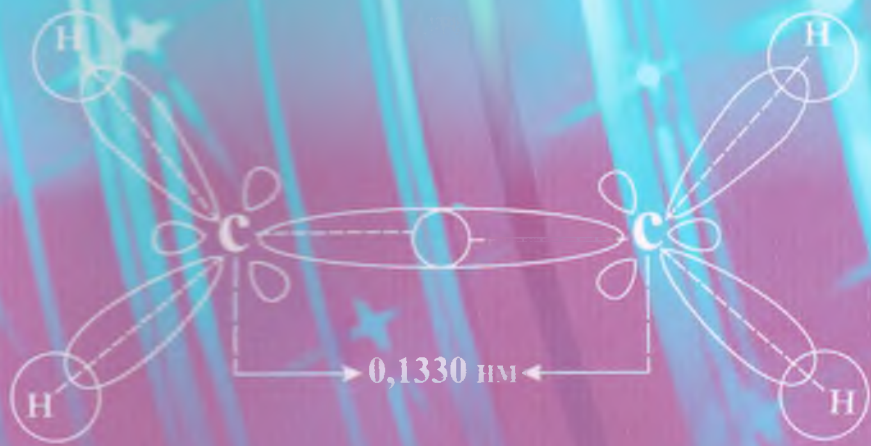


24.2
A-90.

Қ.Н. АХМЕДОВ, Х.Й. ЙЎЛДОШЕВ,
У.Ч. АХМЕДОВ

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ



24.2
A-90.

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

Қ.Н. АХМЕДОВ, Х.И. ЙЎЛДОШЕВ, У.Ч. АХМЕДОВ

**ОРГАНИК КИМЁ
УСУЛЛАРИ**
I ҚИСМ

Тошкент
«Университет»
2013

ierDU ARM
№ 392674

Қ.Н. Ахмедов, **Ҳ.И. Йўлдошев**, У.Ч. Ахмедов. Органик кимё усуллари. I қисм. Ўқув қўлланма. Т.: “Университет”, 2013, 288 бет.

Ушбу ўқув қўлланма университетларнинг 5140500-кимё бакалавр йўналиши талабалари учун мўлжалланган ва материаллар органик кимё умумий курси коллоквиумларининг дастури асосида синфлаштирилган. Мавзулар сўнги адабиёт маълумотлари асосида қайта ишланган. Органик реакцияларнинг бориш шароитлари, механизмлари кенг ёритилган.

Ўқув қўлланмадан бакалаврият, магистратура талабалари, катта илмий ходим-изланувчилар, ёш ўқитувчилар билан биргаликда мутахассислиги кимё бўлмаган талабалар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Ўқув қўлланма Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети Кенгаши томонидан нашрга тавсия этилган (2013 йил 31 май №13 сонли баённома).

ТАҚРИЗЧИЛАР: А.К. АБДУШУКУРОВ- к.ф.д., профессор

О.С. МАКСУМОВА- к.ф.д., профессор

(қайта ишланган 3 - нашр)

Ўқув қўлланма университетларнинг 5140500-Кимё бакалавр йўналиши талабалари учун мўлжалланган.

Бугунги кунда илм-фан ва техника жадал суратлар билан ривожланиб бормокда. Фан тараққиётини диққат билан ўрганиб бораётган ҳар бир ўз соҳасининг етук олими шу кунгача маълум бўлган билимлар, назарий қонуниятларнинг баъзи томонларида чекланишлар, ноаниқликлар борлигини англаб етиши мумкин. Шунинг учун ҳар бир китоб муаллифи ўз ўқув қўлланма ёки дарсликларида муҳокама этилаётган мавзуга оид энг сўнгги адабиёт маълумотларини асос эгтириши, чоп этилган ўқув қўлланма ёки дарсликда берилган маълумотлар замон талабларига жавоб бериши, сўнгги илмий адабиёт маълумотлари асосида қайта ишланиши ва бойитилиши мақсадга мувофиқ деб ҳисоблаймиз.

Ўзбекистон Миллий университети 5140500-кимё йўналиши органик кимё умумий курси коллоквиумларининг дастури. ўқув материаллари реакцияларнинг механизми бўйича синфлаштирилган. ўқув қўлланманинг ушбу қисмида алифатик қатор бирикмаларида борадиган радикал алмашиниш реакциялари, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари, электрофил бириқиш реакциялари, металлорганик бирикмалар ёрдамида синтезлар, конденсация реакциялари, таутомерия, органик бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига оид бўлган, амалий аҳамияти катта бўлган мавзулари кенг ёритиб берилган.

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 хозирги замон тузилиш назарияси асосларидан ҳамда органик моддаларнинг рентгенузилиш маълумотларидан, физик-кимёвий тавсифларидан яъни диполь моменти, диссоциацияланиш энергияси, атомлараро масофаси, бурчак катталиги, кислоталилик, диссоциация константалари каби қийматлардан тўла фойдаланишга ҳаракат қилдик. Бизнинг фикримизча, органик бирикмалар реакциялари механизмларини билиш органик кимё амалий машғулотларини, ҳамда органик кимё фанини яхши ўзлаштириш учун асос бўлади.

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

Қўлланманинг биринчи қисми етти бобдан иборат бўлиб, ҳар бир боб материаллари органик реакцияларнинг замонавий механизмлари асосида синфлаштирилган ва таҳлил қилиб берилган. Органик реакцияларнинг энг сўнгги талқинлари ва сўнгги йилларда очилган реакциялар ўқув қўлланмага киритилди.

Қўлланмадан университетларнинг бакалаврият талабалари, магистрлари, катта илмий ходим-таълимчилари ва ўқитувчилари фойдаланишлари мумкин.

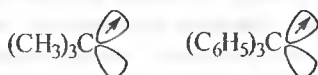
Муаллифлар

I БОБ. АЛИФАТИК ҚАТОРДАГИ РАДИКАЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Ковалент боғнинг гомолитик узилиши натижасида кимёвий жиҳатдан реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлган заррачалар ҳосил бўлади. Улар битта жуфтлашмаган электронга эга бўлган, атомлар ёки гуруҳлар бўлиб, эркин радикаллар деб аталади. Радикаллар ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларга радикал алмашиниш реакциялари (S_R) дейилади.

Радикал реакциялар газ ёки суюқ фазада боради. Реакция суюқ фазада олиб борилса, кутбсиз эритувчилар ҳамда осон радикал ҳосил қилиб, реакцияни бошлаб берувчи моддалар ишлатилади. Даставвал ҳосил бўлган радикал нейтрал молскулага таъсир этиб, янги радикални ҳосил қилади. Бу радикал ўз навбатида яна бошқа радикални беради. Шунинг учун радикал механизмда борадиган реакциялар занжирли давом этади.

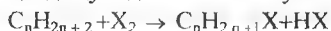
Эркин радикалларнинг ташки валент орбитали битта жуфтлашмаган электрон тутади. Масалан,



Шундай жуфтлашмаган электроннинг бўлиши эркин радикалларнинг парамагнитлиги, реакцияга киришиш қобилиятининг юқорилигининг сабабчиси ҳисобланади. Одатда эркин радикаллар реакцияларда ҳосил бўлади ва жуда тез реакцияга киришиб кетади. Аммо айрим пайтларда барқарор эркин радикаллар ҳосил бўлади. Агар жуфтлашмаган электрон эркин радикалнинг бошқа боғ электронлари билан таъсирлашган бўлса, у барқарор бўлади.

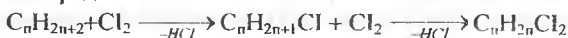
Эркин радикалнинг занжири тармоқланган бўлса, унинг димерланиши ва бошқа заррачалар билан реакцияга киришиши нисбатан қийинлашади. Умуман, эркин радикаллар электронейтрал заррачалар бўлиб, бошқа заррачалар билан борадиган реакцияларда кутбланиш омилларининг таъсири катта аҳамиятга эга эмас.

Алифатик қатор углеводородлари учун характерли бўлган радикал алмашиниш реакцияларига тўйинган углеводородларни галогенлаш мисол бўлади. Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



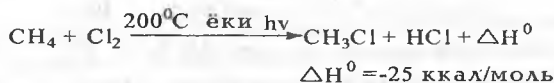
Алканларни галогенлаш нур, ҳарорат ёки катализатор таъсирида боради. Алканларнинг тузилиши ва галогеннинг табиати реакциянинг боришига таъсир этади.

Хлор алканлар билан нур ёки ҳарорат таъсирида реакцияга киришади ва хлоралканларни беради:

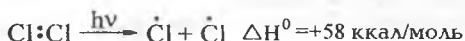


Метанни хлорлаш экзотермик реакция бўлиб, реакция 200°C да ёки нур таъсирида боради. Метанга хлор таъсир эттирилганда хлор радикали метандан бир атом водородни тортиб олади, хлорнинг бошқа радикали эса водород

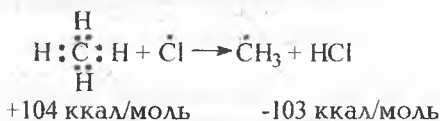
Ўрнига ўтиради ва реакция натижасида хлорметан билан водород хлорид ҳосил бўлади. Реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:



Газ фазада метанни хлорметан ва водород хлоридгача хлорлашнинг биринчи босқичи реакцияси иссиқлик эффекти Гесс қонуни асосида ҳисоблаб топилди. Хлор молекуласидан хлор радикаллари ҳосил бўлиши учун +58 ккал/моль иссиқлик ютилади:

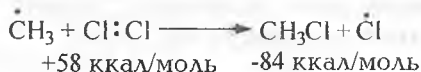


Хлор радикалининг электронга мойиллиги юкори бўлганлиги сабабли метандан водород атомини тортиб олади ва метил радикали ҳосил бўлади. Метан молекуласидан водородни тортиб олиш учун +104 ккал/моль иссиқлик сарф этилади. HCl молекуласи ҳосил бўлганда эса -103 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади ва метил радикали ҳосил бўлади:



Реакциянинг бу босқичида $\Delta\text{H}^0 = +104 - 103 = +1$ ккал/моль иссиқлик ютилади.

Метил радикали хлор молекуласидан хлорни радикал ҳолида тортиб олганда эса +58 ккал/моль иссиқлик ютилади. Метилхлорид ҳосил бўлганда эса -84 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:



Бу реакцияда эса $\Delta\text{H}^0 = 58 - 84 = -26$ ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Хлор радикаллари ўзаро тўқнашиб, хлор молекуласини ҳосил қилганда эса -58 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:

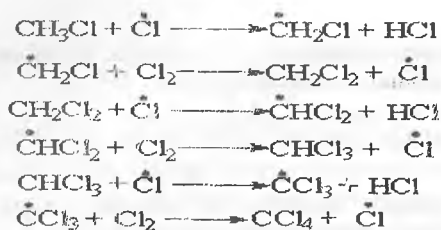


Реакция босқичларида ютилган ва ажралиб чиққан иссиқлик эффектини ҳисобласак:

$$\Delta\text{H}^0 = +58 + 104 - 103 + 58 - 84 - 58 = -25 \text{ ккал/моль}$$

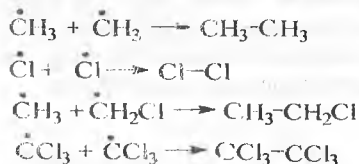
У -25 ккал/молга тенг бўлади. Бу эса метанни хлорлаш экзотермик жараён эканлигини тасдиқлайди.

Реакцияда ажралиб чиққан хлор радикали реакцияни занжирли равишда давом этишини таъминлайди (Семёнов Н.Н.):



Хлорлаш реакцияси натижасида CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 аралашмаси ҳосил бўлади. Бу молдаларнинг нисбати хлор ва метаннинг моллар нисбатига ҳамда реакциянинг шароитига боғлиқ бўлади.

Радикаллар кимёвий жиҳатдан жуда фаол бўлганлиги учун ўзаро реакцияларга киришади. Ёки уларни идиш деворига урилиши натижасида эанжир узилади ва реакция тўхтайтиди. Бунда куйидаги реакциялар боради:



Умуман, метан ва унинг гомологларини хлорлаш занжирли радикал механизмда борадиган реакцияга классик мисол бўлади. Бу реакциянинг занжирли радикал механизмда боришигини исботлайдиган жуда кўп далиллар мавжуд:

1. Реагентлар экзимолекуляр нисбатда олиниб, метан молекуласининг водородлари хлорга алмашганда тўрт хил маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлиши жараёнининг занжирли характерга эга эканлигини исботлайдиган асосий далил ҳисобланади. Биринчи босқичнинг маҳсулоти иккинчи босқич учун реагент вазифасини ўтайди.

2. Метан хлор билан хона ҳароратида қоронгида реакцияга киришмайди. Реакция бориши ва галоген бирикмаларни ҳосил бўлиши учун энергия талаб этилади. Энергия Cl:Cl боғини гомолитик узиш учун етарли бўлиши керак.

3. Нур таъсирида бошланадиган реакцияларда ҳар бир ютилган фотон ўн минглаб молекуланинг алмашилиш маҳсулотларни ҳосил бўлишини таъминлайди. Бу фақат занжирли радикал механизмда борадиган жараёнлар учун ҳосилдир.

4. Алканларни хлорлашни қислород бутунлай тўхтатади. Агар хлор қислород билан аралашган бўлса, ҳатто нур таъсир қилинса ҳам реакция бормади. Қислород эркин радикал механизмда борадиган реакцияларнинг самарали тўхтатгичи ҳисобланади. Қислород радикал механизмда борадиган реакцияларни ионли механизмда борадиган реакциялардан фарқлаш учун тест сифатида қўлланилади. Қислород асосий ҳолатда бирадикал $\dot{\text{O}}-\dot{\text{O}}$ бўлганлиги

учун, у алкил радикали билан тез таъсирлашади ва реакцияга киришмайдиган пероксид радикалини ҳосил қилади:



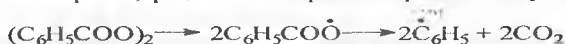
5. Тетраэтилқўрғошин кислороддан фарқ қилиб, метанни хлорлаш реакцияси боришини осонлаштиради. Тетраэтилқўрғошин металлорганик бирикма бўлиб, унинг углерод-металл боғи ковалент боғдан иборат. Бу боғни узиш учун нисбатан кам энергия (31 ккал/моль) талаб этилади. Тетраэтилқўрғошин қиздириш ва нур таъсирида қўрғошин метали ва этил радикалига парчаланаяди:



Этил радикали эса занжирли радикал жараёнини бошлаб беради.

Метанга ўхшаб, этан, пропан, бутан, пентан ва умуман бошқа алканларни ҳам хлорлаш мумкин. Реакция натижасида хлоралканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

Хлорлаш реакцияси сульфурилхлорид ёрдамида бензоилпероксид илгироксид олиб борилса, фақат монохлоралканларни олиш мумкин:



Бир неча углерод атоми тутган алканларда C-H нинг σ -боғларидан гашқари яна C-C нинг σ -боғлари мавжуд. Бу боғларнинг бир-бирига таъсири минимал бўлишига қарамасдан валент электронлари маълум боғларда локаллашган бўлади. Аммо алкан молекуласида σ -боғлар сонининг ортиши унинг хоссасини ўзгартиради.

Шунинг учун n-алканлар занжирида углерод атомининг сони ортган сари уларнинг реакцияга киришиш фаоллиги нисбатан ортади. Бу эса алканларнинг ионланиш энергиясининг камайишига мос келади. Молекула электрон системаси хоссасининг энг сезгир ва асосий ўлчов мезонларидан бири унинг ионланиш энергияси ҳисобланади. Алкан молекуласидаги σ -боғлар сонининг ортиши, уларнинг электронодонорлик хоссасини оширади (ионланиш энергиясини камайтиради).

Алканларнинг ионланиш энергияси:

Алкан	Ионланиш энергияси, ИЭ, эВ
Метан	12,5
Этан	11,6
Бутан	10,5
Гексан	10,3

Алканлар кучсиз электронодонорлик хоссани намоён қилади. Алканлар молекуласида фақат σ -боғлар мавжуд бўлганлиги учун уларнинг молекуласидан электронни тортиб олиш қийин.

Алкан молекуласини кўзгалган ҳолатга ўтказиш учун катта миқдорда энергия талаб этилади.

n-Алканлардан тармоқланган занжирли алканларга ўтган сари уларнинг реакцияга киришиш қобилияти ортади. Бунинг қуйидаги сабаблари бор:

1. Алканларда σ -боғларнинг сони ортса, уларнинг электронодонорлик хусусияти ортади;

2. Алкан занжирининг узунлиги ва тармоқланиши ортаган сари C-H ва C-C σ -боғларнинг диссоциацияланиш энергияси камаяди.

Радикал алмашиниш ва термик парчаланиш реакцияларида оралик маҳсулотлар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади. Радикалларни осон ёки қийин ҳосил бўлиши боғларнинг диссоциацияланиш энергияси қийматига ва радикалнинг барқарорлигига боғлиқ.

Қуйидаги 1.1-жадвалда турли углеводородларнинг C-H боғларининг диссоциацияланиш энергияси қийматлари келтирилган.

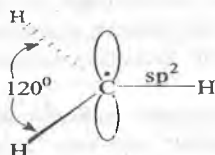
1.1-Жадвал

Диссоциацияланиш реакцияси	Диссоциацияланиш энергияси (ΔH^0)	
	кж/моль	ккал/моль
$\text{CH}_3-\text{H} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{H}}$	435	104
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{H}}$	410	97
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{H}}$	-	98
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \dot{\text{H}}$	395	94
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$	382	90
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \dot{\text{C}}_6\text{H}_5 + \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$	351	88
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H} \rightarrow \dot{\text{C}}_6\text{H}_5 + \dot{\text{H}}$	-	110
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{H}}$	-	87
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{H}}$	-	87
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \rightarrow \text{HC}\equiv\dot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$	-	125
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H} + \dot{\text{H}}$	-	108

Демак, C-H боғларининг диссоциацияланиш энергияси қиймати канча кичик бўлса, радикал шунча осон ҳосил бўлади ва у шунча барқарордир.

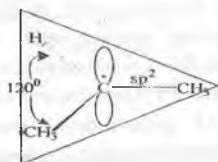
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ва $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ радикаллар энг бекарор бўлиб, уларнинг ўртача мавжудлик вақти секунднинг 0.001...0.1 улушларига тенг.

Метил радикали деярли текис тузилишга эга бўлиб, реакцияга киришиш қобилияти эса кучли. Метил радикалининг углерод атоми sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, ундаги учта сигма боғлар водородлар билан боғланган ва бу боғлар орасидаги бурчак 120° ни ташкил этади. Боғлар бир текислик юзасида ўтиди. Углерод атомининг жуфтлашмаган электронининг p -орбитали эса шу текислик юзасига нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлади. Метил радикали кўпинча ҳосил бўлади, ундаги жуфтлашмаган электрон эса бутунлай углерод атомида локаллашган:



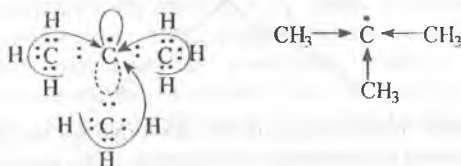
Алкил гуруҳлар марказий углерод атомидаги жуфтлашмаган электронни делокаллашда қатнашади. Бундай делокаллаш марказий углерод атоми билан боғланган C-H боғларнинг қисман қутбланиши ҳисобига содир бўлади.

Алкил радикалларда учта боғлар марказий углерод атоми атрофида бир текисликда, бир-бирига нисбатан 120° бурчак остида жойлашган, жуфтлашмаган электрон тутган орбиталь эса шу текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда ўтади. Масалан,



Шундай қилиб, марказий углерод атоми sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг учта валент электронлари ҳам гибридланган, тўртинчи энг юқори энергетик қобик эса бўш.

Тармоқланган занжир тутган радикаллар энг барқарор радикаллардандир, чунки улардаги жуфтлашмаган электрон бошқа атом ва гуруҳларнинг индукцион ҳамда фазовий таъсирлари ҳисобига делокаллашган бўлади:

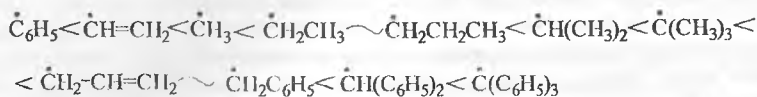


Учламчи бутил радикалининг жуфтлашмаган электрони тўққизта C:H боғларнинг жуфт электронларининг таъсирида бўлади ва натижада электрон ичлиги камаяди. Шунинг учун учламчи бутил радикали барқарор бўлади.

Оддий боғларнинг қутбланиши ҳисобига ҳосил бўладиган таъсирга индуктив таъсир деб аталади. Агар бундай таъсир углерод атоми электрон

зичлигини оширса, мусбат индуктив таъсир деб аталади ва +I билан белгиланади.

Органик кимёда кўп учраб турадиган турли хил радикалларнинг барқарорлиги куйидаги каторда ортиб боради:



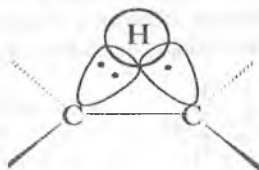
Демак, аллил ва бензил радикаллари жуда барқарор радикаллар бўлса, фенил ва винил радикаллари энг беқарор радикаллардир. Шунини айтиш лозимки, бу катор углеводородларнинг диссоциацияланиш энергияси кийматига мос келади.

Бунинг сабаби, радикалларнинг жуфтлашмаган электрони кўшни углерод атомларининг C-H боғларининг электрон жуфтлари билан таъсирлашган. Бирламчидан иккиламчи радикалга ва ундан учламчи радикалга ўтган сари электрон жуфтларининг сони ортиб боради, бу эса радикалларнинг амалда кузигиладиган барқарорлиги каторига жуда мос келади.

Демак, радикалнинг барқарорлиги унинг жуфтлашмаган электрони молекуланинг қолган қисми электронлари билан қанчалик таъсирлашганлигига боғлиқ бўлади.

Алкил гурухлар жуфтлашмаган электрон тутган марказий углерод атомига фақат оддий боғлар орқали бериладиган индуктив таъсирдан ташқари яна жуфтлашмаган электрон тутган орбиталнинг эркин радикал маркази (бу орбитал одатда водород билан боғ ҳосил қилишда қатнашади) билан боғланган углерод атомининг сигма орбитали билан таъсирлашади.

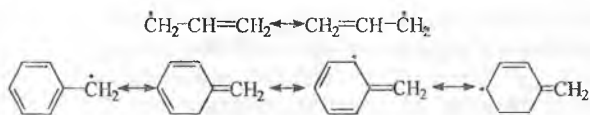
Бунинг натижасида C:H σ -боғининг электрон жуфтлари қандайдир «бўшашиб», жуфтлашмаган электроннинг камоматини тўлдиради. Бундай тур таъсирлашишга *гиперконъюгация* деб аталади. Бунда 3 та электронни жуфтлашмаган электрон ва C:H боғнинг иккита электрон жуфтлари учта атомларни иккита углерод ва битта водородни биргаликда тутиб турадиган тузилишга ўтади:



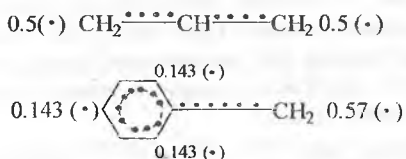
Аллил- ва бензил- радикаллари осон ҳосил бўлади ва турли реакцияларга яхши киришади. Бундай радикаллар оддий эркин алкил радикалларга қараганда ҳам барқарор бўлиб, улар узок вақт давомида мавжуд бўлади.

Аллил- ва бензил- радикалларининг барқарорлигига сабаб, уларнинг жуфтлашмаган электронлари кўш боғнинг π -электронлари билан таъсирлашган ва электроннинг зичлиги бутун молекула бўйича тақсимланган бўлади. Аллил

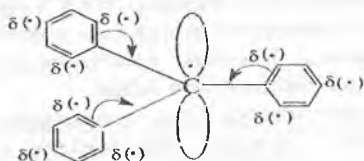
ва бензил радикаларининг резонанс (мезомер) формуллари қуйидагича бўлиши:



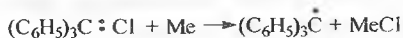
Бу радикалларнинг электрон зичлиги таксимотини эса қуйидагича таъсирлаш мумкин:



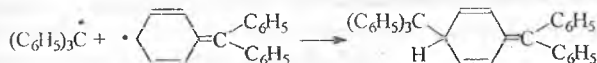
Трифенилметил- радикали аллил- ва бензил- радикаллариға нисбатан ҳам барқарор бўлади. Агар жуфтлашмаган электрон тутган углерод атоми билан боғланган бензол ҳалқасининг сони қанча кўп бўлса радикал шунча барқарор бўлади. Трифенилметил- радикалининг жуфтлашмаган электрони учта бензол ҳалқасининг π-электронлари билан таъсирлашиши ҳисобига делокаллашган:



Трифенилметил- радикали трифенилметилхлориддан рух, мис ёки қумуш металлари таъсирида ҳосил қилинади. Реакцияда металллар электронларнинг тегири сифатида катнашади:

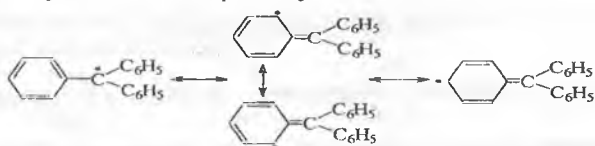


Бу радикал етарли даражада барқарор бўлиб, фақат суолтирилган қитмаларда (эфир, бензол) қисман димерланади. Узок вақт давомида димерга севбафенилланган тузилиши ёзиб келинар эди. Аммо мукамал текширишлар шунинг кўрсатдики, димерланиш битта трифенилметил- радикалининг марказий углерод атомидаги жуфтлашмаган электрони иккинчи трифенилметил- радикалининг фенил ядроларидан бирининг пара ҳолатдаги углерод атоми билан жуфтланмаган электрони билан жуфтлашиб боғ ҳосил қилади:

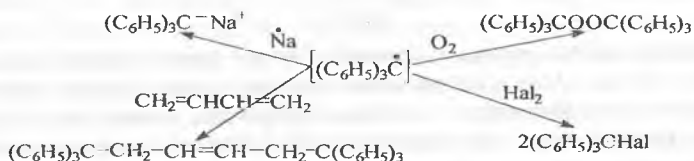


Демак, битта трифенилметил радикали иккинчи шундай радикалнинг фенилнинг жиҳатдан қулай ҳолатига ҳужум қилади ва ҳосил бўлган молекула стабил шаклга ўтади ҳамда барқарорланади. Табиийки, бунда жуфтлашмаган электрон делокалланишда катнашади.

Учта тенг кийматли фенил ҳалқаларининг ҳар бири билан делокаланиши мумкинлигини куйидагича тасвирлаш мумкин:

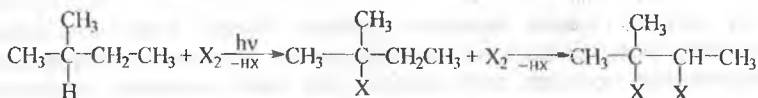


Эркин трифенилметил радикалининг миқдори димер таркибида озгина бўлишига қарамасдан, у кимёвий реакцияларда радикал хоссасини намоён қилади. Трифенилметил радикал ҳаво кислороди билан пероксидга осон оксидланади, натрий метали ёки амальгамаси билан анионгача қайтарилади, хлор ва бром билан трифенилметилгалогенларни, дивинил билан эса 1,4-бирикиш маҳсулотларини беради:

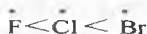


Умуман, эркин радикал қанча барқарор бўлса, у шунча осон ҳосил бўлади. Аммо радикалларнинг барқарорлиги ошган сари уларнинг реакцияга киришиш қобилияти кескин пасаяди. Кўпинча, ўринбосарларнинг мезомер эффекти таъсирида радикалларнинг барқарорлиги ошади.

Эркин радикал механизмда борадиган реакцияларда, дастлаб алканларнинг учламчи ёки иккиламчи углерод атомларидаги водородлари галогенга алмашади. Бундай реакцияларга *региоселектив реакциялар* деб аталади. *Региоселектив реакциялар* деб, органик молекуланинг реакция бориши эҳтимол қилинган бир неча марказидан, биттасида кимёвий ўзгаришларнинг кўпроқ боришига айтилади. Региоселектив реакцияларда ўрин алмашиниш маълум кетма-кетлик асосида бориши лозим. Масалан,



Региоселективликка алканнинг тузилишидан ташқари реагентнинг фаоллиги ва реакциянинг бориш тезлиги ҳам таъсир кўрсатади. Реагент қанча фаол бўлса, реакциянинг тезлиги шунча катта, региоселективлик эса шунча кичик бўлади. Галоген радикалларининг региоселективлиги куйидаги қаторда ортади:



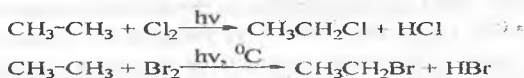
Бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородларнинг реакцияга киришиш қобилиятига реакциянинг шароити ва реагентнинг

фторлиги кескин таъсир қилади. Бунга хлорлаш ва бромлаш реакциялари мисол бўлиди.

Хлор бромга нисбатан фаол галогенловчи реагент бўлганлиги сабабли С-Н бонининг табиати хлорлаш реакциясининг натижасига кам таъсир қилади, аммо бромлашда эса ҳал қилувчи роль ўйнайди.

Алканларни ҳар хил шароитда хлорлаш ва бромлаш реакциялари олиб борилса, бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги подорродларнинг реакцияга киришиш қобилияти орасидаги фарк яққол кўринади.

Этани хлорлаш ва бромлаш метанга ўхшаш боради:

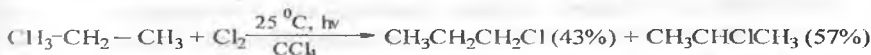


Пропан молекуласи этандан фарқ қилади ва унинг таркибидаги ҳамма подорродлар эквивалент қийматга эга эмас. Пропаннинг бирламчи углерод атомларида 6 та ва иккиламчи углерод атомида 2 та водородлар мавжуд бўлиб, уларнинг бир-бирига нисбати 6:2=3:1 га тенг. Шу сабабли пропан маълум бир шароитда хлорланса 1-хлорпропан ва 2-хлорпропан 3:1 нисбатда ҳосил бўлиши мумкин.

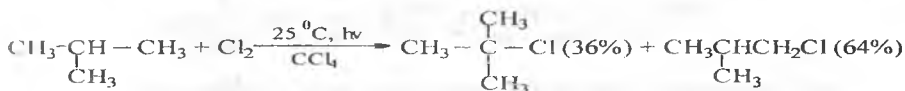
Ҳақиқатда, пропан 250-500⁰Сда хлорланса 1-хлорпропан ва 2-хлорпропан 3:1 нисбатда ҳосил бўлади:



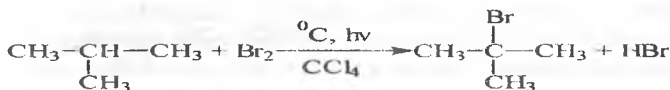
Демак, юкори хароратда бирламчи ва иккиламчи углерод атомларидаги подорродларнинг реакцияга киришишидаги фарқи йўқолади ва региоселективлиги кичик бўлади. Агар шу реакция 25⁰С да нур таъсирида олиб борилса 1-хлорпропаннинг унуми 43% ва 2-хлорпропанники эса 57% ни ташкил этади:



Демак, хароратнинг пасайиши региоселективликни оширади. Худди шундай ҳолат 2-метилпропан 25⁰С да CCl₄ эритмасида хлорланганда ҳам содир бўлади:



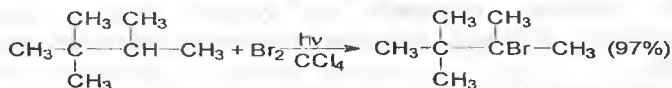
Агар 2-метилпропан бром билан бромланса фақат битта модда учламчи бутилбромид юкори унум билан ҳосил бўлади:



Пропан газ фазада 330⁰С да бромланса ҳам асосан 2-бромпропан юкори унум (92%) билан ва 1-бромпропан кам миқдорда (8%) ҳосил бўлади:



Тармоқланган занжирли 2,2,3-триметилбутан бромланганда ҳам битта модда- 2-бром-2,3,3-триметилбутан ҳосил бўлади:

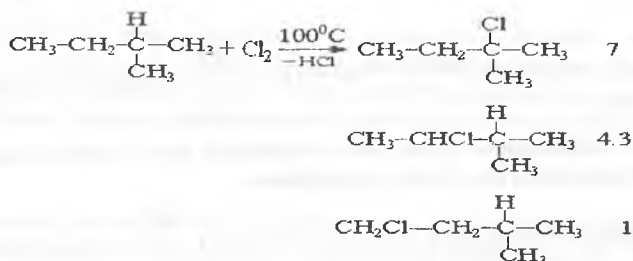


Алканларни 200⁰С да бромланганда региоселективлик метил гуруҳи учун 1, иккиламчи CH₂ гуруҳ учун 90-100 ва учламчи CH гуруҳ учун 1600 га тенг. Алканларни эркин радикали хлорлаш ва бромлаш реакцияларида органик реакциялар учун умумий бўлган қонуният амалга ошади: *фаол агент (Cl[•])* паст региоселективликка, *фаоллиги паст агент (Br[•])* эса юкори *региоселективликка эга бўлади.*

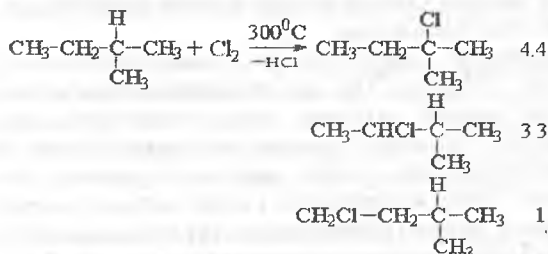
Газ фазада 200⁰С да бирламчи, иккиламчи, учламчи углерод атомларидаги водородларни хлорга алмашиниш тезлиги 1:3,9:5,1 нисбатда бўлса, худди шундай шароитда бромлашда эса 1:3.2:1600 га тенг бўлади. Демак, бромлаш реакциясида бромнинг ҳужуми углеводород молекуласидаги маълум бир богга катгий йўналган бўлади. *Бундай реакцияга региоспецифик реакция деб аталади.*

Юқорида биз қайд қилганимиздек, региоселектив реакцияда эса реакциянинг турли йўналишларидан фақат битта йўналишда реакция кўпроқ боради. Реакция шароити қаттиқлашган сари региоселективлик камаяди. Бунга мисол қилиб турли ҳароратда углеводородни хлорлаш реакциясини келтириш мумкин.

Агар хлорлаш реакцияси 100⁰С ва 300⁰С да олиб борилса, бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородларнинг хлорга алмашиниш тезлигининг нисбати ҳар хил бўлади. Масалан, 2-метилбутан 100⁰С да хлор билан хлорланса бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородларнинг реакцияга киришиш тезлигининг нисбати 1:4,3:7 тенг бўлади:

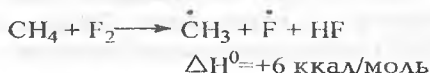


Агар шу реакция 300°C да олиб борилса бирламчи, иккиламчи ва учламчи ўнперод атомларидаги водородларни хлорга алмашилиш тезлиги ўзгаради ва 1:3:4 тенг бўлиб қолади:



Алканларга тўғридан-тўғри фтор таъсир эттирилса, реакция жуда тез бўриб, натижада алкан кўмирга айланади.

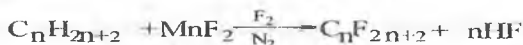
Метан ва фтор реакцияси бошқа галогенларнинг реакциясидан фарк қилади, чунки реакция икки хил радикал ҳосил қилиш билан боради:



Реакция эндотермик бўлиб, унинг иссиқлик эффекти $\Delta H^{\circ} = +6$ ккал/молга тенг.

Метан билан фтор газ фазада аралаштирилса, бошлаб берувчилар қўлланилмаса ҳам реакция бирдан бошланиб кетади ва фтор радикали ҳосил бўлади. Реакциянинг кейинги босқичлари кучли экзотермик жараён бўлиб, эркин фтор радикалларининг миқдори реакцияга сарф бўлганга қараганда ортиб кетади. Бунинг асосий сабаби шуки, фтор молекуласи боғини узиш учун кам миқдорда иссиқлик талаб этилади. $\Delta H^{\circ} = +37$ ккал/моль. Аммо, реакция аралашмасида фтор радикаллари миқдорининг кескин ортиб кетиши С-Ф боғини ҳосил қилади ва кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқишига сабаб бўлади, бу эса портлашга олиб келади.

Шунинг учун алканларни фторлашда алкан бугининг фтор ёки унинг азот билан аралашмаси $200-300^{\circ}\text{C}$ да металл фторидлар- CoF_2 , AgF , MnF_2 юзасидан ўтказилади. Алканнинг ҳамма водород атомлари фторга алмашади ва перфторалканларни ҳосил қилади:



Реакция давомида MnF_2 фтор билан таъсирлашиб MnF_4 га айланади, у эса алканни фторлайди.

Алканларнинг фторли ҳосилалари амалий жиҳатдан жуда муҳим органик бирикмалар турига киради. Айниқса, қуйи молекулали алканларнинг фторхлорли ҳосилалари фреонлар номи билан маълум бўлиб, ҳар хил совутиш қурилмаларида совутгичлар сифатида қўлланилади. Органик кимё амалиётида улар паст ҳароратда борадиган реакциялар учун яхши эритувчилар вазифасини

ўтайди. Энг мухим фреонларга- CF_2Cl_2 - фреон-12, CCl_3F - фреон-11, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ - фреон-114, $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ - фреон-113, CHClF_2 -фреон-22 киради ва улар юкориди қайд қилинган савдо номлари билан ишлаб чиқарилади.

Фреон-22 пиролиз қилинса тетрафторэтилен ҳосил бўлади. У фторпласт-4 (тефлон) олиш учун ишлатилади.

Перфторалканлар уран 235 ва уран 238 изотопларини учувчи гексафторидлар $^{235}\text{UF}_6$ ва $^{238}\text{UF}_6$ ҳолида ажратиш учун қўлланилади. Урanni гексафторидлар ҳолида ажратиш усули уларни мембранадан ўтгандаги диффузия тезлиги орасидаги фаркига асосланади. Шуни айтиш лозимки, урanning гексафторидлари кучли коррозияга учратиш хоссасини намoён қилади. Шунинг учун мембраналар, сурков мойлари иссиқлик ташувчилар юкори коррозияга чидамли бўлиши лозим. Бундай мақсадлар учун фтор тутган полимерлар ва перфторалканлар ишлатилади.

Иод -пассив галоген бўлганлиги учун алканларни иодлаш реакцияси бормайди.

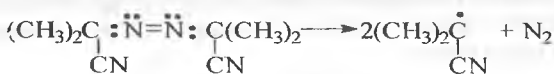
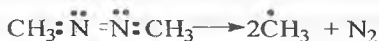
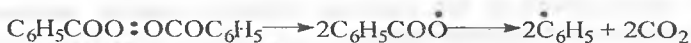
Эркин радикалларни бир неча усуллар билан ҳосил қилиш мумкин. Биринчи марта 1929 йили Панет радикалларни ҳосил қилиш ва ўрганиш мумкинлигини аниқлаган. У металлорганик бирикма $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ни юкори температурада парчалаб, метил радикалини ҳосил қилган:



Трифенилхлорметандан натрий ва рух метали иштирокида киздириб трифенилметил радикали олинади:



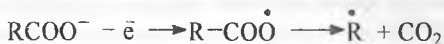
Фотохимёвий парчалаш билан радикал ҳосил қилиш мумкинлигини юкориди айтиб ўтдик. Органик пероксидлар, азобирикмалар, азодизобутиронитрил (АИБН) паст температурада парчаланadi. Шунинг учун, улар эркин радикал ҳосил қилувчи моддалар- бошлаб берувчилар сифатида ишлатилади. Масалан,



Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ёрдамида ҳам радикаллар ҳосил қилиш мумкин:



Бундан ташқари карбон кислоталарнинг тузлари электролиз қилинса радикаллар ҳосил бўлади:



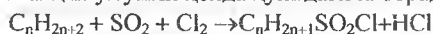
Механик энергия ёрдамида боғларни узиш мумкин. Ультратовуш ёрдамида тебранишлар, жуда тез аралаштириш, тебранма тегирмонларда майдалаш органик модда молекула боғларини радикал парчалашга олиб келади. *Боғларни механик энергия ёрдамида радикал ҳосил қилиб парчалашга механокимё деб юритилади.*

Алканларни сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш ҳам мумкин. Сульфат кислота одатдаги ҳароратда алканларга таъсир этмайди. Алканларга тутовчи сульфат кислота таъсир этиб бир оз киздирилса, сульфокислоталар ҳосил бўлиши мумкин. Бундай реакция изоалканларда анча осон боради.

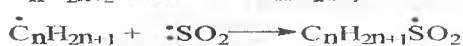
Сульфат кислота юқори ҳароратда алканларни оксидлайди ва CO_2 ҳамда суғ ҳосил қилади.

Сульфобирикмалар олиш учун кўпинча сульфохлорлаш (Рид, 1936 й.) ва сульфооксидлаш (Ортнер, 1940 й.) реакцияларидан фойдаланилади.

n-Алканларни сульфохлорлаш ҳам хлорлаш каби олиб борилади. Алканнинг сульфит ангидрид ва хлор билан аралашмасига нур ёки ҳарорат таъсир эттирилади. Реакция умумий ҳолда куйидагича боради:



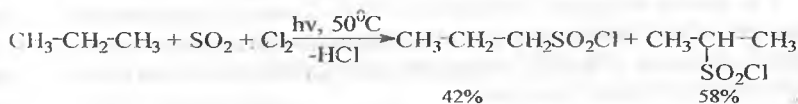
Сульфохлорлаш радикал занжирли механизмда боради. Нур таъсирида хлор молекуласидан ҳосил бўлган хлор радикали реакцияни бошлаб беради:



Реакция натижасида техник жиҳатдан жуда аҳамияти катта бўлган алкансульфохлоридларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Айниқса, узун занжирли алканлардан олинган алкансульфохлоридларнинг аралашмаси териларни ошлашда ишлатилади. Уларни ишқор таъсирида гидролизга учратилса алкансульфонатлар ҳосил бўлади:



Пропанни сульфохлорлаш 50°C да нур таъсирида олиб борилади. Реакция натижасида икки хил изомерларнинг аралашмаси тахминан тенг миқдорда ҳосил бўлади:



Алкансульфохлоридлар алкансульфокислоталарнинг хлорангидридларидир. Улар ишқорлар билан гидролизга учрайди ва алкансульфонатларни ҳосил қилади. Алкансульфокислота тузларининг алкил гуруҳлари уларда липофиль хоссани, сульфонат гуруҳи- SO_3^- эса гидрофиль хоссасини намоён қилади.

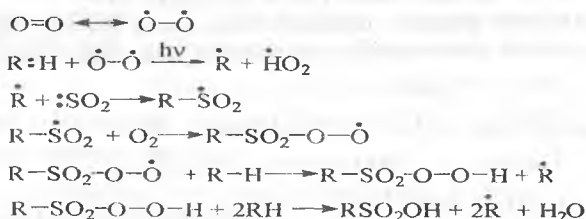
Углерод атомларининг сони 8-16 бўлган алкил гуруҳ тугган тузларнинг липофиллик ва гидрофиллик хоссалари тахминан тенг бўлади. Шунинг учун улар сувда мой ва ёғларнинг эмульгатори вазифасини ўтади.

Алкан занжирида углерод атомларининг сони ўнтадан ортиқ бўлса, бундай алкансульфонатлар ювиш воситалари сифатида ишлатилади.

Нефтнинг керосин фракциясини сульфохлорлаш саноатда амалга оширилади. Шу асосда кўн минг тонналаб синтетик детергентлар ишлаб чиқарилади. Аммо шуни айтиш лозимки, детергентлардан фойдаланишнинг ўзига хос катта камчиликлари бор. Детергентлар сув ҳавзалари, дарёлар, кўллар ва денгиз сувларини ифлослантиради. Бактериялар эса нормаль углерод занжири тугган алкансульфокислота тузларини парчалаб юборади. Аммо улар тармоқланган занжирли алкансульфокислота тузларини парчаламайди.

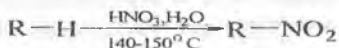
Узун занжирли алканлар нур ёки бошлаб берувчи моддалар иштирокида сульфит ангидрид ва кислород билан реакцияга киришиб, алкансульфокислоталарнинг аралашмасини беради.

Алкандан ва кислороддан нур таъсирида эркин радикал ҳосил бўлади. У сульфит ангидрид ва кислород билан реакцияга киришади:



Реакциянинг охириги маҳсулоти алкансульфокислота- ювиш ва юмшатиш воситаларини олиш учун ишлатилади.

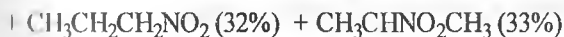
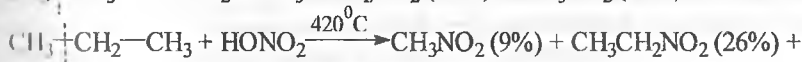
Алканларга нитрат кислотанинг суюлтирилган эритмаси ёки азот оксидлари юқори ҳароратда таъсир эттирилса, нитролаш реакцияси боради. 1888 йилда М.И. Коновалов алканларни суюқ фазада нитролаш реакциясини амалга оширди. У реакцияни 140-150°C да 10-25% нитрат кислота билан озги ёпик найларда олиб борган:



Газ фазада нитролаш реакциясини 1936 йилда Х. Гесс амалга оширган. Алкан ва нитрат кислотанинг бўғлари махсус реакторда бир неча дақиқа (0,2-2 секунд) давомида, 420-480°C ҳароратда қиздирилади ва тез совутилади. Бунда метан деярли нитрометанга ўтади:

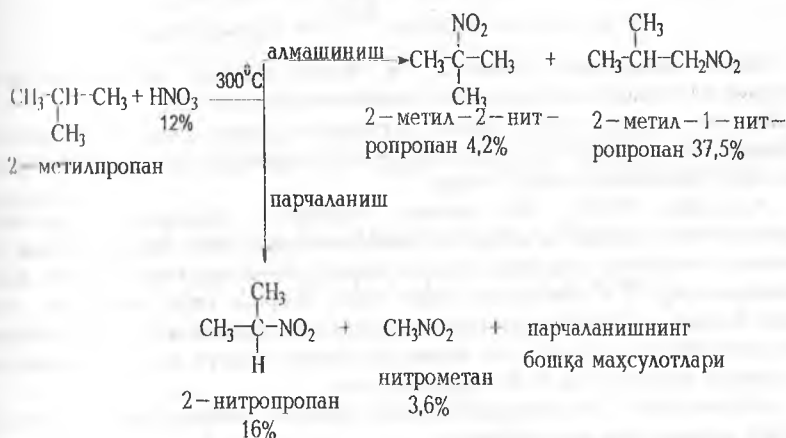
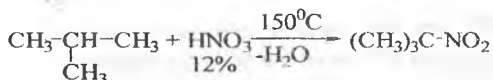


Реакция шаронти қаттиқ бўлганлиги учун этан, пропан, бутанлар нитроланса, углерод-углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва шу сабабли нитробрикмаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан:



Паст ҳароратда алканнинг учламчи углерод атомининг водороди реакцияга киришади, бирламчи углероднинг водороди эса реакцияга киришмайди. Юқори ҳароратда нитролаш реакцияси билан бирга оксидланиш ва парчаланаш реакциялари боради.

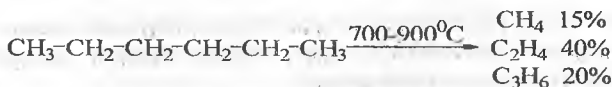
Шунинг учун 2-метилпропан 12% ли нитрат кислота билан 150°C ва 300°C ҳароратда нитроланса турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, 2-метилпропан 300°C да нитроланганда ҳосил бўлган маҳсулотларнинг фоиз нисбатлари дастлабки углеводород молекуласидаги бирламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородлар сонининг нисбатига 4.2/4.2 : 37.5/4.2=1 : 9 тенг бўлади. Бу эса нитролаш реакцияси региоселектив бормаслигини билдиради.

Нитролаш реакциясида парчаланаш содир бўлиши натижасида қўшимча маҳсулотлар сифатида спиртлар, альдегидлар, кетонлар ва карбон кислоталар ҳамда алкенлар ҳосил бўлади.

Нитролаш реакцияси радикал механизмда боради. Нитролаш реакцияси учун таъриф этилган механизмларда, алкандан водород атомини тўртинчи олишда ҳар хил радикаллар қатнашади. Нитрат кислота юқори ҳароратда қийдирилганда куйидаги радикаллари ҳосил қилиб парчаланаяди:

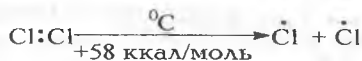


ва бошқа углеводородларнинг аралашмаси 25% га тенг.

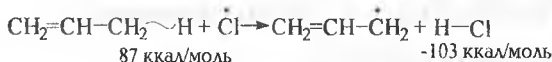
1930-1950 йиллар давомида саноатда юқори молекулали алканларни (C₅-C₁₀) пиролиз қилиб, алкан ва алкенларнинг аралашмаси олинган. Бунга «термик крекинг» деб аталган.

Керосин (C₁₀-C₁₅) ва соляр мойлари (C₁₂-C₂₀) фракцияларини термик крекингга учратиб бензин фракциясининг миқдорини ошириш мўмкин бўлган. Аммо термик крекинг усулини қўллаб олинган бензиннинг октан соғи 65 дан ошмаган. Ҳозир эса термик крекинг саноатдан *каталитик крекинг* билан тўла сиқиб чиқарилган. Каталитик крекинг буг фазада 400-450°C ҳароратда ва кичик босим (10-15 атм.) остида алюмосиликат катализаторидан (87% SiO₂, 13% Al₂O₃) фойдаланиб амалга оширилади. Каталитик крекинг билан олинган бензиннинг таркибида тармоқланган тузилишга эга бўлган алканларнинг миқдори кескин ортади. Бундан ташқари алканларнинг дегидрогенланиши ва ҳалқаланиши ҳисобига ароматик углеводородлар ҳосил бўлади. Шундай қилиб, нефтни каталитик крекинг қилиш усулидан фойдаланиб юқори октан сонига эга бўлган ёқилғилар олинади. Аммо шуни айтиш лозимки, ҳозир ҳам бензин ва керосин фракцияларини термик парчалаш усули этилен ва пропиленни ишлаб чиқаришда фойдаланилади. Этилен ва пропилен эса полиэтилен ва полипропилен олиш учун мономерлар сифатида қўлланилади.

Органик кимёда батафсил ўрганилган реакциялардан бири алкенларни буг фазада юқори ҳароратда хлорлаш реакцияси ҳисобланади. Масалан, пропилен буг фазада 400-500°C да хлорланса аллилхлорид ва HCl ҳосил бўлади. Хлор молекуласидан хлор радикали ҳосил бўлиши учун +58 ккал/моль иссиқлик талаб этилади:

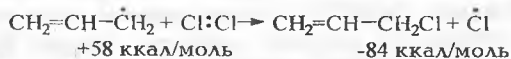


Хлор радикали пропилен молекуласининг аллил ҳолатидаги водородини тортиб олиши учун +87 ккал/моль иссиқлик сарф бўлади:

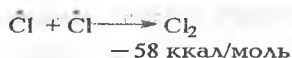


HCl молекуласи ҳосил бўлганда -103 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади.

Аллил радикали хлор молекуласидан хлор радикалини тортиб олганда +58 ккал/моль иссиқлик ютилади. Аллилхлорид ҳосил бўлганда эса ~84 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:



Бу реакцияда $\Delta H^0 = 58 - 84 = -26$ ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Хлор радикали хлор радикали билан тўқнашиб хлор молекуласи ҳосил бўлганда -58 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:

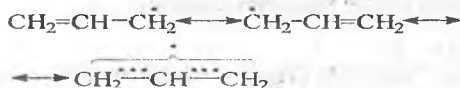


Реакция босқичларида ютилган ва ажралиб чиққан иссиқликни ҳисобласак:

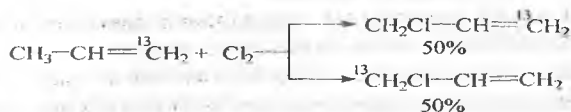
$$\Delta H^0 = +58 + 87 - 103 + 58 - 84 - 58 = -42 \text{ ккал/моль}$$

Демак, бу пропиленни аллил ҳолатига хлорлаш экзотермик реакция эканлигини тасдиқлайди.

Аллил-радикалининг барқарор бўлишига сабаб, унинг жуфтлашмаган электронни қуш боғнинг π -электронлари билан таъсирлашган ва электроннинг тегили бутун молекула бўйлаб тақсимланган (11-бетга қаранг):

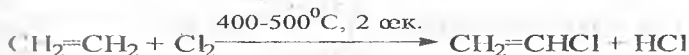


Молекуласи таркибида ^{13}C углерод атоми тутган пропен хлорланганда молекуланing четки углерод атомларининг реакцияга киришиш қобилияти бир ёки эканлиги аниқланган, реакция натижасида нишонланган ва нишонланмаган углерод атомларида хлор тутган аллилхлоридлар тенг миқдорда ҳосил бўлган:

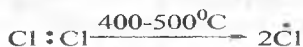


Умуман, адабиётда винилхлорид олишнинг иккита усули маълум.

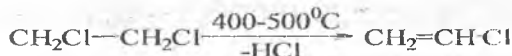
1. Биринчи усул бўйича этенни хлорлаш $400-500^\circ\text{C}$ да 2 секунд ичида олиб бориш, 98% унум билан винилхлорид ҳосил бўлади:



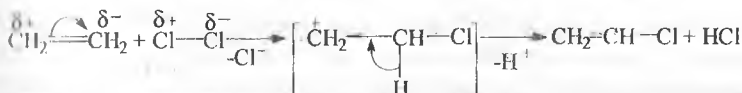
Реакция учун этен хлорга нисбатан 7 баравар кўп олинади. Реакция радикал механизмида боради:

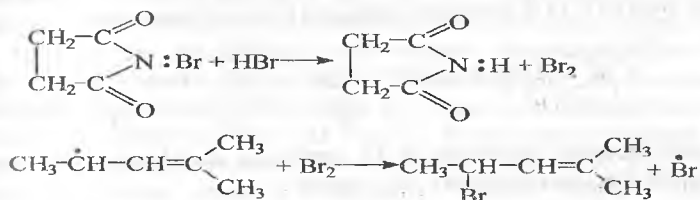


Бундай реакция боришини тасдиқлаш учун 1,2-дихлорэтан $400-500^\circ\text{C}$ да термоз қилинган ва винилхлорид олинган:



2. Иккинчи усул бўйича хлор этенга электрофиль реагент сифатида борилади ва H^+ нинг ажралиши ҳисобига винилхлорид ҳосил бўлади:





Ацетилен углеводородлар эса бундай реакцияга киришмайди.

АЛКАНЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Алканлар учун C-H боғининг водород атоми турли радикал ҳосил қилувчи агентлар билан алмашиниш реакциялари жуда ҳам характерли бўлишига қарамадан, маълум бир шароитда улар электронодефицит ёки электрофиль реагентлар билан ҳам реакцияга киришади.

Электрофиль ёки электронодефицит заррача вазифасини протон, карбокатионлар (уч валентли углерод тутган метилкарбокатион- $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$), нитроний катион- $\overset{\cdot}{\text{N}}\text{O}_2$ ва бошқалар ўтайди. Алканларнинг протонлар билан реакцияси супер кислота муҳитида боради. Фторсульфон кислота $-\text{FSO}_3\text{H}$ ёки сульфид HF нинг Льюис кислотаси - SbF_5 билан аралашмаси супер кислота вазифасини ўтайди. Реакция натижасида комплекс кислоталар ҳосил бўлади, ушр эса кучли протонлаш хусусиятига эга:



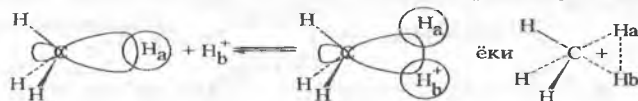
Бундай супер кислоталар ҳатто алканларни ҳам протонлаш қобилиятига эга бўлади. Алканларни супер кислоталардаги эрувчанлигини ошириш учун эритувчи сифатида суяқ- сульфит ангидридидан ёки SO_2ClF дан фтордифторанилади. Бу эритувчилар жуда кам асослик хоссасини намоён этиши мумкин. Шундай шароитда алканлар протонларни бириктириб протонлашади ва оксоний ионларини беради:



Алканларда фақат σ -боғлар ҳисобига электронлар мавжуд. Шунинг учун ушрни σ -асослар ёки σ -донорлар деб аташ мумкин. Нейтрал органик асослар орасида алканлар жуда кучсиз асос ҳисобланади.

Метоний иони- CH_5^+ фақат масс спектрлар ёрдамида аниқланади, у қисман симметрик тузилишга эга бўлган карбокатиондир. Метаннинг протонланиши углерод атомининг sp^3 гибридланган орбитали ҳисобига содир

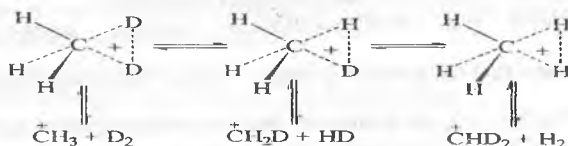
бўлади. H_a^+ электрофил метанни электрон булти нисбатан зич жойига ҳужум қилади, яъни бу C ва H атомлари орасидаги боғнинг ўртасидир:



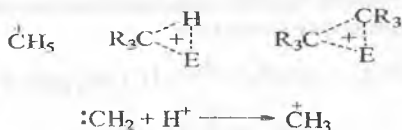
Ҳисоблашларга қараганда, H_a-H_b орасидаги масофа водород молекуласи протонлари орасидаги масофага мос келади.

Шунга қўра, $\overset{+}{C}H_5$ метоний катионни кислота $\overset{+}{C}H_7$, метилкарбокатион ва σ -асос H_2 водород молекуласи билан ҳосил қилган комплекси деб қараш мумкин.

Шу сабабга қўра, $\overset{+}{C}H_5$ метоний катионни $-\overset{+}{C}H_3$ метилкарбокатионига ва H_2 молекуласига осон парчаланиб кетишини тушунтириш мумкин. Келтирилган тузилишга асосан, метоний ионида «боғдан-боғ»га деган қайта гуруҳланиш содир бўлиши мумкин бўлиб, буни фақат дейтерий нишонини қўллаш орқали аниқлаш мумкин:

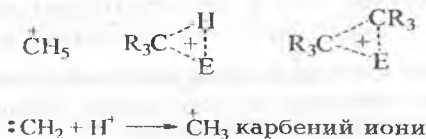


Углероднинг пентакоординация ҳолати қуйидагича бўлади:



карбений иони ва бошқалар.

Бу ерда $E = D, H, R, NO_2, Hal$ -бўлиб, булар «ноклассик» тузилишга эга бўлган заррачалар ҳисобланади. R_3C^+ эса классик ион бўлиб, уч координацияланган заррачадир, унда атомлар орасидаги боғлар жуфт электронлар ҳисобига ҳосил бўлади. Биринчи тур катионларга карбоний ионлар, иккинчи турга эса карбений ионлар деб аталади. Уларни карбенларга протонни бирикишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин:



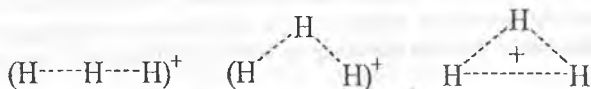
$\overset{+}{C}H_5$, тур ионларни (ҳамда $\overset{+}{C}H_5$ ионларни) карбокатионлар деб аташ мумкин. Шунини таъкидлаш лозимки, илгари «карбоний ион» деган термин уч

иниетли углерод бирикмаларини номлаш учун қўлланилган, чунки у даврда анионларнинг электрофиль алмашиниш реакциялари маълум бўлган эмас.

Алканларнинг электрофиль реакцияларига углеводородларнинг кислота катализаторлигидаги изомеризацияси, фрагментацияси, ҳалқаланиши ҳамда электрофиль нитролаш, галогенлаш ва бошқа реакциялар мисол бўлади. Шундай реакциялар асосида С-Н ёки С-С боғларининг реакцияга киришиш қобилияти, уларнинг пентакоординацияланган «карбоний ион» лар ҳосил қилини қобилияти ётади. Уч марказли боғнинг кейинги парчаланиши шундангинада уч валентли карбокатионларга (карбоний ионларига) ва алмашган маҳсулотларнинг (ҳамда водород кўчган маҳсулотларнинг) ҳосил бўлишига олиб келади:



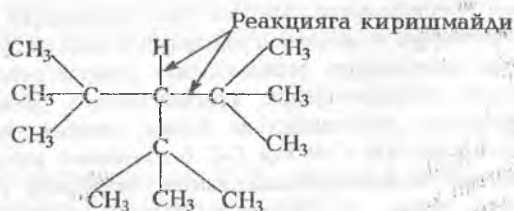
Ўтиш ҳолати «ҳалқали» уч марказли икки электронли «учбурчак» дан иборат бўлади. Ушбуни тасаввур қилиш учун биринчидан, тахмин қилинадиган метоний иони ва иккинчидан, оддий молекуляр орбиталь тушунчасидан фойдаланилади. Ўтиш ҳолатининг оддий модели сифатида протонлашган водород молекуласининг қизикли, бурчакли, учбурчакли шакллари мисол тариқасида келтириш мумкин:



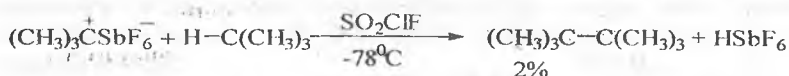
Бу шаклларнинг ичида протонлашган водород H_3^+ учун энг барқарор шакл учбурчакли шакл ҳисобланади.

Алканларнинг электрофиль алмашиниш реакциялари амалий аҳамиятга эга бўлмаса ҳам назарий аҳамияти бор.

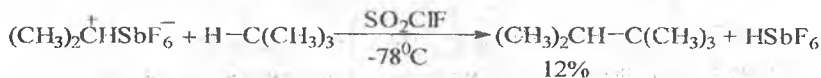
Водород алмашиниш. Алканларнинг -80°C даги $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ эритмаси билан реакциясида С-Н боғларнинг узилиши, юқори ҳароратда эса С-С боғларнинг узилиши кузатилади. Реакцияларнинг боришига фазовий қаршилик жуда кучли таъсир қилади. Шунинг учун, триучламчибутилметандаги учламчи С-С ва С-Н боғлари кучли тўсилган бўлганлиги сабабли реакцияга киришмайди на фақат С- CH_3 ҳамда бирламчи С-Н боғлар реакцияга киришади:



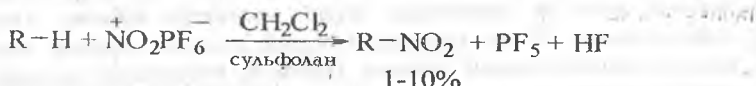
Алкиллаш. Алканларни электрофиль алкиллаш реакциясини амалга ошириш учун алканларнинг ва улардан бир вақтнинг ўзида олинган карбокатионнинг R_3C^+ масалан, $(CH_3)_3C^+SbF_6^-$ ўзаро реакциясидан фойдаланилади. Барқарор карбокатионларнинг алканлар билан реакцияси сульфурилфторидхлоридда $-78^\circ C$ да олиб борилади:



Агар алкилловчи реагентнинг ҳажми кичик бўлса, реакция маҳсулотининг унуми бироз ортади:

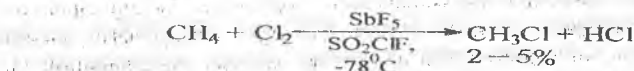


Нитролаш. Алканларни нитролаш паст ҳароратда барқарор нитроний тузлари ($NO_2^+PF_6^-$) нинг метиленхлорид ва тетраметиленсульфон аралашмасида олиб борилади:



Метанни ва этанни нитролаш маҳсулотлари- нитрометан ва нитроэтанга кислоталар таъсир қилмайди. Шунинг учун эритувчилар сифатида сувсиз HF ва FSO_3H қўлланилади. Бу эритувчиларда нитроалканларнинг унуми нисбатан юқори бўлади.

Хлорлаш. Алканларни электрофиль хлорлаш нисбатан яхши унум билан боради (2-60%). Хлорлаш реакциясининг ўзига хос томони шуки, реакция селектив боради, фақат метилхлорид ҳосил бўлади ва CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 эса ҳосил бўлмайди:



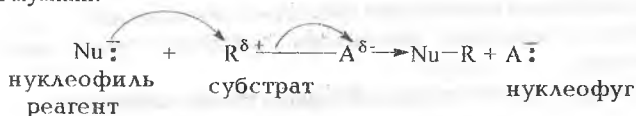
Шундай қилиб, маълум бўлган маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, алканларни электрофиль алмашиниш реакциялари паст унум билан боради (2-60%).

II БОБ. ТҮЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН НУКЛЕОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик реакцияларнинг энг муҳим ва кенг тарқалган реакция турларидан бири тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакциясидир. Шунини айтиш лозимки, нуклеофиль алмашиниш реакцияси органик моддаларни синтез қилишда кўп қўлланилади. Органик кимё фанида реакция механизми ҳақидаги фундаментал тушунчаларни пайдо бўлишида ва ривожланишида тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакциялари муҳим роль ўйнайди.

Бу реакция ҳар томонлама ва батафсил ўрганилган бўлиб, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакция механизми тўғрисидаги асосий тушунчалар инглиз олимлари К.К. Ингольд ва Э.Р. Хьюз томонидан таърифлаб берилган. Улар таклиф этган алифатик қатордаги нуклеофиль алмашиниш механизмининг S_N2 ва S_N1 тур классификацияси ҳозирги даврда ҳам ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ ва энг қулай асосий шакл бўлиб қолмоқда.

Нуклеофиль алмашиниш реакциясида $C_{sp3}-A$ боғ тутган субстрат молекуласидан чиқиб кетаётган A^- гуруҳ нуклеофиль Nu^- билан алмашади. Нуклеофилнинг Nu^- тақсимланмаган электрон жуфти реакция маҳсулоти $R-Nu$ ниң электрон жуфтига ва $C-Nu$ ниң σ -боғига айланади. $R-A$ субстрат σ -боғининг электрон жуфти чиқиб кетувчи нуклеофуг A^- гуруҳининг тақсимланмаган электрон жуфтига айланади. Тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакциясини умумий ҳолда куйидагича тасвирлаш мумкин:



Шунини айтиш лозимки, чиқиб кетувчи A^- гуруҳга кўпинча нуклеофуг (яъни шариқатчан нуклеофиль) деб аталади. Осон чиқиб кетувчи гуруҳлар юқори нуклеофугликка, қийин чиқиб кетувчи гуруҳлар эса паст нуклеофугликка эга бўлиди. Энг осон чиқиб кетувчи нуклеофилларга- трифторсульфонат $CF_3SO_3^-$, фторсульфонат FSO_3^- , пара-толуолсульфонат ёки тозилат $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ваби анионлар мисол бўлади. Қийин чиқиб кетувчи гуруҳларга кучсиз нуклеофуглар- ацетат гуруҳи- CH_3COO^- , карбоксилат иони $RCOO^-$ ва F^- ниши киради.

Нуклеофиль реагентлар деб, тақсимланмаган электрон жуфттини ёки кутбли боғнинг иккита боғловчи электронини реакцияларда осон бериб, электрофиль билан боғ ҳосил қиладиган электронодонор хоссага эга бўлган ириричаларга айтилади. Буларга тақсимланмаган электрон жуфти тутган анионлар, ион жуфтлари ва кучли ионланишга мойил бўлган кутбли нейтрал молекусалар киради. Атомлари тақсимланмаган электрон жуфтлари тутган ёки

нисбатан кичик ионланиш энергиясига эга бўлган барча нейтраль бирикмалар ҳам нуклеофиль реагентларга кириди.

Нуклеофиль атомнинг турига қараб, нуклеофиль реагентлар классификация қилинади:

H- нуклеофиллар - H^- (гидрид ион), $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$,

Na^+BH_4^- , Me^+BH_4^-

N- нуклеофиллар - $\text{R}_2\text{N}^- \text{Me}^+$ (металл амидлари ва уларнинг ҳосилалари) $\text{R}_3\text{N}^:$, $\text{R}_2\text{NH}^:$, RNH_2 , $:\text{NH}_3$

O- нуклеофиллар - $\text{HO}^- \text{Me}^+$, $\text{RO}^- \text{Me}^+$, H_2O , RO^-

C- нуклеофиллар - $\text{R}^- \text{Me}^+$ (карбанионлар),

$\text{R}^{\delta-} \text{Me}^{\delta+}$ (карбанионлар), $\text{R}^{\delta-} \text{Me}^{\delta+}$ (металлорганик бирикмалар), алкенлар, алкадиенлар, аренлар

S- нуклеофиллар - $\text{HS}^- \text{Me}^+$, $\text{RS}^- \text{Me}^+$, H_2S , R_2S , $\text{R}-\text{S}-\text{R}$

P- нуклеофиллар - R_3P^-

Галогенид ионлар - $:\text{F}^- \text{Me}^+$, $:\text{Cl}^- \text{Me}^+$, $:\text{Br}^- \text{Me}^+$, $:\text{I}^- \text{Me}^+$

Субстратлар қутбланган молекулалар бўлиб, таркибида мусбат зарядланган реакция марказига эга бўлган алкилгалогенидлар, моноалкил-суфонатлар, толуолсульфокислоталар ва турли функционал гуруҳ тутган бирикмалар кириди.

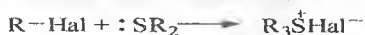
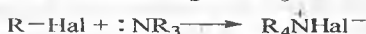
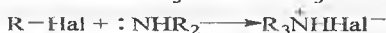
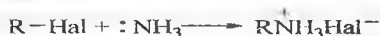
Кейинги даврда субстрат ёки нуклеофиль заряднинг ўзгаришига ва алмашишининг механизм турига қараб, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиш реакциялари классификация қилинади.

Нуклеофиль алмашиш реакциялари заряднинг турига қараб тўртта гуруҳга бўлинади:

1. Нейтраль субстратнинг нейтраль нуклеофиль билан таъсирлашиши:



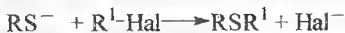
Мисол:



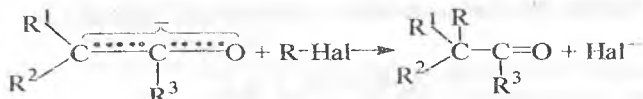
2. Нейтраль субстратнинг нуклеофил анион билан таъсирлашиши:



Мисол:



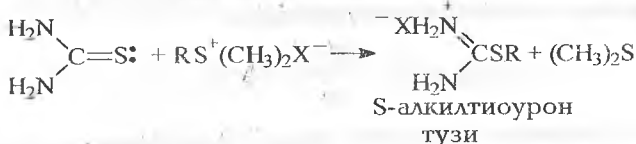
(битта галогеннинг бошқасига ёки изотоп галогенга алмашиши:



3. Катион субстрат ва нейтраль нуклеофилнинг таъсирлашиши:



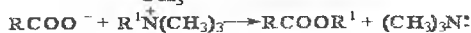
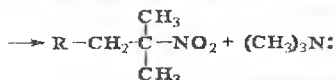
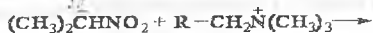
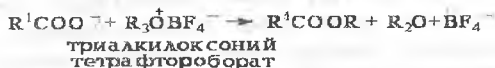
Мисол:



4. Катион субстрат ва анион нуклеофилнинг таъсирлашиши:



Мисол:



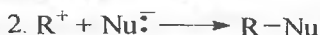
Мана шу жуда тўлик бўлмаган рўйхатдан шундай хулоса қилиш лозимки, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашилиш реакциялари ёрдамида ҳар қандай алифатик қатор бирикмаларини синтез қилиш мумкин.

Нуклеофиль алмашилиш реакциялари S_N белги билан белгиланади. S_N -инглизча алмашилиш, N -нуклеофиль сўзларининг бош ҳарфларидан олинган.

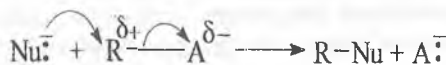
Нуклеофиль реакцияларнинг механизми бир неча ўн йиллар давомида жуда мукамал ўрганилган. Текширишлар шуни кўрсатдики, айрим нуклеофиль алмашилиш реакцияларнинг тезлиги фақат субстратнинг концентрациясига боғлиқ бўлса (биринчи тартибли мономолекуляр реакциялар), бошқа тур реакцияларнинг тезлиги субстрат ва нуклеофиль реагентнинг концентрациясига боғлиқ бўлади (иккинчи тартибли бимолекуляр реакциялар).

