғларининг узунлиги алканлардаги узунлигидан кичик ва $0,1526$ нм га тенг:



Циклопропандаги боғловчи орбиталларнинг бундай жойланиши унинг электронларининг электрофил реагентларга нисбатан реакция қобилиятини оширади.

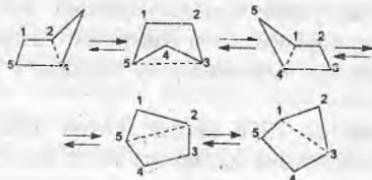
Циклобутан молекуласидаги углерод атомлари торсион кучланиш ҳисобига битта текисликда ётмайди:



Демак, циклобутан молекуласи қисман эгилган ва шунинг учун валент бурчаклари циклопропанга нисбатан камроқ кучланган бўлади.

Циклопентан молекуласининг битта углерод атоми торсион кучланиш ҳисобига тўртта углерод атоми ётган текисликдан ташқарида ётади.

Циклопентан молекуласи қисман очилган конвертни эслатади:



Демак, циклопентан ҳалқасидаги ҳар битта углерод атоми кетма-кет қутарилиб, тушиб туради ва натижада ҳалқа бирор ўқ атрофида айлангаётгандай туйилади:



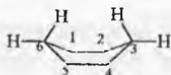
Умуман, бу жараёни псевдоайланиш деб айтилади.

Циклогексан ҳалқаси учун эса бир қанча шакллар тўғри келади:

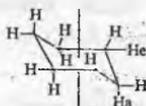


Циклогексан ҳалқасининг кресло шакли торсион кучланишдан ҳоли бўлиб, жуда барқарор конформацияга эга. Аммо, циклогексан ҳалқасининг ванна

шакли торсион кучланишнинг мавжудлиги ҳисобига энергетик жихатдан ноқулай конформацияга эга ва ҳалқадаги C1 ва C2 углеродлар ҳамда шуларга мос равишда C4 ва C5 углеродлар атомлари жуфт-жуфт бўлиб, тўсилган ҳолатда жойлашган бўлади. C3 ва C6 углерод атомларининг водородлари ҳалқанинг ичига йўналган, уларнинг орасида ўзаро итариш кучи вуҷудга келади. Бундай тур таъсирлашишга трансаннуляр кучланиш ёки Прелог кучланиши деб аталади:



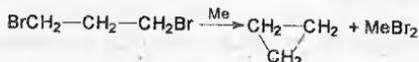
Циклогексан ҳалқасининг кресло ва ванна шаклларида ташқари «бурилган ванна», твист- ва ярим твист конформациялари ҳам мавжуддир. Циклогексан ҳалқасининг водород атомлари икки хил ҳолатда бўлиб, бир-биридан фазовий жойланиши билан фарк қилади: H_a (аксиал ҳолат) ва H_e (экваториал ҳолат).



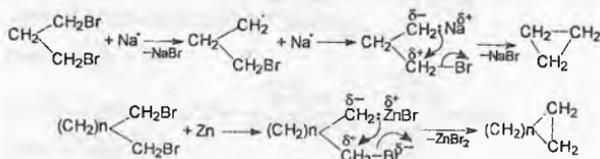
Учунчи тартибдаги симметрия ўқи

Биз уларнинг тузилиши ҳақида қисқача маълумот бердик. Энди уларнинг олиниши ва кимёвий хоссаларига тўхталамиз. Циклоалканларни турли усуллар билан синтез қилиш мумкин. Аммо ҳамма полиметилен углеводородларни олишнинг универсал усуллари кўп эмас.

Уч ва тўрт аъзоли циклоалканларни олиш учун дибромалканларга натрий, рух ёки магний метали таъсир эттирилади:

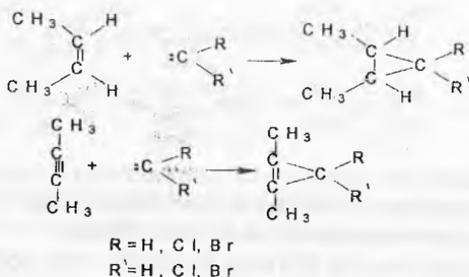


Бу реакцияни ички молекуляр Вюрц реакцияси деб караш мумкин. Шу хилдаги реакцияларни Фрейд (1882 йилда) ва Густавсон (1887 йилда) ўрганишган. Реакция оралик металлорганик бирикма ҳосил қилиш билан боради:

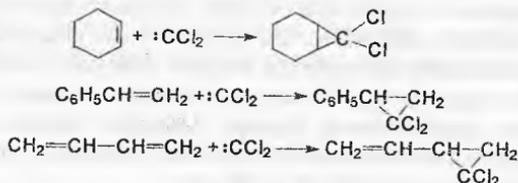


$n=1-5$ га тенг

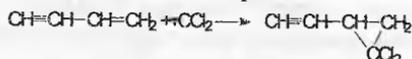
Шу реакциядан фойдаланиб алкилциклопарафинлар синтез қилинади. Бунинг учун тўйинмаган оксобирикма ва Гриньяр реактивидан эфир эритмасида спирт олинади. Сўнгра уни кислотали муҳитда дегидратланишидан ҳосил бўлган алкенга 2 молекула HBr бириктирилади. Сўнгра дибромалкандан рух ва спирт таъсир эттириб циклопарафин молекуласи ҳосил қилинади:



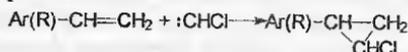
Карбенларнинг циклогексен, стирол, бутадиеи билан реакцияси юкори унум билан боради:



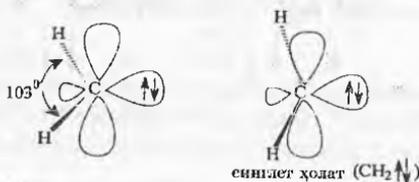
Диен углеводородларда 1,2-бирикиш кетади. Агар тўйинмаган углеводород молекуласида ҳам қўш, ҳам уч боғ бўлса, ҳалқа ҳосил қилиб бирикиш фақат фаол этилен боғи ҳисобига боради:



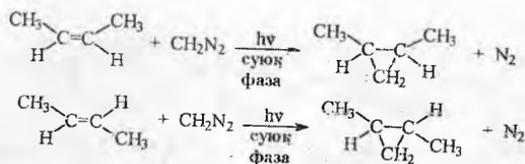
Монохлоркарбен дихлоркарбенга нисбатан фаол бўлганлиги учун алкен билан реакцияга яхши киришади:



Карбенларнинг алкен ва алкинлар билан реакцияси [2 + 1] ҳалқали бирикиш орқали боради ва циклопропан ҳамда циклопропен ҳосилаларини беради. Реакциянинг боришига карбеннинг синглет ёки триплет ҳолатда бўлиши турлича таъсир қилади. Агар атом орбиталлардаги боғламовчи иккала электронлар антипараллель спинларга эга бўлса, карбен синглет ҳолатда бўлади ва реакцияларда электрофил вазифасини ўтади:



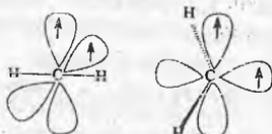
Синглет карбеннинг қўш боғга бирикиши суюқ фазада синхрон дис-бирикиш орқали бориб, ҳосил бўлган циклопропанда ўринбосарларнинг дастлабки алкендаги конфигурацияси сақланиб қолади:



Синглет карбеннинг цис-бутен-2 га бирикиши тез борадиган жараён бўлиб, реакция натижасида цис-1,2-диметилциклопропан ҳосил бўлади. Транс-бутен-2 дан эса транс-1,2-диметилциклопропан ҳосил бўлади.

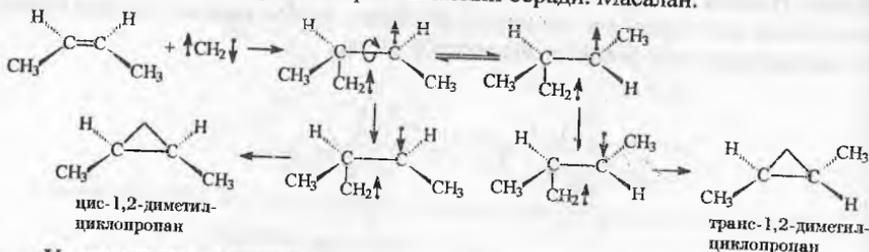
Карбен синглет ҳолатда бўлганда битта бўш атом орбиталга эга бўлади ва электронга мойиллиги юқори бўлган заррача ҳисобланади ҳамда хоссаси билан карбокатионларга ўхшаб кетади. Умуман, карбенлар электрофил заррачалар бўлиб, алкенларнинг π-боғига ҳужум қилиб реакцияга киришади.

Синглет метилен карбеннинг цис-бутен-2 билан реакцияси газ фазада олиб борилса, у тўқнашувлар натижасида энергия йўқотиб, триплет ҳолатга ўтади. Унинг цис- ёки транс-бутен-2 билан реакцияси цис-ва транс-1,2-диметилциклопропанларнинг аралашмасини беради. Метилен карбен триплет ҳолатда бўлганда ундаги боғловчи иккала электронлар параллель спинларга эга бўлиб, иккита бўш орбиталарда жойлашган бўлади.

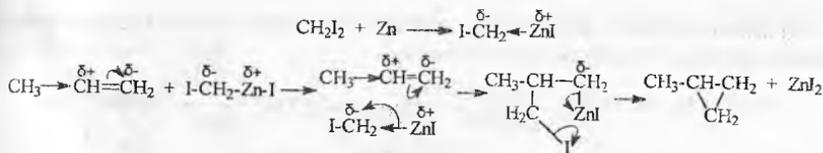


триплет ҳолат ($\uparrow\text{CH}_2\uparrow$)

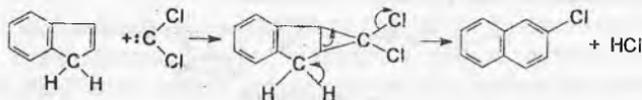
Шундай қилиб, триплет ҳолатдаги метилен карбеннинг иккита p-орбиталнинг ҳар бирида биттадан жуфтлашмаган электронлар бўлиб, бирадикалдан иборат. Триплет карбеннинг алкенга бирикиши фазовий жиҳатдан ўзига хос синхрон жараён бўлмасдан, реакция натижасида оралик параллель спинларга эга бўлган бирадикал ҳосил бўлади, у ҳалқаланишга қарвганда тез C—C боғи атрофида секин эркин айланишга учраб, реакция маҳсулоти -циклопропаннинг цис- ва транс- изомерларининг аралашмасини беради. Масалан:



Уч аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни Симонс-Смит реакцияси орқали ҳам синтез қилинади. Бунинг учун диюдометан мис-руҳ қотишмаси билан реакцияга киритилади. Дастлаб руҳ органик бирикма ҳосил бўлади ва у алкенга бириқади:



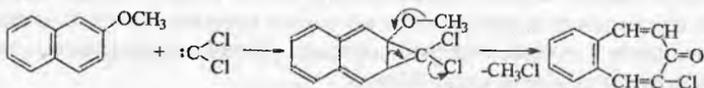
Карбен ёрдамида халканинг катталигини ошириши мумкин. Масалан, инден билан дихлоркарбен реакцияга киришиб, β-хлоронафталинни ҳосил қилади:



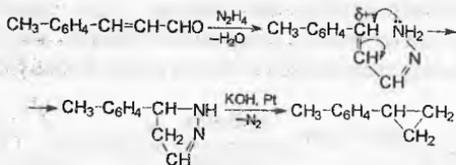
Карбен бензол билан ҳам реакцияга киришиб, норкарадиен (бицикло [4,1,0] гептадиен-2,4) ва унинг валент изомери циклогептатриен-1,3,5 ни ҳосил қилади:



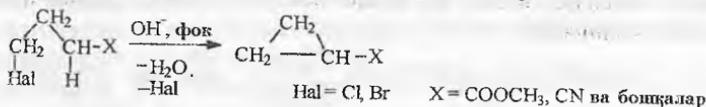
Дихлоркарбен ароматик углеводородлар билан қийинроқ реакцияга киришади. Аммо фаоллиги юқори бўлган монохлоркарбен олинса, ароматик бирикмалар билан реакция нисбатан яхши боради. Дихлоркарбен конденсирланган ҳалқа тутган бирикмалар билан реакцияга киришиб, халкани катталаштиради:



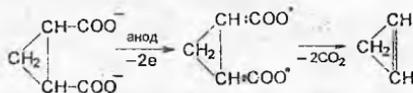
Айрим уч аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни α, β-тўйинмаган альдегидлар ёки кетонларнинг гидразин билан берадиган гетероҳалқали бирикмаларини парчалаб олиш мумкин:



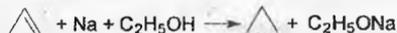
Галоген атомига нисбатан γ-ҳолатда электроноакцептор ўринбосарлар тутган бирикмаларни ишқорий муҳитда фазаларо катализ (фок) иштирокидаги реакциясидан циклопарафинлар ҳосил бўлади:



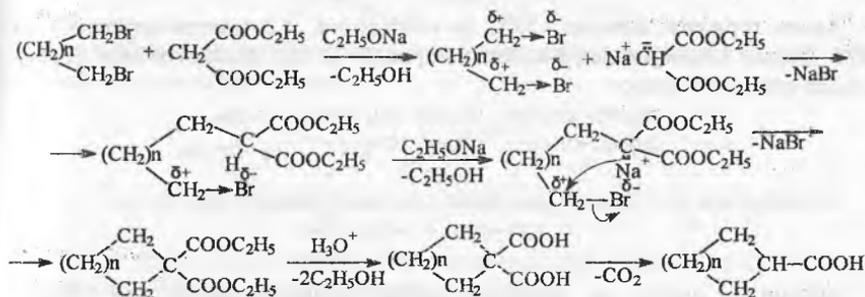
1,2-Циклопропандикислотанинг натрийли тузи электролизга учратилса циклопропен ҳосил бўлади:



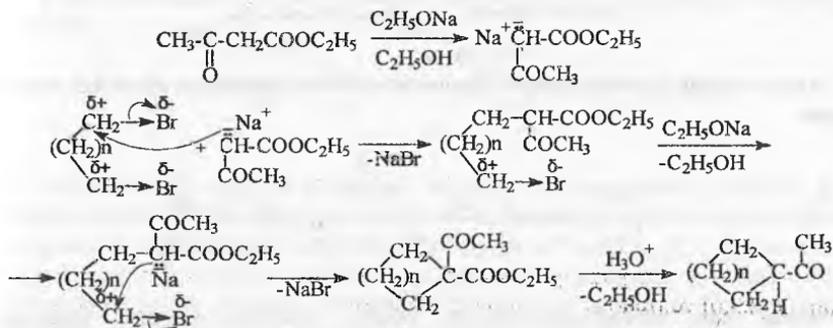
Циклопропен қайтарилса, циклопропан ҳосил бўлади:



Бу усулдан фойдаланиб, уч ва тўрт, ҳатто беш ва олти аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни олиш мумкин. Малон эфиридан 1 мол ва ортикча миқдорда дибромалкан олиб, 2 моль натрий этилат иштирокида реакцияга киритиб, уч-стти аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни олиш мумкин:



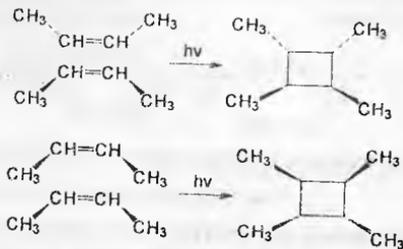
Худди шундай реакцияга ацетосирка эфири ҳам киришади:



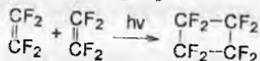
Тўрт аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни олиш учун алкенларнинг алкенлар ёки алкинлар ҳамда кетенларнинг кетенлар ва диазометан билан реакцияларидан фойдаланиш мумкин. Икки молекула алкеннинг [2+2] циклобирикиши фақат ультрабинафша нур таъсирида боради.

Ультрабинафша нур алкен молекуласини қўзғалган ҳолатга ўтказиши мумкин. Масалан, цис-бутен-2 дан нур таъсирида 1,2,3,4-тетраметилциклобутаннинг

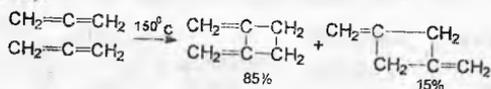
иккита изомери ҳосил бўлади, чунки реакция вақтида иккита бутен молекуласи икки хил ҳолатда бўлиши мумкин:



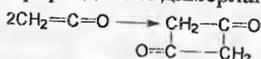
Худди шундай шароитда тетрафторозетилен [2+2] циклобириқишга учрайди ва юқори унум билан (95%) октафтороциклобутанга айланади:



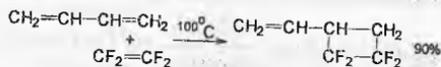
Аллен туридаги диенлар 150°C да қиздирилса, 1,2-диметиленциклобутан (85%) билан 1,3-диметиленциклобутанларнинг (15%) аралашмасини беради (С.В.Лебедев, 1935 йил):



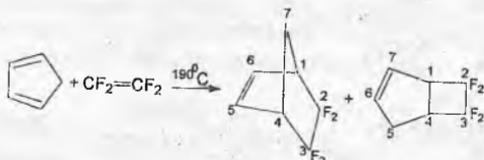
Кетенлар эса ҳатто оддий ҳароратда ҳам димерланишга киришади:



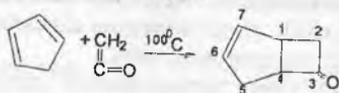
Алкенлар, аллен ва кетенлар билан конъюгирланган боғ тутган углеводородлар орасида 100°C да молекулалараро 1,2-бириқиш реакцияси беради:



Аммо тетрафторозетиленнинг циклопентадиенга бириқиши икки хил модда беради:

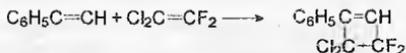
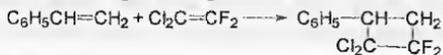


Кетен ҳам тетрафторозетиленга ўхшаб, циклопентадиенга бириқиб, бицикло [2,3,0] гептен-6-он-3 ни, яъни циклобутаноннинг ҳосиласини беради. Бириқиш 100°C да толуол эритмасида беради:

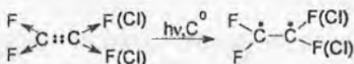


Бицикло [2,3,0] гептен-6-он-3

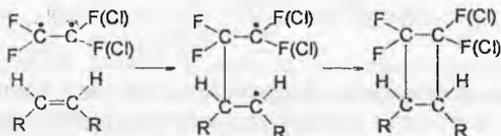
Стирол, фенилацетилен, акрилонитрил фаол кўш ёки уч боғ тутган тўйинмаган бирикмалар бўлиб, улар ҳам [2+2] халқа ҳосил қилиб бирикиб, циклобутаннинг ҳар хил ҳосилаларини беради.



Биз кўриб чиққан реакциялар нур ёки ҳарорат таъсирида боради. π -боғнинг диссоциацияланиш энергияси σ -боғга нисбатан кичик бўлганлиги сабабли, у нур ёки ҳарорат таъсирида гомолотик узилади. Молекуласида электроноакцептор фтор ва хлор бўлган тетрафторэтен ва дифтордихлорэтенларнинг π -боғларининг бирадикал ҳосил қилиб узилиши осон боради:



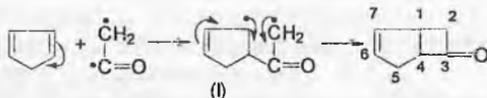
Ҳосил бўлган бирадикал тўйинмаган бирикмаларга бирикади ва тўрт аъзоли халқали бирикмаларни беради:



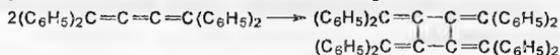
Кетен билан циклопентадиен реакциясида ҳам бирадикал ҳосил бўлади. Нур таъсирида кетен куйидаги бирадикалга ўтади.



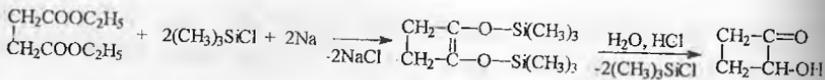
У циклопентадиен билан таъсирлашади ва нисбатан барқарор бирадикал I га ўтади:



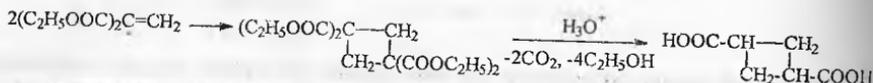
Бирадикал (I) маълум даражада барқарор бўлганлигининг сабаби, унинг жуфтлашмаган электронлари делокаллашган. Делокаллашиш халқа ва карбонил гуруҳнинг π -электронлари ҳисобига рўй беради ва бицикло [2,3,0]гептен-6-он-3 ни ҳосил қилади. Айрим пайтларда реакциянинг боришига фазовий омиллар ҳам таъсир қилади. Масалан, тетрафенилбутатриен куёш нури таъсирида фақат симметрик циклобутан халқасининг ҳосиласини беради:



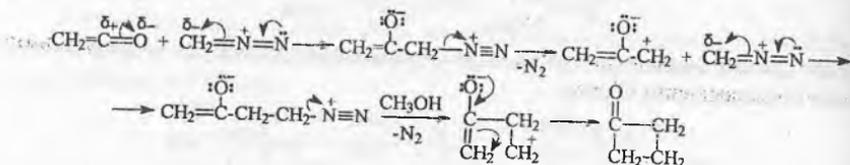
Янтарь кислота диэтилэфирининг триметилхлорсилан ва натрий метали таъсиридаги ичкимолекуляр конденсациясидан циклобутаннинг ацилли ҳосиласи синтез қилинади:



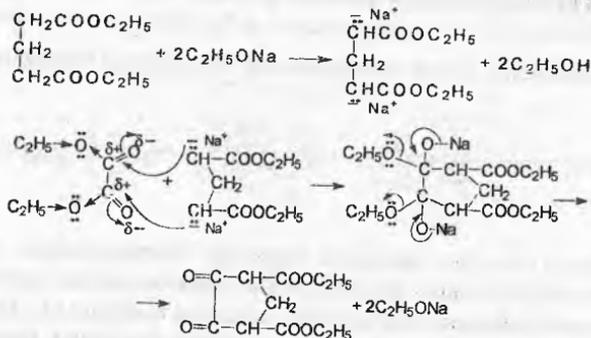
Метиленмалон эфир ҳам худди шундай димерланади. Сўнгра димерни гидролизлаб, декарбоксиллашга учратилса, транс-циклобутандикарбон кислота ҳосил бўлади:



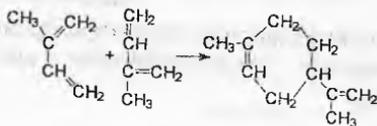
Диазометан молекуласи углерод атомининг электрон зичлиги ортанлиги сабабли нуклеофил вазифасини ўтайди ва кетен молекуласига хужум қилади. Бунда реакция қобилияти кучли бўлган оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади ва у иккинчи диазометан молекуласи билан таъсирлашиб, циклобутанонга айланади:



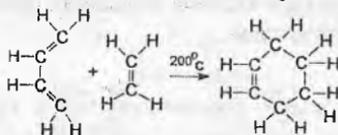
Беш аъзоли карбоҳалқали бирикмалар олиш учун бошқа усуллар қаторида Дикман-Комп синтезидан фойдаланиш мумкин. Бунинг учун 1 моль диэтилоксалат ва 1 моль глутар кислотанинг эфири 2 моль натрий этилат иштирокида киздирилади. Реакция қуйидаги механизмда боради:



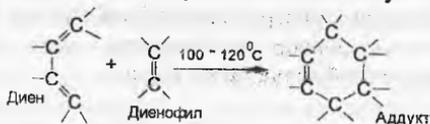
Олти аъзоли ҳалқа туган циклоалканлар олишнинг турли усуллари маълум. Шу усуллардан бири 1927 йилда С.В.Лебедев томонидан очилган изопреннинг димерланиш реакциясидир. Икки молекула изопрен димерланиб, дипентен ҳосил қилади:



Синтетик органик кимёнинг асосий реакцияларидан бири алкенларнинг конъюгирланган боғ тутган диенларга 1,4-бирикишидир. Бу реакция немис кимёгарлари О.Дильс ва К.Альдер томонидан 1928 йилда очилган. Бу синтез органик кимё тарихида диен синтези ёки Дильс-Альдер реакцияси номи билан машҳурдир. Реакция ҳалқа тутган бирикмалар олишда жуда катта аҳамиятга эга. Дильс ва Альдернинг бу соҳадаги хизматлари инobatта олиниб, уларга 1950 йилда Нобель мукофоти берилган. Этиленни бутадиен-1,3 га бирикиш реакция-сини диен синтезига энг оддий мисол тариқасида келтириш мумкин. Реакция натижасида 20% унум билан циклогексен ҳосил бўлади:



Диен синтезини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



Диен синтезининг боришига диен ва диенофилларнинг тузилиши катта таъсир қилади. Агар диеннинг молекуласида электронодонор алкил гуруҳлар бўлса, унинг реакция қобилияти кескин ортади.

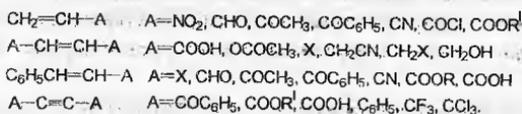
Моноалкилбутадиенлардан бўлган 2-учламчи бутилбутадиен диенофил билан бутадиенга нисбатан 50 мартадан тезроқ реакцияга киришади.

2,3-Диалкилбутадиенларда ҳажми кичик радикаллар бўлса, диен синтези яхшироқ боради. Лекин 1,1-диалкилбутадиенлар, 1,4-диалкилбутадиенлар реакцияга киришмайди.

Бу синтезда турли хил бирикмаларни диен сифатида ишлатиш мумкин: бутадиен-1,3, пентадиен-1,3, 2,3-диметилбутадиен-1,3, 1,1'-бициклогексенил, 1,1'-бициклопентенил, 1,2-диметиленциклогексан, 1,2-диметиленциклобутан, 9,10-диметилантрацен, 2,3-диалкилнафталин.

Умуман, электронодонор алкилгуруҳ тутган ва цисоид конфигурацияга эга бўлган диенлар Дильс-Альдер реакциясига осон киришади.

Реакциянинг боришига фақат диенлардан ташқари диенофилларнинг тузилиши, конфигурацияси ҳамда ўринбосарларнинг табиати ҳам таъсир қилади. Агар диенофилларнинг таркибида қўш, уч боғлар ҳамда битта ёки иккита электроноакцептор гуруҳлар бўлса, диен синтези осонроқ боради. Диенофиллар сифатида қуйидагиларни ишлатиш мумкин:

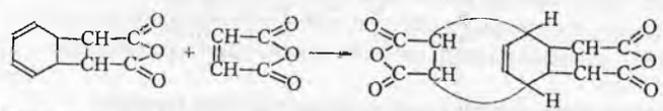


Малеин ангидриди ва п-бензохинон диен синтезида диенофил сифатида ишлагилади.

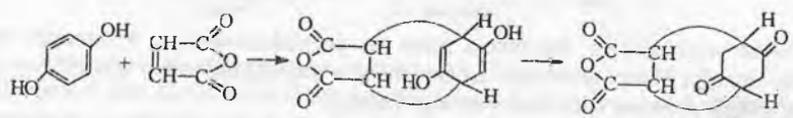
Аренлар оддий диен синтезига киришмайди. Аммо ультрабинафша нур таъсирида икки молекула малеин ангидриди билан реакцияга киришади. Дастлаб, арен бир молекула ангидрид билан реакцияга киришади ва тўрт аъзоли халқали бирикмани беради:



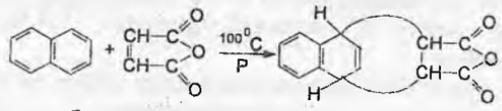
Сўнгра иккинчи молекула малеин ангидриди билан реакцияга киришиб, қуйидаги бирикмани ҳосил қилади:



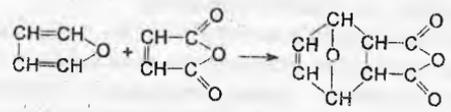
Агар бензол халқасида электронодонор ўринбосарлар бўлса, диен синтези яхши боради. Электронодонор ўринбосарлар диен синтези боришини енгиллаштиради ва мураккаб аддукт ҳосил қилади:



Бензолга нисбатан нафталин диен синтезига енгилроқ шароитда киришади ва юкори унум билан аддукт беради:



Гетерохақа тутган бирикма-фуран малеин ангидриди билан таъсирлашиб, кўприкли бирикма ҳосил қилади:

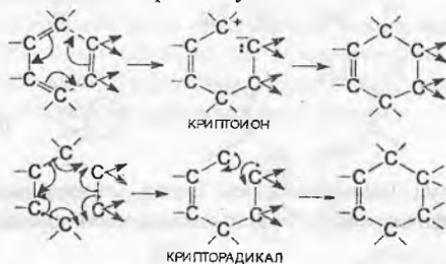


Бошқа гетероҳалқали бирикмалар диен синтезига киришмайди.