Шундай қилиб айтиш мумкинки, нуклеофиль алмашилиш реакциясининг икки тур механизми мавжуддир:

1. Мономолекуляр нуклеофиль алмашилиш реакциялари, белгиси, S_N1 :



2. Бимолекуляр нуклеофиль алмашилиш реакциялари, белгиси, S_N2 :



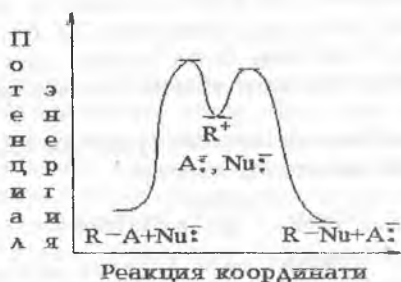
1 сони мономолекуляр реакция, 2 сони эса бимолекуляр реакция эканлигини билдиради. Биринчи тур S_N1 диссоциацияланиш механизмининг бир неча характерли белгилари маълум:

1. Реакция тезлигининг ионлавиш босқичи аниқлаганлиги учун реакция биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсинади:

$$\text{Тезлик} = -\frac{d[R-A]}{dt} = k [R-A]$$

Демак, субстратнинг ионланиш тезлиги нуклеофильнинг табиатига ва концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

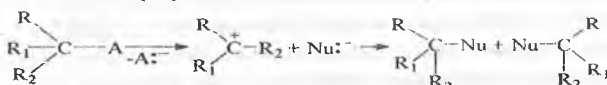
2. Кинетик диаграммадаги $R-A$ нинг ўтиш олати ионланиш босқичи энергияси биринчи босқич маҳсулоти карбокатионнинг энергиясига яқин бўлади. Тузилиши бўйича ўтиш ҳолати карбокалонга «ўхшаш» бўлиб, карбокатион энергиясини пасайтирувчи тузилиш шиллари ўтиш ҳолати энергиясини пасайтиради. Бошқача қилиб айтганда, карбокатион R^+ қанча барқарор бўлса, субстрат $R-A$ нинг S_N1 реакция тезлиги ўнча юқори бўлади.



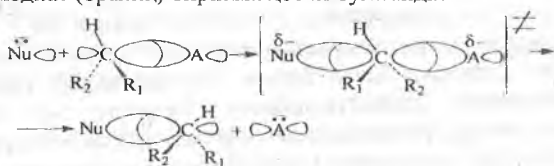
1-Расм. S_N1 механизмининг энергетик диаграммаси

3. Ионланиш эритувчининг ионлантирувчи кучига ҳамда массалар таъсири конунига биноан диссоциацияланишга таъсир қилувчи эритмадаги умумий ион A^- нинг иштирокига ёки умумий ион иштирокисиз эритманинг ионланиш кучининг ортишига боғлиқ бўлади.

4. Агар ионланиш ҳисобига ҳосил бўладиган карбокатион етарли даражада бирқарор бўлса, у энг кулай текис ахираль конфигурация кўринишини илтифат қилади. Демак, классик S_N1 механизмининг стереоиммун натижасида рацемизацияланиш содир бўлади:



Классик S_N2 бимолекуляр механизм бир босқичли синхрон реакция кўринишида тасвирланади. Унда ўтиш ҳолати пентакоординациялашган углерод атоми тригональ бипирамида кўринишида бўлади (2-расм). S_N2 механизмининг муҳим хусусияти A гуруҳни Nu нуклеофилга алмаштиниш жараёнида ҳеч қандай интермедиат (оралиқ) бирикма ҳосил бўлмайди:



2-Расм. S_N2 механизмининг реакция координаты

Шундай реакцияларнинг бош энергетик омили бу нуклеофилнинг-ВЗМО-ЮТМО- юкори тўлган молекуляр орбиталини С-А боғнинг -НСМО-КБМО- куйи бўш молекуляр σ^* орбиталь билан таъсири ҳисобланади. Келишилган нуклеофил алмашилиш механизми кинетик ва стереокимёвий натижага эга бўлади.

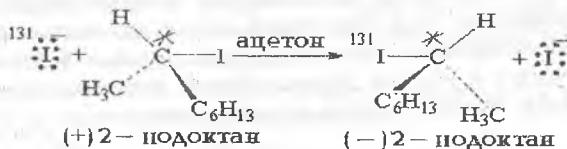
1. Реакция умумий иккинчи тартибли бўлиб, субстрат бўйича биринчи ва нуклеофил бўйича ҳам биринчи тартиблидир.

$$\text{Тезлик} = -\frac{d[\text{RA}]}{dt} = -k_2[\text{RA}][\text{Nu}]$$

Нуклеофил ўтиш ҳолатини ҳосил қилишда қатнашади. Шунинг учун реакция тезлиги нуклеофилнинг концентрациясига ва табиатига боғлиқлиги билан келишилган S_N1 механизмдан кескин фарқ қилади.

2. S_N2 механизмнинг энг муҳим характеристикаси- таснифий белгиси реакциянинг стереокимёсидир. S_N2 реакция фазовий жиҳатдан ўзига хос синхрон жараён бўлиб, унинг ўтиш ҳолати молекуляр орбиталь тузилишининг тасвири кўрсатадики, унда нуклеофил орқа томондан ҳужум қилади. Нуклеофил агент Nu^- субстрат R-A ни чиқиб кетувчи A: гуруҳининг қарама-қарши томонидан шундай ҳужум қиладики, C-Nu боғнинг ҳосил бўлиши тригональ бипирамида ўтиш ҳолатидаги пентакоординациялашган углерод атоми С-А боғининг синхрон узилиши бир вақтда содир бўлади.

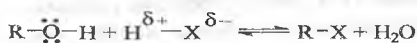
Бундай жараённинг стереокимёси натижасида чиқиб кетаётган гуруҳ билан боғланган хираль углерод атом конфигурациясининг ўзгариши содир бўлади. Бунга Вальден айланиши деб аталади. (+)-2-иодоктан молекуласидаги иодни радиактив иод изотопига алмашилиши бунга мисол бўлади (Ингольд, Хьюз, 1935 й.):



Иодни радиактив иодга алмашилишнинг ҳар қандай элементар акти конфигурациянинг ўзгариши билан боради. Шундай қилиб, хираль углерод атомида стереокимёвий конфигурациянинг ўзгариши S_N2 бимолекуляр алмашилиш учун хосдир. Умумий қоида сифатида қуйидаги таърифни бериш мумкин: *Бимолекуляр нуклеофил алмашилиш реакцияларида субстрат реакция марказида конфигурациянинг ўзгариши содир бўлади.*

Нуклефил алмашилиш реакцияларига спиртлардан галогеналканларни олиш ва уларнинг турли хил реакциялари мисол бўлади. Спиртлардаги гидроксил гуруҳни галоген атомига алмаштириш учун HX , PCl_3 , PCl_5 , PI_3 , $(\text{P}+\text{I}_2)$, PBr_3 ($\text{P}+\text{Br}_2$) ва SOCl_2 лардан фойдаланиш мумкин.

Энг оддий нуклеофил алмашилиш бу спирт ва водород галогенидларнинг ўзаро таъсири натижасида спирт гидроксил гуруҳининг галогенга алмашилиш реакциясидир. Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

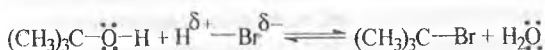


Бу реакцияда галогенид кислоталарнинг реакцияга киришиш қобилияти асосан анионнинг нуклеофиллигига боғлиқ. Иод-, бром анионлари хлор ва асосан фтор анионига қараганда кучли нуклеофил бўлганлиги учун иодид ва бромид кислоталарнинг спиртлар билан реакцияси хлорид кислотага нисбатан енгилроқ боради. Фторид кислота жуда кучсиз кислота бўлганлиги учун фторли бирикмаларни олиб бўлмайди. Шунинг учун амалиётда асосан бромид ва хлорид кислоталар қўлланилади. Н-Х ларнинг фаоллиги қуйидаги тартибда пасайиб боради:

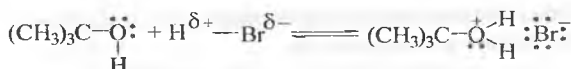


Реакция спирт радикалини тузилишига қараб, S_N1 ёки S_N2 механизмида боради. Реакция бирламчи спиртларда қийин, иккиламчи спиртларда осон ва учламчи спиртларда жуда тез боради.

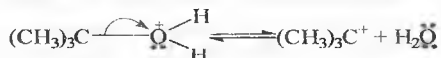
1. Учламчи бутил спирт концентранган бромид кислота билан реакцияга киришиб, учламчи бутилбромидни ҳосил қилади:



Реакциянинг биринчи босқичида спирт кислородининг тақсимланмаган электрон жуфти кислота протони ҳисобига протонлашади. Бу кислота-асос реакцияси бўлиб, спирт асос сифатида реакцияга киришади. Бромид анионининг протони учламчи бутил спиртининг гидроксил гуруҳининг жуфт электроли ҳисобига боғланиб оксоний комплексини ҳосил қилади. Бу ўтиш қилини жуда тез ва кам энергия сарф этиши билан амалга ошади:



Кейинги босқичда протонлашган бутил спиртидаги углерод-кислород боғининг ионланиши ҳисобига узилиш содир бўлади ва барқарор учламчи бутилкарбокатион ҳосил бўлади:

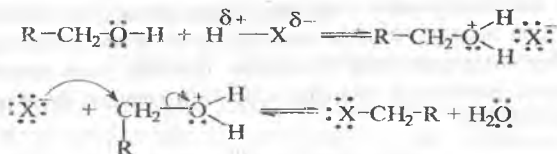


Реакциянинг иккинчи босқичида бром аниони учламчибутил карбокатион билан таъсирлашиб, реакция маҳсулотини беради:



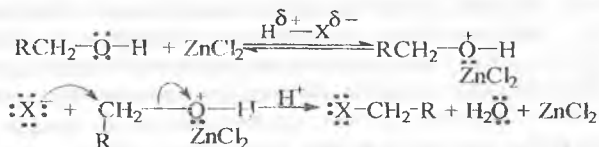
Демак, бром аниони нуклеофил сифатида ўзининг боғловчи электрон жуфттини углерод атомига беради. Бу реакцияларнинг ҳар бир босқичида фақатгина спиртдаги углерод атомининг валент боғлари ўзгармоқда. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат карбокатионнинг ҳосил бўлиш тезлигига боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама $v=k[(CH_3)_3COH]$ билан ифодаланади. Бу мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциясидир (S_N1).

Бирламчи спиртлар H-X билан бошқача реакцияга киришади. Дастлаб, спирт гидроксيلي протонлашиш ҳисобига оксоний бирикмени ҳосил қилади. Галоген аниони ўзининг боғловчи электрон жуфти билан оксоний бирикменинги углерод атомига қарши томондан ҳужум қилиб, углерод-кислород боғини узида. Реакция натижасида галогеналкан ва сув ҳосил бўлади:

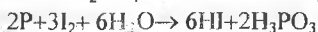
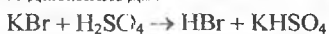


Бу реакцияда бир вақтнинг ўзида иккала молекуланинг валент боғлари ўзгаради. Реакциянинг тезлиги спирт ва HX концентрациясига тўғри пропорционалдир. Реакция иккинчи тартибли ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $v = k[\text{RCH}_2\text{OH}][\text{HX}]$. Бу бимолекуляр нуклеофиль алмашининг реакциясидир (S_N2).

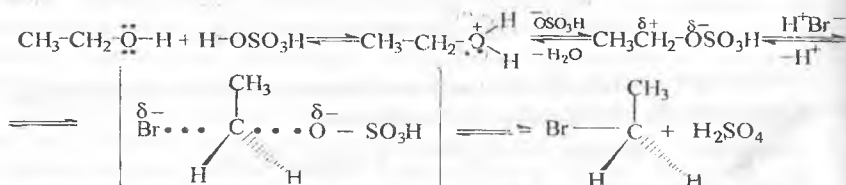
Бирламчи спиртлар H-X билан реакцияга секин киришгани учун жараёни тезлатиш мақсадида катализатор сифатида рух хлорид ишлатилади, у спиртдаги C-OH боғининг узилишини қуйидагича енгиллаштиради:



Реакцияларда, кўпинча водород галогенидлардан эмас, балки уларни ҳосил қиладиган реагентлардан фойдаланилади:

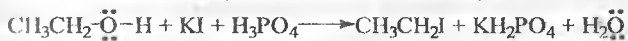


Бу реакцияда масалан, этилбромид ҳосил бўлиш реакция механизмини қуйидагича ёзиш мумкин:

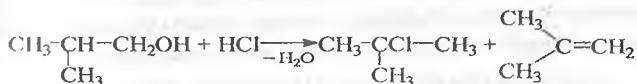


Иодалканларни олиш учун иодид кислотадан фойдаланиш мумкин. Аммо шуни айтиш лозимки, иодид кислота қўллашнинг қўйидаги камчилиги бор. Биринчидан, унинг нархи қиммат, иккинчидан ҳосил бўлган иодалкан алкангача қайтарилиб кетиши мумкин. Бу камчиликлар уни кенг қўллашни чеklang қўяди.

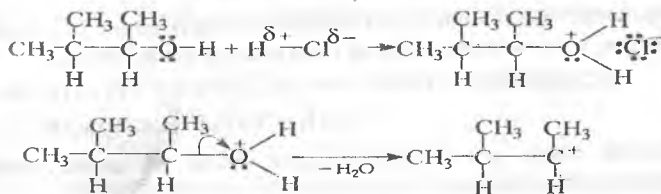
Аммо подалканларни спиртлардан олишни натрий йодид ёки калий йодид билан 95% ортофосфат кислотада олиб борилса, бирламчи, иккиламчи ва учламчи подалканлар юкори унум (90%) билан ҳосил бўлади:



Спирт гидроксил гуруҳини галогенга алмашиниш реакциясида боқаришниш боради ва алкен ҳосил бўлади. Масалан,



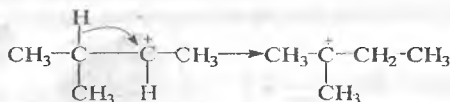
Спиртлар Н-Х билан таъсирлашганда нуклеофил алмашиш восулотларидан ташкари яна оддий эфирлар, алкенлар ва қайта гуруҳланиш восулотлари ҳосил бўлади. Бундай махсулотларни ҳосил бўлиши мономолекуляр механизмда борадиган реакцияларда кўпроқ кузатилади. Масалан, 3-метилбутанол-2 ва HCl реакциясида сув ҳамда иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатион ҳосил бўлади:



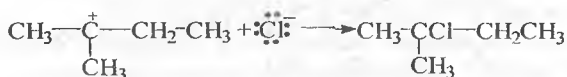
Бу карбокатион хлор аниони билан реакцияга киришиб 2-метил-3-хлорбутанни беради:



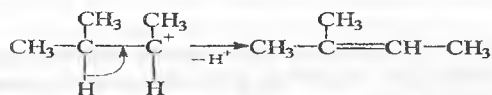
Аммо иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатионда 1,2-гидрид кўчиш рўй беради, у барқарор учламчи 2-метилбутил-2 карбокатионга айланади:



Бу учламчи карбокатион хлор аниони билан ўзаро реакцияга киришиб 2-метил-2-хлорбутанни ҳосил қилади:



Агар иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатиондан протон ажралиб чиқса 2-метилбутен-2 ҳосил бўлади:



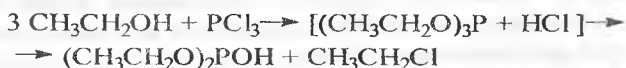
Этил спиргдан этилбромид олиш реакциясида ҳам қўшимча махсулотлар этилен ва диэтил эфир ҳосил бўлади.

Спиртлардаги гидроксил гуруҳни галогенга алмаштиришда фосфорнинг галогенли бирикмаларидан ва тионил хлориддан фойдаланилади. Реакцияда PBr_3 ва PI_3 ўрнида фосфор ва галогенлар ҳам қўлланилади.

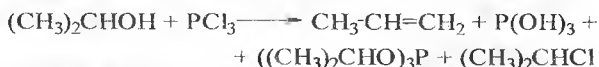
Бирламчи спиртлар фосфор хлорид билан реакцияга киришиб, бир молекула галогеналкан ва диалкилфосфит кислотани беради:



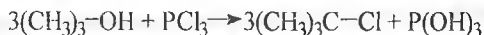
Бу реакция фосфор кислотанинг эфири ҳосил қилиш орқали боради деб тахмин этилади. Ҳосил бўлган эфир бир молекула HCl билан реакцияга киришиб, диэтилфосфит кислотани ва хлорэтани ҳосил қилади:



Агар спирт иккиламчи бўлса асосан дегидратланиш реакцияси кетади, қисман алкен, тенг микдорда эфир ва галогеналкан ҳосил бўлади:



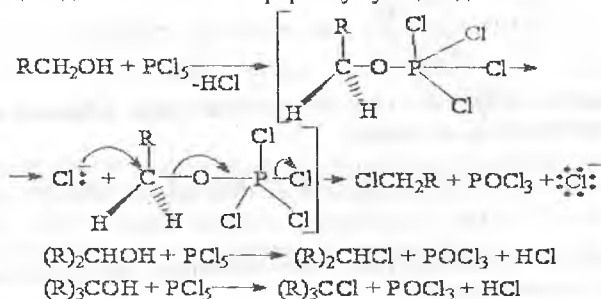
Учламчи спирт эса фосфор хлорид билан реакцияга киришади ва галогеналкан ҳосил бўлади:



Фосфор (V) хлорид эса спиртлар билан реакцияга киришиб, хлоралканларни ҳосил қилади:



Реакция икки босқичда боради. Биринчи босқичда оралиқ махсулот сифатида галогенфосфор кислотанинг эфири ҳосил бўлади. Реакциянинг иккинчи босқичида галоген анион эфирга ҳужум қилади:

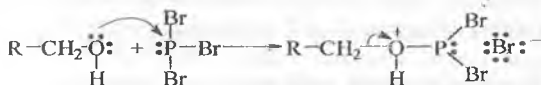


Бромалканларни олиш учун спиртлар ва PBr_3 реакциясидан феніланилади:



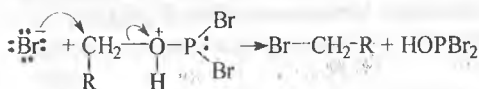
Бу реакция айрим камчиликларга эга бўлишига қарамай бромалканлар олишнинг энг яхши усулидир.

Реакция спирт кислороди тақсимланмаган электрон жуфтнинг фосфор бромиди хужуми билан бошланади:

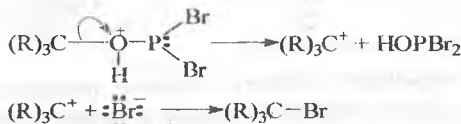


Кейин эса, бром аниони фосфор тутган молекула билан S_N1 ёки S_N2 механизмда реакцияга киришади.

Бирламчи спирт ва фосфор бромид реакцияси S_N2 механизмда кетади:



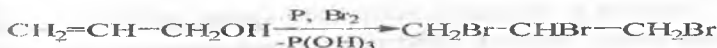
Учламчи спирт билан фосфор бромид реакцияси S_N1 механизмда боради:



Туйинмаган спиртлардан бромалканларни олиш учун спиртларга фосфор бромид таъсир эттирилади:



Агар бундай реакция қизил фосфор ва бром билан олиб борилса фақат 1,2,3-трибромпропан ҳосил бўлади:



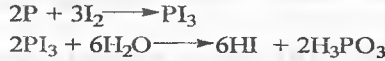
Фосфор иодид, фосфор бромидлар фосфор хлоридга нисбатан реакцияга қизил киришади. Реакция механизми эса фосфор бромид реакциясига ўхшаш бўлади:



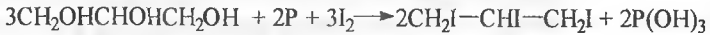
Бирламчи спиртлар фосфор иодид билан ўзаро реакцияга киришиб, юкори унум (90%) билан иодалканларни ҳосил қилади:



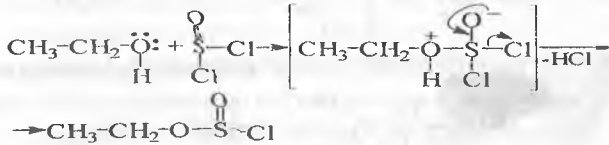
Реакция сув иштирокида олиб борилса, бошқачароқ кетади. Намланган қизил фосфор аста-секин спирт ва иод аралашмасига қўшилса фосфор иодид, иодород иодид ва фосфор кислота ҳосил бўлади:



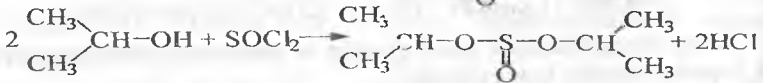
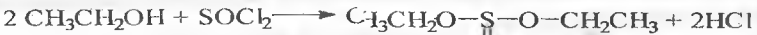
Фосфор иодид, водород иодид аралашмадаги спирт билан таъсирлашади ва бир вақтнинг ўзида нуклеофиль алмашинишдан ташқари қайтарилиш реакциялари ҳам боради. Бундай реакциялардан фойдаланиб, глицерин, сув, иод ва қизил фосфордан 2-иодпропан синтез қилинади. Реакция умумий ҳолда куйидагича боради:



Бирламчи ва иккиламчи хлоралканларни спиртлардан олишнинг энг қулай усули тионил хлориддан фойдаланиш бўлиб, реакция тез боради. Реакциянинг биринчи босқичида алкилхлорсульфит эфери ҳосил бўлади:



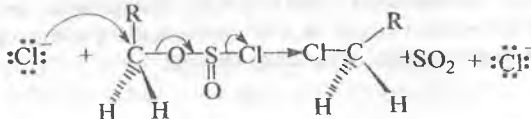
Реакция боришнинг кейинги босқичи шароитга ва эритувчининг табиғига боғлиқ бўлади. Агар реакция учун бирламчи ва иккиламчи спиртлар ортқича микдорда олинса сульфит кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади:



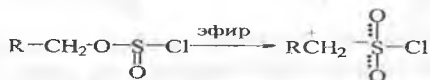
Бирламчи ва иккиламчи спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси органик асослар- пиридин, диметиланилин, триэтиламинлар эритмасида олиб борилса, хлоралканлар ҳосил бўлади. Асос реакцияда ажралиб чиқётган HCl ни туз ҳосил қилиб боғлайди. Бунинг натижасида реакция аралашмасида нуклеофиль анион :Cl⁻ нинг концентрацияси қолади. Масалан,



Хлор анион алкилхлорсульфитга қарши тасмадан ҳужум қилади ва хлоралкан ҳосил бўлади. Реакция S_N2 механизмида боради:

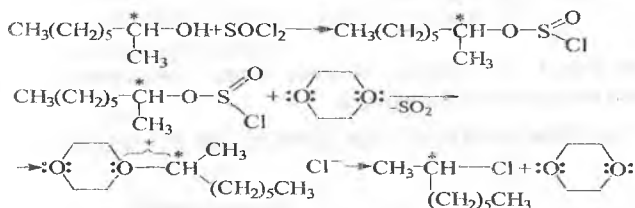


Агар спирт ва тионил хлорид реакцияси эфир эритмасида олиб борилса, октилхлорсульфитдан оралик ион жуфти ҳосил бўлади. Эфир ажралиб чиқадиган HCl билан таъсирлашиб кам диссоциацияланадиган ион жуфтini беради:



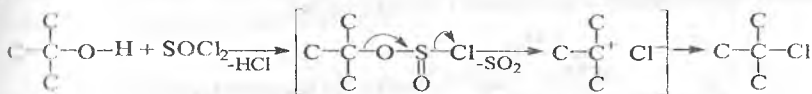
Бу ион жуфтидаги карбокатион кинетик жиҳатдан эркин заррача эмас. Хлор анионнинг карбокатионга ҳужуми SO₂ ажралгандан сўнг охириги босқичда кетаётган гуруҳ боғланиб турган томондан амалга ошади. Реакцияни бундай боришини тасдиқлаш учун оптик фаол спиртдан фойдаланилади.

Октанол-2 ва тионил хлориднинг диоксан эритмасидаги реакциясидан октилхлорсульфит ва уни термик парчаланишидан конфигурацияси 84% га соғайиб қолган 2-хлороктан ҳосил бўлади. Диоксан октилхлорсульфит билан таъсирлашиб сольватланган ва барқарор оралик ион жуфтini беради:

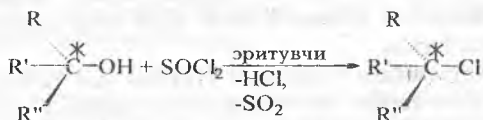


Реакция охирида диоксан ажралиб чиқади ва 2-хлороктан ҳосил бўлади.

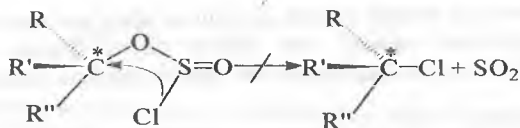
Бирламчи, иккиламчи хлоралканларга ўхшаб, учламчи хлоралканларни ҳам спиртлардан ва тионил хлориддан синтез қилинади. Реакция натижасида фикат тоза ҳолдаги учламчи хлоралкан ажралиб чиқади, чунки реакциянинг бошқа маҳсулотлари газсимон моддалардир. Реакцияни умумий ҳолда куйидагича тасвирлаш мумкин.



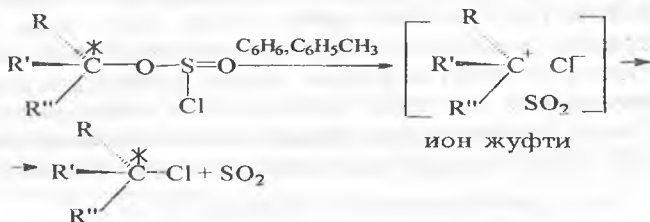
Агар оптик фаол учламчи спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси кам сольватлайдиган бензол ёки толуол эритмасида олиб борилса, реакция маҳсулотида спирт молекуласининг конфигурацияси тўла сақланиб қолади:



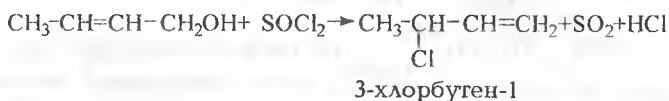
Реакция S_N1 механизмида боради, чунки чиқиб кетувчи гуруҳнинг ўзи нуклеофилни беради. Аммо шунга таъкидлаш лозимки, молекула конфигурацияси сақланиб қолиши илгари таклиф этилганидек хлор анионининг фронтал ҳужуми натижасида содир бўлмайди, балки чиқиб кетаётган гуруҳ турган томондан амалга ошади:



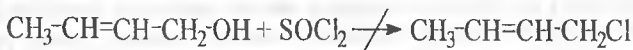
Тахмин қилишларига қараганда реакция сольватлаш қобилияти паст бўлган бензол ёки толуолда олиб борилса, улар ҳосил бўлган ион жуфтини барқарорлаштира ололмайдилар ва натижада хлор анион асимметрик углерод атомида чиқиб кетадиган SO₂ гуруҳ томонда жойлашган бўлади:



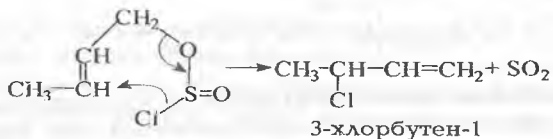
Бутен-2-ол-1 ни тионил хлорид билан реакциясида фақат аллил гуруҳланиш маҳсулоти ҳосил бўлади.



Агар бу реакция S_N2 механизм бўйича борганда эди фақат 1-хлорбутен-2 ҳосил бўлар эди:



Аммо реакция ички молекуляр механизмда олти аъзоли оралиқ ўтиш ҳолати орқали бориб 3-хлорбутен-1 ҳосил бўлади:

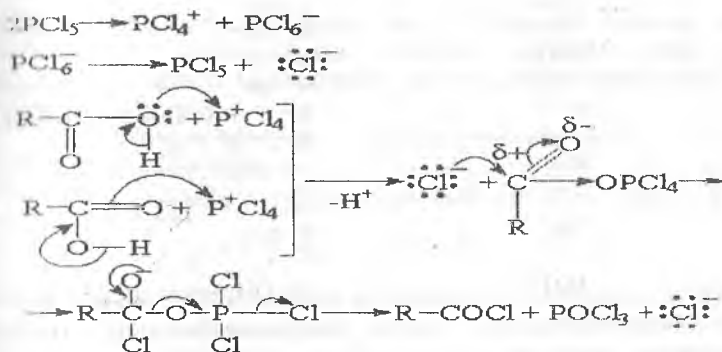


Демак, спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси спиртнинг тузилишига, эритувчининг табиатига қараб турли механизмларда боради ва ҳар хил маҳсулотларни беради.

Карбон кислоталардаги гидроксил гуруҳни ҳам галогенга алмаштириш мумкин. Бунинг учун карбон кислоталарга ёки уларнинг тузларига PCl₃, PCl₅, PBr₃, SOCl₂, SO₂Cl₂ ёки фосген COCl₂ таъсир эттирилади. Масалан,



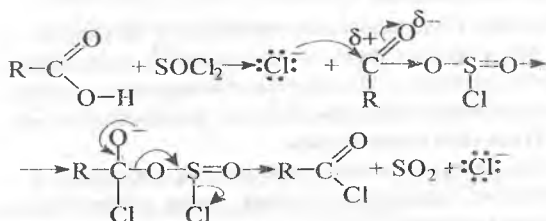
Реакция қуйидаги икки йўналишда боради:



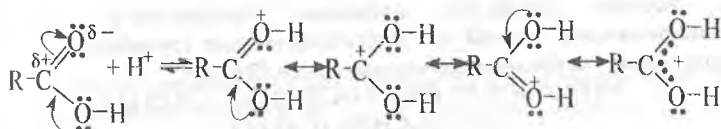
Тионил хлорид иштирокидаги реакцияларда тоза ҳолдаги хлорангидрид ҳосил бўлади, чунки реакциянинг бошқа маҳсулотлари— HCl ва SO₂ газлар бўлиб, осон учиб кетади:



Реакция механизми қуйидагича:



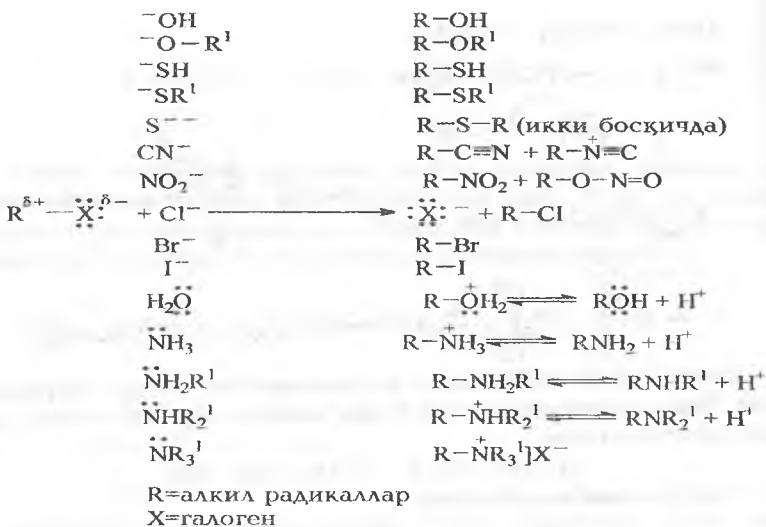
Карбон кислота карбоксил- гуруҳи гидрокселини галоид кислоталар таъсирида галоген атомга алмаштириш мумкин эмас. Кислота протони карбонил гуруҳнинг кислородига бирикади ва натижада иккала кислород атомининг қиймати бир хил бўлиб қолади:



Юқорида биз галогенбирикмаларни олиш усуллари ва уларнинг механизмлари ҳақида маълумот бердик.

Галогенбирикмалардан спиртлар, оддий ва мураккаб эфирлар, нитробиррикмалар, нитриллар, тиоспиртлар, тиоэфирлар ва умуман улардан турли органик синф бирикмаларни синтез қилишда фойдаланилади.

Галогеналканлардан турли моддалар олиш қаторини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

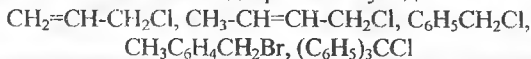


Органик синтез учун галогенбирикмаларнинг аҳамияти катта эканлигини ҳисобга олиб, биз уларнинг кимёвий хоссалари ва реакциянинг механизмлари билан танишиб чиқамиз. Галогенбирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти хлорли бирикмалардан бромли бирикмаларга ва улардан иодли бирикмаларга ўтган сари ортиб боради.

Галоген атомларининг реакцияга киришиш қобилияти у билан боғланган органик радикалнинг характерига боғлиқ ҳолда ўзгариб боради. Галогенбирикмалар реакцияга киришиш қобилияти жиҳатдан учта турга бўлинади:

1. **Нормаль реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган галогенбирикмалар.** Бу тур галогенбирикмаларга таркибида $C_{(sp^3)}-X$ боғи тутган галогеналканлар киради. Масалан, CH_3I , CH_3CH_2Br , $(CH_3)_2CHCl$, $(CH_3)_3CBr$, $C_5H_{11}Br$.

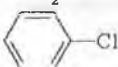
2. **Юқори реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган галогенбирикмалар.** Бундай тур галогенбирикмалар таркибида $C_{(sp^2)}-X$ боғга эга бўлган аллил- ва бензилгалогенидлар мисол бўлади:



Бу турдаги галогенбирикмалар нуклеофиль алмашилиш реакцияларига яхши киришади. Реакция жараёнида аллил- ва бензилкарбокатионлари осон ҳосил бўлади, чунки улар барқарор катионлардир.

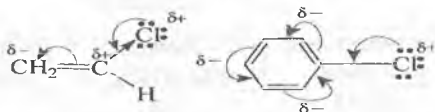
3. **Реакцияга киришиш қобилияти ёмон бўлган галогенбирикмалар.** Бу галогенбирикмалар $C_{(sp^2)}-X$ боғи тутган бўлиб, галогеналкен ва галогенаренларни мисол тариқасида айтиш мумкин. Бу галогенбирикмаларнинг нуклеофиль алмашилиш реакцияларига ёмон киришишига сабаб, улардаги углевод-галоген боғини узиш учун нисбатан кўпроқ энергия талаб этилади. Бундай галогеналкен ва галогенаренларнинг диполь моменти

галогенalkanларга нисбатан кичик. Бу эса $C_{(sp^2)}-X$ боғнинг камрок кутубланганлигидан дарак беради. Масалан, куйидаги хлор тутган бирикмаларнинг диполь моментлари қийматларини таққосланса, улар орасидаги фарқ кўринади:

Галоген бирикма	Диполь momenti, μ, D
CH_3CH_2Cl	1,98
$CH_2=CHCl$	1,45
	1,58

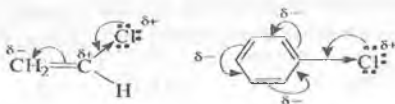
Углерод атоми гибридланишини sp^3 ҳолатдан sp^2 га ўзгариши $C-X$ боғнинг кутубланишининг камайишига олиб келади. Бунинг натижасида углерод атомининг электроманфийлиги ортади ва хлор атомининг тақсимланмаган электрон жуфтлари алкен қўш боғининг ёки ароматик ҳалқанинг π -электронлари билан таъсирлашади.

Галогеннинг тақсимланмаган электрон жуфти қўш боғнинг боғловчи электронлари билан ўзаро таъсирлаша бошлайди ва бу эса π -электрон иншинини хлор атомидан углерод атомлари томон силжитади. Демак, хлор атомининг $+M$ таъсири намоён бўлади:

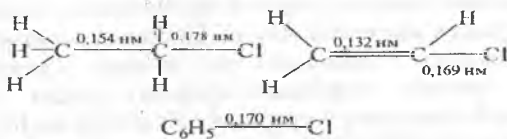


Бундай таъсирлашиш оқибатида π -электронлар зичлигининг тақсимланиши ва $C-Cl$ боғнинг характери ўзгаради.

Бир вақтнинг ўзида δ -боғлар бўйлаб, кучли электроноакцептор индуктив ($-I$) таъсир қилиш содир бўлади ва бундай умумий таъсирни куйидагича таъсирлаш мумкин:



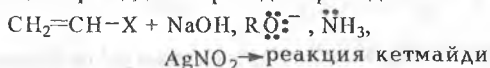
Ҳисоблашлар заряднинг шундай тақсимланишини тасдиқлайди. Шундай қилиб, қўш боғнинг узунлиги ва $C_{(sp^2)}-Cl$ боғнинг узунлиги $C_{(sp^3)}-Cl$ боғга нисбатан қисқарган:



Винилгалогенидларнинг ионланиш энергиясини ўрганиш шуни кўрсатдики, улар этенга нисбатан юқори электронодонор характерга эга экан. Этеннинг ионланиш энергияси 10,5 эВ бўлса, винилфторидники 10,4 эВ ва винилхлоридники 10 эВ га тенг.

Галогенбензоллар ҳам ўзларининг электронодонорлик хусусияти билан бензолга яқин. Бензолнинг ионланиш энергияси 9,24 эВ, фторбензолники 9,2 эВ ва хлорбензолники 9,08 эВ га тенг.

Шундай қилиб айтиш мумкинки, галогеналкенлар ва галогенаренларнинг нуклеофил реагентлар билан реакцияси ҳар доим қийин боради, Реакцияларни бориши учун қаттиқ шароит талаб этилади. Галогеналкенларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияси нуклеофил реагентлар билан кўп ҳолларда бормайди. Масалан, винилгалогенидларнинг ишқорлар, алкоксид ион, аммиак ва кумуш нитрит билан реакциялари оддий шароитда бормайди:



Галогеналкенлар галогеналкен ва галогенаренларга қараганда нуклеофил алмашиниш реакцияларига осон киришади. Галогеналкенлардаги углерод-галоген боғини узиш учун нисбатан кам энергия сарф этилади. Углерод-галоген боғининг энергияси галоген атомининг табиатига боғлиқ. C-F боғ жуда мустаҳкам бўлса, C-I боғ нисбатан кучсиз боғ ҳисобланади.

Моногалогеналкенлар нисбатан катта диполь моментга эга. Бу эса углерод-галоген боғини кутбланганлигини билдиради. Қуйидаги 2.1-жадвалда $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{X}$ боғининг айрим тавсифий маълумотлари келтирилган:

2.1-Жадвал

Боғ	Боғ энергияси, ккал/моль	Диполь momenti, μ , D	Боғнинг узунлиги, нм
C-F	115,71	1,81	0,141
C-Cl	80,91	1,83	0,176
C-Br	68,02	1,79	0,191
C-I	50,84	1,60	0,210

Галоген атомининг электроманфийлиги углерод атомининг электроманфийлигидан катта бўлганлиги учун, C-X боғ электронларининг зичлиги галогенга қараб қисман силжиган бўлади. Шунинг натижасида углерод қисман мусбат ва галоген эса қисман манфий зарядланган бўлади:



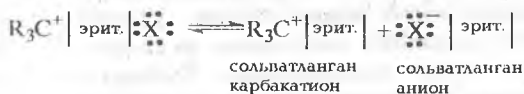
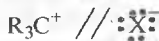
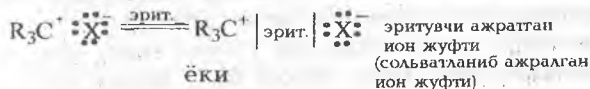
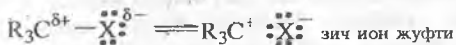
Диполь моментлари билан галоген атомларининг электроманфийлиги ўртасида мутаносиблик йўқ. Углерод-фтор боғининг диполь momenti катта қийматга эга бўлиши керак эди. Аммо диполь momentига галогенларнинг электроманфийлигидан ташқари, уларнинг тақсимланмаган электрон жуфтлари ва ковалент радиуслари ҳам таъсир қилади. Кутбланиш сабабли углерод атоми бирмунча электрофил характерга эга бўлади. Галоген атомидаги тақсимланмаган электрон жуфтлари молекулага кучсиз электронодонор хоссасини беради. R-I ионланиш энергияси 9,5 эВ ва R-Br эса 10,5 эВ тенг.

Гидролиз галогеналкенлар учун энг характерли реакция ҳисобланади. Реакция радикалнинг тузилишига қараб, биринчи тартибли мономолекуляр нуклеофил алмашиниш ($\text{S}_{\text{N}}1$) ёки иккинчи тартибли бимолекуляр алмашиниш ($\text{S}_{\text{N}}2$) механизм бўйича боради.

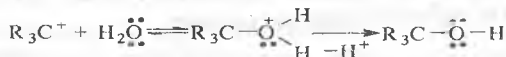
Галогеналкан учламчи радикал тутган бўлса, реакция S_N1 механизмида боради. Бундай реакция икки босқичда амалга ошади. Реакциянинг биринчи босқичи борадиган босқичда учламчи галогеналкандан карбокацион ҳосил бўлади. Буни содда шаклда қуйидагича ёзиш мумкин:



Ҳақиқатда эса карбокацион ҳосил қилиб ионланиш қуйидаги босқичлар орқали амалга ошади:



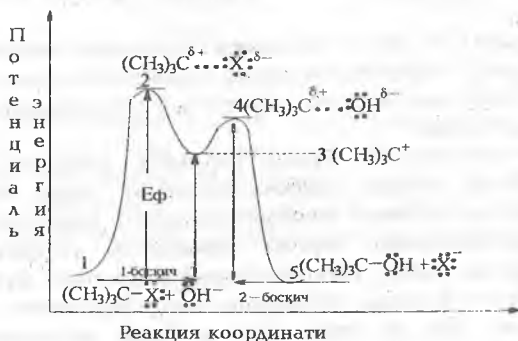
Реакциянинг иккинчи босқичида карбокацион нуклеофиль реагент H_2O билан тез таъсирлашади ва спирт ҳосил қилади:



Реакциянинг умумий тезлиги секин борадиган биринчи босқич билан урғишади ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$v = k [R_3CX]$$

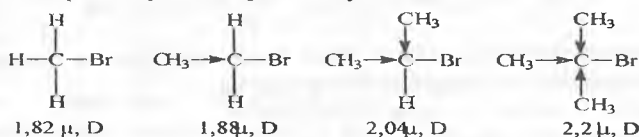
Реакциянинг умумий тезлиги фақат учламчи галогеналканнынг концентрациясига боғлиқ бўлиб, гидроксил ионларнинг концентрациясига боғлиқ эмаслиги реакциянинг энергетик диаграммасидан кўриниб турибди:



S_N1 реакциянинг энергетик диаграммаси

1. Бошланғич ҳолат энергияси $-(\text{CH}_3)_3\text{CX} + \overset{\ominus}{\text{O}}-\text{H}$
2. Үтиш ҳолат энергияси $-(\text{CH}_3)_3\overset{\delta+}{\text{C}} \cdots \cdots \overset{\delta-}{\text{X}}$
3. Карбокатион ҳосил бўлиш энергияси $-(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
4. Үтиш ҳолат энергияси $-(\text{CH}_3)_3\overset{\delta+}{\text{C}} \cdots \cdots \overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H}$
5. Охирги ҳолат энергияси $-(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \overset{\ominus}{\text{X}}$
6. $E_{\text{Ф}}$ — Фаоллаштириш энергияси

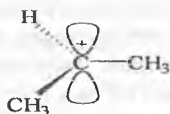
Алкил- гуруҳлар электронодонор хоссани намоён қилади, чунки улардаги водород атоми углерод атомига нисбатан бироз камроқ бўлса ҳам электроманфийликка эга. Шунинг натижасида галогеналканларнинг марказий углерод атомидаги мусбат зарядини метил- гуруҳларнинг водород атомлари қисман ўзига қабул қилади. Марказий углерод атоми қанча кўпроқ метил гуруҳлар билан боғланган бўлса, мусбат заряд четдаги водород атомларига шунча кўпроқ тақсимланади ва марказий углерод атомидаги заряд миқдори шунча камаяди. Бунинг натижасида галоген атомининг углерод атомига электростатик тортилиши шунча камроқ бўлади. Шундай қилиб, метил гуруҳлар С-Х боғининг сусайишига олиб келади ва галоген атомини анион сифатида ажралиб чиқишини осонлаштиради. Учламчи галогеналканлар молекуласидан карбокатион ва галоген ионини ҳосил қилиш учун кўп энергия талаб этилмайди. Буларни ҳаммасини галогеналканларнинг марказий углерод атомида метил гуруҳлар сонини кўпайиши билан уларнинг диполь моментларини ортиб боришида кузатиш мумкин:



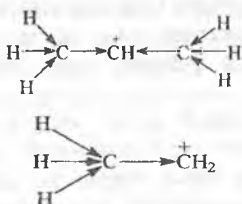
Галогеналкан молекуласининг диссоциацияланиши натижасида барқарор карбокатион ҳосил бўлиш эҳтимоллиги асосан углерод атомида вужудга келадиган тўла мусбат заряд қийматини қандай даражада тақсимланишига боғлиқ бўлади.

Метилбромидни CH_3^+ ва Br^- ионларига айлантириш энергетик жиҳатдан ноқулай, чунки бунинг натижасида энергияга ниҳоятда бой метил- карбокатион ҳосил бўлади ва ундаги мусбат заряд қийматининг тақсимланиш эҳтимоллиги минимал даражада бўлади.

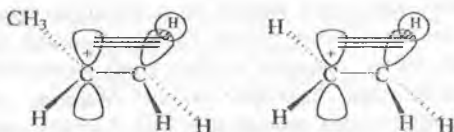
Карбокатионлар тузилиши бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлади. Шунини айтиш лозимки, карбокатионлар ва уларга мос келадиган радикалларга қараганда нисбатан юқори рақамдаги реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлади. Карбокатионнинг мусбат зарядланган углерод атоми sp^2 гибридланиш ҳолатида бўлиб, учта σ -боғларнинг электрон жуфтлари битта текисликда бир-бирига нисбатан 120° бурчак остида жойлашган орбиталларда ётади. Бўш орбитал эса шу текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади. Изопропилкарбокатионни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



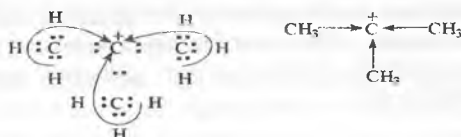
Умуман, бирламчи, иккиламчи ва учламчи карбокатионларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг барқарорлиги алкил- гуруҳларнинг мусбат индуктив таъсирига ҳамда гиперконъюгацияга боғлиқ бўлади. Бу таъсирларни тасаввур этиш учун изопропил- ва этилкарбокатионларнинг нисбий жиҳатдан осонроқ ҳосил бўлишини солиштиришимиз мумкин. Изопропилкарбокатионнинг этилкарбокатионга нисбатан барқарор бўлишининг сабабини қуйидагича тushунтириш мумкин. Изопропилкарбокатиондаги марказий углерод атомининг мусбат заряди олтига С:Н боғларнинг қутбланиши ҳисобига делокаллашса, этилкарбокатиондаги мусбат заряд фақат учта С:Н боғларининг қутбланиши ҳисобига делокаллашган бўлади:



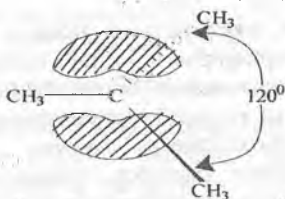
Карбокатионлар барқарорлиги сабабини (мусбат зарядланган углерод атомини делокаллаш) гиперконъюгация орқали ҳам тushунтириш мумкин. Бунда метил гуруҳлари С:Н боғларининг σ -орбиталлари тўғридан-тўғри мусбат зарядланган углерод атомининг бўш орбитали билан «фазо» орқали таъсирлашиши ҳисобига заряд қисман камаяди. Бундай таъсирлашиш изопропил карбокатионда олтига σ -орбиталлар ва этилкарбокатионда эса учта σ -орбиталлар ҳисобига амалга ошади.



Учламчи бутилкарбокатионни ҳосил бўлиши энергетик жиҳатдан жуда қулай, чунки ундаги заряд қиймати +1 таъсирга эга бўлган учта метил гуруҳларнинг 9 та водород атомларида ва уларни боғлаган 18 та электрон жуфтларида тақсимланиш эҳтимоли бор. Демак, учламчи бутилкарбокатиондан электрон жуфтлари гиперконъюгацияда қатнашади:



Учламчи бутилкарбокатион ҳосил бўлганда мусбат зарядланган марказий углерод атоми тетраэдрик sp^3 -гибридланиш ҳолатидан текис sp^2 -гибридланиш ҳолатига ўтади. Бу эса минималъ энергияга мос келади. sp^2 -гибридланиш ҳолатига ўтганда валент бурчак 109° дан 120° га ўзгаради:

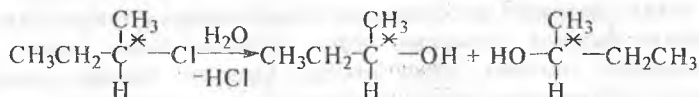


Учламчи карбокатиондаги буш 2p-орбиталь текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади.

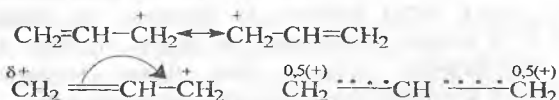
Карбокатионнинг текис конфигурацияга ўтишга катта ҳажмли алкил радикалларнинг ўзаро итарилиши уларнинг қисман бурилишига сабаб бўлади.

Агар учламчи карбокатион учта катта ҳажмли ўринбосарлар турса, катионнинг барқарорлигига фазовий омил ҳам маълум даражада таъсир кўрсатади.

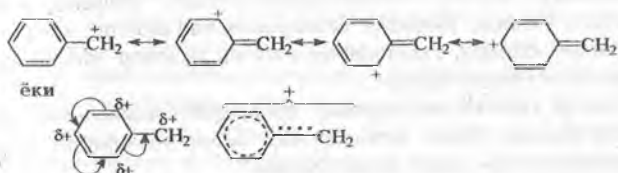
Реакция марказида ҳажми катта турли ўринбосар бўлса, реакция S_N1 механизмда боради. Бундай карбокатионнинг реакцияга киришиш тезлиги нуклеофилни текисликнинг қайси томонидан ҳужум қилишига боғлиқ эмас. Реакция натижасида антиподларнинг тенг миқдордаги бирикмаси- рацемат ҳосил бўлади. Шундай қилиб, дастлабки оптик фаол бирикма S_N1 реакцияга киришиб рацематни беради. Масалан,



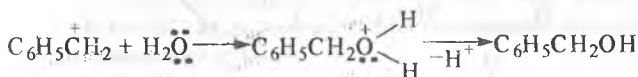
Мономолекуляр нуклеофиль алмашиниш реакцияларида учламчи карбокатионга қараганда аллил катион ва α -ҳолатида ароматик ҳалқа тутган карбокатионлар нисбатан осон ҳосил бўлади. Бундай карбокатионларнинг барқарор бўлишига сабаб, улардаги мусбат заряд қийматини тақсимланишида π -боғларнинг электронлари иштирок этади. Масалан, аллилкатионда 2 π -электрон бўлиб, мусбат заряд қийматини 1 ва 3 углерод атомларида баравар тақсимланишини таъминлайди:



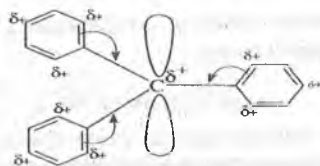
Бензилкарбокатион аллилкарбокатионга қараганда ҳам барқарор заррача. Бунинг барқарорлигининг сабаби мусбат заряд қиймати ҳалқанинг о- ва ҳолатларида делокалланиш бўлади ва буни қуйидаги резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:



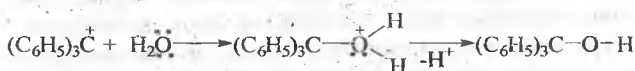
Фенил ядросининг π -электронлари бензилкарбокатионнинг мусбат заряд етибидини камайтиришда қатнашади ва унинг барқарорлигини оширади. Аммо фақат бензилкарбокатион нуклеофиль- сув билан таъсирлашиб бензил спиртини ҳосил қилади:



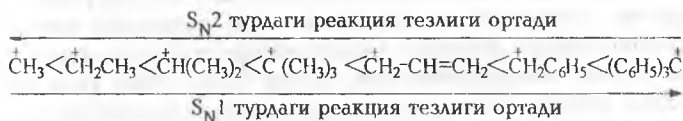
Аллил- ва бензилкарбокатионларга нисбатан ҳам жуда барқарор карбокатион мавжуд. Бу трифенилметилкарбокатион бўлиб, ундаги марказий углерод атомининг мусбат заряди қиймати учта бензол ядросининг π -электронлари бўйлаб таъсирлашиб халқалар бўйича тақсимланган бўлади:



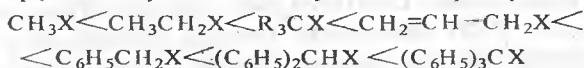
Трифенилметилкарбокатион сув билан реакцияга киришиб трифенилметанолни боради:



Шундай қилиб, карбокатионларнинг барқарорлиги ва уларни ҳосил бўлиш тезлиги қуйидаги қаторда ортиб боради:



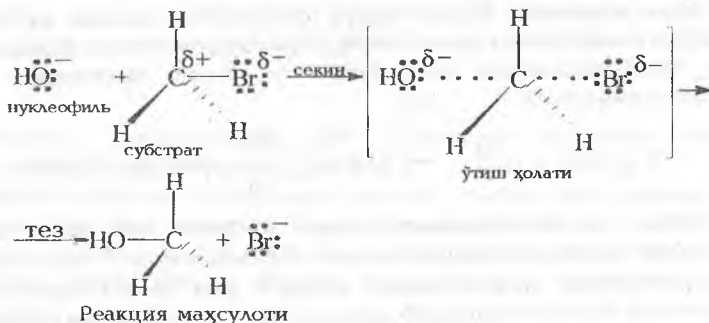
Хулоса қилиб айтиш мумкинки, метилгалогениддан- учламчи гниогеналканларга ҳамда улардан бензилгалогенидларга ўтган сари мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги қуйидаги қаторда ортиб боради:



Бу эса ҳосил бўладиган карбокатионларнинг юқорида келтирилган барқарорлиги қаторига мос келади. Карбокатионнинг барқарорлигининг ошиши мусбат зарядланган марказий углерод атоми заряд қийматини канчалик

тақсимланишига боғлиқ. Метилкарбокатиондан учламчи трифенилметил карбокатионга ўтганда, уларнинг барқарорлигини ошириш, алкил гуруҳларнинг +I таъсирининг ошиши, гиперконъюгация ва мезомер таъсир ҳамда фазовий омиллар ҳисобига содир бўлади.

Бирламчи галогеналканларнинг нуклеофил алмашилиш реакцияси S_N2 механизмда боради. Бунга метилбромид билан ишқорнинг сувли эритмаси билан реакцияси наъмунавий мисол бўлади:

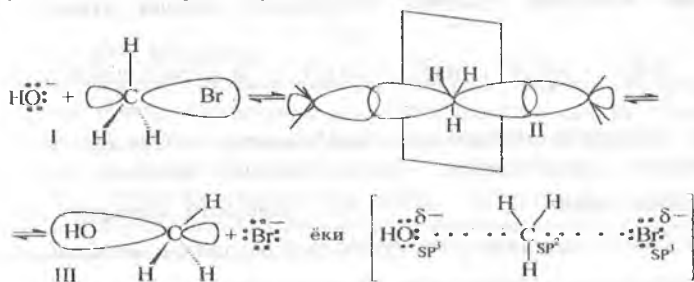


Реакциянинг умумий тезлиги метилбромид ва ишқорнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Реакция икки хил заррачаларнинг ўзаро тўқнашуви натижасида боради. Нуклеофил реагент- гидроксил- анион субстрат метилбромид молекуласининг мусбат зарядланган углерод атоми марказига электростатик жиҳатдан жуда қулай бўлган ва чиқиб кетадиган бром анионига қарши томондан ҳужум қилади. Агар гидроксил анион углерод ва бром атомларини боғлайдиган марказга тўғри чизик бўйича яқинлашиб келса, энг кам энергия талаб этилади. Гидроксил- анион маълум бир масофадан бошлаб, субстрат молекуласининг мусбат зарядланган углерод атоми маркази билан таъсирлаша бошлайди. Бир вақтнинг ўзида углерод ва бром атомлари орасидаги масофа узая боради. Эски боғ бутунлай узилмастан янгиси тўлиқ ҳосил бўлмастан вужудга келган ҳолатга «ўтиш ҳолати» дейилади. Ҳолатида гидроксил- гуруҳ, углерод ва бром битта тўғри чизикда жойлашади. Бундай ҳолатга ўтиш учун энергия сарф этиш лозим бўлади. Ҳолатига реакцияга киришадиган системанинг максимал энергияси тўғри келади (фаоллаштириш энергияси). Янги модда – CH_3OH ҳосил бўлиш жараёнидаги системанинг энергияси, реагент- гидроксил анион ва субстрат CH_3Br , бир-бирдан йироқда бўлгандаги дастлабки энергия қийматидан кичик бўлади. C-Br боғни узиш учун сарф бўладиган энергиянинг бир қисми, янги C-OH боғни ҳосил қилганда ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига тўлдирилади. S_N2 реакция синхрон жараён, чунки реакциянинг боришида эски δ -боғнинг узилиши ва янги δ -боғнинг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида содир бўлади.

Бошланғич модала- метилбромид тетраэдрик конфигурацияга эга, ундаги С-Br боғнинг орбитали носимметрик саккиз кўринишига ўхшайди. С-Br боғнинг кариши томонидаги шу орбиталнинг кичкина қисми жойлашган. Ўтиш ҳолати ҳосил бўлганда углерод атомининг тетраэдрик гибридланиш (sp^3) ҳолати текис тригонал ҳолатга (sp^2) ўзгаради. Учта С-Н нинг δ -боғлари sp^2 -гибридланган орбиталлар ҳисобига ҳосил бўлади ва бир текисликда ётади. Углерод атомининг гибридланмаган p-орбитали бу текисликка нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлиб, унинг кичкина қисмига хужум қилаётган нуклеофил респонт- гидроксил- анион боғланган бўлса, иккинчи катта қисмига чиқиб кетаётган бром аниони боғланган бўлади. Реакциянинг кейинги босқичида бром аниони ажралиб чиқиб кета бошлайди, нуклеофил реагент- гидроксил- анион иккун бир вақтнинг ўзида p-орбиталга кириб боради. Бу жараён углерод атомининг тетраэдрик (sp^3 -гибридланиш) ҳолатга қайтиши билан содир бўлади ва уни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Ўтиш ҳолатини ҳосил бўлиш схемаси



S_N2 тур реакциянинг энергетик диаграммаси

I- Бошланғич ҳолат энергияси

II- Ўтиш ҳолат энергияси

III- Охириги ҳолат энергияси

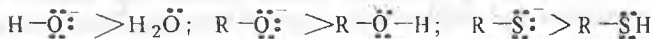
E_ϕ - фаоллаштириш энергияси

Реакция натижасида молекула конфигурацияси ўзгаради. Бундай конфигурация ўзгаришига Вальден айланиши деб юритилади (33-бетга қаранг).

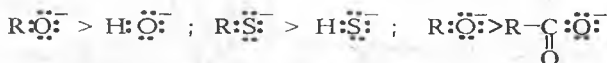
Нуклефилъ механизмда борадиган алмашиниш реакцияларига турли омишлар таъсир қилади: реагентнинг нуклеофиллиги, эритувчи ва реагентнинг солватланиши, эритувчининг ионлаштирувчи таъсири, чикиб кетаётган гурухнинг (нуклеофуг) табиати ва бирикманинг фазовий тузилиши (карбокатионнинг баркарорлиги, реакциянинг фазовий қаршиликлари).

1. **Нуклеофилъ алмашиниш реакциясининг тез ёки секин бориши нуклеофилъ реагентнинг табиатига боғлиқ:**

Нуклеофилъ реагентларнинг синфни кўрганзимизда, нуклеофиллик атомнинг кутбланишига ва электроманфийлигига боғлиқ эди. Анионларнинг нуклеофилъ алмашиниш реакцияга киришиш қобилияти молекулаларниқидан юқоридир. Масалан, RO^- , HO^- , RS^- анионлар ROH , HOH , RSH ларга нисбатан жуда кучли нуклеофилъ реагентлардир:

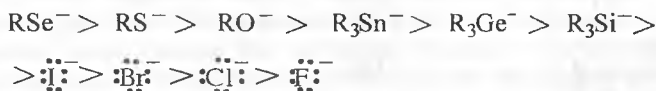


Реакция марказида электрон зичлигининг ортиши нуклеофилликни оширади:



Агар нуклеофилъ реагент таркибида электрон зичлигини оширадиган электронодонор ўринбосарлар бўлса, реагент реакция марказининг нуклеофиллиги ошади. $R-\ddot{O}$ ва $R-\ddot{N}H_2$ реакцияга киришиш қобилияти жихатидан $:NH_3$ га караганда кучли нуклеофилъ реагентлар ҳисобланади, чунки алкил радикалларнинг +I эффекти таъсир қилади. Масалан, $R \rightarrow \ddot{O}^-$, $R \rightarrow \ddot{N}H_2$.

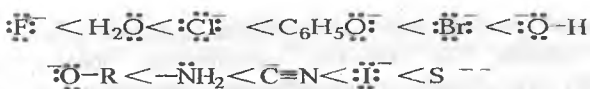
Умумий қонун сифатида шуни айтиш мумкин, элементларнинг даврий системаси группаларида, юқоридан пастга тушган сари атомларнинг ҳажми ортиб боради, уларнинг нуклеофиллиги ҳам ортади:



Галоген атомининг ҳажми ортган сари ядро ва ташки қобикдаги электронлар орасидаги таъсир сусаяди ва натижада атом орбиталининг кутбланиши ортади. Шунинг учун ҳажми катта иод анионнинг нуклеофиллиги фтор аниони нуклеофиллигидан катта бўлади.

Умуман, атом ҳажми ортган сари ташки электрон қобикда жойлашган электронлар мусбат зарядланган ядродан узоклашади ва уларнинг ядро билан боғланиш мустаҳкамлиги нисбатан сусаяди. Шунга мувофиқ орбиталлар осон кутбланади ва донор-акцептор турдаги ковалент боғларни ҳосил қилишда катнашиши енгиллашади.

Асосий нуклеофилъ реагентларни нуклеофиллик фаоллиги бўйича қуйидаги қаторда жойлаштириш мумкин:



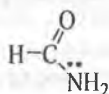
2. Реакциянинг боришига эритувчининг табиати ва реагентнинг сольватланиши таъсир қилади. Эритувчиларни протонли ва апротонли эритувчиларга бўлиш мумкин:

1. Протонли кутбли эритувчилар.

2. Апротон эритувчилар.

1. Протонли кутбли эритувчиларга нуклеофилъ ва бир вақтнинг ўзида электрофилъ хоссасини намоён қиладиган эритувчилар қиради. Масалан, сув-

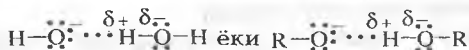
$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, спиртлар $\text{R}-\text{O}-\text{H}$, этиленгликоль-



HOOCOH , H_2SO_4 , $:\text{NH}_3$, формаид-

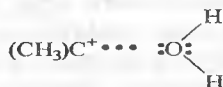
бу бирикмаларнинг таркибида тақсимланмаган электрон жуфтларини тутган атомлар бўлиб, нуклеофилъ хоссасини намоён қилади. Уларнинг водород боғ ҳосил қилиши электрофилъ хоссасидан дарак беради. Бундай эритувчилар $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда борадиган реакцияларнинг боришини ангиллаштиради. Протонли эритувчилар эркин электронлар жуфти билан катионларни ва водород боғлари ҳосил қилиш қобилияти ҳисобига анионларни сольватлайди.

Нуклеофилъ реагент $:\ddot{\text{O}}\text{H}$ сувда ёки $\text{R}-\text{O}^-$ спиртда водород боғларини ҳосил қилади:

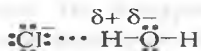


Табийки, реагентларнинг нуклеофиллик фаолияти пасаяди.

Агар сув эритувчи сифатида ишлатилса, карбокатионни



ни гидроген анионини сольватлайди:

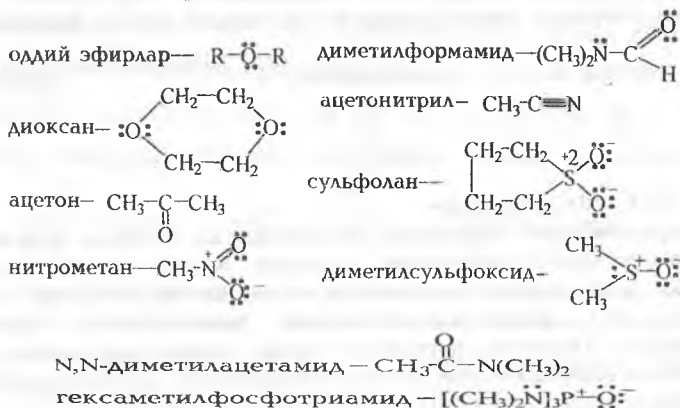


Мономолекуляр нуклеофилъ алмашиниш реакциясининг тезлиги эритувчиларининг хоссасига боғлиқ бўлади. Эритувчи қанча кутбли бўлса, унинг сольватлаш қобилияти шунча кучли бўлади, реакциянинг тезлиги эса шунча юқори бўлади. Кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган протонли эритувчиларга сульфат кислота, чумоли кислота, сув, метанол, формаид мисол бўлади.

II. Апротон эритувчиларга нуклеофил хоссани намён киладиган эритувчилар киради. Бу апротон эритувчилар юқори диэлектрик ўтказувчанликка эга. Айрим эритувчиларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги қуйидагича: H_2O - 80, чумоли кислота- 59, диметилсульфоксид- 45, N,N-диметилформамид- 38, ацетон- 25, этанол- 24, аммиак- 17, сирка кислота- 6, диэтил эфир- 4, бензол- 3, гексан- 2, диоксан- 2.

Эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлик қиймати қанча катта бўлса, у шунча кутблангандир.

Апротон эритувчиларга:



киради.

Бу биполяр эритувчилар тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлиб, фақат катионларни сольватлайди, анионларни эса сольватламайди. Биполяр эритувчилар $\text{S}_{\text{N}}2$ реакция тезлигини оширади.

$\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда борадиган реакцияларнинг тезлиги апротон эритувчилардаги ион-диполь таъсирлашиш ҳисобига ортади.

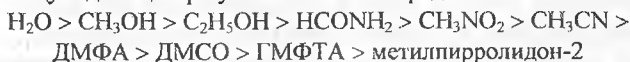
Нуклеофил агент- Nu^- нинг ковалент боғли субстрат R-A билан $\text{S}_{\text{N}}2$ реакциялардаги анионнинг нуклеофиллиги қатор омилларга боғлиқ бўлади. Буларнинг орасида энг асосий омил сольватланиш ҳисобланади. Анионнинг сольватланиши ортса нуклеофиллик камайди. Бир босқичли бимолекуляр нуклеофил алмашиниш реакцияларнинг бошланғич актида хужум қилаётган нуклеофил агент Nu^- нинг сольват қобиғини қисман парчаланиши лозим. Шу сабабга қўра, фаоллаштириш энергияси ΔG^\ddagger қанча катта бўлса, анионнинг сольват қобиғи шунча мустаҳкам ва реакциянинг тезлиги эса шунча кичик бўлади.

Бошқача қилиб айтганда, анион қанча кам сольватланган бўлса, унинг реакцияга киришиш қобилияти шунча юқори бўлади. Протонли эритувчилар (сув, спиртлар, гликолар, карбон кислоталар, фенол ва бошқалар) водород боғлари ҳосил қилиш ҳисобига анионларни кучли сольватлайди. Бундай таъсирлашиш ҚЮКА- қаттиқ-юмшоқ кислота ва асос принципига асосан қаттиқ Льюис асосларини сольватлаганда рўй беради. Шунга қўра протонли

эритувчи муҳитида ҳажми кичик кам кутбланувчи, кучсиз қайтарувчилар каторига кирувчи қаттиқ анионлар юқори даражада сольватланади:

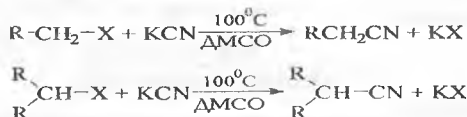


Диполяр апротон эритувчилар- ДМФА, ДМСО, ГМФТА, ацетон, ДМАА ва бошқилар анионлар билан водород боғларини ҳосил қилмайди. Бу эритувчиларнинг анионлар билан таъсирлашиши асосан ион-диполь кучлар ҳисобига содир бўлади. Ион-диполь кучлар эса анионлар ва эритувчи молекуласини ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади. Шу сабабга кўра диполяр апротон эритувчилар ҳажми кичкина қаттиқ анионларни протонли эритувчиларга нисбатан анча кучсиз сольватлайди. Анионларни турли хил табиатли эритувчиларда сольватланиши қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:

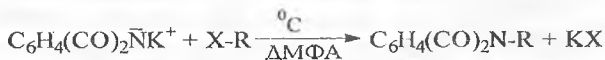


Шу қаторга мувофиқ анионларнинг нуклеофиль хоссаси сувдан ёки метанолдан ДМСО ва ГМФТА га ўтган сари ортиб боради.

Диполяр апротон эритувчилар органик синтезларни олиб боришда муҳим роль ўйнайди. Шу сабабга кўра, бирламчи ва иккиламчи галогеналканлардан ва KCN дан нитриллар синтез қилишни ДМСО ёки ГМФТА эритмасида олиб бориш зарур:



Натрий ва калий фталиимиднинг галогеналканлар билан реакцияси ҳам фақат ДМФА эритмасида яхши боради:

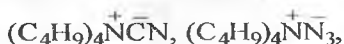


Карбоксилат- ион $RCOO^-$ жуда кучсиз нуклеофиль бўлганлиги учун унинг галогеналканлар билан реакцияси протонли эритувчиларда бормайди ва мураккаб эфир ҳосил бўлмайди.

Агар кислота тузининг $(RCOOMe)$ галогеналкан билан реакцияси ГМФТА эритмасида олиб борилса, мураккаб эфир юқори унум билан ҳосил бўлади.



Ишқорий-ер металлларнинг қаттиқ анионлар тутган тузлари- KF, LiF, KCN, NaCN, RCOONa ва бошқалар, диполяр апротон эритувчиларда- ДМФА, диметилацетамид (ДМАА), ДМСО, ГМФТА, ацетонитрилда ёмон эрийди ва реакциялар бормайди. Бу кийинчиликни бартараф этиш учун тетраалкил-аммоний тузларидан фойдаланилади. Бундай тузларга



ёки 5-10% протонли эритувчи тутган эритувчиларнинг бинар аралашмаси ДМСО-CH₃OH, ДМСО-H₂O, ГМФТА-H₂O киради.

Аммо шуни айтиш лозимки, S_N2 реакцияда анион Nu:⁻ нинг ковалент бо тутган субстрат R:A билан дипольяр эритувчиларда борадиган реакция тезлигини кескин ошишини аниқлайдиган ягона омил нуклеофиль реагент Nu:⁻ ни фақат сольватланиши эмас. Бундай реакциянинг ўтиш ҳолати кам кутбланган, аммо дастлабки реагентларга нисбатан кўпроқ кутбланувчи бўлгани учун дипольяр апротон эритувчилар протонли эритувчиларга қараганда ўтиш ҳолатини самарали сольватлайди. Бу эса фаоллаштириш энергияси ΔG[‡] қийматини камайишини таъминлайди.

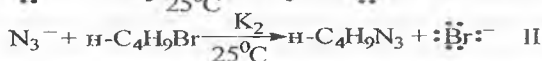
Анионларни кучсиз сольватланиши ва ўтиш ҳолатининг самарали сольватланиши дипольяр апротон эритувчилардаги ион-диполь таъсирлашиши S_N2 реакцияларнинг тезлигини кескин ортишига олиб келади.

S_N2 механизмда борадиган қуйидаги 1 ва 2 реакцияларнинг тезлигига таъсир килувчи эритувчилар ҳақида маълумотлар 2.2-жадвалда келтирилган:

2.2-Жадвал

Протон ва дипольяр апротон эритувчилардаги 1 ва 2 S_N2 реакцияларнинг нисбий тезлиги, 25⁰С

Эритувчи	K ₂ нисбий	
	1- реакция тезлиги	2- реакция тезлиги
Протонли эритувчилар		
Метанол	1	1
Сув	1	7
N-Метилацетамид	-	8.5
Формаид	12.5	11
N-Метилформаид	45.3	-
Дипольяр апротон эритувчилар		
Сульфон (тетраацетилсульфон)	-	400
Ацетонитрил	45000	5000
Ацетон	1.6•10 ⁵	4000
ДМСО	-	1260
ДМФА	8•10 ⁵	2500
N,N-диметилацетамид	2.5•10 ⁶	7950
N-Метилпирролидон-2	7.4•10 ⁶	-
Гексаметилфос- фотриамид	-	2•10 ⁵



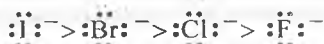
2.2-Жадвал маълумотларига қараганда ион-диполь таъсир S_N2 реакция-ларнинг тезлиги дипольлар апротон эритувчиларда протонли эритувчига қараганда 10^3 - 10^6 баробар ортиб кетади.

Дипольлар апротон эритувчилардан ГМФТА, N-метилпирролидон-2 ёки жуда ақсон ва осон топиладиган ДМФА ва ДМАА қўлланилса яхши натижалар олинади.

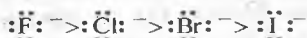
Анионларнинг дипольлар апротон эритувчилардаги фаоллиги ионнинг ҳажми ва заряд қийматига яъни анионнинг қаттиқлигига боғлиқ бўлади. Дипольлар апротон эритувчилардаги ион-диполь таъсири S_N2 реакциялар тезлигининг кескин ортиши ҳажми кичик қаттиқ анионларда F^- , $-OR$, $-OH$, $-OC_6H_5$, $-OOCR$, Cl^- кузатилади.

Қаттиқ ва юмшоқ анионларнинг протонли ва дипольлар апротон эритувчилардаги сольватланиш даражаси орасидаги катта фарқи анионларнинг нуклеофиллигини икки хил синф эритувчилардаги ўзгаришига боғлиқ бўлади.