Умуман, Дильс-Альдер реакцияси қайтар бўлиб, юкори ҳароратда аддукт дастлабки моддаларга парчаланadi. Бу реакция механизми ҳақида турли хил фикрлар ва мулоҳазалар маълум. Шуни айтиш лозимки, энг фаол диенларга молекуласида алкил гуруҳ тутган бирикмалар, диенофилларга эса молекуласида иккита ва ундан ортик электроноакцептор ўринбосарлар тутган алкенлар қиради.

Диен синтези реакциянинг ҳаракатга келтирувчи кучи диендан диенофилга электронларнинг силжиши ҳисобига боради ва оралик маҳсулот сифатида рангли ионли комплекс ҳосил бўлади. Бундай реакцияда қатнашаётган

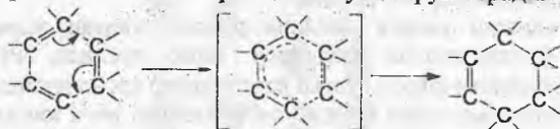
молекулалар бир-бирига жуда якин ва параллел текисликларда жойлашган бўлиб, уларнинг ўзаро тортилиш кучларидан юкори даражада фойдаланилади. Бу жараёни куйидаги шаклда тасвирлаш мумкин:



Аmmo диен синтези фазовий жихатдан ўзига хос реакция бўлганлиги сабабли криптоион ва крипторадикал ҳосил қилиб кетади деган фикрлар бир-бирига қарама-қаршидир. Ундан ташқари айрим тажрибада олинган натижалар ҳам криптоион ҳосил қилиб кетишига қаршидир. Дильс-Альдер реакциясининг тезлигига эритувчиларнинг табиати таъсир қилмайди.

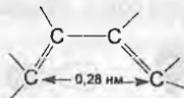
Бизга маълумки, агар реакция қўш кутбланган оралиқ маҳсулот ҳосил қилиб кетса, реакциянинг тезлиги кутбли эритувчилар ишлатилганда ортади. Мана шу айтилганларга асосланиб, Дильс-Альдер реакцияси фаол комплекс ҳосил қилиб кетади деган тахмин тўғрироқ бўлса керак.

Диен билан диенофил ўзаро таъсирлашганда диен молекуласининг иккала четдаги углерод атоми диенофил билан тўқнашиши керак. Агар фаоллаштириш энергияси катта бўлса, иккала молекула ўртасида электронларнинг қайта тақсимланиши бир вақтнинг ўзида содир бўлади. Бу келишилган жараён бўлиб, ҳамма электронларнинг сиғиши бир вақтнинг ўзида рўй беради:



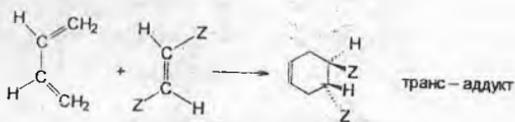
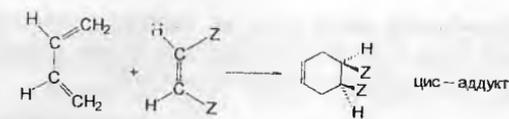
Фаол комплексда боғ ҳосил бўлганда, учта π -боғлар узилади.

Бу бир босқичли мослашган жараён бўлиб, диенофилнинг иккала четки углерод атоми билан бирданига таъсирлашиши керак. Бунинг учун диен S-цисоид конформацияда бўлиши лозим:

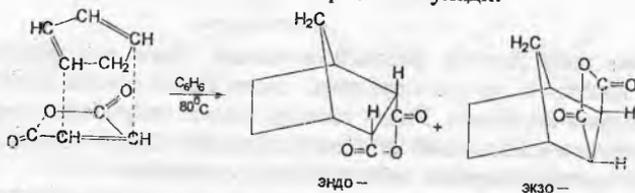


Демак, S-цисоид конформацияга ўтиш Дильс-Альдер реакциясининг асосий шартидир.

Диен синтезида аддукт ҳосил бўлганда диен ва диенофилнинг дастлабки конфигурацияси сақланиб қолади. Агар диенофил цис-шаклга эга бўлса, реакциянинг охириги маҳсулоти ҳам шу шаклда бўлади. Диенофил транс-шаклда бўлса, транс-аддукт ҳосил бўлади:



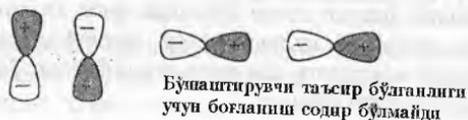
Реакция учун циклопентадиен билан малеин ангидриди олинса, 98,5% эндо-изомер ва факатгина 1,5% экзо-изомер ҳосил бўлади:



1965 йилда Р.Вудворд ва Р. Гофман орбиталлар симметрияси деган қоида ишлаб чиқдилар ва диенларнинг [4+2] бириктиши реакцияларига қўладилар. Бу қоидага биноан келишилган перициклик реакцияларнинг бориши учун кам ёки кўп фаоллаштириш энергияси кераклигини олдиндан айтиб бериш мумкин.

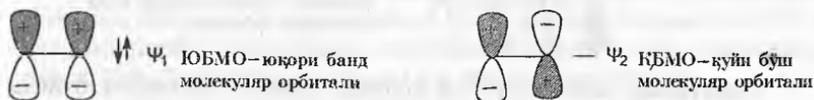
Агар келишилган перициклик реакциялар учун фаоллаштириш энергияси камроқ кетиши талаб қилинадиган бўлса, симметрия бўйича рухсат берилган реакциялар деб аталади. Аксинча, бундай реакцияларнинг бориши учун катта фаоллаштириш энергияси талаб қилинадиган бўлса, симметрия бўйича рухсат берилмаган реакциялар деб аталади.

Диен синтези амалга ошганда рухсат этилган жараёнлар учун кам миқдорда фаоллаштириш энергияси талаб этилади. Реакция реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган комплекслар ҳосил қилиш орқали боради ва максимал боғланиш содир бўлади. π -Орбиталлар икки қисмдан иборат бўлиб, улар (+) ва (-) ишоралар билан белгиланади. Улардаги электронлар фазада ёки қарама-қарши фазада жойлашган бўлади. Агар бир хил ишорали орбиталларнинг қисмлари бир-бирига яқинлашса боғланиш содир бўлади, бордию қарама-қарши ишорали қисмлар яқинлашса бўшаштирувчи таъсирлашув сабабли боғланиш содир бўлмайди:



Бу жараёнларнинг энергетikasi молекуляр орбиталларнинг юкори банд молекуляр орбитали ЮБМО ва куйи бұш молекуляр орбиталларнинг ҚБМО таъсирлашуви орқали аниқланади.

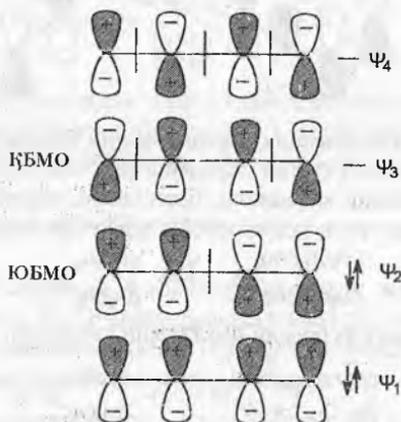
Этиленда иккита углероднинг атом орбиталлари таъсирлашади ва иккита молекуляр орбиталлар боғловчи (фазада) ва бұшаштирувчи карама-қарши фазада ҳосил бўлади. Боғловчи орбитал ψ_1 иккита электронга эга бўлса, бұшаштирувчи орбитал ψ_2 электронга эга эмас, яъни бұшидир.



ψ_1 орбитал ядролар ўртасидан ўтадиган чизикдаги текисликка симметрик жойлашган ва унга нисбатан перпендикуляр ҳолатда бўлади.

ψ_2 орбитал ўша текисликка нисбатан антисимметрик жойлашган ва битта туташ нуктага эга (қўшни орбиталлар ишорасининг ўзгариш нуктаси).

Бутадиенда эса тўртта МО бўлиб, уларнинг иккитаси боғловчи ва иккитаси бұшаштирувчи орбиталлардир.



ψ_1 - ψ_2 - Боғловчи орбиталлар.

ψ_1 - Симметрик жойлашган, аммо туташ нуктаси йўқ.

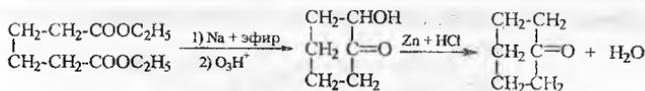
ψ_2 - ЮБМО бўлиб, антисимметрик жойлашган ва битта туташ нуктага эга.

ψ_3 - Бұшаштирувчи орбиталлар - ҚБМО бўлиб, симметрик жойлашган ва иккита туташ нуктага эга.

ψ_4 - Бұшаштирувчи орбитал бўлиб, антисимметрик жойлашган ва учта туташ нуктага эга.

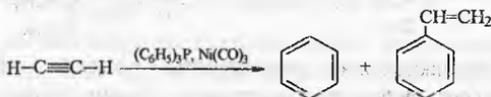
1. Этиленнинг ҚБМО (диенофил) ва диеннинг ЮБМО (диен) ўртасидаги таъсирлашув. Бунда диенофил электронларнинг акцептори, диен эса донори вазифасини ўтайди.

2. Диенофилнинг ЮБМО ва диеннинг ҚБМО ўртасидаги таъсирлашув. Диенофил этилен электронларнинг донори, диен эса акцепторидир.

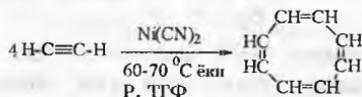


Ацетилен ва унинг гомологлари ҳалқаланиш реакцияси натижасида бензол ва унинг ҳосилаларини беради.

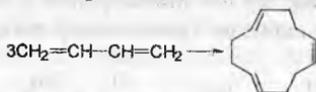
1866 йилда Берглю биринчи бўлиб, ацетилен тримеризацияга учраб, бензол ҳосил қилишини аниқлади. Агар реакцияни Реппе таклиф этгандек 60-70°C да ирлаш катализаторлар-трикарбонил (трифенилфосфин)-никель иштирокида олиб борилса, 88% унум билан бензол ва 12% стирол ҳосил бўлади:



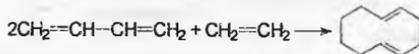
Ацетилен Ni(CN)_2 иштирокида ТГФ эритмасида тетрамеризацияга учраб, циклооктатетраен-1,3,5,7 ни ҳосил қилади:



1956 йилда Вальке томонидан диен углеводородларнинг циклополимеризация реакцияси очилди. Масалан, бутадиен-1,3 металлкомплекс катализаторлар таъсирида Z, E, E-циклододекатриен-1,5,9 ҳосил қилади:



Агар катализатор сифатида ўзгарувчан валентли металлнинг π -аллил комплекслари ишлатилса, E,E,E-циклододекатриен-1,5,9 ва Z,Z,E-циклододекатриен-1,5,9 ларнинг аралашмаси чиқади. Шу усулдан фойдаланиб, бутадиен-1,3 ва этилен аралашмасидан циклодекадиен олиш мумкин:



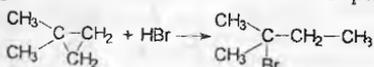
Энди айрим карбоҳалқали бирикмаларнинг кимёвий хоссаларини кўриб чиқамиз. Ҳалқанинг катта-кичиклигига қараб, бирикшиш ва алмашиниш реакциялари боради. Айниқса, уч аъзоли карбоҳалқали бирикмалар алкенларга ўхшаб бирикшиш реакциясига осон киришади. Масалан, циклопропан ҳарорат ёки нур таъсирида бромни бириктиради:



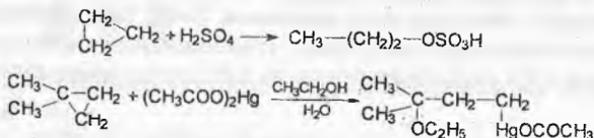
Реакциянинг боришига галогеннинг табиати таъсир қилади. У хлор билан нур таъсирида алмашиниш реакциясига киришади:



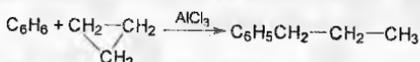
Циклопропан ва унинг гомологлари водород бромид билан реакцияни киришади. Реакция Марковников коидасига биноан боради:



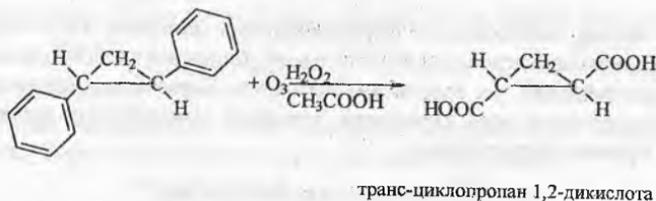
Циклопропан ва унинг гомологлари сульфат кислота ҳамда симобнинг ацетат тузлари билан реакцияга киришиб, очик занжирли бирикмаларни ҳосил қиладилар:



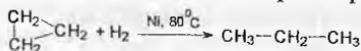
Ҳалқали бирикмалардан циклопропан Фридель - Крафтс реакциясида алкиловчи реагент сифатида ишлатилади. Унинг бензол билан реакциясида фақат н-пропилбензол ҳосил бўлади:



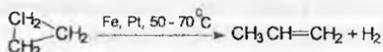
Циклопропан ҳалқаси ноёб хусусиятга эга, у кучли оксидловчилар таъсирига жуда чидамли, ҳатто унга озон таъсир қилмайди. Унинг бу хусусиятидан фойдаланиб, 1,2-дифенилпропан молекуласининг цис- ва транс-изомерлари исботланган. Бунинг учун 1,2-дифенилциклопропаннинг цис- ва транс-изомерлари озон ҳам H_2O_2 нинг сирка кислотадаги эритмаси билан оксидланади. Цис-изомердан цис-циклопропан 1,2-диқислота ҳосил бўлади. У эса осон ангидрид ҳосил қилади. Транс-изомер ангидрид бермайди:



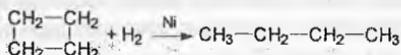
Ҳалқа тутган бирикмалар алкенлардан фарқ қилиб, фақат юқори ҳароратда водород билан реакцияга киришади ва н-алканларни беради:



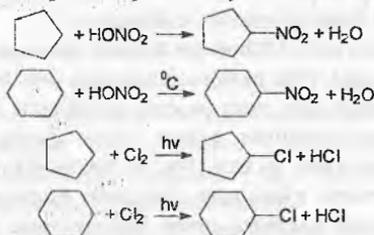
Циклопропан оддий шароитда O_3 ва $KMnO_4$ билан реакцияга киришмайди. Циклопропан қиздирилган Fe , Pt , ёки Al_2O_3 юзасидан ўтказилса, пропенга айланади:



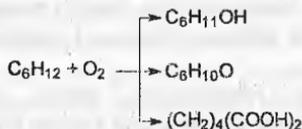
Циклобутан циклопропанга нисбатан бирикиш реакцияларига ёмонроқ киришади. Циклобутан галоген ва галоген водород кислоталар билан реакцияга киришмайди. Аммо, $120^\circ C$ да никель катализатори иштирокида водородни бириктириб, бутанга ўтади:



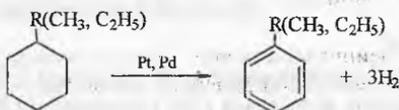
Циклопентан ва циклогексан алканлар каби, алмашилиш реакцияларига киришади. Уларни ёруғлик таъсирида хлорлаш, сульфохлорлаш, нитролаш ва сульфоксидлаш реакцияларига киритиш мумкин:



Циклогексан полиамид толлаларини олиш учун асосий хом ашё ҳисбланади. Циклогексан ҳаво кислороди билан катализаторлар иштирокида оксидланса, шароитга қараб циклогексанол, циклогексанон ёки адипин кислота олиш мумкин:



Циклогексан ва унинг гомологлари катализатор иштирокида дегидрогенлаш реакциясига учраб, бензол ва унинг ҳосилаларини беради:



§2 Гетероҳалқали бирикмалар

Гетероҳалқали бирикмалар деб, молекуласида углерод атомларидан ташқари гетероатомлар тутган бирикмаларга айтилади.

Гетероҳалқали бирикмалар турли туман бўлиб, улар уч, тўрт, беш, олти, етти, саккиз аъзоли, конденсирланган ва молекула таркибида бир неча гетероатом тутган бўлиши мумкин. Гетероҳалқали бирикмалар орасида беш ва олти аъзоли ҳалқалилари табиатда энг кўп тарқалган.

Табиатда ва техникада гетероҳалқали бирикмаларнинг аҳамияти жуда катта. Ҳалиқанинг хлорофилли, қон гемини, гетероауксин, индиго, пенициллин каби муҳим табиий моддалар гетеробирикмалар синфига киради.

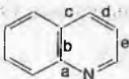
Гетероҳалқали бирикмалар орасида кўп бўёқ ва сульфидли бўёқларнинг жуда муҳим турлари, шунингдек ҳар хил дори моддалар-сульфидин, сульфазол, безгакка қарши ишлатиладиган синтетик препаратлар- акрихин, плазмохин ва бошқалар учрайди.

Биз бу бобда гетероҳалқали ва айрим конденсирланган гетероҳалқали бирикмаларнинг номенклатураси, олиш усуллари ва уларнинг хоссаларига қисқача тўхталамиз. Бу бирикмаларнинг кўпида π -электронларнинг умумий сони Хюккелнинг $4n+2$ формуласига мос келади.

ИЮПАК номенклатураси бўйича уч аъзоли ҳалқали бирикмалар *-ирин* ёки *-ирен* (азот атоми бўлмаса), тўрт аъзоли ҳалқалари *-ет*, беш аъзоли ҳалқалари *-ол*, олти аъзоли ҳалқалари *-ин*, етти аъзоли ҳалқалиги *-етин* ва саккиз аъзоли ҳалқали бирикмалар номларининг охири *-оцин* билан яқунланади. Мабодо, ҳалқада гетероатом сони икки, уч ёки тўрт ва ҳақозо бўлса, уларга мос равишда *ди-*, *три-*, *тетра-* сўзлари қўшилади. Бордию, бирикма таркибида ҳар хил гетероатом бўлса, уларни олдинма-кетин айтилишида маълум тартибга риоя қилинади, яъни куйидагича: *окса-*, *тиа-*, *селена-*, *теллура-*, *аза-* ва ҳақозо. Бу қатор элементларнинг электроманфийлигига асосланган.

Гетероҳалқали бирикмалар бензол ҳалқаси билан конденсирланган бўлса, уларнинг номига бенз- ёки бензо- каби қўшимча қўшилади, масалан, бензофуран, бензопиррол, бензимидазол. Бензол ҳалқаси икки ёки ундан ортик бўлса, шунга мос равишда *добенз-* (*добензо-*), *трибенз-* (*трибензо-*) ва ҳ.к.зо. деб юритилади.

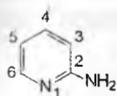
Бензол ҳалқасининг гетероҳалқа билан бирлашган жойларидаги гетероатомнинг углерод атоми билан ҳосил қилган боғларини a, b, c, d ва ҳ.к.зо ҳарфлар билан белгиланади, масалан,



бу бензо[b]пиридин, чунки модда ҳосил бўлишида b боғ қатнашяпти.

Гетероҳалқали бирикмаларнинг қай даражада тўйинганлигига қараб ҳам ном берилади. Масалан, агар ҳалқа тўла гидрогенланган бўлса, унинг номининг охирига *идин* ёки *-ан* (азот атоми бўлмаса) қўшилади. Қисман гидрогенланган гетероҳалқали бирикмаларни номлашда *дигидро-*, *тетрагидро-* каби олд сўзлари қўшилади.

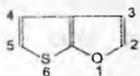
Гетероҳалқали бирикмаларнинг функционал хосилаларига ўтилса, улар боғланган атомлар номерланади, бу ҳолда номерлаш гетероатомдан бошланади. Масалан,



2-аминопиридин

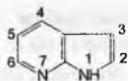
агар модда таркибида бир неча гетероатом бўлса, асос сифатида азот тутувчи халқа танлаб олинади, мабодо азот атоми бўлмаса, электроманфийлиги юқори бўлган гетероатом

асос этиб танланади (O, S, N). Масалан,

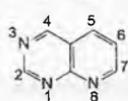


тиено(2,3-б)фуранда олтингугурт атомига нисбатан электроманфийлиги юқори бўлган кислород атоми тутувчи халқа асос сифатида олинади

Гетероҳалқали бирикмалар икки ёки ундан ортиқ гетероатом тутган бўлса, бу бирикмаларни номерлашни Н (экстра водород атоми) ёки радикал тутган атомдан бошланади. Бордию, гетероҳалқали бирикма ҳар хил катталикдаги гетероҳалқа тутган бўлса, улардан каттаси асос сифатида олинади ва номерланади:



Пирроло[2,3-б]пиридиндаги пиридин халқаси асос деб танлаб олинган.

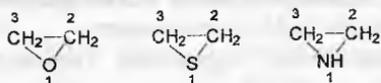


Агар гетероҳалқали бирикмалар бир хил катталикдаги конденсирланган гетероҳалқалардан иборат бўлса, кўпроқ гетероатом тутган халқа асос сифатида олинади ва номерланади. Масалан: пиридо[2,3-д]пиримидин.

Шуни айтиш лозимки, гетероҳалқали бирикмалар учун тасодифий номлаш ҳам сақланиб қолган, масалан, фуран, тиофен ва ҳ.к.

1. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

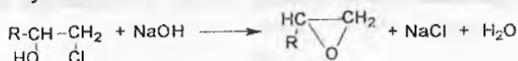
Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар халқ хўжалигида, кимё саноатида, тиббиёт ва қишлоқ хўжалигида муҳим роль ўйнайди. Гетероҳалқали бирикмаларнинг энг оддийси уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар ҳисобланади. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмаларга оксиранлар, тиранлар ва азиридинлар қиради:



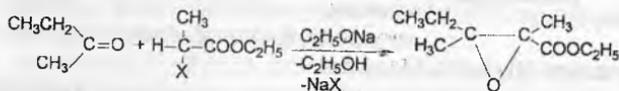
Бу гетероҳалқали бирикмалардан оксиранлар (эпоксидлар) эфир мойларининг таркибида учрайди. Аммо улар асосан алкенларни надкислоталар билан оксидлаб олинади:



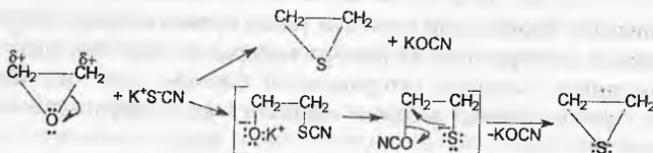
Галогеналканолларнинг кучли асослар билан реакциясидан ҳам оксиранлар ҳосил бўлади:



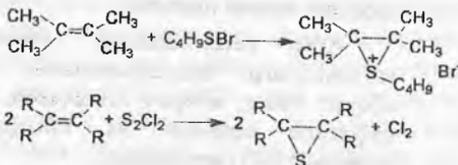
α -Галогенкислота эфирларининг альдегид ва кетонлар билан натрий этилат иштирокидаги реакциясидан оксиранлар синтез қилинади (Дарзин реакцияси, 1904 й.):



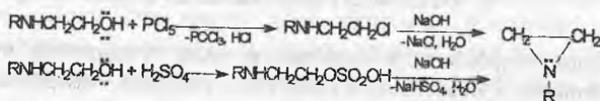
Тиранлар эса оксиранлардан калий тиоцианат таъсир этиб синтез қилинади:



Алкенларга S-галогентиолларнинг бирикишидан тиранларнинг тузи ва хлоролтингугурт билан реакциясидан эса тиран ҳосил бўлади:



Азиридинлар β -аминоспиртлардан, β -галогеноиминлардан (Габриэль, 1888 й.) ёки β -аминоспиртларнинг нордон сульфат эфирларидан ишқор таъсирида олинади:

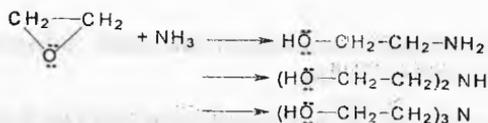


Бу уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар биологик жиҳатдан катта аҳамиятга эга, улардан турли органик бирикмалар ва доривор моддалар синтез қилинади. Улардан озгина миқдорда полимерларнинг таркибига қўшилса, полимер маҳсулотларнинг сифати яхшиланади.

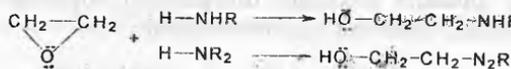
Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар кутбланган молекулалар бўлиб, дипол моментига эга.

Масалан, оксираннинг дипол momenti μ 1,88 D га тенг. Молекула мунгазам учбурчакдан иборат бўлиб, унинг бурчаклари $\sim 60^\circ$ га тенг. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар молекуласидаги C-O ва C-N боғлар кутбланган ва ундан ташқари кислород ва азот атомларининг тақсимланмаган электрон жуфтлари мавжуд.

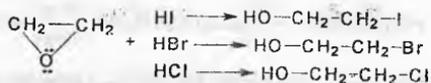
Шунинг учун, оксиранлар ва тиранлар нуклеофил ва электрофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Масалан, оксиранларнинг $-\text{NH}_2$, RNH_2 , R:Me , RMgX каби нуклеофиллар билан реакциялари оддий шароитда боради:



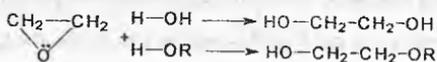
Бирламчи ва иккиламчи аминлар аммиакдан фарқ қилиб, оксиран билан қуйидагича реакцияга киришади:



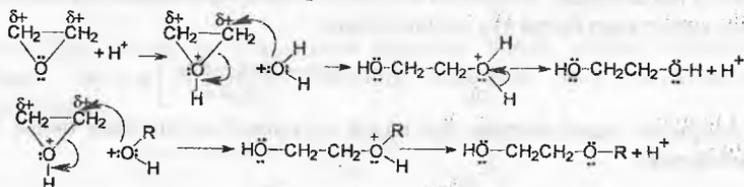
Оксиран водород йодид ва ҳатто водород хлорид, водород бромид кислоталарнинг сувли эритмалари билан реакцияга киришади ва галогенгидринларни беради:



Кам микдордаги катализаторлар ишгиرويкида оксиран сув ва спиртлар билан реакцияга киришади:

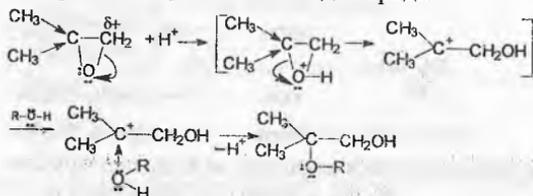


Катализатор вазифасини HX ва H_2SO_4 бажаради. Катализатор оксиран молекуласи билан қуйидагича таъсирлашади:

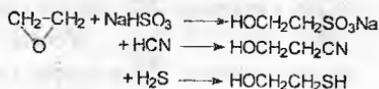


Оксираннинг сув ва спиртлар билан реакцияси натижасида этиленгликол ва турли целлозольвлар ҳосил бўлади.