Биринчи навбатда галогенид ионларнинг S_N2 реакциялардаги нуклеофиллиги, метанол, этанол ва бошқа протон эритувчиларда қуйидаги ётар бўйича камайиб боради:



Аммо, ДМФА, ДМСО ва бошқа дипольлар апротон эритувчиларда эса нимоман бошқача кетма-кетлик кузатилади:



Бу қатор эса газ фазадаги нуклеофиллик каторига тўла мос келади.

Шундан хулоса қилиб айтиш мумкинки, анионларнинг дипольлар апротон эритувчилардаги нуклеофиллиги протонли эритувчилардагига қараганда уларнинг ҳақиқий нуклеофиллигига хийла мос келади. Сольватланмаган «яланғоч» анионларнинг газ фазадаги реакцияга киришиш қобилияти тажриба маълумотларига асосан дипольлар апротон эритувчилардагига қараганда энг камда ўн қарра юкори бўлади.

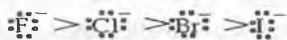
Эритувчилар таъсирида реагентларнинг нуклеофил хоссасини, реакция тезлигини ва ҳатто реакция механизмини ўзгартириш мумкин. Қуйидаги 2.3-жадвалда эритувчи таъсирида реакция механизмини ўзгартириш мумкин эканлиги кўрсатилган:

2.3-Жадвал

Реакция тенгламаси	Эритувчи	Реакция механизми
$(CH_3)_3CCl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} (CH_3)_3COH$	$C_2H_5OH + H_2O$	S_N1
	Ацетон	S_N2
$RCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} RCH_2OH$	$C_2H_5OH + H_2O$	S_N2
	НСООН	S_N1

Агар учламчи бутилхлориднинг гидролизи этил спирти ва суи аралашмасида олиб борилса реакция S_N1 , ацетонда эса реакция S_N2 механизми боради. Бирламчи галогеналканларнинг гидролизи этил спирти ва сувда боради S_N2 , кучли кутбланган $HC(O)OH$ да эса S_N1 механизми боради.

N,N -Диметилформамидда галоген атомларининг нуклеофиль хоссаси қуйидаги тартибда ўзгаради:



Диметилформамид галоген атомларини сольватламайди, натижада ҳажми кичик хлор анионининг энергияси ҳажми катта бром ва йод анионларининг энергиясидан катта бўлади. Шунинг учун хлор аниони бром ва йод анионларига қараганда кучли нуклеофиль бўлиб қолади.

Нуклеофиль хосса каторининг абсолют шкаласини тузиш мумкин эмас, чунки битта заррачанинг ҳар хил реакциялардаги нуклеофиль хоссаси бир хил эмас. Аммо, стандарт субстратнинг турли нуклеофиллар билан нисбий реакция тезлигини таққослаш орқали реагентларнинг маълум бир нуклеофиль хоссаси каторини келтириб чиқариш мумкин.

Нуклеофиль хоссаси эмпирик аниқлаш мумкин. Бунинг учун стандарт субстратнинг турли нуклеофиль реагентлар билан нисбий реакция тезлиги асос қилиб олинади.

Свен ва Скотт (1953 й.) стандарт субстрат метилиодиднинг (n_{CH_3I}) турли нуклеофиль реагентларнинг метанолдаги реакцияси асосида махсус нуклеофиль хоссаси константаси (n) ни аниқлашни таклиф этади. Бунда метанолники $n=0,00$ га тенг деб қабул қилинган.

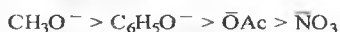
$$n_{CH_3I} = \log\left(\frac{K_{Nu}}{K_{CH_3OH}}\right) \text{ метанолда, } 25^\circ C \text{ да}$$

Қуйидаги 2.4-жадвалда турли-туман зарядланган ва зарядланмаган нуклеофиль реагентларнинг n_{CH_3I} қийматлари келтирилган.

2.4-Жадвалдан кўриниб турибдики, турли реагентларнинг протонли эритувчидаги нуклеофиль хоссаси билан уларнинг протонга нисбатан асослиги ўртасида корреляция йўқ.

Азид, феноксид ва бромид ионлар CH_3I га нисбатан бир хил нуклеофилликка эга бўлса ҳам уларнинг асослиги бир-биридан 18 бараварга фарқ қилади. Азид-ион ва ацетат ион бир хил асосликка эга бўлса ҳам уларнинг n_{CH_3I} қийматлари бир-биридан кескин фарқ қилади.

Триэтиламин триэтилфосфинга нисбатан кучли асос, аммо триэтилфосфин кучли нуклеофиль. Бир хил донор атом тутган нуклеофиллар учун n_{CH_3I} константа ва ρ_K ўртасида нисбий корреляция мавжуд. Масалан:



Даврий системада диагональ бўйича ҳаракат қилинса нуклеофиль хоссаси камайиб боради:



Турли реагентларнинг метилиодидга нисбатан метанолдаги
нуклеофиллиги

Нуклеофил	n_{CH_3}	Кислота рКа қиймати	Нуклеофилъ	n_{CH_3}	Кислота рКа қиймати
CH ₃ OH	0.00	-1,7	NH ₂ OH	6.6	5.8
NO ₃	1.5	-1.6	NH ₂ NH ₂	6.6	7.9
F ⁻	2.7	3.45	(C ₂ H ₅) ₃ N	6.7	10.75
CH ₃ COO ⁻	4.3	4.74	$\bar{C}N$	6.7	9.3
Cl ⁻	4.4	-6	(C ₂ H ₅) ₃ As	7.1	-
(CH ₃) ₂ S	5.3	-	I ⁻	7.4	-10
NH ₃	5.5	9.24	(C ₂ H ₅) ₃ P	8.7	8.7
N ₃	5.8	4.72	C ₆ H ₅ S ⁻	9.9	6.6
C ₆ H ₅ O ⁻	5.8	9.9	C ₆ H ₅ Se ⁻	10.7	-
Br ⁻	6.3	13.7	(C ₆ H ₅) ₃ Sn ⁻	11.5	-
HO ⁻	6.5	15.7			

Бу ўзгариш электрманфийликка боғлиқ бўлиши мумкин.

Даврий системадаги ҳар бир группадан юқоридан пастрга тушган сари нуклеофилъ хоссаси ортиб боради:



протонли эритувчида

Реагентларнинг нисбий нуклеофилъ хоссасини сифат жиҳатдан олдиндан антиб бериш учун ҚЮКА- принципидан фойдаланиш мумкин. ҚЮКА-принципига асосан sp³-гибридланган углерод атоми юмшоқ электрофилъ марказга эга. Шунинг учун нуклеофилъ реагентлар сифатида юмшоқ Льюис анионлари қўлланилса (RS⁻, RSe⁻; R₃P; HOO⁻; R₂C=CH⁻) S_N2 реакцияларнинг тезлиги ортади. Қаттиқ асослар- F⁻, RCOO⁻, RNH₂⁻, ⁻OH, RO⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ қўлланилса реакция тезлиги камаяди.

III. Нуклеофилъ алмашиниш реакциясининг боришига катализатор таъсир қилади. Льюис кислоталари- бор, алюминий, темир, рух, сурьма, симоб, мис ва кумушнинг галогени тузлари ҳамда кумуш катиони катализаторлик касбифасини ўтайди. Льюис кислоталари электрофилъ хусусиятга эга бўлиб, анионларнинг барқарорлигини оширади. Катализатор реакцияларнинг боришини осонлаштиради. Умуман, нуклеофилъ реакциялар учун эритувчилар ва катализаторлар танлаш катта аҳамиятга эга.

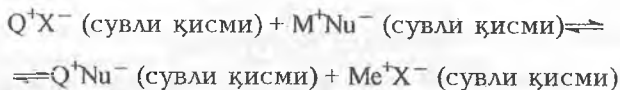
Агар нуклеофилъ реагентлар тарикасида аорганик бирикмалар ишлатилса реакцияларнинг бориши қийинлашади. Улар сувда яхши, органик эритувчиларда ёмон эрийди. Галогеналканлар ва бошқалар сувда деярли эримайди,

реакциялар олиб бориш учун эритувчилар аралашмаси ишлатилади. Бундан реакцияларни олиб бориш учун фазалараро катализ (ФОК) усулидан фойдаланиш мумкин.

Нуклеофиль реагентларнинг нуклеофиль хоссасини ошириш учун ФОК усулидан фойдаланилади. ФОК нуклеофиль реагентни сувли эритмадан қисмдан кам кутбланган органик фаза қисмига ўтишини таъминлайди.

Фазалараро катализ усули М. Макоши, Ч. Старкс ва А. Берндстром томонидан ишлаб чиқилган ва органик синтезда тадбиқ этилган.

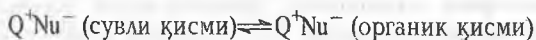
Субстрат RZ нинг нуклеофиль реагент Nu^- билан оддий нуклеофиль бимолекуляр алмашиниш реакцияси мисолида фазалараро катализ назариясини тушунтириш мумкин. Фазалараро катализда иккита ўзаро бир-бирини аралашмайдиган эритувчилар қўлланилади. CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , $CH_3C_6H_5$ ва бошқа эритувчилар сув билан аралашмайди. Туз M^+Nu^- сувда яхши эрийди, субстрат RZ эса органик эритувчи қисмида бўлади. Органик фазاداги субстрат RZ сувли қисмдаги тузнинг нуклеофиль Nu^- қисми билан реакцияни киришиши керак. Нуклеофиль тутган туз M^+Nu^- ($M=Li, Na, K, Cs$ ва бошқалар) хлороформ, метиленхлорид, бензол ва толуол каби органик эритувчиларда эрмайди. Шунинг учун субстрат молекуласи RZ ва M^+Nu^- туз реакцияни киришмайди. Агар шу аралашмага фазалараро катализаторлар $R_4N^+Cl^-$, $R_4N^+Br^-$ ёки $R_4P^+Cl^-$ қўшилса реакция боради ва маҳсулот юқори унум билан ҳосил бўлади. Бу тузларнинг катиони липофиль ва аниони эса гидрофиль хоссани намоён этади. Липофиль катион эса сувли ҳамда органик қисмда бўлиш хоссасига эга. Биринчи навбатда сувли қисмда тетраалкиламмоний тузлари ва нуклеофиль реагент тутган туз ўртасида анион алмашиниш содир бўлади:



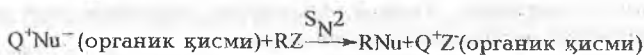
Бу ерда $Q^+=R_4N^+$ ёки R_4P^+

Шундан сўнг, керакли нуклеофиль Nu^- тутган реагент ион жуфти ҳолида сувли қисмдан органик фазага ўтади ва мувозанат рўй беради.

Катион Q^+ (R_4N^+ , R_4P^+) липофиль хоссани намоён қилганлиги учун тузнинг фазалараро ўтишини таъминлайди:



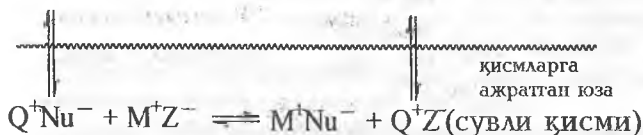
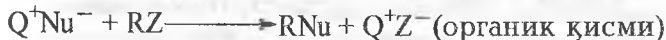
Органик фаза қисмида нуклеофиль ва субстрат RZ ўртасида S_N2 бимолекуляр нуклеофиль алмашиниш реакцияси боради ҳамда чиқиб кетаётган Z^- гуруҳ катион Q^+ билан ион жуфтани Q^+Z^- ҳосил қилади:



Q^+X^- тузнинг қайта ҳосил бўлиши ва уни сувли қисмга ўтиши билан бир давра тугайди:



Реагентларни фазалараро ўтишини Ч. Страксининг классик схемаси бўйича куйидагича ифодалаш мумкин:



Бу ерда Q^+ - тетраалкиламмоний ёки фосфоний катион.

Nu^- : CN^- , SCN^- , NO_2^- , $RCOO^-$, N_3^- , RS^- ва бошқалар.

Фазалараро катализаторлар сифатида катионлари сувли қисмда ва асосан органик фазда бўла оладиган аммоний ва фосфонийнинг тузлари қўлланилади. Алкил гуруҳлари 4 тадан то 10-16 гача углерод атоми тутган симметрик ва носимметрик тузилишга эга бўлган R_4N^+ ёки R_4P^+ тўртламчи оний ионлари бўлса бўлади. Булар орасида $C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl^-$, $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$, $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ лар ва аммоний, фосфонийнинг қатор тузлари кўп қўлланилади. Кам кутбланган органик эритувчиларда CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , $C_6H_5-CH_3$ реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган ион жуфтлари $R_4N^+Nu^-$, $R_4P^+Nu^-$ ҳосил бўлади.

Анион Nu^- кам кутбланган органик эритувчиларда юқори нуклеофиль хоссасини намоён этади. Бунинг иккита сабаби бор:

1. Анион Nu^- реакция муҳитида бутунлай сольватланмайди.

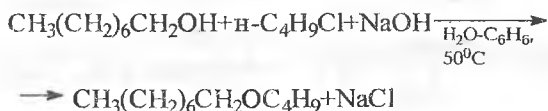
2. Контакт ион жуфтидаги R_4N^+ , R_4P^+ катионлар ва Nu^- анион ўртасидаги масофа (4-5Å) тенг бўлиб, ион жуфти анионининг электростатик тортиш кучи барқарорлаштириш учун етарли бўлмайди.

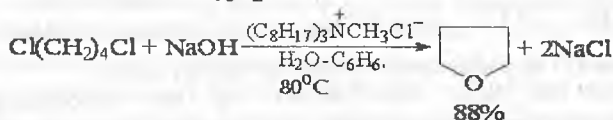
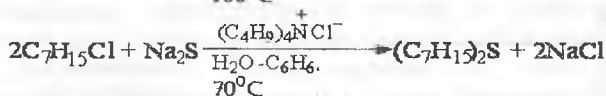
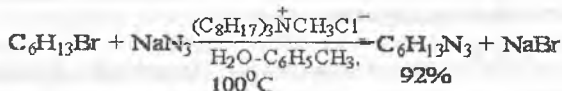
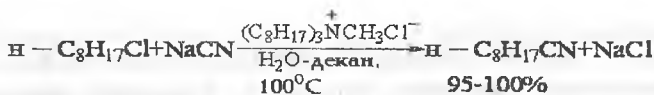
Фазалараро катализ шароитида галогеналканларнинг гидролиз реакциясининг тезлиги 10^4-10^8 баробар ошади. Галогеналканларнинг реакцияга киришиш қобилияти галоген табиатига қараб куйидаги тартибда қаяяди:



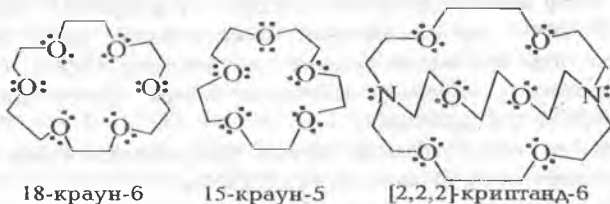
Бу қатор эса катализаторсиз олиб борилган гидролиз реакциясида топилган қаторга тесқари. Агар макроҳалқали полиэфирлар, криптандлар озгина миқдорда шу реакция аралашмасига қўшилса, S_N2 механизмда борадиган реакцияларнинг тезлиги кескин ошади.

Фазалараро катализ усули ёрдамида турли органик моддаларни синтез қилинади:

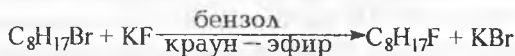




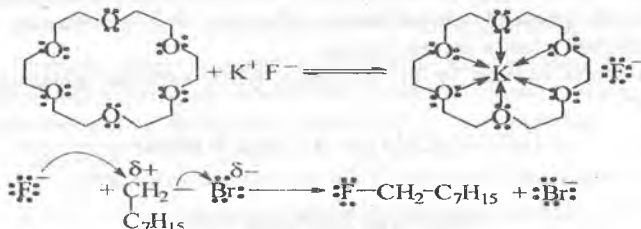
Фазаларо катализ реагентларни сувли фазадан органик фазага ўтказишдан ташқари яна қаттиқ «фаза»даги тузларни ҳам эритмага ўтказди. Бундай комплекс ҳосил қилувчиларга краун-эфирлар-18-краун-6, 15-краун-5 ва [2,2,2]-криптанд-6 қиради:



Краун-эфирлар, криптандлар, тузларнинг кутбланмаган органик эритувчилардаги эрувчанлигини оширади. Масалан, бромоктан билан калий фторид реакцияси бензолда ва 18-краун-6 эфир ишгирокида олиб борилса, юқори унум билан фтороктан ҳосил бўлади:



Калий фторид краун-эфир ишгирокида бензолда эрийди, чунки у K^+ катионини сольватлайди, фтор анионини сольватламайди. Фтор аниони жуда фаол нуклеофил бўлиб қолади ва бром анионни сиқиб чиқаради:



Фазаларо катализ шароитида нуклеофил алмашиш реакциялари осон бориши ва қўшимча маҳсулотлар деярли ҳосил бўлмайди.

Краун-эфирлар, криптанлар ва уларга ўхшаш бирикмалар ҳалқасида бўшлик мавжуд бўлиб, унинг ичида ишқорий, ишқорий-ер ва бошқа металлларнинг катиони хелат туридаги донор-акцептор комплексларни ҳосил қилади. Комплексларнинг барқарорлиги катионнинг зарядига, радиусига, ҳалқа бўшлиғининг ҳажмига ва донор атомларнинг (O, N, S, P) табиатига боғлиқ бўлади.

Краун-эфирлар ёки криптанларнинг натрий, калий, литий катионлари билан ҳосил қилган комплексларнинг аҳамияти каттадир.

Калий катиони 18-азоли краун-эфир ва криптанлар билан барқарор комплексларни беради. Натрий катиони 15-краун-5, литий катиони эса 12-краун-4 билан жуда барқарор комплексларни ҳосил қилади.

Бундай комплекслардаги ишқорий-ер метал катионнинг «органик қобилиги» янги «оний катион» ҳосил бўлишини таъминлайди. Қайсики, кам кутланган органик эритувчилардан уларнинг оний тузлари каби ион жуфтлари ҳолидаги анионлар билан биргаликда экстракция қилинади ёки эриб кетади.

Бундай ион жуфти анион қисмининг нуклеофили Nu^- : жуда кучли реакцияга киришиш қобилиятига эга, чунки у комплекс ҳосил қилган катион билан электростатик таъсир ҳисобига жуда кучсиз тортилиб туради.

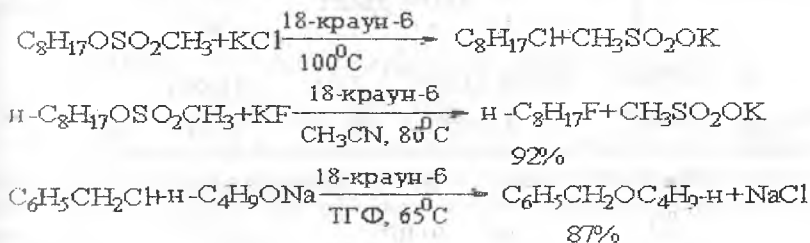
Ион жуфтларининг катиони ҳалқали полиэфирларнинг бўшлиғига кириб жойлашган бўлганлиги учун анионнинг реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлади.

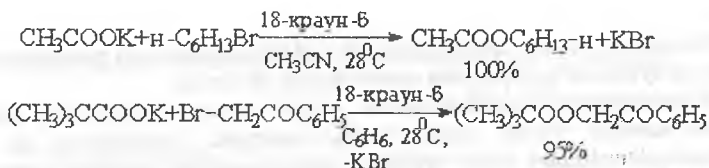
Протонли эритувчиларда эса анионлар водород боғлари ҳисобига кучли сонатланганлиги учун кучсиз реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлади.

Ундан ташқари бундай ион жуфтлари анионнинг реакцияга киришиш қобилияти анионларнинг диполяр протон эритувчилардаги реакцияга киришиш қобилиятига қараганда ҳам кучли бўлади.

Бундай ҳолни тушунтириш учун махсус термин қабул қилинган бўлиб, «яланғоч анионлар реакцияси» деб аталади.

Қаттик фазадаги нуклеофил реагентларни суюқ фазага каталитик ўтиши каттик нуклеофиллар F^- , Cl^- , $RCOO^-$ ва оралик каттикликка эга бўлган N_3^- учун аҳамияти катта. Краун-эфирларни қўллаб турли органик моддалар синтез қилинади:

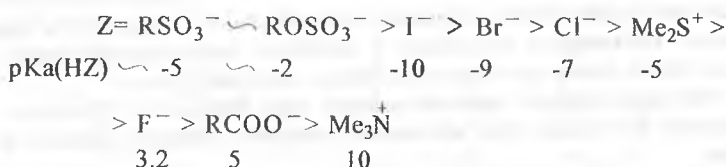




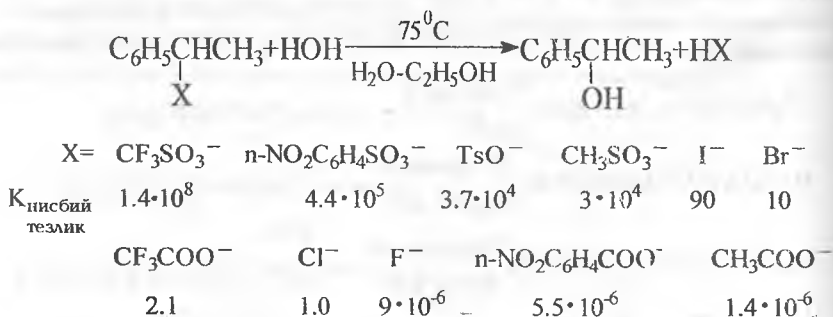
4. Нуклеофилъ алмашиниш реакцияларида чиқиб кетаётган гуруҳларнинг роли катта.

S_N1 ва S_N2 механизмда борадиган нуклеофилъ алмашиниш реакцияларида чиқиб кетувчи гуруҳ Z^- ўзининг электрон жуфти билан чиқиб кетади. Шунга кўра, анион Z^- нинг барқарорлиги билан реакция тезлиги ўртасида маълум даражада корреляция мавжуд бўлади. Фақат айрим ҳоллардагина реакцияга киришиш қобилияти билан HZ нинг кислоталилик хоссаси ўртасида микдорий боғлиқлик ҳам бор. Аммо бундай микдорий корреляция фақат бир-бирига яқин чиқиб кетувчи гуруҳлар учун ҳосилдир. Масалан, $Z = \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ бўлганда.

Агар бир қатор чиқиб кетувчи гуруҳлар тугган бирикмаларни олиб, уларнинг сувли эритмадаги нуклеофилъ хоссасини кислоталилик pK_a (HZ хоссасини) билан солиштирсак куйидаги кетма-кетлик катори келиб чиқади:



Шуни таъкидлаш лозимки, зарядланган ёки зарядланмаган чиқиб кетувчи гуруҳлар бўлганда нуклеофилъ хоссаси фақат асослик хоссасига эмас, балки бошқа омилларга ҳам боғлиқ бўлади. Масалан, зарядланган ва зарядланмаган чиқиб кетувчи гуруҳлар бир-бирига таққосланганда эритувчининг таъсири кучли бўлади. Аниқ мисол тарикасида адабиётда 1-фенилгалогенидлар ва 1-фенилэтил эфирнинг 80% ли сувли этанолдаги (75%) гидролизининг тезлигига чиқиб кетувчи гуруҳлар табиатини нуклеофилъ алмашиниш реакциясининг нисбий тезлигига таъсири ҳақида маълумот берилган:



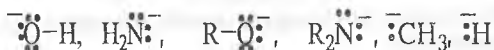
Нуклеофилларнинг нисбий «фаоллиги» (реакцияга кириш қобилияти) уларнинг электроманфийлиги билан параллель равишда қуйидагича ўзгаради:



Аммо галогенид ионлар қаторида кетма-кетлик бошқача бўлиб, $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$, уларнинг электроманфийлигига $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ тўғридан тўғри қарама-қаршидир.

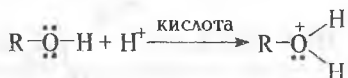
Алмашиниш реакцияларида чиқиб кетадиган гуруҳларнинг осон ёки қийин кетишига қараб, уларни икки турга бўлиш мумкин:

1. Қийин чиқиб кетадиган гуруҳларга кучли асос хоссасини намоён қиладиган гуруҳлар қиради:

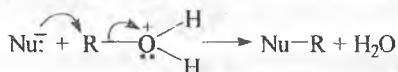


Бу гуруҳлар бирикма молекуласидан чиқиб кетишда бекарор ионлар ёки комплекслар ҳосил қилади.

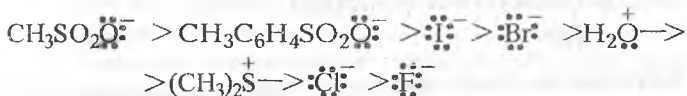
Гидроксил-ОН сувга нисбатан кучли асос бўлганлиги сабабли қийин чиқиб кетадиган гуруҳ ҳисобланади. Субстрат спирт молекуласидан гидроксил гуруҳни осон чиқиб кетадиган гуруҳга айлантириш учун у протонлаштирилади ва оксоний туридаги комплексга айлантирилади:



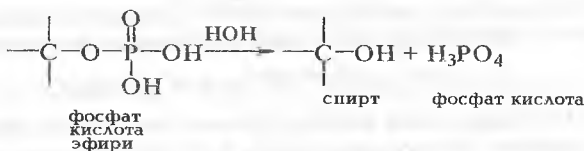
Нуклеофил реагентнинг ҳужуми натижасида комплексдан сув ажралиб чиқиб кетади ва реакция маҳсулоти ҳосил бўлади:



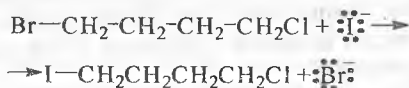
2. Энг яхши чиқиб кетадиган гуруҳларга, одатда кучсиз асослик хоссасини намоён қиладиган сульфонатлар, фосфат гуруҳи- $(\text{OH})\text{OP--O}^-$ ва бошқалар қиради. Умуман, яхши чиқиб кетадиган гуруҳлар молекуладан чиқиб кетиш жараёнида баркарор ионлар ёки молекулаларни ҳосил қилади. Сульфонатлар сульфат кислотасининг ҳосилалари бўлиб, уларнинг ва айрим бошқа гуруҳларнинг чиқиб кетиш қобилиятининг пасайиши қуйидаги қаторда белгиланган:



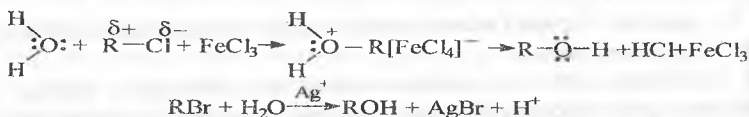
Тирик организмларда ҳам кўпгина алмашиниш жараёнлари боради. Тирик организмларда кўп учрайдиган чиқиб кетадиган гуруҳ фосфат кислота қолдиги ҳисобланади, у мураккаб эфир таркибида бўлади ва гидролизга учраб осон чиқиб кетади:



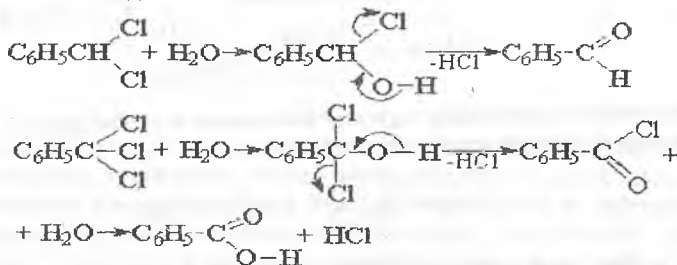
Агар 1-бром-4-хлорбутан иод иони билан реакцияга киритилса, оson чиқадиган бром алмашади:



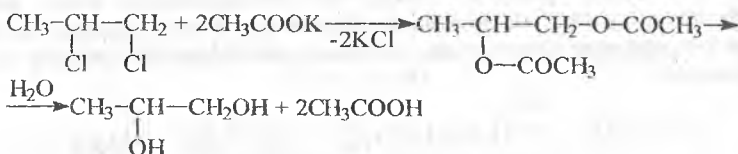
Айрим реакцияларда галогеннинг чикиб кетишини оsonлаштириш учун катализатор қўлланилади:



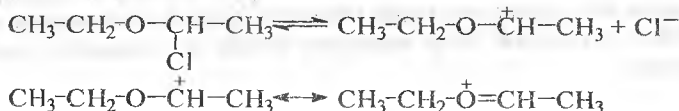
Битта углерод атоми иккита ёки учта галоген атоми тутган бўлса, гидролиз реакцияси оson кетади:



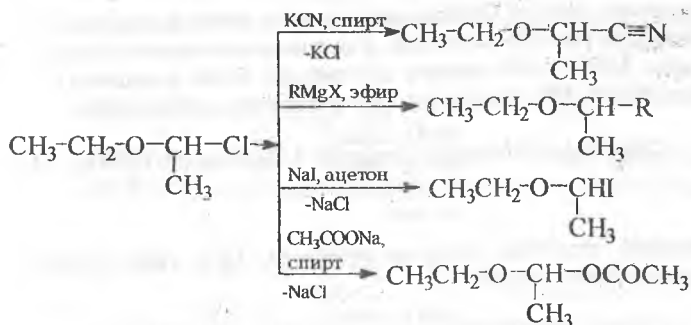
Галоген атомлари хар хил углерод атомида жойлашган бўлса, улар нисбатан кийинроқ гидролизланади. Бундай дигалогеналканларни ацетатларга айлантирилса, гидролиз нисбатан яхши кетади:



α-Хлоралмашган оддий эфирлар нуклеофиль алмашиниш реакцияларига оson киришади ва реакциялар S_N1 механизмда боради:



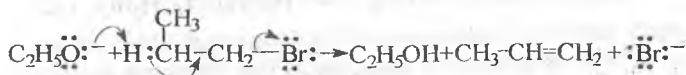
α -Хлоралмашган оддий эфирдан фойдаланиб турли бирикмалар синтез қилинади:



Тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашилиш реакцияси билан бир қаторда ажралиш ва қайта гурухланиш жараёнлари боради. Реакциянинг йўналиши реагентнинг нуклеофил хоссасига ёки асослигига боғлиқ бўлади. Агар реагентнинг нуклеофиллиги юқори бўлса, асосан гидролиз реакцияси амалга ошади ва реакция S_N2 механизмида боради:



Аксинча, реагентнинг асосли хоссаси юқори бўлса Н-Х ажралиб чиқиши осонлашади ва $E2$ ажралиш содир бўлади:

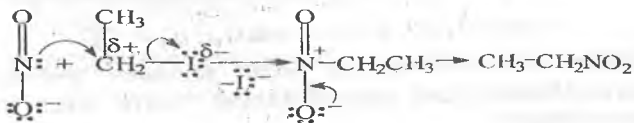


Биз нуклеофил механизмида борадиган алмашилиш реакциялари билан танишиб чиқдик. Энди нуклеофил алмашилиш реакциялари асосидаги айрим моддаларнинг синтезлари билан танишиб чиқамиз.

Галогеналканлардан В. Мейер (1872 й.) усули бўйича нитробирикмалар олинади:

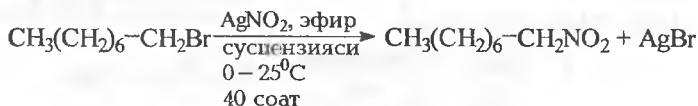


Реакция натижасида нитробирикма ва нитрит кислотанинг эфери ҳосил бўлади. Бу реакцияни Корнблум тақомиллаштирган ва эритувчи сифатида диметилформамидни (ДМФА) ҳамда NaNO_2 тузини ишлатган. ДМФА ишлатилса, реакция S_N2 механизмида боради ва нуклеофил фаоллиги юқори бўлган азот атомининг тақсимланмаган электрон жуфтнинг хужуми билан бошланади:

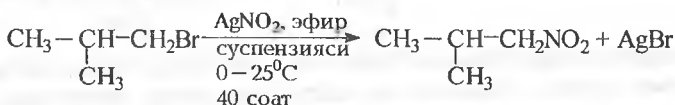


ДМФА натрий катионни сольватлайди. Диметилформаид иод анионни сольватламайди, чунки иккита метил гуруҳ фазовий қаршилиқ кўрсатади ва натижада реакция S_N2 механизмда боради.

Бирламчи иод- ва бромалканлар нитрит кислота тузлари билан кутбсиз эритувчиларда реакцияга киришиб, фақат нитроалканларни беради. Масалан, 1-бромоктан $AgNO_2$ нинг эфирдаги суспензияси билан реакцияси $0-25^{\circ}C$ 40 соат давомида бориб, 80% унум билан 1-нитрооктанни ҳосил қилади:



Шундай шароитда изобутилбромиддан 18% унум билан 2-метил-1-нитропропан ҳосил бўлади:

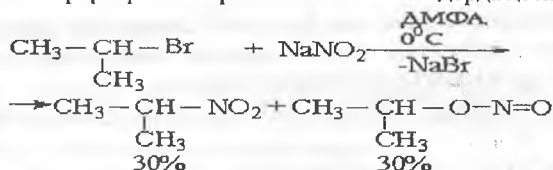


Нитритларни алкиллаш реакцияси кутбли эритувчиларда олиб борилса нитробирикма билан бир қаторда нитрит кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади.

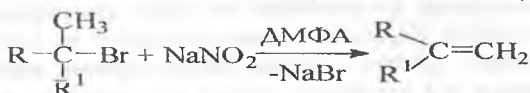
Агар нитрит ионнинг манбаи сифатида $NaNO_2$ ёки KNO_2 қўлланиладиган бўлса, уларнинг бирламчи иод-, бромалканлар билан реакцияси кутбли ёки кутбсиз эритувчиларда олиб борилишидан қатъий назар фақат нитробирикма ҳосил бўлади:



Шундай шароитда иккиламчи иод- ва бромалканлардан эса нитробирикма ва нитрит кислота эфирларининг аралашмаси тенг миқдорда ҳосил бўлади:



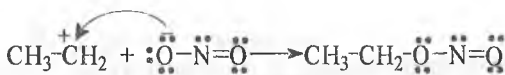
Учламчи иод- ва бромалканлардан эса фақат алкен ҳосил бўлади:



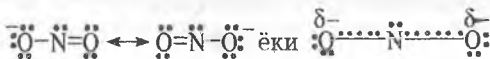
Реакция S_N1 механизмда борса, нитрит кислотанинг эфири ҳосил бўлади. Бунда электрофиль Ag^+ ион галогеналканнинг ионланишини осонлаштиради:



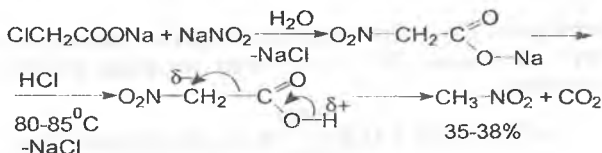
Реакциянинг кейинги босқичида нитрит анионнинг электрон зичлиги юқори бўлган кислород атоми этилкарбокатионга ҳужум қилади ва мураккаб эфирни ҳосил қилади:



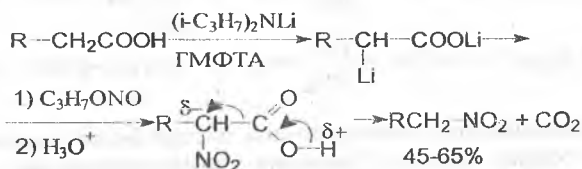
Нитрит анион амбидент ион бўлганлиги учун икки хил реакцияга кириши мумкин:



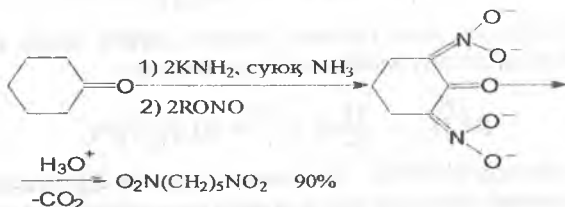
Монохлорсирка кислотанинг натрийли тузига NaNO_2 ning сувдаги эритмасини қўшиб $80\text{-}85^\circ\text{C}$ да қиздирилса ҳам нитробирикма ҳосил бўлади (Г. Колбе):



Ҳозир нитроалканлар олишнинг замонавий усули ишлаб чиқилди. Карбон кислоталар ГМФТА да эритилади ва 2 моль суперасос таъсир эттирилади. Ҳосил бўлган кислота дианиони 1 моль алкилнитрит билан нитроланади. Аралашмага сувли HCl қўшилса CO_2 ажралиб чиқади ва нитробирикма ҳосил бўлади:

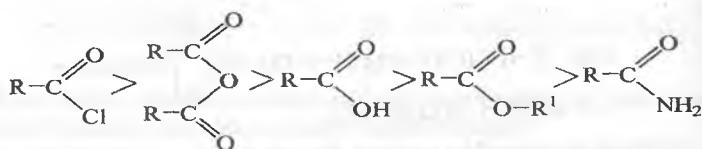


Карбанионларни алкилнитритлар билан нитролаш α,ω -динитроалканлар олиш учун қўлланилади. Бунинг учун халқали кетонларга 2 моль KNH_2 суяқ аммиак эритмасида қўшилади. Ҳосил бўлган бирикмага 2 моль алкилнитрит қўшилади. Аралашмага сувли HCl эритмаси таъсир эттирилади ва 90% унум билан динитроалкан олинади:



Кислота мураккаб эфирларининг енолят ионларини ҳам шундай нитролаш мумкин:

ацилловчи реагентларнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги қатор бўйича камайиб боради:

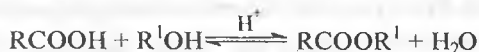


Ациллаш реакциясининг тезлигига катализаторлар кучли таъсир қилади.

Катализаторлар вазифасини минераль кислоталар- H^+X^- , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$, апротон кислоталар, BF_3 , $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ва бошқалар бажаради. Катализаторлар таъсирида ацилловчи реагентларнинг электрофиллик хоссаси, яъни карбонил углерод атомидаги мусбат заряднинг қиймати ортади.

Карбон кислота ва спиртдан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакциясини этерификация реакцияси дейилади. Реакция натижасида кислота молекуласининг гидроксил гуруҳи спиртнинг алкокси гуруҳига алмашади.

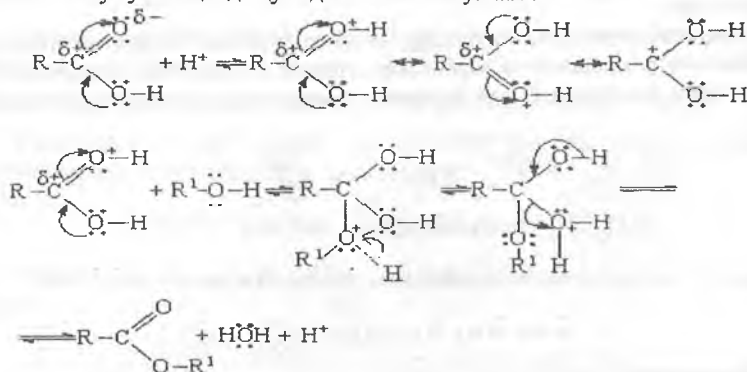
Умумий ҳолда этерификация реакция тенгламасини куйидагича ёзиш мумкин:



Бу реакция секин боради, чунки спирт нейтраль О-нуклеофил реагент бўлса, карбон кислота кучсиз электрофилдир. Кислота билан спирт орасидаги кимёвий реакция мувозанати 20°C да 18 йил ичида қарор топади.

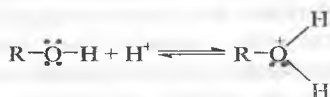
Этерификация реакциясида оз миқдордаги сульфат кислота, водород галогенидлар, бензолсульфокислота, толуолсульфокислота ва BF_3 катализатори вазифасини бажаради.

Минераль кислоталар иштирокида борадиган этерификация реакция механизмини умумий ҳолда куйидагича ёзиш мумкин:



Минераль кислотанинг протони карбон кислотанинг карбонил гуруҳи кислородига бирикади ва углерод атомидаги мусбат заряд қийматини кескин оширади. Бу эса спиртнинг О-нуклеофил хужумини енгиллаштиради ва

нигжада оксоний бирикма ҳосил бўлади. Оксоний бирикманинг қайта гуруҳланиши ва сув молекуласининг чиқиб кетиши билан мураккаб эфир ҳосил бўлади. Минераль кислотани кўп миқдорда ишлатиш мумкин эмас, чунки унинг протони спирт кислородининг тақсимланмаган электрон жуфтига бирикади ва спиртнинг нуклеофиллик хоссасини йўқ қилади:



Этерификация реакцияси қайтар реакция. Реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин:

1. Биринчидан, реакцияга киришаётган дастлабки моддалардан бирининг миқдорини 3-10 баробар ортик олиш керак.
2. Реакция маҳсулотларидан бирини (кўпинча сувни) азеотроп аралашма қилиб ҳайдаб туриш лозим. Бунинг учун реакция аралашмасига бензол ёки толуол қўшиб, сув ҳайдалади.
3. Реакция аралашмасидан ҳосил бўлган мураккаб эфирни ҳайдаб туриш керак.

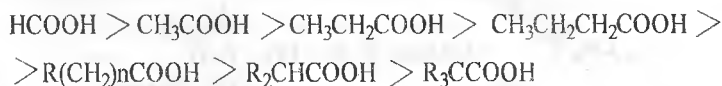
Умуман, этерификация реакциясининг тезлиги ва унуми карбон кислота ҳамда спиртнинг тузилишига, хоссасига, катализаторга ва ҳароратга боғлиқ.

Этерификация реакциясида спиртнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги тартибда пасайиб боради:

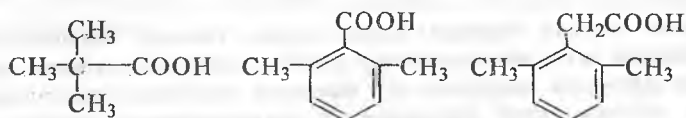


Кучли кислоталар этерификация реакциясига осон киришади. Чумоли ва оксалат кислотанинг мураккаб эфирларини минераль кислоталар қўшмасдан олиш мумкин. Аммо шуни айтиш лозимки, мураккаб эфир қанча осон ҳосил бўлса, у шунча тез гидролизга учрайди. Шунинг учун кучли кислоталарнинг мураккаб эфирларини олиш учун реакция аралашмасини совутиш лозим бўлади.

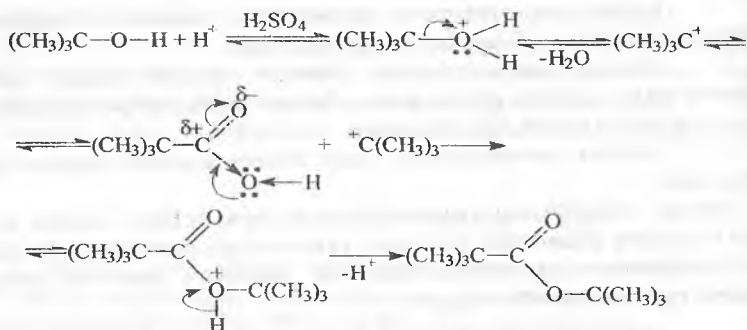
Этерификация реакциясида бир асосли карбон кислоталарнинг реакцияга киришиш қобилияти углеводород радикали занжири узунлигининг ортиши ва тармоқланиши билан камаяди:



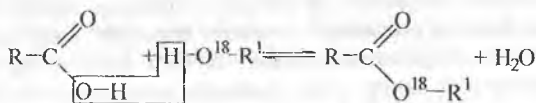
Этерификация реакциясининг боришига фазовий омиллар ҳам таъсир қилади, чунки орalik оксоний бирикмада кислота карбоксил гуруҳининг, углерод атоми текис тригональ тузилишдан тетраэдрик тузилишга ўтади. Шунинг учун учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини тўғридан-тўғри этерификация реакциясига киритиш учун ортикча миқдорда кислота ишлатилади. Тармоқланган занжир тутган алифатик кислоталар ва 2,6-диалкилароматик кислоталарнинг этерификация реакцияларида фазовий қаршилиқ реакциянинг боришига таъсир кўрсатади:



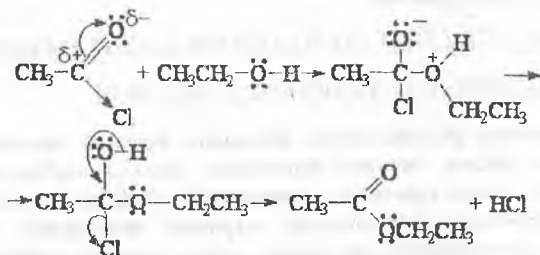
Бундай карбон кислоталарнинг радикали катта ҳажмга эга бўлганлиги учун карбоксил гуруҳ фазовий жиҳатдан тўсилган бўлади. Агар этерификация реакцияси учун олинган спирт учламчи бўлса реакция куйидагича боради. Дастлаб спиртнинг гидроксил гуруҳи ортиқча микдорда олинган H_2SO_4 ҳисобига протонлашади ва оксоний комплексини беради, у эса карбон кислоталар билан $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича реакцияга киришади ва мураккаб эфирни ҳосил қилади:



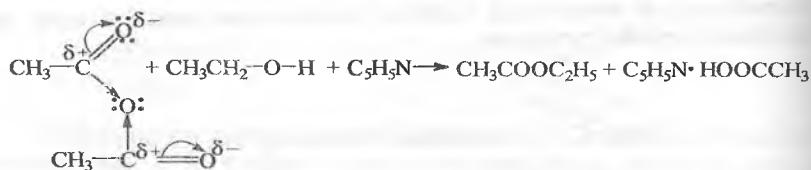
Этерификация реакциясида гидроксил гуруҳ карбон кислотадан, водород эса спиртдан ажралиши нишонланган спирт олиш билан исботланган:



Спиртларни хлорангидридлар ва ангидридлар билан ациллаш, карбон кислоталарга қараганда осонроқ боради. Бу реакция нуклеофиль бирикиш орқали боради:



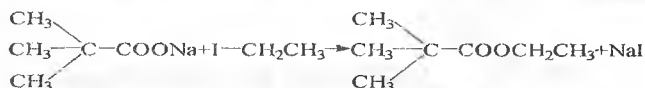
Реакция натижасида ажралиб чиқадиган HCl ни боғлаш учун натрий гидроксид ёки учламчи аминлардан диметиланилин, пиридин, триэтиламин ва



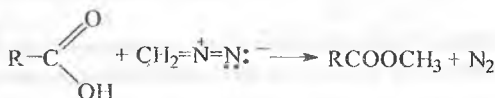
Мураккаб эфирларни олиш учун карбон кислоталарнинг тузларини иодалканлар ва диметилсульфат таъсир эттирилади:



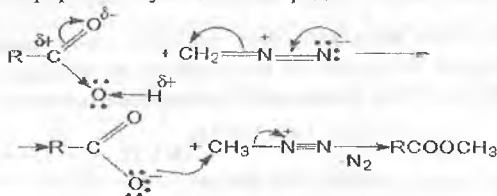
Шу усул билан фазовий жиҳатдан синтез қилиш қийин бўлган кислоталарнинг эфирлари олинади:



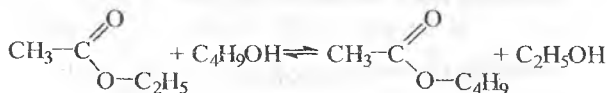
Кислоталарнинг метил эфирларини олишнинг умумий усули, бу кислотанинг diazometan билан реакцияси ҳисобланади:



Реакция уй ҳароратида қуйидагича боради:



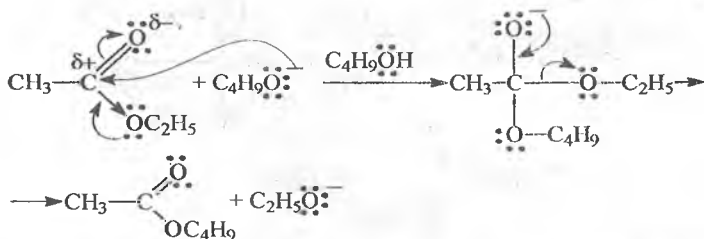
Переэтерификация реакцияси билан ҳам мураккаб эфирларни синтез қилинади. Бунинг учун мураккаб эфирга молекуляр массаси каттарок бўлган спирт ва катализатор қўшиб қиздирилади:



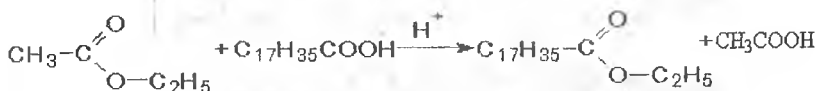
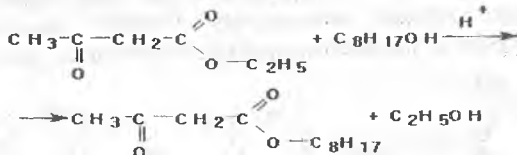
Переэтерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, мувозанатни янги эфир ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун, реакция аралашмасидаги реагентлардан бирини ортиқча олинади ёки реакция маҳсулотларидан бири хайдаб турилади.

Катализатор вазифасини сульфат кислота, п-толуолсульфокислота, водород хлорид ёки асослар, алкоголятлар ўтайди.

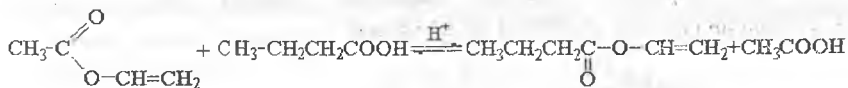
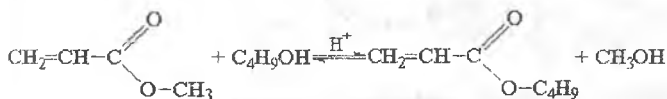
Реакция алкоолятлар иштирокида борса қуйидагича боради:



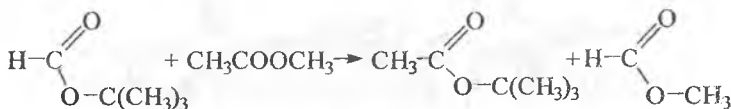
Перезэтерификация реакцияси билан қарорсиз кислоталарнинг ва юкори молекулали карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади:



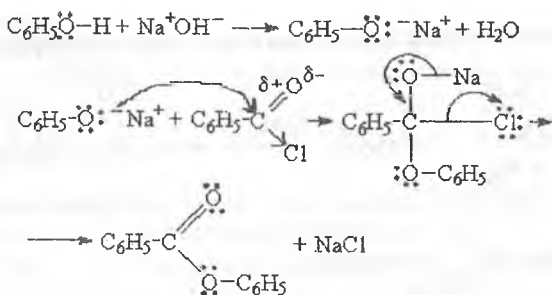
Перезэтерификация реакцияси ёрдамида қўш боғли мураккаб эфирларни олиш мумкин:



Перезэтерификация реакциясидан фойдаланиб, учамчи спиртларнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади. Бунинг учун иккита ҳар хил мураккаб эфирлар реакцияга киритилади.

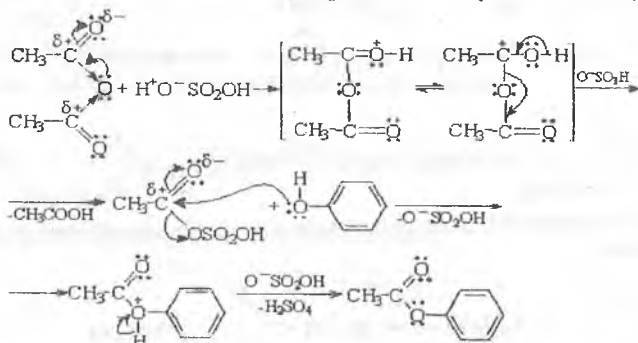


Спиртларга ўхшаш феноллар ҳам мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Аммо феноллар кислоталик хусусиятни намоён қилганлиги учун тўғридан-тўғри карбон кислоталар билан ациллаб бўлмайди. Феноллардан мураккаб эфирлар олиш учун ишқорий муҳитда хлорангидридлар таъсир эттирилади. Шоттен-Бауман реакцияси:

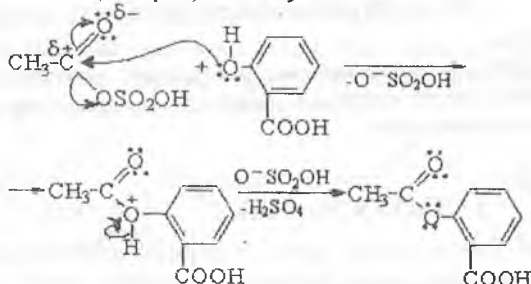


Ацетил хлорид билан реакция олиб бориб бўлмайди, чунки у сувда тезда гидролизга учрайди.

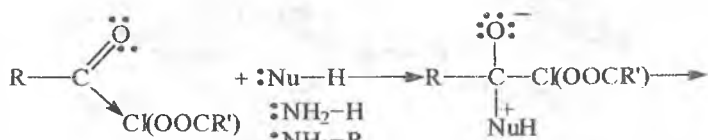
Фенолларни ациллашни ангидридлар билан олиб борилса, катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилади. Сульфат кислота ангидридни фаоллаштириб беради ва уни ацетилсульфатга айлантиради. Масалан,



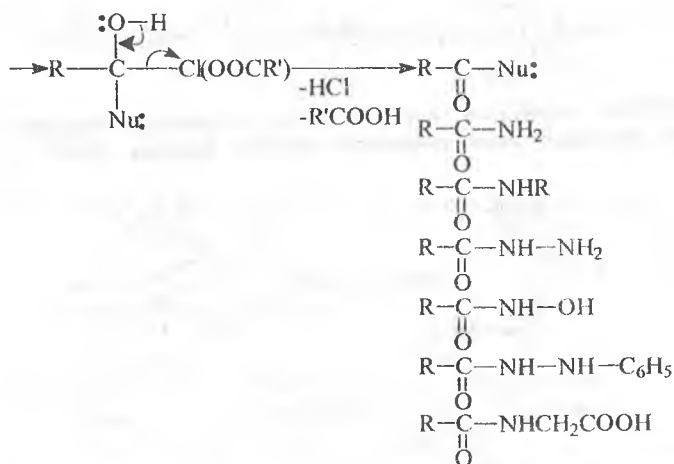
Агар нуклеофил реагент сифатида салицил кислота олинса, ацетилсалицил кислота (аспирин) ҳосил бўлади:



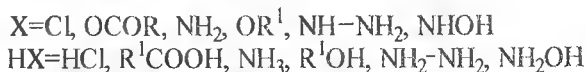
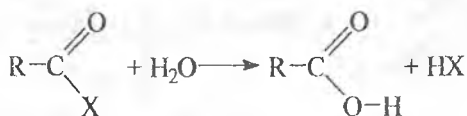
Аммиак, аминлар, гидразин, фенолгидразин, гидроксилламин, аминокислоталарни хлорангидридлар, ангидридлар билан ациллаб, кислоталарнинг ҳосилаларини олиш мумкин. Умумий ҳолда реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:



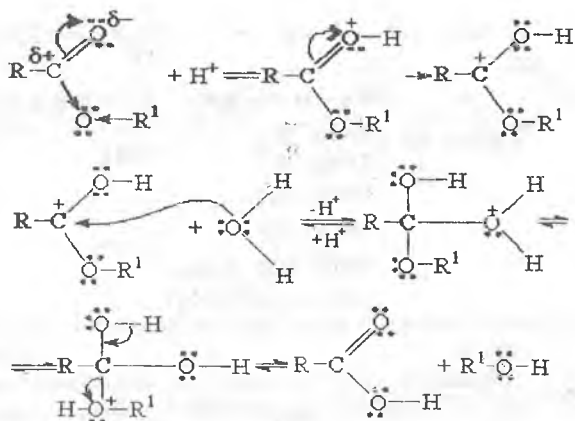
- :NH₂-H
- :NH₂-R
- :NH₂-NH₂
- :NH₂-OH
- :NH₂-NH-C₆H₅
- :NH₂-CH₂COOH



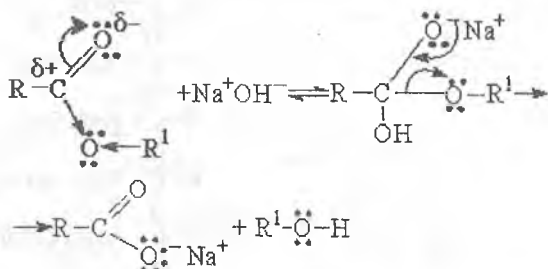
Карбон кислота ҳосилалари учун умумий реакция гидролиздир. Гидролиз реакциясига галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар, гидразидлар ва бошқалар киришади:



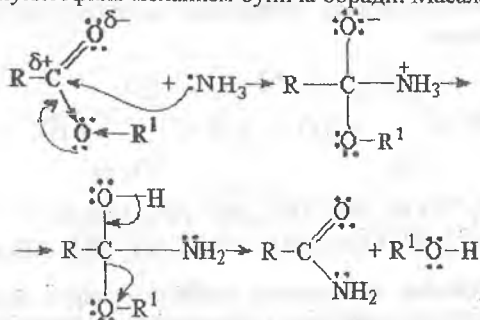
Галогенангидридлар, ангидридлар нисбатан осонроқ, мураккаб эфирлар, амидлар, гидразидлар эса қийинроқ гидролизланади. Мураккаб эфирларнинг гидролизи яхши ўрганилган бўлиб, реакция кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Кислотали муҳитдаги гидролиз қуйидагича боради:



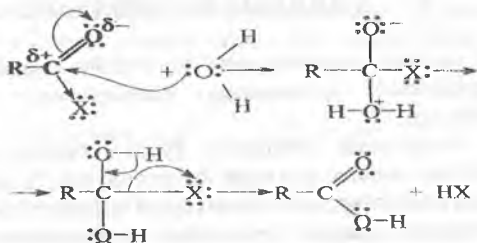
Кислотали мухитдаги гидролиз кайтар реакциядир. Ишқорий мухитда борадиган мураккаб эфир гидролизи кайтмас реакция бўлиб қуйидагича боради:



Мураккаб эфирларнинг N-нуклеофиллар- аммиак, гидразин, аминлар билан реакцияси нуклеофиль механизм бўйича боради. Масалан,

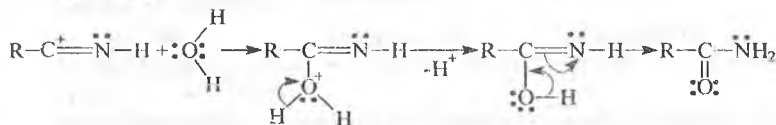
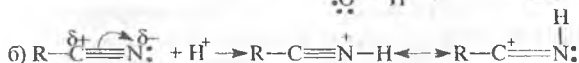
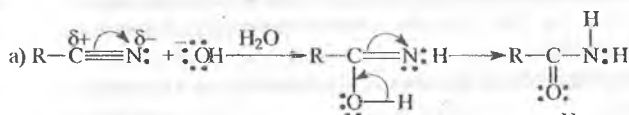


Кислота галогенангидридлари мураккаб эфирларга караганда осон гидролизга учрайди:

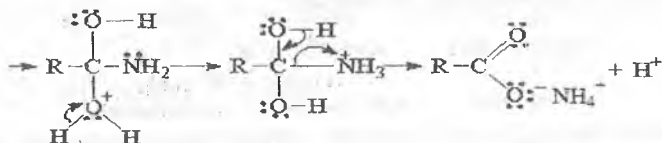
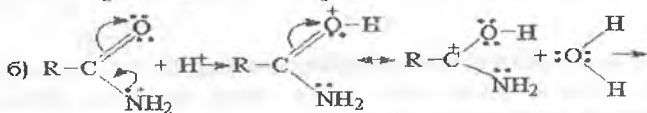
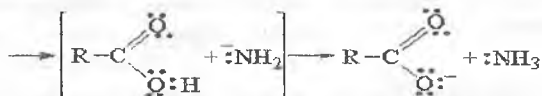
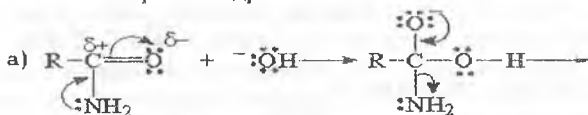


Аммо кислота нитриллари ва амидлари кийинроқ гидролизланади:

1. Нитрилларнинг гидролизи



2. Амидларнинг гидролизи



Карбон кислота ҳосилаларининг гидролиз жараёнидаги реакцияга киришиш қобилияти қуйдаги катор бўйича камаяди:



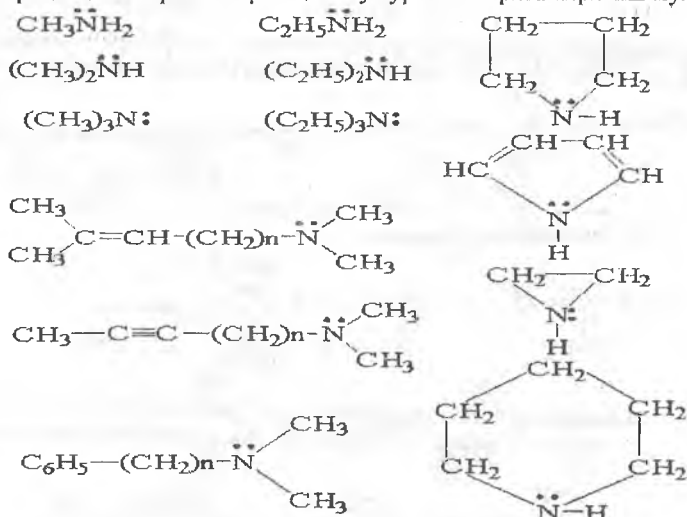
3. АМИНЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Аминлар деб, аммиак молекуласидаги бир ёки бир неча водород атоми ни углеводород радикалига алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. бирикмаларга айтилади.

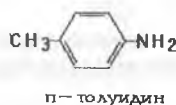
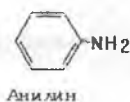
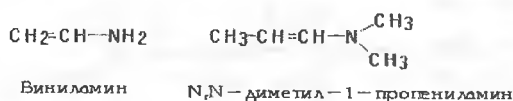
Бу фикрни бошқачароқ айтидиган бўлсак, бирор органик молекула таркибига амино- ёки иминогуруҳларни киритиш ёки таркибида азот тутган ўринбосарларни шундай гуруҳларга айлантириш жараёнига аминлаш реакция дейилади. Аминларни углевод атомининг гибридланиш турига қара куйидагича классификация қилиш мумкин:

1. $C_{(sp^3)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу тур аминлар алкиламинлар ва циклоалкиламинлар ҳамда айрим молекуласида азот атомид узоқроқда қўш ёки уч боғ тутган алкениламинлар, алкиниламинлар арилалкиламинлар кирди.

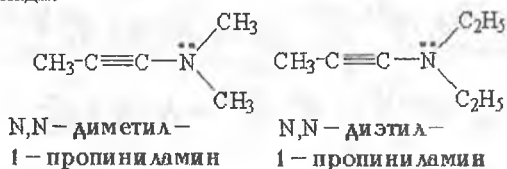
Гетерохалқали бирикмаларни ҳам шу тур аминларига киритиш мумкин:



2. $C_{(sp^2)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу катор аминларида қў боғ тутган углевод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, улар виныламинлар ва ариламиинлар деб аталади:



3. $C_{(sp)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу тур аминларнинг молекуласида уч боғ тутган углерод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, инаминлар дейилади:



Ҳозир аминобирикмалар олишнинг турли усуллари маълум.

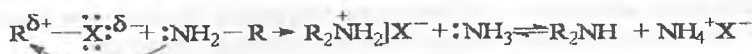
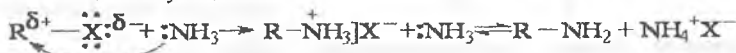
Алкиламинлар ва уларнинг аналогларини олиш учун аммиакни ва аминларни алкиллаш, азотнинг кислород тутган бирикмаларини кайтариш ва махсус усуллар қўлланилади.

1. Аминобирикмаларни галогеналканлардан олиш учун уларга аммиак, аминлар, калий фталидид, натрий амид ёки п-толуолсульфонамид таъсир эттирилади.

Галогеналканларга аммиак таъсир эттириб аминларни олиш реакциясини 1850 йилда А. Гофман очган:

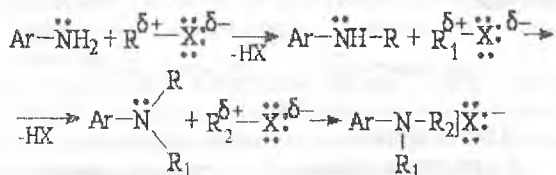


Бу аминобирикмалар олишнинг энг муҳим ва умумий усули ҳисобланади. Реакцияни олиб бориш учун аммиакнинг сувли (спиртли) эритмаси ёки суюқ аммиак ишлатилади. Бирламчи ва иккиламчи галогеналканлардаги галоген атомини аминогурухга алмашилиши тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашилиш реакцияси каби, S_N2 механизм бўйича боради. Учламчи галогеналканлар аммиак таъсирида алкенга айланиб кетади. Галогеналканларнинг аммиак билан реакцияси натижасида, бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар ҳамда тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади:



Бу реакцияда аммиак ортиқча миқдорда олинса, асосан бирламчи амин ҳосил бўлади. Алгар галогеналкан ортиқча миқдорда олинса, учламчи амин ва тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади.

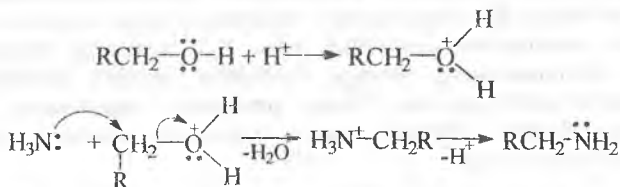
Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни галогеналканлар билан алкиллаб, ҳар хил радикаллар тугган аминларни олиш мумкин. Бу реакция Меншуткин реакцияси дейилади:



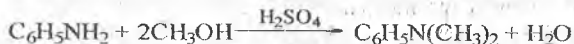
Галогеналканлар ўрнига спиртларнинг диалкил ёки ҳалқали эфирларини ҳам алкиловчи реагентлар сифатида ишлатиш мумкин. Реакция 250-300°C да, 25 атм. босимда ва катализатор иштирокида боради. Катализаторлар вазифасини Al_2O_3 , ThO_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, H_2SO_4 ёки HCl бажаради. Бу реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг аралашмаси ҳосил булади:



Дастлаб, кислота протони спирт гидроксиди билан таъсирлашиб, оксоний бирикма ҳосил қилади ва натижада аммиак молекуласининг хужуми осонлашади:



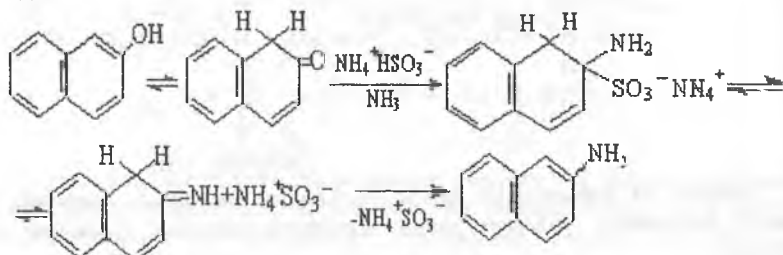
Саноатда учламчи диалкиламинларни синтез қилишда катализатор вазифасини оз миқдордаги сульфат кислота бажаради. Бунинг учун анилин ва спирт аралашмаси сульфат кислота билан автоклавда қиздирилади:



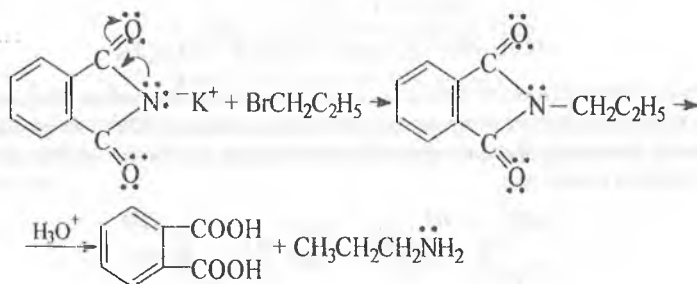
Метил спирти кислота протони билан оксоний бирикма ҳосил қилади. Унга анилин молекуласи азотининг тақсимланмаган электрон жуфти хужум қилади. Ҳосил бўлган метилфениламмоний- катион водород ажратиб метиланилинга айланади:

Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

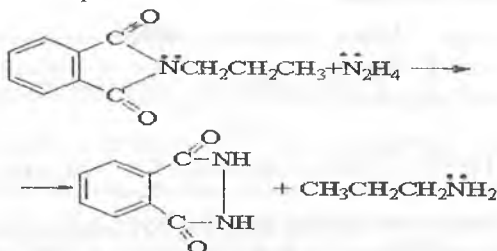
Реакция 1903-1904 йили Х. Бухерер томонидан очилган бўлиб, β -нафтол таутомер шаклида аммоний гидросульфит билан таъсирлашади деб тахмин этилади:



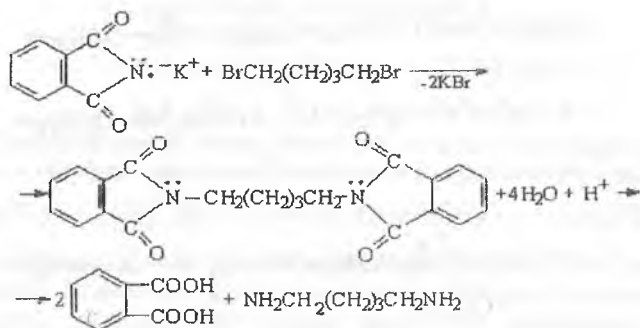
Алкиламинлар олишнинг кўпдан кўп махсус усуллари ишлаб чиқилган. Тоza ҳолдаги бирламчи аминларни олишни асосий усули Габриэль (1887 й.) томонидан кашф этилган. Бу усулда калий фталимидга галогеналкан таъсир этилади ва ҳосил бўлган N-алкилфталимид гидролизга учратилади:



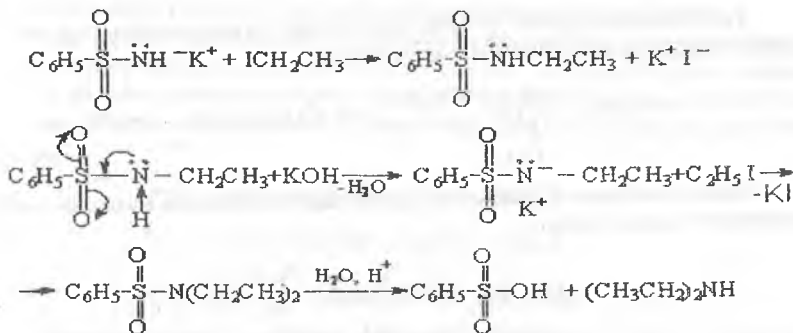
Агар N-пропилфталимидни гидразин гидрат билан реакцияга киритилса, реакция оддий шароитда боради ва ҳосил бўлган фталилгидразид пропиламиндан осон ажратилади:



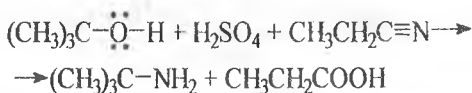
Габриэль усули умумий усул бўлиб, undan фойдаланиб диаминлар, аминокислоталар синтез қилинади:



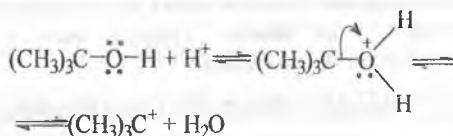
Габриэль реакциясига ўхшаш бензосульфонамид ва ацетамидларнинг калийли ёки натрийли тузларидан бирламчи ва иккиламчи аминлар синтез қилинади:



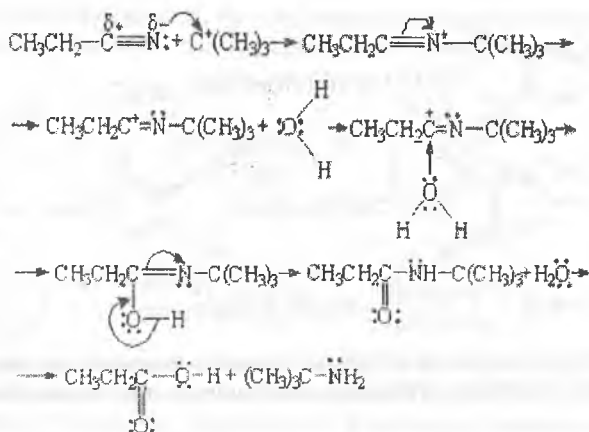
Учламчи радикал тутган аминларни олиш учун Риттер (1948 й.) реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учун спиртларга сульфат кислота ва кислота нитрили таъсир эттирилади:



Реакциянинг биринчи босқичида спирт сульфат кислота билан таъсирлашиб, учламчи бутилкарбокатионни ҳосил қилади:



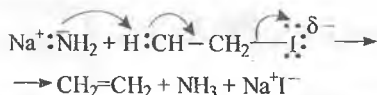
Реакциянинг иккинчи босқичида кислотанинг нитрили карбокатионга ҳужум қилади ва реакция қуйидагича давом этади:



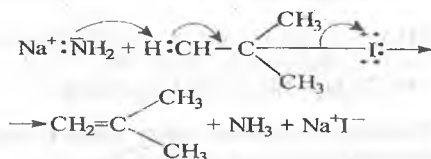
Галогеналканларнинг натрий амид билан таъсирлашуви S_N2 механизм бўйича боради ва аминобирикмаларни беради:



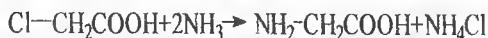
Аммо реакцияда E2 ажралиш ҳам кетади ва қўшимча маҳсулот сифатида этилен (6%) ҳосил бўлади:



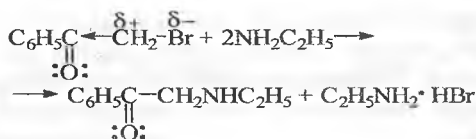
Агар галогеналкандаги углеводород радикали тармоқланган бўлса асосан алкен ҳосил бўлади:



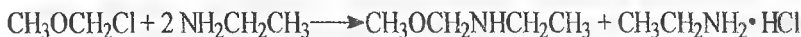
α-Галогенкислоталардаги галоген атоми галогеналканлардагига nisbatan ҳаракатчан бўлганлиги учун амин-гуруҳга осон алмашади. Реакция натижасида α-аминокислота ҳосил бўлади:



α-Галогенкетонлардаги электроноакцептор карбонил гуруҳ галоген атомининг реакцияга киришиш қобилиятига кучли таъсир қилади ва галогенкетоннинг аммиак, аминлар билан реакциясини осонлаштиради:



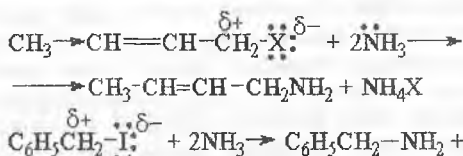
α -Галогенэфирдаги галоген атоми эса α -галогенкетонлардаги галогенга нисбатан нуклеофил алмашиниш реакциясига яна ҳам осонроқ киришади:



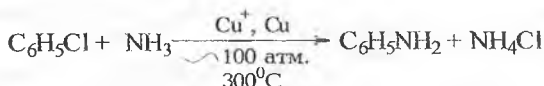
Этилхлорметил эфир учламчибутилхлоридга нисбатан $1 \cdot 10^9$ марта тезроқ S_N1 механизм бўйича нуклеофил алмашиниш реакциясига киришади. Бу эфир этилхлоридга нисбатан 400 баробар тезроқ S_N2 механизмда реакцияга киришади.

Галоген атомининг амино гуруҳга алмашиниши фақат галогенларнинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, галоген билан боғланган углерод атомининг қандай атомлар ва атомлар гуруҳи билан боғланганлигига ҳам боғлиқ.

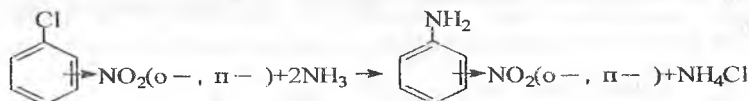
Биз олдинги қисмларда галоидбирикмалар орасида бензилгалогенидлар ва аллилгалогенидлар жуда ҳаракатчан галоген тутганлиги билан ажралиб туриши ва осон реакцияга кириши ҳақида фикр юритган эдик. Шунинг учун уларнинг аммиак, аминлар билан реакциялари ҳам осон ва юқори унум билан боради:



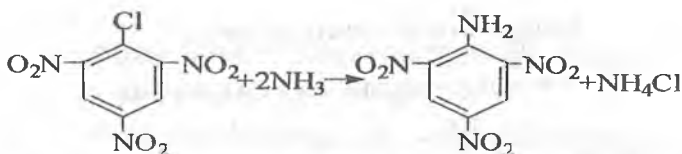
Галоген атоми ароматик ҳалқада жойлашган бўлса нуклеофил алмашиниш реакциясига ёмон киришади. Реакцияни олиб бориш учун катализатор, босим ва қиздириш талаб этилади:



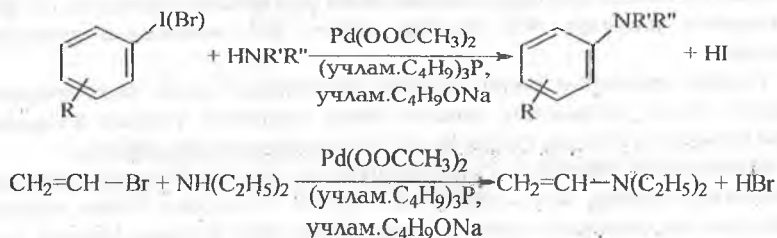
Ароматик ҳалқада галоген атомига нисбатан o -ва p -ҳолатларда электроноакцептор- нитрогуруҳ бўлса галоген атоми аминогуруҳга осон алмашади:



Масалан, 2,4,6-тринитрохлорбензол аммиак билан оддий шароитда реакцияга киришиб, 2,4,6-тринитроанилинни беради:

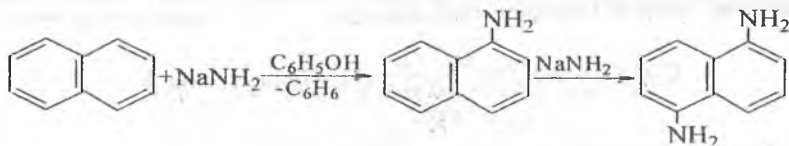


1990 йилларда бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар олишнинг умумий усули (Бухвальд-Хартвич) кросс-бирикиш реакцияси ишлаб чиқилди. Галогеналкен ёки галогенаренларнинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар билан реакцияси палладий ацетат, трис(учламчибутил)фосфин ва учламчибутилат натрий иштирокида олиб борилади:

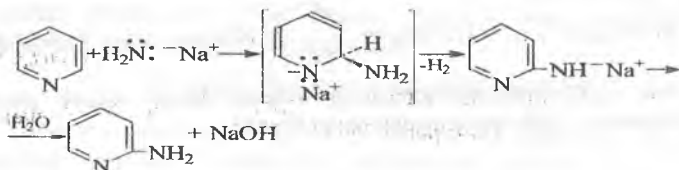


Алифатик ва ароматик углеводородларнинг водородини тўғридан-тўғри аминогурухга алмаштириш қийин борадиган жараён. Аммо шунга қарамасдан айрим конденсирланган ҳалқали ароматик бирикмалар- нафталин, антрахинон ва гетероҳалқали бирикмалар- пиридин ҳамда унинг гомолоғларининг водородини натрий амиди таъсирида аминогурухга алмаштириш мумкин.

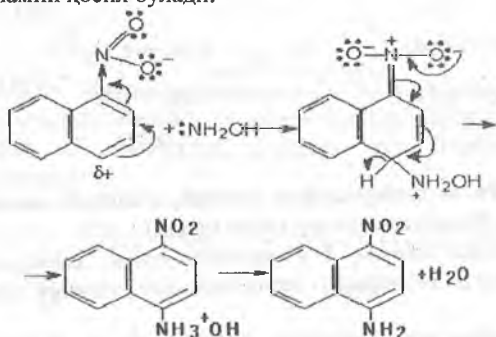
Нафталин ва натрий амид фенол иштирокида қиздирилса, нафталин ҳалқасининг битта ёки иккита водороди аминогурухга алмашади ва 1-нафтиламин, 1,5-нафтилендиаминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади (фенол эса бензолгача қайтарилади):



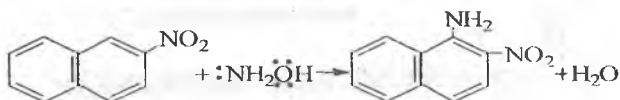
Пиридин ва унинг гомолоғлари натрий амид билан ксилол эритмасида 110-150⁰С да қиздирилса, реакцияга киришиб аминобирикмаларни беради. Масалан,



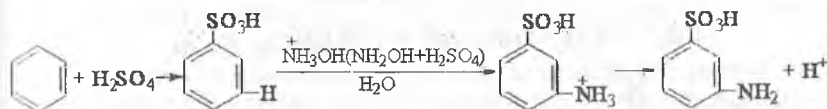
Бу реакцияни А.Е. Чичибабин 1914 йилда очган. Молекула таркибида электроноакцептор ўринбосар туган айрим ароматик бирикмаларни гидроксиламин таъсирида аминлаш мумкин. Масалан, молекуласи битта нитрогурух туган α -нитронафталин ва гидроксиламиннинг ўзаро реакциясида 1-нитро-4-нафтиламин ҳосил бўлади:



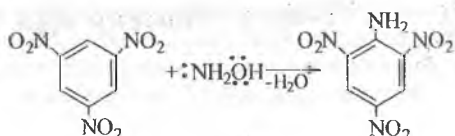
Агар реакция учун 2-нитронафталин олинса, 2-нитро-1-нафтиламин ҳосил бўлади:



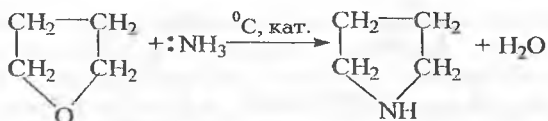
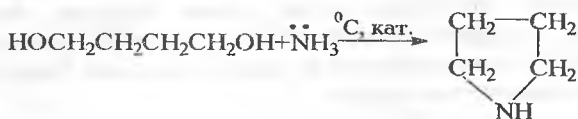
Нитрогурух тутмаган ароматик бирикмаларнинг гидроксиламин билан аминлаш реакцияси фақат кучли сульфат кислота эритмасида темир, титан, ванадий ва молибденнинг сульфат тузлари иштирокида боради. Даставвал бензол сульфат кислота билан реакцияга киришди ва бензолсульфокислотага айланади. Унинг электрофиль реагент NH_3OH билан таъсирлашуви натижасида метанил кислота ҳосил бўлади:



Бензол ҳалқасида электроноакцептор нитро-гурухнинг сони учтага етса, бундай ароматик бирикманинг гидроксиламин билан реакцияси спирт эритмасида жуда осон боради ва ҳатто реакция аралашмасини совутиш зарур бўлади:



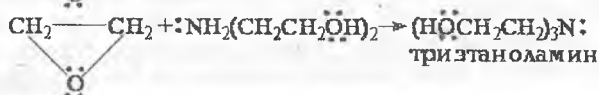
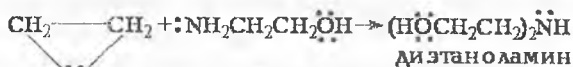
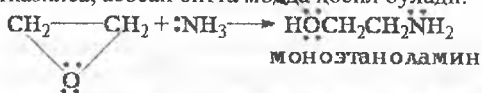
Халқа тутган аминларни олиш учун икки атомли спиртларни аммиак билан реакцияга киритиш керак:



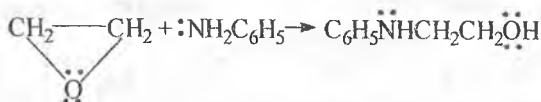
α -Оксидларга ва сульфидларга, аммиак, аминлар таъсир эттирилса β аминоспиртлар ва β -этантоаминлар ҳосил бўлади.

Этилен оксиди аммиак ёки аминлар билан реакцияга киришганди халқанинг очилиши ва кислород-углерод боғининг узилиши ҳисобига бириккин содир бўлади.

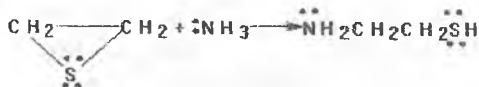
Реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминоспиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Реакция маълум ҳароратда ва реагентлар нисбатида ўтказилса, асосан битта модда ҳосил бўлади:



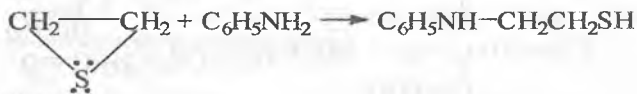
Этилен оксидига бирламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, β -гидроксиэтиланилин юқори унум билан ҳосил бўлади:



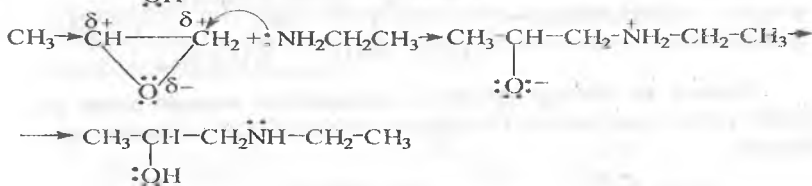
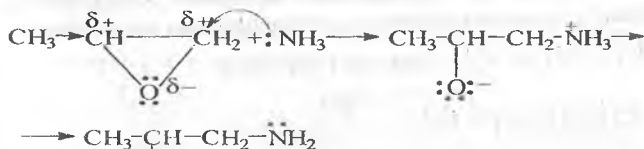
Аммо этиленсульфидни аммиак билан реакцияси махсус шароитда олиб боришни талаб этади ва фақат битта махсулот- β -меркаптоэтиламин ҳосил бўлади:



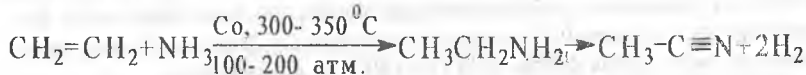
Этиленсульфиднинг кучсиз асос хоссасига эга бўлган анилин билан реакцияси нисбатан яхшироқ боради ва юқори унум билан N-(β-меркаптоэтил) ариламинни беради:



Симметрик бўлмаган оксидлар аммиак, аминлар билан реакцияга киришганда углерод-кислород боғининг узилиши ҳисобига халқанинг очилиши содир бўлади ва аминогуруҳ водороди кўп углерод атомига бирикади (Красуский қоидаси):



Аммиак оддий шароитда этен ва унинг гомолоғларига бирикмайди. Агар реакция юқори ҳароратда ва босим остида ҳамда кобальт катализатори иштирокида олиб борилса, оз миқдорда аминобирикма ҳосил бўлади ва у дегидрогенлашга учраб, нитрилга айланиб кетади:



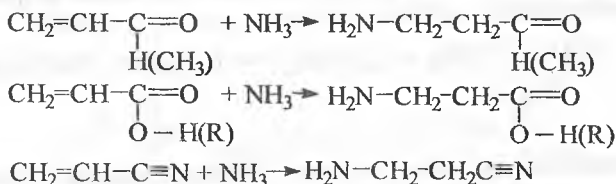
Пропен ва аммиак орасида борадиган реакциянинг органик саноат учун аҳамияти катта. Реакция сув буғи, кислород, Co, Sn, Sb оксидлари ёки Mo, Bi ва P оксидларининг аралашмасида боради ва акрилнитрилни беради:



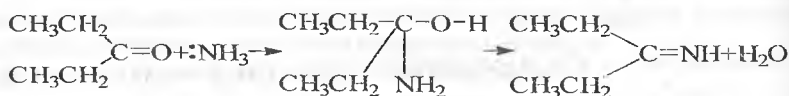
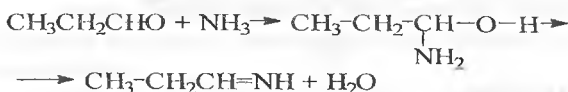
Реакция юқори унум билан боради (70%).

Агар молекуланинг кўш боғи турли электроноакцептор гуруҳлар таъсирида фаоллашган бўлса, бирикиш реакцияси осон боради. Шунинг учун тўйинмаган альдегид ва кетонлар, кислоталар, мураккаб эфирлар,

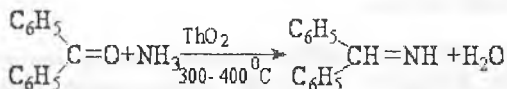
нитрилларнинг аммиак билан реакцияси тез боради ва маҳсулот юқори унум билан ҳосил бўлади:



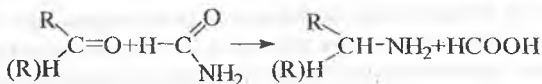
Альдегид ва кетонларни аммиак ва аминлар билан реакцияси орқали иминогурух тутган бирикмалар олинади. Реакция углерод кислород кўш боғини узилиши ҳисобига боради ва гидроксиаминобирикмани ҳосил қилади. Бу бирикмадан сувнинг ажралиши ҳисобига эса иминобирикма ҳосил бўлади:



Аралаш ва айниқса ароматик кетонларнинг аммиак билан реакцияси юқори унум билан боради. Бензофенон ва аммиакдан дифенилкетимин ҳосил бўлади:



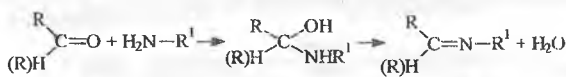
Аминобирикмалар олишнинг асосий усулларида бири альдегид ва кетонларни қайтариш билан аминлаш ҳисобланади. Лейкарт (1885 й.)-Валлах (1905 й.) томонидан реакция очилган бўлиб, альдегид ёки кетон аммоний формиат ёки формамид ёки чумоли кислотанинг бирламчи ҳамда иккиламчи аминлар билан ҳосил қилган тузи 160-180°C да киздирилади:



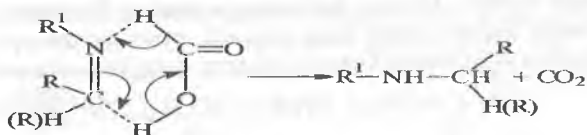
Лейкарт-Валлах реакциясининг механизми ҳозирги вақтда унчалик аниқ эмас. Аммо аммоний формиат ҳарорат таъсирида қуйидагича парчаланadi деб тахмин қилинади:



Ҳосил бўлган аммиак ёки амин альдегид ёки кетон билан реакцияга киришади:

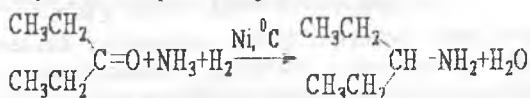


Сўнгра альдимин ёки кетимин чумоли кислота билан қуйдагича тўсирилашиб аминобирикмагача қайтарилади:

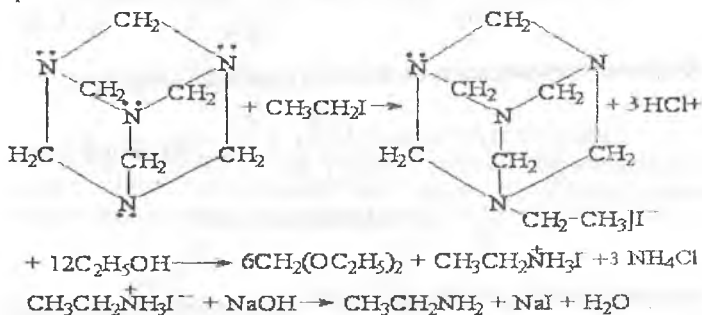


Лейкарт-Валлах реакцияси бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади

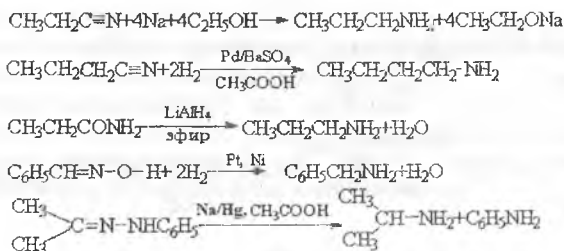
Альдегид ва кетонлардан аммиак, водород ва никель катализатори шитрокида қайтариб аминлар олиш мумкин:



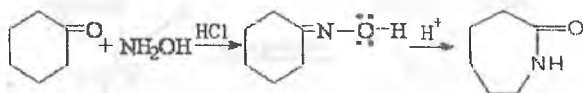
Галогеналканлар уротропин билан реакцияга киришиб, оралик маҳсулот тузи ҳосил қилади. Бу туз HCl, спирт билан қўшиб қиздирилса парчаланаяди ва аминобирикмага айланади. Масалан:



Молекуласи таркибида азот атоми тугган бирикмалар- нитриллар, изонитриллар, амидлар, иминлар, оксимлар, гидразонлар, нитро- ва нитрозобирикмаларни турли усуллар билан қайтариб аминобирикмалар олиш мумкин:

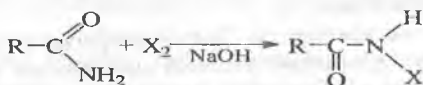


Бекман қайта гурухланиши ёрдамида саноатда циклогексанон оксимидан капролактама олинади:

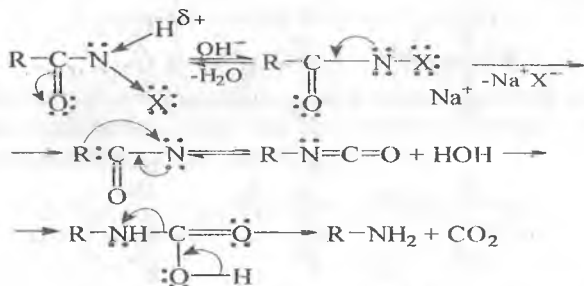


Маълумки, капролактама капрон толаси олиш учун хом-ашёдир.

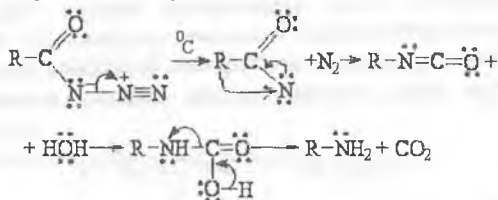
б) Кислота амидларидан бирламчи амин олишни 1881 йилда Гофман топган. Бу реакция галоген ва ишқор иштирокида боради. Даставвал, амид N-галогенамидга ўтади:



N-Галогенамид ишқорий шароитда N-H боғи ҳисобига осон туз ҳосил қилади. У қиздирилса бирламчи аминга айланади:



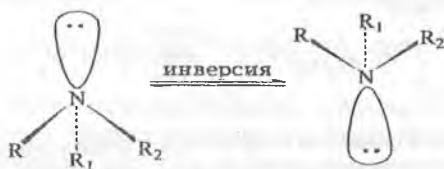
в) Кислота азидлари юқори ҳароратда парчаланиб, изоцианатга ўтишини Г. Курциус (1890 й.) аниқлаган. Бу қайта гурухланиш реакциясининг механизми Гофман реакциясига ўхшайди:



Аминлар аммиакка ўхшаш пирамидасимон молекула тутган бўлиб, пирамиданинг учиди азот атоми жойлашган. Боғлар орасидаги бурчак $106-108^\circ$ га тенг бўлиб, тетраэдрик бурчак қийматига яқин.

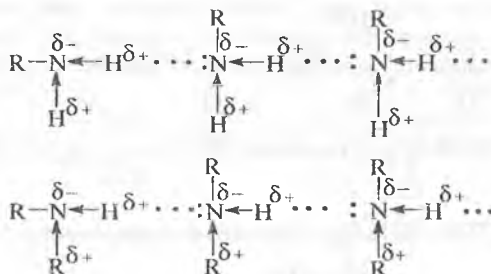
Аминлар молекуласидаги азот атомининг электрон орбиталлари sp^3 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг тақсимланмаган электронлар жуфти фазовий жиҳатдан йўналтирилган sp^3 типдаги орбиталда жойлашган. C-N боғнинг узунлиги 0,145 нм, N-H ники эса 0,1 нм га тенг.

Азот атомида учта турли ўринбосарлар тутган аминлар асимметрик марказга эга бўлиб, иккита антиподи мавжуд:



Аммо жуда тез борадиган инверсия туфайли бир конфигурация иккинчисига осон ўтиб туради. Шунинг учун оптик фаол антиподларни ажратиш мумкин эмас.

Молекуляр массаси бир хил бўлган алифатик қатор аминобирикмаларда куйидаги қонуният кузатилади. Учламчи аминларнинг суюқланиш ва қайнаш ҳарорати иккиламчи ва бирламчи аминларга нисбатан паст. Бу ҳодисани бирламчи ва иккиламчи аминларда молекулалараро водород боғларининг ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин:

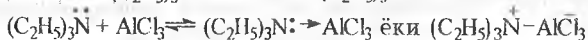


Учламчи аминларда бундай водород боғлари йўқ.

Аминлардаги азот атомининг электрон жуфти жуда ҳаракатчан бўлиб, электронодонор хоссага эгадир. Аминларнинг электронодонор хоссасини ионланиш энергияси билан характерлаш мумкин. Масалан, этиламин, диэтиламин, триэтиламинларнинг ионланиш энергияси 8.9, 8.0, 7.5 эВ га тенг. Аминлар ва айниқса, учламчи аминларнинг ионланиш энергияси энг кичик бўлганлиги учун улар электронларнинг донори ҳисобланади ва осон оксидланади:



$C_{(sp^3)-N}$ боғи тутган алкиламинлар нисбатан кучли асослар бўлиб, протон ва Льюис кислоталарини бириктириб олади:



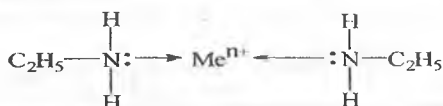
Аминларнинг асослик хоссасини характерлаш учун аммоний ионларининг кислоталик константасидан фойдаланиш мумкин:

Амин	$pK_{BH} + (H_2O)$
NH_3	9.25
$C_2H_5NH_2$	10.5
$(C_2H_5)_2NH$	11.0
$(C_2H_5)_3N$	10.8

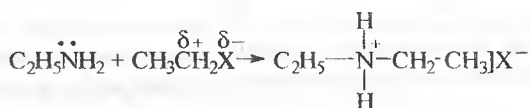
Бу қийматларни таққослаш, аминларнинг асос хоссасига эга эканлигидан ва айниқса, диалкиламинларни кучли асос эканлигидан дарак беради.

Аминлар кучли нуклеофиллар бўлиб, турли электрофиллар билан осон газсирлашади.

Аминлар металл ионлари билан реакцияга киришиб, доноракцептор комплексларини беради. Аминлар донор, металл ионлари эса акцептор вазифасини бажаради. Масалан,



Аминлар ва С-электрофиллар орасидаги реакциялар катта аҳамиятга эга. Аминлар галогеналканлар, анорганик ва элементорганик кислоталарнинг эфирлари билан реакцияга яхши киришади: Масалан,

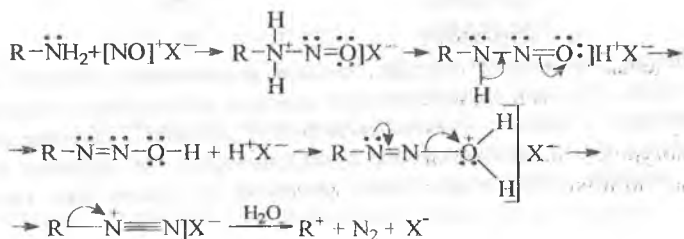


Аминларнинг N-электрофиллар билан реакцияси натижасида N-N боғи тутган органик бирикмалар ҳосил бўлади. Бу реакцияларни олиб бориш учун нитрозирловчи агентлар нитрит кислота ва нитрозил ҳосилаларидан фойдаланилади:

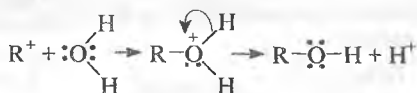


Реакция эркин нитрозоний катиони $[NO]^+X^-$ ҳосил бўлиши билан боради деб тахмин қилинади.

Бирламчи аминлар қуйидагича реакцияга киришади:

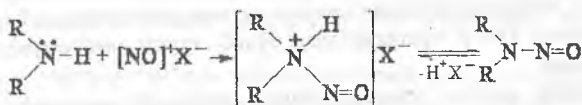


Карбокатион сув билан реакцияга киришиб спиртни беради:



Аммо углерод занжирининг узунлиги катталашган сари қўшимча маҳсулот алкен ҳосил бўлиши оsonлашади.

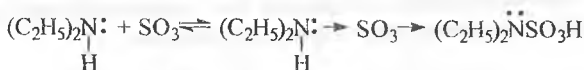
Иккиламчи аминлар нитрозирловчи агент билан реакцияга киришиб N-нитрозоаминларга айланади:



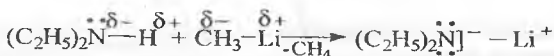
Нитрозоаминлар бирор эритувчида эритилса ёки киздирилса характерли кўк ранг беради. Учламчи аминлар эса юқоридаги реагентлар билан тузлар ҳосил қилади:



Аминлар яна S-, O-электрофиллар билан реакцияга киришиб, турли бирикмаларни беради. Масалан,



Бирламчи ва иккиламчи аминлар металлорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб, алкил ва диалкиламинларнинг металли ҳосиласини беради:



Ароматик аминлар алифатик аминларга караганда кучсиз асослардир. Алифатик ва ароматик аминларнинг аммоний ионларнинг кислоталик константасини солиштирсак буни яққол кўриш мумкин.

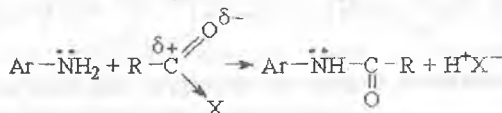
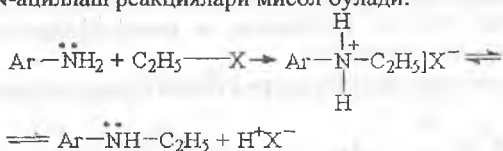
Аминлар	pK _{ВН} + (H ₂ O)
CH ₃ -NH ₂	10.6
C ₆ H ₅ -NH ₂	4.6
(C ₆ H ₅) ₂ NH	0.78
(C ₆ H ₅) ₃ N	0

Демак, анилиннинг асослик хоссаси метиламинга нисбатан миллион марта кичик. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти бензол ҳалқасининг π-электронлари билан таъсирлашганлиги сабабли делокаллашгандир. Аминогуруҳ кучли электронодонор бўлганлиги учун +M эффектга эга. Шуни айтиш лозимки, молекулада фенил радикали ва аминогуруҳ сони ортса,

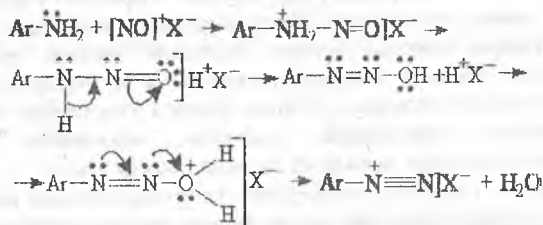
шотнинг электронодонорлик хоссаси ортади. Агар турли ароматик аминларнинг ионланиш энергиясини солиштирсак буни кузатиш мумкин:

Амин	ЭИ, эВ
$C_6H_5-NH_2$	7.7
$C_6H_5-N(C_2H_5)_2$	7.1
$(C_6H_5)_3N$	6.9
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	6.75

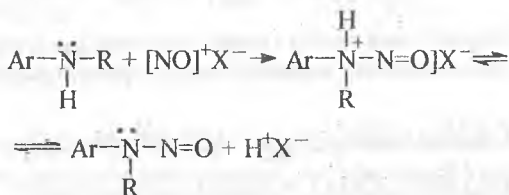
Алифатик аминларга ўхшаш, ароматик аминлар ҳам С-электрофиллар билан реакцияларга киришади ва С-N боғли бирикмаларни ҳосил қилади. Бунга N-алкиллаш ва N-ациллаш реакциялари мисол бўлади:



Ароматик бирламчи аминлар N-электрофиллар билан реакцияга киришиб, диазоний тузларини ҳосил қилади. Умумий ҳолда,

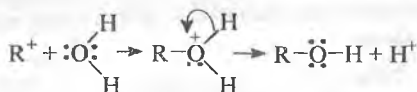


Иккиламчи ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаб N-нитрозоаминларга ўтади:



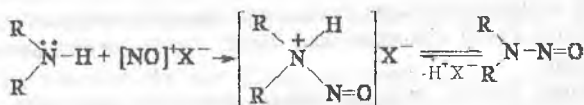
Учламчи ариламинлар эса С-нитрозобирикмалар ҳосил қилади:

Карбокатион сув билан реакцияга киришиб спиртни беради:



Аммо углерод занжирининг узунлиги катталашган сари кўшимча маҳсулот алкен ҳосил бўлиши оsonлашади.

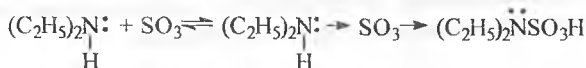
Иккиламчи аминлар нитрозиловчи агент билан реакцияга киришиб N-нитрозоаминларга айланади:



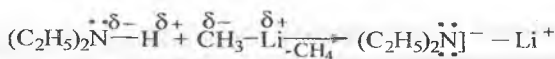
Нитрозоаминлар бирор эритувчида эритилса ёки қиздирилса характерли кўк ранг беради. Учламчи аминлар эса юқоридаги реагентлар билан тушар ҳосил қилади:



Аминлар яна S-, O-электрофиллар билан реакцияга киришиб, турли бирикмаларни беради. Масалан,



Бирламчи ва иккиламчи аминлар металлорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб, алкил ва диалкиламидларнинг метали ҳосиласини беради



Ароматик аминлар алифатик аминларга караганда кучсиз асослардир. Алифатик ва ароматик аминларнинг аммоний ионларнинг кислоталик константасини солиштирсак буни яққол кўриш мумкин.

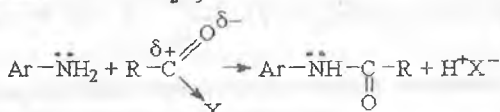
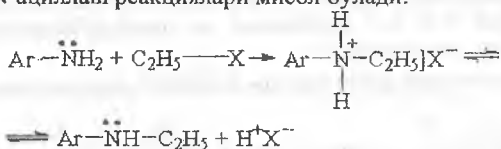
Аминлар	$pK_{\text{BH}} + (\text{H}_2\text{O})$
CH_3-NH_2	10.6
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	4.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	0.78
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	0

Демак, анилиннинг асослик ҳоссаи метиламинга нисбатан миллион марта кичик. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти бензол ҳалқасининг π-электронлари билан таъсирлашганлиги сабабли делокаллашгандир. Аминогуруҳ кучли электронодонор бўлганлиги учун +M эффектга эга. Шуни айтиш лозимки, молекулада фенил радикали ва аминогуруҳ сони ортса,

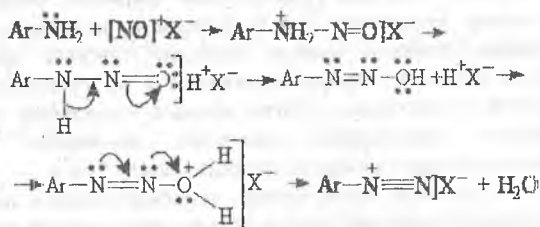
аниннинг электронодонорлик хоссаси ортади. Агар турли ароматик аминларнинг ионланиш энергиясини солиштирсак буни кузатиш мумкин:

Амин	ЭИ, эВ
$C_6H_5-NH_2$	7.7
$C_6H_5-N(C_2H_5)_2$	7.1
$(C_6H_5)_3N$	6.9
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	6.75

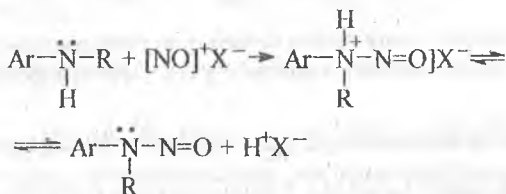
Алифатик аминларга ўхшаш, ароматик аминлар ҳам С-электрофиллар билан реакцияларга киришади ва С-N боғли бирикмаларни ҳосил қилади. Бунга N-алкиллаш ва N-ациллаш реакциялари мисол бўлади:



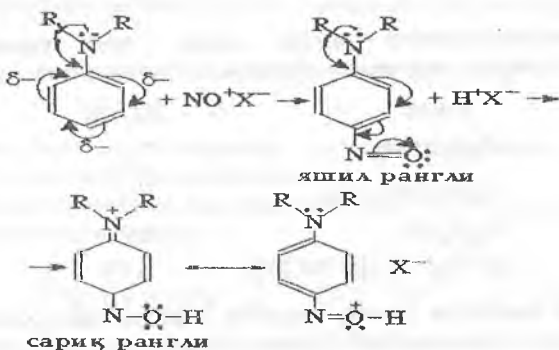
Ароматик бирламчи аминлар N-электрофиллар билан реакцияга киришиб, диазоний тузларини ҳосил қилади. Умумий ҳолда,



Иккиламчи ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаб N-нитрозоаминларга ўтади:

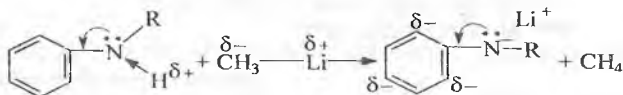


Учламчи ариламинлар эса С-нитрозобирикмалар ҳосил қилади:



Аммо ариламилар алифатик аминларга нисбатан кучли N-H кислота ҳисобланади, чунки N-H боғ кутбланган ва ҳосил бўладиган анион туташ бўлиб, манфий заряд делокаллашган.

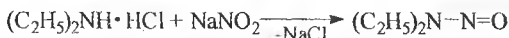
Аралаш аминларнинг ариламидлари куйидаги реакция билан олинади:



Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни бир-биридан ажратишнинг уч хил усули бор:

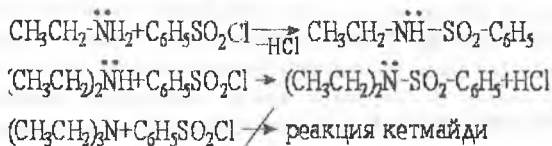
1. Бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик аминларнинг хлоргидратларини ва аммоний хлоридни бир-биридан ажратиш учун аралашмага абсолют спирт таъсир эттирилади. Бунда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузлари спиртта эрийди, аммоний хлорид эримайди, уни филтраб ажратиб олинади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузи тўла қуригунча буғлатилади. Сўнгра чўкмага хлороформ таъсир этилса бирламчи аминнинг хлоргидрати эримайди, иккиламчи ва учламчи аминларнинг хлоргидратлари эрийди ва органик қисмга ўтади.

Иккиламчи ва учламчи аминларнинг хлоргидратларига натрий нитрит қўшилади ва иккиламчи аминдан ҳосил бўлган нитрозоамин эфирда эритиб ажратиб олинади:

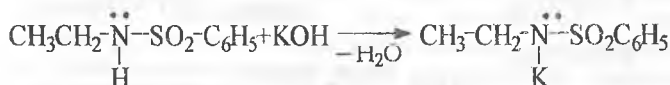


Учламчи аминнинг тузига ишқор қўшиб, тоза амин ажратиб олинади.

2. Аминлар аралашмасини ажратиш учун арилсульфоҳлорид таъсир эттирилади:



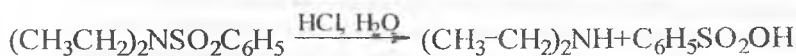
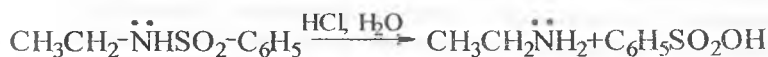
Аралашмага ишқор таъсир этилади, бунда бирламчи аминнинг амиди туз беради ва эрийди:



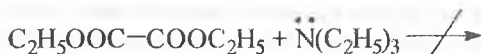
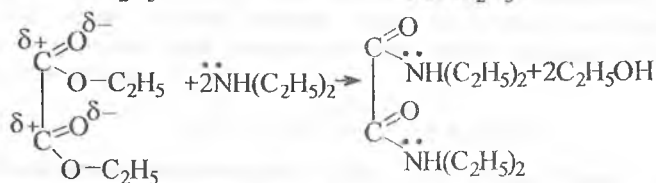
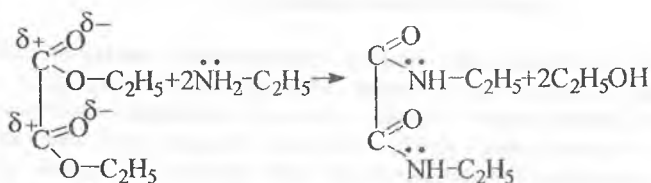
Иккиламчи аминдан ҳосил бўлган сульфонамид ва учламчи амин эса ишқорларда эримайди.

Агар шу аралашмани эфирда эритса, иккиламчи сульфонамид ва учламчи амин эрийди. Кейин эса эфирли эритмага суюлтирилган HCl қўшилса, учламчи амин туз беради ва сувда эрийди, иккиламчи аминнинг сульфонамиди эфирда қолади.

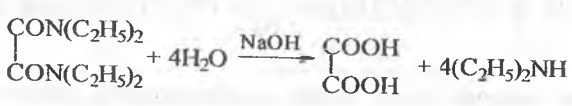
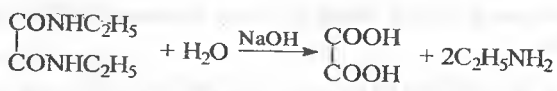
Бирламчи ва иккиламчи аминларнинг сульфонамидларидан гидролиз қилиб аминлар ажратиб олинади:



3. Диэтилоксалат бирламчи аминлар билан N,N-диалкилоксамидни, иккиламчи амин эса N,N,N',N'-тетраалкилоксамидни ҳосил қилади. Учламчи амин диэтилоксалат билан реакцияга киришмайди:



Учламчи амин эфирда эрийди. N,N-Диалкилоксамид ва N,N,N',N'-тетраалкилоксамид ҳар турли эрувчанликка эга бўлганлиги учун уларни иссиқ сувда эритилса, фақат N,N-диалкилоксамид эрийди. Юқоридаги бирикмаларни гидролиз қилиб, тоза ҳолдаги бирламчи ва иккиламчи аминлар олинади:



IV БОБ. МЕТАЛЛОРГАНИК БИРИКМАЛАР ЁРДАМИДА СИНТЕЗЛАР

Элементорганик бирикмалар кимёси синтетик кимёнинг жуда тез ривожланаётган қисмларидан бири ҳисобланади. Элементорганик бирикмаларда углерод атоми бошқа турли элементлар билан кимёвий боғ ҳосил қилади. Элементорганик бирикмаларга металлорганик бирикмалар (C-Me), борорганик бирикмалар (C-B), кремнийорганик бирикмалар (C-Si), фосфорорганик ва мишьякорганик бирикмалар (C-P, C-As), селенорганик ҳамда теллуриорганик бирикмалар (C-Se, C-Te) ва ҳоказолар мисол бўлади.

Ҳозирги вақтда баъзи металлорганик (магний-, алюминий- ва литийорганик) бирикмалар саноат миқёсида ишлаб чиқарилади.

Айниқса, металлорганик бирикмалардан тетраэтилқўрғошин турли мамлакатларда қўлаб ишлаб чиқарилади ва у асосан бензинга қўшилади. У самарали антидетонатор бўлганлиги сабабли бензиннинг сифатини яхшилайди.

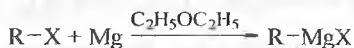
Айрим симборганик бирикмалар уруғларни дорилашда ишлатилади. Триэтилалюминий полимерлар синтезида қўлланилади. Триэтилалюминий иштирокида олинган полиэтиленнинг занжири нормаль тузилишга эга бўлади.

Металлорганик бирикмаларни органик синтезда қўп қўлланилишига сабаб шуки, улар кимёвий жуда фаол ва турли реакцияларга осон киришади. Металлорганик бирикмаларнинг айримлари селектив реагент ҳисобланади.

Металлорганик бирикмалардан алюминий, рух, натрий, магнийорганик бирикмалар жуда яхши ўрганилган ва улар органик синтезда қўп қўлланилади.

1. Магнийорганик бирикмалар

Магнийорганик бирикмаларда магний тўғридан-тўғри углерод атоми билан боғланган бўлади. Ҳозирги даврда тўла R_2Mg ва аралаш $RMgX$ магнийорганик бирикмалар маълум. Аралаш магнийорганик бирикмаларни органик синтез учун аҳамияти жуда катта бўлиб, Гриньяр реактиви деб аталади. Француз олими В. Гриньяр 1900 йилда аралаш магнийорганик бирикмалар олишнинг оддий усулини таклиф этган. Бу усулда галогеналканларнинг эфирдаги эритмаси эфир остидаги магний метали кукуни ёки кириндисига таъсир эттирилади:



Алкилмагнийгалогенидларни олиш учун хлор-, бром-, иодалканлар ишлатилади. Аммо бир хил тузилишга эга бўлган алкилхлоридлар-, бромидлар ва иодидлар магний метали билан турли хил тезликда реакцияга киришади, сабаби $C_{(sp^3)}-X$ боғларнинг энергия қиймати турличадир:



Булардан иодалканлар реакцияга яхшироқ киришади. Арилмагнийгалогенидлар бром- ёки иодаренлардан синтез қилинади. Эфир иштирокисиз оддий

шароитда магний метали галогеналкан ва галогенарен билан реакцияга киришмайди. Аммо реакцияни босим остида ва қиздириш билан олиб борилса магнийорганик бирикма ҳосил бўлади. Хлорбензол магний метали билан автоклавда қиздирилса фенилмагнийхлорид ҳосил бўлади (П.П. Шоригин). Ҳозир фторалканларни ҳам магний метали билан реакцияга киритиш мумкинлиги аниқланган:



Реакция катализатор иштирокида ($CoCl_2$, I_2 , Br_2) ва ТГФ эритмасида жуда секин боради (20 кун). Гриньяр реактивларини олишда, асосан эритувчи сифатида абсолют диэтил эфири ишлатилади. Аммо эритувчи вазифасини дибутил эфири, диметоксиэтан, анизол, тетрагидрофуран (ТГФ), N,N-диметиланилинлар ҳам бажариши мумкин. Бу эритувчилар- апротон эритувчилар турига киради ва нуклеофиль хоссани намоён қилади. Бундай эритувчиларни қўлаб, реакция аралашмасининг ҳароратини кўтариш мумкин бўлади.

Магнийорганик бирикмалар олишда диэтил эфири фақат эритувчи вазифасини бажармай, балки у Гриньяр реактиви билан сольватланган комплексларни ҳосил қилади:



Эфир магнийорганик бирикмалар билан шу қадар мустаҳкам боғланган бўладики, ҳатто уни паст босим остида қиздирилганда ҳам сиқиб чиқариш қийин.

Ҳақиқатда, магнийорганик бирикмалар эритувчида мураккаб аралашмадан иборат бўлиб, сольватланган $RMgX$, R_2MgX ва уларнинг олигомерларидан $(RMgX)_n$, $(R_2MgX)_n$ ҳамда MgX_2 билан таъсирлашган моддалардан ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, магнийорганик бирикмаларда Шленк айтганидек мувозанат мавжуддир.

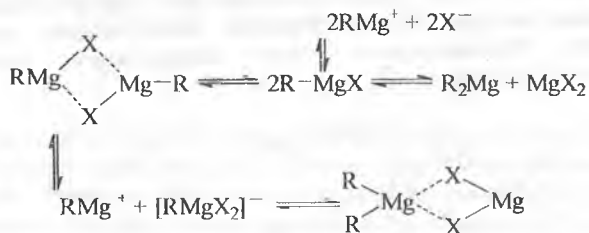
Углерод магнийга нисбатан электроманфий элемент бўлганлиги учун магнийорганик бирикмалардаги C-Mg боғи қутбланган бўлади. Углерод атомида электронларнинг зичлиги катгароқ мужассамланган. Шунинг учун магнийорганик бирикмалардаги R радикал анион характериға эга бўлади. Магнийорганик бирикмаларда Mg метали билан углерод боғи орасидаги ионланиш 35% ни ташкил этади. Галоген эса электроманфий элемент бўлганлиги сабабли Mg-X боғи C-Mg боғга нисбатан ионли боғга яқин бўлади. Шундай қилиб, Mg атомида электрон зичлигининг кичик бўлганлиги сабабли,

бир томондан Mg метали Гриньяр реактиви молекулаларининг нуклеофилъ хоссага эга бўлган эритувчи молекулалари билан таъсирлашишини ва инкилчидан, димерлар ҳосил бўлишини таъминлайди.

Эфир эритмасидан қаттиқ ҳолатда ажратиб олинган Гриньяр реактиви молекуласини рентгенографик усулда текшириш шуни кўрсатдики, у диэфиратдан иборат бўлиб, номунтазам тетраэдр тузилишга эга ва унинг мириказида Mg атоми ётади. Масалан, этилмагнийбромид диэфират молекуласи чизикли бўлмаган тузилишга эга бўлиб, C-Mg ва Mg-Br боғлари орасидаги бурчак 124° га тенг. Қизиғи шундаки, Mg атоми ва эфир молекуласидаги O атомлари орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, у донор-акцептор боғларнинг мустаҳкамлигидан дарак беради. Икки молекула магнийорганик бирикмалардаги Mg ва галогенлар орасидаги масофа шунчалик каттаки, бу димер ҳосил қилиш эҳтимолини тўла йўққа чиқаради.

Демак, Гриньяр реактиви қаттиқ ҳолатда фақат мономер диэфиратдан иборат. Л.П. Терентьев эбулиоскопик усул билан Гриньяр реактивининг эфирдаги эритмасининг молекуляр массасини аниқлаб, уни икки марта ошиқ кашигини топган. Кейинги текширишлар эса Гриньяр реактиви эфир эритмасида асосан димер шаклда бўлишини тасдиқлади. Эритманинг концентрацияси ортса ассоциация даражаси ортиб боради. $(C_2H_5)_2Mg$ тенг микдорда сувсиз $MgBr_2$ билан аралашмаси эфирда эритилса ва реакцияга киришиш қобилияти C_2H_5MgBr билан солиштирилса унинг фаоллиги бир хил эканлиги маълум бўлади. $(C_2H_5)_2Mg$ ва нишонланган *MgBr_2 лар эквимоляр микдорда аралаштирилса, вақтнинг ўтиши билан нишон $(C_2H_5)_2Mg^*$ нар орасида баробар тақсимланади.

Демак, Гриньяр реактиви эритмада турли тузилишга эга бўлган мономерлар ва димерлар аралашмасининг мувозанатидан иборат:



Гриньяр реактиви эритмаси электролиз қилинса, Mg катион ва анион таркибида бўлганлиги сабабли у ҳам катодга ҳам анодга томон ҳаракат қилади. Катодда Mg микдорининг ярмиси ажралиб чиқади:

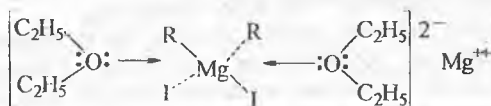


RMg^+ ионлари катодга томон ҳаракат қилади ва ундан электронларни бириктириб магнийгача қайтарилади. $[\text{RMgX}_2]^-$ ион анодга томон ҳаракат қилади ва электронларни беради:

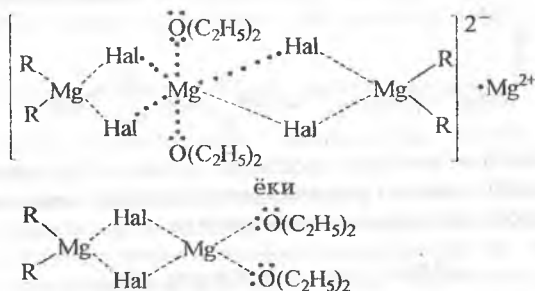


Юқорида келтирилган схемада эритувчи молекуласининг Гриньяр реактивидаги вазифаси кўрсатилмаган. Гриньяр реактивини тайёрлашда ундан фойдаланишда эритувчининг вазифаси катта. Магний атомининг мусбат заряди кислород атомларининг электронларини қисман тортиши натижасида кислородлар оксоний характери намоён қилади. Апротон эритувчилар $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg}$ боғининг ионланиш даражасини орттиради ва шу билан бирга Гриньяр реактивининг асослик ва нуклеофиллик хоссасини оширади.

Л.П. Терентьев магнийорганик бирикмени электролиз қилиб, магний металнининг фақат тенг ярми қатодда ажралиб чиқишига асосланиб, Гриньяр реактиви диэфирати учун координацион формулани таклиф этган, унда магний атомларида бирининг координацион сони олтига тенг:

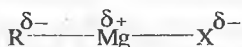


Умуман, мувозанатда иштирок этаётган турли молекулаларнинг нисбий миқдори радикал ва галогеннинг, эритувчининг табиатига, концентрацияга, ҳароратга ҳамда реакция аралашмасидаги қўшимчаларга боғлиқ бўлади. Агар алкилмагнийбромидлар ёки алкилмагниййодидлар бўлса мономер молекулаларнинг ҳосил бўлишини кичик концентрациясига ва кучли донор хоссага эга бўлган эритувчилар осонлаштиради. Алкилмагнийхлоридлар эса кучлироқ концентрацияга ва кучсиз донор хоссага эга бўлган эритувчиларда асосан ассоциацияга учраган молекулалар ҳолида бўлади. Паст ҳароратда ва асосан кучли электронодонор эритувчиларда турли молекулалар орасидаги алмашилиш тезлиги кескин камаяди ва уларни ЯМР спектри ёрдамида айрим-айрим аниқлаш мумкин бўлади. Юқорида айтилганларни ҳисобга олиб, магнийорганик бирикмаларнинг эфир эритмасидаги тузилишларини қуйидагича ёзиш мумкин:



Аmmo эритувчиларда уларнинг қандай тузилишга эга бўлишидан қатъий назар, кимёвий реакцияларда магнийорганик бирикмаларни иштирок этишини оддий формула RMgX орқали ифодалаш мумкин. Бу формулада кучли

кутбланган боғлар ва углерод атомининг карбанион табиати мужассамлангандир:



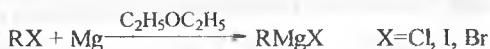
Магнийорганик бирикмалар кучли асос ва кучли нуклеофиль хоссасига эга бўлган реагентлар бўлиб, турли органик ва анорганик бирикмалар билан реакцияга киришади.

C(sp²)-X боғи тутган винилгалогенидлардан магний органик бирикмалар олишда тетрагидрофуран (ТГФ) ишлатилса, реакция юқори унум билан боради. ТГФ эфирга нисбатан кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган эритувчи.

ТГФ молекуласидаги эфир қолдиғи бўлган алкил гуруҳининг халқа ҳолида бўлиши кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашишига қулайлик яратади ва тетрагидрофурандаги магнийнинг барқарорлиги ошади.

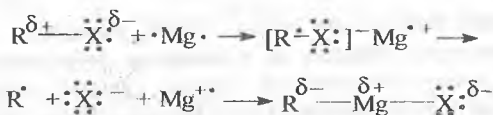
Ҳозирги даврда магнийорганик бирикмаларни учта кагга турга- Гриньяр, Норман ва Иоцич реактивларига бўлиш мумкин.

Гриньяр реактивларини олиш учун магний металига галогеналканлар ва галогенаренларнинг эфирли эритмаси таъсир эттирилади. Реакция уй хароратида олиб борилади:

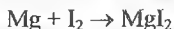


Реакция металл юзасида боради, у электронодонор, углерод-галоген боғи эса электроноакцептор вазифасини ўтайди.

Оралик заррачалар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади:



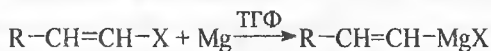
Кўпинча галогенаренлар билан реакция олиб борилганда магний металини фаоллаштириш зарур бўлади. Бунинг учун магний метали кириндиси устига 2-3 бўлак иод қўшилади ва аста-секин бинафша рангли буғ ҳосил бўлгунча киздирилади. Иоднинг буғлари магний метали билан таъсирлашиб, электрон ташувчи бир валентли радикал ҳосил қилади:



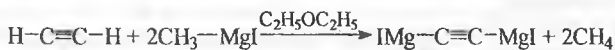
У эса галогенарен билан қуйидагича реакцияга киришади:



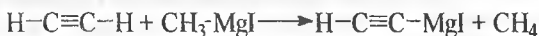
Норман реактиви 1954 йилда очилган бўлиб, $C(sp^2)$ -X боғи тутган тўйинмаган галогенбирикмалар ва магний металидан ТГФ эритмасида олинади:



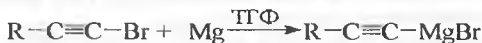
Иоцич реактивини олиш учун Гриньяр реактивидан ва ацетилен углеводородларидан фойдаланиш мумкин:



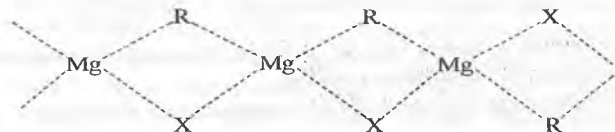
Агар эритувчи сифатида ТГФ ишлатилса, ацетилен молекуласидаги битта водород реакцияга киришади:



ТГФ дан фойдаланиб, хатто $C(sp)$ -X боғи тутган α -бромацетилен бирикмаларидан ҳам Иоцич реактивларини олиш мумкин:



Умуман, эритувчи ишлатмасдан олинадиган магний органик бирикмалар рангсиз, аморф эримайдиган кукун моддалар бўлиб, кислород билан осон реакцияга киришади. Улар қаттиқ ҳолда полиассоциатлардан иборат бўлади:



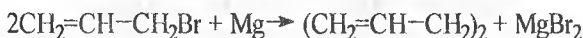
Магнийорганик бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнида турли қўшимча реакциялар натижасида тўйинган ва тўйинмаган бирикмалар чиқади. Агар магний метали устига галогеналкан тезроқ қўшилса қўшимча маҳсулот сифатида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. Демак, Вюрц реакциясига ўхшаш реакция кетади:



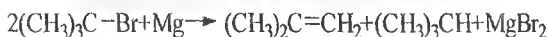
Шу реакция билан бир вақтда радикалларнинг қайта гуруҳланиши содир бўлади:



Аллил типидagi галогенбирикмаларда асосан қўшимча реакция боради:

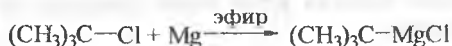


Иккиламчи ва айниқса, учламчи радикал тутган бром ва иодалканлар магний таъсирида углеводородларга айланади:



Алкилмагнийгалогениднинг унуми галогеннинг табиатига ва унинг шижирдаги ўрнига боғлиқ. Бирламчи галогеналканлардан магнийорганик бирикмалар энг юқори унум билан олинади. Масалан, пропилбромиддан 92%, изопропилбромиддан эса 83% унум билан магнийорганик бирикмалар олиш мумкин. Изопропилиодиддан эса фақат 60% унум билан изопропилмагнийиодид олинади.

Тармоқланган занжирли галогеналканлардан магнийорганик бирикмаларни юқори унум билан олиш учун реакцияга учламчи хлоралкан олиб, реакцияни совутиш ва аралаштириб туриш талаб этилади:

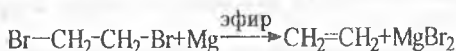


Дигалогеналканлар галоген атомларининг бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлигига қараб, реакцияга ҳар хил тезликда киришади.

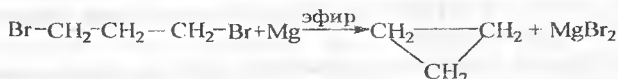
Агар дигалогеналканларда $n \geq 2$ дан катта бўлса, бисмагнийорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



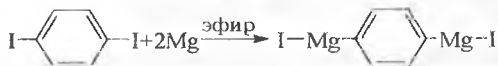
Иккала бром атомлари углерод атомларида ёнма-ён (вициноаль) ҳолатда жойлашган бўлса, доимо тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади:



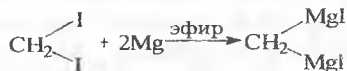
Агар реакцияга 1,3-бромпропан олинса, магнийорганик бирикма ўрнига циклопропан ҳосил бўлади:



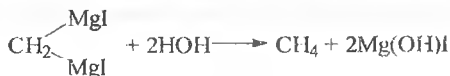
1,4-Дибромбензол ва 1,4-дибромнафталинларда фақат битта бром ҳисобига магнийорганик бирикмалар ҳосил бўладиган бўлса, 1,4-диодбензолда эса иккала иод ҳисобига реакция боради:



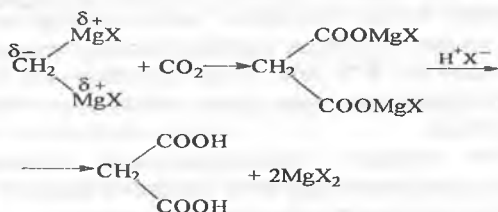
Галоген атомлари битта углерод атомида жойлашган бўлса биметаллорганик бирикма олиш мумкин. Бунинг учун магнийга ёки унинг амальгамасига диодометаннинг эфирдаги эритмаси таъсир эттирилади:



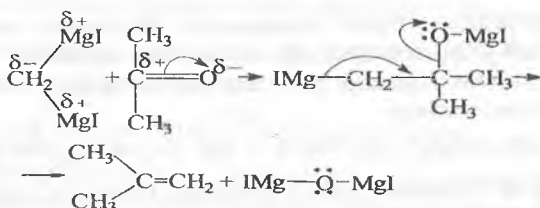
У сув билан реакцияга киришса метанни ҳосил қилади:



Биметаллорганик бирикмага карбонат ангидрид юборилса икки асосли (малон) кислота ҳосил бўлади:



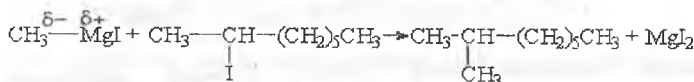
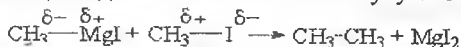
Биметаллорганик бирикма кетон билан реакцияга киришиб тўйинмаган углеводородга айланади:



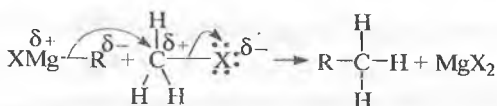
Демак, реакция натижасида кетоннинг кислород атоми метилен гуруҳига алмашади.

Магнийорганик бирикмаларда магний билан углерод боғининг ионланиши 35% ни ташкил қилади. Шунинг учун магнийорганик бирикмаларни карбанионлар манбаи ёки нуклеофиль алмашиниш ва бирикиш реакцияларида нуклеофиль реагентлар вазифасини бажарувчи ҳамда турли реакцияларга осон киришувчи деб қараш мумкин.

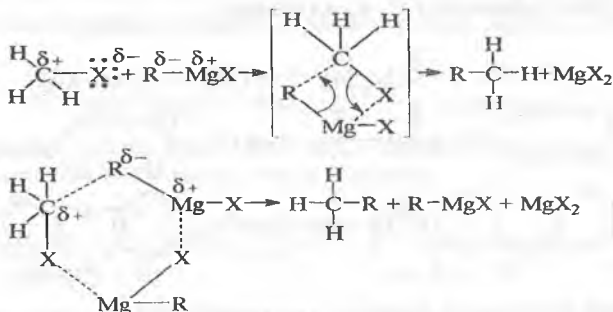
Магнийорганик бирикмалар нуклеофиль сифатида галогеналканлар билан таъсирлашиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, метилмагниййодид ва метилиодиддан юкори унум билан этан олиш мумкин бўлса, унинг 2-иодоктан билан реакциясида эса 2-метилоктаннинг унуми 37% дан ошмайди:



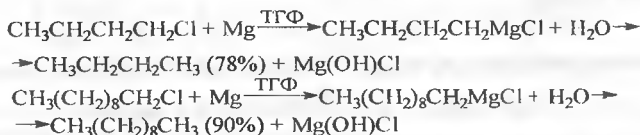
Бу реакцияларни қуйидаги умумий схема орқали боради деб қараш мумкин:



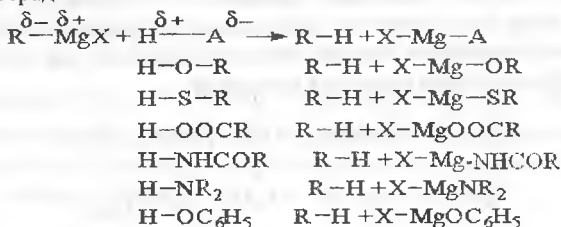
Аммо магнийорганик бирикмалар эфир эритмасида мономер, димер шаклида бўлади. Шунинг учун галоген атомининг нуклеофиль алмашилиш реакцияларида уларнинг қатнашиши эҳтимоли юқорирок бўлади:



Магнийорганик бирикмалар асос ҳоссабини намоён қилганлиги учун фаол водород атоми тугган бирикмалардан водородни тортиб олиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, улар кучсиз кислота сувдан водородни тортиб олиб углеводородга айланади. 1-Хлорбутан ва 1-бромдекандан магнийорганик бирикмалар орқали юқори унум билан бутан ва декан синтез қилинади:

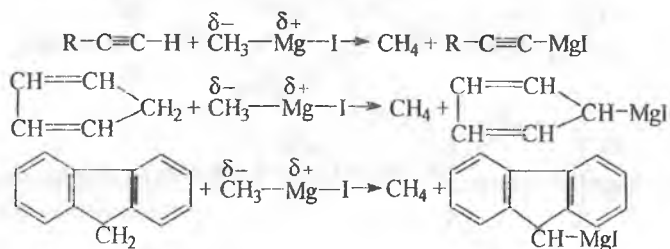


Умуман, магнийорганик бирикмалар ҳисобига турли-туман реакциялар олиб борилади. Улар таркибида фаол водород атоми тугган органик бирикмалар реакцияга киришиб, тўйинган углеводородларни ва магний ҳосилаларни беради:



Агар реакцияга метилмагнийиодид олинса, у фаол водород атоми тугган моддалар билан реакцияга киришади ва метанга айланади. Ҳосил бўлган метаннинг ҳажмини ўлчаб, водород тугган моддаларни микдор жиҳатдан аниқлаш мумкин. Бу Чугаев, Церевитинов, Терентьев усули деб аталади. Фаол модда тугган моддаларга сув, спирт, тиол, фенол, карбон кислоталар, аминлар, ацетилен бирикмалари ва циклопентадиен, флуоренлар мисол бўлади.

Ацетилен, циклопентадиен ва флуорен молекуласидаги водородлар ҳам магнийорганик бирикма билан осон реакцияга киришади ҳамда янги магнийорганик бирикма ва CH_4 ҳосил бўлади:



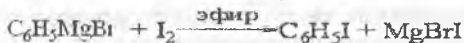
Гриньяр реактивлари кислород, галогенлар, олтингугурт билан реакцияга киришиб янги бирикмаларни ҳосил қилади. Бундай реакция ёрдамида бромалканлардан иодалканлар синтез қилинади:



Айниқса, неопентилхлориддан неопентилиодид олиш реакцияси юқори унум билан боради:



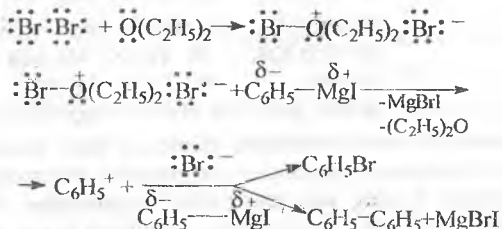
Фенилмагнийбромид ва иоддан 80% унум билан иодбензол олинади:



Аммо реакцияга фенилмагнийиодид ва бром олинса, бромбензолнинг унуми 40% дан ошмайди ва асосан дифенил ҳосил бўлади:

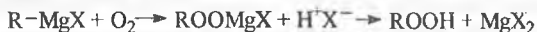


Дифенил ҳосил бўлишини куйидагича тушунтириш мумкин. Бром молекуласи эфир билан комплекс ҳосил қилади, у фенилмагнийиодидга таъсир этиб фенилкарбокатионни беради. Фенилкарбокатион эса бром аниони ёки фенилмагнийиодид билан реакцияга киришади:



Натижада бромбензол билан дифенил ҳосил бўлади.

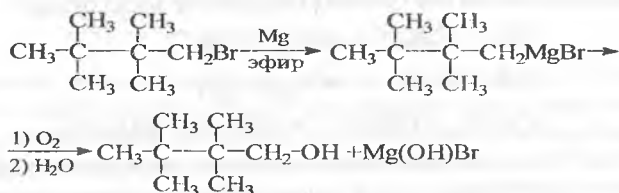
Паст ҳароратда Гриньяр реактивлари ҳаво кислородини ютади ва гидропероксидларни ҳосил қилади:



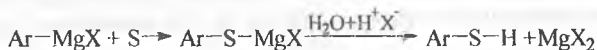
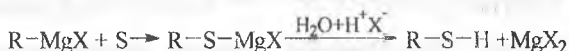
Агар магнийорганик бирикма ортиқча микдорда олинса спирт ҳосил бўлади:



Шу усулдан фойдаланиб, 1-бром-2,2,3,3-тетраметилбутандан 70% унум билан 2,2,3,3-тетраметилбутанол-1 синтез қилинади:



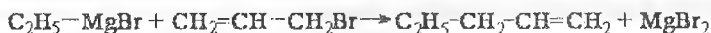
Олтингурт ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади ва меркаптанларни ҳамда тиофенолларни ҳосил қилади:



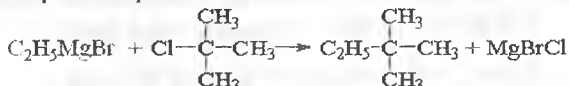
Аммо, бу реакциялар синтетик аҳамиятга эга эмас, чунки бу бирикмалар бошқа оддий ва арзон усуллар билан олинади.

Магнийорганик бирикмалардан тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар, спиртлар, альдегид ва кетонлар ҳамда карбон кислоталар синтез қилинади.

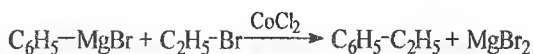
Гриньяр реактивидан фойдаланиб, юкори унум билан углеводородлар олиш учун реакцияга фаол галоген атоми тутган бензилхлорид ва аллилгалогенидлар қўлланилади:



Бундай реакцияларга бирламчи ва иккиламчи галогенлаканлар олинса углеводородлар ҳосил бўлмайди. Аммо иккинчи реагент учламчи бутилхлорид бўлса реакция нормаль боради:



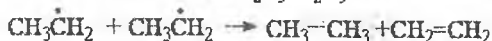
Бирламчи ва иккиламчи галогеналканларни магнийорганик бирикма билан реакцияга киритиш учун катализатор сифатида оз микдордаги CoCl₂ ишлатилади. Бунда реакция яхши унум билан боради ва углеводородларни ҳосил қилади:



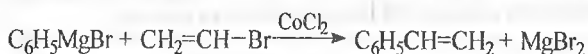
Реакция радикал механизмда боради деб тахмин қилинади:



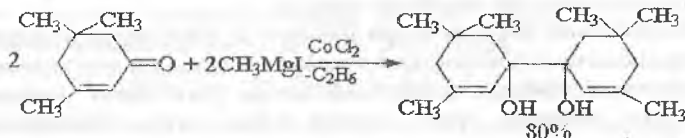
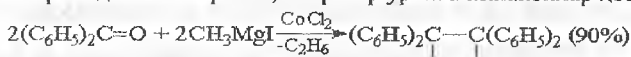
Реакция натижасида яна қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади:



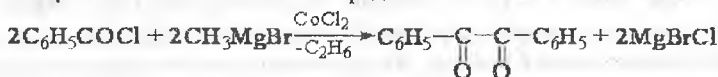
1-5 моль сувсиз кобальт хлорид тузи ишлатилса, ҳатто реакцияга ёмон киришадиган винилбромид ҳам фенолмагнийбромид билан таъсирлашиб, 50-70% унум билан стирол ҳосил қилади:



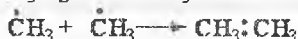
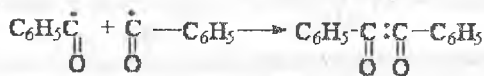
Магнийорганик бирикмаларнинг кетонлар билан реакцияси кобальт хлорид иштирокида олиб борилса, спиртлар ўрнига пинаконлар ҳосил бўлади:

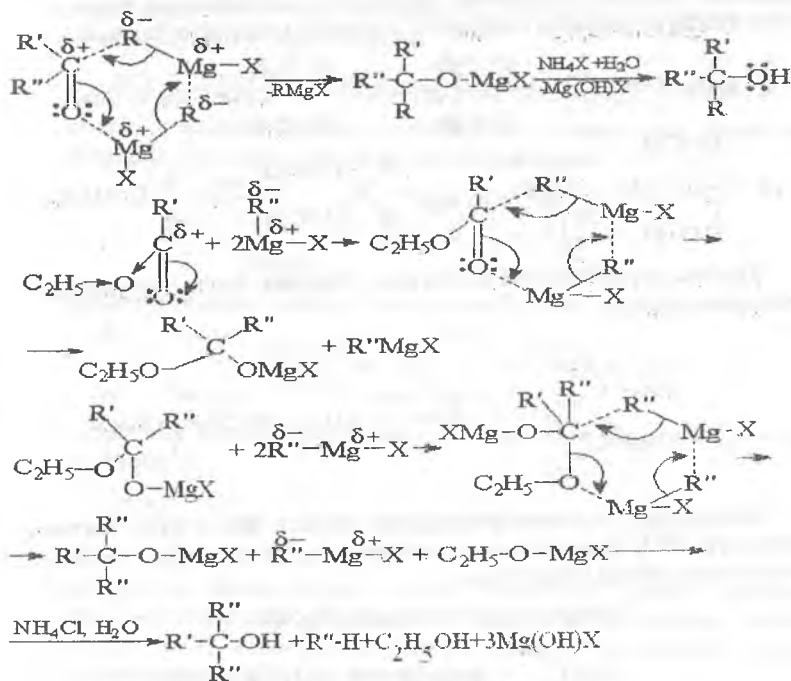


Бензоилхлориднинг метилмагнийбромид билан реакцияси шу катализатор иштирокида олиб борилганда ҳам нуклеофиль бириктиш маҳсулоти ҳосил бўлмасдан фақат дикетон- бензилини беради:



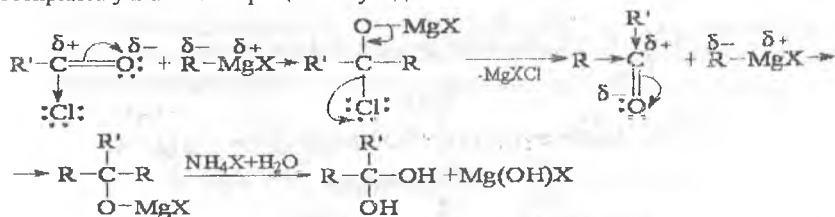
Бу реакцияни қуйидаги механизмда боради деб тахмин этилади:



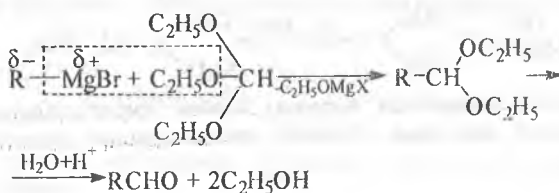


Юқорида реакцияларни биринчи босқичда тўхтатиб, альдегид ёки кетонни ажратиб олиш мумкин.