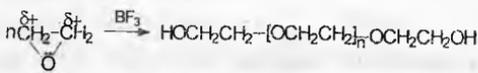
Носимметрик оксиранлар кислота таъсирида спиртлар билан бошқачарок реакцияга киришади ва реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмида боради:



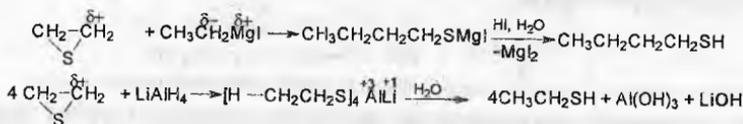
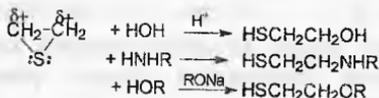
Оксиран натрий бисульфит, цианид кислота ва водород сульфид билан реакцияга киришади:



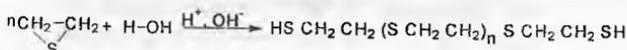
Сувсиз шароитда Льюис кислоталари таъсирида димерланиш, олигомерланиш ва полимерланишга учрайди:



Тираннинг кимёвий хоссалари оксиранинг хоссаларига ўхшаш бўлиб, реакциялар ҳалқанинг очилиши ҳисобига боради:



Тиран кислота ёки асос таъсирида қуйидагича реакцияга киришади:



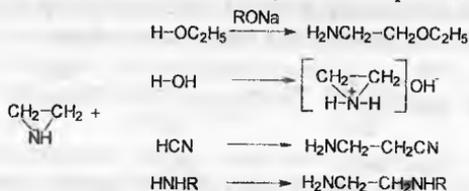
Тиранлар доривор моддалар олишда ва инсектицидлар, фунгицидлар сифатида ишлатилади. Азиридин ва унинг ҳосилалари асослар бўлиб, аммиакка ўхшаш кислоталар билан туз ҳосил қилади:



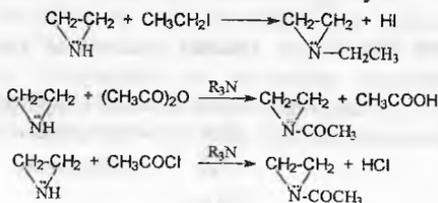
Азиридин калий метали ёки калий ва натрий қотишмаси билан калийли тузини беради:



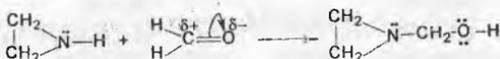
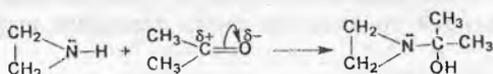
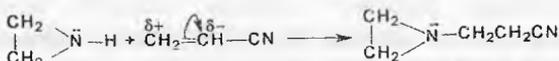
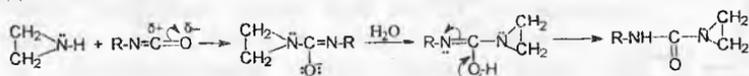
Азиридин нуклеофил реагентлар билан қуйидагича реакцияга киришади:



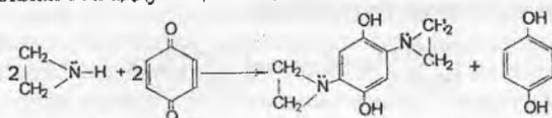
Азиридин бирикмаларини алкиллаш ва ациллаш мумкин:



Азиридин фаол кўш боғли бирикмаларга нуклеофил сифатида осон бирикади:

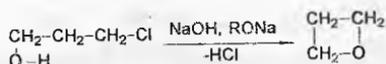


Бензохинон билан эса аддукт ҳосил қилади:

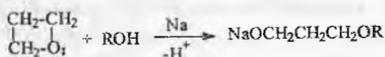
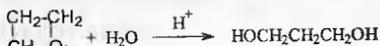


2. Тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикмалар- оксетанлар

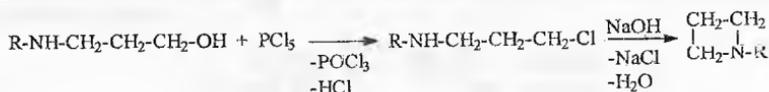
Оксетан тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикма бўлиб, асосан γ -галоген-алканоллардан синтез қилинади. Реакция нишқорий ёки алкоғолятлар шитирокида боради:

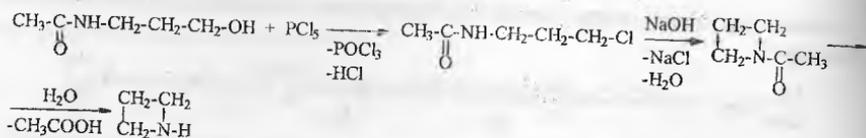


Оксетан кимёвий хоссаси жиҳатидан оксиранга ўхшаш бўлса ҳам нуклеофил реагентлар билан реакцияга нисбатан секин киришади, чунки ундаги бурчак кучланиш фарқи нисбатан кичик:

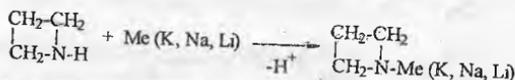


Тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикмалардан азетидин ва унинг ҳосилалари α -галогеноаминлардан ва α -аминоспиртлардан фосфор(V)-хлорид таъсир этиб олинади:





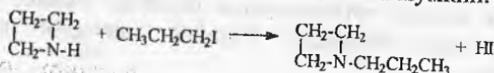
Азетидинлар кимёвий хоссалари билан азиридинларга ўхшаш. Шунинг учун кислоталар, фаол реагентлар билан реакцияга киришади. Азетидин ишқорий ер металллар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади:



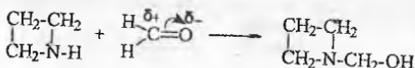
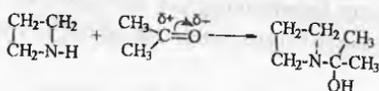
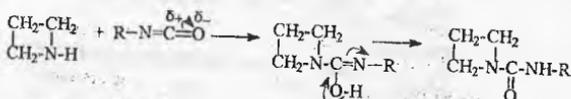
У галогенид кислоталар, сульфат, нитрат ва карбон кислоталар билан сувда эрийдиган тузларни ҳосил қилади:



Азетидин бирикмаларини алкиллаш ва ациллаш мумкин:



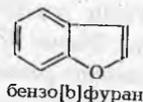
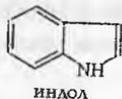
Азетидин фаол қўш боғ тутган органик бирикмалар билан реакцияга киришади:



3. Беш аъзоли гетероҳалкали бирикмалар

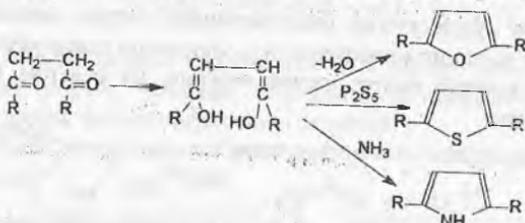
Битта гетероатом тутган беш аъзоли гетероҳалкали бирикмаларга пиррол, фуран ва тиофенлар мисол бўлади:

Бу гетеробирикмалар бензол ҳалқаси билан ҳам конденсирланган бўлиши мумкин. Масалан, индол, бензо(b)фуран, бензо(b)тиофен, карбазол ва ҳ.к:

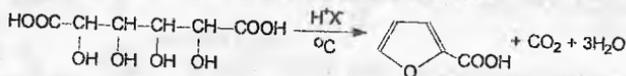


Бундай бирикмаларни олишни умумий усуллари бор.

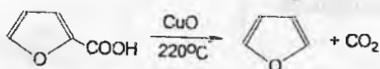
1,4-Дигидрокси-бирикмаларга турли реагентлар таъсир этиб, гетероҳалкали бирикмаларни олиш мумкин. Бу йўл билан фуран олиш учун 1,4-дигидроксибирикмага (1,4-диоксобирикмаларни ҳам қўллаш мумкин, чунки бундай бирикмалар таутомерия натижасида дигидроксибирикмалар ҳосил қилади) сувни тортиб олувчи моддалар (CH_3COCl , P_2O_5 ва бошқалар), тиофен олиш учун P_2S_5 , пиррол олиш учун эса аммиак таъсир эттирилади:



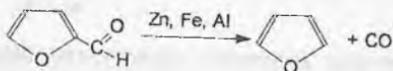
2. Қандларни оксидланишидан ҳосил бўлган олти атомли икки асосли карбон кислоталардан беш аъзоли гетероҳалкали бирикмалар олинади. Бу усул билан асосан фуран ва унинг ҳосилалари синтез қилинади:



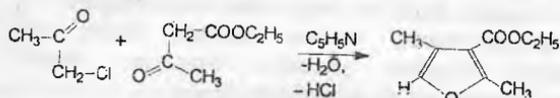
Бу мисолда слиз кислотадан пирослиз кислота - α -фуранкарбон кислота ҳосил бўлганлигини кўрдик. Агар пирослиз кислота мис оксиди билан натрон оҳаги иштирокида 220°C гача қиздирилса, декарбониллаш кетади ва фуран ҳосил бўлади:



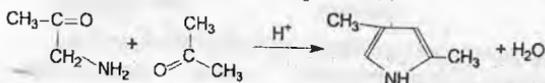
Фурфурол ҳам катализаторлар иштирокида қиздирилса, декарбониллашга учраб, фуранга ўтади:



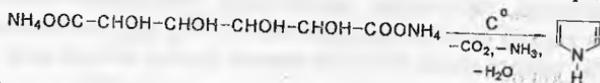
3. α -Галогенкетонларнинг β -кетокарбон кислоталарнинг конденсацияси пиридин таъсирида боради ва фуран қатори бирикмаларини беради (Фейст, 1902 йил, Бернари, 1912 йил);



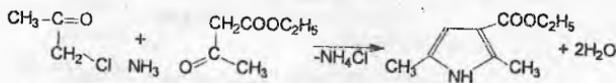
4. Пиррол ва унинг гомологлари олишда Кнорр (1886 й.) усулидан фойдаланиш мумкин. Бунинг учун α -аминокетон билан ацетон кислотали мухитда конденсациялаш реакциясига киритилади:



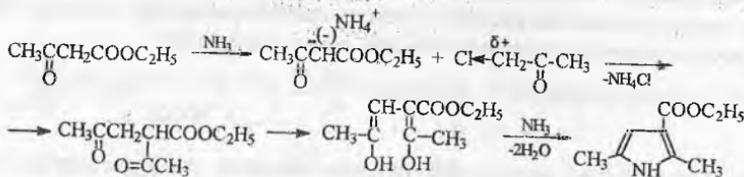
5. Слиз кислотанинг аммоний тузи қиздирилса пирролни беради:



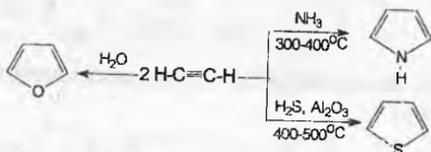
6. Карбонил гуруҳ тутган бирикмалардан пиррол ҳосилаларига ўтиши мумкин. Пиррол ва унинг ҳосилаларини α -хлоркетон ҳамда ацетосирка эфирига аммиак таъсир эттириб синтез қилиш мумкин. Бу реакция 1890 йили Ганч томонидан очилган:



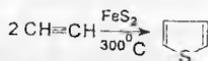
Муаллиф бу реакцияни қуйидагича боради деб ҳисоблайди:



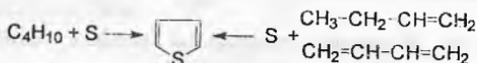
7. Фуран, тиофен ва пирролни ацетилендан олиш мумкин. Реакцияни аммиак билан олиб борилса - пиррол, сув билан - фуран, водород сульфид билан - тиофен ҳосил бўлади:



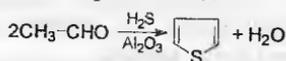
8. Ацетилен юқори ҳароратда қиздирилган пирит юзасидан ўтказилса, тиофен ҳосил бўлади:



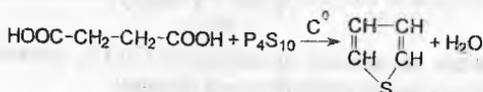
9. Бутан, бутен-1 ва бутадиен-1 олтингугурт билан 500-600°C да қиздирилса, тиофен ҳосил бўлади:



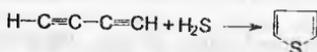
10. Ацетальдегид билан водород сульфид аралашмаси Al_2O_3 юзасидан 300°C да ўтказилса, яхши унум билан тиофен олинади:



11. Янтарь кислота ва фосфорнинг олтингугуртли бирикмасининг аралашмаси қиздирилса тиофен ҳосил бўлади:

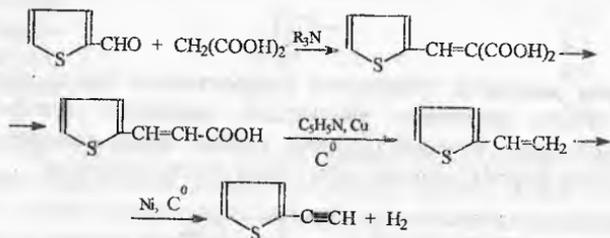


12. Водород сульфиднинг ацетилен бирикмалари билан реакция натижасида ҳам тиофен ҳосил бўлади:

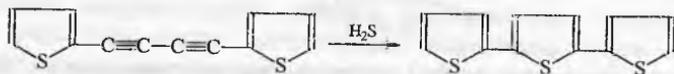


13. Тиофен альдегидининг малон кислота билан конденсацияси R_3N иштирокида олиб бориб, реакция маҳсулоти β -тиофенакрил кислотани декарбоксиллаш орқали винилтиофен олиш мумкин.

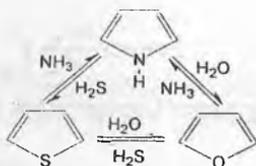
Винилтиофендан дегидрогенлаш орқали этинилтиофенга ўтилади.



Охириги модда ҳаво кислороди ва мис катализаторлигида оксидланса 1,4-дителифенил-1,3-бутадиин ҳосил бўлади. Бу бирикманинг водород сульфид билан реакцияси эса қуйидаги маҳсулотни беради:



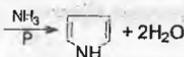
14. Беш аъзоли гетероҳалкали бирикмалар юкори хароратда сув, аммиак ёки водород сульфид иштирокида бир-бирига ўта олади. Бу реакцияларни 1963-йили Ю.К.Юрьев очган:



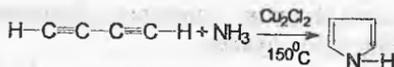
Амалиётда эса фурандан пиррол ва тиофен олинади, чунки қолган реакцияларнинг унуми 2% дан ошмайди.

Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларни олишнинг бошқа усуллари ҳам маълум.

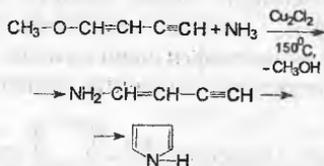
15. Ацетилен, формальдегид ва аммиак аралашмаси босим остида реакцияга киришиб, пиррол ҳосил қилади:



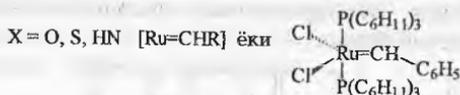
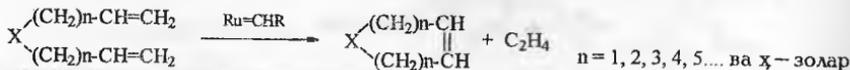
16. Диацетилен ва аммиак аралашмаси Sn_2Cl_2 катализаторларидан 150°C ўтказилса, 29% унум билан пиррол ҳосил бўлади:



17. 4-Метокси-3-бутен-1-инни худди юқоридек реакцияси натижасида юқори унум билан пиррол ҳосил бўлади:



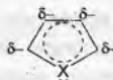
18. Турли ҳажмдаги тўйинмаган гетероҳалқали бирикмалар метатезис реакцияси бўйича диалкенил эфирлардан, диалкенил сульфидлардан ва диалкениламинлардан рутений (2+)нинг карбен билан комплекси катализаторлигида оддий шароитда юқори унум билан синтез қилинади.



Пиррол, фуран ва тиофен молекулалари конъюгирланган боғлар ва тақсимланмаган электронлар жуфтига эга бўлган гетероатомларни тутади. Бунинг натижасида олтига π -электронлар тутган конъюгирланган боғлар системасидан ташкил топган ҳалқа ҳосил бўлади. Шунинг учун Хюккелнинг

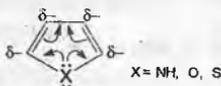
конъюгирланган халқа тутган бирикмаларнинг барқарорлиги тўғрисидаги қоидасини беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларга ҳам қўллаш мумкин. Бу бирикмалар ароматик хусусиятни намоён қилади.

Гетероатомнинг тақсимланмаган электрон жуфти электронодонор сифатида таъсир қилади ва халқадаги углерод атомининг π -электрон булутининг зичлигини оширади:



Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларнинг делокалланиш энергияси бензолга (~ 36.4 ккал/мол) нисбатан кичик. Бу энергия тиофенда ~ 29.1 ккал/мол, пирролда ~ 26.64 ккал/мол ва фуранда ~ 19.37 ккал/молга тенг.

Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар қутбланган бўлганлиги учун дипол моментга эга. Дипол моменти гетероатомдан халқага томон йўналгандир:



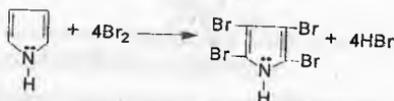
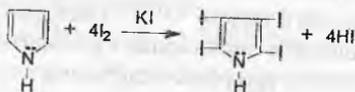
Пиррол, фуран ва тиофендаги боғларнинг узунлиги оддий боғларнинг узунлигидан кисқарок. Масалан, C-C 0,135-0,144 нм, C-N 0,145-0,147 нм, C-O 0,140-0,142 нм C-S 0,18 нм га тенг. Пиррол, фуран ва тиофен электронодонор бирикмалардир. Уларнинг ионланиш энергияси бензолга нисбатан кичик. Куйидаги жадвалда бензол, пиррол, фуран ва тиофенларнинг ионланиш энергияси дипол моментларининг қиймати келтирилган:

Халқали бирикма	Дипол моменти, ц, D	Ионланиш энергияси, эВ
Бензол	0	9,24
Пиррол	1,75	8,2
Фуран	0,70	8,9
Тиофен	0,55	9,0

Хюккелнинг тақрибий МО усули бўйича ҳисоблашлари кўрсатадики, бу гетероҳалқали бирикмалар барқарорлигининг сабаби халқа π -электронлари булутининг делокалланишига беради. Халқанинг делокалланиш энергияси гетероатомнинг электроманфийлигига ва C-X боғининг резонанс интегралига боғлиқ. Гетероатомнинг электроманфийлиги ортган сари делокалланиш энергияси камайд. Халқанинг делокалланиш энергияси тахминан $0,6 \beta$ (фуран) дан $0,9 \beta$ (тиофен) га ўзгаради. Бензол учун бу қиймат $\sim 1 \beta$ га тенг. Гетероҳалқа α -ҳолатининг электрон булути зичлиги β -ҳолатиникига нисбатан юқори. Шунинг учун беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар турли электрофил реагентлар билан осон реакцияга киришиб, α -ҳолатидаги водород алмашган бирикмаларни беради. Бензол, пиррол, фуран, тиофен ва уларнинг ҳосилалари ҳар хил электрофил реагентлар билан реакцияга киришганда, уларнинг фаоллиги куйидаги қатор бўйича камайиб боради:



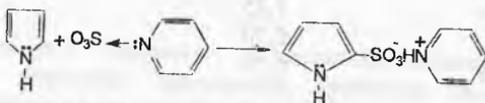
Бу эса уларнинг ионланиш энергиясининг камайишиган мос келади. Аммо гетероҳалканинг турига электрофил реагентининг фаоллигига ва реакциянинг шароитига қараб, улар электрофил алмашиниш, бириктиш реакцияларига киришиб, ҳар хил маҳсулотларни ҳосил қилади. Улар ацидофоблик хоссани намоён қилади. Пиррол ўзининг хоссалари билан фенолга ўхшайди. Пирролда электронодонорлик хусусияти кучли намоён бўлганлиги сабабли турли электрофил алмашиниш реакцияларига осон киришади. Пирролга бромли сув ёки иод таъсир эттирилса, тетрагалогенпирролни беради:



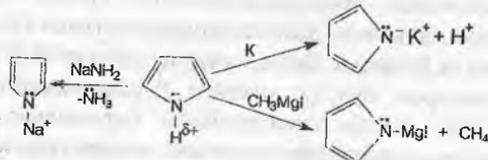
Пирролни тўғридан-тўғри нитролаб бўлмайди. Нитролаш учун ацетилнитрат ёки бензоилнитрат таъсир эттирилса, α-нитропиррол ҳосил бўлади:



Сульфолаш А.П.Терентьев буйича пиридинсульфотриоксид ёрдамида олиб борилади:

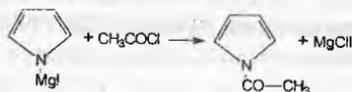
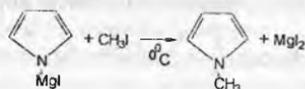


Пиррол кутбланган N-H богга эга бўлиб, у кучсиз кислота. Унинг pKa ~16,5 га тенг. У ўзининг кислоталик хоссаси билан этанолга яқин. Пиррол натрий амиди, калий метали ва магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб, ўз водородини металга алмаштира олади:



Айниқса, пирролнинг магнийорганик бирикмасидан органик синтезларда кенг фойдаланилади.

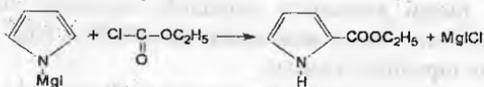
Пиррилмагнийоидини алкиллаш ва ациллаш мумкин. Реакция нолдан паст ҳароратда олиб борилса, N-алкил- ёки N-ацилпирроллар олинади:



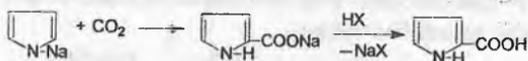
Юқори ҳароратда эса α -алкил- ёки α -ацилпирроллар ҳосил бўлади:



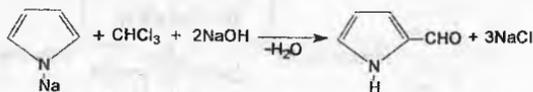
Пиррилмагнийодиддан этилхлорформиат таъсирида α -пирролкарбон кислотанинг эфирларини олиш мумкин:



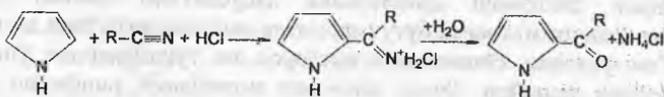
Пирролнинг ишқордаги эритмасига CO_2 юборилса пирролкарбон кислота ҳосил бўлади:



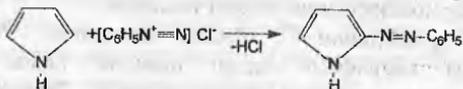
Пирролнинг натрийли бирикмаларидан Реймер-Тиман реакциясига ўхшатиб пирролкарбальдегид олинади:



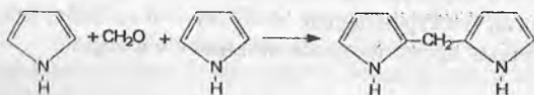
Пиррол кислоталарга ўта таъсирчан модда бўлишига қарамасдан, ундан кислота нитрили билан Хеш реакциясига киришиб, альдегид ва кетонларни ҳосил қилади:



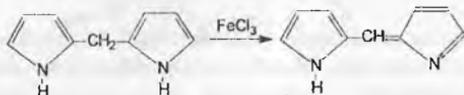
Пиррол азобириқиш реакциясига киришади ва диазобирикмаларни беради:



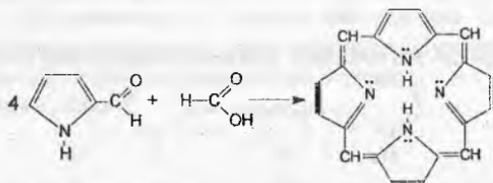
Пиррол фенолга ўхшаб, формальдегид билан поликонденсация реакциясига киришиб, дипиррилметан бирикмасини беради:



Дилиррилметанни FeCl_3 билан оксидланса, пиррометенга ўтади:

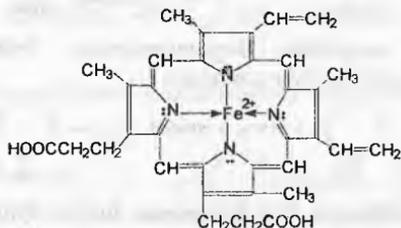


Пирролкарбальдегид билан чумоли кислотанинг аралашмаси қиздирилса, порфин ҳосил бўлади:



Порфинлар ҳам ароматик бирикмалар бўлиб, MgCl_2 , FeCl_2 ёки $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ билан реакцияга киришиб, комплекс бирикмаларни беради. Порфиннинг Fe^{2+} ион билан комплекси гемоглобин, Mg^{2+} билан комплекси эса хлорофиллнинг таркибига киради.

Қонга қизил ранг берувчи модда-гемоглобин оксил модда хромопротеид бўлиб, қизил ранг берувчи оксил қисми глобин ва оксилмас пигмент қисми гем $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}$ дан иборат. Гем порфирин бўлиб, темир Fe^{2+} иони билан комплекс ҳосил қилиб боғланган:



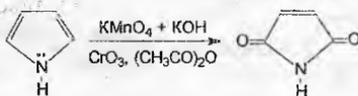
Г. Фишер гемни тузилишини 1927 йилда аниқлади ва уни синтез қилди. Порфирин системаси ароматиклик хусусиятини намоён қилади. Азот атомларидан иккита заряд бутун ароматик системалар бўйича делокаллашган.

Гем ўпқадан тўқималарга кислород ва тўқималардан ўпкага карбонат ангидридни ташийди. Бунда кислород молекуласи порфирин ядроси ичига кириб «клатрат» кучлар ҳисобига тортилади ва ўпқадан тўқималарга ва аксинча тўқималардан CO_2 молекуласини ўпкага ташийди.

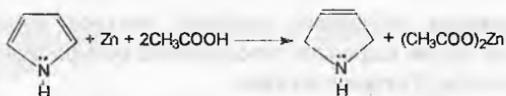
Хлорофилл тузилишини Г. Фишер аниқлаган. Ўсимлик тўқимасини хромопластларида хлорофилл оксил пластин билан боғланган бўлиб, хромопротеид хлоропластинини ҳосил қилади. Биринчи марта синтетик хлорофилл Гарвард университети олими Р. Вудворд томонидан олинган. Хлорофиллдаги порфирин халқасининг конъюгирланган қўш боғлар системаси 26 умумлашган электроилардан ($4n+2$ да $n=6$ га тенг) иборат бўлиб, Хюккел қоядасига биноан ароматик хоссасини намоён қилади.

Хлорофилл ўсимликларнинг ривожланишида муҳим роль ўйнаб, фотосинтез жараёнининг сенсибилизатори ҳисобланади. Хлорофилл молекуласи қуёш нурини ютиб, тўқимада фотосинтез жараёнини бошлаш учун зарур бўлган маълум тўлқин узунликдаги энергияни етказиб беради.

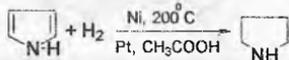
Пирролни оксидлаш ва қайтариш мумкин. Агар пиррол KMnO_4 нинг ишқорли эритмаси ёки CrO_3 нинг сирка ангидриддаги эритмаси билан оксидланса, малеин кислотанинг имиди ҳосил бўлади:



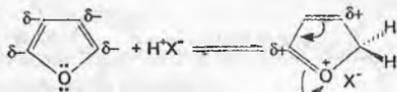
Пирролни бензолга ўхшаб қисман ёки тўла қайтариш мумкин. қайтариш рух метали ва сирка кислота билан олиб борилса, чала қайтариш рўй беради ва пириролинга ўтади:



Пирролни никель, платина катализаторлари иштирокида водород билан қайтарилса, у тўла қайтарилиб пиirroлидин ҳосил бўлади.



Фуран минерал кислоталар таъсирида протонни бириктиради:

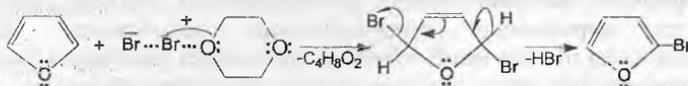


Кўпинча протонланиш α -углерод ҳисобига боради, ёпиқ конъюгиранган системанинг барқарорлиги бузилади ва натижада олигомерланиш, полимерланиш кетади:

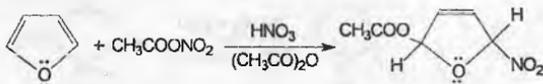


Фуран кислоталарнинг таъсирига бекарор бўлишига қарамадан сульфолаш, нитролаш, Фридель-Крафтс бўйича ациллаш, галогенлаш, азобириқиш реакцияларига киришади. Аммо реакцияларнинг шароити бензолда борадиган реакциялар шароитидан фарқ қилади.

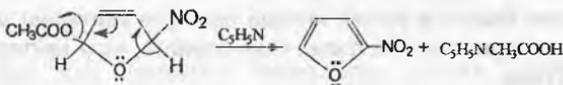
Фуран ҳалқасидаги кислород атомининг р-электронлари диен системанинг π -электронлари билан нисбатан камроқ таъсирлашган бўлганлиги учун электрофил алмашиниш реакциялари асосан 1,4-бириқиш орқали боради. Масалан, фуран пиридиндибромид ёки диоксандибромид ёрдамида бромланса, 1,4-бириқиш кетади ва кейин бу махсулот α -бромофуранга айланади:



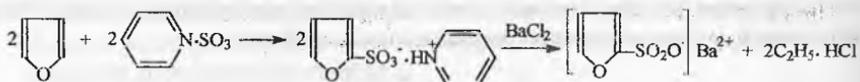
Айрим реакцияларда 1,4- бирикеш маҳсулотини ажратиб олиш мумкин. Масалан, фуранинг нитролаш ацетилнитрат таъсирида олиб борилса, 1,4- бирикеш маҳсулоти чўкмага тушади:



Агар унга пиридин қўшилса, α-нитрофуранга айланади:



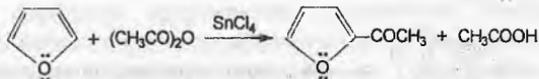
Фуран реакция қобилияти нисбатан пастроқ бўлган пиридинсульфо- триоксид билан оддий шароитда таъсирлашиб сульфобирикмага айланади, уни барийли туз ҳолида чўктириш мумкин:



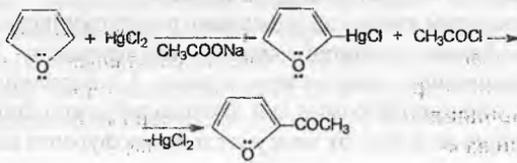
Фуран diaзоний тузлари билан реакцияга киришади ва diaзобирикмани беради:



Фуран ва унинг ҳосилаларини Фридель-Крафтс бўйича сирка ангидриди билан кучсиз катализатор SnCl4 иштирокида ацилламса, ацетил бирикмани беради:



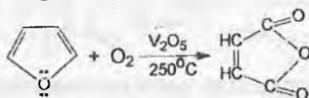
Аммо кейинги пайтда ациллаш ва иодлаш реакцияларини олиб бориш учун фуранни симоб тузлари билан берган металлорганик бирикмаларидан фойдаланилмоқда. Бунинг учун фуранни натрий ацетатдаги аралашмасига HgCl2 таъсир эттирилади ва симоборганик бирикма олинади. Сўнгра унга ацетилхлорид қўшилса, α-ацетилфуран ҳосил бўлади:



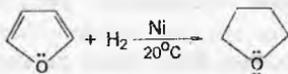
Худди шундай симобли бирикмадан α -иодфуран олиш мумкин:



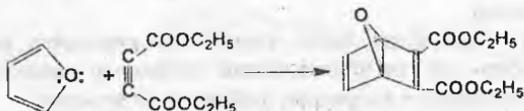
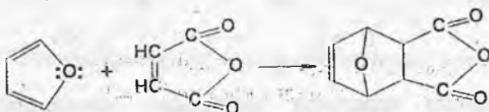
Фуран кислород ва V_2O_5 иштирокида юкори хароратда (250°C) оксидланса, бензолга ўхшаб малеин ангидридини беради:



Агар фуран водород ва никель метали таъсирида хона хароратида қайтарилса, тетрагидрофуранга айланади:



Фуран ва унинг ҳосилалари 1,3-диенларга ўхшаб малеин ангидриди билан диен синтезига киришади:



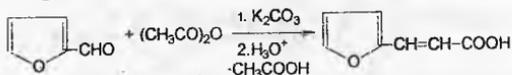
Академик И.П. Цукерваник бу реакция асосида олинган эндотални ғўза баргини тўктирувчи восита сифатида қўллаган.

Фуран бирикмаларининг ичида амалий ва назарий жиҳатдан аҳамиятлиси фурфурул ҳисобланади.

Фурфурул альдегидларга хос бирикиш, алмашиниш ва конденсация реакцияларига киришади.

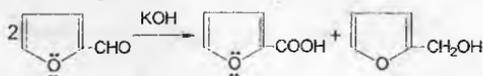
Бу тур реакциялардан фақат конденсация реакцияларига қисман тўхталамиз.

Фурфурул натрий ацетат ёки поташ иштирокида сирка альдегиди билан Перкин реакциясига киришади:



У икки асосли карбон кислота ҳамда пиридин иштирокида қиздирилса, Кневенагель реакцияси бориши натижасида β -фурилакрил кислота ҳосил бўлади. Конденсация реакцияларининг механизми қўлланманинг биринчи қисмида тўла берилган бўлганлиги учун бу ерда умумий реакция ҳолида келтирилган.

Фурфурол бензальдегидга ўхшаш, бир вақтнинг ўзида бир молекуласи оксидланса, иккинчиси қайтариледи:



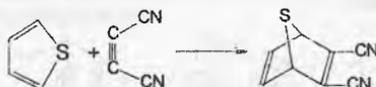
Фурфурол ҳам калий циан иштирокида бензоин конденсацияга киришади ва фуруинни ҳосил қилади:



Фуруин эса фурил кислота олиш учун ишлатилади.

Тиофен беш азоти гетероҳалқали бирикмалар ичида ўзининг хоссалари билан бензолга жуда ўхшаш кетади. Тиофеннинг π -электронларининг донорлик хусусияти нисбатан камроқ бўлганлиги учун бирикиш реакцияларига мойиллиги паст.

Тиофен, фуран ва пирролдан фарқ қилиб, диенофил билан реакцияга ёмон киришади. Аммо фаоллиги кучли бўлган изатин ва ацетилендикарбон кислотанинг нитрили билан реакцияга киришиб, аддукт беради:

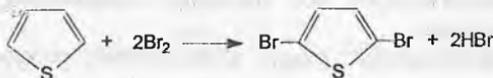


Тиофен бензолга караганда электрофил алмашиниш реакцияларига осонроқ киришади.

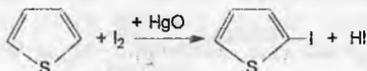
Тиофен уй ҳароратида бром, хлор билан реакцияга киришади. Реакция натижасида моно-, ди- ва полигалогидли тиофенлар ҳосил бўлади. Тиофенни хлорлаш учун сульфурил хлориддан фойдаланиш мумкин:



Тиофен бромнинг бензолдаги эритмаси ёки бромсукцинимид таъсирида бромланса α, α -дибромтиофен ҳосил бўлади:

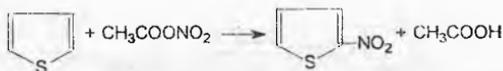


Агар унга катализатор иштирокида йоднинг булаклари қўшилса, α -йодотиофен ҳосил бўлади:



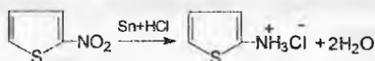
Тиофен фуранга нисбатан кислота ва оксидловчилар таъсирига жуда чидамли бирикма.

Аммо, нитрат кислота тиофен молекуласини бутунлай оксидлаб юборади. Шу сабабдан тиофенни ацетилнитрат таъсирида нитроланади:



Шу реакция тошқумир смоласидан олинган бензолни тиофендан тозалашда қўлланилади.

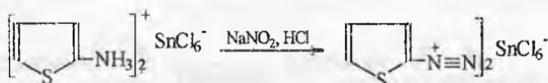
α -Нитротиофен кислотали муҳитда металллар ($\text{Sn}+\text{HCl}$) билан қайтарилса амин ҳосил бўлади:



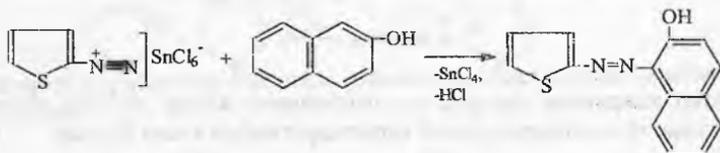
Бу амин эса қалай (IV)-хлорид билан туз беради:



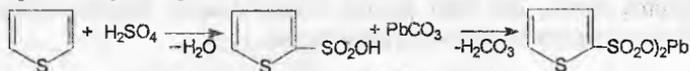
Тузга кислотали муҳитда натрий нитрит қўшилса диазоний бирикмени беради:



Бу диазоний бирикма феноллар билан азобириқиш реакциясига киришади ва азобуёғини беради:

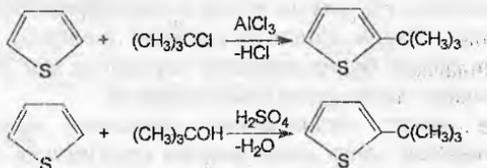


Тиофен бензолдан фарқ қилиб, совукда сульфоланади ва PbCO_3 билан реакцияга киришиб сувда эрийдиган туз ҳосил қилади:

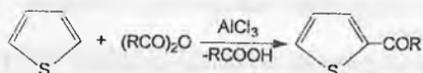
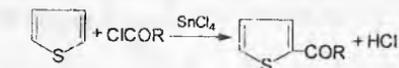


Бу реакция бензолни тиофендан тозалашда қўлланилади.

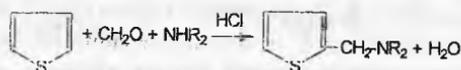
Тиофени алкенлар, галогеналканлар, спиртлар билан BF_3 , H_2SO_4 , SnCl_4 , AlCl_3 катализаторлар таъсирида алкилланса, алкилтиофенларни беради:



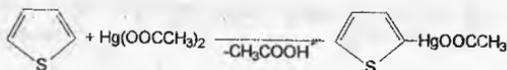
Кислотанинг хлорангидриди ёки ангидридлари таъсирида ацилланса, α -ацилтиофенларни беради:



Тиофен хлорметиллаш, формиллаш, аминотетиллаш (Манних) реакцияларига киришади:



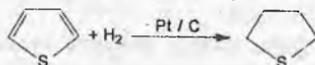
У симоб тузлари билан реакцияга киришиб, α-моноалмашган бирикмани беради:



Тиофен бензолга ўхшаш оксидловчилар таъсирига чидамли (KMnO_4). Аммо тиофенни ҳам фуран ва пиррол каби, қисман ёки тўла қайтариш мумкин:



Агар тажрибада водород ва платинанинг кўмир сатҳига чўктирилгани ишлатилса, тўла қайтариш бориб тетрагидротиофен ҳосил бўлади:



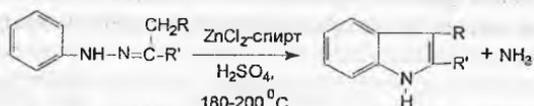
Шундай қилиб, биз беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларни олиш ва қимёвий хоссаларини батафсил кўриб чиқдик.

4. Конденсирланган беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

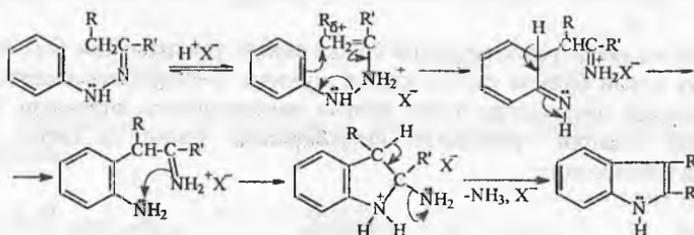
Беш аъзоли битта гетероатом тутган конденсирланган бирикмаларга индол ва карбазол мисол бўлади. Индол ва карбазол тошкўмир смоласидан ажратиб олинади. Индол табиий бирикмаларнинг таркибида ҳам учрайди. Аммо индол ва унинг ҳосилалари синтез усули билан олинади.

Индол ва унинг ҳосилаларини олишнинг кенг тарқалган усули фенилгидразонларнинг ҳалқа ҳосил қилиши ҳисобланади. Бу реакцияни H_2SO_4 , HCl , ZnCl_2 , H_3PO_4 , BF_3 иштирокида олиб борилади.

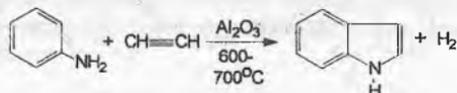
Индол олиш усулини немис олими Э.Фишер томонидан 1883 йили очилган:



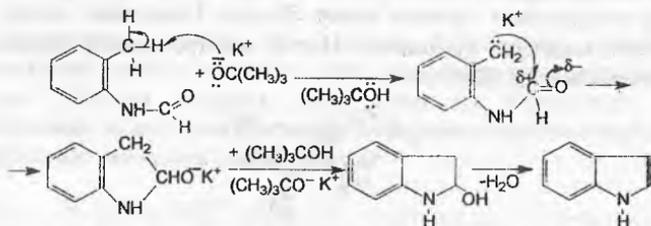
Фишер реакциясида гидразонлар қайта гурухланиб, гидразинларга айланади. Гидразинлар сигматроп қайта гурухланишига учраб, пиррол ҳалқасини ҳосил қилади:



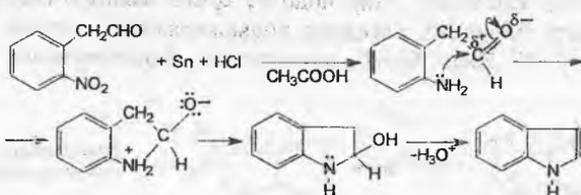
Анилин буғи билан ацетилен аралашмаси юқори ҳароратда найчадаги Al_2O_3 устидан ўтказилса, индол ҳосил бўлади:



N-Формил-о-толуидиндан кучли асос учламчи бутоксид калий ёрдамида индол олиш мумкин:

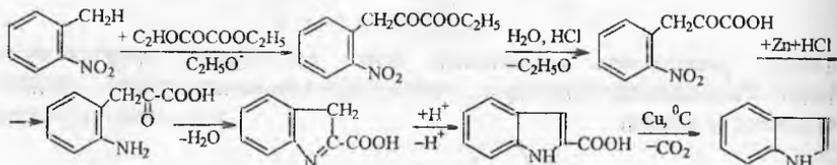


o-Нитрофенилацетальдегиддан бир вақтнинг ўзида қайтариб ($\text{Sn}+\text{HCl}$) туриб, индол ҳалқасига ўтиш мумкин:

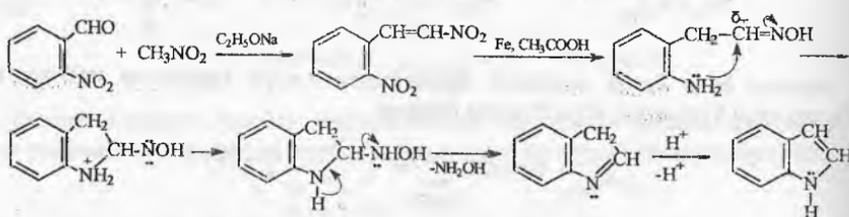


o-Нитротолуолнинг диэтилоксалат билан мураккаб эфир конденсациясидан (Райссерг, 1897 й) ҳосил бўлган o-нитрофенилкетопропион кислота этил

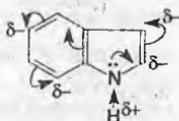
эфирини рух метали ёрдамида қайтарилса, о-аминофенилкетопропион кислотага ўтилади. Уни мис катализатори таъсирида декарбоксиллашга учратиб индол олинади:



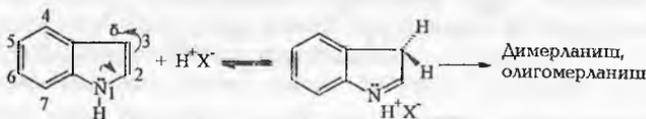
Индол ва унинг гомологлари бoшқа синтез усуллари ҳам бор. Масалан, Нениеску усули бўйича синтез қилиш мумкин. о-Нитробензальдегид кучли асос таъсирида нитрометан билан кротон конденсацияга киришади. Реакция натижасида олинган тўйинмаган нитробирикма темир ва сирка кислота таъсирида қайтарилди:



Кимёвий хоссалари жиҳатидан индол пирролга ўхшаб кетади. Индолдаги азот атоми электронодонор сифатида таъсир кўрсатади ва углерод атомларида электронлар зичлигининг ортиши содир бўлади. Индолнинг дипол momenti 2,05 μD бўлиб, молекула кутланган. Индол электронодонор бирикма бўлиб, ионланиш энергияси 7,8 эВ га тенг:



Индол кучсиз асос бўлиб, турли электрофил реагентлар билан реакцияга киришади. Бензол ҳалқасининг таъсирида индолнинг 3-ҳолатидаги водороди реакциясига осон киришади. Агар индолга кучли кислота таъсир эттирилса, протон 3-ҳолатга бирикади, натижада конъюгирланган система бузилади ва фаол қўш боғ $C=N^+$ ҳосил бўлиб, димерланиш, олигомерланиш реакциялари болади:

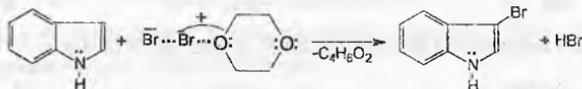


Индол электронодонор ва ацидофоблик хусусиятига эга бўлганлиги учун кучли электрофиллар уни оксидлаши ва олигомерлаши мумкин, ammo кучсиз электрофил реагентлар таъсирида 3-ҳолатида алмашилини рўй беради.

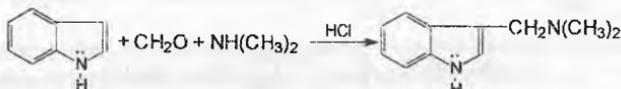
Пиридинсульфотриоксид ёрдамида индолга сульфогуруҳ киритилади:



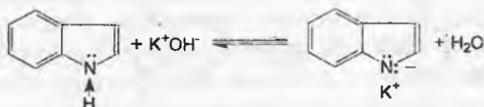
Диоксандибромид таъсирида индолни бромлаш мумкин:



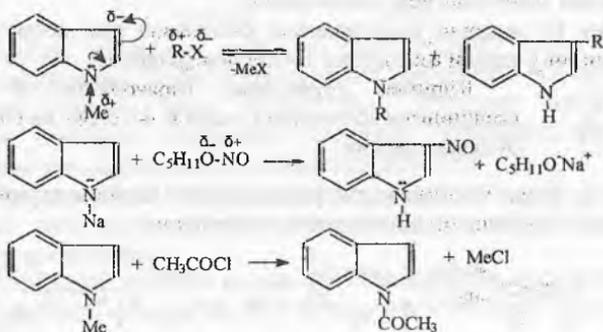
Формальдегид ва иккиламчи амин индол билан Манних реакциясига киришади;



Нитролаш, нитрозириш, алкиллаш ва ациллаш юмшоқ шароитда индолнинг металл тузлари орқали амалга оширилади. Индолга ишқорлар, алкогюлятлар, металлорганик бирикмалар таъсир эттирилса, унинг металл ҳосиласи олинади:

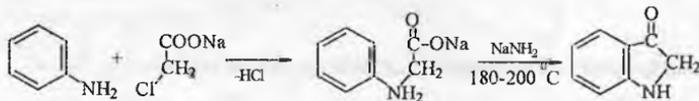


Индолнинг бундай тузи кучли нуклеофил реакцияга киришиш қобилиятини намойён қилгани учун уни алкиллаш, ациллаш, нитрозиллаш мумкин. Реакция маркази азот атоми ва 3-ҳолатдаги углерод атоми ҳисобланади. N-ва C-реакция махсулотларининг нисбати ҳароратга, эритувчига ва металлнинг табиатига боғлиқ бўлади:

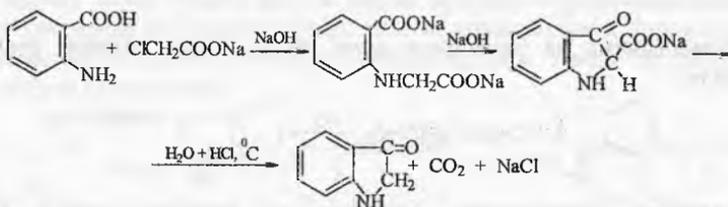


Индолнинг кислород тутган бирикмаларига индоксил, оксиндол, диоксиндол ва изатин киради. Шулардан индоксил ва изатин индиго бўғининг саноатда олишдаги оралик махсулотлардир. Индоксил саноатда икки хил йул билан олинади:

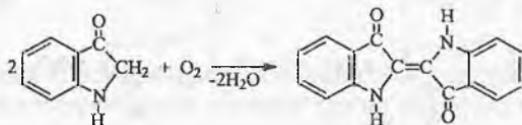
1. Анилин ва монохлорсирка кислотадан олиш:



2. Антранил кислота ва монохлорсирка кислотадан олиш:



Шу икки усул билан олинган индоксил оксидланиб, индигога айлангирилади. Оксидлаш ишқорий мухитда ҳаво кислороди ҳисобига боради:



5. Беш аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар

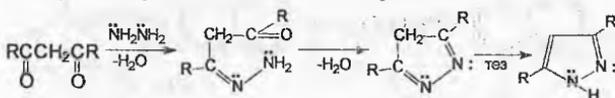
Беш аъзоли икки гетероатомли гетероҳалқали бирикмаларга пиразол, имидазол, оксазол, тиазол ва уларнинг ҳосилалари киради. Бу бирикмаларнинг баъзи ҳосилалари тиббиётда кенг ишлатилади.

1. **Пиразол.** Бу моддани номланишида иккиламчи азот атомидан бошлаб, ҳалқадаги иккинчи учламчи азот атоми томон номерланади:

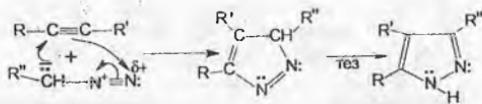


Кўриниб турибдики, пиразолнинг 4 та мономерлашган ҳосилалари, яъни R 1-, 3-, 4- ва 5-ҳолатларда бўлиши мумкин.

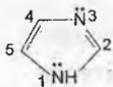
Пиразол ва унинг ҳосилаларини β-дикарбонил бирикмаларнинг гидразин ёки унинг ҳосилаларининг реакциясидан олиш мумкин:



Ацегилен ва унинг ҳосилаларини диазоалканлар билан реакцияга киришиши натижасида ҳам пиразоллар ҳосил бўлади:

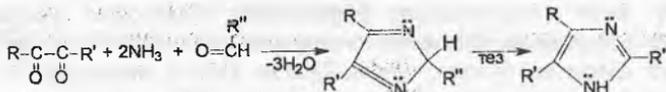


2. Имидазол. Имидазолда ҳам юқорида келтирилган сингари номерлаш олиб борилади.

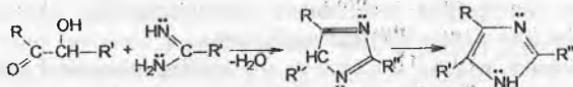


Кўриниб турибдики, бу молдада азот атомлари 1,3-ҳолатларда жойлашган. Имидазолнинг асосий реакция марказлари 1-, 2-, 4- ва 5-ҳолатлари ҳисобланади.

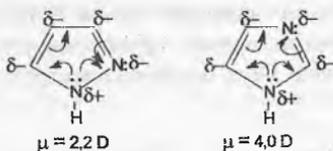
Агар пиразол β-дикарбонил бирикмалардан олинган бўлса, имидазол α-дикарбонил бирикмалардан ҳосил қилинади:



Имидазол ва унинг ҳосилаларини α-гидроксикарбонилли бирикмаларнинг амидинлар билан реакцияси натижасида ҳосил қилиш мумкин:



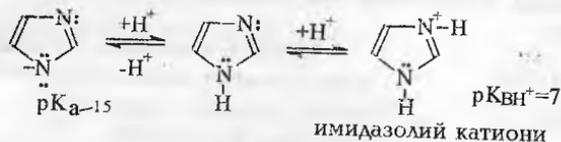
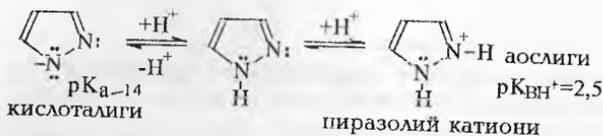
Пиразол ва имидазол ҳалқаларининг ароматиклик хоссасини намён қилишида иккиламчи азот атомининг умумлашмаган p электронлари ҳам иштирок этиб, Хюккелнинг конъюгирилган ҳалқа тутган бирикмаларнинг барқарорлиги тўғрисидаги қондасига мос келадиган 6 π-электронлар системасини ташкил этади. Пиразол ва имидазол молекулалари кутбланган бўлганлиги учун дипол моментига эга ва у гетероатомдан ҳалқага томон йўналган бўлади:



Бу бирикмалар пирролга нисбатан турғунроқдир, чунки пиразол ва имидазол молекулаларида битта углерод атоми ўрнига қўш боғ ҳосил қилувчи электроманфий учламчи азот атоми бор. Учламчи азот атомидаги умумлашмаган электрон жуфтлари ҳалқадан ташқарига йўналган ва электронларнинг делокалланишида деярли қатнашмайди.

Пиразол ва имидазол молекулаларидаги иккиламчи азот атомларининг умумлашмаган электрон жуфтлар ҳалқа молекуляр орбиталларини ҳосил бўлишида кўпроқ қатнашади.

Кимёвий жиҳатдан пиразол ва имидазол ҳамфотерлик хусусиятини намён этади, яъни кучсиз NH-кислота ҳамда ўртача кучга эга бўлган асосдир:

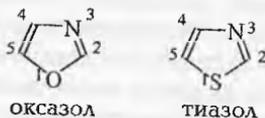


Демак, имидазол пиразолга нисбатан юкори асослик хусусиятини намоён этади.

Бу икки гетероҳалкали бирикмалар электрофил реагентлар билан реакцияга киришади. Реакцияда электрофил реагентнинг хужуми учламчи азот атомига йўналган бўлади. Ҳосил бўлган турғун пиразолий ва имидазолий катионлари кучли электрофил реагентлар билан (нитролаш, сульфолаш, галогенлаш) реакцияга киришиб, пиразолдан 4-ҳолати, имидазолдан эса 4- ёки 5-ҳолати алмашинган ҳосилалари олинади.

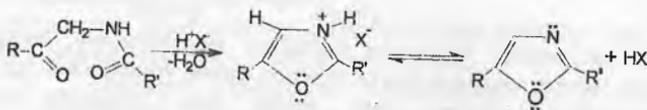
Аммо, электрофил алмашиниш реакцияларидан алкиллаш ва ациллаш реакциялари азот атомига йўналган бўлади.

3. Оксазол, тиазол. Оксазол ва тиазол ҳам имидазолга ўхшаш бирикмалар бўлиб, имидазолдаги иккиламчи азот O ёки S атомларига алмашган. Шунинг учун бу моддаларнинг хоссалари фуран ва тиофенларникига ўхшаш кетади:

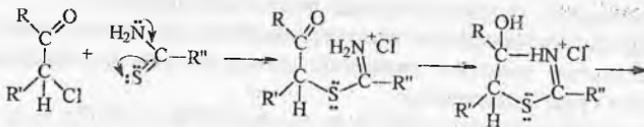


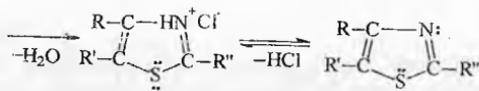
Оксазол, тиазол ва уларнинг баъзи бирикмалари доривор моддалар, витаминлар ва антибиотикларнинг таркибига киради.

Оксазолларни олиш учун α -ациламинокарбонил бирикмалардан фойдаланилади:

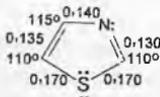
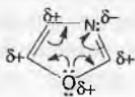


Тиазолларни олиш учун Ганч (1888) усулидан фойдаланилади:





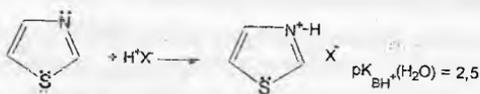
Оксазол ва тиазол молекулаларида ҳам бл-электронлар системасининг беш аъзоли ҳалқа бўлиб делокалланиши туфайли молекула барқарор бўлади:



Азот атоми электронни тортиш хусусиятига эга бўлганлиги учун, ҳалқадаги бошқа атомлар қисман мусбат зарядланган бўлади.

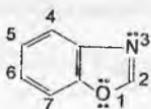
Атомлар орасидаги боғларнинг узунлиги деярли тенглашган, бундай ҳол конъюгирланган системалар учун хос.

Оксазол ва тиазол кучсиз асос хоссасини намоён этади, яъни кислоталар билан туз беради:



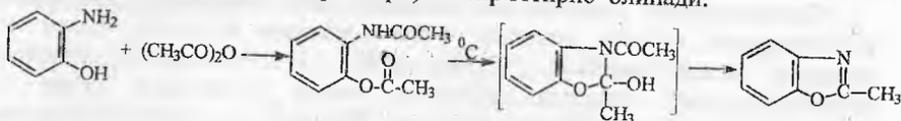
Бу моддаларда алкиллаш реакциялари азот атомига йўналган бўлиб, N-алкилоксазолий ва N-алкилтиазолий тузлари ҳосил бўлади:

4. Бензоксазол



Бензоксазол, оксазолни бензол билан конденсирланган ҳосиласидир.

Бензоксазолларни асосан о-аминофенолга карбон кислота ёки уларнинг ҳосилаларини (асосан ангидридлари) таъсир эттириб олинади:

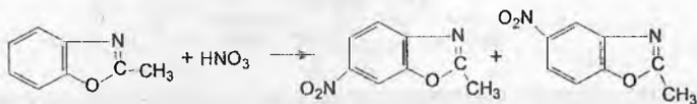


Бензоксазоллар олишнинг бошқа усуллари ҳам мавжуд.

Бензоксазолда бензол ҳалқасининг электроноакцепторлик хусусияти жуда оз даражада сезилади, бунга сабаб - оксазол молекуласидаги иккита электроманфий элемент азот ва кислород атомларининг мавжудлигидадир.