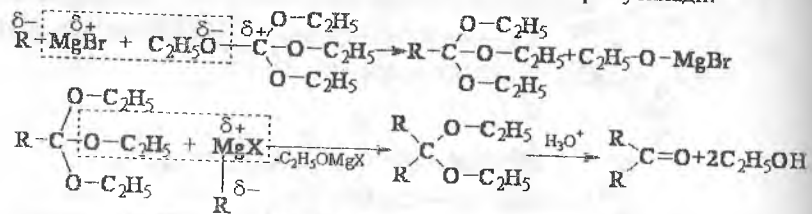
Агар кислота хлорангидридларига 2 моль Гриньяр реактиви таъсир эттирилса ушламчи спирт ҳосил бўлади:



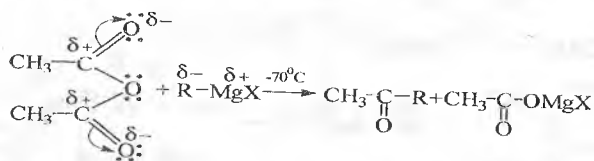
Альдегидлар олиш учун орточумоли эфирларига магнийорганик бирикма томчилатиб қўшилади:



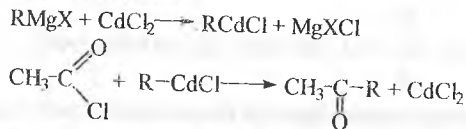
Кетонлар олиш учун кислоталарнинг хосилаларига Гриньяр реактивни қўшилади. Айниқса, ортокўмир эфирларига магнийорганик бирикма қўшиб, ҳосил бўлган моддаларни гидролизга учратилса кетонларга ўтилади:



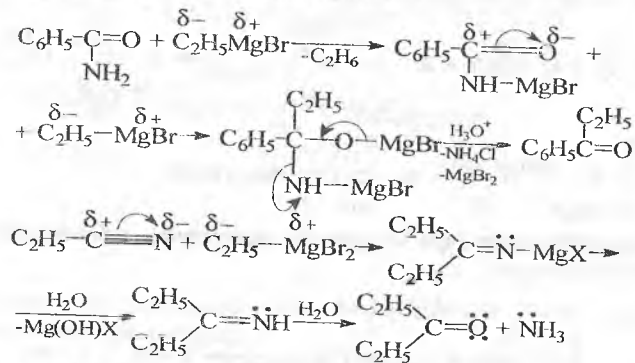
Кислота ангидриди магнийорганик бирикма билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



Кислотанинг хлорангидридларидан кетонга ўтиш учун магнийорганик бирикмага CdCl₂ қўшилади ва кадмийорганик бирикма ҳосил қилинади, у эса хлорангидрид билан кетон беради:



Магнийорганик бирикмалар кислота амидлари, нитриллари билан реакцияга киришиб кетонларни ҳосил қилади:

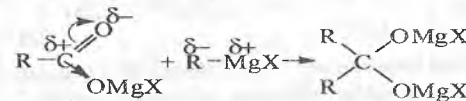


Умуман, магнийорганик бирикма карбон кислоталарнинг хосилалари билан реакцияга киришади. Кислота хосилаларининг реакцияга киришиш

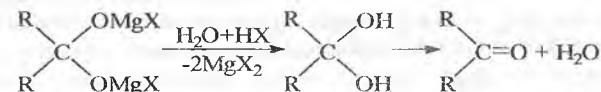
қобилияти карбонил гуруҳ углерод атомининг мусбат заряди қийматига боғлиқ ш қуйидаги катор бўйича камайиб боради:



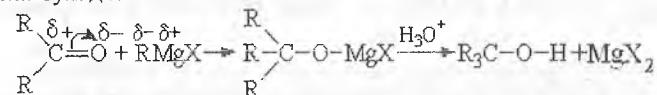
Шу қаторнинг охирида карбон кислоталарнинг тузлари ётади. Аммо улар ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади:



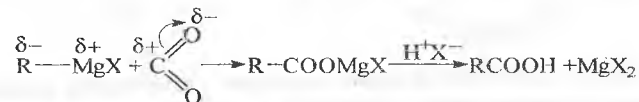
Бу бирикмани гидролиз қилинса кетон ҳосил бўлади:



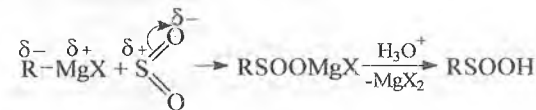
Агар у яна бир молекула магнийорганик бирикмани бириктирса учламчи спирт ҳосил бўлади:



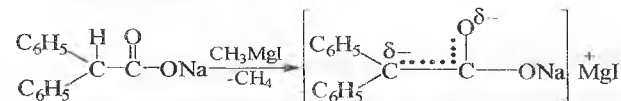
Магнийорганик бирикмалардан карбон кислоталар синтез қилинади. Бунинг учун магнийорганик бирикманинг эфирдаги эритмасига ортикча микдордаги каттик CO₂ қўшилади ёки аксинча Гриньяр реактивининг эфирли эритмаси ортикча микдордаги CO₂ қўшиш керак:



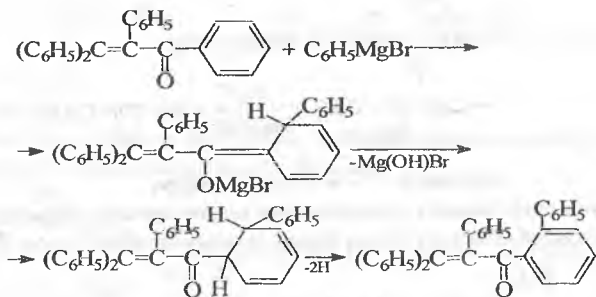
Бу усулдан фойдаланиб, галогеналканлардан ва галогенаренлардан кислоталар олинади. Магнийорганик бирикманинг олтингугурт-(IV) оксиди билан реакцияси шунга ўхшаш бориб сульфид кислоталарни ҳосил қилади:



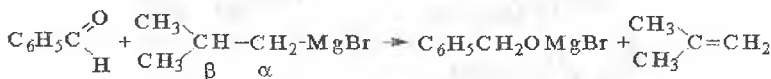
Агар карбон кислоталарнинг α-ҳолатида метин водород атоми бўлса, магнийорганик бирикма шу водородни тортиб олади ва қуйидаги тузни беради:



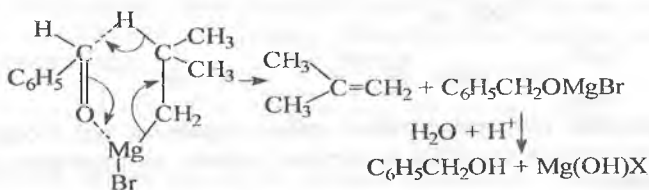
Тузнинг кетонга нуклеофиль бирикиши натижасида гидрокискарбон кислота ҳосил бўлади:



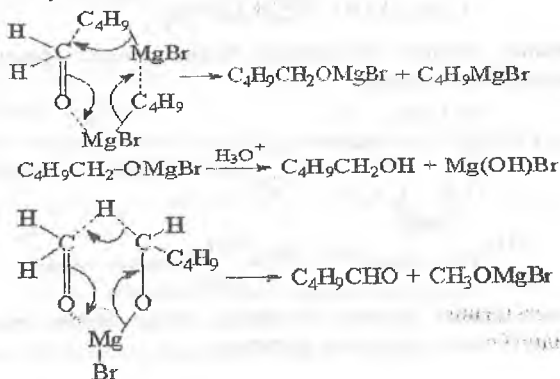
Магнийорганик бирикмаларда айрим кўшимча реакциялар ҳам кетади. Айниқса, учламчи спиртлар олишда дегидрогенланиш реакцияси натижасида тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади. Бунда Гриньяр реактивлари қайтарувчи вазифани бажаради:



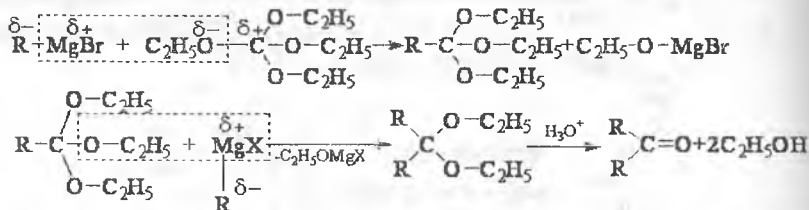
Бу реакциянинг кетиши учун Гриньяр реактивининг β-ҳолатида водород бўлиши керак. Реакция гидрид ўтиш билан қуйидагича боради:



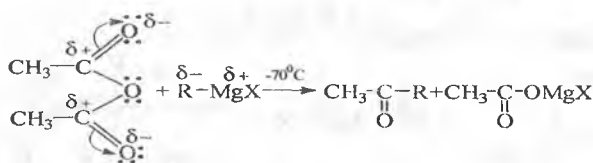
Шунга ўхшаш гидрид ўтиш бутилмагнийбромид билан формальдегид орасидаги реакцияда боради ва асосий маҳсулот пентанол-1 билан бирга нонанол-5 ҳосил бўлади:



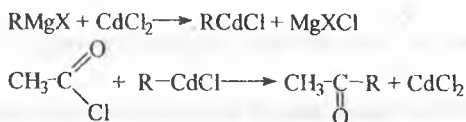
Кетонлар олиш учун кислоталарнинг ҳосилаларига Гриньяр реактиши қўшилади. Айниқса, ортокўмир эфирларига магнийорганик бирикма қўшиб, ҳосил бўлган моддаларни гидролизга учратилса кетонларга ўтилади:



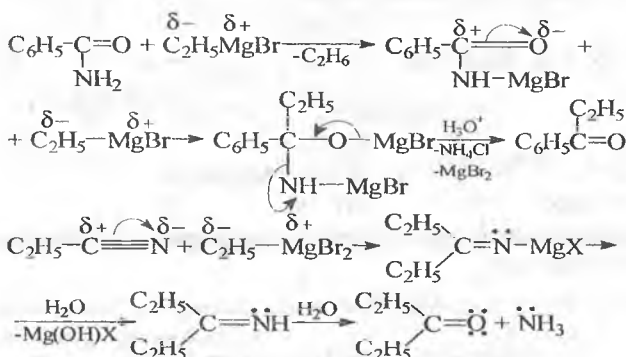
Кислота ангидриди магнийорганик бирикма билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



Кислотанинг хлорангидридларидан кетонга ўтиш учун магнийорганик бирикмага CdCl₂ қўшилади ва кадмийорганик бирикма ҳосил қилинади, у эса хлорангидрид билан кетон беради:



Магнийорганик бирикмалар кислота амидлари, нитриллари билан реакцияга киришиб кетонларни ҳосил қилади:

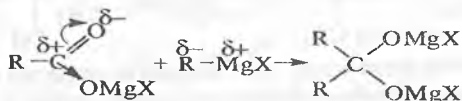


Умуман, магнийорганик бирикма карбон кислоталарнинг ҳосилалари билан реакцияга киришади. Кислота ҳосилаларининг реакцияга киришиш

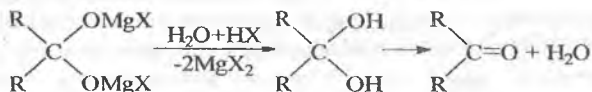
қобилияти карбонил гуруҳ углерод атомининг мусбат заряди қийматига боғлиқ ва қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



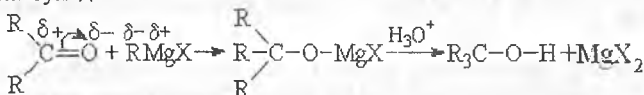
Шу қаторнинг охирида карбон кислоталарнинг тузлари ётади. Аммо улар ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади:



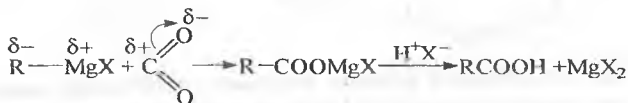
Бу бирикмани гидролиз қилинса кетон ҳосил бўлади:



Агар у яна бир молекула магнийорганик бирикмани бириктирса учламчи спирт ҳосил бўлади:



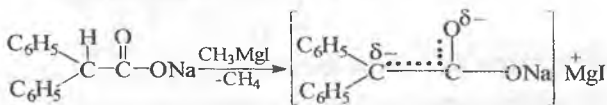
Магнийорганик бирикмалардан карбон кислоталар синтез қилинади. Бунинг учун магнийорганик бирикманинг эфирдаги эритмасига ортқича миқдордаги қаттиқ CO_2 қўшилади ёки аксинча Гриньяр реактивининг эфирли эритмаси ортқича миқдордаги CO_2 қўшиш керак:



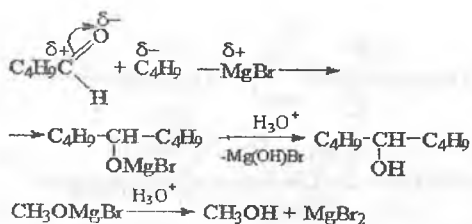
Бу усулдан фойдаланиб, галогеналканлардан ва галогенаренлардан кислоталар олинади. Магнийорганик бирикманинг олтингурут-(IV) оксиди билан реакцияси шунга ўхшаш бориб сульфин кислоталарни ҳосил қилади:



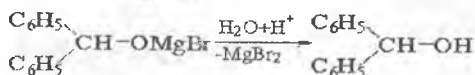
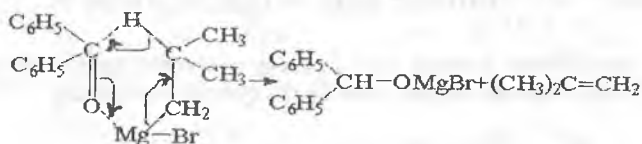
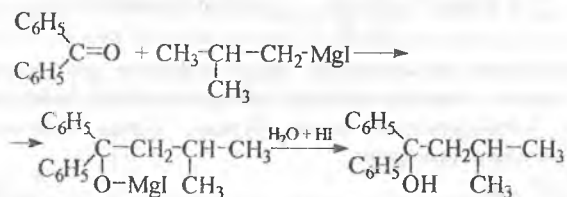
Агар карбон кислоталарнинг α -ҳолатида метин водород атоми бўлса, магнийорганик бирикма шу водородни тортиб олади ва қуйидаги тузни беради:



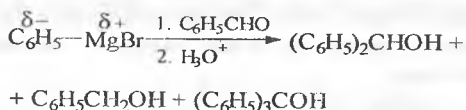
Тузнинг кетонга нуклеофилъ бириқиши натижасида гидроксикарбон кислота ҳосил бўлади:



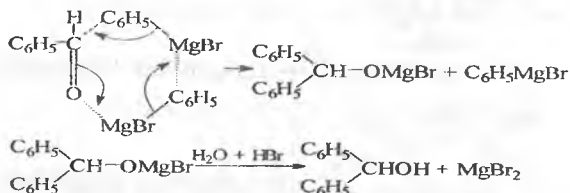
Учламчи спиртларни кетонлардан ва магнийорганик бирикмалардан олиш жараёнида асосий маҳсулот билан бирга иккиламчи спирт ҳосил бўлади:



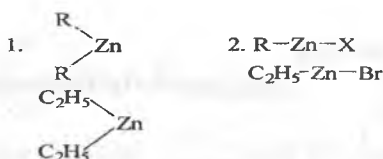
Иккиламчи спиртларни синтез қилиш жараёнида ҳам асосий маҳсулот билан бир қаторда бирламчи ва ҳаттоки учламчи спиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



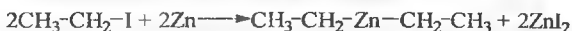
Реакциянинг биринчи босқичида бензальдегидга фенолмагнийбромид нуклеофиль сифатида бирикади:



Аммо реакциянинг иккинчи босқичида ҳосил бўлган алкоголят орқивча бензальдегидни бензил спиртигача қайтаради:



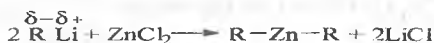
Рухорганик бирикмалар биринчи марта Э. Франкленд томонидан 1819 йилда рух металига иодэтан таъсир этиб синтез қилинган:



Умуман, рух метали галогеналканлар билан реакцияга жуда яхши киришади. Аммо рух метали кукуни ва қириндиси юзасининг тозаланиш реакциянинг боришига кучли таъсир қилади. Агар рух метали юзаси оксид қобидан тозаланган бўлса у реакцияга яхшироқ киришади.

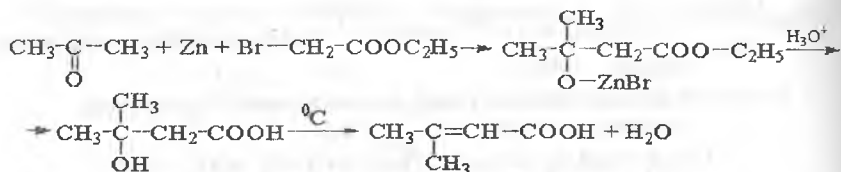
$\text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{-X}$ боғи тутган винилгалогенидлар ва галогенаренлар рух метали билан реакцияга киришмайди.

Рухорганик бирикмалар литийорганик бирикмалардан сувсиз рух хлорид таъсир этиб синтез қилинади:

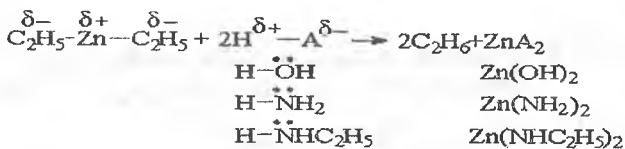


Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмалардан ассоциацияла учрамаслиги билан фарқ қилади. Рухорганик бирикмалар кислород билан осон реакцияга киришади ва ҳавода ёниб кетади. Шунинг учун рухорганик бирикмалар билан қилинадиган барча синтезлар қуруқ CO_2 , H_2 ёки N_2 атмосферасида олиб борилади. Шу сабабга кўра рухорганик бирикмалар органик синтезларда унчалик кўп қўлланилмайди.

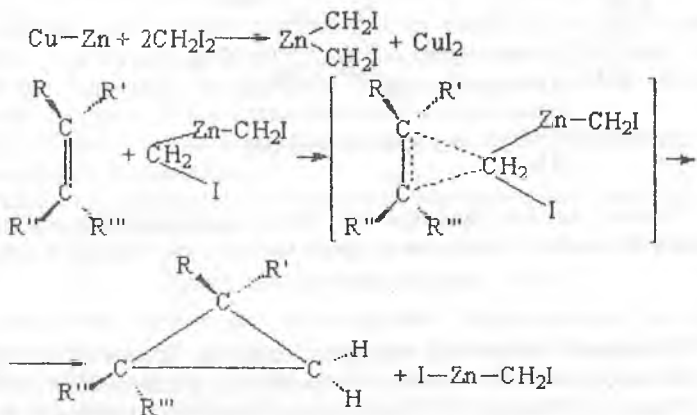
Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан реакцияларга ёмон киришади, чунки C-Zn боғи камроқ кутбланган. Шунинг учун улар карбонат ангидрид, кетонлар, мураккаб эфирлар билан реакцияга ёмонроқ киришади. Аммо рухорганик бирикмалар С.Н. Реформатский номи билан аталадиган реакцияда қўлланилади. Рух метали α -галогенкарбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари альдегид ёки кетон билан реакцияга киришиб, гидроксикислоталар ҳамда тўйинмаган карбон кислоталарни ҳосил қилади:



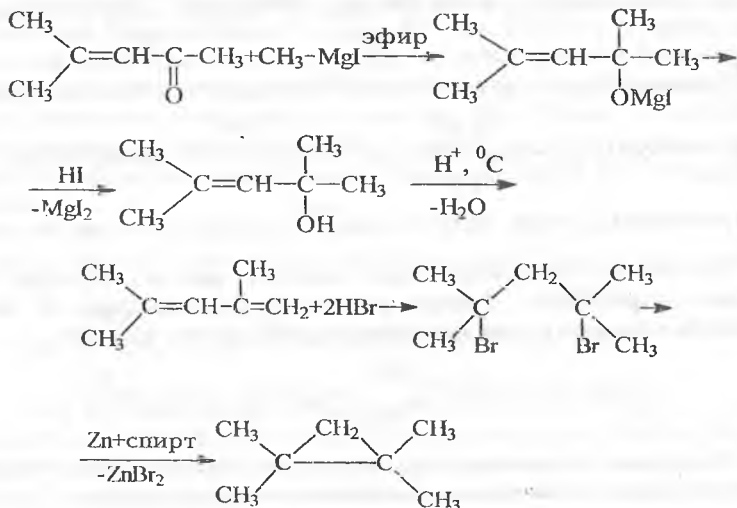
Агар бу реакцияда рух ўрнига магний қўлланилса, турли хил қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Рух метали иштирокида реакция бир йўналишда боради. Реакция 90—100°C да жуда секин боради, шунинг учун катализатор I_2 ва HgCl_2 ишлатилади. Катализатор эфирдаги галогенни жуда ҳаракатчан қилиб қўяди:



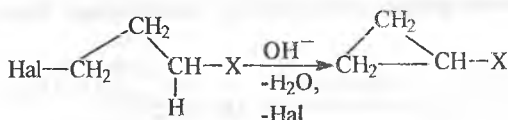
Айрим рухорганик бирикмалар халка тутган углеводородларни олишда ишлатилади. Симонс-Смит мис-рух қотишмаси ва диодметандан рухнинг рухиодидини-(CH₂)₂Zn•ZnI₂ олиб, уни алкенларга синхрон цис- бирикишидан циклопропанлар синтез қилишган:



Ҳозирги вақтда тўйинмаган оксобирикмалардан магнийорганик бирикма таъсирида алкилциклопарафинлар олинади:



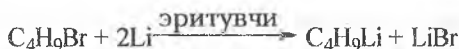
Циклопарафинлар ҳосиласи галоген атомига нисбатан γ-ҳолатда инкхроноакцептор ўринбосар тугган бирикмалардан фазалараро катализ широнтида синтез қилинади:



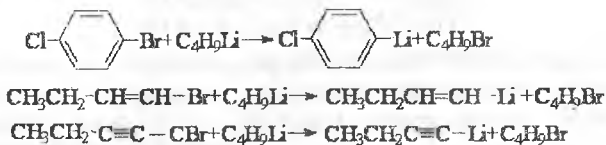
3. ЛИТИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Литийорганик бирикмалар яхши ўрганилган ва катта аҳамиятга эга бўлган металлорганик бирикмалардир.

Литийорганик бирикмалар Гриньяр реактивлари каби $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{X}$ галоген тугган бирикмалардан олинади. Галогеналканларга эритувчиларда литий метали таъсир этилса юкори унум билан литийорганик бирикма ҳосил бўлади:



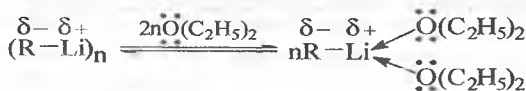
Галоген атоми алмашиниш реакцияларига ёмон киришадиган галогеналкенлар, галогенаренлар ва галогенэтинлардан литийорганик бирикмалар олиш учун уларнинг бутиллитий билан реакциясидан фойдаланилади:



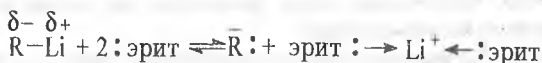
Эритувчилар сифатида диэтил эфири, ТГФ ва углеводородлар (бензол, пентан, гексан, циклогексан) ишлатилади. Литийорганик бирикмалар кутбсиз ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Реакция инерт ва курук N_2 , Ar атмосферасида олиб борилади.

Литийорганик бирикмалар рангсиз суяқлик ёки кристалл моддалар бўлиб, органик эритувчиларда яхши эрийди. Тоза ҳолда ва концентрланган эритмаларда литийорганик бирикмалар олигомерлар ҳолида бўлиб, димер, тетрамер, гексамерлардан иборат. Демак, литийорганик бирикмалар эритувчининг табиатига ва ҳароратга қараб, $(\text{RLi})_n$ -ассоциат, n ($\text{R}^\delta-\text{Li}^\delta$) — мономер, R^-Li^+ — контакт (зич) ион жуфти, $\text{R}^-[\text{эрит}]\text{Li}^+$ — эритувчи ажратган эркин (эритувчи сольватланган) ионлардан иборат. Кутбсиз эритувчиларда, асосан ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Кутбли эритувчиларда эса мувозанат ион жуфти ёки эркин ионлар ҳосил қилиш томонга силжиган. Турли хил ассоциатларнинг ҳосил бўлишига сабаб, $\text{C}-\text{Li}$ боғи кучли кутбланган бўлиб, литий катиони тўлмаган орбиталга эга. Шунинг учун у кўп марказли молекуляр орбиталларни ҳосил қилади.

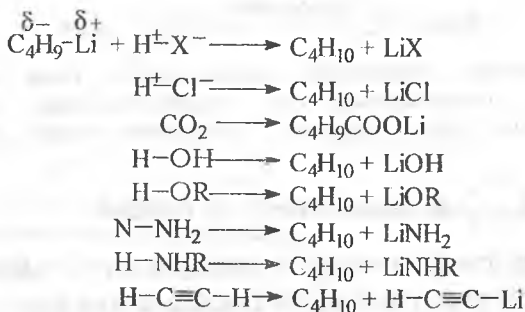
Литийорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан жуда фаолдир. Аммо литийорганик бирикмаларда қайтариш, дегидрогенлаш каби қўшимча реакциялар ёмон боради. Литийорганик бирикмаларнинг эритувчидаги олигомерлари сольватланган мономерлар билан мувозанатда бўлади:



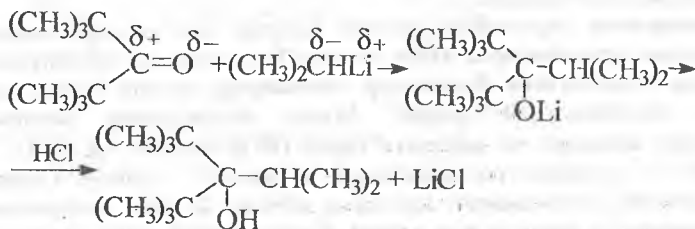
Кучли сольватлантирувчи эритувчиларда эса ионланиш содир бўлади ва карбанион ҳосил бўлади:



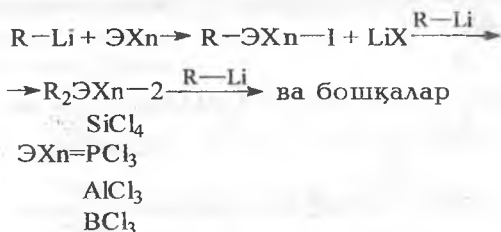
Литийорганик бирикмалар сув, спиртлар, аммиак, аминлар, ацетилсен билан жуда осон реакцияга киришади:



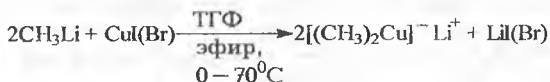
Литийорганик бирикмалар фаол бўлганлиги сабабли айрим Гриньяр реактиви ёрдамида олиш мумкин бўлмаган бирикмаларни, улар ёрдамида синтез қилинади:



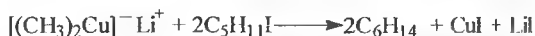
Литийорганик бирикмалар металлларнинг ва металмасларнинг галогенидлари билан реакцияга киришиб турли элементорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



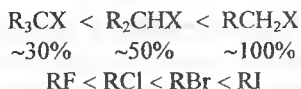
Литийорганик бирикма мис-(I)иодид ёки бромид билан реакцияга киришиб, комплекс металлорганик бирикмани ҳосил қилади:



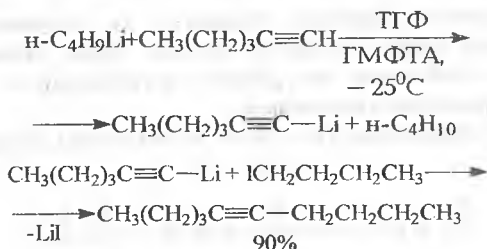
У 1-иодпентан билан реакцияга киритилса 100% унум билан н-гексанни ҳосил қилади:



Бу Кори-Хаус реакцияси деб аталади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи галогеналканларни Кори-Хаус реакциясига киришиш қобиляти қуйидаги қаторда ортиб боради:

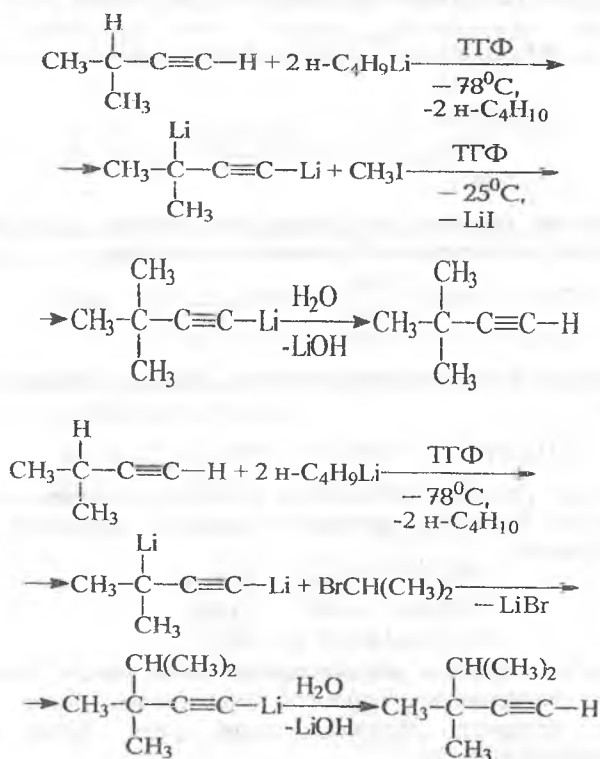


Ацетилен ва терминаль ацетиленларнинг литий метали билан берган металлорганик бирикмалари бирламчи иодалканлар билан биполяр эритувчиларда реакцияга киришиб, юкори унум билан уларнинг диалкилгомологларини беради:



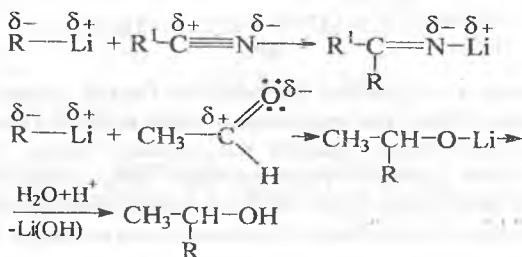
Аммо ацетилен ва терминаль ацетиленнинг литий метали ҳосиллари иккиламчи ва учламчи бром- ёки иодалканлар билан реакцияга ёмон киришади ва фақат 6-10% унум билан реакция маҳсулотини беради. Шу сабабли иккиламчи ва учламчи радикал тутган ацетилен гомологларини олиш учун терминаль алкин 2 моль кучли асос- $n-C_4H_9Li$, литий диизопропиламид билан паст ҳароратда реакцияга киритилади ва дианион ҳосил қилинади. Бу анионга 1

моль иод- ёки бромалкан таъсир қилинса ва сув билан парчаланса ацетиленнинг гомологи ҳосил бўлади:

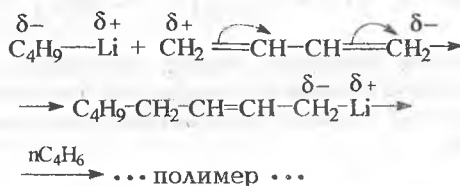


Демак, пропаргил дианиони бирламчи ва иккиламчи иод- ва бромалканлар билан фақат пропаргил углерод атоми бўйича реакцияга киришади. Реакция қобилияти паст бўлган sp-гибридланган ацетиленнинг карбанион маркази реакцияга киришмайди.

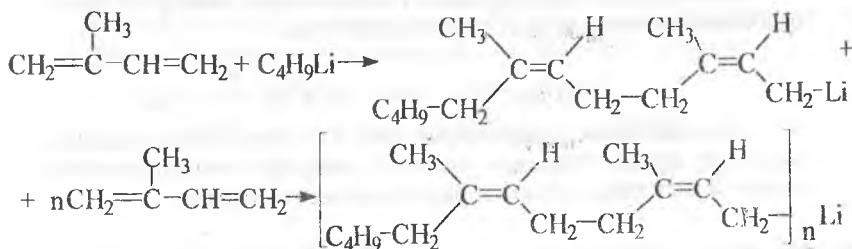
Литийорганик бирикмалар кўш боғ ва уч боғ тутган бирикмаларга осон бирикади:



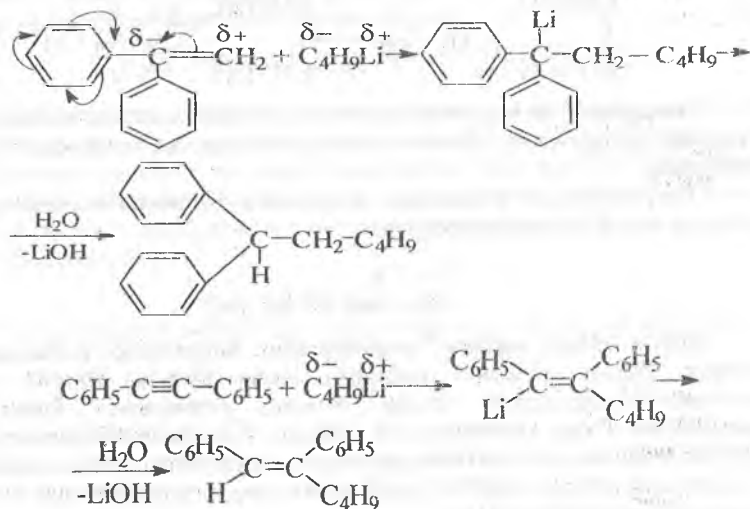
Литийорганик бирикмалар кутбланмаган ёки кам кутбланган $>C=C<$ боғига бирикади. Айниқса, бугадиен ва унинг гомолоғларига бирикса полимерланиш содир бўлади:



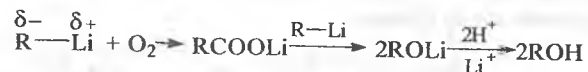
Изопрен ҳам литийорганик бирикма таъсирида полимеризацияга учраб, фазовий жиҳатдан ўзига хос цис-стереорегуляр-полиизопренни ҳосил қилади:



1,1-Дифенилэтилен ва дифенилацетиленга н-бутиллитий жуда осон бирикади ва ҳосил бўлган маҳсулотларни сув билан парчаланса тўйинган ва тўйинмаган углеводородларни беради. Бириқиш нуклеофиль механизмда боради ва бутилианион метилен гуруҳга бирикади:



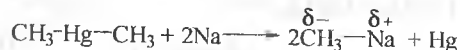
Литийорганик бирикмалар ҳаво кислороди билан реакцияга киришиш спиртларни ҳосил қилади:



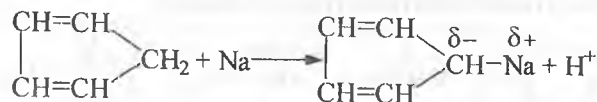
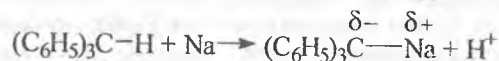
Литийорганик бирикмалар органик синтезларда жуда кўп ишлатилади. Саноатда бутадиеenni полимерлаш реакциясида бутиллитий ишлатилади. Ундан ташқари саноат учун комплекс металлорганик катализаторлар олишда улардан фойдаланилади.

4. НАТРИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Тоза ҳолдаги натрийорганик бирикмаларни олиш учун натрий метали симоб органик бирикмаларга таъсир эттирилади:



Натрийорганик бирикмаларни фаол С-Н боғи тутган углеводородлардан ҳам олиш мумкин. Масалан, ацетилен, трифенилметан, циклопентадиенларга натрий метали таъсир этилса қуйидаги реакциялар боради:

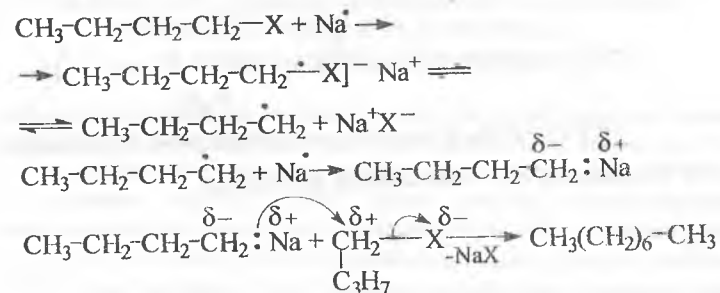


Натрийорганик бирикмалар, кўпинча рангсиз ва айрим ҳолларда рангли кристалл моддалардир. Рангнинг пайдо бўлиши карбанионнинг табиати ва боғлиқдир.

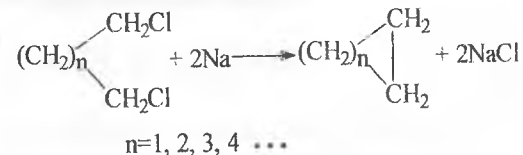
Натрийорганик бирикмалар қутбланган бўлганлиги сабабли, уларни кўпинча ионли бирикмалар дейилади:



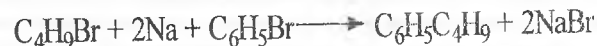
Шуни айтиш керакки, натрийорганик бирикмалар углеводородларни олишда оралик маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Натрий металини галогенуглеводородларга таъсир этириб углеводород ҳосил қилиш реакциясига Вюрц реакцияси деб аталади. Реакция кучли электронодонор натрий атомидан галогенуглеводородларга электроннинг ўтиши билан боради. Оралик маҳсулотлар сифатида эркин радикаллар ва натрийорганик бирикмалар ҳосил бўлади (Шоригин П.П.):



Оралик маҳсулот сифатида натрийорганик бирикма ҳосил бўлишини билиш учун реакция аралашмасига CO₂ юборилса, карбон кислота чиқади. Вюрц реакцияси асосан, симметрик углеводородлар олишда қўлланилади. Бу реакция ёрдамида ҳалқа тутган углеводородларни ҳам олиш мумкин:

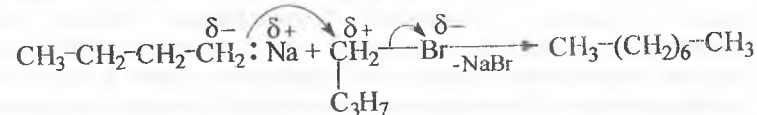


Фиттиг-Вюрц реакциясида галогенаренларга натрий метали таъсир этилади. Аммо реакция одатдаги йўналишда яхши бормайди. Масалан, бромбензолга натрий таъсир этганда фақатгина 5% унум билан дифенил ҳосил бўлади. Агар ҳар турли галоид бирикмалар олинса реакция яхши унум билан боради. 1-Бромбутан ва бромбензолнинг эфирдаги аралашмасига натрий метали қўшилса 70% унум билан бутилбензол олинади:

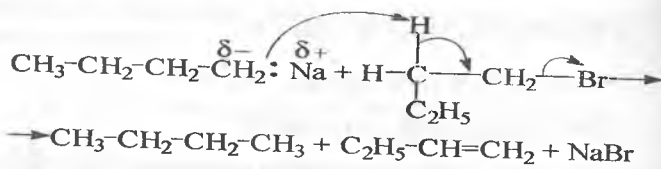


Бундай реакция Вюрц-Фиттиг номи билан боғлиқ бўлиб, унинг ёрдамида хоҳлаган углеводородни синтез қилиш мумкин. Аммо реакцияларда асосий маҳсулотдан ташқари қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, юқоридаги реакцияда бутилбензолдан ташқари октан, бутилен ва бутан ҳам чиқади. Бунинг сабаби, реакциялар турли хил механизмда боради:

S_N2 алмашиниш:



E2-парчаланиш:



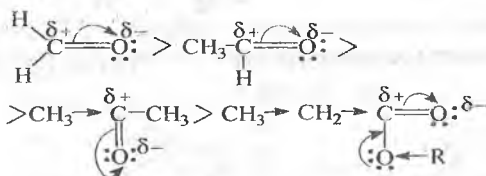
Бу реакцияга E2 — парчаланиш деб аталади.

У Б О Б. КОНДЕНСАЦИЯ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ ТАУТОМЕРИЯСИ

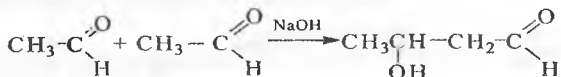
1. Альдол—кэтон конденсацияси

Конденсация реакциялари деб, янги углерод-углерод боғини ҳосил қилиши билан борадиган реакцияларга айтилади. Конденсация реакциялари сув, NH₃, спирт, HX ва ҳоказоларни ажралиб чиқиши билан боради. Биз бу бобда таркибида карбонил гуруҳи тутган турли органик бирикмаларнинг конденсация реакциялари ҳақида фикр юритамиз. Конденсация реакциялари карбонил гуруҳга нисбатан α-ҳолатда жойлашган фаол водород ҳисобига боради. Кутбланган карбонил гуруҳ таъсирида α-ҳолатдаги водород атоми фаоллашади.

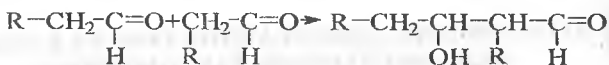
Конденсация реакциясига альдегидлар, кетонлар, нитробирикмалар, мураккаб эфирлар, нитриллар, амидлар киришади. Мана шу бирикмаларни α-ҳолатида фаол водород атоми бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги тартибда камайиб боради:



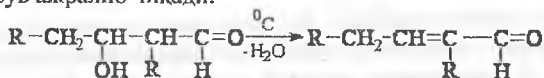
Алкил радикали занжирининг узунлиги ва тармоқлиниши ортган сари карбонил гуруҳ мусбат зарядининг қиймати камаяди, натижада α-ҳолатдаги водород атомининг ҳаракатчанлиги нисбатан камаяди. Аммо органик молекула таркибида иккита карбонил гуруҳ ўртасида метилен радикали жойлашган бўлса, унинг водородларининг ҳаракатчанлиги ортади. Шунинг учун β-дикетонлардаги метилен радикалининг водородлари жуда фаолдир: CH₃-CO-CH₂-CO-CH₃. Альдегидлардан сирка альдегиди ишқор таъсирида конденсацияга киришади:



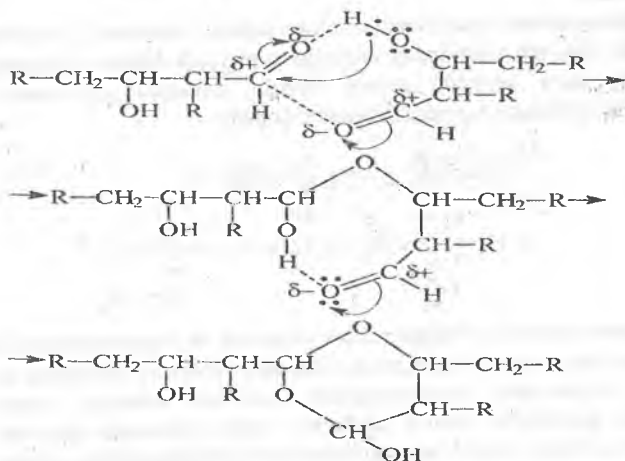
Бу реакция натижасида таркибида альдегид ва гидроксил гуруҳлари тутган модда- 3-гидроксибутаналь, яъни альдол ҳосил бўлгани учун бундай жараёни альдол конденсацияси (бирикиши) дейилади. Альдол конденсациясини олиб бориш учун 1 моль альдегидга 0,02 моль ишқорнинг 15% ли эритмаси таъсир эттирилади. Агар ишқор эритмасининг миқдори ортса смола ҳосил бўлади. Альдол бирикиш натижасида β-гидроксикарбонил бирикма ҳосил бўлади. Альдол конденсация ёки бирикиш 1872 йилда рус кимёгари ва композитори А.П. Бородин ва француз кимёгари Ш.А. Вюрц томонидан бир вақтда очилган:



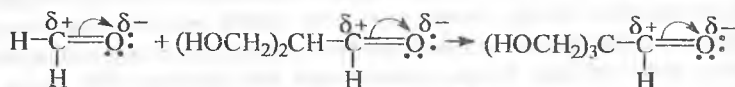
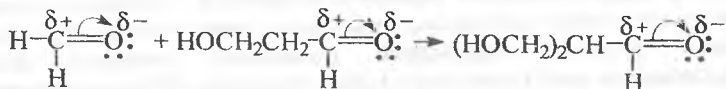
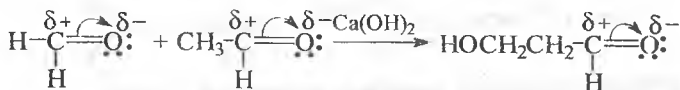
Альдол анча бекарор модда бўлганлиги сабабли ҳарорат таъсирида унинг бир молекула сув ажралиб чиқади:



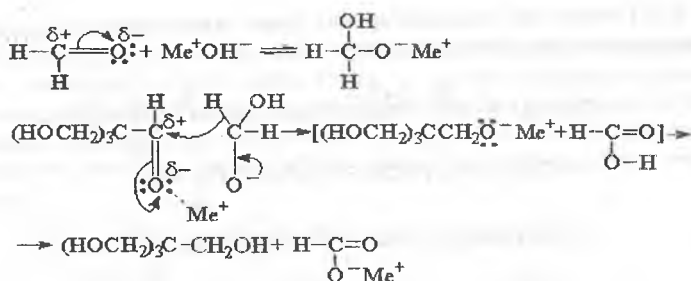
Умуман, альдол молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқиб натижасида кротон альдегиди ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакция кротон конденсацияси деб аталади. Аммо шуни айтиш лозимки, реакция натижасида ҳосил бўлган альдол димерланишга учрайди. Бу эса альдегидларни спиртлар билан берадиган маҳсулотига ўхшаб кетади:



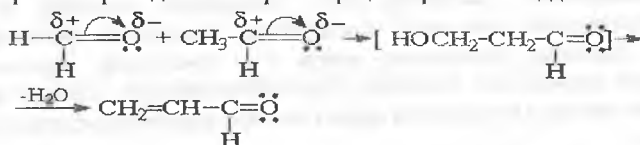
Барча альдегидлар ҳам конденсация реакциясига киришади. Айниқса, чумоли альдегиди жуда фаол бирикма бўлганлиги учун конденсация реакциясига осон киришади:



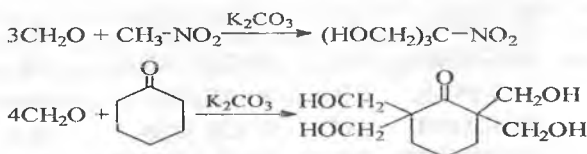
Реакциянинг охириги босқичида тригидроксиметилсирка альдегид чумоли альдегиди ҳисобига қайтариледи:



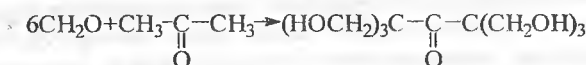
Агар шу реакция 300°C да ва ишқор билан ишлов берилган силикагель катализатори иштирокида олиб борилса фақат акролеин чиқади:



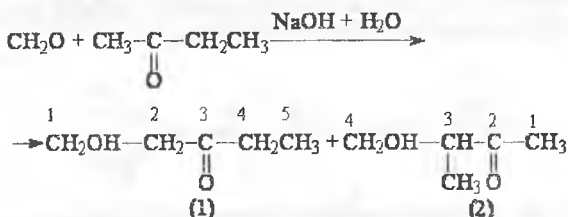
Нитрометан уч молекула чумоли альдегиди билан, циклогексанон эса тўрт молекуласи билан поташ таъсирида реакцияга киришади:



Худди шундай конденсация ацетон билан борса бис-(тригидроксиетил)ацетон ҳосил бўлади:



Чумоли альдегиди бутанон-2 билан ишқорий шароитда реакцияга киришади ва икки хил маҳсулот ҳосил қилади:

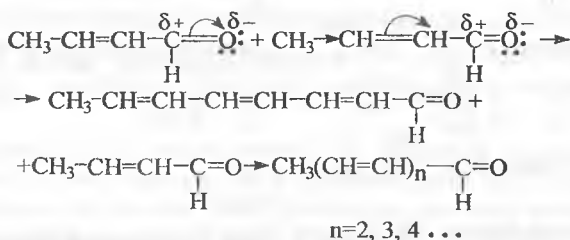


1-гидроксипентанон-3 4-гидрокси-2-метилбутанон-2

Иккинчи маҳсулот- 4-гидрокси-3-метилбутанон-2 нисбатан кўпроқ ҳосил бўлади.

Конденсация реакцияси турли альдегидлар орасида борса ажратиш қийин бўлган тўрт хил маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

α,β -Тўйинмаган альдегидларнинг ўзаро конденсациясидан эса занжирли тармоқланмаган маҳсулотлар чиқади:

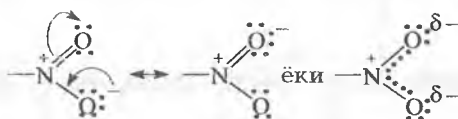


Конденсация реакцияларининг боришида метилен ва карбонил компонентларнинг роли катта. Конденсация реакциясида метилен компоненти родини карбонил бирикмалар ҳамда С-Н кислоталик хоссасини намойиш қиладиган бирикмалар бажаради. Бу бирикмалардаги углерод атоми билан боғланган водород атомларини ишқор таъсирида протон сифатида тортиб олиш мумкин.

Куйида айрим метилен компонентлар ва уларга мос келадиган рҚи қийматлари келтирилган:

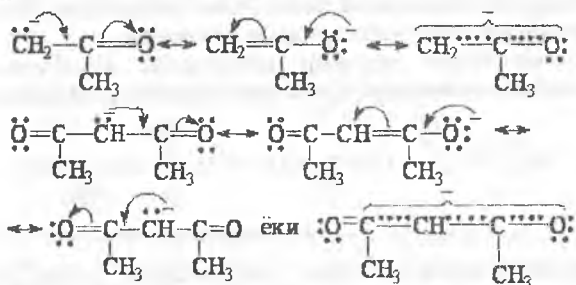
$\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	10.2	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	20.0
$\text{H}-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	4.0	$\text{H}-\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$	9.0
$\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	1.0	$\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$	25.0
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CHO}$	13.0	$\text{H}-\text{CH}(\text{CN})_2$	10.4
$\text{H}-\text{CH}(\text{CHO})_2$	5.0	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	24.0
		$\text{H}-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	13.5

Бу маълумотлардан кўришиб турибдики, электроноакцептор нитро- гуруҳ водород атомининг ҳаракатчанлигига жуда кучли таъсир кўрсатади ва натижада нитрометан молекуласининг водороди ишқор таъсирида осон ажралиб чиқади. Нитро- гуруҳнинг кислород атомлари электроманфий элемент бўлганлиги сабабли N-O боғининг электрон булутининг зичлиги кислород томонга силжиганлиги учун азот мусбат зарядланади, манфий заряд эса иккала кислород атомлари орасида бир текис тақсимланади:



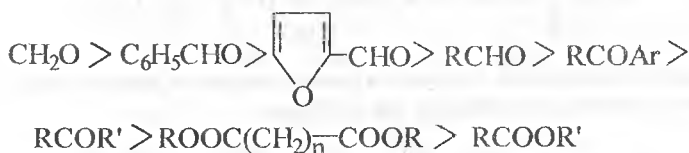
CN гуруҳ ҳам электроноакцептор хусусиятни намойиш этади, чунки $\text{C}\equiv\text{N}$ боғ электрон булутининг зичлиги азот томонга кучлироқ силжиган бўлади. Аммо азотнинг электроманфийлиги (3.0) карбонил гуруҳ кислородининг электроманфийлигидан (3.5) кичик. Шу айтилганлардан ташқари, метилен компонентнинг С-Н кислоталик хусусиятига протонни тортиб олишдан ҳосил бўладиган анионнинг энергияси ҳам таъсир қиладди. Протонни тортиб олишга

энергия қанча кам сарф қилинса ва ҳосил бўладиган анион заряд қийматининг тақсимланиш эҳтимоллиги қанча катта бўлса, у шунча барқарор ва унинг энергетик жихатдан ҳосил бўлиши осон бўлади. Масалан, ацетондан ҳосил бўладиган анион манфий заряд қийматининг учта ва ацетилацетондан осон ҳосил бўладиган анионда заряд тўртта атомлар орасида бир текис тақсимланади:



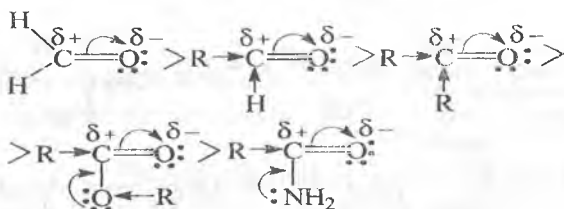
Ацетилен, циклопентадиен, инден, флуорен, толуол каби углеводородлар ҳам метилен компонентлар бўла олади.

Конденсация реакцияларида карбонил компонент вазифасини карбонил гуруҳи тутган турли альдегидлар, кетонлар, мураккаб эфирлар бажаради. Қуйидаги қаторда карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятининг камайиши келтирилган:



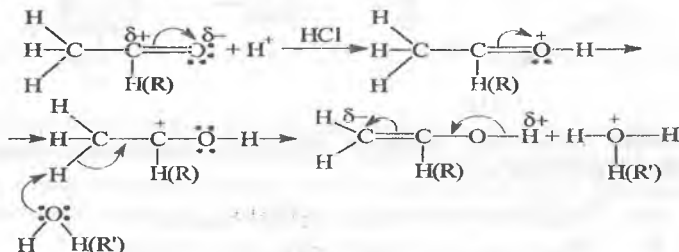
Конденсация реакциясининг тезлиги карбонил гуруҳдаги углерод атоми электрон булутининг зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча кўп мужассамланган бўлса, реакция тезлиги шунча катта бўлади.

Умуман, карбонил гуруҳ электрон булутининг зичлиги қуйидаги қаторда камайиб боради:

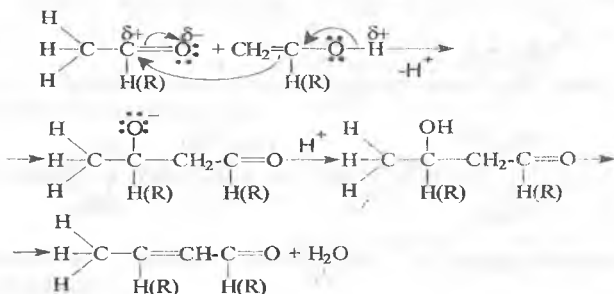


Агар карбонил компонент тутган бирикмада электроноакцептор ўринбосар (-I эффект) бўлса карбонил гуруҳ углерод атомининг реакцияга киришиш қобилияти ўринбосар тутмаган компонентга нисбатан юқори бўлади:

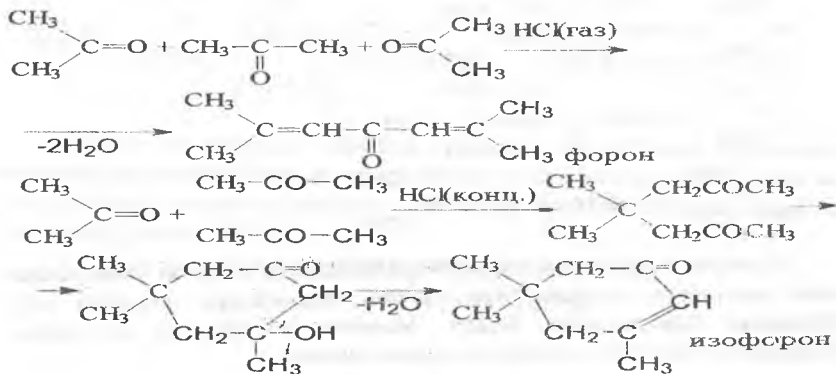
билан таъсирлашади ва α -углерод атомидаги водороднинг ҳаракатчанлигини ва ажралиб чиқишини оширади. Шунинг учун кучсиз асос хоссасини намоён қиладиган сув ёки спирт α -водородни тўртинчи олади ва оксобирикмани енол шаклга ўтказди:

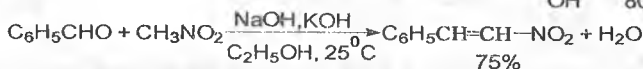
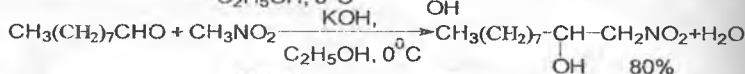
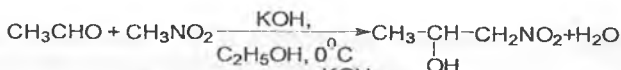


Енол шаклининг миқдори альдегид ва кетоннинг тузилишига боғлиқ бўлиб жуда оз миқдорни ташкил этади. Ҳосил бўлган енол нуклеофил вазифани ўтайди ва карбонил гуруҳга бириқади. Хужум карбонил гуруҳининг мусбат зарядланган углерод атомига йўналган бўлади:



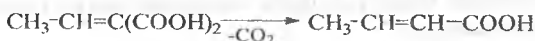
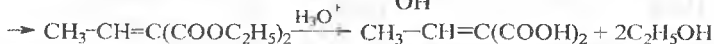
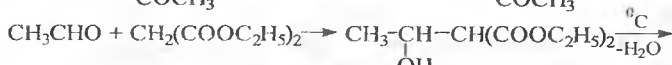
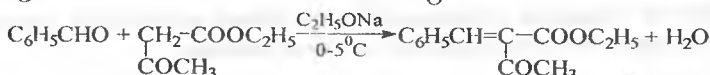
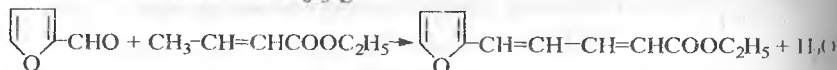
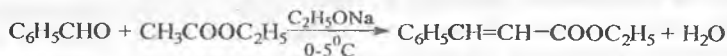
Кетонларда борадиган альдол-кэтон конденсация кислотали муҳитда осон боради. Учга молекула ацетоннинг конденсацияси натигасида форон ва изофорон ҳосил бўлади:



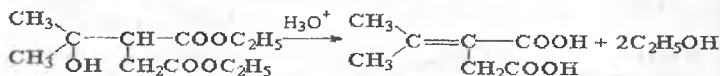
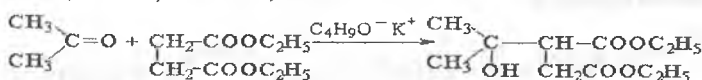


Шундай реакциялар ёрдамида турли хил нитроспиртлар олинади.

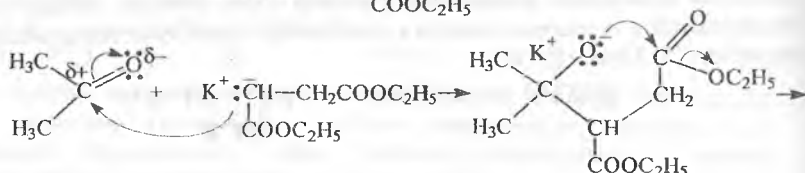
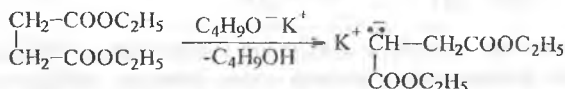
Альдегидлар малон кислота диэтил эфири, ацетосирка кислота эфирини кислота эфирлари билан кротон конденсацияга киришади:

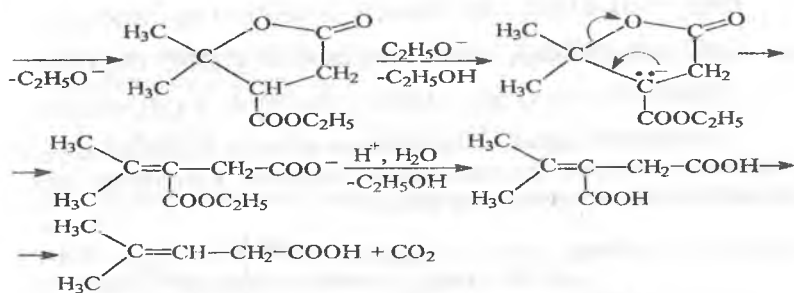


Тўйинган, α,β -тўйинмаган ва ароматик альдегидлар ҳамда кетонлар кахрабо кислотанинг диэтил эфири билан натрий этилат ёки калий бутилат иштирокида абсолют эфирда реакцияга киришади ва юкори унум билан тўйинмаган бир ёки икки асосли кислоталарни беради (С. Штоббе конденсацияси, 1893 й.). Масалан,

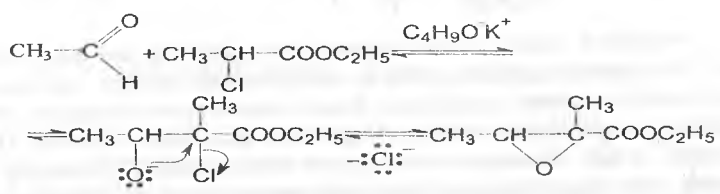


Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

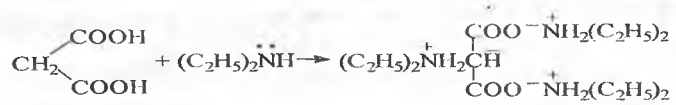




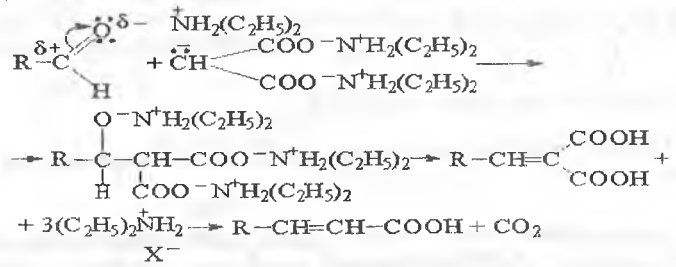
Альдегид ва кетонлар α -галогенкислотанинг мураккаб эфирлари билан калий бутиллат катализаторлигида глицид эфирларини беради (Дарзан конденсацияси):



Малон кислота асослар иштирокида иккита ёки қисман учта анион беради:

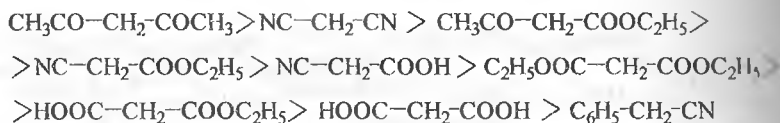


Анион эса альдегидлар ва кетонлар билан альдол конденсацияга киришади:

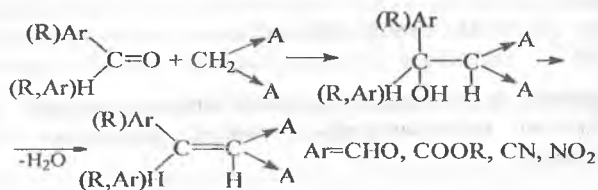


Реакция 1896 йилда Э. Кневенагель томонидан очилган бўлиб, тўйинмаган карбон кислоталар олишининг асосий усули хисобланади.

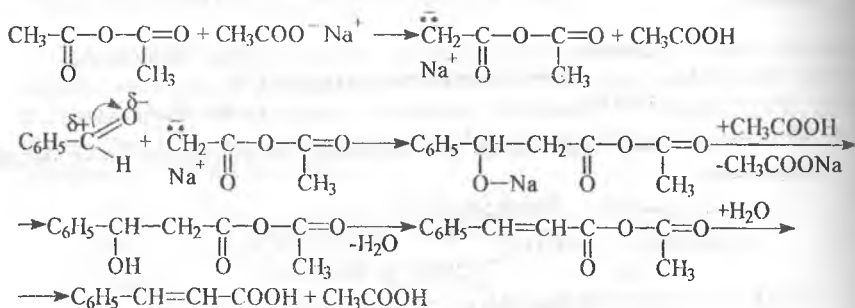
Кневенагель реакциясида метилен компонент вазифасини иккита электроноакцептор гуруҳлар орасида жойлашган бифункциональ бирикмаларнинг метилен гуруҳи уйнайди. Қуйидаги бирикмалар метилен компонентлар бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини пасайиши қатори келтирилган:



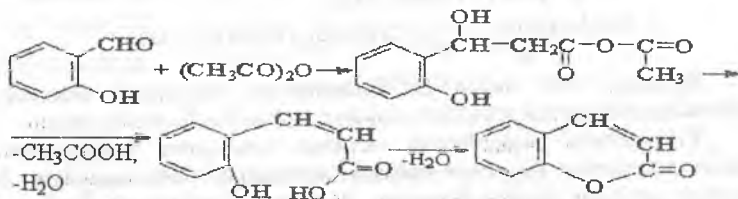
Алифатик ва ароматик альдегид ва кетонлар Кневенегель реакциясида карбонил компонентлар вазифасини бажаради. Кневенегель реакциясининг умумий ҳолда куйидагича ёзиш мумкин:



Алифатик карбон кислоталарнинг ангидридлари ҳам фаол α -водородни эга бўлганлиги сабабли учамчи аминлар ва карбон кислота тузлари иштирокида ароматик альдегидлар билан конденсацияга киришиб, тўйинмаган ароматик кислоталарни беради (У. Перкин реакцияси). Реакция 1868 йилда очилган бўлиб, механизми эса альдол конденсацияга ўхшашдир. Реакция юқори ҳароратда боради, шунинг учун оралик маҳсулот- альдолни ажратиб олиб бўлмайди:

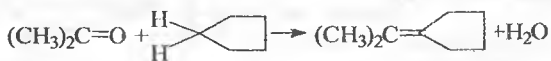


Салицил альдегид ҳам альдол конденсацияга киришади ва кумаринни беради:



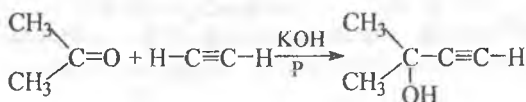
Аммо алифатик қатор альдегидлари Перкин реакциясига киришмайди.

Альдегид ва кетонлар фаол водород тугган углеводородлар билан ҳам конденсация реакциясига киришади:



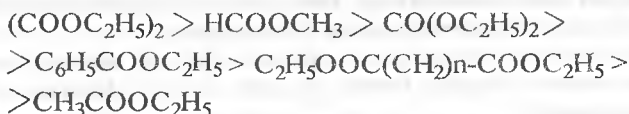
Худди шундай реакцияга инден, флуорен каби углеводородлар ҳам киришади.

Альдегид ва кетонлар билан ацетилен реакцияси натижасида ацетилен боғи тугган тўйинмаган спиртларни олиш мумкин. Масалан,

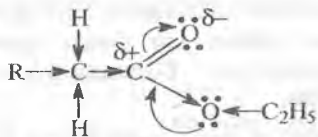


2. МУРАККАБ ЭФИРЛАР КОНДЕНСАЦИЯСИ

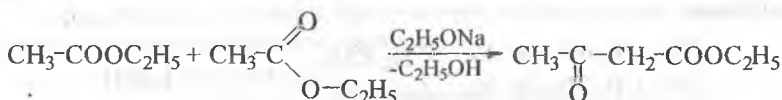
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари кучли асослар иштирокида конденсация реакцияларига киришади. Битта мураккаб эфир карбонил компонент, иккинчиси эса метилен компонент вазифасини бажаради. Карбонил компонент вазифасини бир-, икки асосли кислоталарнинг эфирлари бажаради ва уларнинг реакция қобилияти қуйидагича камайиб боради:



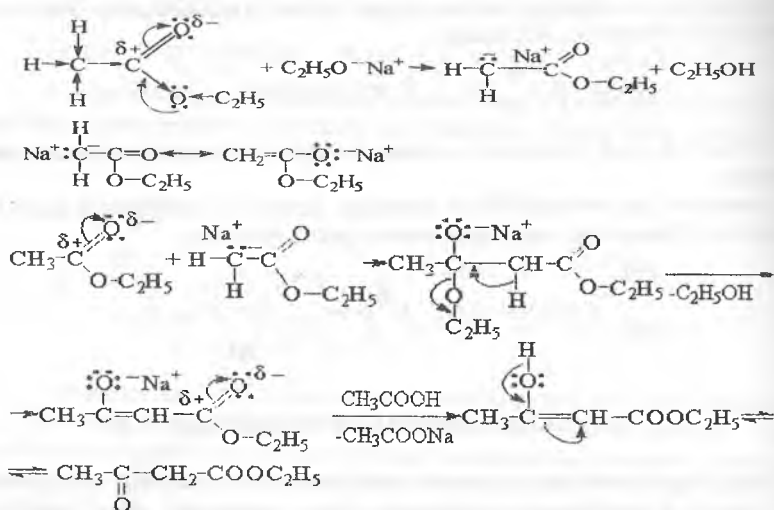
Бу конденсация реакцияларда метилен компонент вазифасини карбоксилат гуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган ва фаол водородга эга булган метил ва метилен гуруҳлар бажаради:



Сирка кислотанинг этил эфири натрий этилат иштирокида ўзаро конденсацияга киришиб, ацетосирка кислотанинг этил эфирини ҳосил қилишини 1874 йилда Кляйзен очган:

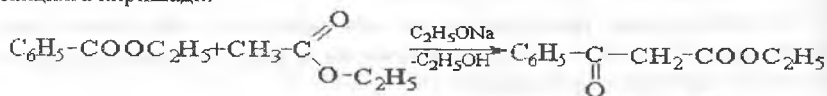


Мураккаб эфир конденсацияси нуклеофил бирикиш механизми орқали боради:



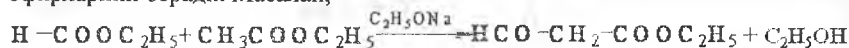
Бу реакцияни олиб бориш учун ишлатиладиган натрий метали кукун холида бўлса яхши натижа беради. Бунинг учун натрий метали толуол ёки ксилолда 98°C да суюқлантирилади ва механик аралаштиргичда аралаштириб турилса, натрий куми ҳосил бўлади. Реакцияни бошланиши учун этилацетат таркибида озгина микдорда этил спирти бўлиши керак.

Бир хил ёки турли тузилишга эга бўлган мураккаб эфирлар орасида ҳам конденсация боради. Масалан, бензой ва сирка кислота эфирлари қуйидагича реакцияга киришади:

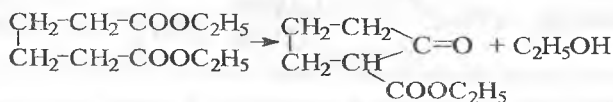


Бу реакцияда бензоилсирка кислотанинг этил эфери ҳосил бўлади.