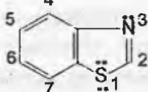
Шунинг учун бензоксазолнинг кимёвий хоссалари оксазолнинг хусусиятига жуда ўхшаш, яъни у ҳам кучсиз асос бўлиб, оксазол сингари RI билан алкилланиб, тўртламчи аммоний тузларни ҳосил қилади.

Бензоксазолда электрофил алмашиниш реакцияси бензол ҳалқасининг водороди ҳисобига содир бўлади:

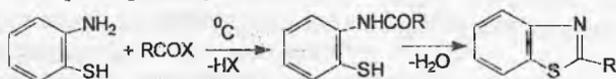


Оксазол сингари бензоксазолни 2-ҳолатидаги ўринбосарларнинг реакцияга киришиш қобилияти юқори. Масалан, 2-метилбензоксазол альдегидлар билан конденсацияга учраса, 2-галогенли ҳосиласи нуклеофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Бензоксазолнинг 2-ҳолатига нуклеофил алмашишиш реакцияси тўғрисида бошқа маълумотлар ҳам маълум.

5. Бензтиазол



Бу модда о-аминотиофенол ва карбон кислоталарнинг ангидридлари ёки уларнинг хлорангидридларидан фойдаланилган ҳолда олинади:



Реакция натижасида, оралик модда сифатида S-ациламинотиофеноллар ҳосил бўлади. Бу реакцияда карбон кислота ўрнига альдегид ишлатса ҳам бўлади. Бензтиазол молекуласини ҳосил қилишнинг қатор усуллари мавжуд, ammo биз яна бир усулини келтириш билан қифояланамиз:



Ҳосил бўлган бирикма таутомер ҳолатида бўлиб, маълум шароитларда бензтиазолин-2-тион ёки 2-меркаптобензтиазол тузилишига эга бўлади.

Бензтиазолнинг 2-ҳолати ҳам реакцияга осон киришади. Электрофил реагентларнинг хужуми ҳалқанинг 6-ёки 5-ҳолатига йўналган бўлади. Бу моддалар устида академик И.П.Цукерваник, Н.К.Рожкова ва уларнинг шогирдлари кенг тадқиқот ишларини амалга оширганлар. Улар 2-меркаптобензтиазолни алкиллаш реакцияси 2-ҳолатга кетишиши исьотлашган ва шу ишлар натижасида ғўза баргини тўқичи учун дефолиант - бутилкаптакс препаратини синтез қилиб, кишлоқ хўжалигида қўллаганлар:

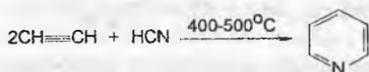


6. Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

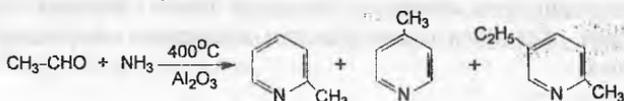
Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмаларда ҳалқани ташкил қилишда бешта углерод атомларидан ташқари яна битта гетероатом (N, O, S) катнашади. Бу тур бирикмаларга пиридин, пирил тузлари ҳамда уларнинг ҳосилалари киради.

Пиридин ва унинг алкилалмашган бирикмалари тошқумирни қурук ҳайдашда ҳосил бўладиган тошқумир смоласидан олинади. Бу эса пиридин маҳсулотлари олишнинг саноат усули ҳисобланади.

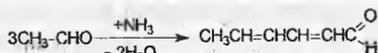
Ацетилен ва HCN аралашмаси киздирилган найчадан ўтказилса, пиридин ҳосил бўлади. Бу усул биринчи марта 1877 йилда Рамзай томонидан таклиф этилган, ammo унуми юқори бўлмагани учун препаратив аҳамиятга эга эмас:



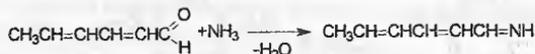
Альдегид ва аммиак 400°C да Al_2O_3 устидан ўтказилса, алкилпиридинларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



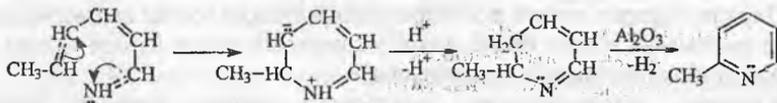
Реакцияда уч молекула сирка альдегиди аммиакнинг катализаторлигида альдол конденсацияга киришади. Конденсация реакцияси бир қанча йўналишда боради. Лекин биз шу йўналишлардан бири, α -пиколиннинг ҳосил бўлиш тартибини кўриб чиқамиз. Аввало сирка альдегид альдол-кротон конденсацияга киришиб, гексадиен-2,4-альни ҳосил қилади:



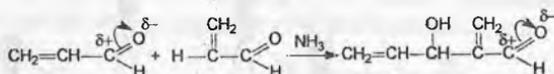
Ўз навбатида альдегид аммиак билан таъсирлашади ва гексадиен-2,4-альнинг иминига айланади:



Бу бирикма куйидаги тартибда ҳалқа ҳосил қилади:



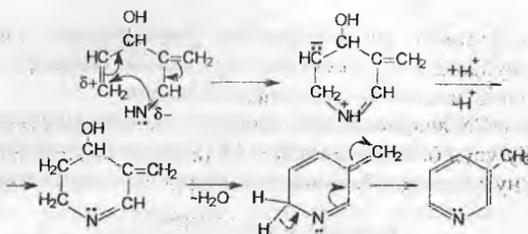
β -Пиколин эса икки молекула акролеин ва аммиакдан олинади. Дастлаб, икки молекула альдегид аммиак таъсирида альдол-кротон конденсацияга киришади:



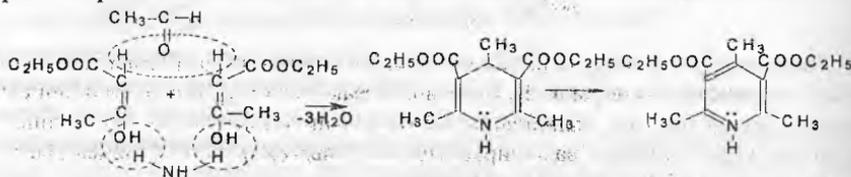
Сўнгра альдол-кротон конденсация маҳсулоти аммиак билан имин бирикмага ўтади:



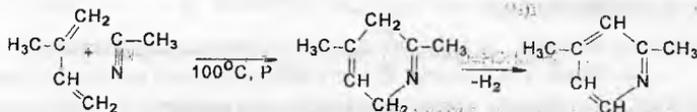
Альдимин куйидагича ҳалқа ҳосил қилади:



Пиридин ва унинг алкил ҳосилалари ацетосирка эфиридан, альдегид ва аммиакдан олинади. Реакция натижасида ҳосил бўлган 1,4-дигидропиридинлар нитрат кислота ёки азот оксидлари таъсирида оксидланса, 2,4,6-триалкилпиридинларга айланади. Шу усул билан пиридин бирикмаларини олишни Ганч 1882 йили очган. Реакция ацетосирка эфирининг енол шакли орқали боради:

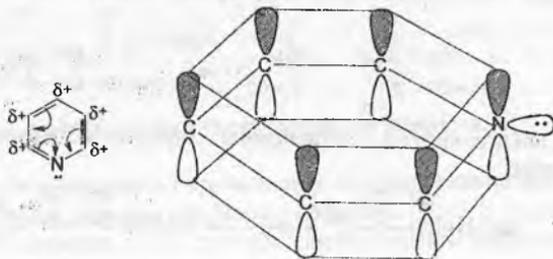


Алкил- ва арил- алмашинган пиридинлар диен синтези ёрдамида олинади. Бу реакцияда 2-метил- ёки 2,3-диметилбутadiенларга кислота нитрили ёки дициан таъсир эттирилади. Реакция юқори ҳароратда ва босим остида олиб борилади:



Пиридин ҳалқаси олтига π -электронлардан ташкил топган конъюгирланган боғлар системадан иборат бўлиб, фақат ҳалқанинг олтинчи аъзоси бўлган азот атоми sp^2 -гибридланиш ҳолатида қатнашади.

Азотнинг тақсимланмаган электронлар жуфти ўзининг фазовий жойлашиши сабабли конъюгирланган система ҳосил қилишда умуман қатнашмайди.



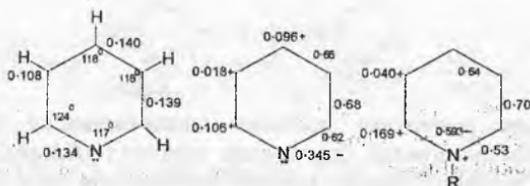
Азот атомининг электрооакцептор таъсири натижасида пиридин молекуласи кутланган ва ҳамма углевод атомлари қисман мусбат зарядланган. Унинг дипол momenti 2,2 μ .D га тенг.

Пиридиннинг электронодонорлик хоссаси бензолга нисбатан камайган. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфтидан (ИЭ=9,6 эВ) ва конъюгиранган боғли системанинг жуда банд молекуляр орбиталидан электронни (ИЭ=9,75 эВ) тортиб олиш учун кўрсатилган микдордаги энергияни сарф қилиш лозим бўлади. Электрофил реагентлар дастлаб азот атомига хужум қилади.

Рентгенструктур анализнинг кўрсатишича пиридиндаги С-С боғнинг узунлиги 0.139-0.140 нм бўлиб, бензолдаги С-С боғнинг узунлигига тенг.

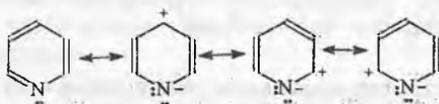
Хюккелнинг тақрибий МО усули буйича ҳисоблашнинг кўрсатишича, пиридин ҳалқасининг углевод атомлари қисман мусбат зарядланган.

Қуйида пиридин молекуласидаги эффектив зарядларнинг қийматлари ва π -боғларнинг тартиби келтирилган.



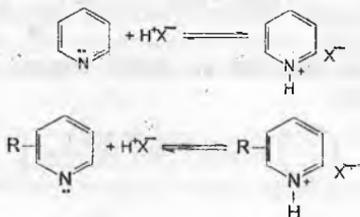
Агар электрофил реагент азот атомига хужум қилиб бирикса, ҳалқада эффектив мусбат зарядларнинг қийматлари ортади ва бу айниқса, α - γ -ҳолатларда сезиларли даражада бўлади.

Агар пиридиннинг резонанс формулаларига эътибор берилса, азот атомида электрон булути зичлигининг максимал ҳамда 2,6-ва 4-ҳолатларда эса минимал эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин:

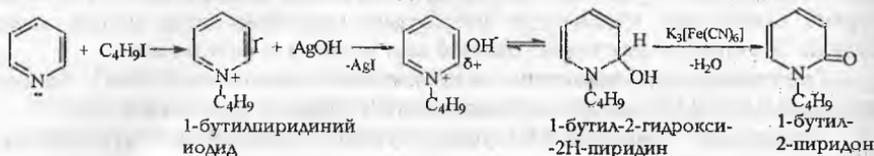


Пиридин системаси ҳалқа делокаланиш энергияси қийматининг (0,99-1,03 β) катталиги билан характерланади ва бензол ҳалқасининг делокаланиш энергиясига яқин. Бу эса пиридин ҳалқасини бензолга ўхшаш барқарор ҳалқали система эканлигини билдиради.

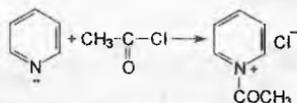
Пиридиннинг $rK_a \approx 5$ тенг. Пиридин ва унинг ҳосилалари асос бўлиб, кислоталар билан тўртламчи пиридин тузларини ҳосил қилади:



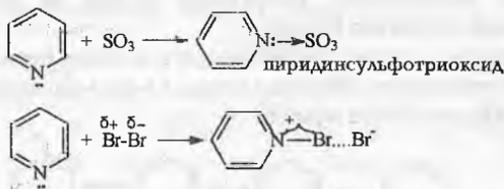
Пиридин алкилгалогенидлар билан ҳам ғўртламчи тузларни беради. Бу тузлар рангсиз бўлиб, сувда яхши эриydi ва нам қумуш оксиди таъсирида ғўртламчи гидроксидларга айланади. Улар нуклеофил алмашиниш натижасида 1-алкил-2-гидрокси-2Н-пиридинларга ўтиб туради. Агар бу бирикма калий гексацианоферрат (III)- билан оксидланса 1-алкил-2-пиридон ҳосил бўлади:



Галогенангидридлар пиридин билан реакцияга киришиб N-ацил ҳосилаларини беради:

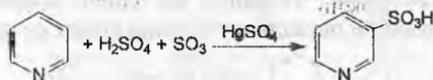


Электрофил реагентлар азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти ҳисобига бирикади. Бундай бирикмалар кристалл бўлганлиги учун уларни ажратиб олиш мумкин. Пиридин сульфат ангидридидини осон бириктириб олади. Бром билан эса комплекс ҳосил қилади:

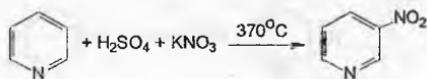


Пиридин электрофил алмашиниш реакцияларига жуда ёмон киришади. У ўзининг реакцияга киришиш қобилияти билан нитробензолга ўхшайди. Электрофил алмашиниш 230-300° да боради ва ўринбосар гетероатомга нисбатан β-ҳолатга қиради.

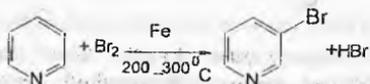
Пиридин олеум билан симоб сульфат иштирокида 200-250°С да реакцияга киришади. Реакция натижасида β-пиридинсульфоқислотани ҳосил қилади:



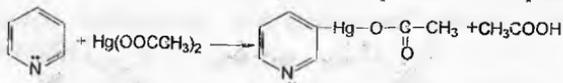
Пиридин, сульфат кислота ва калий нитрат таъсирида 370°С да β-нитропиридинни беради:



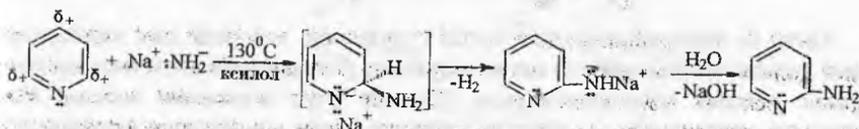
Пиридинни бромлаш ҳам нисбатан секин боради ва реакция натижасида β-бромпиридин ҳосил бўлади:



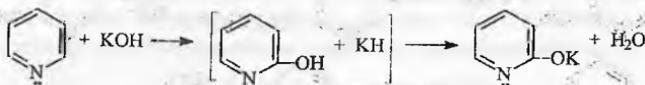
Аммо пиридин симоб ацетат билан жуда осон реакцияга киришади:



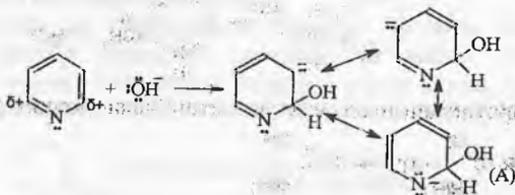
Пиридин учун Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш ва ациллаш реакциялар: характерли эмас. Аммо шунга айтиш мумкинки, пиридин ва унинг ҳосилалари кучли нуклеофил реагентлар билан алмашиниш реакцияларига анча осон киришади. Бундай реакцияларга А.Е. Чичибабин томонидан 1914 йили очилган пиридиннинг натрий амид билан реакцияси мисол бўлади:



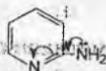
Юқори ҳароратда (400°C) шундай реакция КОН билан ҳам олиб бориш мумкин:



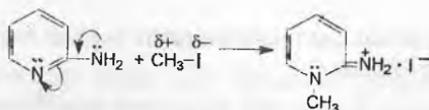
Пиридиннинг α-ҳолатдаги водородини ОН га алмашинишини статик ва динамик омиллар енгиллаштиради. Куйидаги резонанс формулада (А) кўрсатилганидек, манфий заряд асосан электроманфий азот атомида бўлгани учун молекула жуда барқарордир:



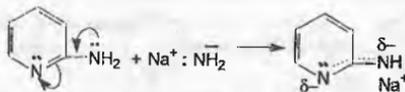
α- ва γ-Аминопиридинлар асос хоссасини намоён қилади: Бунинг сабаби аминогруҳнинг +М-таъсири гетероҳалқадаги азот атоми билан ўзаро таъсирлашган бўлиб, унинг нуклеофиллик ва асослик хоссасини оширади.



Шунинг учун унга метилоидид кўчилади, у нуклеофил вазифасини ўтайди:



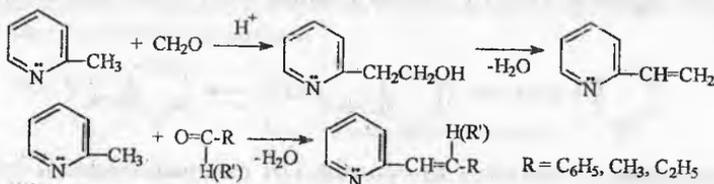
Аминогурухнинг водородини кучли асос таъсирида тортиб олиш натижасида ҳосил бўлган аниондаги манфий заряд иккала азот орасида тақсимланган:



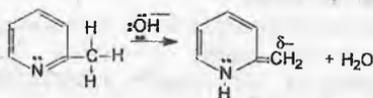
Агар бу бирикмага метилйодид таъсир эттирилса, α -метиламинопиридин ҳосил бўлади:



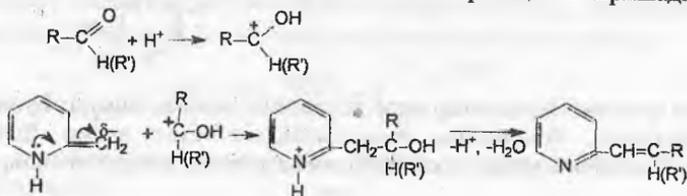
Ҳатто α -метилпиридиндаги метил гурухнинг водороди ҳам ҳаракатчан бўлиб қолади. α -Пиколиндаги метил гурухнинг реакция қобилияти метилкетонларнинг реакция қобилиятига яқин. Шунинг учун α -пиколин асослар ёки кислоталар иштирокида альдегид ва кетонлар билан конденсация реакциясига киришади:



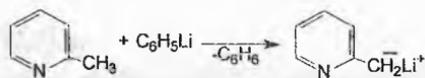
Бу реакциялар қуйидаги механизмда боради. Дастлаб, α -метилпиридин метилен компонентга айланади:



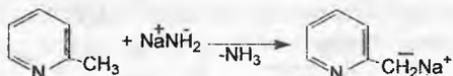
Сўнгра у протонланган альдегид ва кетон билан реакцияга киришади:



Кучли асослар таъсирида α -метилпиридиннинг водородини тортиб олиш мумкин. Масалан, α -метилпиридинга фениллитий шундай таъсир этади:



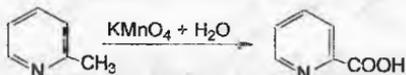
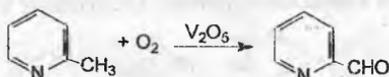
α-Пиколинга натрий амиди қўшилса ҳам шундай реакция боради:



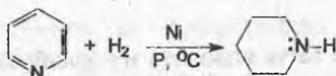
Агар охири маҳсулотга галогеналканлар таъсир эттирилса, натрий радикалга алмашади:



α-ва γ-Пиколиндаги метил гуруҳи осон оксидланади. Оксидланиш шароитга қараб кислота ёки альдегидни беради:

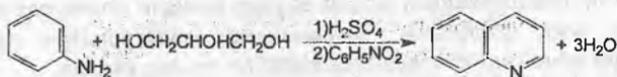


Оксидлаш реакциялари жуда осон борса ҳам пиридин бирикмаларини водород билан қайтариш жуда қаттиқ шароитда боради. Масалан, пиридин ва унинг гомологлари юқори ҳароратда, босим остида никель катализатори ёрдамида қайтарилса, пиперидин ва унинг ҳосилаларига айланади:

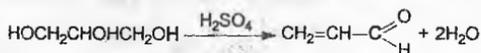


Хинолин ва изохинолинлар тошқўмир смоласидан олинади. Ундан ташқари смолада метилхинолинлар ҳам учрайди. Хинолин ва унинг ҳосилалари асосан ароматик аминлардан олинади.

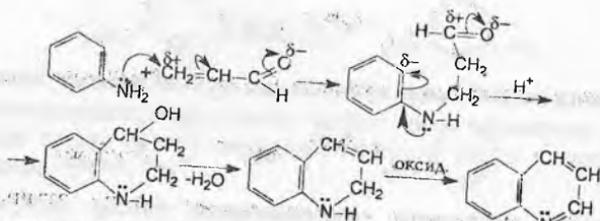
Ариламинлар ва глисериндан сульфат кислота, нитробензол, As_2O_5 , темир(II)-сульфатлар ёрдамида хинолин ва унинг гомологлари синтез қилинади. Бу усулни 1880 йилда З.Скрауп очган бўлиб, реакция унинг номи билан аталади:



Реакция қуйидаги босқичларда боради: дастлаб глисерин сульфат кислота таъсирида акролеинга айланади:

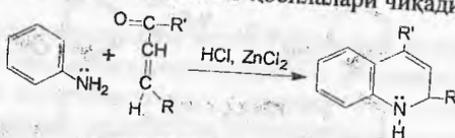


Сўнгра ҳосил бўлган акролеинга анилин бирикади:

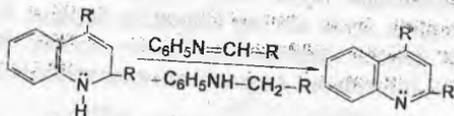


Реакция натижасида β -фениламинопропион альдегиди хосил бўлади, у оксидловчи таъсирида хинолинга айланади.

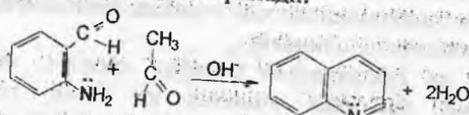
Хинолин гомологлари Дебнер-Миллер синтези оркали олинади. Бу реакцияда анилин ва ариламинларга альдегид ёки кетонлар таъсир эттирилади. Дастлаб, альдегид ва кетонлар альдол-кэтон конденсацияга киришиб, туйинмаган бирикмаларга айланади. Реакциянинг давоми ва механизми Скрауп синтезидагидек боради ҳамда хинолиннинг хосилалари чиқади:



Альдегид ва анилиндан хосил бўлган альдимин оксидловчи вазифасини ўтайди:

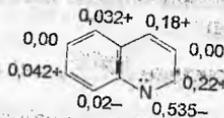


Иккала реакция ҳам катта аҳамиятга эга бўлиб, саноатда кенг қўлланилади. Хинолинни о-аминобензальдегиддан олиш мумкин. Бунинг учун унга сирка альдегид ишқор иштирокида таъсир эттирилади:

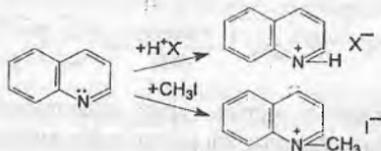


Хинолин тузилиши нафталинга ўхшаб, конъюгирланган π -электронлар системаси 10 π -электронлардан иборат ва улар халқали молекуляр орбиталларда жойлашган. Азот атомининг тақсимланган электронлари халқанинг π -электронлари зичлигининг тақсимланишигига таъсир қилади.

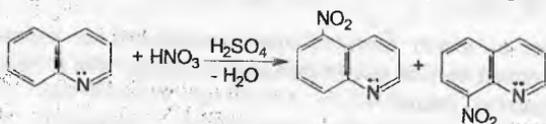
Хинолинда эффектив зарядларнинг тақсимланиши куйидагича:



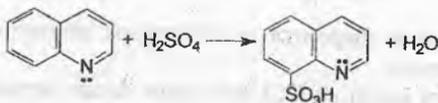
Демак, хинолин бензол ҳалқасининг углерод атомларини мусбат зарядлари қиймати кичик. Шунга қарамасдан, хинолин электрофил ва нуклеофил реакцияларга киришади. Хинолин кучсиз асос бўлгани учун кучли кислоталар билан туз ҳосил қилади. Метилиодид эса хинолиннинг иодометилатини беради:



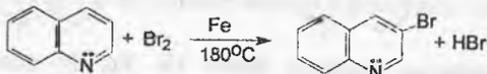
Хинолинни сульфолаш ва нитролаш бензолга нисбатан қийинроқ боради ва нитролаш асосан бензол ҳалқасининг 5- ва 8-ҳолатларига боради:



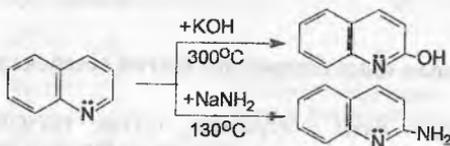
Сульфолаш эса селектив жараён бўлиб, 8-хиолинсульфокислотани беради:



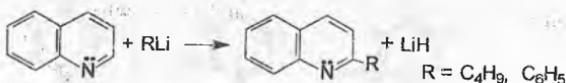
Бромлаш реакцияси нитролаш ва сульфолашдан фарқ қилиб, бром хинолиннинг 3-ҳолатига боради:



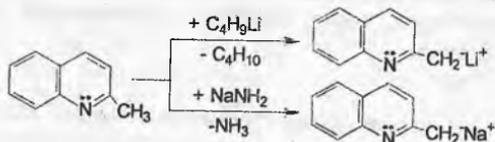
Хинолин нуклеофил реагентлар билан нисбатан осонроқ реакцияга киришади. Нуклеофил реагент молекулада мусбат заряд қиймати юқори бўлган 2-ҳолатга хужум қилади:



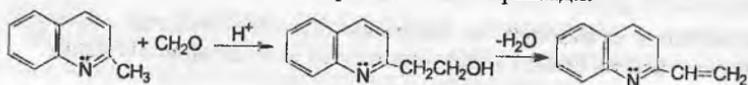
Кучли нуклеофил реагентлар-фениллитий ва бутиллитийлар ҳам худди шундай таъсир этади:



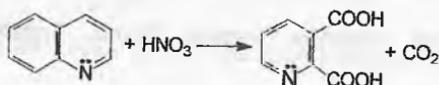
α -Метилхиолиннинг метил гурухининг водород атомлари кучли асослар иштирокида протон ҳолида ажралиб чиқади. Агар α -метилхиолинга бутиллитий ёки натрий амид таъсир эттирилса, алмашиниш реакцияси боради.



α -Метилхиолиндаги метил гуруҳ кислоталар таъсирида альдегид ва кетонлар билан конденсацияланиш реакциясига киришади:

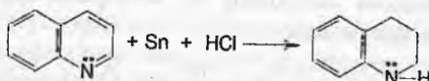


Хиолин ва унинг гомологлари оксидлаш ва қайтариш мумкин. Уни юқори ҳароратда кучли оксидловчилар- KMnO_4 , HNO_3 ёрдамида оксидланса, хиолин кислотага ўтади:

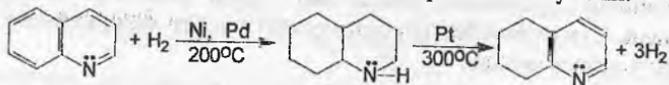


Аммо қайтариш шароитга ва қайтарувчи реагентнинг турига қараб, икки хил кетиши мумкин:

а) Хиолинга қалай ва HCl ёки спирт билан натрий таъсир этилса, фақат гетероҳалка қайтарилади:

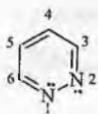


б) Агар хиолин водород билан Ni , Pd , Pt иштирокида қайтарилса, декагидрохиолин ва 5,6,7,8-тетрагидрохиолинларни олиш мумкин:

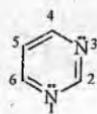


7. Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар

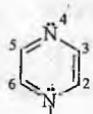
Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмаларга пиридазин, пиримидин, пиазрин ва уларнинг баъзи ҳосилалари, ҳамда пурин ва айрим табиий моддалар-нуклеозидлар мисол бўлади.



I пиридазин



II пиримидин



III пиазрин

Келтирилган моддалар юкори хароратда суюкланадиган оқ кристаллар бўлиб, сувда яхши эрийди ва аксинча органик эритувчиларда ёмон эрийди.

Бу моддалар ўзининг хоссалари билан пиридин ва бензолга ўхшаш. Таркибидаги мавжуд б π -электронлар системаси молекуланинг турғунлигини таъминлайди. Рентгеноструктур ўрганишлар пиридазин, пиримидин ва пиразин молекулаларидаги С-С боғларининг узунлиги пиридин ёки бензол таркибидаги С-С боғларининг узунлик қийматларига жуда яқин ва улар ўртача 0,134 нм га тенг.

Кимёвий хоссалари. Бу бирикмалар пиридинга нисбатан кучсиз асослардир, яъни асослик кўрсаткичи $RK_{BH^+}(H_2O)$ пиридазинда 2.33 пиримидинда 1.33 пиразинда 0,6 га тенг (бу кўрсаткич пиридин учун 4,6 га тенг).



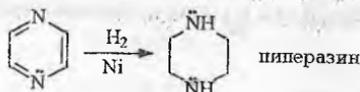
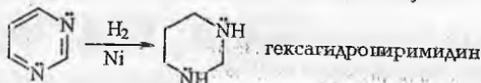
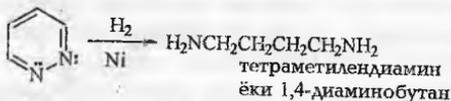
Молекуладаги иккинчи азот атомига ҳам кучли кислоталарнинг концентрланган эритмасида протонни бириктириш мумкин. Электрофил реагентларнинг пиридазин, пиримидин, пиразинлар билан реакцияси азот атомларининг бирига йўналади. Кучли алкилловчи реагентлар уларнинг N-алкил хосилаларини ва тузларини беради. Масалан,



Бу гетероҳалқали бирикмаларда нитролаш, сульфолаш ва галогенлаш реакциялари деярли содир бўлмайди. Пиридиндаги каби пиридазин, пиримидин, пиразинлар билан ҳам нуклеофил алмашиниш реакцияларини олиб бориш мумкин:



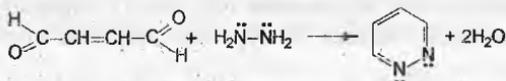
Қайтариш реакциялари қуйидагича кетади:



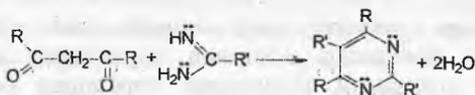
Пиридазин, пириимидин, пиразинлар оксидловчилар таъсирига чидамли. Аммо, кучли оксидловчилар- H_2O_2 ёки $RCOOH$ билан N-оксидлар ҳосил қилади. Уларнинг метилли ҳосилалари оддий оксидловчилар ($KMnO_4$, CrO_3) таъсирида карбон кислоталарга айланади:



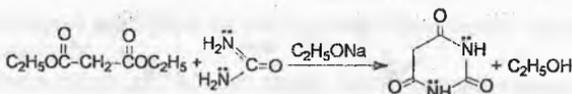
Олиш усуллари. Пиридазинни диальдегид ва гидразиндан олиш мумкин:



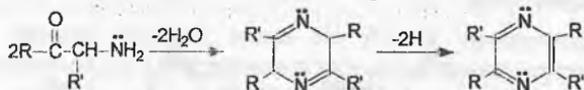
Пириимидинни эса β -дикарбонил бирикмаларга амидинлар таъсир эттириб олинади:



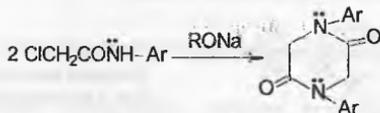
Унинг ҳосиласи барбитур кислота малон эфири ва мочевинадан синтез қилинади:



Пиразинни α -аминокарбонил бирикмалардан автоконденсацияланиш реакцияси натижасида ҳосил қилиш мумкин. Бу усулда аввал дигидропиразин ҳосил бўлади, уни дегидрогенлаш натижасида пиразин олинади:



Пиразиннинг карбонил гуруҳлари тутувчи ҳосилалари хлорацетанилидларнинг автоконденсация реакцияси орқали ҳам олиш мумкин:



1,4-Бис(арил)-2,5-дикетопиперазинлар эдатда аминокислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирларидан олинади.

Олти аъзоли икки гетероатомли бошқа баъзи гетероҳалқали бирикмаларни (пуринлар, нуклеин кислоталари ва ҳ.к.) махсус ўрганиш талаб этилади.

VI БОБ. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ АНИҚЛАШ

Номаълум модданинг бирор маълум модда билан айнан ўзи эканлигини аниқлашга-органик моддаларни-идентификация қилиш деб аталади. Агар бирор номаълум модданинг қайнаш ёки суюқланиш ҳарорати, зичлиги, синдириш кўрсаткичи, хроматограмма ва спектрларига мос келса, номаълум модда аниқланган ҳисобланади.

Органик бирикмаларни аниқлаш қуйидаги умумий тартиб бўйича олиб борилади. Дастлабки текширишлар:

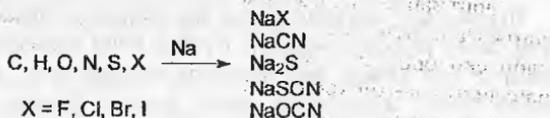
1. Модданинг ташқи кўриниши, ранги, ҳиди ҳамда физик ҳолатига аҳамият берилади.

2. Модданинг асосий физик доимийси-зичлиги, синдириш кўрсаткичи, қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари аниқланади. УФ-, ИҚ-, ПМР-спектрлари ҳамда хроматограммаси олинади. Дастлабки текширишларнинг аҳамияти жуда катта, чунки айрим ҳолларда модданинг ранги унинг қайси синфга оид эканлигини кўрсатиши мумкин. Масалан, нитробирикмалар, хинонлар, азо-бирикмалар, барқарор карбокатионлар ва карбоанионлар рангли бўлса, айрим моддалар характерли ҳидга эга (масалан: спиртлар, нафталин, карбон кислоталар, уларнинг муракаб эфирлари, феноллар ва уларнинг эфирлари, аминлар, альдегид ва кетонлар) бўлади. Меркаптанлар, тиофеноллар, п-крезол, изонитриллар, пентаметилендиамин қўланса ҳидли моддалар бўлиб, бир-биридан ўзига хос ҳиди билан ажралиб туради. Бензальдегид, нитробензол, бензонитрилнинг ҳиди аччиқ бодом ҳидини эслатади. Эвгенол, кумарин, ванилин, бутилацетат, изоамилацетат, метилсалицилатлар ҳам ўзига хос ва осон ёдда қоладиган ҳидга эга бўлган моддалар. Углеводородлар- гексан, бензол, толуол, ксилоллар, изопрен, инден, пинен ҳидларининг ҳар хиллиги билан бир-биридан фарқ қилади. Спектрларни ўрганиш орқали текширилаётган модданинг таркибида қандай функционал гуруҳлар мавжудлиги аниқланилади.

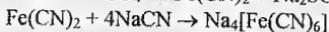
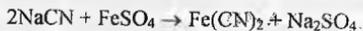
3. Модданинг ҳавода ёниши текширилади: Умуман, кўпчилик органик бирикмалар ҳавода яхши ёнади ва ёниш натижасида ҳеч қандай қолдиқ қолмайди. Агар бирикма таркибида металл бўлса, қолдиқ қолади. Шунингдек, модда ёнганда қора дуд ҳосил бўлса, уни тўйинмаган ёки ароматик углеводород каториги хос эканлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин.

4. а) Модданинг элемент таркибини аниқлаш учун минераллаштирилади. Бунинг учун текширилаётган моддadan 50-100 мг пробиркага солиб, унинг устига бир бўлак натрий метали ташланади ва у қизил чўғ бўлгунча қиздирилади. Пробирка тезда совуқ сувга туширилади. Бунда пробирка синади ва ҳосил бўлган бирикмалар сувда эрийди.

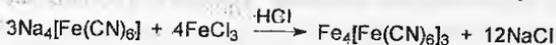
Модда таркибидаги элементлар натрий билан реакцияга киришиб, қуйидаги маҳсулотларни ҳосил қилади:



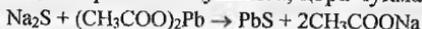
Ҳосил бўлган тузлар аралашмаси сувда эритилади ва эритма бир неча қисмларга бўлинади. Ҳар бир қисмидан элементлар аниқланади. Эритманинг бир қисмидан азот кидирилади. Бунинг учун эритмага темир (II)-сульфат қўшилади:



Реакция натижасида натрий ферроцианид ҳосил бўлади. Унга темир (III)-хлорид қўшилса, кўк рангли берлин лазури чўкмага тушади:



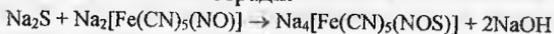
Эритманинг яна бир қисмидан олтингугурт иони кидирилади. Бунинг учун эритмага қўрғошин ацетат ёки натрий нитропруссид таъсир эттирилади. Агар текшириладиган модданинг таркибида олтингугурт иони бўлса, қўрғошин ацетатнинг сирка кислотатадаги эритмаси қўшилса, қора чўкма ҳосил бўлади:



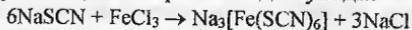
Эритманинг бир қисмига хлорид кислота қўшилса, водород сульфиднинг характерли хиди пайдо бўлади:



Натрий нитропруссид эса олтингугурт иони билан кўкиш бинафша ранг беради:

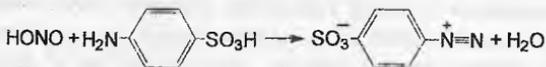


5. Агар органик модданинг таркибида бир вақтнинг ўзида олтингугурт ва азот бўлса, натрий роданид тузи ҳосил бўлади. Бу эритмага темир (III)-хлорид қўшилса, қизил ранг пайдо бўлади:



Айрим пайтларда органик моддалар таркибидаги азотни натрий метали билан боғлаб аниқлаб бўлмайди. Агар органик моддаларда азот бўш боғланган бўлса, у натрий метали билан реакцияга киришга улгурмасдан N_2 ҳолида ажралиб чиқади. Бундай бўш боғланган азотни аниқлаш учун Файгель усулидан фойдаланилади. Пробиркадаги органик модда MnO_2 қўшиб киздириш билан оксидланади, азот эса нитрит кислотанинг буғи ҳолида ажралиб чиқади.

У эса Грисс реактиви билан намланган филтър қоғоз рангини қизилга ўзгартиради. Грисс реактиви 1% сульфанил кислотасининг 30% ли CH_3COOH даги эритмасидир. Бунда қуйидаги диазотирлаш реакцияси боради:



Эритманинг қолган қисмидан галоген борлиги аниқланади. Бунинг учун эритмага кумуш нитрат эритмаси қўшилади. Текшириладиган модда таркибида хлор ёки бром атоми бўлса, оқ рангли чўкма- AgCl , AgBr иод бўлса, сарик рангли чўкма- AgI ҳосил бўлади.

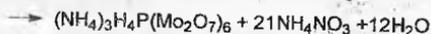
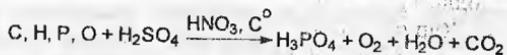
Шунингдек, органик модда таркибидаги галоген атомларини Бейльштейн усули билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун текшириладиган модда учи дўмбоқ қилинган мис симда паст алангада киздирилади. Агар модданинг таркибида галоген бўлса, аланганинг ранги яшилга бўялади (аммо бундай реакцияни

айрим нитриллар ҳам бериши мумкин, чунки $\text{Si}(\text{CN})_2$ ҳам аланганинг рангини яшилга бўйди).

6. Модданинг эрувчанлигини аниқлаш. Бунинг учун текширилатган модда дастлаб сувда, сўнгра эфирда, 5%-ли HCl , 5%-ли NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , конц. H_2SO_4 ларда эритиб кўрилади. Модданинг эрувчанлигини аниқлаб, бу текширилатган модда қайси синфга мансуб эканлиги ҳақида фикр юритиш мумкин бўлади. Масалан, карбон кислоталар содада, ишқорда, феноллар ишқорда, аминобирикмалар эса кислоталарда эрийди.

7. Фосфорни аниқлаш

а) Кичкина (25 мл) Къельдаль колбасига 0,1 г фосфорорганик бирикма, 4 мл концентрланган ва 1 мл 100 % ли H_2SO_4 кўшиб, мўрили шкафта SO_2 ажралаши тугагунча киздирилади. Аралашма совутилади ва 100 % ли нитрат кислота кўшиб, тиниқ эритма ҳосил бўлгунча киздирилади. Аралашма стаканга куйилади ва унинг устига 3 мл 96 % ли сульфат кислота ва 100 мл нитрат кислотанинг 1:1 нисбатда қилиб тайёрланган эритмасидан 6 мл кўшиб, ҳарорат 80-100°C гача кўтарилади. Сўнгра эритмага 10 мл аммоний молибдат кўшилади. Сарик рангли аммоний фосформолибдатнинг чўкмаси ҳосил бўлади:



б) Пробиркага 0,1 г фосфор тутган органик бирикма ва мошдек натрий метали кўшиб киздирилади. Реакция маҳсулоти 3 мл сувда эритилади. Эритмадан 1 мл олиб, 4 мл 100 % ли нитрат кислота кўшилади ва мўрили шкафта киздирилади. Сўнгра эритмага 8 мл аммоний молибдат кўшиб, температура 80°C гача кўтарилади. Реакция натижасида аммоний фосформолибдатнинг сарик чўкмаси ҳосил бўлади.

в) Ҳажми 50 мл бўлган стаканга 0,1 г калий перманганат солиб, сим тўр устида 10 дақиқа киздирилади. Сўнгра арашашмага оз-оздан қора чўкма эриб кетгунча NaNO_2 кўшилади. Аралашма совутилади ва 5 мл аммоний молибдат кўшилади. Модданинг таркибида фосфор бўлса, аммоний фосформолибдат сарик чўкма холида чўқади.

Функционал гуруҳларни аниқлаш

Органик моддалар таркибидаги элементлар сифат ва миқдорий жиҳатдан анализ қилингандан сўнг, функционал гуруҳларнинг борлиги аниқланади.

Функционал гуруҳ деб, органик молекула таркибидаги реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган атом ва атомлар гуруҳига айтилади.

Ҳозирги пайтда 1000 дан ортик функционал гуруҳлар борлиги маълумдир. Масалан, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$ ва бошқалар мисол бўлади.

Демак, функционал гуруҳлар анализига органик молекула таркибига кирувчи турли гуруҳларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш қиёради.

Функционал гуруҳларни аниқлашда физикавий, кимёвий усуллар қўлланилади. Биз бу бўлимда фақат кимёвий ва айрим физикавий усулларга тўхталамиз.

Функционал гуруҳлар турли хил характерли сифат реакциялар ёрдамида аниқланади. Бундай реакцияларда ранг ўзгариши, газ ажралиши ёки чўкма тушиши кузатилади.

Функционал гуруҳларни аниқлашда қўлланиладиган реакцияларнинг сезгирлиги ва танловчанлигининг аҳамияти каттадир.

Органик модда қайси синфга мансуб эканлигини аниқлаш учун функционал гуруҳларга хос бир неча сифат реакциялари қилиб кўрилади. Кейин эса сифат реакцияларига ва физикавий-кимёвий маълумотларга асосланиб, модда тўғрисида қилинган хулоса, кристалл ҳосилалар олиш билан тасдиқланади. Ҳар бир моддани характерлаш учун энг камида иккита кристалл ҳосиласи олинади. Олинган моддаларнинг физикавий доимийси адабиётларда берилган доимий билан солиштирилади ва бир хил бўлса, қайси синфга мансублиги ва қандай модда эканлиги тўғрисида хулоса қилинади.

Микдорий функционал анализ ёрдамида органик моддалардаги функционал гуруҳлар аниқланади, уларнинг эквивалент массаси топилади. Микдорий функционал анализ моддаларнинг тозаллиги ҳақида хулоса қилишга ва аралашмада модданинг қанча микдорда борлигини ҳисоблаб топишга ёрдам беради.

Номаълум органик моддаларнинг тузилишини аниқлаш учун фақат тоза моддалардан фойдаланиш зарур.

Номаълум модданинг тузилишини аниқлаш учун элементлар сифат ва микдорий жиҳатдан аниқланади. Бунинг асосида модданинг элементар таркиби ва молекуляр массаси топилади. Сўнгра функционал таҳлил қилиниб, модданинг қайси синфга мансублиги аниқланади. Модданинг тузилиши кимёвий ва физикавий усуллар билан тасдиқланади.

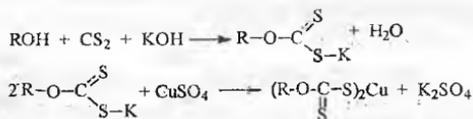
Органик моддаларнинг тузилишини аниқлашнинг асосий босқичига уларнинг қайси қаторга мансублигини, углерод скелетининг тузилишини ва функционал гуруҳларнинг занжирдаги ўрнини аниқлаш ҳисобланади.

Бундай масалаларни ҳал қилишда оксидлаш, озонлаш, гидрогенлаш ва бошқа усуллардан фойдаланиш лозим. Номаълум моддани анализ қилишда физиквий тадқиқот усулларида тўла фойдаланиш зарур бўлади.

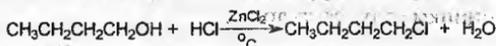
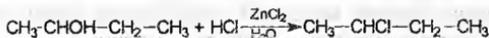
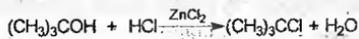
Модда тузилишини аниқлашда олинган натижа тўғри эканлигига ишонч ҳосил қилиш учун у модда бошқа йўл билан синтез қилинади. Номаълум модда билан бошқа усулда олинган бирикманинг айнан бир хиллиги тасдиқланса, текширилатган модданинг тузилиши ҳақида аниқ хулоса қилиш мумкин бўлади.

1. Спиртларни аниқлаш

Спиртларни ксантогенат тузлари ҳолида аниқлаш мумкин. Бунинг учун спиртга ишқорий муҳитда углерод сульфид таъсир эттирилади. Сўнгра эритмага мис сульфат қўшилса, сарик рангли ксантогенат чўкмага тушади:



2. Спиртлар Лукас реактиви ($\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$) ёрдамида аниқланади. Бу реактив ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни фарқлаш мумкин:



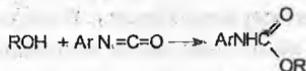
Учламчи спиртлар уй ҳароратида бир онда реакцияга киришиб галоидбирикмага айланади. Иккиламчи спиртлар эса реактивда эриб, 15-20 дақиқа қиздирилгандан сўнг мойсимон бирикма - иккиламчи галоидбирикмани ҳосил қилади.

Бирламчи спиртлар ҳам Лукас реактивда эрийди ва қиздирилганда бир соат ичида аста-секин галоидбирикмага ўтади. Аммо этил спирти Лукас реактиви билан реакцияга киришмайди.

Мис тузлари спиртлар билан кўк рангли комплекс ҳосил қилади. Реакцияларнинг кўпи ижобий натижа берса, текширилатган модданинг қайси спирт эканлигини аниқлаш учун ундан ҳосилалар олинади. Бу ҳосила, албатта кристалл модда бўлиши ва унинг суюқланиш ҳарорати тахмин қилинаётган модданинг адабиётда келтирилган ҳароратига тўғри келиши лозим.

Спиртлар учун куйидаги ҳосилалар характерлидир:

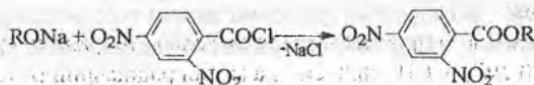
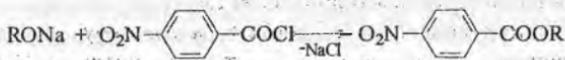
а) Спирталарга фенилизодианат таъсир этиб, уретанлар олинади:



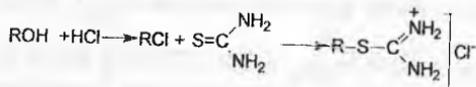
Уретанлар осон тозаланадиган кристалл моддалардир. Аммо учламчи спиртлардан уретан олиш қийин, чунки реакция шароитида учламчи спиртлар алкенларга айланиб кетади.

б) Спиртлардан беңзоат, нитробеңзоат ёки динитробеңзоатлар олинади.

Бунинг учун спиртларнинг алкоголяларига кислота хлорангидриди қўшиб (Шоттен-Бауман усули) чайқатилади:



в) Спиртларни алкилтиурон тузларга



ёки бензилтиурон тузларга айлангириш мумкин:

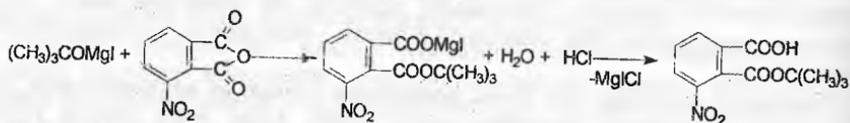


Бензилтиурон ёки алкилтиурон тузлари аниқ суюқланиш ҳароратига эга бўлган моддалардир.

Учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини олиш учун, дастлаб уларга магнийорганик бирикма таъсир қилинади:



Бу алкоголятга 3-нитрофтал кислота ангидриди қўшилса, мураккаб эфир ҳосил бўлади:



Спиртларни аниқлашда ИК-спектрлардан фойдаланиш мумкин. Спектрда С-О ва ОН боғларнинг валент ва деформацион тебранишлари кузатилади. Гидроксил гуруҳнинг валент тебранишларининг максимуми $3670\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Аммо гидроксил гуруҳи водород боғи ҳосил қилса, ютилиш киска частотали соҳа томон силжийди ва ютилиш майдони кенгайди. Водород боғи қанча мустаҳкам бўлса, силжиш шунча кучли бўлади. $3350\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ соҳадаги энсиз ютилиш максимуми эса одатда эркин гидроксил гуруҳи учун хос бўлади. Агар водород боғи полимер турида бўлса, спектрда $3450\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ соҳада кенг ютилиш максимумини беради. Водород боғи хелат турида бўлса, жуда мустаҳкам бўлади ва силжиш киска частотали соҳага силжийди ва $3200\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ да кузатилади.

Спиртлардаги С-О боғларнинг валент тебранишлари $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ орасида содир бўлади. Аммо С-О боғнинг валент тебранишига қўшни С-С боғнинг валент тебранишлари таъсир қилади. Натижада спиртларнинг спектрида С-С-О боғнинг асимметрик валент тебранишлари кузатилади. С-С-О боғнинг спектрдаги ўрнига қараб, спиртларнинг тузилиши ҳақида фикр юритиш мумкин:

Бирламчи спиртларда ютилиш - 1050 см^{-1} ;

Иккиламчи спиртларда ютилиш - 1100 см^{-1} ;

Учламчи спиртларда ютилиш - 1150 см^{-1} да содир бўлади.

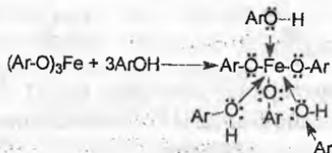
Гидроксил гуруҳнинг деформацион тебранишлари δOH $1420\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади:

νOH 3340 см^{-1} да гидроксил гуруҳнинг валент тебранишлари;

$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ 2940 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2830 см^{-1} да метил радикалининг валент тебранишлари;

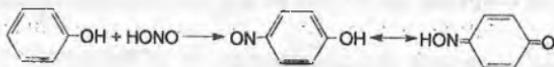
2. Фенолларни аниқлаш

1. Феноллардаги гидроксил гуруҳ темир (III)- хлорид билан характерли ранг ҳосил қилади. Бунинг учун фенол ва унинг гомологлари сувда ёки CHCl_3 да эритилади. Эритмага темир (III)- хлориднинг сувдаги ёки CHCl_3 даги 1% эритмаси томчилатиб қўшилади ва аралашма чайқатилади. Реакцияни пиридин қўшиб ҳам олиб бориш мумкин:

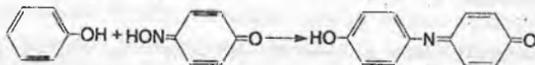


Эритманинг ранги фенол ва унинг гомологлари унинг тузилишига қараб, бинафша, қизил, яшил, сарик бўлади.

2. Фенолларни нитрит кислота ёрдамида аниқлаш мумкин (Либерман реакцияси):

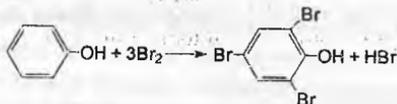


Феноллардаги гидроксил гуруҳга нисбатан *p*-ҳолатда жойлашган водород фаол бўлганлиги сабабли нитрит кислота таъсирида осонлик билан нитрозогуруҳга алмашади. Ҳосил бўлган нитрозофенол иккинчи фенол молекуласи билан индофенолни ҳади:



Индофенол ишқорий муҳитда қўқ рангга, кислотали муҳитда қизил рангга ўтади.

3. Фенол бромли сув билан оқ чўкма ҳосил қилади:

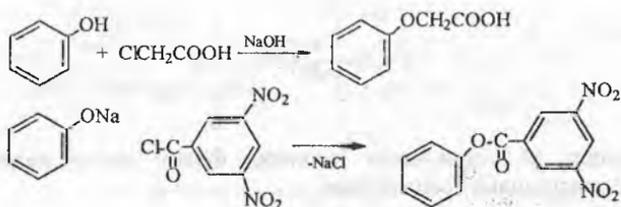


4. Феноллар ишқорда эрийди, аммо натрий бикарбонатдан H_2CO_3 сиқиб чиқармайди (карбон кислотадан фарқи).

Феноллар учун уретан ёки дифенилуретан ҳамда мураккаб эфир туридаги ҳосилалар олинади. Дифенилуретан олиш учун фенолга дифенилкарбонил хлорид таъсир эттирилади:



Булардан ташқари, феноллардан бензоат, динитробензоатлар ва дифенил эфирларини олиш осон. Фенол ва моноклоросирка кислотадан феноксисирка кислота олинади (ишқорий шароитда):



Фенолларнинг ИҚ-спектрида ҳам бензол ҳалқасига, гидроксил гуруҳи ва С-О боғлари учун характерли бўлган ютилишлар кузатилади.

Гидроксил гуруҳнинг валент тебранишлари $3670-3000\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Ароматик ҳалқа С-Н боғларининг ясси бўлмаган тебранишлари $860-700\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Орто- диалмашган феноллар учун $770-735\text{ см}^{-1}$ бўлган соҳа тўғри келади. Мета- ва пара- диалмашган ҳосилалари учун $810-750\text{ см}^{-1}$, $860-800\text{ см}^{-1}$ соҳалардаги интенсив бўлган максимумлар мос келади.

Фенол $\nu\text{C-O}$ боғининг валент тебраниши- 1200 см^{-1} атрофида содир бўлади. Фенолдаги ОН нинг деформацион тебранишлари $1420-1330\text{ см}^{-1}$ да кузатилади. о-Крезолнинг ИҚ-спектрида қуйидаги характерли ютилиш максимумларини кузатиш мумкин:

νOH 3390 см^{-1} (водород боғланиш мавжуд);

$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ 3021 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2924 см^{-1} тебранишлари;

$\delta\text{C-C}$ 1333 см^{-1} (ясси текис тебраниш);

$\nu\text{C-O}$ 1235 см^{-1} ; $\delta_{\text{CH-CH}}$ $1205, 1170, 1105, 1042\text{ см}^{-1}$ (текис тебранишлар);

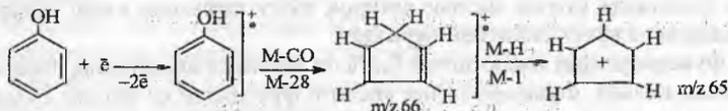
$\delta_{\dots\text{CH}}$ $848, 752\text{ см}^{-1}$ (текисликдан ташқаридаги тебранишлар);

$\delta_{\dots\text{CH}}$ 714 см^{-1} (текисликдан ташқаридаги тебранишлар).

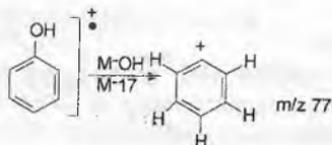
Фенолнинг ПМР-спектри: Фенол гидроксилнинг протони ҳам спирт гидроксилнинг протонига ўхшаш. Фенол гидроксилнинг протони бошқа фенолнинг гидроксил протони билан тез алмашиб туради ва унинг сигнали кучсиз соҳада $6-7,5$ м.х. жойлашган бўлиб, энсиз синглет кўринишга эга. Гидроксил гуруҳи протонининг ҳолати фенолнинг концентрациясига, эритувчи ва ҳароратга боғлиқ. Фенолнинг 20% эритмасида протоннинг сигнали $6,7$ м.х. кузатилса, 100% эритмада сигнал кучсиз майдонга $7,5$ м.х. силжийди. Фенил гуруҳи протонлари ҳам кучсиз майдонда $7,3$ м.х. кузатилади.

Фенолларнинг масс-спектри: Фенол молекуласига электронлар оқими таъсир қилинганда молекуляр ионларнинг чўкки (пик) лари ҳосил бўлади.