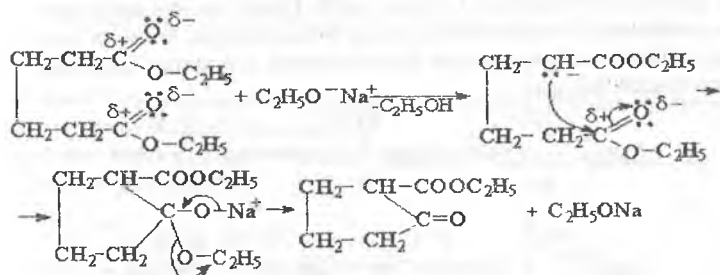
Чумоли кислотанинг эфери ҳам бошқа эфирлар билан реакцияга киришиб, реакция натижасида β-альдегидокислоталарнинг мураккаб эфирларини беради. Масалан,



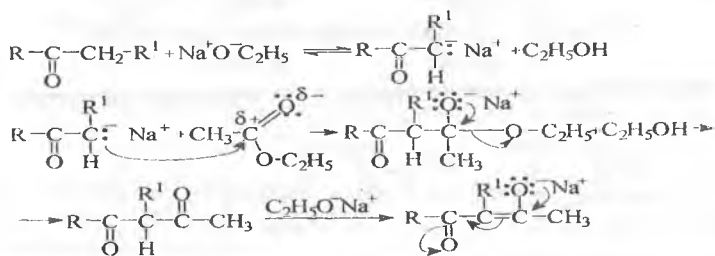
Айрим икки асосли кислоталарнинг эфирлари натрий этилат таъсирида ички конденсацияга киришади. Масалан, адипин кислота эфери В. Дикман конденсацияси натижасида 2-оксоциклопентанкарбон кислотанинг этил эфери ҳосил бўлади:



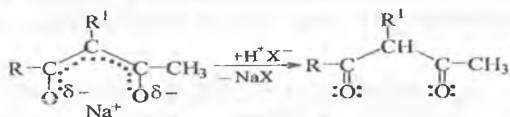
Реакция қуйидаги механизмда боради:



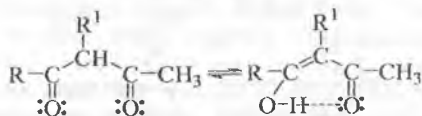
Умуман, Клийзен конденсациясини амалга ошириши учун таркибда карбонил гурух (карбонил компонент) тутган бирикмаларни олиш мумкин:



Реакция натриасида β-дикарбонил бирикманинг натрийли тузи ҳосил бўлади. Ундаги манфий заряд куйдагича тақсимлангандир:

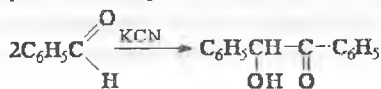


У НХ кислота таъсирида β-дикарбонил бирикмага ўтади. Бу бирикма икки шаклда- енол ва кетон кўринишда бўлиши мумкин:

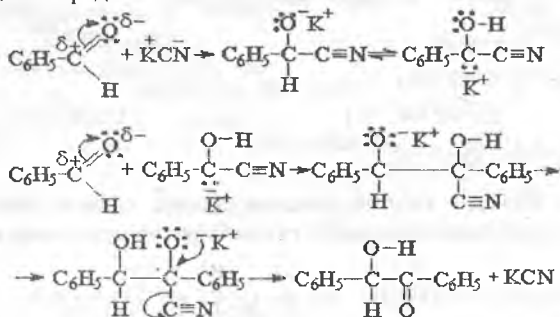


2а. БЕНЗОИН КОНДЕНСАЦИЯСИ

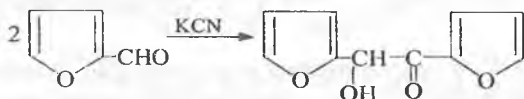
α-Ҳолатда фаол водороди бўлмаган арен карбальдегидлар калий цианид таъсирида куйдагича реакцияга киришади:



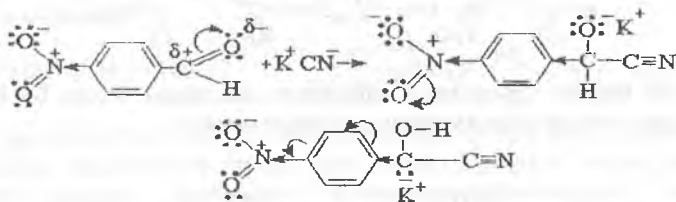
Бу реакция 1834 йилда Ю. Либих ва Ф. Вёлер томонидан очилган бўлиб, реакция натижасида ҳосил бўлган модда номи асосида бензоин конденсация дейилади. Бензоин конденсацияси С-нуклеофиль анионнинг карбонил гуруҳга бириктиши орқали боради:



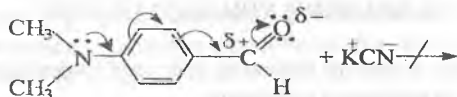
Худди шу турдаги реакцияга фурфурол ҳам киришади ва фуруинни ҳосил қилади:



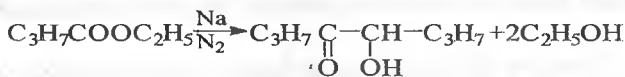
Бензоин конденсацияга аренкарбальдегидлаги электроноакцептор ёки электронодонор ўринбосарлар қандай таъсир қилади? Агар 4-нитробензальдегид олинса, цианид ионнинг бириктишидан оралик маҳсулот ҳосил бўлади, унинг нуклеофиллиги жуда кучсиз бўлгани учун кейинги босқич бормади:



Электронодонор ўринбосар тутган 4-диметиламинобензальдегид олинса, бензоин конденсацияга киришмайди, сабаби карбонил гуруҳга KCN бирикмайди:

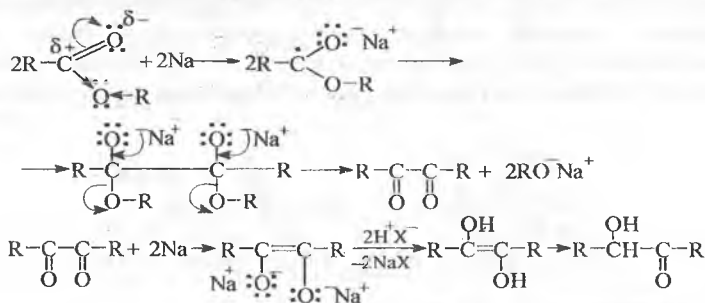


Мураккаб эфир майдаланган натрий метали билан инерт атмосферада реакцияга киришиб, α-гидроксикетонларни беради:

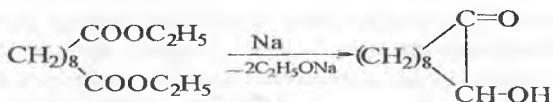


Шундай бирикмаларнинг тузилиши бензоинга ўхшаш бўлгани учун ацилоин конденсацияси деб аталади.

Ацилоин конденсация анион-радикал ҳосил қилиш ва унинг димерланиши билан боради:

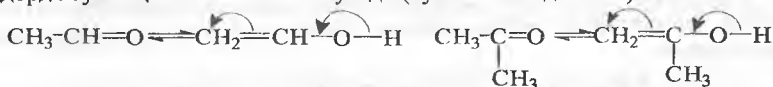


Бу конденсация ёрдамида макроҳалқа тугган бирикмалар синтез қилинади. Масалан, себацин кислотанинг этил эфири натрий метали таъсирида ўн аъзоли ҳалқа ҳосил қилади:



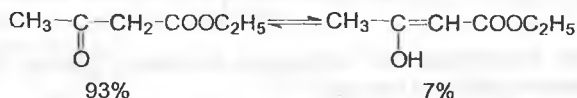
26. КЕТО-ЕНОЛ ТАУТОМЕРЛАНИШ

Бир-бирига жуда осон ўтиб турадиган шакллар таутомерлар дейилади. Бу ҳодисага эса таутомерия ҳодисаси деб аталади. Бир шаклнинг иккинчи шаклга ўтиши эса таутомер ўзгариши деб аталади. Таутомерия ҳодисаси ўзида ҳаракатчан водород атоми тугган бирикмаларга хос. Масалан, альдегидлар, кетонлар, дикетонлар ва мураккаб эфирлар таутомерия ҳодисасига учраши мумкин. Ҳар қандай альдегид ёки кетон жуда озгина микдорда бўлса ҳам енол шаклини тутади (кўпинча 1% дан кам):

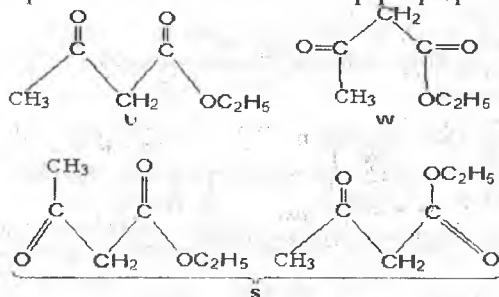


Кетон гуруҳи тугган моддалар енол шакллари билан ўзаро мувозанатда бўлса, бундай таутомерия кето-енол таутомерия деб аталади. Демак, кето-ва енол шакллари ўртасида мувозанат ҳосил бўлиши таутомерияга яхши мисол бўла олади. Бундай кето-енол таутомерия ацетосирка кислотанинг эфирида ҳам

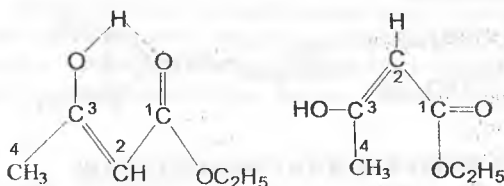
мавжуд бўлиб, унда енол шаклнинг миқдори 7%, кетон шаклиники эса 93% тенг:



Ацетосирка кислота эфирининг кетон ва енол шаклларининг ҳам турли конформерлари бор. Кетон шаклининг 4 хил конформерлари мавжуд:

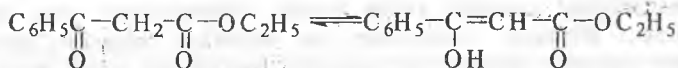


v конформер энг кутбли шакл бўлса, s шакллар энг кутбсиз конформерлардир. Ацетосирка кислота эфири енол шаклининг Z, Z ва E, E-конформерлари бор:



(дис) Z,Z-конфигурация (транс) E,E-конфигурация

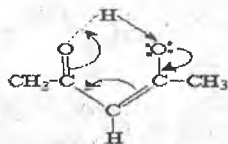
Худди шундай таутомерланиш бензоил сирка кислота эфирида ҳам кузатилади:



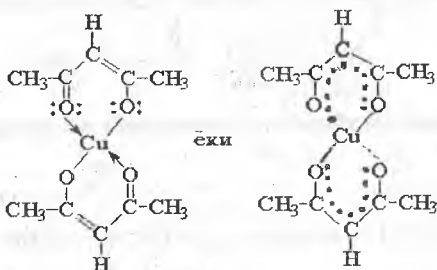
Таутомерия ҳодисани β-дикетонларда ҳам кузатишимиз мумкин. Масалан, ацетилацетон молекуласининг 80% оддий шароитда енол шакли ҳолида бўлади:



Ацетилацетоннинг цис-енол шаклининг барқарорлигига сабаб шуки, ундаги гидроксил ва карбонил гуруҳлар ўзаро ички молекуляр водород боғини ҳосил қилади:

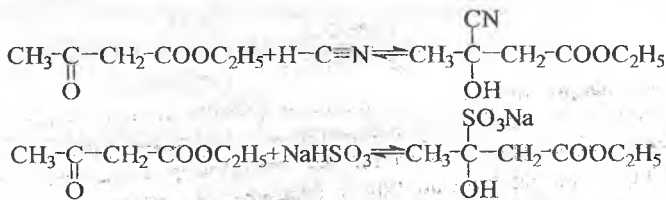


β -Дикарбонил бирикмаларнинг цис-енол шакли туз беради, ундаги металл ион иккита кислород атомлари билан боғланган бўлади. Айниқса, оғир металлларнинг тузлари эримайдиган хусусиятга эга. Металл ион ички комплекс ҳосил қилиб боғлангани учун хелат бирикма дейилади. Хелатлар сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Хелат тузилишни икки хил кўринишда ёзиш мумкин. Масалан, миснинг ацетилацетон билан берган хелати:

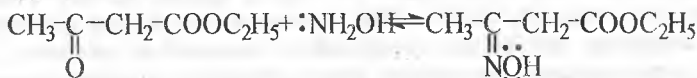


Таутомер шаклда учрайдиган барча бирикмалар кетон ва енолга ҳос реакцияларга кириша оладилар. Бундай реакцияларни ацетосирка кислота эфери мисолида кўриш мумкин. Ацетосирка кислота эфери кетонларга ҳос ҳамма реакцияларни беради.

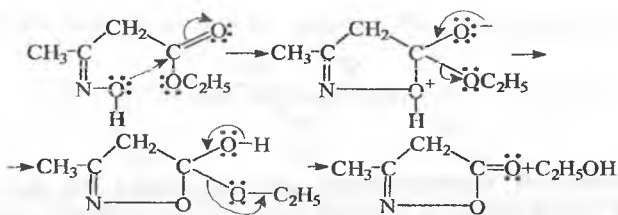
Ацетосирка кислота эфирининг карбонил гуруҳига С-нуклеофиллардан HCN ва натрий бисульфит бирикишини айтиш мумкин:



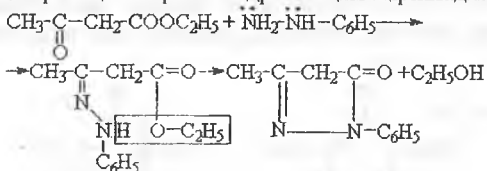
Унинг гидросиламин билан реакцияси ҳам даставвал карбонил гуруҳ ҳисобига боради:



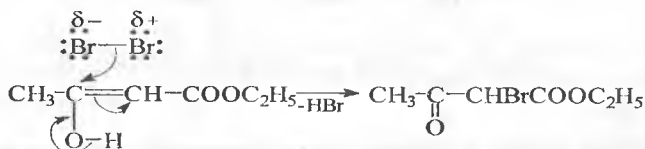
Кейин эса гетерохалқа ҳосил қилиш билан реакция тугайди:



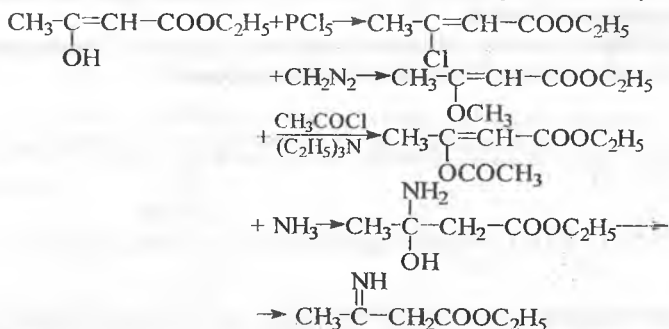
Худди шундай реакцияга фенолгидразин ҳам киришади:



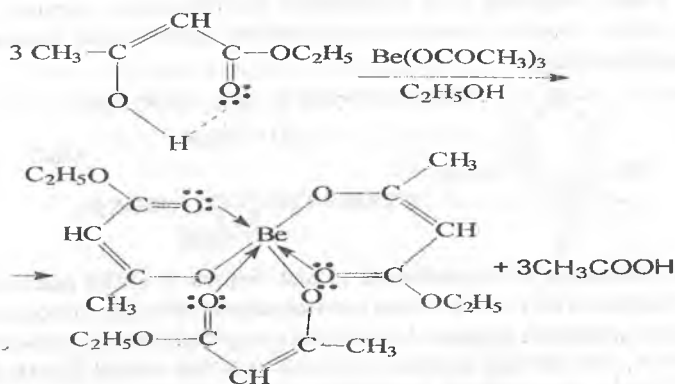
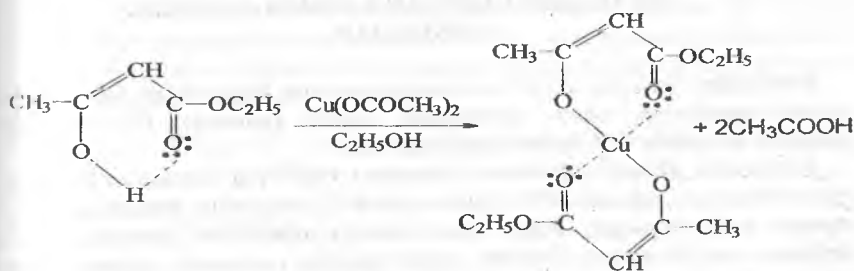
Ацетосирка кислота эфирини бромлаш ҳам енол шакли орқали боради:



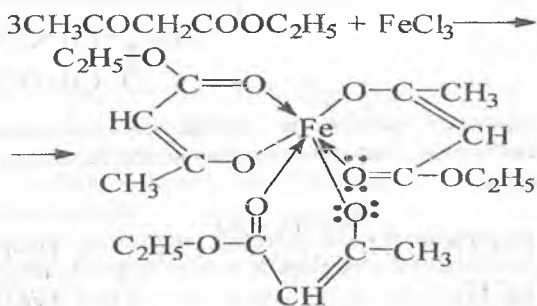
Ацетосирка кислота эфирининг енол шакли фосфор-(V) хлорид, ацетилхлорид, бензоилхлорид, диазометан, NH_3 билан реакцияга киришади:



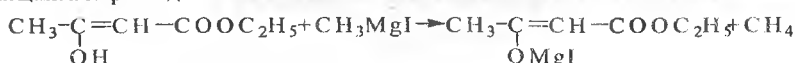
Ацетосирка эфери кислоталик хоссасини намоён қилади. Унинг рКа қиймати 11 га тенг. Шу сабабга кўра у металл хосилаларни кўп беради ва уларга енолятлар деб аталади. Ишқорий ва ишқорий-ер металллар, натрий гидрид, металлорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб енолятларни ҳосил қилади. Ацетосирка кислота эфери мис, бериллий, алюминий, никель, кобальтларнинг (II ва III валентли) ацетатлари билан реакцияга киришади ва тузларни беради:



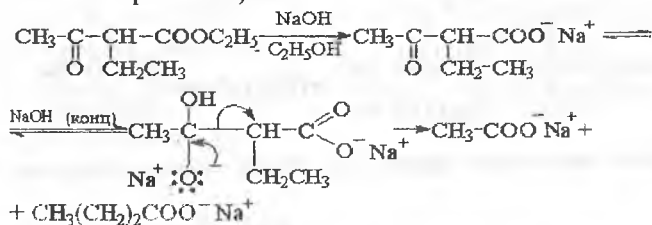
Ацетосирка кислота эфери турли металл ионлари билан тузлар беради. Эфирнинг аниони амбидент ион бўлиб, бир қанча реакция марказига эга. Унинг тузи асосан ион жуфти холида бўлади. Умуман, ацетосирка кислота эфери оғир металлларнинг ионлари билан ички молекуляр хелатларни беради. У темир-(III) хлорид эритмаси билан кизғиш бинафша ранг ҳосил қилади:



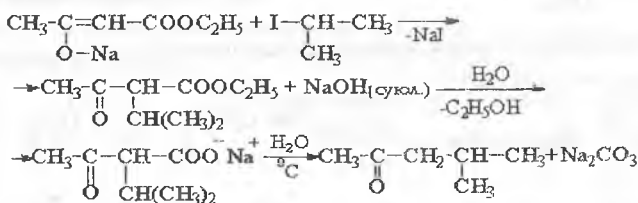
Ацетосирка эфери кето-енол шаклида магнийорганик бирикма билан реакцияга киришади:



Бу реакцияга кетонли парчаланиш дейилади. Агар ацетосирка кислота эфери гомологларига концентрланган (~5 м) ишқор таъсир эттирилса, С-О ва С-С боғларнинг узилиши билан реакция кетади ва карбон кислота тузи ҳосил бўлади (кислотали парчаланиш):

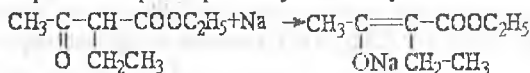


Ана шу реакциялардан фойдаланиб, ҳар турли кетон ва кислоталар синтез қилинади. Масалан, метилизобутилкетон куйидагича олинади:

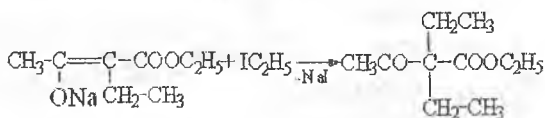


Ҳосил бўлган β-кетокислота тузи беқарор бўлиб, қиздирилса ўзидан Na₂CO₃ ажратиб, метилизобутилкетонга айланади.

Натрий ацетосирка кислота эфирдан алкиллаш натижасида ҳосил бўлган бирикмага яна натрий таъсир эттирилса туз олиш мумкин:

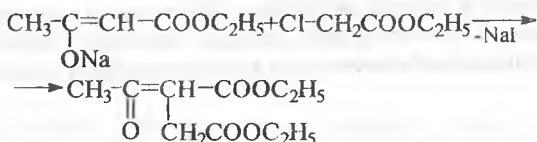


Бу тузга иодэтан қўшиб, ацетосирка эфирнинг янги гомологини синтез қилинади:

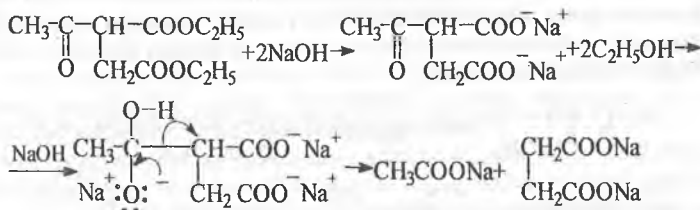


Бу эфирни, юқорида баён этилганидек, кетонларга ва кислоталарга айлантириш мумкин.

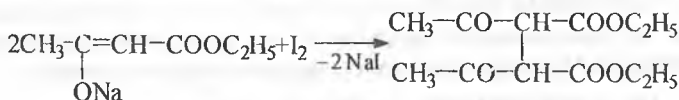
Натрий ацетосирка эфирдан икки асосли кислота олиш учун унга монохлорсирка кислотанинг этил эфери таъсир қилинади:



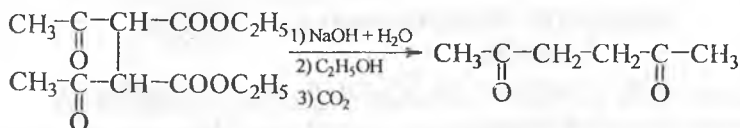
Сўнгра бу бирикма кислотали парчаланишга учратилади:



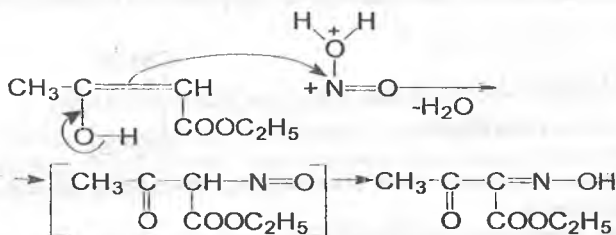
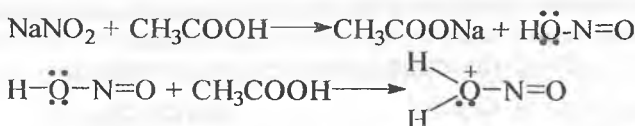
Натрий ацетосирка эфирга иод таъсир этсак, қуйидагича реакция боради:



Бу бирикмадан кетонли парчалаш билан ацетонилацетон олинади:

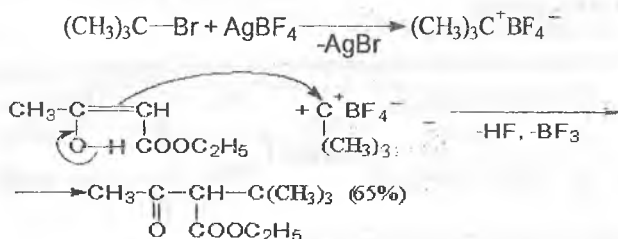
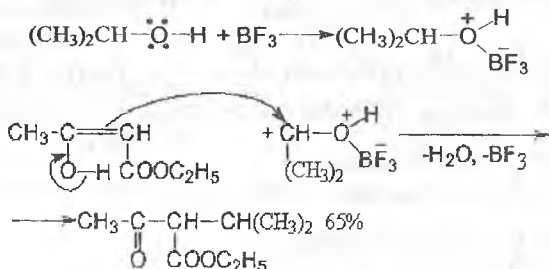


Ацетосирка кислота эфирининг сирка кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилса нитрозираш реакцияси боради:

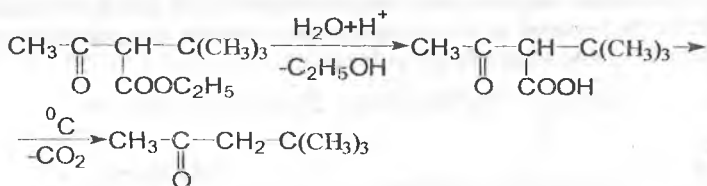


Ацетосирка кислота эфери билан альдегидларнинг конденсацияси каталитик миқдордаги асослар (иккиламчи ёки учламчи аминлар, пиперидин) таъсирида боради. Реагентларнинг моллар нисбатига қараб, алкилиден-ацетосирка ёки алкилиденбисацетосирка кислота эфирлари ҳосил бўлади:

қилган комплекслари таъсирида алкиллаш фақат юмшоқ углерод атоми бўйича боради. Шундай усул билан тармоқланган радикал тутган алкилацетосирка кислота эфирлари синтез қилинади:



Шундай усул билан олинган алкилалмашинган ацетосирка кислота эфирларидан кетонли парчалаш орқали тармоқланган алкил радикали тутган метилкетонлар синтез қилинади:

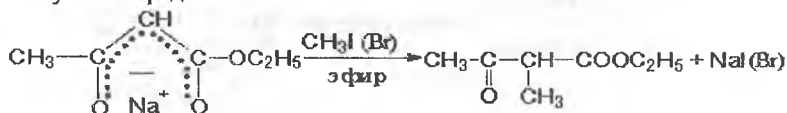


Ацетосирка кислотанинг эфирини алкиллаш алкилловчи реагентнинг тузилишига, эритувчининг ва металл атомининг табиатига боғлиқ бўлади. Алкиллаш реакциясининг йўналиши чиқиб кетувчи гуруҳ X^- ва R -радикалнинг тузилишига боғлиқ бўлади.

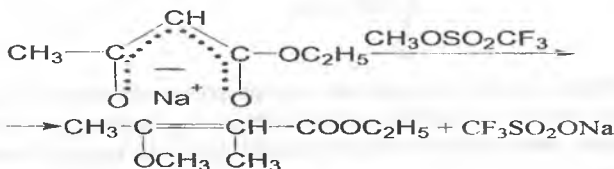
Енолят ион кучли Льюис асоси бўлиб, иккита реакция марказига эга. Иккита функционал гуруҳ ўртасида жойлашган углерод атоми юмшоқ ва каттик атом кетон гуруҳининг кислороди бор.

Алкилловчи реагент радикали канча каттик кислота бўлса ёки чиқиб кетувчи X^- гуруҳ қанча электроманфий ва барқарор анион бўлса ҳамда R -радикал электроноақцептор хоссани намоён қилса реакция натижасида эфир хосил бўлади. Агар X^- гуруҳ электрманфий хоссага эга бўлмаса ва радикал юмшоқ кислота бўлса, реакция углерод атоми бўйича боради. Натрий

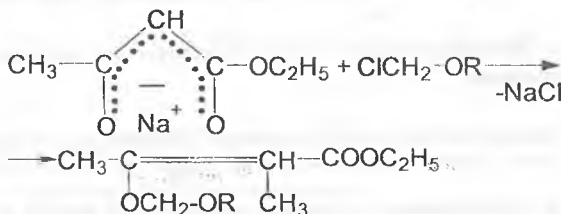
ацетосирка кислотанинг эфирини RI ёки RBr билан алкилланса реакция углерод атоми бўйича боради:



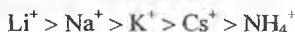
Алкилловчи реагентдаги галоген атоми кучли электроманфий элемент бўлса, эфир ҳосил бўлади:



Алкилловчи реагент R-электроноакцептор гуруҳ тутган бўлса, реакция қаттиқ кислород атоми бўйича боради:



Металл ва эритувчи табиатининг таъсири. Металл катионлар қаттиқ кислоталарга киради:

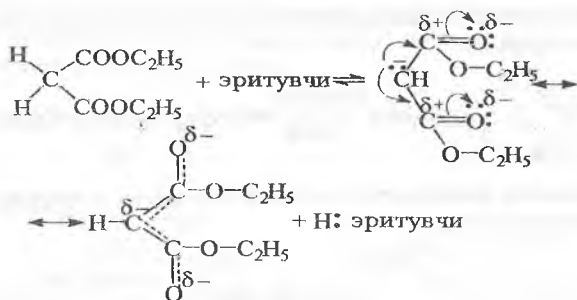


Литий ацетосирка кислотанинг галогеналкан билан реакцияси углерод атоми бўйича боради ва эритувчининг табиатига қараб O- ва C-алкиллаш боради:

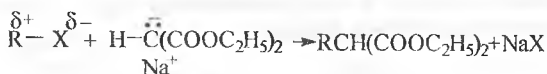
	O-алкиллаш	C-алкиллаш
C ₂ H ₅ OH	0	100
CH ₃ COCH ₃	10	90
(CH ₃) ₂ SO	47	53
(CH ₃) ₂ NCHO	48	52

4. МАЛОН ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

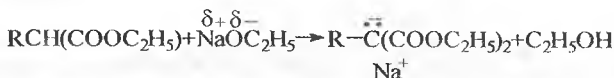
Малон кислота таркибидаги метилен гуруҳнинг водородлари иккита электроноакцептор карбэтоксигуруҳлар таъсирида фаоллашгандир. Шунинг учун у C-H кислота бўлиб, у карбанион ҳосил қилиш қобилиятига эга:



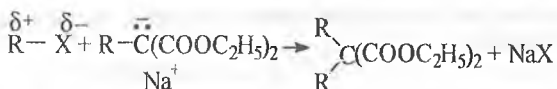
Айниқса, этанол эритмасида натрий этилат иштирокида малон эфири ион ҳосил қилади ва натрий диэтилмалонатга айланади. Бу бирикма осон алкилланади, ацилланади ва бошқа электрофиль реагентлар билан реакцияга киришади:



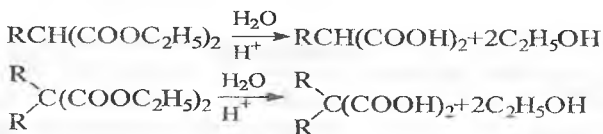
Малон эфирининг ҳосил бўлган гомологи яна натрий этилат билан реакцияга киришади:



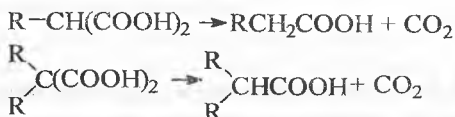
У эса яна галогеналкан таъсирида диалкилмалон эфирга ўтади:



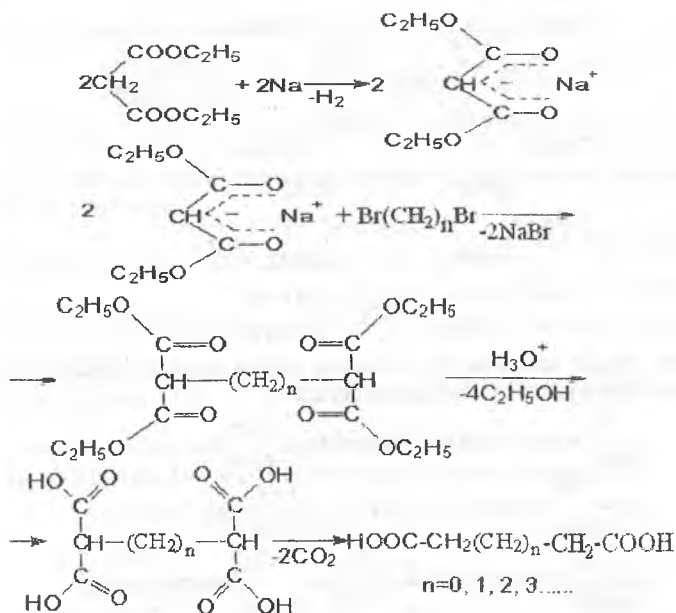
Алкилмалон ва диалкилмалон эфирлар ишқорли ёки кислотали муҳитда гидролизланса, алкилмалон кислоталар чиқади:



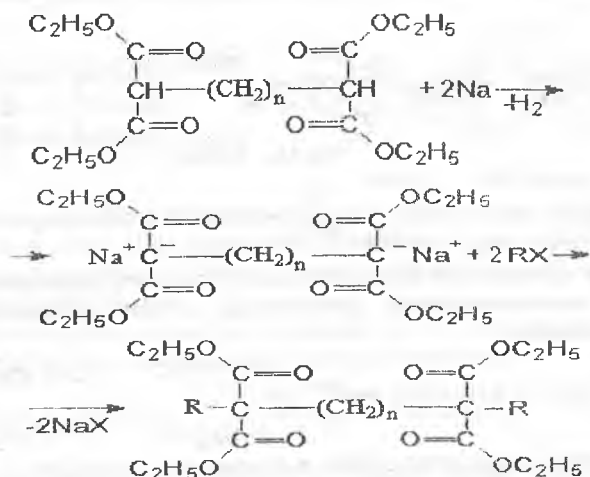
Бу карбон кислота киздирилса осон декарбоксиллашга учрайди ва бир асосли кислотага айланади:



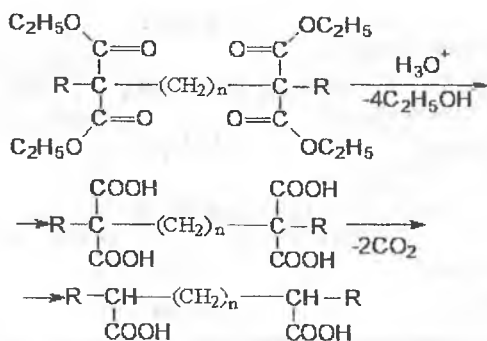
Малон эфири икки асосли кислоталар олиш учун ишлатилади:



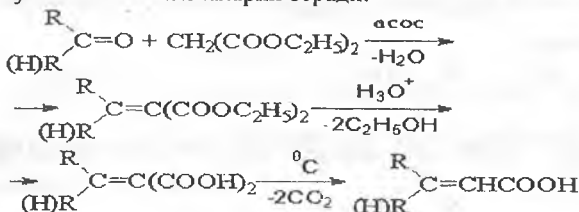
Агар тетракарбон кислотанинг эфирига натрий метали таъсир этилса, иккита метил гурухининг водородлари натрий металига алмашади. У 2 моль галогеналкан билан қуйидагича реакцияга киришади:



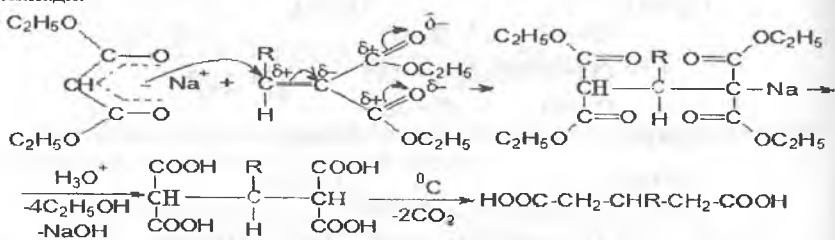
Бу маҳсулот гидролиз қилинса диалкилтетракарбон кислота ҳосил бўлади. У киздирилса декарбоксиллаш кетади ва икки асосли кислотага ўтади:



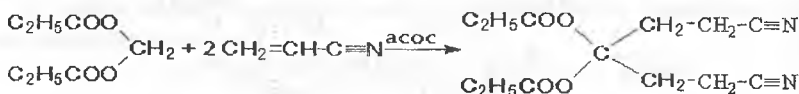
Малон эфири альдегид ва кетонлар билан асос таъсирида реакцияга киришади ва тўйинмаган кислоталарни беради:



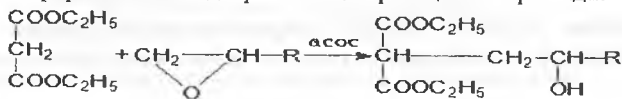
Алкилмалон эфирлари нуклеофил реагентларни осон бириктиради. Натрий малон эфири нуклеофил вазифасини ўтайди. Реакция натижасида алкилиденбисмалон кислота эфири ҳосил бўлади, ундан икки асосли кислота олинади:



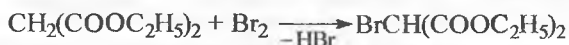
Мураккаб тузилишга эга бўлган моддалар олиш учун натрий малон эфири кўш боғ ва электроноакцептор ўринбосарлар тугган бирикмалар билан реакцияга киритилади.



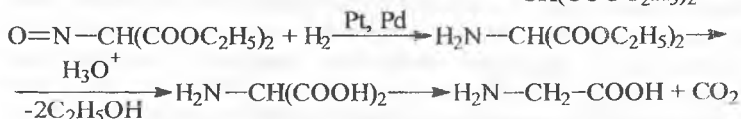
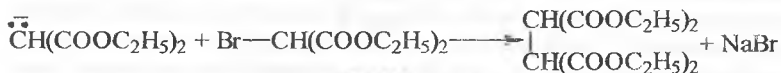
Малон эфири алкеноксидлар билан ҳам реакцияга киришади:



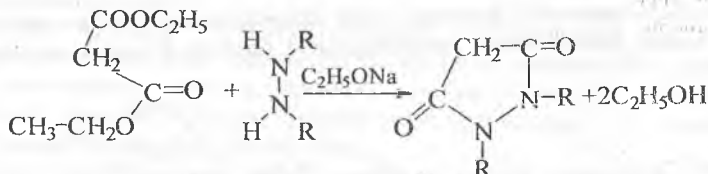
Малон эфирини галогенлаш ва нитрозирлаш мумкин:



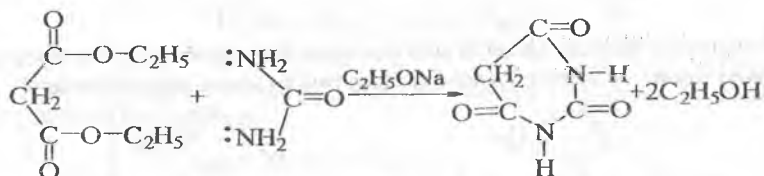
Бу бирикмалардан аминокислоталар ва кўп асосли кислоталар синтез қилинади. Масалан,



Малон эфирнинг гидразинлар билан реакцияси натижасида гетероҳалқали бирикмалар—пиразолидиндионлар ҳосил бўлади:

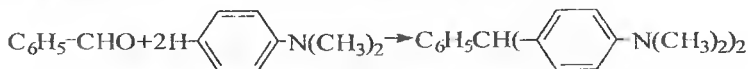


Малон эфир мочевина билан барбитур кислотани беради:

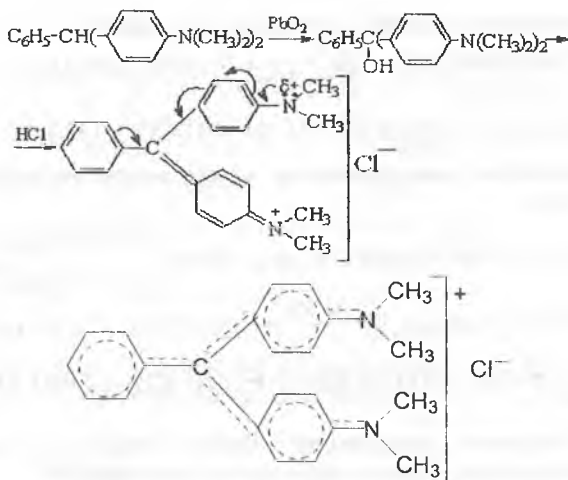


Ароматик альдегидлар, кетонлар ва кислота ангидридлари, учламчи ароматик аминлар ва феноллар билан реакцияси трифенилметан бўёқларини олиш учун ишлатилади. Реакция протон (H_2SO_4) ва апротон кислоталар таъсирида олиб борилади.

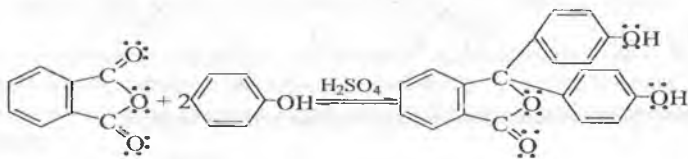
Бензальдегид ва диметиланилиннинг ZnCl_2 таъсиридаги реакциясидан малахит кўкининг рангсиз лейко асоси ҳосил қилинади:



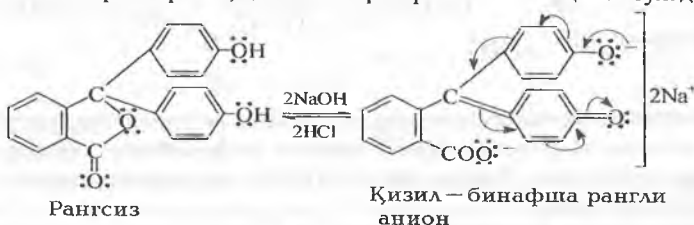
Лейко асосини кўрғошин-(IV) оксиди билан оксидланса рангсиз карбинолга айланади. Карбинолга хлорид кислота қўшилса малахит кўки ҳосил бўлади:



Фтал ангидридининг феноллар билан конденсацияси сульфат кислота ёки рух хлорид катализатори таъсирида олиб борилса фталейнлар ҳосил бўлади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот фенолфталеин деб аталади ва унга NaOH таъсир эттирилса, қизил-бинафша рангли анион ҳосил бўлади:

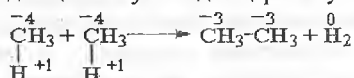


VI БО Б. ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

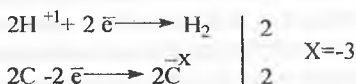
Органик кимёда органик бирикмаларни оксидлаш деганда молекула таркибига кислород атомини киритишга ёки водород атомини тортиб олишга ва қайтариш деганда эса молекулага водород атомининг бирикишига айтилади. Органик кимёдаги оксидланиш-қайтариш реакцияларини электрон назарияси асосида тўларок тушунтириш мумкин. Электрон назарияга биноан оксидлаш (ёки қайтариш) деб электронларни тўла ёки қисман йўқотишга ёки оксидланиш даражасининг ошишига айтилади. Углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда органик моддаларнинг брутто формуласидан фойдаланиш қабул қилинган. Аммо брутто формулалардан фойдаланиб, углероднинг оксидланиш даражаси аниқланганда турли бутун ёки касрли қийматлар ҳосил бўлади. Масалан, метанда углероднинг оксидланиш даражаси -4 га, этанда -3 га, пропанда -2,67 га ва бутанда -2,5 га тенг бўлади. Бу эса оксидланиш даражасини аниқлашнинг бошқа усулларини ахтаришга сабаб бўлди. Ж. Матье, Л. Алле (1957 й.) углерод атоми учун беш хил оксидланиш даражасини, Дж. Марч (1985 й.) эса органик бирикмаларни шартли равишда бешта категорияга бўлишни таклиф қилади.

Аммо тўйинган углеводородларнинг молекулаларидаги углерод атомларининг оксидланиш даражасини батафсилроқ текширилганда уларнинг турли оксидланиш ҳолатида эканлиги маълум бўлади ва оксидланиш даражасини аниқлашда брутто формуласидан фойдаланиш тўғри келмайди деган хулосага келинади (Курбатов Ю.В.).

Этан молекуласини икки молекула метан оксидланиб метил радикалларнинг бирикишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин:

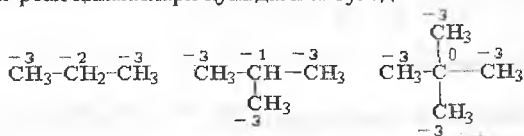


Иккала водород атомлари иккита электрон бириктириб водород молекуласигача қайтарилди:

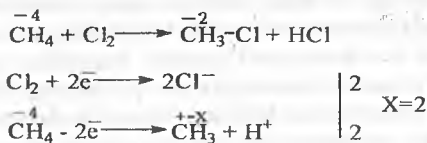


Иккала углерод атоми иккита электрон бериб, оксидланиш даражасини -4 дан -3 га оширади.

Пропан, изобутан, неопентандаги углерод атомларининг оксидланиш даражаларининг реал қийматлари қуйидагича бўлади:

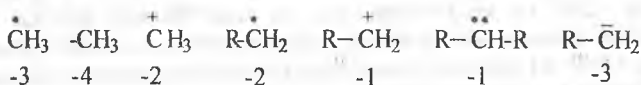


Углеводород водород атоми электроноакцептор ўринбосарга алмаштирилса углерод атомининг оксидланиш даражаси икки бирликка ортади. Бундай ҳолатни реакциянинг электрон баланс тенгламасидан кўриш мумкин:



Электронодонор ўринбосарлар (металлар, электромусбат металлоидлар В, Р, Si) ва анионнинг заряди углероднинг оксидланиш даражасини ўзгартрмайди.

Радиқалларнинг ва ионларнинг оксидланиш даражаси куйидагича аниқланади:



Атомлар ёки атомлар гуруҳининг валент ҳолатлари ўзгарганда углероднинг оксидланиш сонлари ўзгаради. Ҳисоблашлар кўрсатадики, молекулада битта π-боғ ҳосил бўлганда углероднинг оксидланиш даражаси бир бирликка ортади:



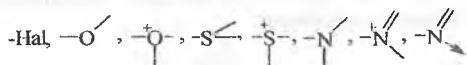
Органик бирикмалардаги углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда юқорида айтилганларга ва аноганик элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлаш қондасига риоя қилиб, куйидагиларга амал қилиш зарур:

1. Довимий оксидланиш сонларига эга бўлган атомларга (водород, металлар, галоген, кислород ва бошқаларга эътибор бериб, органик бирикмаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак;

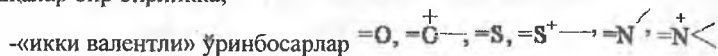
2. Электроманфийлиги $\chi < 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электромусбат атомлари (водород, металлар, электромусбат металлоидлар В, Р, Si) углерод атомларининг оксидланиш даражаси манфий қийматини аниқлайди;

3. Электроманфийлиги $\chi > 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электроманфий атомлари оксидланиш даражасини ошишини ёки сонларнинг мусбат қийматини аниқлайди, шулар жумласидан,

-«бир валентли» ўринбосарлар

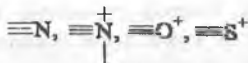


ва бошқалар бир бирликка;



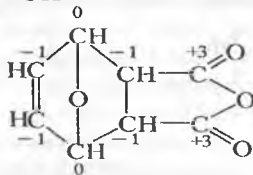
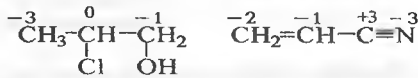
ва бошқалар икки бирликка;

- «уч валентли» ўринбосарлар

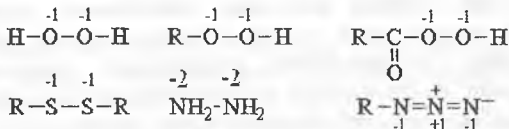


ва бошқалар уч бирликка оширади.

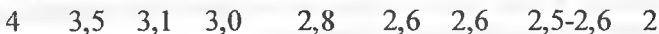
- углерод атоми ($\chi=2,5$) ўринбосар сифатида оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



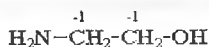
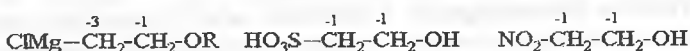
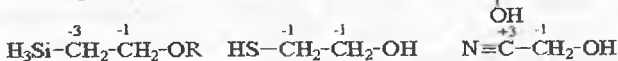
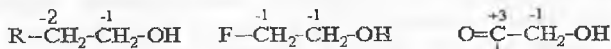
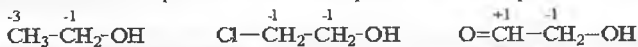
4. Углерод атомига ўхшаш бир хил гетероатомлар ҳам оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар ўзаро оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



5. Турли гетероатомлар бўлганда Полингнинг элементлар электроманфийлик шкаласи - χ қийматларидан фойдаланиш лозим бўлади:



Углероднинг оксидланиш даражасини электрон баланс тенғламалари асосидаги ҳисоблашлар кўрсатадики, қутбли ўринбосарлар (электрон-акцептор, электронодонор, «электронейтраль»), шунга мос равишда электроманфий, электромусбат ёки С-атоми) қўшни (β -) ва ундан узокроқда (γ , δ - ва бошқа) жойлашган атомларнинг индуктив, мезомер ва бошқа таъсирларнинг йўналиши ва қийматлари оксидланиш даражасига таъсир қилмайди:



Бундай ифодалашда углерод атомининг оксидланиш даражаси касрли сон бўлиши мумкин, ҳаттоки у ноклассик локаллашган боғларга эга бўлиб, тоқ электронлар сонига ёки шунга ўхшаш делокаллашган боғлари бўлиши мумкин:



Проф. Ю.В. Курбатовнинг фикрича, органик бирикмалар молекуласидаги углерод атомининг реал оксидланиш даражаси қийматини аниқлаш учун қуйидаги қоидаларга амал қилиш зарур:

Ҳар қандай углерод атомининг оксидланиш даражаси қийматини аниқлаш учун моддаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак. Ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг электромусбат қиймати, ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг мусбат қийматлари ёки («бир валентли» ўринбосарлар), бир бирликка («икки валентли» ўринбосарлар), икки бирликка («уч валентли» ўринбосарлар), уч бирликка оширишни ҳисобга олиш лозим.

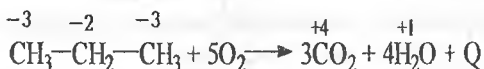
Агар углерод атоми тоқ электронларга эга (боғларнинг бир-, уч-, беш- ва етти электронли системалари) бўлган атомлар билан боғланган бўлса ёки делокаллашган боғлар тутса, углерод атоми ўринбосар сифатида оксидланиш даражасининг ўзгаришига ҳисса қўшмайди.

Шундай қилиб, биз органик кимёда қўлланиладиган расмий оксидланиш даражаси тушунчаси ўрнига умумкимё тушунчасини қўллаш ҳақида фикр юритдик. Умумкимё тушунчаси бўйича оксидланиш даражасининг ўзгариши ҳар қандай элементар реакцияларда электронларнинг (бир ёки жуфт электронларни) ўтиши билан боғлиқ бўлади. Бундан эса биз органик кимёда оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларини ёритишда фойдаланишга ҳаракат қиламиз.

Органик бирикмаларни оксидлашда оксидловчилар сифатида ҳаво кислороди, озон, калий перманганат, хром оксиди, калий бихромат ва H_2SO_4 аралашмаси, нитрат кислота, водород пероксид, гидропероксидлар, натрий персульфат, селен оксиди, кўргошин оксиди, кўргошин тетраацетат, металлларнинг оксидлари ва бошқалар қўлланилади.

Органик бирикмаларнинг тузилишига қараб, оксидланиш реакциялари осон ёки қийин боради. Айниқса, алканлар оксидловчилар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади. Умуман, алканларнинг оксидланиши турли йўналиш бўйича боради.

Алканлар кислородда тўла ёниб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Реакция жуда катта иссиқлик чиқиши билан боради (46000—50000 кж/кг.) Бунда алкан тўла оксидланади:



Аммо органик синтез учун углеводородларни қисман оксидлаб, спиртлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар олиш катта аҳамиятга эга. Алканларни оксидлаш суюқ ёки газ фазада олиб борилади. Алканларни қисман оксидлаш юқори ҳароратда, босим остида олиб борилади.

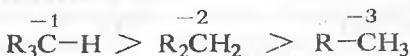
Молекуляр массаси катта алканлар оксидланганда, углерод-углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва турли карбон кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу усулдан фойдаланиб, саноатда синтетик кислоталар олинади ва улардан совун тайёрланади:



Оксидловчи сифатида молекуляр кислород қўлланилганда, углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни гидропероксидларгача (аутооксидлаш) оксидлаш мумкин. Улардан спиртлар ва кислоталарнинг аралашмаси олинади. Учламчи углерод атомидаги С-Н боғ бирламчига нисбатан фаолроқ

бўлганлиги учун осон оксидланади. Оксидланиш тезлиги $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---H} \\ | \end{array}$ боғдан

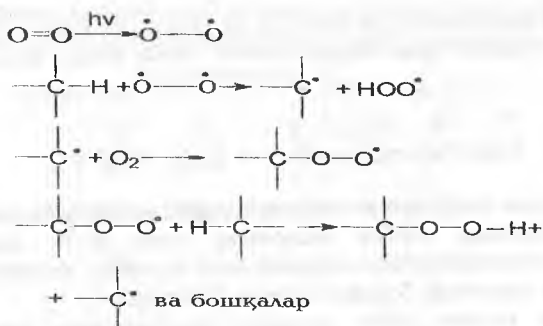
бирламчи $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ боғга қараб камаяди:



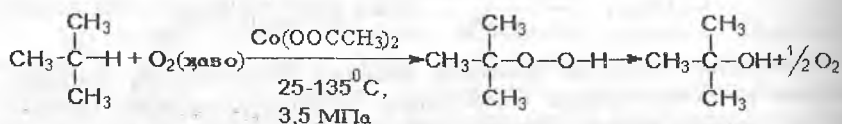
Эҳтимол, углерод водород боғларининг турлича кутбланганлигига сабаб углерод атомлари ҳар хил электроманфийлик қийматига эга. Углерод атомларининг оксидланиш даражаси ҳам ҳар хил ва оксидланиш жараёнида ҳосил бўладиган учламчи радикаллар иккиламчи ва бирламчи радикалларга нисбатан барқарордир.

Аммо, шунга қарамасдан молекуляр массаси кичик бўлган алканларни- CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} кислород билан катализаторлар иштирокида оксидлаб турли органик бирикмаларни олиш синтетик жиҳатдан катта аҳамиятга эга.

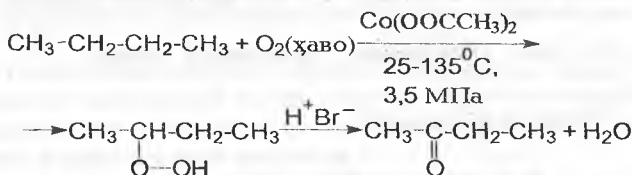
Алканларни оксидлашда кислород молекуласи бошлаб берувчилар таъсирида қисман бўлса ҳам радикалга ўтади. Бу алканлар молекуласидаги иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги С-Н боғи билан реакцияга киришиш учун етарли бўлади:



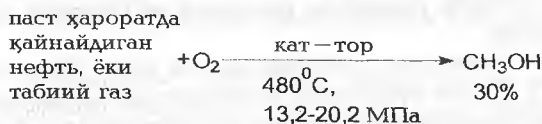
Ҳосил бўлган гидропероксидлар реакция шароитига қараб турли кислородли бирикмаларга парчаланadi. Масалан, изобутанни 25-135⁰С да 3,5 МПа босим остида $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ иштирокида ҳаво кислороди билан учламчи бутил спиртгача оксидлаш мумкин:



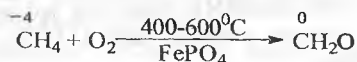
Худди шундай шароитда $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ни метилэтилкетонгача оксидланади:



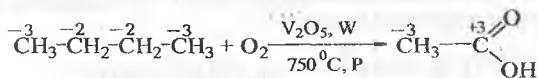
Ҳосил бўлган гидропероксид HBr билан парчаланadi. Табиий газларни ёки нефтни паст ҳароратда қайнайдиган фракциясини 13,2-20,2 МПа босим остида O_2 билан металл катализатор иштирокида 480⁰С да оксидланса 30% унум билан метанол ҳосил бўлади:



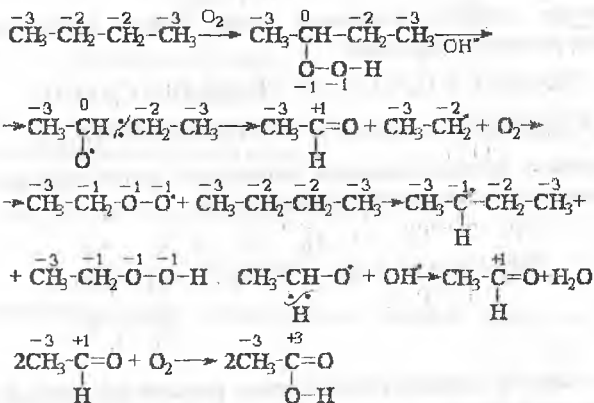
Метанни оксидлаб чумоли альдегиди олинади:



Бутан ҳаво кислороди билан ванадий оксиди, вольфрам метали иштирокида юқори ҳароратда оксидланса сирка кислота ҳосил бўлади:

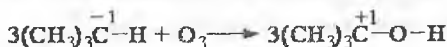


Реакция углерод атомлари оксидланиш даражасининг ўзгариши билан боради:

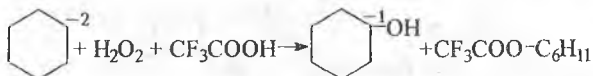


Реакция саноатда сирка кислота олиш учун ишлатилади.

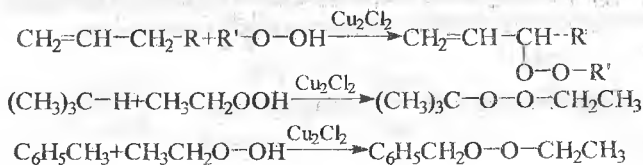
Учламчи С-Н боғи тутган алканларни оксидлаш перкарбон кислоталар, калий перманганатнинг ишкорли эритмаси, хромат ва бихроматларнинг кислотали аралашмасида УБ нур таъсирида ёки озон билан олиб борилса спиртлар ҳосил бўлади:



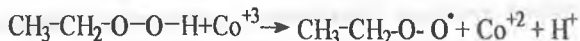
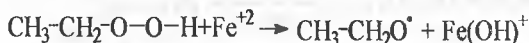
Алканлардаги иккиламчи углерод атомларини ва циклоалканларни оксидлаш учун пергидрол ва трифторсирка кислота ишлатилса, иккиламчи спиртларнинг аралашмаси ва уларнинг трифторацетатлари ҳосил бўлади. Масалан:



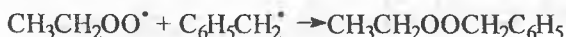
Агар оксидловчилар сифатида гидропероксидлар ва Cu^{+1} , Co^{+3} , Fe^{+2} каби бошлаб берувчилар иштирокида оксидлаш олиб борилса учламчи, бензил- ва аллил ҳолатидаги углерод атомларидаги С-Н боғи пероксидларга ача оксидланади:



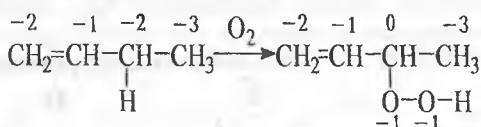
Реакциянинг биринчи босқичида RO^\cdot ёки $R-OO^\cdot$ ларнинг ҳосил бўлиши бошлаб берувчининг табиатига боғлиқ:



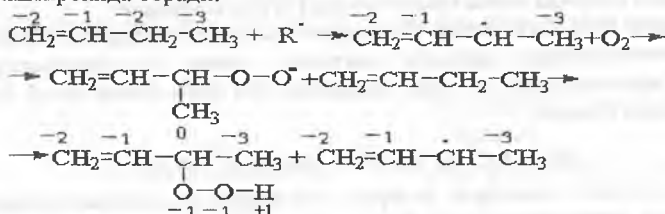
Реакциянинг кейинги босқичида ҳосил бўлган радикаллар углеводородлар билан реакцияга киришади:



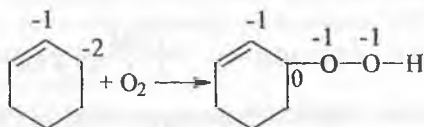
Алкенларнинг аутооксидланиши натижасида аллил ҳолатдаги водород атоми оксидланади ва гидропероксидларни беради:



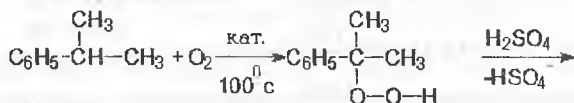
Реакция жараёни занжирли бўлиб, эркин радикал механизмда ва бошлаб берувчи иштирокида боради:

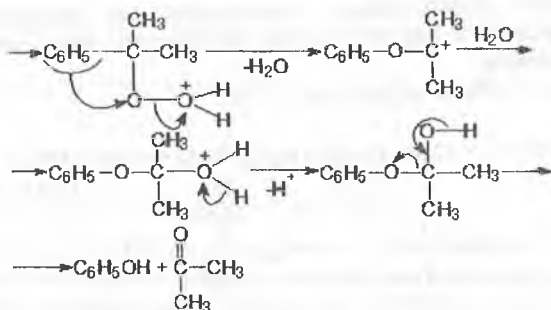


Циклогексен ҳам аутооксидланиш реакциясига киришиб циклогексенил-гидропероксидни ҳосил қилади:

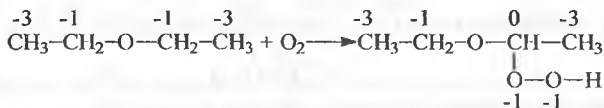


Аутооксидланиш реакцияси ёрдамида саноатда изопропилбензолдан фенол ва ацетон олинади. Реакциянинг дастлабки босқичида катализатор таъсирида селектив оксидланиш ҳисобига кумилгидропероксид ҳосил бўлади. Бу гидропероксид сульфат кислота таъсирида қайта гуруҳланади:

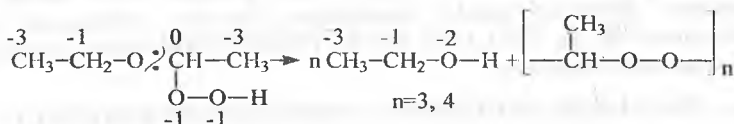




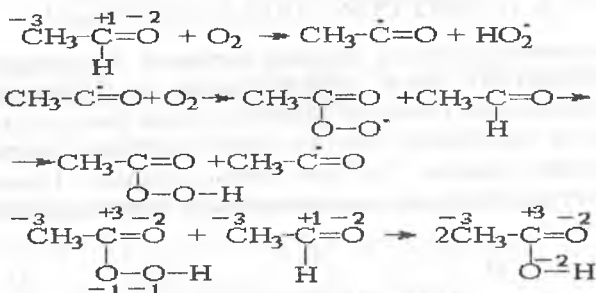
Оддий эфирни ҳаво кислороди таъсирида аста-секин оксидланиши натижасида гидропероксид ҳосил бўлади:



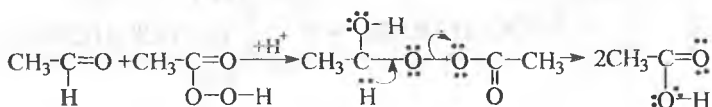
Гидропероксид спирт молекуласини ажратиб этилиден пероксидини беради:

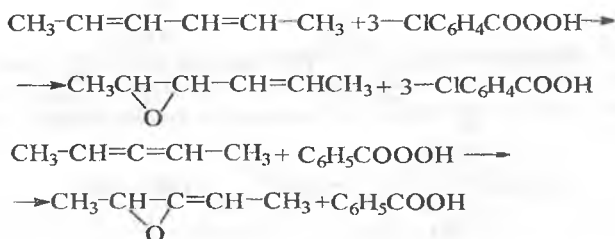


Бу бирикма портлаш хусусиятига эга. Альдегид ва кетонлар ҳам ҳаво кислороди таъсирида оксидланади ва пероксид ёки карбон кислоталарни ҳосил қилади:

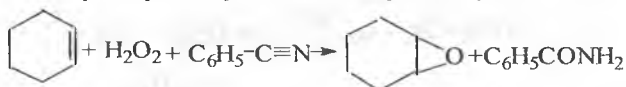


Реакциянинг охириги босқичи ионли механизмда ва кислота катализаторлигида боради:

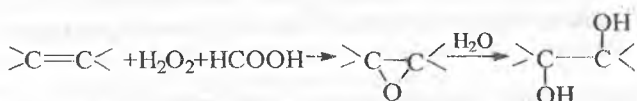




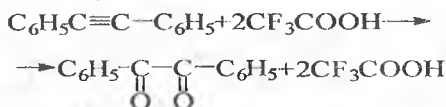
Бу усулни такомиллаштирилган шаклида гидропероксидлар ўрнига пергидроль билан кислоталар ёки уларга мос келадиган ангидридлар ёки пергидроль ва нитрилларнинг аралашмасини қўллаш мумкин:



Алкенларни водород пероксид билан чумоли ёки қахрабо кислоталари иштирокидаги реакциясида оксидлар ҳосил бўлади, аммо улар осон гидролизланиб транс- дигидроксиллаш маҳсулотларини беради:



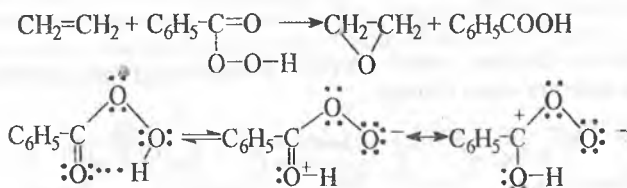
Н.А. Прилежаев реакцияси ёрдамида уч боғ тутган бирикмаларни ҳам α-дикетонларгача оксидлаш мумкин:



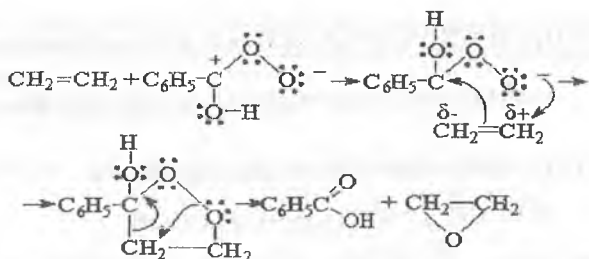
Гидропероксидлар С=N боғ тутган иминлар ва Шифф асосларини ҳам оксидлайди ва оксазиридинларни ҳосил қилади:



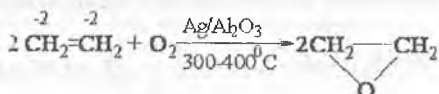
Н.А. Прилежаев реакцияси асосан бириктиш орқали боради:



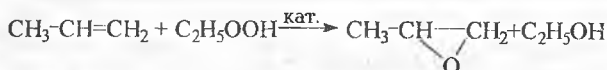
Кейин эса қўш боғга 1,3-дикутбли бириктиш кетади:



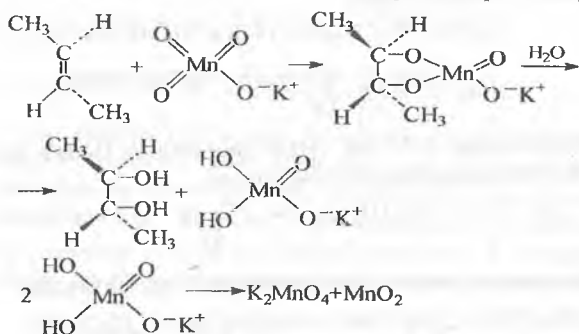
Ҳозирги вақтда этен оксиди саноатда этенни ҳаво кислороди билан қумуш метали ва алюминий оксиди иштирокида 300—400°C да оксидлаб олинади:



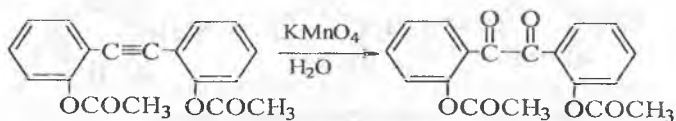
Аммо шу усул билан пропен оксидланса яхши натижа бермайди. Саноатда пропенни оксидлаш гидропероксидлар ёрдамида молибденнинг п-комплекси иштирокида олиб борилади:

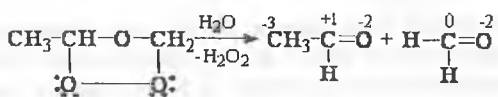


Алкенлар калий перманганатнинг сувли эритмаси таъсирида ишқорий муҳитда гликолларгача оксидланади. Бу реакцияни рус олими Е. Е. Вагнер 1888 йилда очган бўлиб, у стереоселектив цис-бирикиш орқали боради:

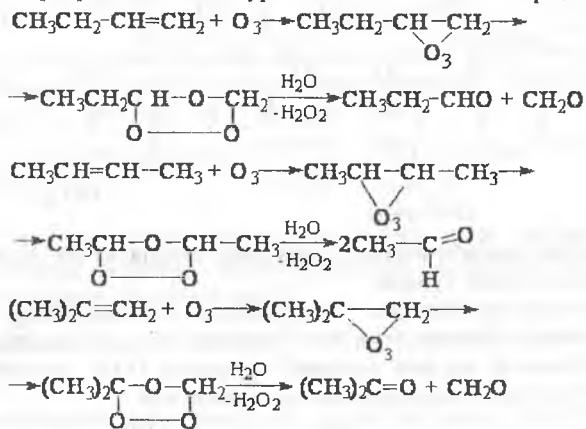


Ацетилен боғини калий перманганатнинг сувли эритмаси билан оксидланса дикетон ҳосил бўлади:

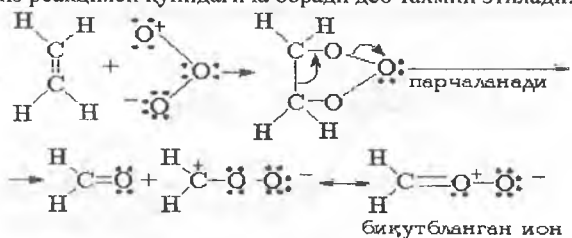




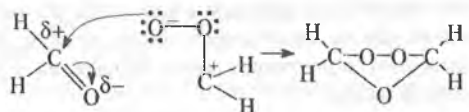
Озонлаш реакцияси алкенларни тузилишини аниқлаш учун ишлатилади, чунки оксидланиш қўш боғнинг узилиши ҳисобига боради. Шунинг учун бутеннинг изомерлари оксидланса турли альдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади:



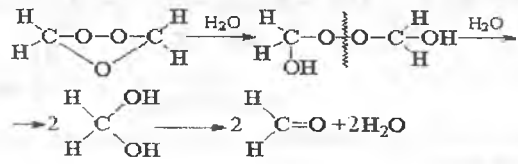
Озонолиз реакцияси қуйидагича боради деб тахмин этилади:



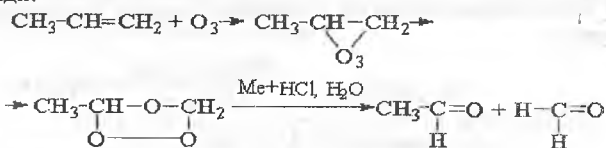
Бу ҳосил бўлган заррачалар бир-бири билан реакцияга киришиб озонидга айланади:



Озонид эса сув билан ёки қайтариш билан парчаланеди:



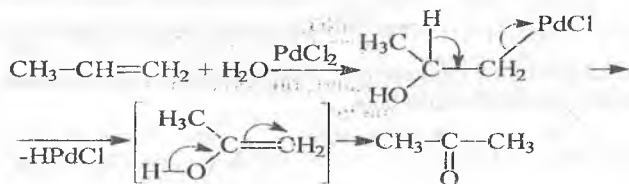
Озонолиз реакциясида альдегид ҳосил бўлса, у водород пероксид ҳисобига оксидланиб кислотага ўтади. Альдегид олиш учун гидролиз реакцияси Zn, Na/Al ва сирка кислота ёки HCl иштирокида қайтариш билан олиб борилади:



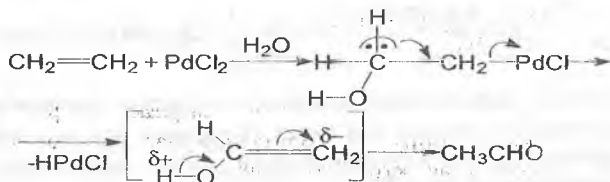
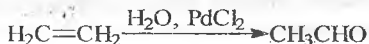
Алкенларни оксидлаш палладий тузлари иштирокида олиб борилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



Алкенларнинг H₂O билан реакцияси PdCl₂ катализаторлигида боради. Бу катализатор электрофиль ва оксидловчи вазифасини ўтайди. Алкенга электрофиль ва нуклеофиль синхрон бирикади, ҳамда палладий гидриди ажралади ва енол қайта гуруҳланади.



Саноатда бу реакция ёрдамида сирка альдегиди олинади:



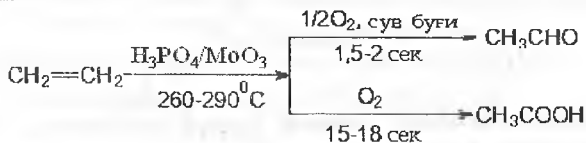
Палладий хлорид мис тузи, O₂ ва HCl ҳисобига қайта ҳосил бўлади:



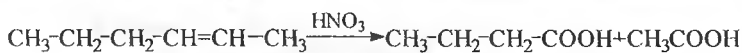
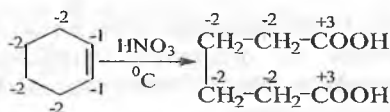
Сирка альдегиди олишнинг янги усулида яъни этилендан этилен оксиди ҳосил бўлиши жараёнида чиқади. Этилен ва O₂ аралашмаси ортофосфат кислота шимдирилган молибден уч оксиди юзасидан ўтказилади. Реакция

натержасида этилен оксиди ҳосил бўлади. У ортофосфат кислота таъсирида сирка альдегидига изомеризация орқали ўтади.

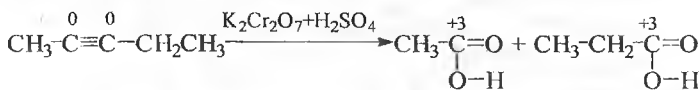
Боғланиш вақтини қисқартириш ва альдегидни оксидланиши тўхтатиш учун аралашмага сув буғи юборилади. Агар реакциянинг боғланиш вақти 1,5-2 секунддан 15-18 секундгача ва O₂ беришнинг тезлиги орттирилса CH₃COOH ҳосил бўлади:



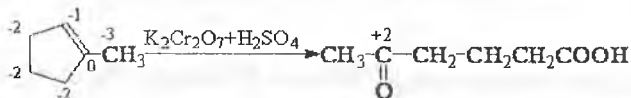
Кучли оксидловчи нитрат кислота (ρ=1,4) таъсирида алкен молекуласининг қўш боғи узилади ва карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексен нитрат кислота билан қиздирилса адипин кислота ҳосил бўлади:



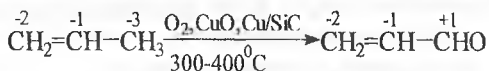
Алкинларни калий перманганат, бихромат ва сульфат кислота таъсирида карбон кислоталаргача оксидланади:



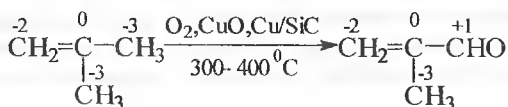
Бихромат ва сульфат кислота билан метилциклопентенни γ-ацетилмой кислотагача оксидлаш мумкин:



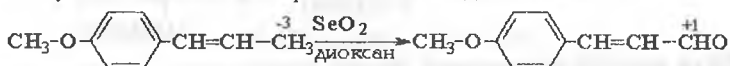
Аммо айрим оксидловчилар таъсирида ва реакция шароитига қараб қўш боғнинг α-ҳолатидаги метилен ёки метил гуруҳларни ҳам оксидлаш мумкин. Масалан, саноатда аралаш катализаторларни қўллаб, пропен ҳаво кислороди билан акроленгача оксидланади:



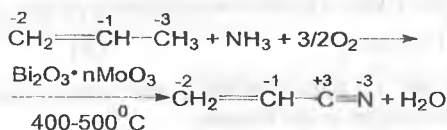
Шунга ўхшаш 2-метилпропендан α-метилакролеин олинади:



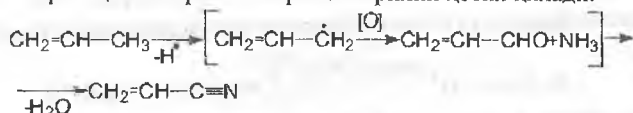
Айрим β -метилстиролларнинг метил гуруҳини селен оксиди таъсирида оксидлаб тўйинмаган альдегидлар синтез қилинади:



Акрилонитрил саноатда аммолизли-оксидлаш орқали синтез қилинади. Реакциянинг унуми 65% ни ташкил қилади:

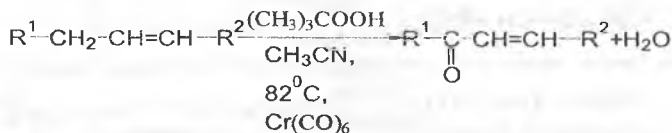


Патент маълумотларига қараганда, дастлаб пропендан аллил радикали ҳосил бўлади, у оксидланиб ўзгаришга учраб акролеинга ўтади. Акролеин аммиак билан реакцияга киришиб акрилонитрилни ҳосил қилади:

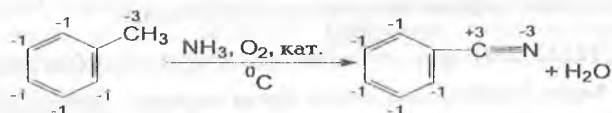


Реакцияни бундай бориши алкен молекуласи “аллил” ҳолатидаги углерод атомини оксидлаб кетон олиш билан исботланган.