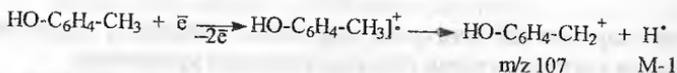
Бу молекуляр ионлар фенолларни аниқлашни осонлаштиради. Фенолда m/z 66 молекуляр ион чўкқиси асосийдир, $M-1$ чўкқи эса кичикдир:



Фенолдан m/z 77 ион қуйидагича ҳосил бўлади:

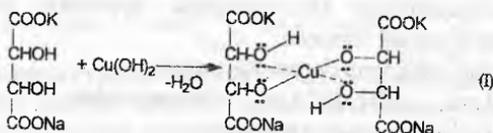


Крезолда М-1 ион жуда интенсив бўлиб, метил радикалининг С-Н боғининг узилишидан ҳосил бўлади:

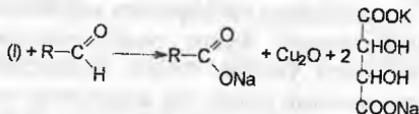


3. Альдегид ва кетонларни аниқлаш

1. Альдегидлар Фелинг ёки Бенедикт реактиви ёрдамида осон аниқланади. Бу реактивларни ишлатишдан олдин тайёрлаш керак. Масалан, Фелинг реактиви тайёрлаш учун натрий, калий тартрат эритмасига янги тайёрланган мис гидроксиди қўшилади. Мис гидроксиди комплекс бирикма ҳосил қилиб эрийди:

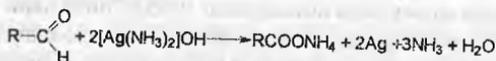


Бу қўқ рангли эритмага альдегид қўшиб чайқатилса, қизил чўкма ҳолида Cu_2O чўкади:



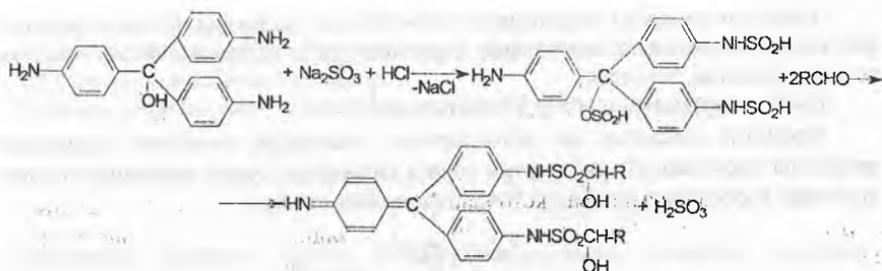
Бенедикт реактиви эса мис сульфат, натрий карбонат ва натрий цитратдан тайёрланади. Бу реактив Фелинг реактиви билан ранг бермайдиган альдегидларни аниқлаш учун ишлатилади. Шу реактив билан глюкозани аниқлаш мумкин.

2. Толленс реактиви (кумуш нитрат + аммиак эритмаси) билан альдегидлар аниқланади:

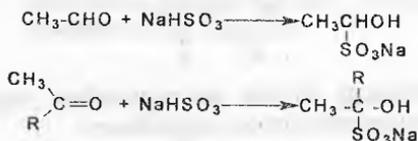


Бу реакцияда кумуш метали ялтирок кўзгу сифатида идиш деворларига чўкади ёки қора кукун сифатида ажралади.

3. Фуксинсульфит кислотанинг 0,1% ли эритмаси альдегидлар билан қизил ранг ҳосил қилади. Фуксинсульфит кислота фуксиндан ва натрий сульфитдан хлорид кислота ёрдамида тайёрланади. Бу эритмадан альдегидларга қўшилса, қуйидаги реакция болади:



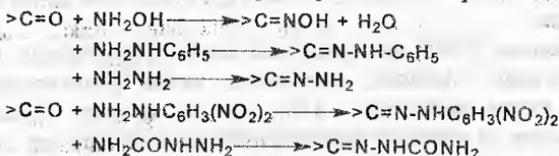
4. Альдегидлар, метилкетонлар ва айрим ҳалқали кетонлар натрий бисульфит таъсирида оқ чўкма ҳосил қилади:



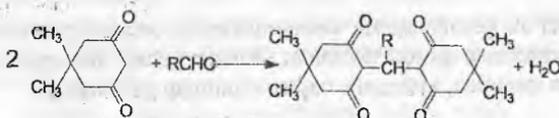
5. Альдегид ва метилкетонларга ишқорий муҳитда йод таъсир эттирилса, сарик чўкма ҳолида CHI_3 ҳосил бўлади, бу реакция йодоформ реакцияси деб аталади:



Альдегид ва кетонлардан оксим, гидразон, фенилгидразон, 2,4-динитрофенилгидразон ва семикарбазон каби характерли ҳосилалар олинади:



Альдегидлар 5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (димедон) билан реакцияга киришади ва кристалл модда-алкилиден-бис(5,5-диметилциклогексан-1,3-дион) ни ҳосил қилади:

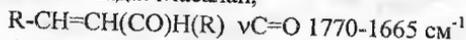


Бу реакция альдегидларни миқдорий жиҳатдан анализ қилишда ишлатилади.

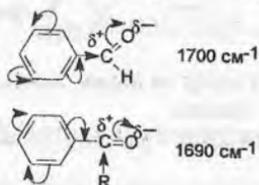
Альдегид ва кетонларнинг ИҚ-спектрларида карбонил гуруҳнинг валент тебранишларининг максимуми $1900-1580 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Альдегидлар ва кетонларнинг тузилишига қараб, бу соҳада юқори ёки пастки частотали томон силжиши мумкин.

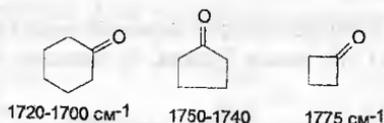
Алифатик альдегид ва кетонлар 1740-1700 см^{-1} да ютади. Конъюгирланган боғ тутган альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳ частотаси 40 см^{-1} пастки соҳага силжийди. Масалан,



Ароматик альдегид ва кетонларнинг спектрида карбонил гуруҳнинг тебраниш частотаси 20 см^{-1} пастки соҳага силжийди, чунки халқанинг π -электронлари карбонил гуруҳ билан ўзаро таъсирлашгандир:



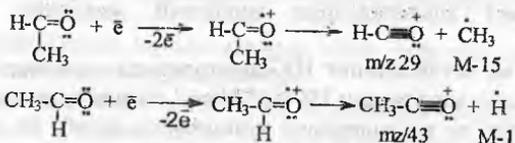
Халқали кетонларда бурчак кучланишининг ортиши карбонил гуруҳ частотасини юқори частотали соҳага силжитади:



Альдегидларнинг ПМР-спектрида альдегид гуруҳнинг протони кучсиз майдонда 9-10 м.х. сигнал беради. Масалан, сирка альдегид альдегид гуруҳининг протони 9,72 м.х., метил гуруҳ протони дублет холда 2,17 м.х. сигнал беради.

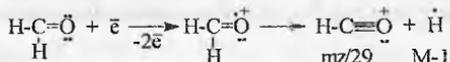
Кетонларнинг ПМР-спектрида ҳам алкил гуруҳларнинг протонлари аниқ сигналлар беради. Масалан, ацетоннинг метил радикалида протонларнинг сигналлари кучли майдонда 2.07 м.х. да синглет беради. Бутаноннинг спектрида метил ва метилен гуруҳларининг протонлари хар хил соҳада сигнал беради. Метил радикалларининг карбонил гуруҳга нисбатан жойлашишига қараб, сигналлар 2.06 м.х. ва 1.02 м.х. соҳада синглет ёки триплет шаклида бўлади. Метилен гуруҳнинг протонлари 2.39 м.х. кватрет шаклдаги сигнални беради.

Альдегид ва кетонларнинг масс-спектрида характерли ионлар кузатилади ва улардан анализда фойдаланилади. Альдегидлар электронлар окими билан бомбардимон қилинса, куйидаги парчаланишлар рўй беради:

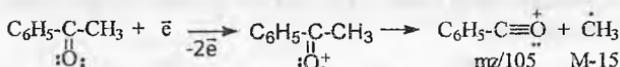


Масса заряди m/z 43 бўлган ион асосий чўкки ҳисобланади. Масса заряди m/z 29 бўлган ион нисбатан кичикдир.

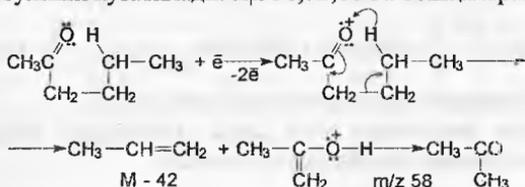
Чумоли альдегиддан ҳосил буладиган m/z 29 ион асосийдир:



Кетонлар электрон оқими билан бомбардимон қилинса, улардаги боғларнинг узилиши ҳисобига турли бўлақлар $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ва $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$ (фрагмент) ҳосил бўлади. Бу ионлардан кетонларни аниқлашда фойдаланилади. Масалан, ацетофенон куйидагича парчланади:



Кетонларнинг парчаланиши Мак-Лафферти бўйича боради ва γ -ҳолатдаги водородни олти аъзоли ҳалқа орқали ўтиши натижасида куйидаги молекуляр ионларнинг ҳосил бўлиши кузатилади: m/z 58, 72, 86 ва бошқалар. Масалан,



4. Карбон кислоталарни аниқлаш

1. Карбон кислоталарнинг сувдаги ёки спиртдаги эритмасига кўк лакмус туширилса унинг ранги қизаради.

2. Кислоталарни аниқлаш учун натрий бикарбонат ёки соданинг эритмасидан фойдаланилади. Карбон кислоталар ишқорларда эрийди. Натрий бикарбонат ёки сода билан кислоталар реакцияга киришганда, карбонат ангидрид ажралиб чиқади:



Карбон кислоталарнинг кумушли ва кўрғошинли тузлари сувда эримайди:



3. Карбон кислоталар гидроксилламин таъсирида гидроксам кислоталарни беради:

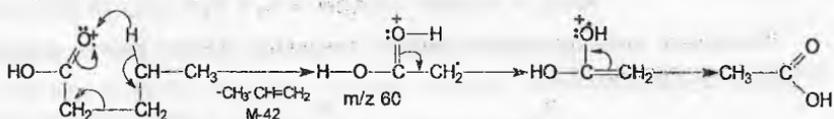


Бу кислота FeCl_3 билан қизил ранг ҳосил қилади (гидроксам намунаси):

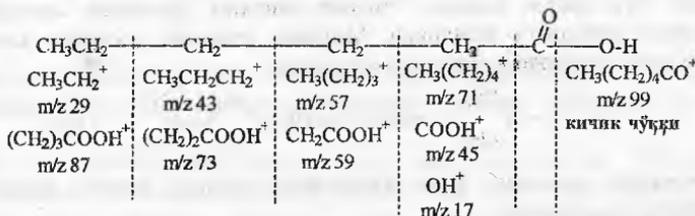
чизик кслоталарнинг димеридаги $\nu\text{C}=\text{O}$ нинг валент тебранишларига тўғри келади. Гидроксил гуруҳнинг δ_{OH} тебранишлари $1440\text{-}1395\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Карбон кислоталарни ПМР-спектрида ҳам характерли сигналларни кузатиш мумкин. Карбонил гуруҳнинг протони $10.0\text{-}13.3$ м.х. да сигнал беради. Сигналянинг ҳолати кислотанинг концентрациясига, эритувчига ва ҳароратга боғлиқ. Агар эритувчи ДМСО- d_6 бўлса, протоннинг сигнали 10.0 м.х. дан кучлироқ майдонга силжийди.

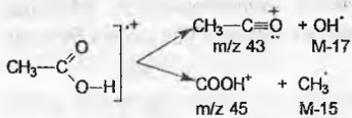
Карбон кислоталарнинг масс-спектрида m/z 60 тенг бўлган жуда характерли чўққини кузатиш мумкин. Бу молекуляр ион Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши натижасида вужудга келади. Кислота радикали катталашган сари бу жараён тезроқ боради:



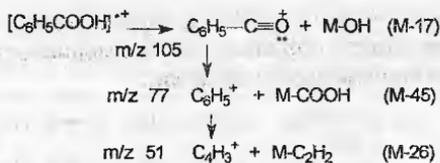
Кислота молекуляр массаси катталашган сари парчаланиш С-С боғларининг узилиши ҳисобига боради:



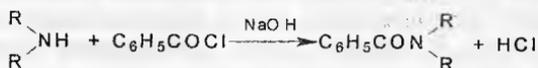
Молекуляр массаси кичик бўлган CH_3COOH М-ОН ва М- COOH бўлакларнинг чўққилари ҳосил бўлади:



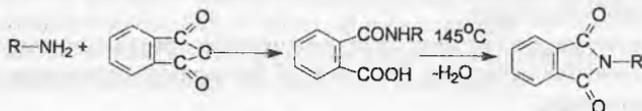
Ароматик кислотадан бензой кислотанинг парчаланиши қуйидагича боради:



б) Бирламчи ва иккиламчи аминлар бензоил хлорид таъсирида бензамид ҳосилаларини беради:



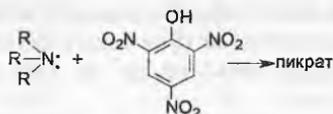
в) Фтал ангидриди таъсирида аминобирикмалар фталамин кислота ҳосилаларини беради. У қиздирилса алкилфталамидга айланади:



г) Учламчи аминлар CH_3I таъсирида йодметилат, яъни тўртламчи аммоний тузларини ҳосил қилади:



Шунингдек, учламчи аминлар пикрин кислота билан пикратлар ҳосил қилиш хусусиятига эгадир:



Пикратлар сарик рангли кристалл модда бўлиб, осонлик билан тозаланади. Энди қисман бўлса ҳам аминокислоталарни аниқлаш тўғрисида фикр юритамиз.

Маълумки, аминокислоталар ўзида икки хил функционал гуруҳлар тутганлиги учун ички туз ҳолида бўлади. Шунинг учун улар юқори ҳароратда суюқланади, уларни ҳайдаш мумкин эмас, чунки учмайди, эфир, углеводородларда эримайди. Аммо аминокислоталарнинг тузлари сувда ёки спиртда эрийди. Ҳар битта аминокислоталар учун муҳитдаги водород ионлари маълум бир концентрацияда бўлганда ички туз ҳосил бўлади. Буни изоэлектрик нуқта деб айтилади:



Бундай туз электролиз қилинса, аминокислота анодга ҳам катодга ҳам бормади.

Оқсиллар гидролиз қилинганда аминокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу аралашмадаги аминокислоталарни аниқлаш учун қоғоз хроматографияси усулидан фойдаланилади. Текширилаётган аминокислоталарнинг спиртли эритмасидан ва "ғувоҳ" моддалар — валин, глицин, фенилаланинларнинг спиртли эритмаларидан махсус шаклда тайёрланган хроматография қоғозининг старт чизиғига бир неча томчи томизиб, сўнг қуритилади. Қоғоз n-бутанол:сирка кислота:сув (4:1:5) дан иборат эритувчилар аралашмаси солинган махсус идишга туширилади. Бир неча (2-10) соатдан сўнг хроматография қоғози идишдан олинади ва фронт чизиғи белгиланади. қоғоз

курутилади ва сўнгра пуркагич билан нингидриннинг ацетондаги эритмаси сепилади ва иссик хавода қуритилади. Хроматография қоғозида турли хил рангдаги доғлар ҳосил бўлади. Доғларнинг чегараси қалам билан белгилаб олинади ва никель сульфат эритмаси билан доғлар мустаҳкамланади. Аниқланаётган аминокислоталарнинг R_f -қиймати "гувоҳ" моддаларнинг R_f -қиймати билан таққосланади ва қайси аминокислота эканлиги ҳақида фикр юритилади.

Аминокислоталарнинг аралашмасини аниқлаш учун автоматик анализатордан фойдаланиш мумкин. Бу усул ёрдамида оксилдаги аминокислоталарнинг таркиби аниқланади.

Аминокислоталарни бир неча сифат реакциялари орқали билиш мумкин.

Аминларнинг ИҚ-спектрида N-H ва C-N боғларнинг характерли ютилиш чизиқлари кузатилади.

Бирламчи аминларнинг спектрида иккита максимум бўлиб, N-H боғнинг асимметрик (ν_{as} N-H 3500 см^{-1}) ва симметрик (ν_s N-H 3400 см^{-1}) тебранишлари билан боғлиқдир.

Иккиламчи аминларнинг спектрида N-H боғнинг жуда кучсиз тебраниш чизиғи $3350\text{--}3310\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Учламчи аминлар бу соҳада ютилиш чизиғига эга эмас.

Аминобирикмаларда ҳам водород боғланиш бўлганлиги учун N-H боғнинг валент тебранишларининг частотаси куйи соҳага тахминан 100 см^{-1} силжиган. Бирламчи алифатик аминлар $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ва $3300\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ да характерли спектр чизиғига эга.

Ароматик аминлар эса 3400 см^{-1} дан юқори соҳада ютади. Бирламчи аминларнинг N-H боғининг деформацион тебранишлари $1650\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ (1500 см^{-1}) да пайдо бўлади.

Ароматик аминлар спектрининг бу чизиғи ароматик ҳалқанинг C-C боғларининг валент тебраниш чизиғи билан қўшилиб кетади.

Иккиламчи алифатик аминлар спектрида -N-H ни аниқлаш қийин бўлса, ароматик аминларда тахминан 1515 см^{-1} да ютилиш кузатилади.

$900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ орасида бирламчи аминлар кенг спектр чизиғига эга бўлиб, бу N-H боғнинг елпигичсимон деформацион тебранишларидир.

Бирламчи, иккиламчи ва учламчи алифатик аминлар учун $1250\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ соҳада ўртача интенсивликка эга бўлган спектр чизиғи намён бўлади. Учламчи аминлар иккита максимумга эга.

Ароматик аминлар $1340\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ да кучли ютилиш чизиғига эга. Бу соҳада аминларни бир-бирдан фарқини сезиш ҳам мумкин.

Бирламчи аминлар $1340\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ да, иккиламчи аминлар эса $1350\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ да, учламчи аминлар $1360\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ да нурни ютади.

Оддий шароитда олинган аминларнинг ПМР-спектрларида 0,5- м.х. соҳада ажралмаган ва кенг қўринишга эга бўлган сигналлар бўлади. Булар N-H боғидаги протонларнинг ўзаро тез алмашиши натижасида ва азот атомининг квадрупол моменти ҳисобига содир бўлади.

Аминларни аниқлаш учун ПМР-спектри трифторосирка кислотача олинади. Бунда $\text{RN}^+\text{H}_3^+\text{OOC}\text{CF}_3$ туз ҳосил бўлади, H-C даги протон мультиплет сигнал беради ва азотдаги протонлар сонини аниқлаш мумкин. Масалан,

бензиламинни трифторосирка кислота билан ишлаб, ПМР-спектри олинса, CH_2 -гурухнинг протонлари 4.4 м.х. да кватрет, N-H эса 5.16 м.х. мултиплет сигнал беради. Бу сигналлар учта протон ажралиши натижасида пайдо бўлади.

Алифатик қатор моноаминлари тоқ масса зарядига эга бўлганлиги сабабли масс-спектрадаги молекуляр ионларнинг берган чўккиси интенсив бўлмайди. Айниқса, узун ёки тармоқланган занжир тутган аминларни аниқлаб бўлмайди.

Асосий чўкки азот атомининг α, β -ҳолатидаги углерод-углерод боғларининг узилиши ҳисобига пайдо бўлади. Тармоқланган занжирли аминлар учун асосий ионнинг $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ m/z 30 га тенг бўлади.

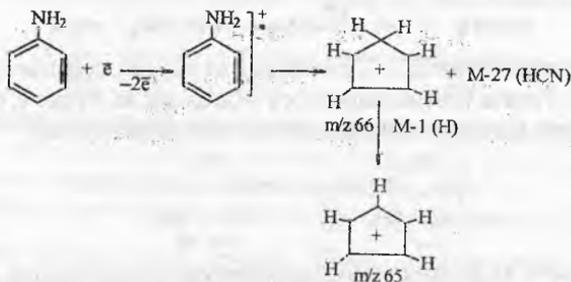
Электрон оқими таъсирида аминларда борадиган парчаланишнинг асосий йўналиши азот атомининг борлиги учун осонлашади:



Бундай парчаланиш натижасида сигналлари етарли даражада интенсив бўлган молекуляр ионлар ҳосил бўлади:

Бўлак	m/z
CH_2NH_2^+	30 Бирламчи аминлар
RCHNH_2^+	29+R Катта радикалнинг узилиши хисобига ҳосил бўлади
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	42 Ҳалқали аминлар учун
$[\text{M}-\text{HCN}]^+$	66 Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}-\text{H}]^+$	65 Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}]^+$	66+R Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}-\text{H}]^+$	65+R Ароматик аминлар

Анилин масс-спектрида максимал чўккилар m/z 66, m/z 65 билан бир қаторда $\text{M}-1^+$, $\text{M}-27^+$, $\text{M}-28^+$ ионлар ҳам учрайди:



Кислота амидларининг ИҚ-спектрида карбонил гурухнинг ютилиш чизиғи $\nu \text{C}=\text{O}$ 1690-1630 cm^{-1} соҳада намоён бўлади, у "амид-1" деб номланади. Бу чизик бирламчи ва иккиламчи амидларда ҳамда суялтирилган эритмаларда кузатилади. 1620-1510 cm^{-1} да N-H боғнинг деформацион тебранишлари кузатилади ва "амид-2" чизиғи деб аталади. Бу чизик бирламчи амидда 1620-1590 cm^{-1} да, иккиламчи амидларда эса 1550-1510 cm^{-1} да кузатилади.

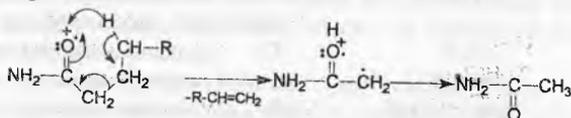
Бирламчи амидлардаги ν N-H боғнинг тебраниши-3500 ва 3400 см^{-1} да пайдо бўлади. Агар иккиламчи амидлар бўлса, ν N-H боғ битта тебраниш чизигини беради. Амиднинг цис ёки транс изомер эканлигига қараб, тебраниш 3440-3420 см^{-1} ва 3460-3440 см^{-1} да кузатилади. 800-600 см^{-1} оралиғида N-H боғнинг елпигичсимон деформацион тебранишлари кузатилади. ν C-N боғнинг тебранишлари-1400 см^{-1} атрофида содир бўлади.

Амидларнинг ПМР-спектрида характерли сигналлар бўлиб, улар амидларни аниқлашда қўлланилади. Агар протон кислота қолдигининг α -ҳолатида бўлса, 2.0-2.4 м.х. да сигнал пайдо бўлади.

Амин радикалининг қолдигидаги протон эса 1.95-2.85 м.х. сигнал беради. Амид N-H боғининг сигнали 5,85-8,5 м.х. оралиқда кузатилади.

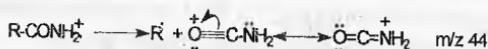
Амидларнинг масс-спектрида ҳам амин қолдигининг ва кислота қисмининг тузилишига қараб турли молекуляр ионлар вужудга келиши кузатилади.

Тармоқланмаган моноамидлар занжирининг молекуляр ионларининг чўкқиларида фарк бор. Электронлар оқими таъсирида парчаланиш кўпинча молекула ацил қисмининг узунлигига, азот атомида жойлашган алкил гуруҳларнинг сонига ва тармоқланишига боғлиқ. Ҳамма тармоқланмаган узун занжирли амидларда максимал чўкки Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши натижасида рўй беради:

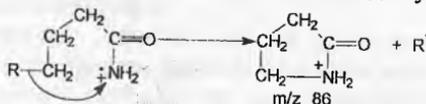


Агар α -ҳолатдаги углерод атоми тармоқланган бўлса m/z 73, 87 га тенг молекуляр ионларнинг чўкқилари кузатилади.

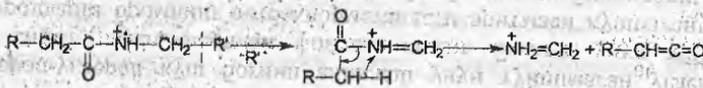
Бирламчи амидларда R-C-боғнинг узилишидан m/z 44 бўлган интенсив чўкқилар вужудга келади:



Бу максимал чўкки бўлиб, C_1 - C_3 амидларда ва изомай кислотанинг амидида кузатиш мумкин. Ўртача интенсивликка эга бўлган m/z 86 чўкки γ , δ ҳолатлардан углерод-углерод боғининг узилиши натижасида пайдо бўлади:

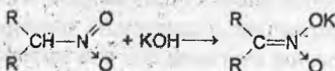
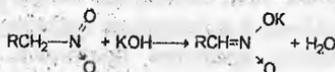


Агар иккиламчи ва учламчи амидлар молекуласининг кислота қисмининг γ -углерод атомида эркин водород атоми ва амин қисмининг азотида метил гуруҳлар бўлса, жуда кучли чўкки кузатилади. Парчаланиш Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши орқали боради. Амиднинг алкил қисмида иккита ёки кўп углерод атоми турса ва кислота қолдигида учтадан кам углерод атоми бўлса, бошқа турдаги парчаланиш кетади. Бундай парчаланишда азот атомининг β -ҳолатидаги N-алкил гуруҳнинг ва карбонил C-N боғнинг узилиши ҳамда ацил қисмининг α -водород атомининг қайта гуруҳланиши кузатилади:

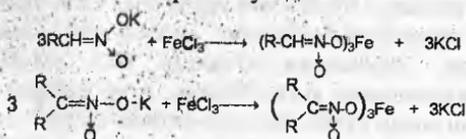


6. Нитробирикмаларни аниқлаш

Нитробирикмаларни аниқлаш учун турли сифат реакцияларидан фойдаланилади. Шундай реакциялардан бири Коновалов реакцияси ҳисобланади. Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмаларга ишқор эритмаси таъсир эттирилса, улар аци-шаклга ўтиб, туз ҳосил қилади:

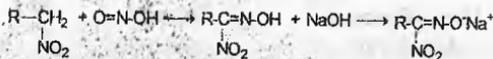


Агар аци-шаклнинг тузлариға темир(III)-хлорид эритмаси қўшилса, эритма қизил рангга ўтади:

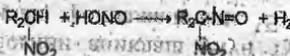


Бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмалар нитрит кислота таъсирида бир-биридан фарқланади (В.Мейер реакцияси).

Бирламчи нитробирикмаларға нитрит кислота таъсир эттирилса, рангсиз нитрол кислота ҳосил бўлади. Аммо унинг ишқорлар билан берган тузи қизил ранглидир:

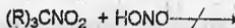


Нитрит кислота таъсирида иккиламчи нитробирикмалар псевдонитролларга айланади:



Псевдонитрол каттик ҳолда рангсиз бўлиб, суюқланганда ва бирорта органик эритувчида эритилганда тўқ қуқ ранг ҳосил бўлади.

Учламчи нитробирикмалар нитрит кислота билан реакцияга киришмайди:



Нитробирикмаларни аниқлаш учун улар аминобирикмаларға айлантрилади. Бунинг учун нитробирикмалар металллар ва HCl билан қайтариледи:

Нитробирикмани титан тузлари билан нитрол кислотали муҳитда қайтариледи:



Сўнгра аминобирикмалар учун юкорида келтирилган характерли ҳосилалар олинади.

Нитробирикмаларнинг ИҚ-спектрида иккита интенсив ютилиш чизиғи мавжуддир. Бу ютилиш $1660-1625\text{ см}^{-1}$ ва $1300-1255\text{ см}^{-1}$ соҳада бўлиб, нитрогуруҳнинг симметрик ва асимметрик валент тебранишлари билан боғлиқ. Углерод-азот боғининг валент тебранишлари 850 см^{-1} да кузатилади. $763-690\text{ см}^{-1}$ да содир бўладиган ютилиш чизиғи нитрогуруҳнинг деформацион тебранишлари билан боғлиқдир.

Нитробирикмаларнинг ПМР спектрида нитрогуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган протонлар 4.3-4.6 м.х. ораликда сигналлар беради. Агар нитрогуруҳ ҳалкада жойлашган бўлса, ароматик протонлар бензолнинг протонларига нисбатан бир неча миллион хисса кучсиз майдонга силжиган бўлади.

Нитробирикмаларнинг масс-спектрида радикалнинг тузилишига қараб, молекуляр ионнинг чўққиси интенсив ёки кам интенсив бўлади.

Нитробирикмалардаги асосий чўққилар углерод-углерод боғларининг узилишидан, ҳаттоки $M-NO_2$ парчаланишидан ҳосил бўлади. Нитрогуруҳ борлигини жуда интенсив бўлган ион $m/z\ 30\ (NO^+)$ дан билиш мумкин.

Ароматик нитробирикмаларнинг молекуляр иони чўққилари жуда интенсив бўлади. Характерли чўққилар NO_2 ($M-46$ чўққи максимал) радикалининг ажралишидан ҳосил бўлади. Агар нейтрал NO ($M-30$) ажралса, қайта гуруҳланиш содир бўлиб, фенокси-катион ҳосил бўлади.