Алкенларни аллил ҳолатини оксидлаш учламчи бутилгидропероксид билан CH_3CN эритмасида $\text{Cr}(\text{CO})_6$ катализатори иштирокида олиб борилади:



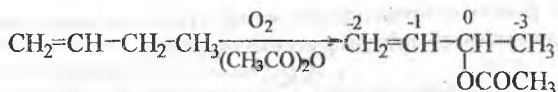
Саноатда бензонитрил синтези ҳам аммолизли оксидлаш усули бўйича амалга оширилади:



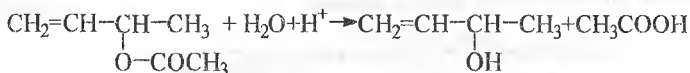
Демак, саноатда акрилонитрил ва бензонитрил каби техник материалларнинг синтези аммолизли оксидлаш усули билан олиб боришга асосланган:



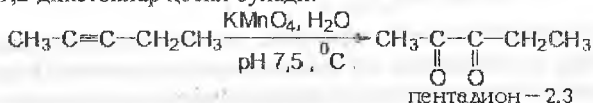
Қўш боғга нисбатан α -ҳолатда жойлашган метилен гуруҳ анча осон спиртгача оксидланади. Оксидлаш селен оксиди, сирка ангидриди ва сирка кислота иштирокида боради:



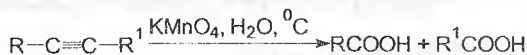
ва сўнгра ҳосил бўлган мураккаб эфирни гидролиз қилинса 3-бутен-2-ол ҳосил бўлади:



Алкинларни pH 7,5 бўлган KMnO_4 нинг сувли эритмаси билан 0°C да оксидланса 1,2-дикетонлар ҳосил бўлади:

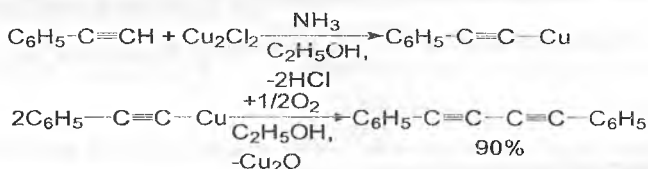


Кўпинча реакция уч боғнинг бутунлай узилиши ҳисобига боради:

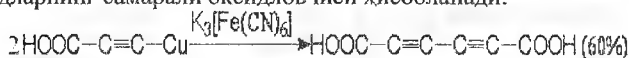


Аммо реакция унуми паст. Алкинларни мис тузлари катализаторлигида ҳаво O_2 билан оксидлаб юқори унум билан диинлар олинади.

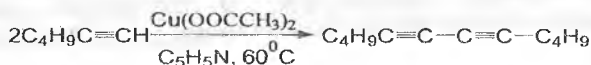
1870 йилда Глазер мис (I) ацетиленидларнинг спиртдаги суспензиясини ҳаво кислороди билан оксидлаиб 1,3-диинларни ҳосил қилишини аниқлади:



Калий гексацианоферратнинг ДМЭ ёки ДМФА даги эритмаси мис-(I) ацетиленидларнинг самарали оксидловчиси ҳисобланади:



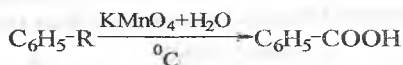
1959 йилда Эглинтон мис ацетат билан пиридин эритмасида $60-70^\circ\text{C}$ да оксидлашни таклиф этди:



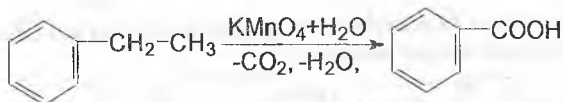
Эглинтон таклиф қилган усул макроҳалқали полиинларни олишда қўлланилади.

Алкилбензолларни оксидлаш шароитга ва оксидловчи реагентнинг фаоллигига қараб спиртлар, альдегидлар ва кислоталарни беради.

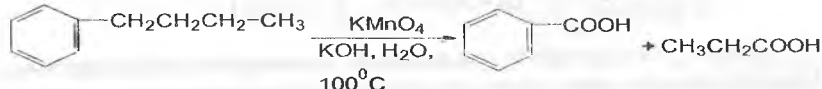
Ҳар қандай алкилбензолни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси ёки калий перманганат ёки нитрат кислотанинг сувли эритмаси билан оксидланса бензой кислота ҳосил бўлади:



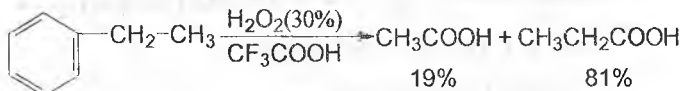
Ҳозир бензол гомологларини оксидлашнинг янги усули таклиф этилган. Бунинг учун бензол халқасини ёки ён занжирини оксидлаш учун оксидловчи танлаб олинади. Агар этилбензол $KMnO_4$ нинг сувли эритмаси билан оксидланса бензой кислота ҳосил бўлади:



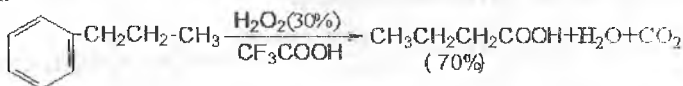
Аммо бутилбензол $KMnO_4$ нинг ишқорли эритмаси билан $100^\circ C$ да оксидланса бензой кислота (46%) ва пропион кислота ҳосил бўлади:



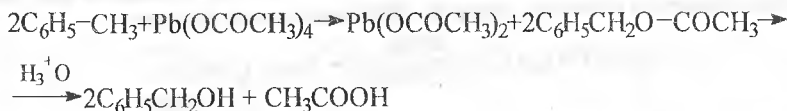
Этилбензол 30% H_2O_2 нинг CF_3COOH даги эритмаси билан оксидланса сирка ва пропион кислота аралашмаси 1:4 нисбатда ҳосил бўлади:



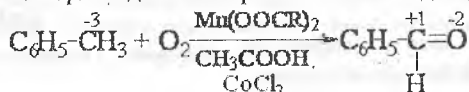
Шундай шароитда н-пропилбензолдан 70% унум билан мой кислота олинади:



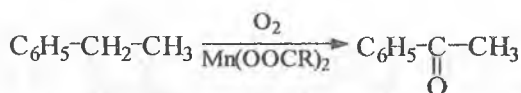
Айрим ҳолларда оксидловчиларни ўзгартириб оралик маҳсулотларини ажратиш мумкин. Масалан, толуол ёки дифенилметанни кўрғошин тетраацетат таъсирида оксидлаб ва ҳосил бўлган ацетатларни гидролиз қилинса спиртлар олинади:



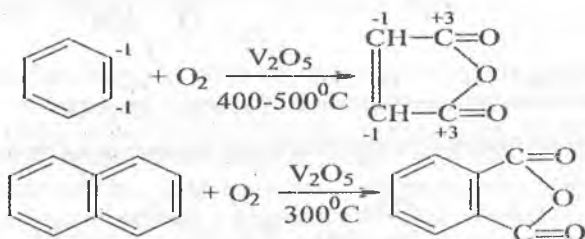
Агар оксидлаш ҳаво кислороди билан марганец, кобальт тузлари ёки хром оксиди катализаторлигида олиб борилса бензой альдегид ҳосил бўлади:



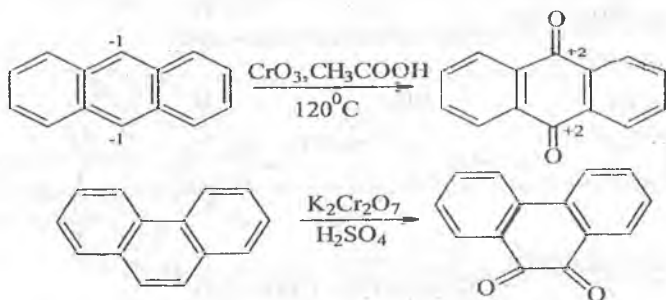
Реакция суяқ фазада эритувчисиз ёки сирка кислотада ўтказилади.



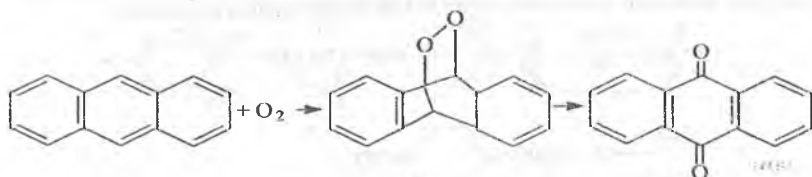
Бензол ва нафталин ҳаво кислороди ва ванадий-(V) оксиди иштирокида оксидланса малеин ва фтал ангидридларини беради:



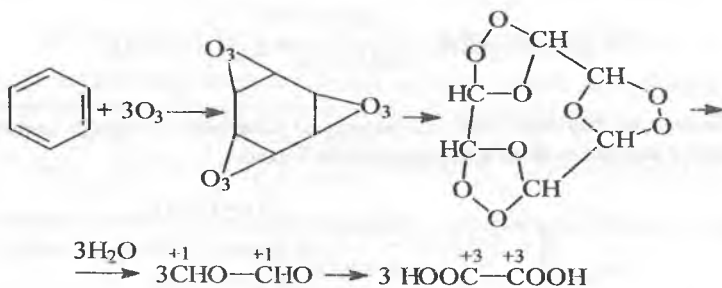
Конденсирланган ароматик бирикмалардан антрацен ва фенантрен нафталинга нисбатан осон оксидланади ва антрахинон ва фенантрин-хинонларни ҳосил қилади:



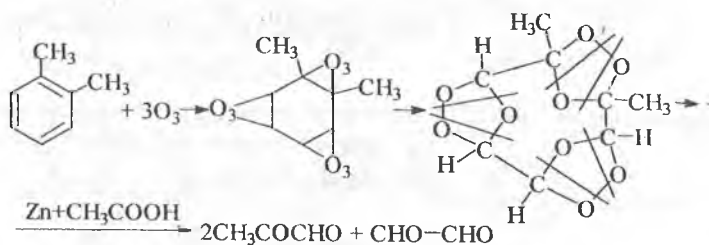
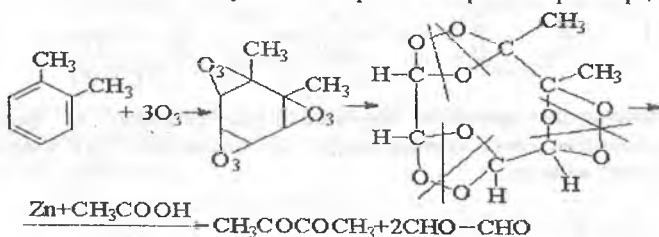
Антрацен ҳаво кислороди ва ультрабинафша нур таъсирида дастлаб фотооксидга ва охири антрахинонга айланади:



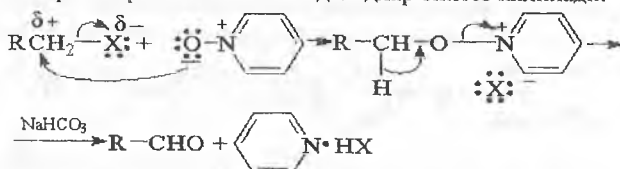
Бензол ва унинг гомологлари озон билан реакцияга киришиб триозонидларни беради. Уларни парчалаш эса диальдегидларни ёки карбон кислоталарни беради:



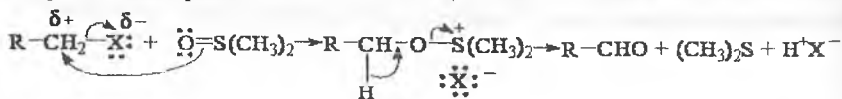
o-Ксилолни озонлаш уч хил дикарбонил бирикмаларни беради:

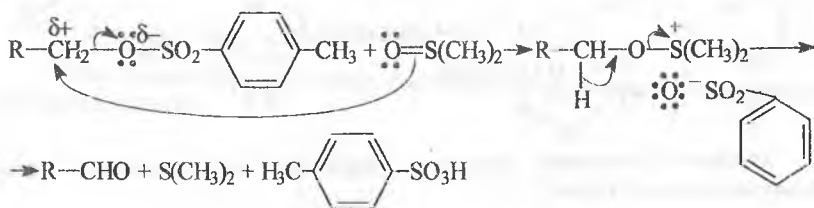


Бирламчи галогеналканларни ёки бирламчи спиртларнинг тозилатларини пиридин-N-оксид билан оксидлаб ва ҳосил бўлган N-алкоксипиридин тузларини ишқорий парчалаш билан альдегидлар синтез қилинади:

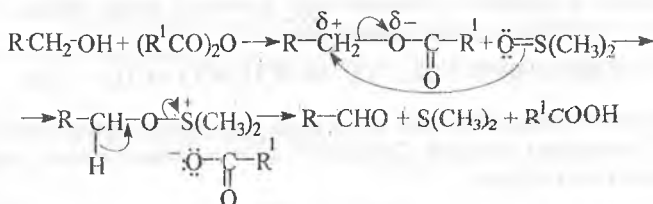


Амалиётда галогеналканларни триметиламин-N-оксид ёки диметил-сульфоксид таъсирида оксидланишнинг аҳамияти катта:

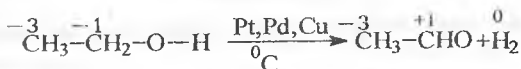




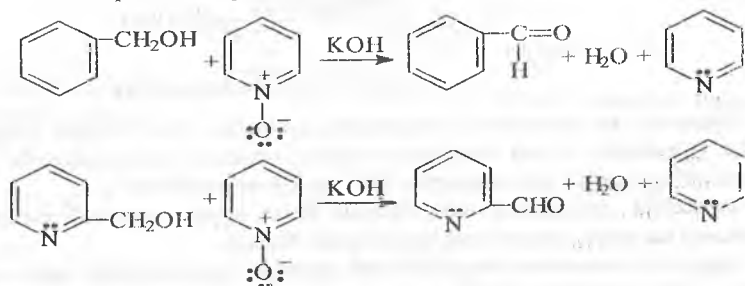
Бошқа бирикмаларга нисбатан спиртлар осон оксидланади. Оксидлаш кислород ва мис, мис оксиди ҳамда турли оксидловчилар- KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ билан олиб борилади. Диметилсульфоксид ёрдамида спиртларни оксидланганда сирка, трифторсирка, метансульфон, трифторметансульфон кислоталарнинг ангидридлари, оксалат ва п-толуолсульфокислоталарнинг хлорангидридлари қўшилади. Реакциянинг дастлабки босқичида мураккаб эфир ҳосил бўлади, у диметилсульфоксид билан реакцияга киришади:



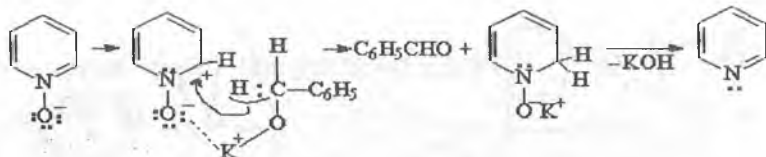
Спиртларни таркибидаги водородни дегидрогенлаш йўли билан чиқариб юбориш мумкин:



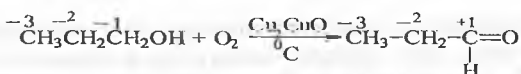
Айрим ароматик ва гетероароматик спиртларнинг алкоголятлари пиридин N-оксиди таъсирида дегидрогенлаш реакциясига киришади:



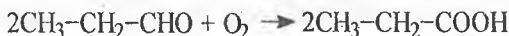
Пиридиннинг N-оксиди 1,3-диполь сифатида α -карбокатион маркази билан алкоголятдан гидрид ионни тортиб олади ва бензил спиртни бензальдегидга айлантиради:



Бирламчи спиртлар кислород ёрдамида оксидланганда дастлаб альдегидлар ҳосил бўлади:



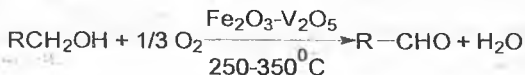
Альдегиднинг қайнаш ҳарорати доимо спиртнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади, шунинг учун реакция вақтида ҳосил бўлган альдегид хайдаб турилади. Акс ҳолда альдегид осон оксидланиб карбон кислотага айланади:



Иккиламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, пропанол-2 оксидланса ацетон ҳосил бўлади:

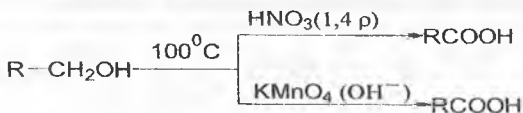


Бирламчи спиртларни ҳаво кислороди ва аралаш катализаторлар $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ (1:3 нисбатда) юзасида $250\text{—}350^\circ\text{C}$ да оксидланса юқори унум билан альдегидлар ҳосил бўлади:



Чумоли ва сирка альдегидларини олиш учун эса ҳарорат $500\text{—}600^\circ\text{C}$ бўлиши керак.

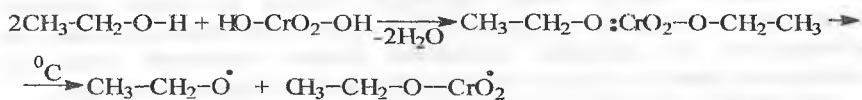
Бирламчи спиртларни конц. HNO_3 (унум 60-70%) ёки KMnO_4 нинг ишқорли эритмаси билан 100°C да оксидланса карбон кислоталар ҳосил бўлади:



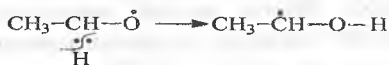
Бирламчи ва иккиламчи спиртларни оксидлаш учун натрий бихромат $+\text{H}_2\text{SO}_4$ (Килиани), калий бихромат $+\text{H}_2\text{SO}_4$ (Бекман) аралашмалари, хром оксиди, калий перманганат, марганец-(IV) оксиди ишлатилади.

Бирламчи спиртларни хром оксиди билан қуруқ пиридин эритмасида оксидланса альдегид юқори унум билан ҳосил бўлади.

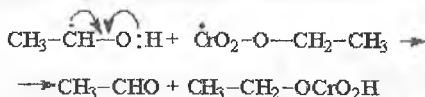
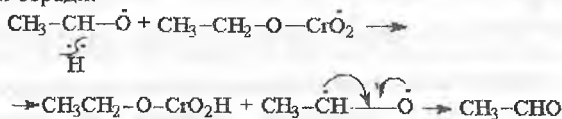
Оксидлаш гомолитик жараён бўлиб, реакция эркин радикал ҳосил қилиб кетади. Шу оксидловчилар ишлатилганда кислотали муҳитда оралик махсулотлар- мураккаб эфирлар ҳосил бўлади ва улар гомолитик парчаланаяди ва оксидлаш жараёни занжирли давом этади:



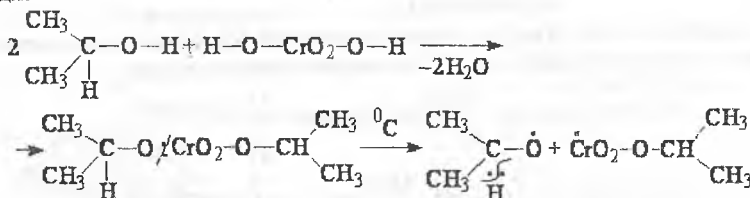
Эркин этокси радикал қайта гуруҳланиши натижасида гидроксиалкил радикалга айланади:



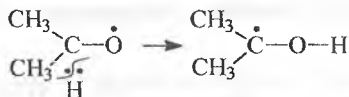
Бу радикаллар бошқа эркин радикаллар билан таъсирлашиб альдегидларни беради:



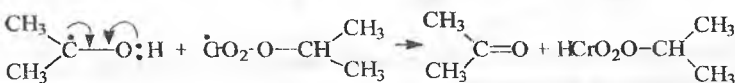
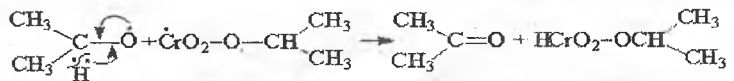
Иккиламчи спиртлар ҳам худди шундай тартибда оксидланиб кетонларни беради:



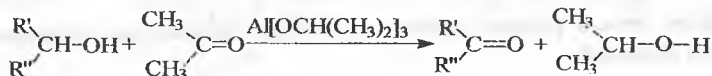
Ҳосил бўлган пропокси радикал ҳам қайта гуруҳланиб гидроксиизо-пропил радикалга ўтади:



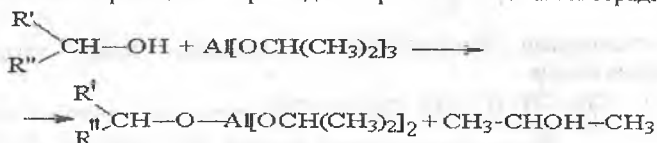
Эркин радикаллар бошқа эркин радикаллар билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



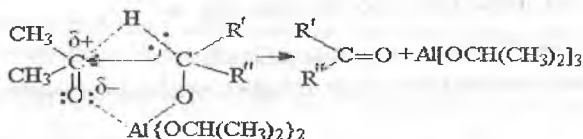
Учламчи спиртлар фақат кислотали муҳитда ва юқори ҳароратда оксидланади. Иккиламчи спиртларни Оппенауэр усули билан оксидлаш кўп қўлланилади. Бу реакцияда иккиламчи спиртга алюминий алкоғоляти иштирокида ортикча микдорда олинган кетон таъсир эттирилади: Масалан,



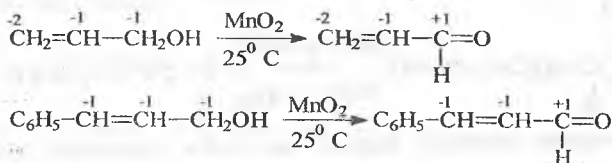
Реакция механизми бўйича дастлаб иккиламчи спирт алюминий изопропилат билан реакцияга киришади ва аралаш алкоғолятни беради:



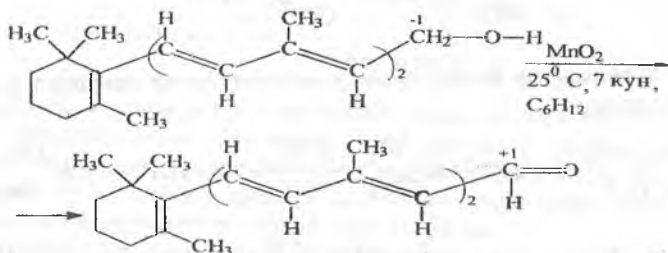
Аралаш алкоғолят кетон билан комплекс ҳосил қилиб, карбонил углерод атомининг мусбат заряд қийматини оширади ва гидрид ўтишни осонлаштиради:



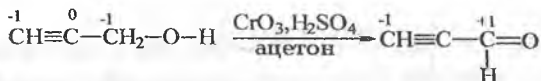
Таркибда фаол кўш боғ тутган спиртларни альдегидларгача оксидлаш учун янги тайёрланган марганец-(IV) оксиддан фойдаланилади:



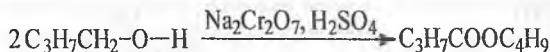
Айниқса, витамин А марганец-(IV) оксид билан оксидланса, кўш боғлар сақланиб қолади ва фақат спиртнинг гидроксиметил гуруҳи альдегидгача оксидланади:



Туйинмаган спиртларни хемоселектив оксидлаш учун хром оксидининг ацетондаги эритмаси ишлатилади:

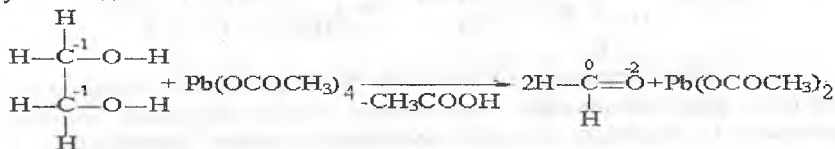


Хром оксиднинг сульфат кислота билан аралашмасининг пиридиндаги эритмаси бирламчи ва иккиламчи спиртларни карбон кислоталаргача оксидлайди. Бирламчи спиртларни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса карбон кислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:

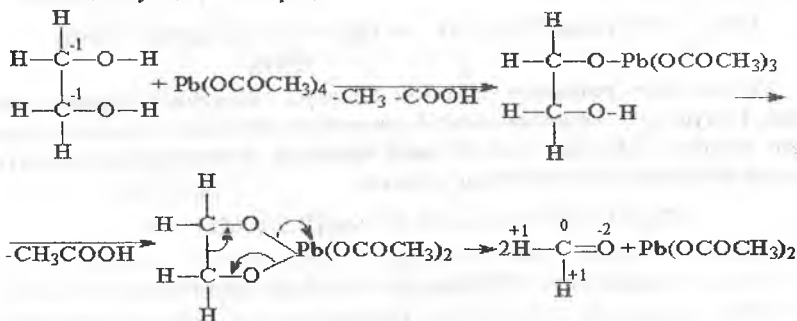


Икки атомли спиртлар- гликоллар ва умуман кўп атомли спиртлар кўрғошин тетраацетат ёки периодат кислота билан оксидланганда углерод-углерод боғининг узилиши рўй беради ва карбонил бирикмалар ҳосил бўлади.

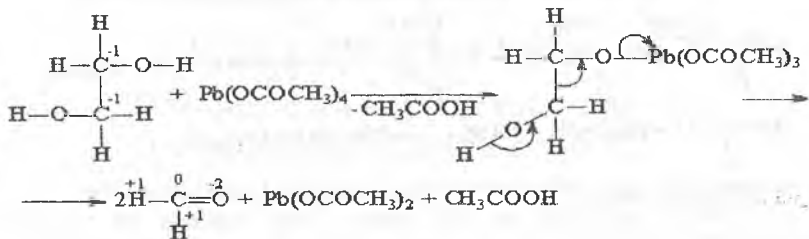
Цис- ва транс- гликолларни оксидлаш учун кўрғошин тетраацетат қўлланилади:



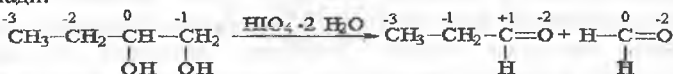
Реакция куйидагича боради:



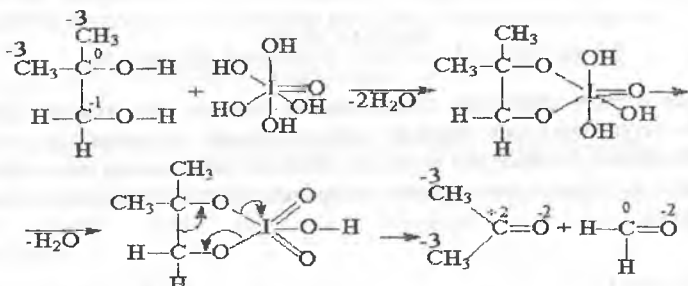
Цис-гликолларга нисбатан транс-гликоллар қийинроқ оксидланади ва реакциянинг бориш тартиби куйидагича бўлади:



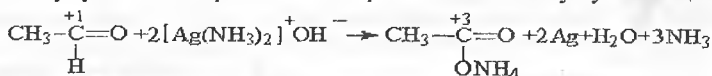
Периодат кислота гликоларни оксидлашда жуда яхши оксидловчи ҳисобланади:



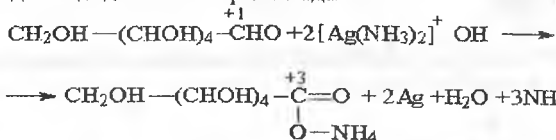
Кейинги текширишларнинг кўрсатишича периодат кислотанинг брутто формуласи H_5IO_6 экан. Бу кислотанинг $\text{Ba}_3(\text{IO}_6)_2$ тузи синтез қилинган. Периодат кислотанинг сувли эритмаси жуда юмшоқ оксидловчи ҳисобланади. Икки атомли спиртни оксидлаш реакцияси оралик маҳсулот ҳосил қилиш билан боради:



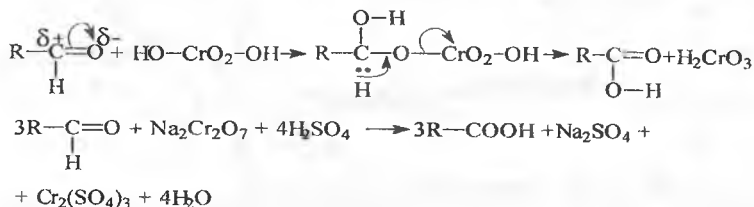
Альдегидлар кетонларга нисбатан кучсиз оксидловчилар таъсирида ҳам осон оксидланиб кислоталарни ҳосил қилади. Кумуш оксиднинг аммиакли эритмасининг альдегидга таъсири характерли реакция ҳисобланади. Бу реакцияда кумуш метали эркин ҳолда ажралиб чиқади ва кўзгу ҳосил қилади:



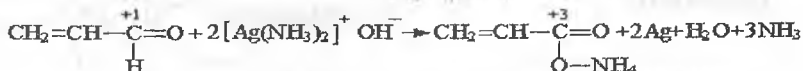
Кумуш кўзгу реакцияси ёрдамида альдегид гуруҳининг борлиги аниқланади. Кумуш кўзгу реакциясининг боришига молекуладаги гидроксил гуруҳ таъсир этмайди. Шунинг учун бу усул ёрдамида углеводларнинг альдегид гуруҳини оксидлаб қанд кислоталар олинади:



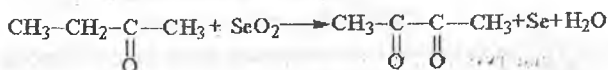
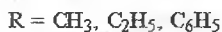
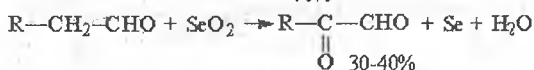
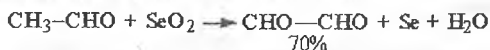
Альдегидларни хром кислота ёки натрий бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса ҳам кислоталар ҳосил бўлади:



Туйинмаган альдегидларни хемоселектив оксидлаш кумуш оксиди билан олиб борилса кўш боғ реакцияга киришмайди:

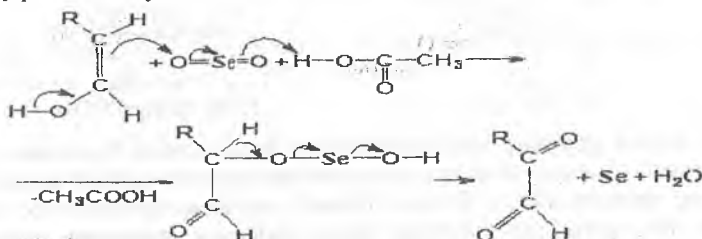


Альдегид ва кетонлар селен оксиди билан оксидланса оксидланиш карбонил гуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган метил- ёки метилен- гуруҳлар ҳисобига боради ва α -дикарбонил бирикмалар ҳосил бўлади:

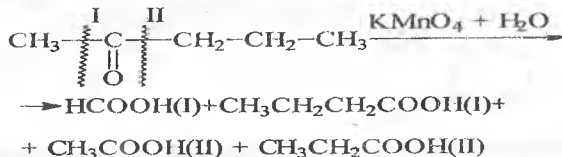


Реакция $\theta^\circ\text{C}$ да муз сирка кислотата боради.

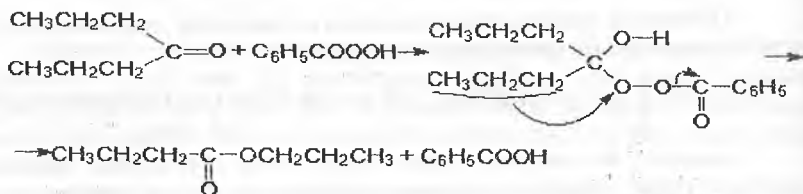
Бу реакцияга куйидаги механизм тақлиф этилган:



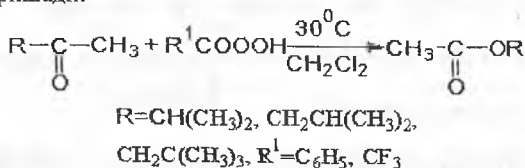
Кетонлар альдегидларга нисбатан анча қийин оксидланади ва оксидланиш карбонил гуруҳнинг икки ёнида боради ҳамда углерод-углерод боғининг узилиши ҳисобига тўртта кислотанинг аралашмаси ҳосил бўлади (Попов қоидаси). Масалан, метилпропилкетон оксидланганда куйидаги кислоталар ҳосил бўлади:



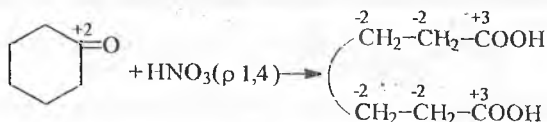
Кетонларни надкислоталар билан оксидланса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакция учун тақлиф этилган механизм бўйича кетон ва надкислотадан аддукт ҳосил бўлади ва кетон алкил радикалининг кислородга кўчиб ўтиши содир бўлади:



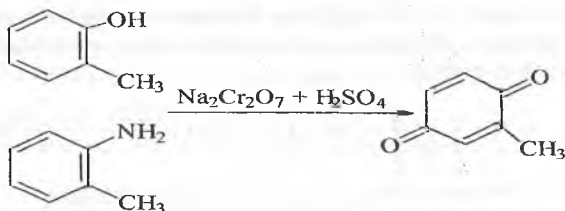
Реакциянинг кизиқарли томони шундаки, кетон молекуласидаги метил гуруҳ реакция шароитида кислородга кўчиб ўтмайди. Шу сабабли фақат симметрик кетонлар эмас балки алкилметилкетонлар ҳам оксидлаш реакциясига киришади:



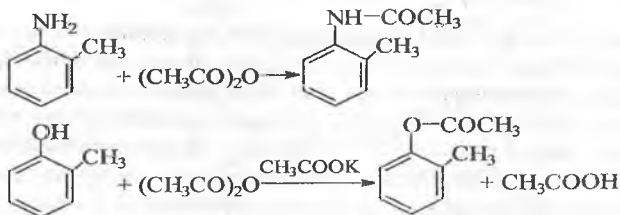
Халқа тутган кетонлар оксидланганда икки асосли карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексанон концентралланган нитрат кислота билан оксидланса адипин кислота ҳосил бўлади:



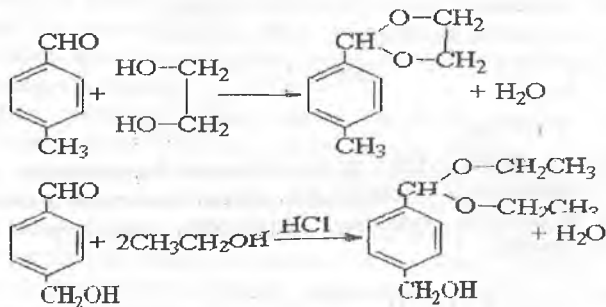
Айрим ҳолларда осон оксидланувчи функциональ гуруҳларни (масалан гидроксил, альдегид, амина гуруҳлар) оксидланишдан кимёвий жиҳатдан химоз қилиш зарурати пайдо бўлади. Шундай ҳолларда функциональ гуруҳларни сирка ангидриди ёки спиртлар билан реакцияга киритилиб, оксидланишга барқарор бўлган ҳолатларига ўтказилади. Масалан, феноллар, аминларни тўғридан-тўғри оксидланса хинонлар ҳосил бўлади:



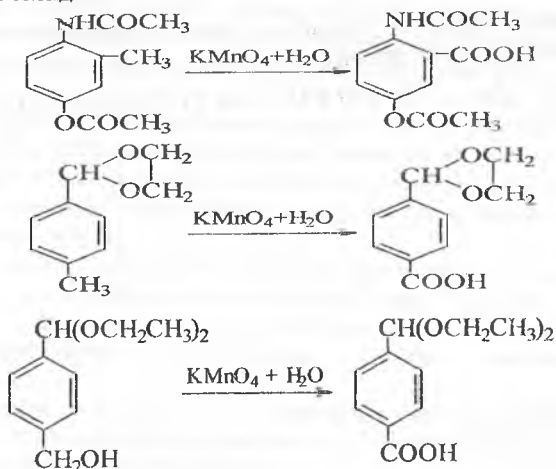
Ароматик ҳалқадаги амина- ва гидроксил гуруҳни сақлаб қолган ҳолда метил гуруҳни карбоксил гуруҳгача оксидлаш лозим бўлса, дастлаб амина- ва гидроксил гуруҳ сирка ангидриди таъсирида химоя этилади:



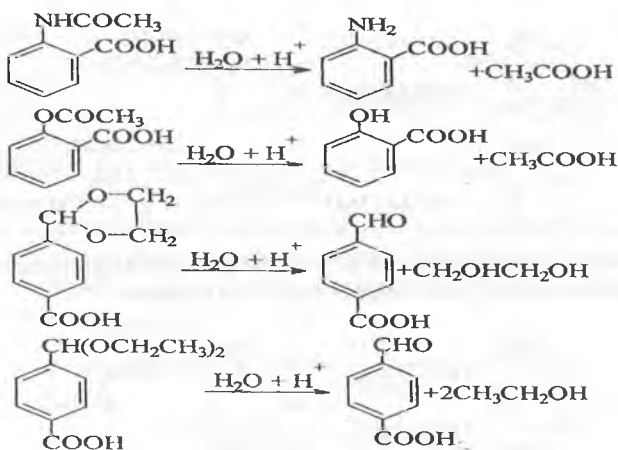
Толуил альдегиддаги ёки формилбензил спиртидаги альдегид гуруҳларни оксидлашдан сақлаш учун улардан ацеталлар олинади:



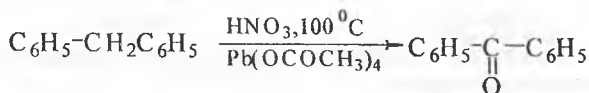
Бу бирикмалар оксидланса метил- ва гидроксиметил гуруҳлар карбоксилгача оксидланиши:



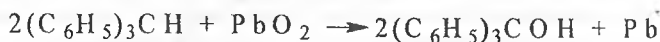
Сўнгра ҳимояловчи гуруҳлар гидролиз қилиниб, чиқариб ташланади:



Бир неча фенил гурухи тутган ароматик бирикмаларни ҳам оксидлаш мумкин. Дифенилметан султирилган нитрат кислота ва озгина микдордаги кўргошин тетраацетат таъсирида оксидланса юқори унум (98%) билан бензофенон олинади:



Айниқса, молекула таркибида фенил гурухларни сони кўп бўлса, оксидланиш шунча осон кетади:



VII БО Б. ҚАЙТАРИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик кимёда қайтариш реакциялари деб бирор молекула таркибига водород атомларини киритишга ёки бирор молекуладаги кислород атомлари сонини камайтиришга айтилади. Қайтариш реакциялари органик кимёда кенг тарқалган усул бўлиб, лабораторияда ва саноатда турли-туман моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Ёғларни гидрогенлаш, ҳар хил бўёқ маҳсулотларини тайёрлаш, доривор моддалар синтези ҳамда аъло навли мотор ёқилгиси изооктанни 2,4,4-триметилпентен-1 ва 2,4,4-триметилпентен-2 ларни гидрогенлаб олиш реакциялари қайтаришга мисол бўлади.

Ҳозирги даврда қайтариш реакцияси ёрдамида молекуласи битта углерод атоми (C_1 молекула кимёси) тугган бирикмалардан тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар, альдегид-кетонлар, моно- ва дикарбон кислоталар, мураккаб эфирлар ва бошқа функционал гуруҳ тугган моддалар кўп минг тонналаб синтез қилинади.

Қайтарувчи реагентлар вазифасини турли бирикмалар бажаради. Ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан абсолют спиртда ёки аммиакда, металларнинг амальгамаси ва қалай кислотали муҳитда, темир нейтраль ёки кислотали шароитда, руҳ ва алюминий ишқорий ва кислотали муҳитда, литий алюмогидрид, литий ёки натрий боргидридлар, қалай (II), Fe(II), Ti (III) ларнинг тузлари, сульфидлар ва гидросульфидлар (Na_2S , KHS), натрий дитионит (натрий тетраоксодисульфат — $Na_2S_2O_4$), гидразин ва қатор бошқа бирикмалар, ҳамда электрокимёвий қайтариш усули қўлланилади.

Умуман, органик бирикмаларни қайтариш реакцияларини компонентларнинг агрегат ҳолатига қараб, иккита синфга бўлиш мумкин: гомоген катализ ва гетероген катализ. *Агар реакциянинг дастлабки моддалари ва катализатор реакция аралашмасида эриган бўлса, гомоген катализ деб аталади.*

Гомоген катализ ўз навбатида ишлатиладиган катализаторларнинг турига қараб, кислота-асос, оксидланиш-қайтарилиш, ферментатив, координацион ёки металлокомплекс ва газ фазадаги (олтингугурт оксидини кислород билан каталитик миқдордаги азот оксидлари катализаторлигида оксидлаш реакцияси) гомоген катализга бўлинади.

Карбон кислота ва спиртлардан минераль кислоталар катализаторлигида мураккаб эфирлар олиш гомоген катализга мисол бўлади. Тирик организмларда мураккаб оксил катализаторлар- ферментларнинг таъсирида борадиган биокимёвий жараёнларнинг ферментатив катализи гомоген-каталитик жараёнларга киради.

Ҳозирги даврда истиқболли усул фазаларо катализ ҳисобланади. Бу катализ ёрдамида ўзаро аралашмайдиган иккита суюкликда борадиган реакция тезлигини бир неча марта ошириш мумкин.

Тўртламчи аммоний ва фосфоний тузлари фазаларо катализатор вазифасини бажаради. Бу тузлар ҳам сувда, ҳам органик эритувчиларда яхши эрийди ва аорганик реагентларни органик фазага ўтказди ва реакция шу фазада боради.

Фазаларо катализда ишлатиладиган тузлар: $C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3]Cl^-$, $[(C_4H_9)_4N^+]Cl^-$, $[(C_8H_{17})_3N^+(CH_3)]Cl^-$, $[(C_4H_9)_4P^+]Cl^-$, полиэфирлар, кристаллар ва бошқалар киради.

Кислота-асос катализи органик кимёда турли-туман органик синф бирикмаларини синтез қилишда кўп ишлатилади. Кислотали катализни икки турга бўлиш мумкин: ўзига хос кислотали катализ ва умумий кислотали катализ. Ўзига хос кислотали катализ гидроксоний H_3O^+ иони таъсирида боради. Бунда субстратнинг протонлашиш босқичи реакция тезлигини аниқламайди. Субстратнинг протонлашган ва протонлашмаган шакллари орасида мувозанат мавжуд бўлади ва протонлашмаган шаклнинг миқдори гидроксоний иони концентрациясининг ортиши билан камаяди. Ўзига хос кислотали катализ реакциясининг тезлиги муҳитнинг рН ига боғлиқ бўлади. Мураккаб эфирларнинг ва ацеталларнинг гидролизи ўзига хос кислотали катализга мисол бўлади.

Агар субстратнинг протонлашиши бутун жараённинг тезлигини аниқлайдиган босқич бўлса умумий кислотали катализ боради. Бундай ҳолатда протонларнинг манбаи вазифасини фақат гидроксоний H_3O^+ иони, балки эритмадаги ҳамма протондонор кислоталар- Бренстед кислоталари — CH_3COOH , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$ бажаради. Шунинг учун умумий кислотали катализда реакциянинг тезлиги эритманинг рН ва кучсиз кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Электрофил ва нуклеофил катализ. Электрофил катализда Льюис кислоталари- $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$ қўлланилади. Фридель-Крафтс реакцияси электрофил катализга мисол бўлади. Нуклеофил катализаторларга- пиридин, ароматик ва алифатик аминлар ва гетероҳалқали аминлар киради.

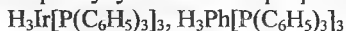
Органик кимёда оксидланиш-қайтарилиш билан борадиган катализ валент ҳолатини ўзгартириши мумкин бўладиган металлларнинг ионлари иштирокида боради. Ион-катализатор қайтарилган шаклда бўлса, у оксидловчи билан агар у оксидланган шаклда бўлса, қайтарувчи билан таъсирлашади ва реакция тезлигини оширади. Ёғларни оғир металллар тузларининг таъсирида қўриши ва мис, марганец, кобальт, темир тузлари иштирокида спиртларни, аминларни, аутооксидланиши мисол бўлади.

Металлокомплекс катализда турли оралик металлларнинг (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni ва Si) тузлари ва комплекслари ишлатилади.

Реагентларнинг мувофиқлашиши элементларнинг электронларининг тузилишини ўзгартиради, натижада лиганд-молекуласининг ўзгаришлари содир бўлади.

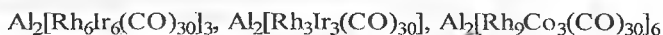
Металлокомплекс катализнинг афзаллиги шундан иборатки, улар юқори селективликка эга, реакция паст ҳароратда боради. Агар унинг оптик жиҳатдан фаол лигандлар билан комплекси катализатор сифатида ишлатилса, фазовий изомерлардан бири ҳосил бўлади, яъни асимметрик синтез амалга ошади. Металлокомплекс катализаторларга аорганик ва органик кислоталарнинг тузлари ва комплекслари киради: $K_3[Co(CN)_6]$, $H_2[PtCl_6]$, $Fe(CO)_4$, $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $Ph_6(CO)_5$, $(RCOO)Me$.

Оралиқ металларнинг азот ва фосфор органик бирикмалар билан ҳосил қилган комплекслари қайтариш учун катализаторлар вазифасини ўтайди:



Триалкил- ёки триарилфосфинлар ва фосфитлар лигандлар сифатида жуда кўп қўлланилади.

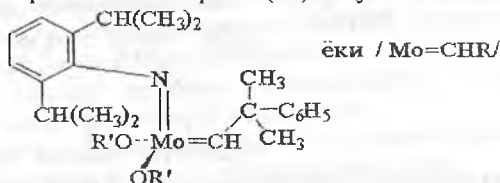
Хелат тузилишга эга бўлган 1,3-дикетонларнинг металл ҳосилалари органик эритувчиларда эрийди ва яхши катализаторлар ҳисобланади. Ферроцен- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ва унинг аналоглари $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ ни органик π -лигандлар билан комплекслари, оралиқ металларнинг аллил ҳосилалари, турли табиатга эга бўлган лигандлар билан берган аралаш комплекслари $(\text{H})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3(\text{Co})$, кўп ядроли комплекслари- $(\text{Co})_4\text{-Co}(\text{Co})_4$ ва ўзида оралиқ металл атомларини тутган ва бир-бирлари билан ўзаро боғланган ўнлаб бирикмалар- мураккаб системалар гомоген катализаторлар сифатида ишлатилади:



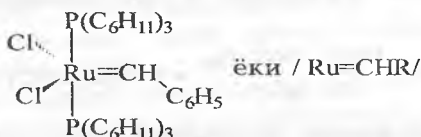
Ҳозир оралиқ металларнинг комплекслари катализаторлар сифатида ишлатилмоқда. Бунинг натижасида илгари препаратив аҳамиятга эга бўлмаган ва номаълум реакцияларни олиб бориш имконияти яратилди. Органик кимёнинг бу соҳаси амалий аҳамиятга эга бўлиб, металлокомплекс катализ (МКК) деб аталади.

Алкенларни айрим реакциялари оралиқ металларнинг комплекслари катализаторлигида боради. 2005 йилда Америка ва француз олимлари – Шовен, Шрок ва Граббслар алкенларни метатезис реакциясини ихтиро қилганлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлдилар. Алкенларни метатезис (диспропорцияланиш) реакцияси молибден, рутений ҳамда рений, ниобий каби оралиқ металларнинг оксидлари, тузлари ва комплекслари иштирокида боради. Бундай катализаторлар гетероген $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ва гомоген $\text{NbCl}_6\text{-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{MoCl}_6\text{-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ катализаторларга бўлинади.

Шрокнинг карбен комплекслари $\text{Mo}(6+)$ ва қўшимча лиганддан иборат:



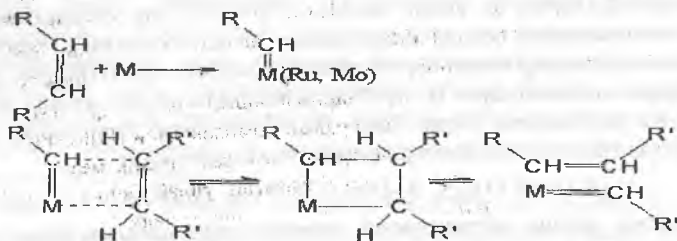
Граббснинг комплекси $\text{Ru}(2+)$ дан карбен лиганддан ва қўшимча трициклогексилфосфин ва хлориддан иборат:



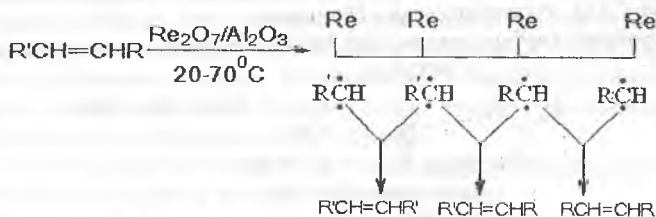
Метатезис реакцияси мувозанат ўзгаришидан иборат:



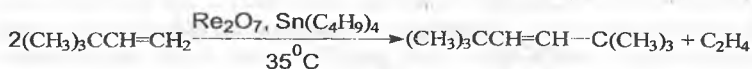
Шовен механизмида тўрт аъзоли металл ҳалқа ҳосил бўлади ва парчланади:



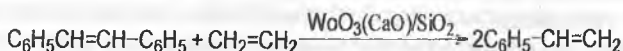
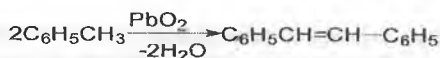
Реакциянинг босқичлари қайтар. Реакциянинг қандай бориши алкеннинг нисбий барқарорлигига боғлиқ. Бундай катализаторларнинг юзасига алкен молекуласи ютилади ва винил фрагментининг иккала $>\text{C}=\text{C}<$ боғлари гомолитик узилади. Эҳтимол, бундай ўзгаришлар углерод атомлари орбиталларининг ўзгарувчан валентли металлнинг бўш орбиталлари билан таъсирлашиши ҳисобига содир бўлади. Ҳосил бўлган заррачалар зарядланмаган углерод атомлари тутган бўлиб, уларнинг ташки электронлар қобиғи секстет электронларни тутади. Бундай заррачаларга *карбенлар* дейилади. Бу заррачалар катализатор юзасидаги тегишли металлнинг атомлари билан боғланган бўлади. Заррачалар ўзаро тўқнашиб, диспропорционирлаш маҳсулотларини беради:



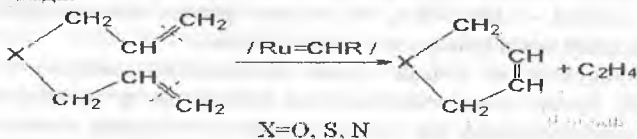
Агар ҳосил бўладиган алкенлар ёки улардан бири ноёб модда бўлса ва улар бир-биридан қайнаш ҳарорати билан фарк қилса, уларни ажратиш осон бўлади. Шу сабабли α -алкенларни диспропорционирланиш яхши натижа беради:



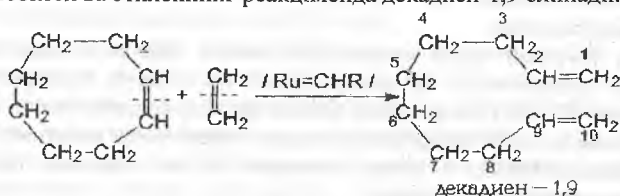
Метатезис реакциясидан фойдаланиб саноатда стирол синтез қилинади. Бунинг учун толуол PbO_2 билан оксидланади ва симм. дифенилэтилен олинади ва уни этилен билан реакцияси $\text{WO}_3/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ иштирокида олиб борилади:



Метатезис реакциясида фойдаланиб ҳалқали ва гетероҳалқали алкенлар синтез қилинади:



Циклооктен ва этиленнинг реакциясида декадиен-1,9 олинади:



Умуман, металлокомплекс катализ органик кимё учун катта аҳамиятга эга бўлиб, турли бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади.

Гетероген катализ деб, суяқ ёки газ фазада катализатор юзасида борадиган жараёнга айтылади. Кимёвий sanoатда ишлаб чиқариладиган маҳсулотларнинг 70% ини гетероген катализ ёрдамида синтез қилинади.

Кўпинча катализаторлар вазифасини жуда майдаланган металллар бажаради. Айниқса, платина, палладий, рутений, родий ва никелни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Шу катализаторлардан платина, палладий ва никель нисбатан кўпроқ ишлатилади. Аммо никелнинг фаоллиги платинага ва палладийга караганда пастроқ бўлганлиги сабабли у қўлланилганда қайтариш юқори ҳароратда ва босим остида олиб борилади.

Ҳозирги даврда техникада қўлланиладиган гетероген-каталитик жараёнларнинг асосийлари қуйидагилардан иборат:

1. Тўйинган углеводородлардан— $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ ларни крекинг қилиб, бензин фракциясига мос келадиган $\text{C}_7\text{-C}_9$ углеводородларни олиш.

2. Каталитик риформинг- бир вақтнинг ўзида $\text{C}_6\text{-C}_8$ углеводородларни дегидрогенлашга, изомеризацияга ва циклизацияга учратиб ароматик углеводородлар- бензол, толуол ва ксилолларни олиш.

3. Каталитик алкиллаш билан кумол, этилбензол ва умуман, алкилбензолларни синтез қилиш.

4. Алкенларни гидратлаш орқали спиртлар олиш.

5. Sanoatда дегидрогенлаш билан этилбензолдан стирол, алканлардан алкенлар ва алкенлардан диен углеводородлар синтез қилиш.

6. Оксидлаш ва оксидлаш алмашиниш орқали бензолдан малъин ангидриди, нафталин ва о-ксилолдан фтал ангидриди олиш. Этандан этилен

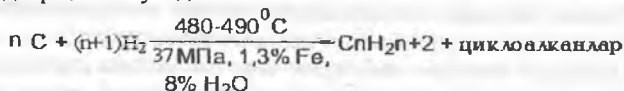
оксиди, пропендан акролеин, метанолдан чумоли альдегиди синтез қилиш саноат микёсида олиб бориладиган жараёнлардир.

7. Таркибида C=O, CO₂, C=C, C≡C, C=NR, C≡N, N=O, NO₂ боғлари тутган бирикмалардан гидрогенлаш билан органик бирикмалар синтез қилиш.

Тошқумир, қўнғир қумир, қўш ва уч боғ тутган очик ёки ёпиқ занжирли бирикмаларни ҳамда турли функциональ гуруҳлар-F, -Cl, -Br, -I, -OH, -C≡N, >C=O, -COOH, -COOR, -NO₂, -NO тутган органик бирикмаларни қайтариб ҳар хил моддалар олиш қайтаришга мисол бўлади.

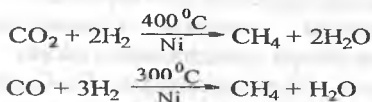
Тошқумир ва бошқа турли қумирларни қайтариб углеводородлар олинади. Бунинг учун тошқумир ёки қўнғир қумир майдаланиб оғир ёғлар билан аралаштирилади ва темир, молибден, вольфрам, никель оксидлари ва сульфидлари иштирокида водород билан 450-500°C да ва 20-30 МПа босим остида қайтарилади.

Бу усулнинг турли вариантлари таклиф этилган ва уларнинг айримлари саноатда қўлланилади. Масалан, сифати паст битум берадиган майдаланган қумирнинг 8% H₂O билан ҳосил қилган пастаси водород билан 480-490°C да 37 МПа босимда 1,3% темир тутган махсус тайёрланган катализатор иштирокида қайтарилади. Бунда 1 тонна қумирдан 25 кг газсимон ва 600 кг суюқ углеводородлар ҳосил бўлади:



Реакция натижасида турли алканлар ва циклоалканлар ҳосил бўлади. Улар мотор ёқилғиси сифатида ишлатилади.

Қумирни чала ёкишдан ис газни ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Шунинг учун ис газини ва карбонат ангидридни гидрогенлаш ёки уларни қайта ишлашнинг турли усуллари пайдо бўлган. Ис газни ва карбонат ангидрид гидрогенланса метан ҳосил бўлади. Катализатор сифатида никель метали ишлатилади (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1905):



Ис газини каталитик гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторнинг табиатига ва ҳароратга қараб ҳар турли махсулотлар ҳосил бўлади. Ис газни водород билан 180-300°C ҳароратда кобальт ва темир тутган катализаторлар таъсирида қайтарилса алканларни беради.

Углеводородларни CO ва H₂ дан синтез қилиш усули 1926 йилда Ф. Фишер ва Х. Трөпш томонидан очилган. Ўттизинчи йилларнинг охирига келиб, Германияда шу реакциянинг саноат усули ишлаб чиқилди. Реакциянинг асосида CO ни гидрогенлаш ётган бўлиб, алканлар билан алкенларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

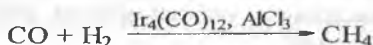


Агар катализатор махсус тайёрланган бўлса ҳосил бўладиган бирикмаларнинг нисбатини ўзгартириш мумкин. Масалан, кобальт металининг торий ва магний билан биргаликда кизельгурда чуқутирилган аралашмаси жуда яхши катализатор вазифасини ўтайди. Реакция нормаль ёки қисман босим остида (1,0—1,5 МПа) ва юқори ҳароратда (200°C) ўтказилганда, 80% нормаль ва 5% изо тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлади. Агар реакция босими 10 МПа бўлса асосан юқори молекулали алканлар ҳосил бўлади.

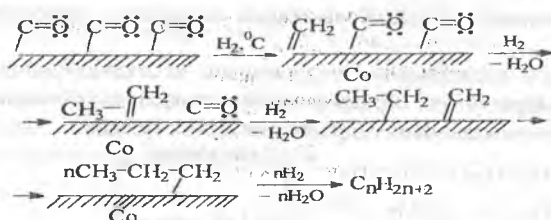
Реакция маҳсулотларининг таркибига катализаторнинг табиатидан ташқари яна $\text{CO} + \text{H}_2$ нисбати ҳам таъсир қилади. Агар бу нисбат 6:1 бўлса, паст ҳароратда қайнайдиغان углеводлар ҳосил бўлади. Бу нисбат 2:1 бўлганда эса юқори ҳароратда қайнайдиغان нормаль тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлади. Агар ис газининг H_2 га нисбати 6:1 бўлса қуйи алканлар, 2:1 нисбатда эса юқори молекулали алканлар ҳосил бўлади.

Фишер-Тропш усули бўйича 1944 йилда Германияда 600 минг тонна юқори молекулали алканлар синтез қилинган. Ҳозирги даврда Фишер-Тропш усулидан фойдаланиб, мотор ёқилгилари ва айрим углеводородлар олинади.

Реакция учун турли каталитик системалар таклиф этилган ва амалиётда синаб кўрилган. Аммо шунини айтиш лозимки, энг самарали катализатор каттик юзага ётқизилган никель металидир. Графит ва оралик металллардан тайёрланган катализаторлар ишлатилса асосан метан 95% унум билан ҳосил бўлади. Иридий металининг карбонил кластери алюминий хлорид билан биргаликда ишлатилса фақат метан чиқади:

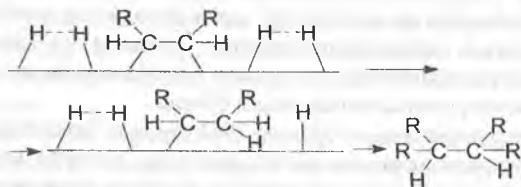


Реакция механизми жуда мураккаб бўлиб, жараён катализатор юзасида CO нинг сорбцияси билан боради. Катализатор юзасида кобальт металининг карбонил бирикмаси ҳосил бўлади. Водород эса сорбцияланган углевод оксидига бириккади ва катализатор юзаси билан боғланган карбен- CH_2 : ва CH_3 радикаларини ҳосил қилади. Карбен эса $\text{Co}-\text{CH}_3$ боғини узиб, углевод занжирини ўсишини таъминлайди. Бу жараённи қуйидагича тасвирлаш мумкин:

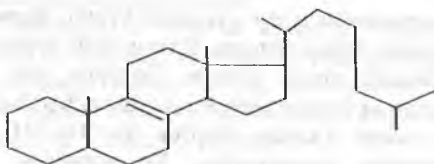


Қайтариш реакцияларининг орасида қўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтариш алоҳида аҳамиятга эга. Гидрогенлаш молекуляр водород ҳисобига ва айрим ҳолларда водородини осон берадиган бирикмалар ҳисобига боради. Гетероген гидрогенлашда катализатор вазифасини майда дисперс металллар: Pt, Pd, Rh, Ru бажаради. Улар водород молекулаларини яхши адсорбциялайди ва фаоллаштиради. Аммо ҳозирги давргача гетероген-каталитик гидрогенлашнинг

механизми охиригача аниқланган бўлмаса ҳам металл юзасига адсорбцияланган водород молекуласи гомолитик парчаланиши аниқланган. Тўйинмаган бирикманинг молекуласи ҳам катализатор юзасига адсорбцияланган бўлиб у ҳам фаоллашади. Алкен молекуласининг катализатор юзасига адсорбцияланиши фазовий жиҳатдан қулай томондан содир бўлади ва адсорбцияланган водороднинг бирикишидан ҳосил бўлган заррача металл юзаси билан σ -боғ ҳосил қилади. Углерод-металл боғи янги водород молекуласи ҳисобига узилади ва алкан ҳосил бўлади, юзадан десорбцияланади. Бу жараёни қуйидагича тасвирлаш мумкин:

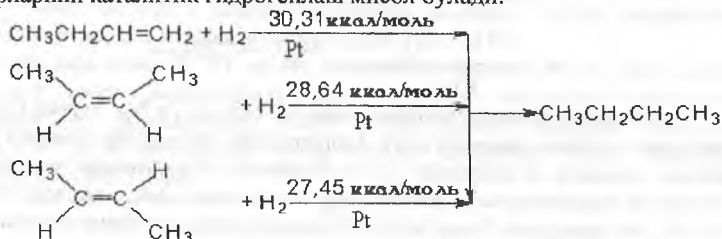


Натижада иккита водород атоми қўш боғ π -электрон булутининг бир томонидан бирикади ва цис-бирикиш кетади. Агар гидрогенлаш H_2 ва D_2 аралашмаси билан олиб борилса, водород ва битта изотоп атомининг бирикиши кузатилади. Алкенларни нормал шароитда қайтариб юкори унум билан маҳсулотларни олиш мумкин. Аммо молекуласи фазовий жиҳатдан етишиш қийин бўлган қўш боғ тутган бирикмалар бундан мустасно бўлади. Масалан, циклогексан ҳалқаларининг уланган жойида қўш боғ тутган бўлса, уни қайтариш мушкул бўлади:

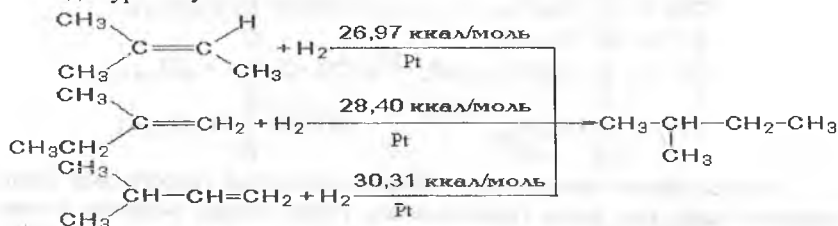


Алкенларни гидрогенлаш иссиқлик чиқиши билан боради. 1 моль алкен гидрогенланганда ажралиб чиқадиган иссиқликка гидрогенлаш иссиқлиги деб аталади.

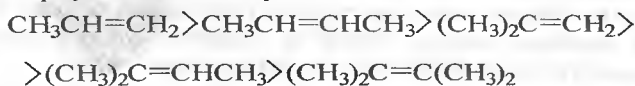
Алкен изомерларини гидрогенлаш иссиқликларининг фарқи уларнинг нисбий гидрогенлаш барқарорлигини аниқлашда қўлланилади. Бунга бутен изомерларини каталитик гидрогенлаш мисол бўлади:



Шундай қилиб, бутен-1 гидрогенланганда нисбатан кўпроқ иссиқлик ажралиб чиқади. Демак, бутен-1 кўп энергияга эга ва энг кам беқарор молекула бўлади. Агар цис- ва транс-бутен-2 лар гидрогенлаш иссиқлиги қийматларини бир-бирига солиштирсак, транс-бутен-2 барқарор молекула эканлиги маълум бўлади. цис-Бутен-2 ни метил гуруҳларини бир-бирига валент бўлмаган таъсирлашуви борлиги сабабли боғларнинг валент бурчакларини қисман силжиши рўй беради. Бу молекуланинг иссиқлик энергиясини оширади ва унинг барқарорлигини камайтиради. транс-Бутен-2 да бундай фазовий қаршилиқнинг йўқлиги сабабли молекуланинг барқарорлиги ортади. Кўш боғ тутган углерод атомларида алкил гуруҳларининг сони ортса, молекуланинг гидрогенлаш иссиқлиги қиймати ва барқарорлиги ўзгаради. Буни пентен мисолида кўриш мумкин:

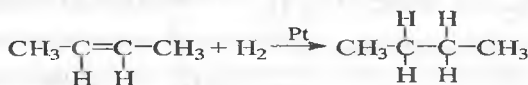


Кўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил гуруҳларнинг сони ортган сари алкенларнинг гидрогенлаш реакциясига киришиш қобилияти куйидаги қатор бўйича камайиб боради:

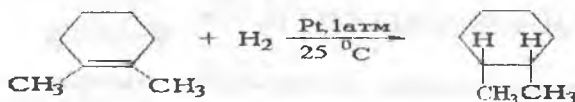


Триалкилалкенларни ва айниқса, тетраалкилалкенларни гидрогенлаш юқори ҳароратда ва босим остида боради.

Геометрик изомерлар ичида цис-изомер транс-изомерга қараганда осон гидрогенланади. Масалан, цис-бутен-2 транс-бутен-2 га нисбатан осон гидрогенланади:

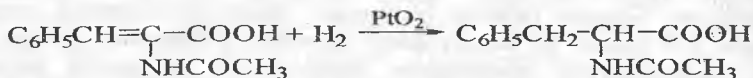
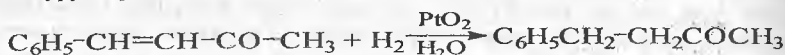


Циклогексен ҳалқаси тутган бирикмаларни ҳам гидрогенлаш цис-бирикишдан иборат. Масалан, 2,4-диметилциклогексен каталитик қайтарилса, цис-1,2-диметилциклогексан ҳосил бўлади:

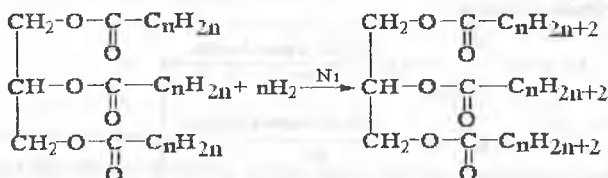


Алкен молекуласида турли функциональ гуруҳлар- -OH, -OR, >C=O, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONR₂, -C≡N, -NH₂, -NO₂, -NO мавжуд бўлса, улар

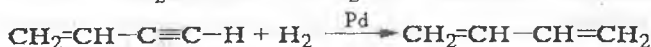
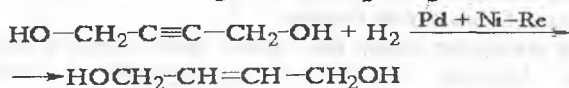
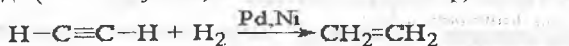
қўш боғни гидрогенлашга ҳалақит бермайди, аммо $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ дан бошқа гуруҳлар ҳам қайтарилади:



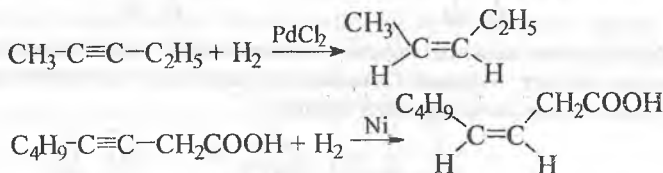
Тўйинмаган карбон кислоталарнинг триглицеридларини водород билан никель катализатори таъсирида селектив гидрогенлаб, саноатда шуларга муносиб тўйинган эфирлар олинади:



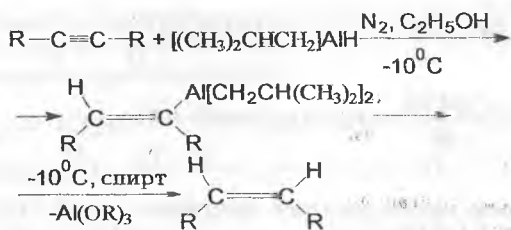
Уч боғ тутган бирикмаларни гетероген-каталитик гидрогенлаш ўзининг моҳияти билан қўш боғни гидрогенлашга ўхшаб кетади. Биринчи босқичда гидрогенлаш ўзига хос цис-бирикиш бўлиб, худди шундай қўш боғни гидрогенлашга нисбатан осонроқ боради. Шунга мувофиқ алкинларни гидрогенлашни алкен ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин бўлса, уч боғни қўш боғ бўлган ҳолда ҳам селектив гидрогенлаш мумкин. Бунинг учун фаоллиги нисбатан пастроқ бўлган ва таркиби мураккаб катализаторлар қўлланилади ($\text{Pd}-\text{CaCO}_3-\text{PbO}$, $\text{Pd}+\text{Ni}+\text{Re}$ ва бошқалар):



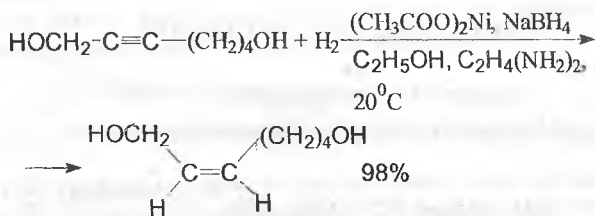
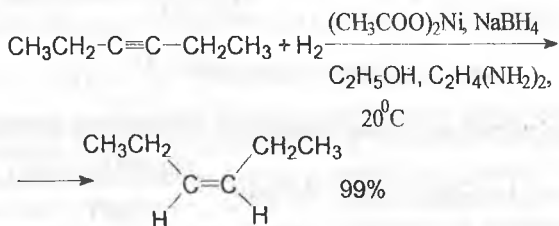
Алкинларни гидрогенлаш натижасида цис-алкенлар ҳосил бўлади:



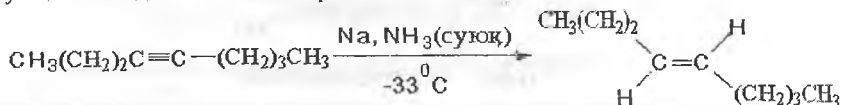
Диалкилацетиленларни цис-алкенларгача қайтариш учун стереоспецифик қайтарувчи диизобутилалюминий гидрид $(-i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ ДИБАЛ-Н дан фойдаланиш мумкин:



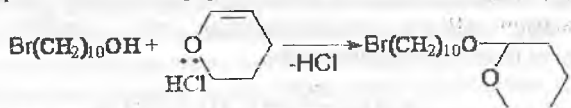
98-99% стереокимёвий тоза цис-алкенларни олиш учун махсус коллоид никелдан тайёрланган никель ацетат катализатори қўлланилади:



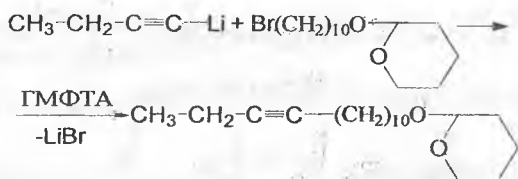
транс-Алкенларни олиш учун алкинлар натрий ёки литий метали билан суюқ аммиакда $-33^{\circ}C$ да қайтарилди:



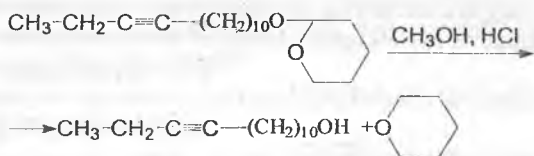
Бу усулдан фойдаланиб биологик фаол бирикмалар олинади. Канада арчаси зараркунандасининг жинсий феромони шу усулда синтез қилинади. 10-Бромдеканол-1 нинг гидроксил гуруҳи дигидропиран билан ҳимоя қилинади ва тетрагидропираннинг оддий эфири олинади:



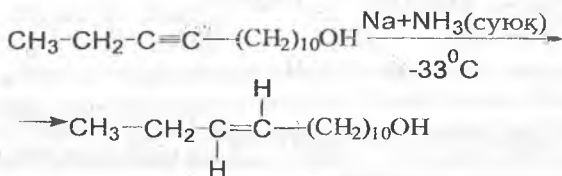
Ҳосил бўлган оддий эфир 1-бутиниллитий билан ГМФТА эритмасида реакцияга киритилади:



Ҳосил бўлган диалкилацетилен спиртининг химоя гуруҳи $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ таъсирида олиб ташланади:

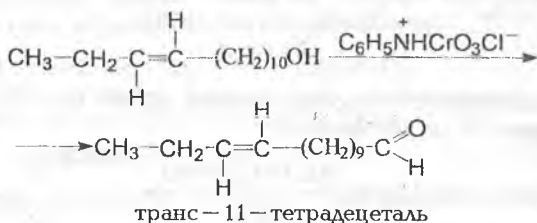


Алкинол натрий ва аммиак билан транс-алкенолгача қайтарилади:



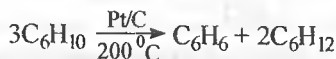
транс - 11 - тетрадецен - 1 - ол

Бу спирт пиридиний хлорхромат билан оксидланади:



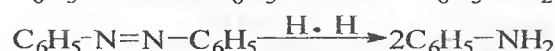
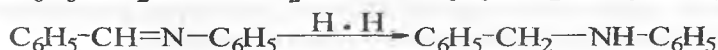
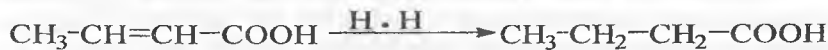
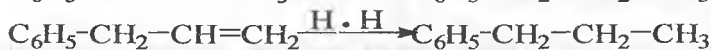
транс - 11 - тетрадецеталь

Каталитик гидрогенлашнинг энг қулай усули водородни кўчиши билан борадиган гидрогенлаш ҳисобланади. Бу усул бўйича газ ҳолдаги водород ўрнига, водородини осон берадиган органик бирикмалар, кўпинча циклогексен, чумоли кислота, камрок эса 1,4-дигидронафталин, тетралин, циклогексанол қўлланилади. Айниқса, самарали катализатор вазифасини кўмирдаги палладий бажаради. Шу турдаги реакцияларнинг энг оддийси циклогексенни циклогексан ва бензолга айланишидир:

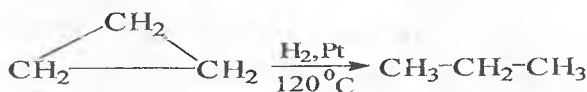


Бир молекула циклогексендан ажралиб чиққан водород унинг икки молекуласини циклогексангача қайтаради. Бундай жараён Зелинскийнинг

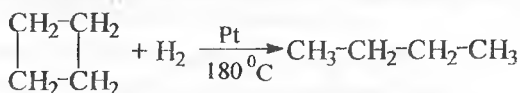
«қайтмас катализи» номи билан маълумдир. Водород кўчиши билан ажратилган ёки фаоллашган (ароматик ҳалқа ёки карбоксил гуруҳи ҳисобига) C=C боғни, C=N ва N=N боғларни гидрогенлаш мумкин:



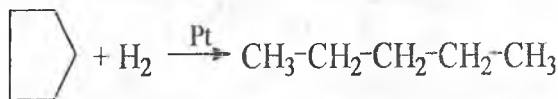
Циклоалканлар ҳам водород билан катализаторлар иштирокида реакцияга киришиб алканларни беради. Реакциянинг осон ёки қийин бориши ҳалқанинг тузилишига ва энергиясига боғлиқ. Умуман, углерод-углероднинг сигма боғи п-боғга нисбатан катта энергияга эга бўлиб, гидрогенолизи қаттиқ шароитда боради. Циклопропаннинг C-C боғи ўзининг энергияси ва тузилиши жиҳатдан алкенларнинг π боғига жуда яқин бўлиб, Pt, Pd, Ni катализаторлигида гидрогенлашга осон киришади ва пропанни ҳосил қилади:



Циклобутан нисбатан камроқ кучланган бўлиб, унинг углерод-углерод боғини узиш учун каталитик гидрогенлашни 180°C да олиб бориш керак:



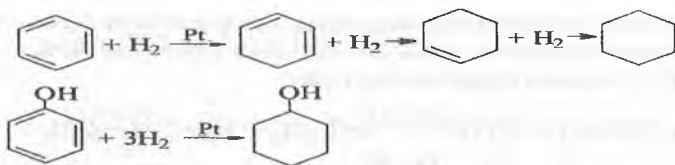
Циклопентанни гидрогенлаш 300—310°C да боради:



Циклогексани шундай шароитда гидрогенлаш мумкин эмас.