Қуйидаги жадвалда нитробирикмаларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган бўлақлар ва уларнинг молекуляр массаси берилган:

Нитробирикма	Бўлақ	Масса
Алифатик	$[M-NO_2]^+$	-
	NO^+	30
	NO_2^+	46
Нитробирикма	Бўлақ	Масса
Ароматик	$[M-NO_2]^+$	77 $C_6H_5NO_2$
	$[M-NO]^+$	93 $C_6H_5NO_2$
	$\{M-[NO_2+C_2H_2]\}^+$	-
	$\{M-[NO+CO]\}^+$	-
	NO^+	30

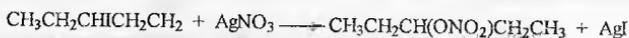
Шу бўлақларни аниқлаб, нитробирикмаларнинг тузилиши ҳақида фикр юритилади.

7. Галогенли бирикмаларни аниқлаш

Шу бобнинг кириш қисмида айтилганидек, галогенли бирикмаларнинг таркибидаги галоген атомлари Бейльштейн тажрибаси ёрдамида аниқланади. Таркибида галоген атоми тутган айрим бирикмаларни кумуш нитрат таъсирида ҳам аниқлаш мумкин.

Галогенли бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятига қараб, уларни кумуш нитрат билан таъсирлашиши турлича боради. Галоген атомининг

фаоллиги нормал бўлган галогенли бирикмалар кумуш нитрат билан реакцияга киришади:



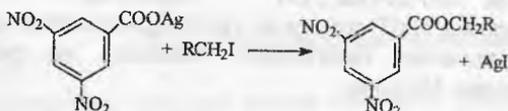
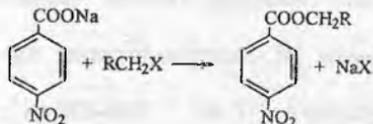
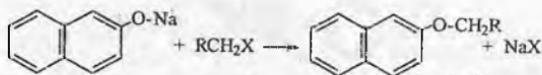
Галоген атомининг фаоллиги юқори бўлган аллил- ва бензилгалогенидлар кумуш нитрат билан реакцияга осон киришади ва чўкма ҳосил қилади:



Аммо галогенли алкенлар ва галогенли аренлар кумуш нитрат билан реакцияга киришмайди:



Галогенли бирикмалардан оддий ва мураккаб эфирлар олинади:



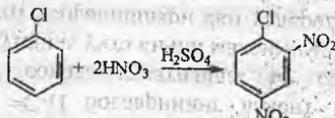
Галогенли бирикмалардан металлорганик бирикма олиб, унга CO_2 юборилса, карбон кислота ҳосил бўлади:



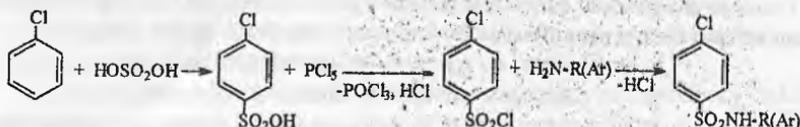
Карбон кислота эса тегишли ҳосилга (масалан, анилидга) айлантирилади. Галогенли бирикмалар S-алкилтиурон тузларини ҳосил қилади:



Галогенли аренлардан ҳосила олиш анча осон. Масалан, галогенли арен нитрат кислота ва H_2SO_4 таъсирида динитробирикманни беради. Бу бирикмалар, кўпинча кристалл моддалар:

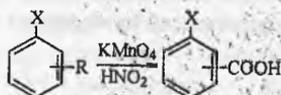


Галогенли аренларни сульфат кислота ёки хлорсульфон кислота таъсирида сульфокислотга, сўнгра сульфамидларга айлантирилади. Масалан,



Арилсульфамидлар осон тозаланадиган кристалл моддалар.

Агар галогенли аренларнинг ён занжирида алкил гурухлар бўлса, уларни оксидлаб, галогенли арен кислоталарга ўтказилади:



Галогенли бирикмаларнинг таркибида галоген борлигини ИҚ-спектр ёрдамида аниқлаш мумкин.

Галогеннинг табиатига қараб, ИҚ-спектрда ютилиш ҳар хил соҳаларда кузатилади:

$$\begin{array}{ll} \text{C-F} & 1250-960 \text{ см}^{-1}; \text{C-Cl} & 830-500 \text{ см}^{-1}; \\ \text{C-Br} & 667-290 \text{ см}^{-1}; \text{C-I} & 500-200 \text{ см}^{-1}; \end{array}$$

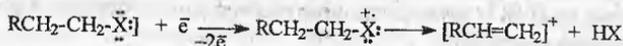
Галогенбирикмаларнинг ПМР-спектрида характерли кимёвий силжишлар рўй беради. Бу силжишлар галогеннинг табиатига ва радикалнинг тармоқлинишига боғлиқдир. Масалан,

Галоген	CH ₃ X	RCH ₂ X	R ₂ CHX	R ₃ CX
F	4.25	4.50	4.05	2.22
Cl	3.05	3.45	4.05	2.22
Br	2.70	3.40	4.10	2.22
I	2.15	3.15	4.25	2.22

Агар галоид ароматик ҳалқادا жойланган бўлса, кимёвий силжишлар 6.97-7.67 м.х. оралиқда кузатилади.

Галогенли бирикмаларнинг масс-спектри ҳам ўзига хослиги билан ажралиб туради. Галогенли бирикмаларда C-X боғнинг узилиши C-C боғнинг узилишидан осонроқдир.

Галогенли бирикмалар молекуласини электрон оқими билан бомбардимон қилинса, галогеннинг жуфт электронларига таъсир кўпроқ бўлади:

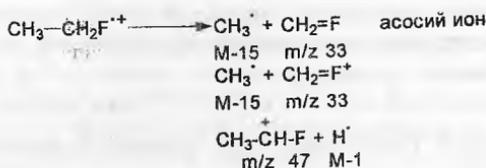


Молекуляр ионнинг ҳосил бўлиш тезлиги галогенли бирикманинг табиатига қараб, қуйидаги катор бўйича қаяяди: $RI > RBr > RCl > RF$

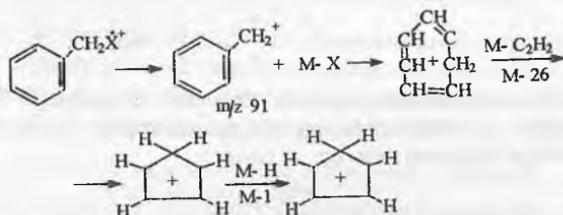
Галоген молекуляр ионларининг барқарорлиги қуйидаги катор бўйича ўзгаради: $I > Br > Cl > F$



Фторалканларда қуйидаги ионлар жуда интенсив бўлади:



Агар галоген ароматик ҳалканинг ён занжирида жойлашган бўлса, жуда осон аниқланади. Масалан, бензилгалогенид қуйидаги молекуляр ионларни беради:



8. Углеводородларни аниқлаш

Углеводородларни аниқлаш нуқтаи назаридан уларни учта катта гуруҳга бўлиш мумкин:

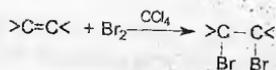
- I. Тўйинмаган углеводородлар (этилен ва ацетилен бирикмалари);
- II. Алканлар ва тўйинган ҳалқа тутган углеводородлар;
- III. Ароматик углеводородлар.

Дастлабки текширишларга асосланиб, уларнинг қайси турга кириши ҳақида фикр юритиш мумкин.

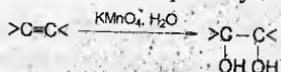
Биз биламизки, бензол ва унинг гомологлари, терпенлар характерли хидга эга. Полиҳалқали бирикмалар юқори суюқланиш ҳароратга эга бўлиб, органик эритувчиларда ёмон эрийди.

I. Тўйинмаган углеводородни аниқлаш

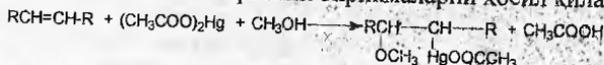
Углерод-углерод қўш боғини аниқлаш учун тўйинмаган углеводородларнинг сифат реакцияларидан фойдаланилади. Бунинг учун тўйинмаган углеводородларга бромнинг тетраҳлорметандаги эритмаси қушилганда унинг ранги ўзгарса, молекуланинг таркибида қўш боғ борлигини билдиради.



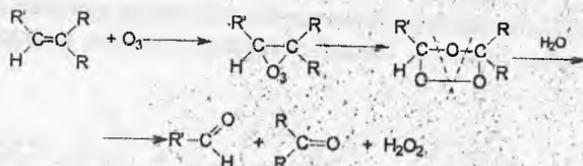
Қўш боғли тўйинмаган бирикмаларни аниқлаш учун калий перманганатнинг суздаги эритмаси қўшилса, унинг ранги ўзгаради:



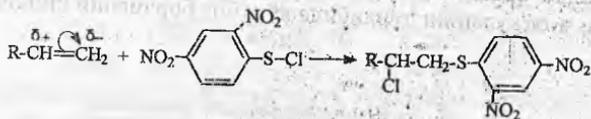
Этилен ва унинг гомологлари симобнинг ацетат тузлари билан реакцияга киришиб, кристалл ҳолдаги металлорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



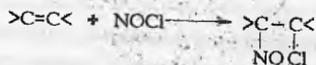
Этилен ва унинг гомологлари осон оксидланиб, альдегид ва кетонларни беради:



Алкенларни аниқлашда уларнинг кристалл ҳосилалари олинади. Бунинг учун алкенларга 2,4-динитробензолсульфенилхлорид таъсир қилинса, қўш боғнинг ҳисобига бирикиш кетади:



Қўш боғларнинг борлигини аниқлаш учун махсус реагент-нитрозилхлорид ишлатилса, кристалл маҳсулот чўкмага тушади:



Тўйинмаган углеводородларнинг таркибда қўш боғ борлиги учун ИК-спектрада 1680-1600 см⁻¹ соҳада характерли спектр чизиғига эга бўлади. Бу қўш боғнинг валент тебранишлари натижасида ҳосил бўлади. Этилен ва унинг симметрик гомологларида қўш боғнинг валент тебранишларининг чизиғи кузатилмайди. Аммо қўш боғнинг водородлари радикалларга алмашган бўлса, радикалнинг тузилишига ва молекуланинг геометриясига қараб, ютилиш юқори ёки қўйи частотали соҳага силжиши мумкин. ν=C-H нинг валент тебранишлари 3100-3000 см⁻¹ да кузатилади, δ=C-H боғнинг деформацион тебранишлари 1000-800 см⁻¹ да интенсив ва характерли спектр чизиғига эга бўлади. Транс-изомер 970-960 см⁻¹ да, цис-изомер эса 750-650 см⁻¹ да ютилиш содир бўлади.

ПМР-спектри ҳам алкенларнинг тузилишини тасдиқлайди. ПМР-спектрдан фойдаланиб, қўш боғдаги ўринбосарларнинг сони ҳақида, цис-ва транс-

изомерларининг геометрияси, ароматик ёки электроноакцептор ўринбосарлари борлиги ҳақида маълумот олиши мумкин.

Масс-спектр: алкенларнинг молекуласи электронлар оқими таъсирида қарорли молекуляр ионлар ҳосил қилиб парчаланadi. Масалан, пентен-1 ни парчаланишидан қарорли аллил катион ҳосил бўлади:



II. Ацетилен углеводородлари аниқлаш

Ацетилен ва унинг гомологлари уч боғ ҳамда фаол водород атоми тутган. Уч боғни ва фаол водородни турли реагентлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Ацетилен ва унинг моноалмашган гомологлари кумуш, мис ва симоб тузлари билан реакцияга киришиб, эрмайдиган ацетиленидларни беради.

Ацетилен ва метилацетиленни миқдорий жиҳатдан аниқлаш учун уларнинг AgNO_3 билан реакциясидан фойдаланилади:



AgNO_3 нинг ортиқчаси NH_4SCN таъсирида титрлаб аниқланади. Қуйидаги усул ацетилен ва унинг гомологлари аниқлашда кўп ишлатилади. Ацетилен ва унинг моноалмашган гомологлари пиридин иштирокида мис(I)-хлорид билан реакцияга киришиб, кристалл модда ва $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ туз ҳосил қилади:



Биринчи усул бўйича $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ тузи ишқор билан титрланади ва қанча кислота ҳосил бўлганлиги аниқланади:



Иккинчи усул бўйича миснинг берган ацетиленидга темир(III)-сульфат тузи, сульфат кислота қўшилади. Бунда қуйидаги реакция боради:



Реакция натижасида ҳосил бўлган темир (II)-сульфат калий перманганат эритмаси билан титрланади:



Ацетилен ва унинг симметрик гомологлари ИҚ-спектрида характерли ютилишга эга эмас.

Моноалкилацетиленларда $2200\text{-}2100\text{ см}^{-1}$ соҳада характерли ютилиш бўлиб, унинг интенсивлиги радикалнинг тузилишига ва уч боғнинг ҳолатига боғлиқ. C-H нинг валент тебранишлари 3300 см^{-1} да кузатилади. Агар уч боғ молекуланинг бошланишида бўлса, спектр чизиғи жуда интенсив бўлади.

Ацетилен углеводородларнинг ПМР-спектри сигналлари уларнинг тузилиши ва протонларнинг ўрнига қараб турди соҳада кузатилади.

Маноалкилацетиденларнинг уч боғ тутган углерод атомидаги протон 3.2. м.х. да интенсив сигнал беради. Метил, метилен гурухларнинг протонларининг сигналлари кузатиладиган соҳада чиқади.

Масс-спектри: ацетилен углеводородларни электрон оқими таъсирида парчаланиши куйидагича боради:

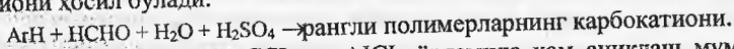


Парчаланиш натижасида турли молекуляр ионлар ҳосил бўлади.

III. Ароматик углеводородларни аниқлаш

Ароматик углеводородлар ўткир хидга эга эканлиги билан ажралиб туради. Ундан ташқари улар қора дуд ҳосил қилиб ёнади.

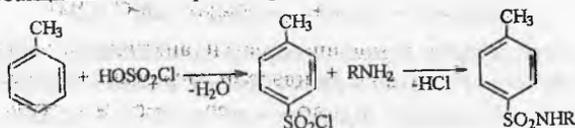
Ароматик углеводородлар борлигини аниқлаш учун Настюков реакция-сидан фойдаланилади. Агар ароматик углеводородларга формалин билан сульфат кислотанинг аралашмаси таъсир қилинса, рангли полимерларнинг карбокатиони ҳосил бўлади:



Ароматик бирикмаларни CCl_4 ва $AlCl_3$ ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бунда ҳам рангли комплекс бирикма ҳосил бўлади:

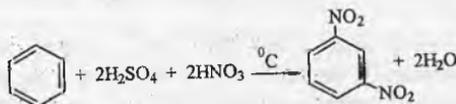


Ароматик бирикма эканлигига тўла ишонч ҳосил қилиш учун сульфолаш ва нитролаш реакцияси олиб бориш керак:



Ҳосил бўлган толуолсулфоҳлориддан юқоридаги реакция бўйича амидлар олинади.

Ароматик бирикмаларни нитролаб аниқлаш учун иккита нитрогуруҳ киритиш керак. Динитробирикмалар эса кристалл моддалардир:



Ароматик ҳалқа борлигини ИҚ-спектр ёрдамида аниқлаш мумкин.

Ароматик ҳалқанинг $=C-H$ боғларининг валент тебранишлари юқори частотали $3100-3000 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Бу спектр чизиги ўртача интенсивликка эга бўлиб, кўпинча учта кичик максимумлардан иборат бўлади.

$C-C$ боғларининг валент тебранишлари ёки углерод-углерод боғларининг скелет тебранишлари $1625-1500 \text{ см}^{-1}$ да кузатилади. Спектрда кўпинча иккита

максимум чизиклар ҳосил бўлиб, 1600 см^{-1} , 1500 см^{-1} (1480 см^{-1}) да кузатилади. Агар ароматик ҳалқа кўш боғ билан туташган бўлса, спектрда учинчи максимум 1580 см^{-1} да пайдо бўлади.

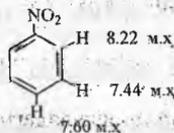
C-H нинг текис деформацион тебранишлари $1225-960\text{ см}^{-1}$ да ётади. C-H боғнинг текисликдан ташқаридаги деформацион тебранишлари $900-690\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Бу ютилиш чизиклари характерли ва интенсив бўлганлиги учун ароматик бирикмаларни аниқлашда қўлланилади. куйидаги жадвалда ароматик ҳалқа ўринбосарларининг жойлашишига қараб, частоталарнинг қиймати турлича бўлиши мумкинлиги келтирилган. Бу частоталардан ароматик бирикмаларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлашда фойдаланилади.

C-H боғнинг текисликдан ташқаридаги деформацион тебранишлари

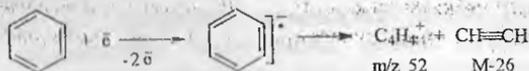
	Алмашиниш тури	Частота, см^{-1}	
		асосий	қўшимча
1.	Бензол	671	-
2.	Моноалмашган бензол	710-685	770-735
3.	1,2-Алмашган бензол	770-735	-
4.	1,3-Алмашган бензол	725-685	810-750, 900-860
5.	1,4-Алмашган бензол	840-800	-
6.	1,2,3-Алмашган бензол	800-770	720-685
7.	1,2,4-Алмашган бензол	860-800	900-860
8.	1,2,5-Алмашган бензол	900-800	865-810, 730-675

Бензолнинг ПМР-спектри 7.23 м.х.да сигнал бўлиши билан характерланади. Аммо сигналнинг характери ҳалқадаги ўринбосарларнинг табиатига қараб ўзгариши мумкин. Агар бензол ҳалқаси электроноакцептор гуруҳлар - NO_2 , $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ турса, протонларнинг сигнали кучсиз майдонга силжиган бўлади. Ўринбосарлар $-\text{OH}$, NH_2 , NHR , $-\text{NR}_2$ бўлиб, тақсимланмаган электронлар жуфти турса, улардаги протоннинг сигнали 0,4-1 м.х. кучли майдон томон силжиган бўлади. Ундан ташқари кимёвий силжиш ўринбосарнинг протонга нисбатан жойлашишига ҳам боғлиқдир.

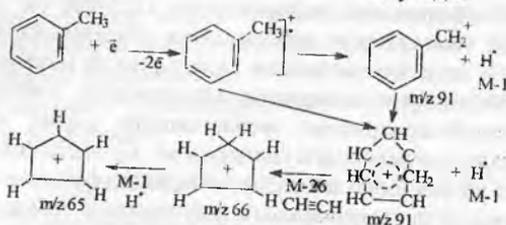
Ўринбосар о-ҳолатда жойлашган бўлса, протоннинг сигналига кучли таъсир кўрсатади. Бундай таъсир п-ҳолатдаги протоннинг сигналига нисбатан камроқдир:



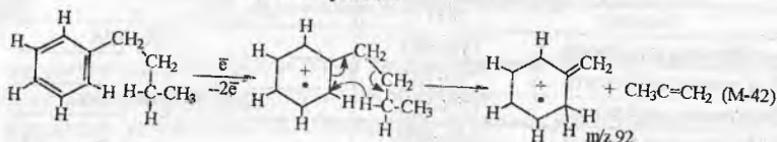
Ароматик бирикмаларга электронларнинг оқими кучли таъсир қилади ва натижада интенсив молекуляр ионлар ҳосил бўлади:



Алкилбензолларнинг масс-спектрида m/z 91 бўлган молекуляр ион ҳосил бўлади. У ион осон парчаланиб, m/z 65 бўлган ионга ўтади:



Агар ён занжирнинг узунлиги катта бўлса, асосий молекуляр ионнинг m/z 92 бўлади. У қуйидагича ҳосил бўлади:



IV. Алканларни аниқлаш

Функционал гуруҳларга хос реакцияларнинг йўқлиги ва кимёвий жиҳатдан инерт эканлиги текширилайётган моддани алканлар синфига мансуб эканлигини кўрсатади.

Алканларни аниқлаш учун физикавий тадқиқот усулларидан фойдаланилади. Бунинг ИҚ- ва ПМР- спектрлари қўлланилади.

Алканларни ИҚ-спектрида ўзига хос ютилиш соҳаси мавжуд. Масалан, CH_3 учун валент ва деформацион тебранишлар характерли бўлади:

$$\nu_{\text{C-H}} 2850-3000 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{C-H}} 1380 \text{ см}^{-1}$$

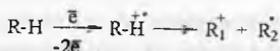
CH_2 -метилен гуруҳи учун эса $\delta_{\text{C-H}}$ 1460-1470 см^{-1} муҳим соҳа ҳисобланади.

ПМР спектрида кучли майдонда 0,8-1,7 м.х да CH_3R нинг метил гуруҳининг протонлари, 0,8-1,4 м.х, $-\text{CH}_2\text{R}$ нинг метилен гуруҳининг протонлари, 1,0-1,2 м.х, $>\text{CH-R}$ метин гуруҳининг протонлари 1,5-1,7 м.х да характерли сигналларни беради.

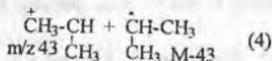
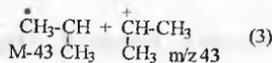
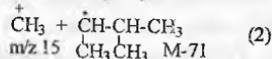
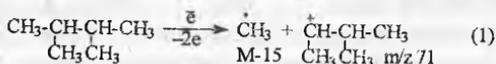
Тўйинган углеводородни аниқлашда масс-спектрометрия усули кенг қўлланилади.

Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки моддаларнинг буғи юкори вакуумда ўртача энергияга эга бўлган электронлар орқими билан бомбардимон қилинади. Бунинг натижасида молекуладаги валент электронлардан бири сиқиб чиқарилади ва кучли қўзғалган молекуляр ион (катион-радикал) вужудга келади ва у M^+ билан белгиланади. Молекуляр ион турли радикаллар ва мусбат зарядланган ионлар ҳосил қилиб парчаланади. Парчаланишнинг йўналиши дастлабки молекуланинг тузилишига боғлиқ бўлади. Ионлар оқими электростатик майдонда кучайтирилгандан сўнг, перпендикуляр йўналишдаги

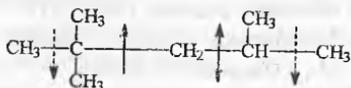
магнит майдонига ўтади ва у ерда ионлар массасининг заряди нисбатанга (m/z) қараб, ўзининг дастлабки йўналишидан четга бурилиб ажралади. Ажралишнинг қиймати эса ионнинг массасига боғлиқ бўлади. Шундай қилиб, ажратилган ионлар орқими коллектрга берилади. Бу ерда сигналлар кучайтирилиб ўзи ёзиб оладиган асбобга узатилади. У ерда маълумот спектр тарихасида ёзилади. Текширилатган модданинг масс-спектрда ҳар бир ион учун биттадан чўкки тўғри келади, унинг ҳолати m/z нисбатининг қиймати билан аниқланади. Умумий ҳолда алканларни парчаланиши қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Энди мисол тарихасида 2,3-диметилбутан молекуласини кўриб чиқамиз. Углерод кўзгалган молекуляр ионининг массаси M^+ 86 га тенг бўлади. Молекуляр ион эса қуйидагича катион ва радикалларни ҳосил қилиб парчланади:



Асосий йўналиш (2) ва (3) бўлиб, парчаланиш натижасида барқарор изопропил катиони ва изопропил радикали ҳосил бўлади. 2,2,4-Триметилпентан молекуласининг парчаланиш схемасида парчаланиш турли катион ва радикаллар ҳосил қилиши кўрсатилган.



Аммо парчаланиш эса фақат битта йўналишда боради ва барқарор учламчи бутилкатион ҳосил бўлади:



Тўйинган халқа тутган углеводородларни аниқлаш алканларга ўхшаш бўлади.

ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия учебник для студентов химических специальностей и аспирантов. М.: «Высшая школа». МГУ. 1999г, С. 2000.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Изд. МГУ, Изд. «Бином». 1999-2002 г, Т. 1-4.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: «Химия». 1994г. Т.1,2.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкниг». 2004г. Т.1. 727с., Т.2. 582с.
5. Артоменко А.Н. Органическая химия. М.: «Химия». 2002г. 848с.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: «Высшая школа», 1990г. 750с.
7. Терней А. Современная органическая химия. Т.1. 700с. Т.2. 651с. Перевод с англ. под редак. проф. Н.И.Суворова. М.: «Мир». 1981г.
8. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Перевод с нем. под редак. проф. В.М. Потапова. М.: «Химия», 1979г. 832с.
9. Марч Дж. Органическая химия. Т.1. 380с., Т.2. 504 с., Т.3., 460с., Т.4. 468с. Перевод с англ. под редак. академ. И.П.Белецкой М.: «Мир». 1988г.
10. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т.1., 842с. и Т.2. 888с. Перевод с англ. под редак. академ. А.Н.Несмеянова. М.: «Мир». 1988г.
11. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: «Химия». 1990г. 560с.
12. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. Перевод с англ. под редак. проф. Б.А.Руденко. М.: «Мир». 1983г. 704с.
13. Сильверштейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Перевод англ. под редак. д-ра хим.наук А.А. Мальцева. М.: «Мир». 1977г. 586с.
14. Гинзбург О.Ф., Завгородний В.С., Зубрицкий Л.М., Павлова Л.А., Ралль К.Б., Севбо Д.П., Стадничук М.Д. Практикум по органической химии. М.: «Высшая школа». 1989г. 317с.
15. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Перевод с англ. под редак. д-ра хим. наук Л.А.Яновской. М.: «Мир». 1987г. 485с.
16. Титце А., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Перевод с нем. под редак. д-ра хим. наук Алексеева Ю.Е. М.: «Мир». 1999г. 704с.

МУНДАРИЖА

I Боб. Ароматик қатордаги алмашиниш реакциялари.....	3
§1. Ароматик бирикмаларда борадиган реакциялар ҳақида умумий тушунчалар.....	3
§2. Нитролаш реакциялари.....	17
§3. Сульфолаш реакциялари.....	28
§4. Галогенлаш реакциялари.....	39
§5. Углерод-углерод боғлари ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар.....	49
1. Ароматик бирикмаларни алкиллаш.....	49
2. Ароматик бирикмаларни ациллаш.....	62
3. Гидроксиметиллаш.....	73
§6. Ароматик қатордаги нуклеофил алмашиниш реакциялари.....	76
II Боб. Нитрогуруҳни қайтариш.....	89
1. Каталитик гидрогенлаш.....	89
2. Кислотали муҳитда қайтариш.....	89
3. Ишқорий муҳитда қайтариш.....	91
4. Нейтрал муҳитда қайтариш.....	95
III Боб. Диазобирикмалар.....	97
Диазотирлаш усуллари.....	102
§1. Азот чиқиши ва диазоний гуруҳнинг алмашиниши билан борадиган реакциялар.....	106
§2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар.....	118
IV Боб. Алифатик қатор диазобирикмалари.....	125
V Боб. Карбо- ва гетероҳалқали бирикмалар.....	134
§1. Карбоҳалқали бирикмалар.....	134
§2. Гетероҳалқали бирикмалар.....	155
1. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар.....	157
2. Тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикмалар – оксетанлар.....	161
3. Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар.....	163
4. Конденсирланган беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар.....	176
5. Беш аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар.....	180
1. Пиразол.....	180
2. Имидазол.....	181
3. Оксазол, тиазол.....	182
4. Бензоксазол.....	183
5. Бензтиазол.....	184
6. Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар.....	184

7.Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар.....	194
VI Боб. Органик бирикмаларни аниқлаш.....	197
Функционал гуруҳларни аниқлаш.....	199
1.Спиртларни аниқлаш.....	200
2.Фенолларни аниқлаш.....	204
3.Альдегид ва кетонларни аниқлаш.....	206
4.Карбон кислоталарни аниқлаш.....	209
5.Аминобирикмаларни аниқлаш.....	212
6.Нитробирикмаларни аниқлаш.....	217
7.Галогенли бирикмаларни аниқлаш.....	218
8.Углеводородларни аниқлаш.....	221
I.Туйинмаган углеводородларни аниқлаш.....	221
II.Ацетилен углеводородларни аниқлаш.....	223
III.Ароматик углеводородларни аниқлаш.....	224
IV.Алканларни аниқлаш.....	226
Фойдаланилган адабиётлар.....	228

**Қудрат Нигматович Аҳмедов, Ҳожимурод Йўлдошев, Йўлдошев,
Муҳаббат Риззқобердиевна Юлдашева**

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ
(иқкитчи қисм)

Мухаррир Э. Аҳмеджонов

Босишга рухсат этилди, 08.08.12. Офсет босма усудди босилди.
Наширёт ҳисоб тибғи 14,5, Шартли босма тибғи 24,3. Адици 500 нусха.
Бакси шартнома леовинди.
Купортама № 195

“Университет” нашриёти, Тошкент – 100174. Талабалар шакархиси, Мирзо
Улугбек номидиги ЎзМУ маълумрий бино,

М. Улугбек номидиги ЎзМУ босмакхонасида босилди.