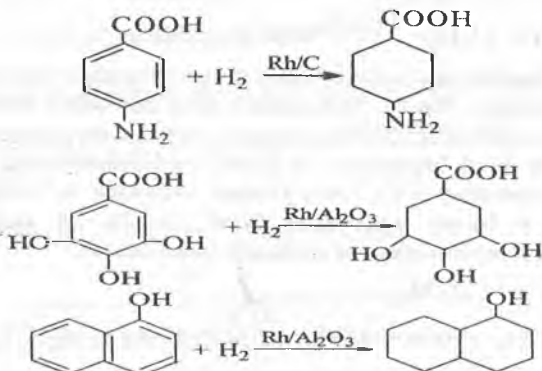
Ароматик углеводородларни гидрогенлашнинг биринчи босқичида битта қўш боғни қайтариш учун қўшимча энергия талаб этилади, чунки резонанс энергиясининг активацион қаршилигини енгиш зарур бўлади.

Шу сабабга кўра ароматик углеводородларни гидрогенлаш юқори босим ва юқори ҳароратда 150—160°C да платина ёки никель катализаторлигида боради. Шундай усул билан фенолларни ва нафтолларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

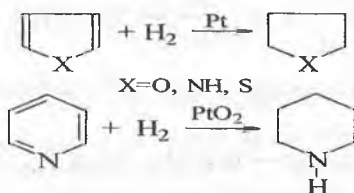


Нафталин ва унинг гомологлари нисбатан селектив гидрогенлаш мумкин, уларни шароитга қараб, тетралингача ёки декалингача қайтариш мумкин. Антрацен ва фенантрен гидрогенланса дастлаб мезо-дигидро, аста-секин эса тетра-, окта- ва пергидро- ҳосилаларни беради.

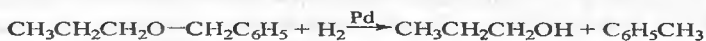
Ароматик карбон кислоталарнинг ядросини гидрогенлаш учун фаолроқ аммо селективлиги пастроқ родий катализаторлари қўлланилади:



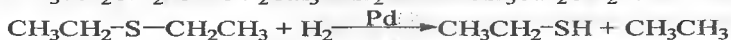
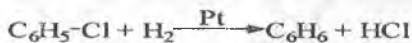
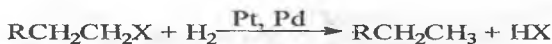
Ароматик бирикмаларга ўхшаб, O- ва N-атоми тутган гетероҳалқали бирикмаларни ҳам тўйинган гетероҳалқали бирикмаларгача гидрогенлаш мумкин:



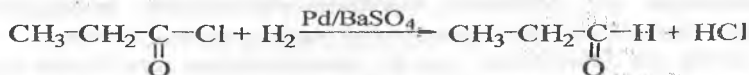
Бензил эфирларини қайтариш билан спиртларнинг химоя гуруҳи олиб ташланади:



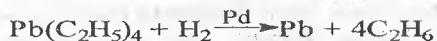
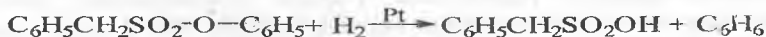
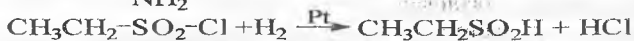
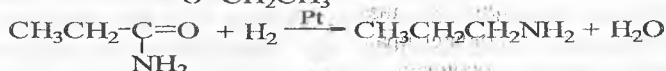
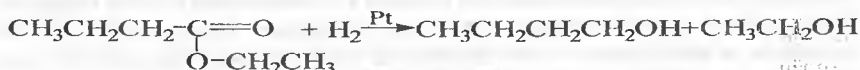
Углеводородларнинг турли-туман ҳосилалари- галогенбирикмаларни, спиртларни, оддий эфирларни, тиоэфирларни, кислота хлорангидридларини, мураккаб эфирларини, амидларини, сульфокислота эфирларини, уларнинг хлорангидридларини, аминларни, металлорганик бирикмаларни водород билан қайтариш мумкин:



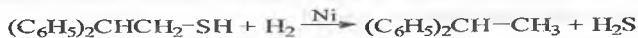
Карбон кислотага нисбатан унинг хосилалари осон қайтарилади. Айниқса, хлорангидридлар палладий иштирокида водород билан альдегидгача қайтарилади:



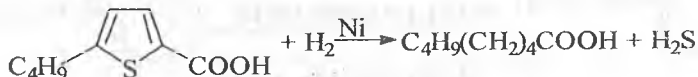
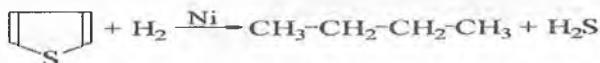
Бу реакцияни Розенмунд очган. Палладий катализаторининг фаоллигини пасайтириш учун у олтингургурт тутган тузлар билан ишланади. Купинча бундай катализатор ўзининг таркибида 5% палладий ва 95% барий сульфат тутади:



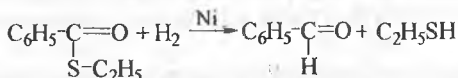
Қайтариш реакциясидан фойдаланиб, олтингургурт тутган органик бирикмаларни десульфидлаш катта аҳамиятга эга:



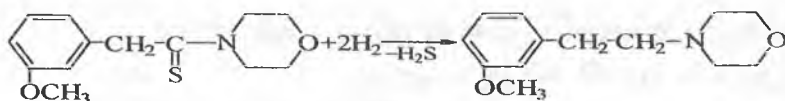
Тиофен бирикмаларини ҳам десульфидлаш мумкин:



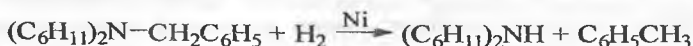
Тиоэфирларни альдегидларгача қайтариш учун Реней катализатори иштирокида водород билан гидрогенланади:



Вильгеродт-Киндлер реакцияси ёрдамида олинадиган тиоамидлар десульфидлашга учратилса аминларни беради:



Айрим азот тутган бирикмаларни қайтариб, N-бензил ҳимояси олиб ташланади ва гетероҳалқали бирикмалар олинади:

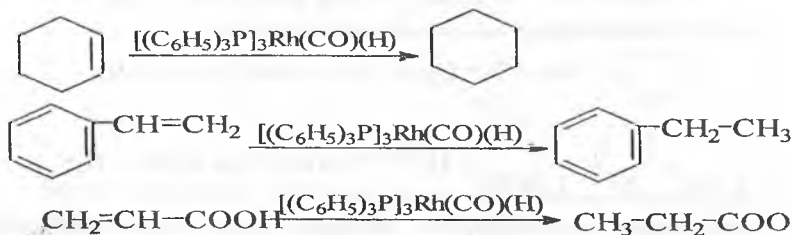


Умуман, металл катализаторлар иштирокида гидрогенлаш айрим камчиликларга эга. Қайтариш жараёнида алкенлардаги углерод-углерод боғининг узилиши ёки алкенларни изомеризацияга учраши кузатилади.

Ҳозир эса гидрогенлаш учун шу камчиликлардан ҳоли бўлган органик эритувчиларда яхши эрийдиган комплекс катализаторлар топилган. Ўзгарувчан валентли металлларнинг турли комплекс бирикмалари (кобальт карбонили, Ru, Rh, Pt нинг фосфин комплекслари- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RuCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$, бисциклопентадиенилванадий, кобальт циангидриди, Циглер-Натта катализаторлари ва бошқалар) гомоген катализаторлар ролини бажаради. Мана шундай катализаторлар молекуляр водородни бириктириб моно ёки дигидрид комплексларни ҳосил қилади ва улар «гидрид» фаоллигини аниқ намоён қилади. Ундан ташқари, катализатор ўзининг мувофиқлаштириши ҳисобига алкен π -боғини фаоллаштиради ва натижада катализатордаги водороднинг субстратга кўчиши осонлашади.

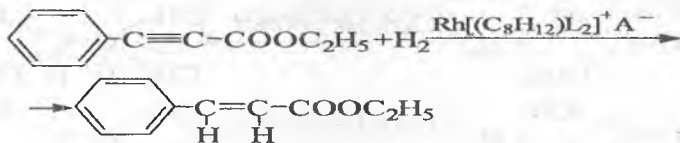
Гомоген каталитик гидрогенлаш гетероген гидрогенлашдан юқори танловчанлиги яъни ўринбосарларнинг фазовий жиҳатдан қўш боғни тўсиши, катализаторнинг фазовий тузилиши ва умуман, ҳосил бўладиган комплекснинг тузилиши билан фарқ қилади. Аммо гомоген катализ учун катализаторнинг захарланиши хос эмас.

Гомоген каталитик гидрогенлаш усули билан турли органик синф бирикмаларни қайтариш мумкин:



Этилен боғининг sp^2 -гибридланган углерод атомида электроноакцептор ўринбосарлар- $>\text{C}=\text{O}$, COOR , COOH , CN бўлса, улар қўш боғнинг фаоллигини оширади.

Алкенларнинг sp -гибридланган углерод атомининг бири- OR , $-\text{COOH}$ ва $-\text{COOR}$ гуруҳлар билан боғланган бўлса гомоген каталитик гидрогенлашда $\text{C}\equiv\text{C}$ боғ қўш боғгача селектив қайтарилади ва цис-алкенларни юқори унум билан беради:



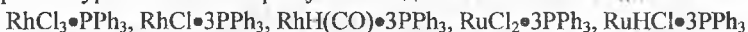
C_8H_{12} - норборнадиен;

$L = P(C_6H_5)_3; P(C_6H_5)_2CH_3;$

$(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$

$A = PF_6, ClO_4$

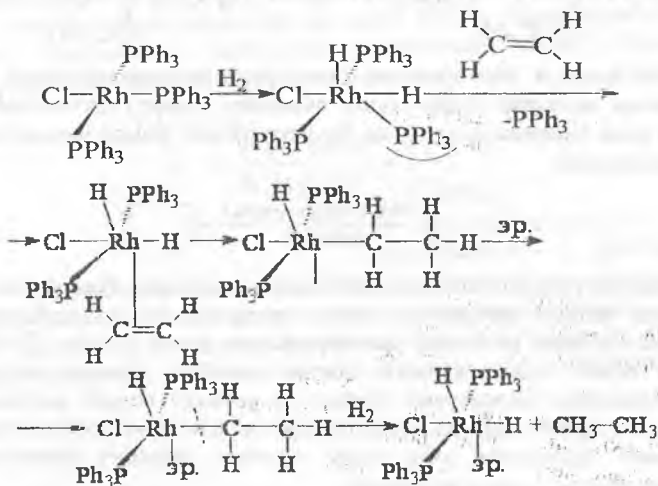
Демак, металлокомплекс катализда родий, рутений ва бошқа металлларнинг турли комплекслари қўлланилади:



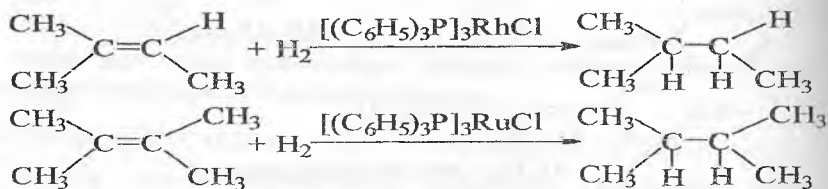
Бунга алкенларни $RhCl \cdot 3PPh_3$ иштирокида водород билан қайтариш мисол бўлади.

Дастлаб, қуйи валентли металл атомининг бўш орбиталига водород молекуласи бирикади. Сўнгра ҳосил бўлган комплексда водород атомига нисбатан транс- ҳолатда жойлашган фосфин лиганд алкенга алмашади. Ҳосил бўлган бирикма беқарор бўлиб, ички молекуляр кўчиш ва алкен молекуласининг Rh-дис-Н боғига кириши ҳисобига алкил ҳосилга айланади.

Мана шундай ўзгариш ҳисобига ҳосил бўлган координацион тўйинмаган родий комплекси эритувчи молекуласи (эр) таъсирлашиши ҳисобига тўлади. Реакция Rh-C боғининг гидрогенолизи ва алкан молекуласининг ҳосил бўлиши билан тугайди:

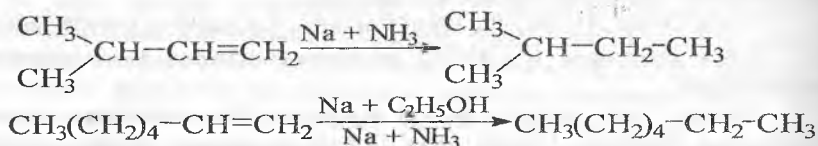


Гомоген катализаторлар тасирида оддий ҳароратда ва босимда три- ва тетраметилалкенларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

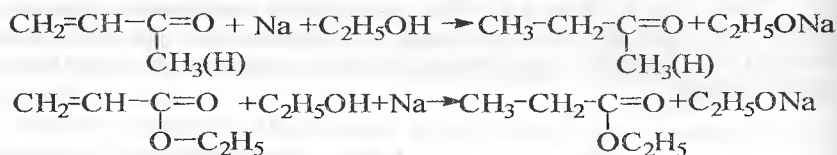


Мана шундай алкенларни қисман бўлса ҳам (11—20%) натрий билан суяқ аммиакда қайтариш мумкин. Реакцияни метил ва этил спиртлари эритмасида олиб борса бўлади.

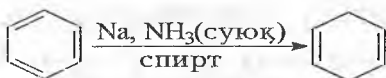
Аммо три- ва тетраалкенларга нисбатан моноалкилалкенлар осонроқ қайтарилади:



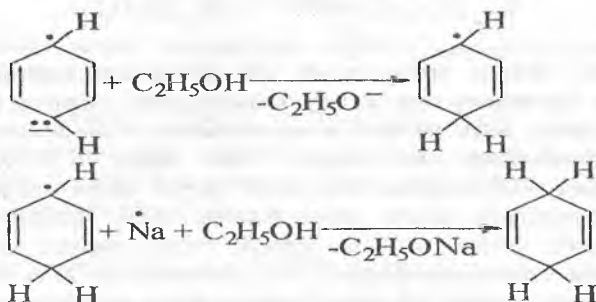
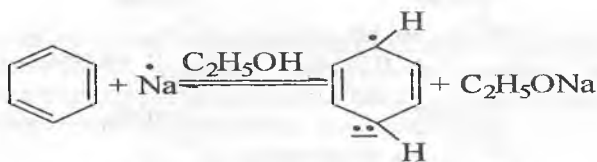
Агар қўш боғ тутган углерод атоми электроноакцептор гуруҳлар-карбонил ёки карбоксил билан боғланган бўлса гидрогенлаш нисбатан енгил боради:



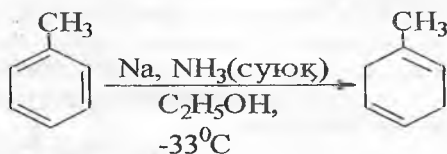
1944 йилда А. Бёрч ароматик ҳалқа тутган бирикмаларни паст ҳароратда, ишқорий-ер металллар билан суяқ аммиакда, спирт эритмасида қайтариб ҳалқали диен бирикмаларни олган. Бу усул бўйича бензол циклогексадиен-1,4 гача қайтарилади:



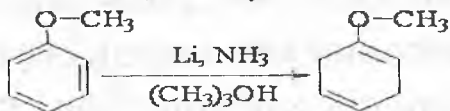
Реакция куйидагича боради деб тахмин қилинади. Реакциянинг биринчи босқичида натрий металининг битта электрони бензол ҳалқасининг бўш орбиталига кўчади ва бензол анион-радикали ҳосил бўлади. Сўнгра анион-радикал спирт молекуласидаги протон ҳисобига протонлашади ва 1,4-циклогексадиенил радикалини беради. Бу радикал натрий металидан битта электронни тортиб олади ва циклогексадиенил анионини ҳосил қилади. Анион кучли асос бўлганлиги учун спирт протони ҳисобига протонлашади ва циклогексадиен-1,4 ни ҳосил қилади:



Агар бензол ҳалқасида электронодор ўринбосар бўлса ароматик бирикмани қайтариш нисбатан қийинлашади ва 2 ва 5 ҳолатларда рўй беради. Толуол шу усулда қайтарилса 50% унум билан 1-метилциклогексадиен-1,4 ҳосил бўлади:



Анизол Бёрч усули бўйича литий метали билан аммиакнинг учламчи бутил спиртидаги эритмасида қайтарилса юқори унум билан 1-метоксициклогексадиен-1,4 ҳосил бўлади:



1-метоксициклогексадиен — 1,4 (84%)

Агар ҳалқада электроноакцептор ўринбосар бўлса қайтаришнинг тезлиги ортади ва протонлашиш ҳалқанинг 1- ва 4- ҳолатларида боради.

Шундай усул билан бензой кислота ёки бензамид қайтарилса 2,5-циклогексадиен-1 карбон кислота ёки унинг амиди ҳосил бўлади:

Барқарор радикал ва карбокатионларни электрохимёвий усулда қайтариш мумкин. Трифенилметил- радикали суюлтирилган сульфат кислотада электрохимёвий қайтарилса углерод атомининг битта электрон тутган орбитали битта электрон бириктириб трифенилметил- анионга айланади:



Бу радикални натрий метали билан кимёвий қайтаришда ҳам худди шундай натижа олинади:

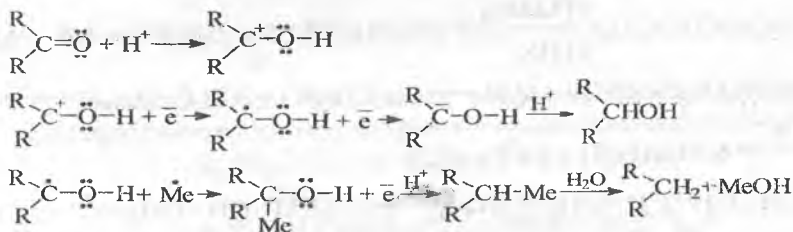


Барқарор трифенилметил- карбокатион радикалга ўхшаб, суюлтирилган сульфат кислота эритмасида маълум бир потенциалда қайтарилса трифенилметил- радикали ҳосил бўлади:



Айниқса, альдегид ва кетонлардан кислотали муҳитда осон ҳосил бўладиган карбокатионларни металл катодда битта электрон билан қайтариш катта синтетик аҳамиятга эга.

Бу усулда қайтариш билан металлорганик бирикмалар, углеводородлар ва спиртлар олинади. Реакциянинг биринчи босқичида альдегид ва кетонлар кислотадан протонни бириктириб олади ва ҳосил бўлган карбокатион битта электрон бириктириб радикалларга айланади. Бу радикалларни бир электрон билан қайтариш натижасида металлорганик (электрод метали ҳисобига) бирикмаларни, спиртларни ёки углеводородларни беради:

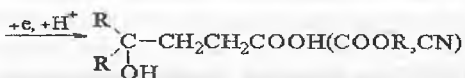
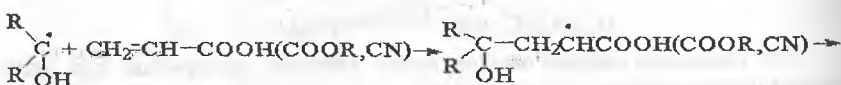
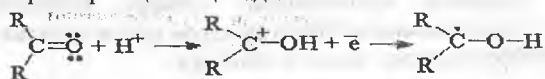


Альдегид ва кетонларни кучли минераль кислоталар (H_2SO_4 , HClO_4) эритмасида чуқурроқ қайтарилса 4 та протон ва 4 та электронни кетма-кет бириктириб углеводородларни ҳосил қилади. Бундай қайтариш платина, палладий, рух ва кобальт электродларидан фойдаланилганда содир бўлади.

Алифатик альдегидлар ва кетонлар, гидроксикислоталар, ҳалқа тутган кетонлар ҳамда амидлар ва лактимларни худди шундай усулда қайтариш мумкин.

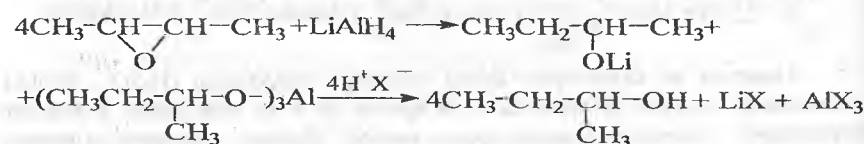
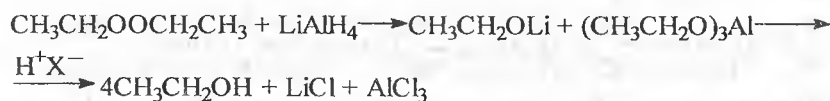
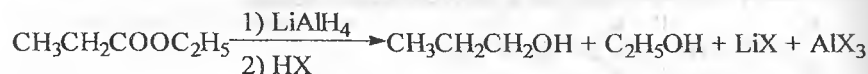
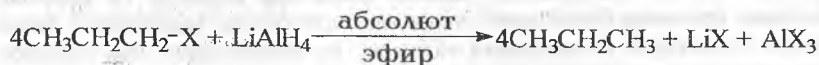
Карбонил бирикмаларни қайтариш жараёнининг биринчи босқичида ҳосил бўладиган радикаллар, реакция аралашмасидан фаол алкен бирикмалар билан реакцияга киришади. Бундай фаол бирикмаларга- тўйинмаган кислоталар, эфирлар ва нитриллар киради. Улар радикаллар билан реакцияга

киришиб γ -гидроксикислоталар (ёки лактонлар), уларнинг эфирлари ёки нитрилларни ҳосил қилади:

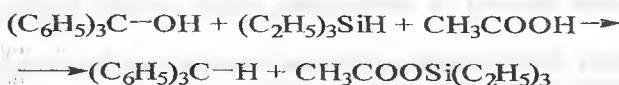


Ҳар турли органик синф бирикмаларни қайтариб, углеводородлар, спиртлар, аминлар олинади. Бунинг учун турли катализаторлар ишлатилади. Кутбланган сигма боғлар туган углерод атомида гетеролитик қайтариш металлларнинг гидридлари ҳисобига бимолекуляр нуклеофиль алмашилиш бўйича боради. Қайтарувчи реагентлар ролини литий алюмогидрид ва натрий боргидридлар ўйнайди.

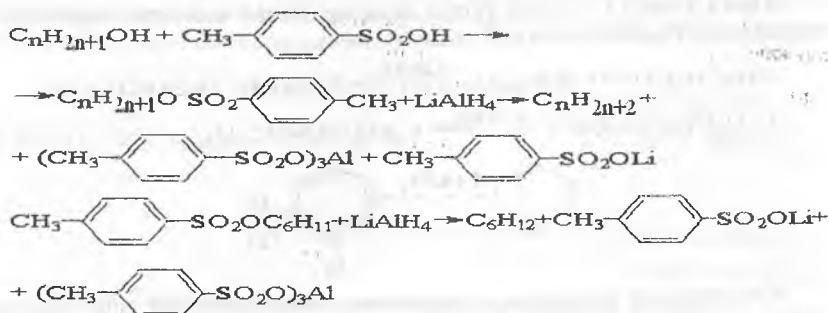
Металлларнинг гидридлари билан галогеналканларни, мураккаб эфирларни, гидропероксидларни, диалкилпероксидларни, α -оксидларни, айрим спиртларни ва олтингурут туган бирикмаларни қайтарилади:



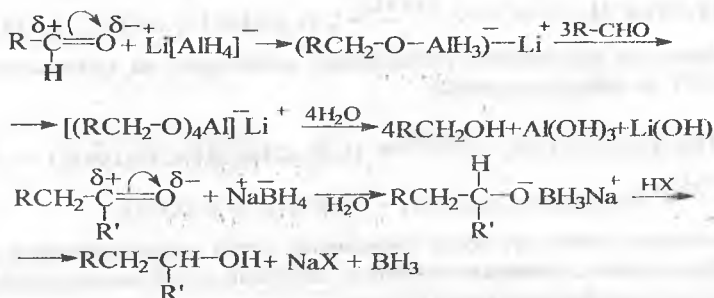
Спиртдан фақат трифенилметанол триэтилсилан билан сирка кислотада қайтарилади:



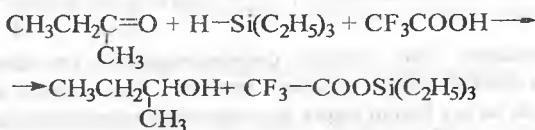
Умуман, спиртларни қайтариш учун уларни сульфон ва фосфор кислоталарнинг эфирларига ўтказилади ва кейин литий алюмогидрид билан қайтарилади:



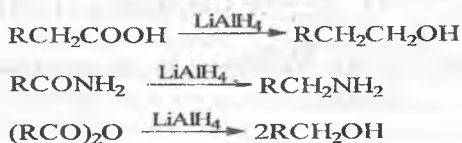
Литий алюмогидрид ва унинг алкил- ва алкоксиалмашганлари, литий боргидрид, натрий боргидридлар қайтарувчи реагентлар сифатида ишлатилади. Бу қайтарувчилар таъсирида альдегидлардан ва кетонлардан спиртлар олинади. Қайтаришда карбонил гуруҳга Н-нуклеофилнинг, яъни донор гидрид-ион (:H) нинг бирикиши содир бўлади:



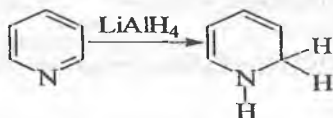
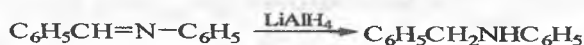
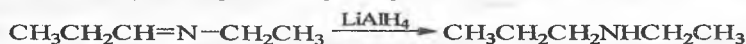
Триэтилсилан ҳам донор-гидрид вазифасини бажаради. Альдегид ва кетонларни қайтариш кучли трифторсирка кислота эритмасида олиб борилади:



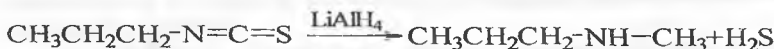
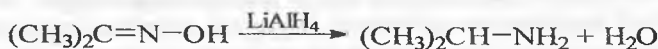
Литий алюмогидрид ёрдамида альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар, ангидридлар, мураккаб эфирларни, галогенангидридларни спиртларгача, хинонларни гидрохинонларгача, ҳалқали ангидридларни лактонларгача қайтарилади:



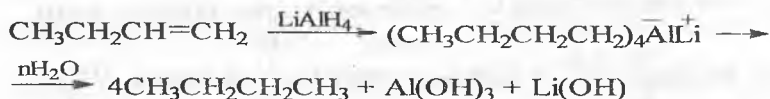
Шунга ўхшаш C=N боғи тутган иминлар, Шифф асослари, гидразонлар, гетероҳалқали бирикмаларни қайтариш мумкин:



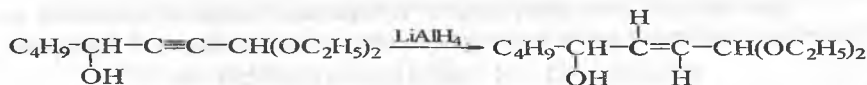
Кетонларнинг оксимлари, изоцианатлар, изотиоцианатлар анча чуқурроқ қайтарилди:



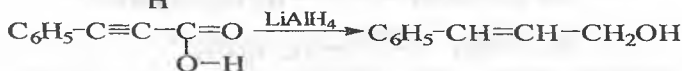
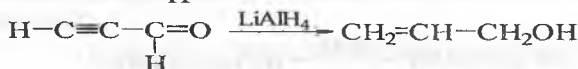
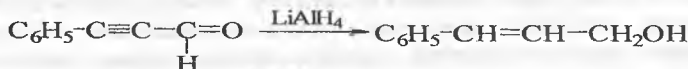
Моно- ва диалмашган носимметрик алкенларни ва циклоалкенларни 110—120°C да қайтариш мумкин:



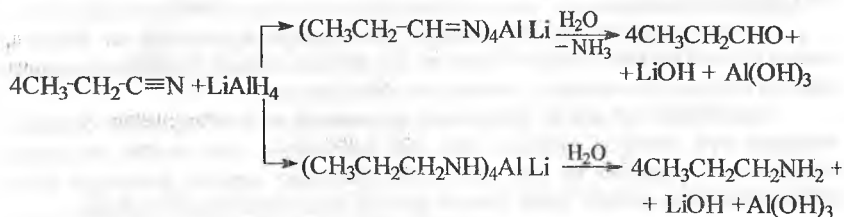
Алоҳида олинган уч боғли бирикмалар литий алюмогидриднинг таъсирига жуда чидамли. Алмашган пропаргил спиртини литий алюмогидрид билан қайтарилса транс-бирикиш содир бўлади:



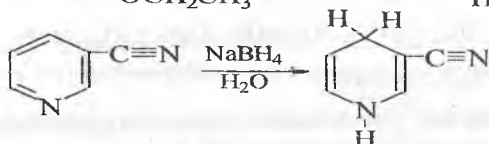
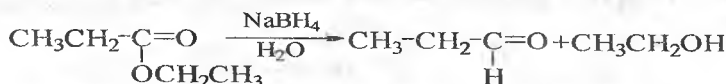
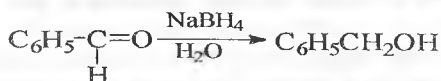
Коньюгирланган боғ тутган системаларнинг уч боғи карбонил-, карбоксил- ва мураккаб эфир гуруҳлари ҳисобига фаоллашади ва қўш боғгача осон қайтарилди ва шу билан бирга функциональ гуруҳларнинг қайтарилиши содир бўлади:



Нитрилларнинг уч боғи нисбатан қутбланган боғ бўлганлиги учун литий алюмогидриднинг миқдорига ва реакциянинг шароитига қараб, иминогурухгача ёки аминогурухгача қайтарилади:



Натрий боргидрид литий алюмогидридга нисбатан кучсизроқ, қайтарувчи бўлса ҳам селектив реагентдир. Бу реагент билан альдегидларни, кетонларни, мураккаб эфирларни, хлорангидридларни, азометин бирикмаларни спиртда ёки сувда қайтариш мумкин:



Умуман, гидрид комплекс катализаторларнинг селективлиги (хемоселективлиги, фазовий жиҳатдан селективлиги) кўпгина омилларга боғлиқ:

- элементнинг (А1, В) мувофиқлаштирувчи хусусиятига;
- гидрид комплекснинг катионига- LiAlH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Be(BH}_4)_2$, $\text{Al(BH}_4)_3$;
- комплекс ҳосил бўлишда қўшиладиган қўшимчаларга- LiCl , MgCl_2 , AlCl_3 ;
- комплекснинг битта ёки бир неча водородининг ўрнига фазовий жиҳатдан кучли тўсадиган ўринбосаларнинг алмашинишига боғлиқ бўлади.

Бунинг учун катализаторнинг водороди ўрнига кутбلى ёки ҳажми катта алкокси-, изоалкил-, арил- ва халқали гурухлар туркуми каби ўринбосарлар киритилади.

Альдегидларни кетонлар иштирокида $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{AlH}]$, $\text{Li}[\text{((C}_2\text{H}_5)_3\text{CO})_3\text{AlH}]$, $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{BH}]$ катализаторларни қўллаб, ҳамда кетонларни эса альдегидлар бўлганда $\text{Na}[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{AlH}_2$ ёки натрий боргидрид билан GeCl_3 иштирокида хемоселектив қайтаришга эришиш мумкин. Кетонларни LiAlH_4 ёки NaBH_4 каби қайтарувчилар билан қайтариш эса жуда

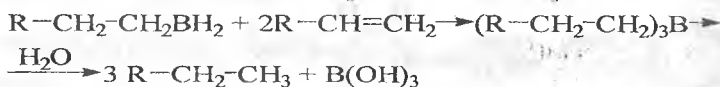
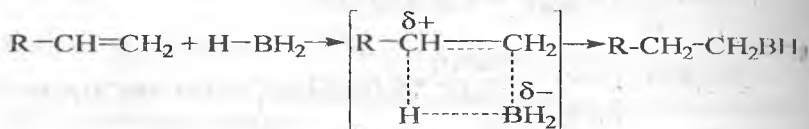
паст фазовий селективлиги билан фарқ қилади. Аммо, литий триизопропилборгидрид ва бутилгидрид билан қайтарилса фазовий селективлиги 100% ни таъмин қилади. Мана шундай фазовий селективликка калий триизопропилборгидрид бўлганда ҳам эришиш мумкин.

Қайтарувчи гидрид ионларнинг фаоллигини алюминий ва боргидридларни қўллаб кескин ошириш мумкин. Бу қайтарувчилар Льюис кислоталарига кирилади ва фаол электрофил реагентлар ҳисобланади.

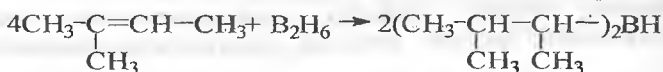
Симметрик бўлмаган алкенларга алюминий ва боргидридлар бирикмаган водород кўп углерод атомига бор ёки алюминий, кам жойга эса водород бириқади. Алюминий ва бор алкен кўш боғининг камроқ алмашган углерод атоми билан боғланади. Буни пропен ва V_2H_6 мисолида кўриш мумкин:



Алюминий ва боргидридларнинг алкен молекуласига бирикмаган электрофил ҳалкали механизмда боради. Реакция водород атомига инсбитан ҳажми катта алюминий ва бор атомлари фазовий қаршилиги кам углерод атомига боғланади. Масалан,

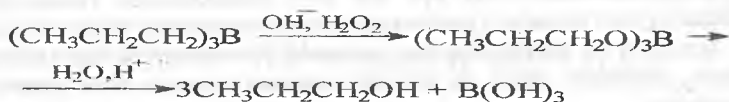


Алкенларни гидроборлаш реакциясининг боришига ўринбосарларнинг ҳажми катта таъсир қилади ва ди- ёки фақат монобор бирикмаларни беради:

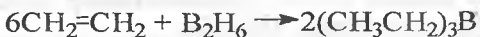


Гидроборлаш реакцияси ёрдамида цис-алкенларни транс-алкенлардан ажратиш мумкин, чунки боргидрид фақат цис-изомерлар билан реакцияга киришади.

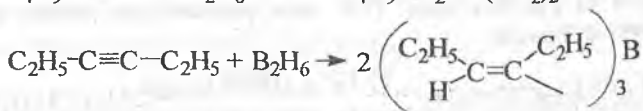
Триалкилборларни ишқорий шаронгда водород пероксид билан оксидлаб ва кислота ёрдамида парчаланса бирламчи спиртлар ҳосил бўлади:



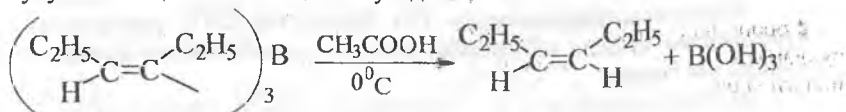
Кўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтаришда диборан ва алкилборгидридлардан фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади. Бу реакцияни гидроборлаш деб аталади ва у Липскомб томонидан очилган:



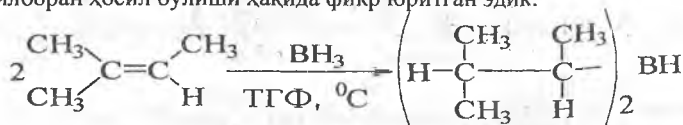
Алкинлар ҳам алкенларга ўхшаш углерод-углерод уч боғининг ҳисобига боргидридлар билан реакцияга киришиб борнинг бирикмаларини беради:



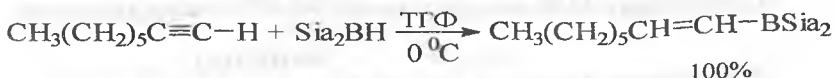
Агар охириги бирикмага паст ҳароратда сирка кислота таъсир эттирилса, 90% унум билан цис-гексен-3 ҳосил бўлади:



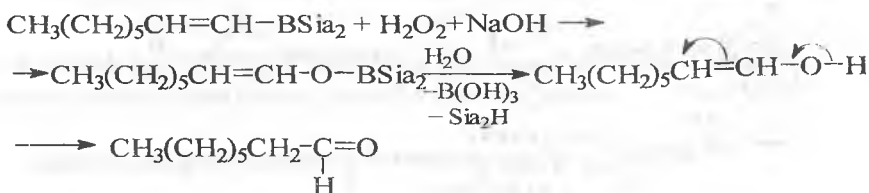
Юқорида биз 2-метилбутен-2 ни боргидрид билан реакциясидан дисиадилборан ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик:



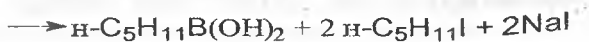
Бу бирикма дисиадилборан деб аталади ва куйидагича белгиланади-Sia₂BH. Моноалкинларни гидроборлашда шу бирикма ишлатилади:



Охириги бирикмани водород пероксид ва ишқор эритмасида оксидлаб, 70% унум билан октаналь олинади:



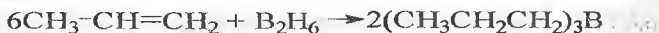
Триалкилборанлардан галогеналканлар олинади. Бунинг учун триалкилборан бром ёки йод билан ишқор таъсирида реакцияга киритилади. Йоднинг ишқордаги эритмаси алкилборанга таъсир эттирилса бирламчи алкил гуруҳнинг иккитаси иодалкан ҳосил қилиб ажралади:



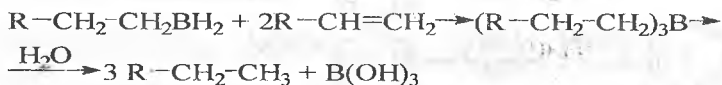
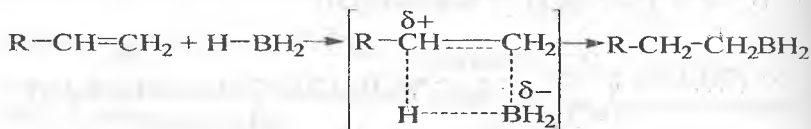
паст фазовий селективлиги билан фарк қилади. Аммо, литий триэкилламчн бутилгидрид билан қайтарилса фазовий селективлиги 100% ни ташкил қилиши Мана шундай фазовий селективликка калий триизопропилборгидрид бўлишида ҳам эришиш мумкин.

Қайтарувчи гидрид ионларнинг фаоллигини алюминий ва боргидридларни қўллаб кескин ошириш мумкин. Бу қайтарувчилар Льюис кислоталарни қиради ва фаол электрофил реагентлар ҳисобланади.

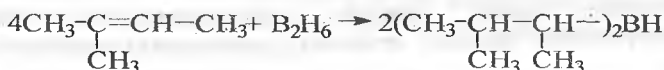
Симметрик бўлмаган алкенларга алюминий ва боргидридлар бирикканда водород қўн углерод атомига бор ёки алюминий, кам жойга эса водород бирикади. Алюминий ва бор алкен қўш боғининг камроқ алмашган углерод атоми билан боғланади. Буни пропен ва B_2H_6 мисолида кўриш мумкин:



Алюминий ва боргидридларнинг алкен молекуласига бирикиши электрофил ҳалқали механизмда боради. Реакция водород атомига нисбатан ҳажми катта алюминий ва бор атомлари фазовий қаршилиги кам углерод атомига боғланади. Масалан,

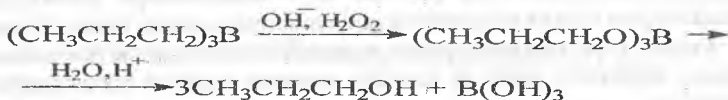


Алкенларни гидроборлаш реакциясининг боришига ўринбосарларнинг ҳажми катта таъсир қилади ва ди-ёки фақат монобор бирикмаларни беради:

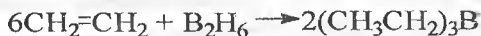


Гидроборлаш реакцияси ёрдамида цис-алкенларни транс-алкенлардан ажратиш мумкин, чунки боргидрид фақат цис-изомерлар билан реакцияга қиришади.

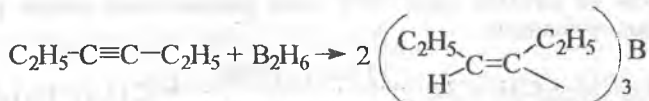
Триалкилборларни ишқорий шароитда водород пероксид билан оксидлаб ва кислота ёрдамида парчаланса бирламчи спиртлар ҳосил бўлади:



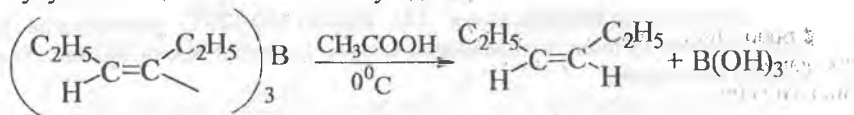
Қўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтаришда диборан ва алкилборгидридлардан фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади. Бу реакцияни гидроборлаш деб аталади ва у Липскомб томонидан очилган:



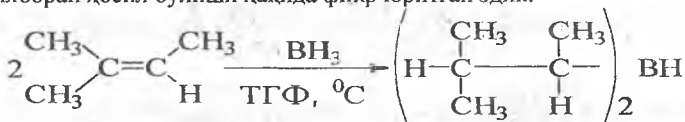
Алкинлар ҳам алкенларга ўхшаш углерод-углерод уч боғининг ҳисобига боргидридлар билан реакцияга киришиб борнинг бирикмаларини беради:



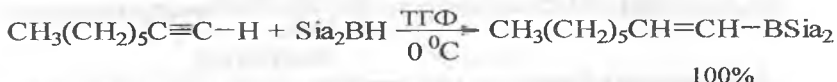
Агар охирги бирикмага паст ҳароратда сирка кислота таъсир эттирилса, 90% унум билан цис-гексен-3 ҳосил бўлади:



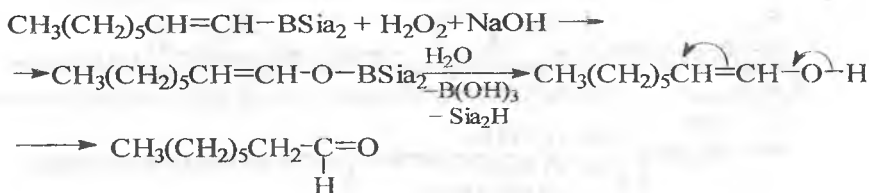
Юқорида биз 2-метилбутен-2 ни боргидрид билан реакциясидан дисиамилборан ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик:



Бу бирикма дисиамилборан деб аталади ва қуйидагича белгиланади- Si_2BH . Моноалкинларни гидроборлашда шу бирикма ишлатилади:



Охирги бирикмани водород пероксид ва ишқор эритмасида оксидлаб, 70% унум билан октаналь олинади:



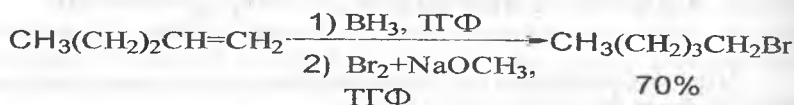
Триалкилборанлардан галогеналканлар олинади. Бунинг учун триалкилборан бром ёки иод билан ишқор таъсирида реакцияга киритилади. Иоднинг ишқордаги эритмаси алкилборанга таъсир эттирилса бирламчи алкил гуруҳнинг иккитаси иодалкан ҳосил қилиб ажралади:



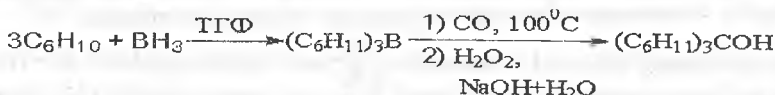
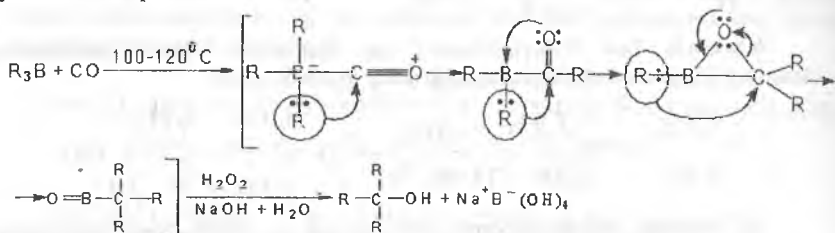
Иккиламчи радикал тутган триалкилборанлар иодланганда фақат бир молекула иодалкан ҳосил бўлади. Масалан,



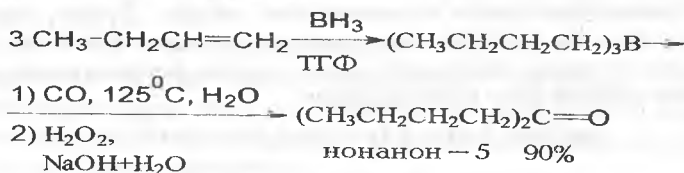
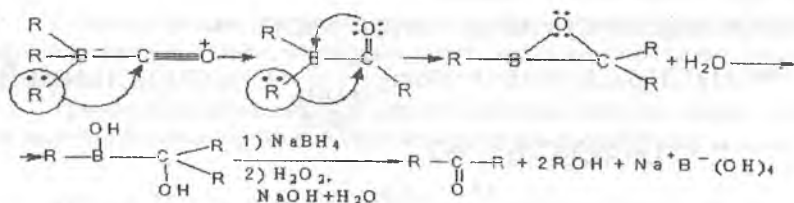
Бром ва CH_3ONa нинг ТГФ даги реакциясидан юқори унум билан бромалканлар олинади:



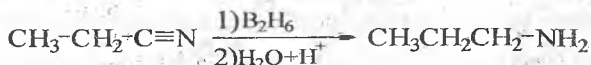
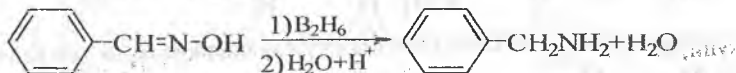
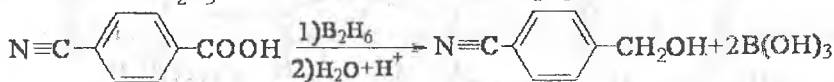
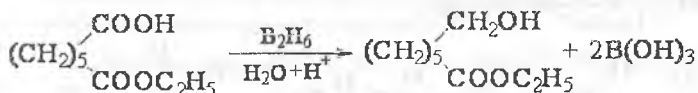
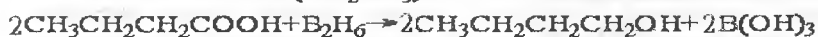
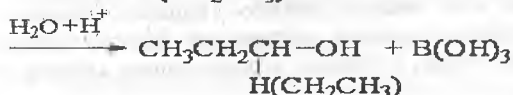
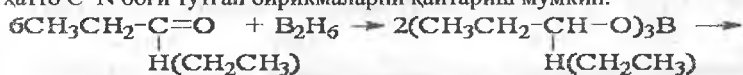
Борорганик бирикмаларни CO билан $100-120^\circ\text{C}$ реакциясида алкил гуруҳларнинг кўчиши натижасида учламчи спиртлар ҳосил бўлади. Реакция куйидагича боради:



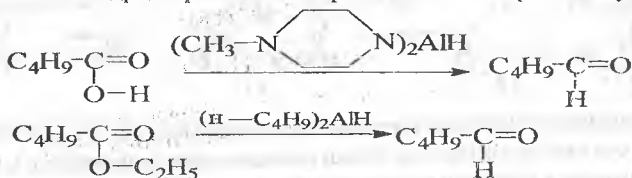
Агар реакцияга 1 моль сув қўшилса фақат иккита алкил радикал кўчади ва борэпоксид ҳосил бўлади, уни ишқор ва H_2O_2 билан парчаланса симметрик кетон чиқади:



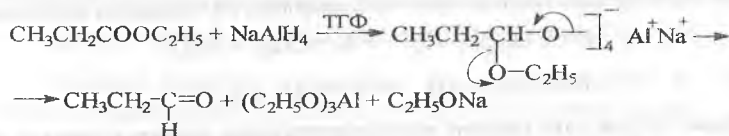
Боргидрид таъсирида альдегидларни, кетонларни, карбон кислоталарни ва ҳатто C=N боғи тутган бирикмаларни қайтариш мумкин:



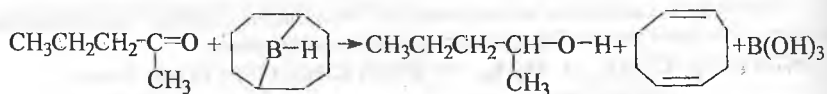
Кислота ва унинг мураккаб эфирларини фаоллиги нисбатан пастроқ, бўлган алюминий гидридлар билан қайтарилса альдегидлар ҳосил бўлади:



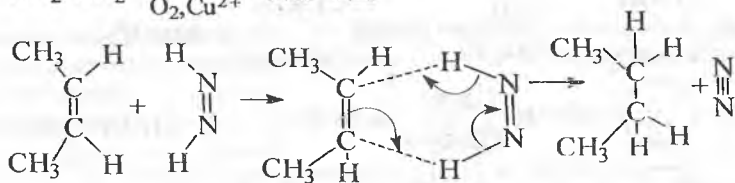
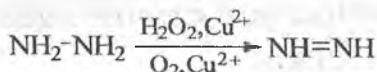
Агар мураккаб эфирларни қайтаришда натрий алюмогидрид қўлланилса, реакцияни альдегид ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин:



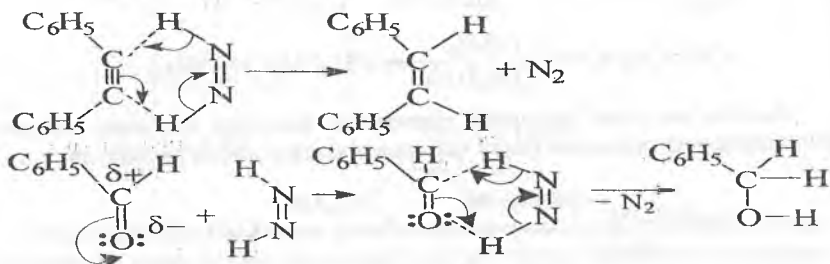
Боргидриднинг таркибига ҳажми катга радикаллар киритилса унинг хемо-ва фазовий селективлиги ортади. Эндоциклик иккиламчи боран-9-ББН(В-(3-пинанил-9-борбицикло[3,3,1]нонан) тўйинмаган карбонил бирикмаларнинг галоген, эпокси-, карбокси-, эфир, сульфид, дисульфид ва нитрогурuhlарга тегмасдан карбонил гуруҳини селектив қайтаради. Бундай реагент носимметрик кетонларни юқори, альдегидларни эса 100% оптик тозалик билан спиртларгача қайтаради:



Алкенларни қайтариш учун махсус реагент- гидразин қўланилади. Қайтариш мис тузи ва водород пероксид иштирокида боради. Буларнинг таъсирида, гидразин динимдга ўтади, у ўзининг водородларини алкенга халқа ҳосил қилиш орқали беради:



Динимд $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ боғи тутган бирикмаларни ҳам қайтаради:



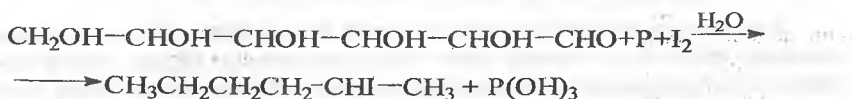
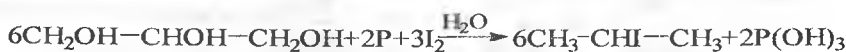
Спиртларнинг гидроксил гуруҳини қайтариш учун HI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$ ва рух кукунининг сув ёки сирка кислота билан реакциясидан фойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади.

Алифатик қаторнинг бирламчи спиртларини HI билан қайтарилса яхши натижа беради. Реакциянинг биринчи босқичида, спирт билан HI таъсирлашиб иодалкан ҳосил бўлади. Иккинчи босқичда иодалкан HI таъсирида қайтарилади:

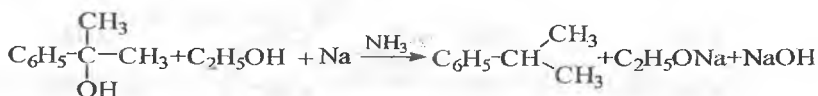


Иодни боғлаш учун реакция аралашмасига қизил фосфор қўшилади ва PI_3 ҳосил қилинади. Агар шу аралашмага сув қўшилса HI ажралиб чиқади ва яна спирт билан реакцияга киришади.

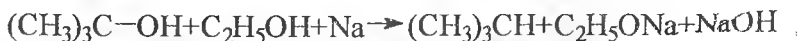
Қун атомли спиртлар иод ва фосфор иштирокида қайтарилса иккиламчи иодалканлар ҳосил бўлади:



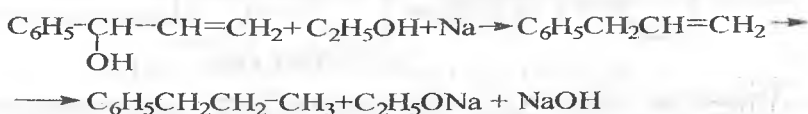
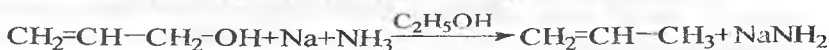
Кўпгина органик бирикмаларни Буво ва Блан усули буйича ишқорий металллар билан спиртда, аммиак эритмасида қайтарилди. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи ароматик қатор спиртларини натрий билан спиртда қайтарилганда углеводородлар ҳосил бўлади:



Шу усул билан алифатик қатор спиртларини ҳам қайтариш мумкин:



Агар спирт молекуласи таркибида қўш боғ бўлса қайтариш жуда осон боради:



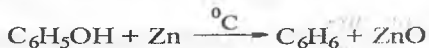
Учламчи ароматик спирт- трифенилметанол рух ва сирка кислота ёрдамида қайтарилса, юкори унум билан трифенилметан ҳосил бўлади:



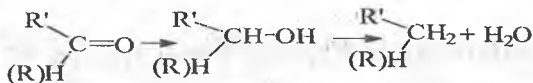
Кислота мураккаб эфирларини Буво ва Блан (1903 й.) буйича этил спиртда натрий метали билан қайтарилганда спирт ҳосил бўлади:



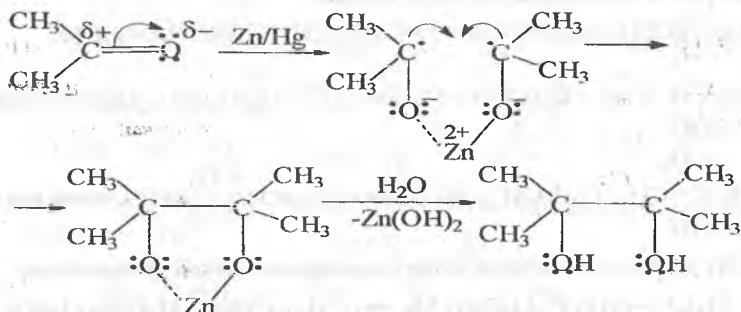
Рух метали билан фенолни бензолгача қайтариш мумкин. Бунинг учун фенолнинг буғлари қиздирилган рух метали юзасидан ўтказилади:



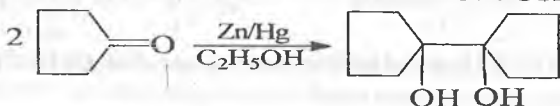
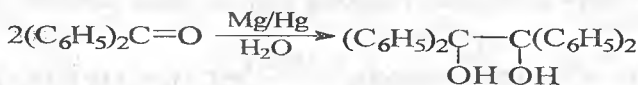
Альдегидларни ва кетонларни шароитга ва қайтарувчи реагентнинг табиатига қараб спиртларгача ёки алканларгача қайтариш мумкин:



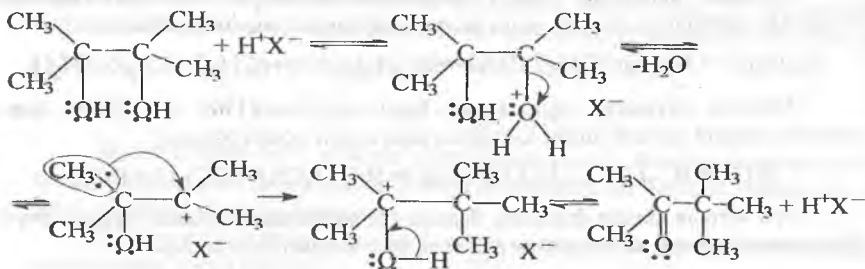
Альдегид ва кетонларни спиртда натрий метали ёки унинг амальгамаси таъсирида қайтарилса спиртлар ҳосил бўлишини юқорида кўрдик. Аммо қайтариш магний, алюминий, рух металлари ва уларнинг амальгамаси билан олиб борилса икки атомли спиртлар - пинаконлар ҳосил бўлади. Реакциянинг биринчи босқичида карбонил гуруҳга металдан электроннинг ўтиши содир бўлади ва анион-радикал ҳосил бўлади. Анион-радикал эса осон димерга ўтади:



Шундай усул билан кетонларни пинаконларгача қайтариш мумкин:

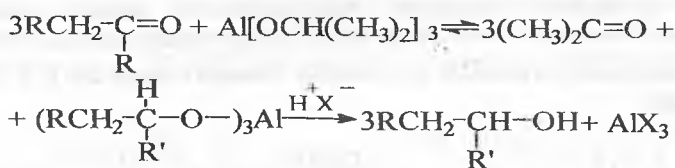


Пинаконлар кислотали муҳитда пинаколин қайта гуруҳланишига учрайди ва пинаколинларга айланади:

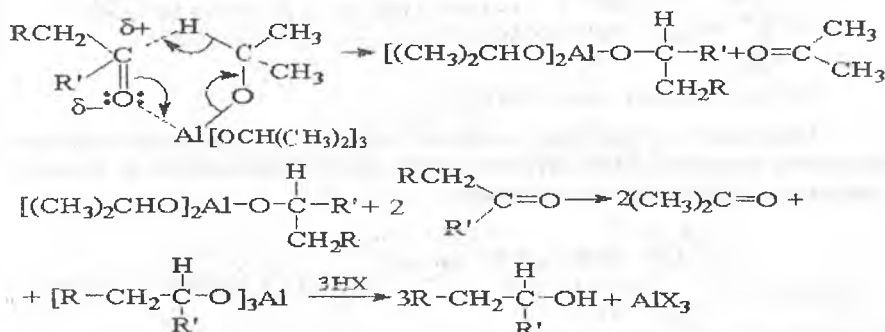


Кетонларни спиртларга қайтариш учун алюминий металнинг пропанол-2 ёки циклогексанол билан берадиган алкоголятларидан фойдаланилади. Бу

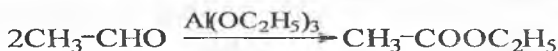
реакцияни Х. Меервейн ва Верлей (1929 йилда) ва улардан илгари В. Понндорф (1926 йилда) очишган:



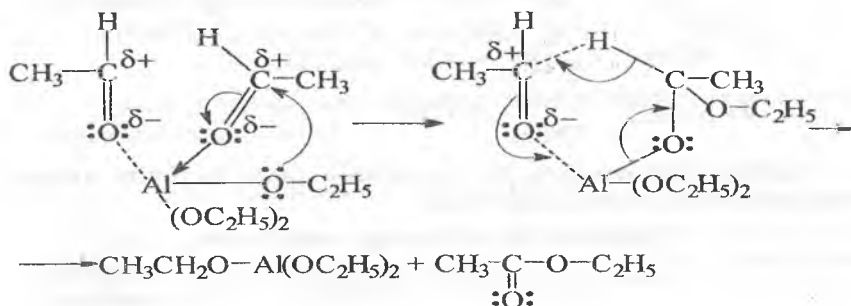
Реакция қайтар бўлганлиги учун ҳосил бўлган ацетон реакция аралашмасидан ҳайдаб турилади. Реакция гидрид-ион (H^-) ўтиши билан боради:



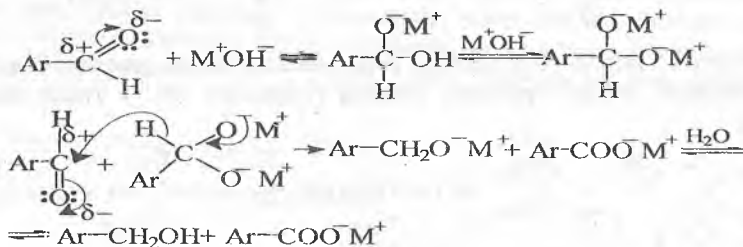
Катализатор- алюминий алкоголят кўпроқ микдорда олинади. Агар катализатор кам олинса реакция натижасида эфир ҳосил бўлади. Альдегид худди шундай шароитда алюминий алкоголяти иштирокида қайтарилса мураккаб эфир ҳосил бўлади. Бу реакцияда бир молекула альдегид қайтарилса иккинчиси оксидланади:



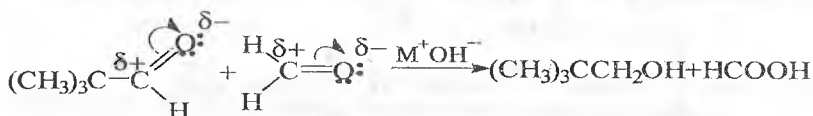
Шу усул билан саноатда сирка этил эфери олинади. Бу турдаги реакцияларни В.Е. Тишченко 1906 йилда ўрганган. Реакция қуйидаги механизми боради:



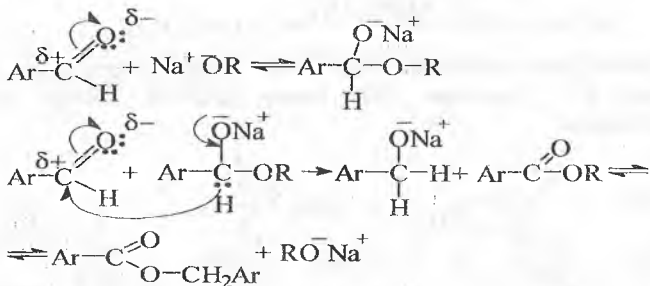
Ароматик, гетероҳалкали ва енол-шаклга ўтмайдиған алифатик альдегидлар ишқор ва ишқорий-ер металллар таъсирида оксидланиш ва қайтариш реакциясига киришади. Альдегидларнинг шундай реакцияга киришишини Канниццо 1853 йилда очган. Бу реакцияда ҳам бир молекула альдегид қайтарилса, иккинчиси оксидланади. Реакция гидрид-ион (H^-) ўтиши билан боради:



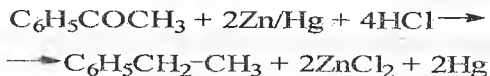
Енол-шаклга ўтмайдиған алифатик альдегидлар ҳам худди шундай реакцияга киришади. Мана шундай альдегидларга формальдегид ва учламчи радикал тутган оксобирикмалар қиради:



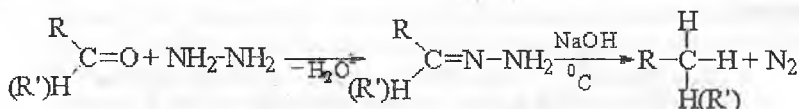
Ароматик альдегидларга алкоголятлар таъсир эттирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакцияни Л. Кляйзен 1887 йилда кашф этган. Алкоголятнинг концентрацияси эквимоляр микдорнинг 10—20% ини ташкил этса, фақат диспропорцияланиш реакциясидан ташқари перэтерификация реакцияси ҳам кетади:



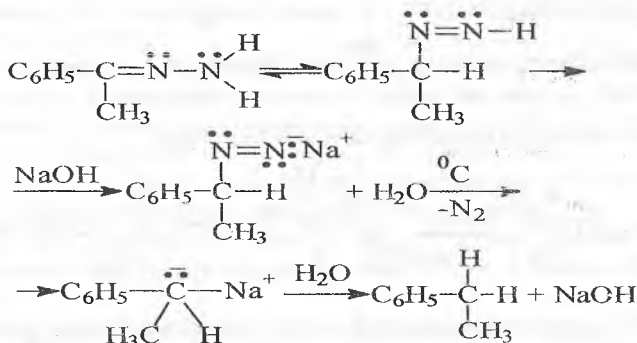
Карбонил бирикмаларни рух амальгамаси билан кислотали муҳитда қайтарилса асосан алканлар ҳосил бўлади:



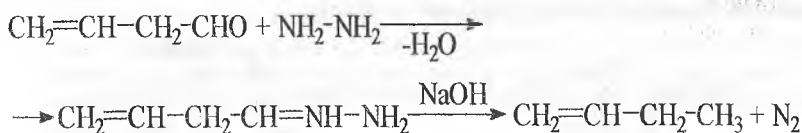
Альдегид ва кетонларни рух амальгамаси таъсирида қайтаришни Клеменсен очган. Бундан ташқари карбонил гуруҳли бирикмаларни Кижнер-Вольф усули билан қайтариш мумкин. Кижнер (1910 йилда), Вольф эса 1912 йилда бу реакцияни очишган. Бунинг учун альдегид ёки кетон гидразонга айлантирилади ва 150-200°C да ишқор ёки алкоголят иштирокида қиздирилади:



Реакция куйидаги механизм бўйича боради:

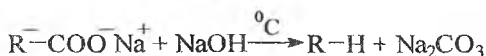


Шу усул билан тўйинмаган оксобирикмаларнинг қўш боғига таъсир этмасдан селектив қайтариш мумкин:



Карбон кислота ва унинг ҳосилаларини қайтариш билан альдегид, спирт ёки алкан олиш мумкин.

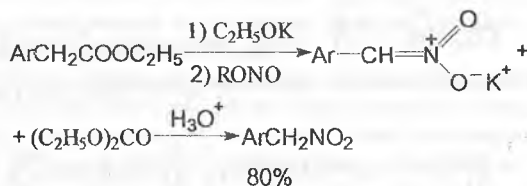
Карбон кислота тузларини ишқорлар иштирокида 250-300°C қиздирилса, парчаланиш кетади ва алкан ҳосил бўлади:



Карбон кислоталарнинг кальцийли, барийли, торийли, церийли тузлари қиздирилганда кетонларга ўтади:



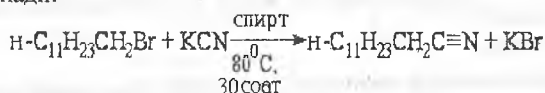
Агар қайтариладиган кислота ортикча микдордаги чумоли кислота аралашмаси билан MnO катализатор юзасидан 300-400°C да ўтказилса (юқори унум билан) альдегид олинади:



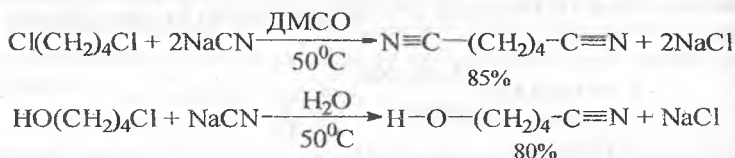
Нитрил анион ҳам амбидент ион:



Бирламчи иод-, бром- ёки хлоралканлардан ва цианид кислотанинг тузларидан спирт эритмасида 80°C да 30 соат давомида 85-90% унум билан нитриллар олинади:



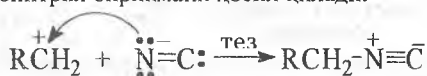
Дигалогеналканлар ва галогенспиртлардан NaCN таъсир эттириб юкори унум билан нитриллар синтез қилинади:



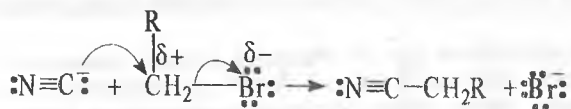
Галогеналканларнинг цианид кислота тузлари билан реакцияси ҳам икки йўналишда боради. Масалан, бирламчи галогеналканларнинг AgCN билан реакцияси фақат изонитрил бирикмани беради. Кумуш катиони бирламчи галогеналкандан галогенни тортиб олиб, карбокатион ҳосил бўлишини тезлаштиради ва реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда боради:



Иккинчи босқичда азот ўзининг электрон жуфти билан карбокатионни ҳужум қилади ва изонитрил бирикмани ҳосил қилади:



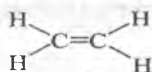
Реагент сифатида $\text{Na}^+[\text{CN}]^-$ тузи олинса, реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради ва углерод атомининг боғловчи электрон жуфтлари субстратга ҳужум қилади ва нитрил бирикмани беради:



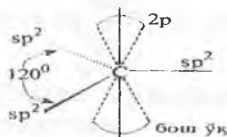
Галогеналканларга турли хил нуклеофиль реагентлар таъсир этиб, оддий
 III мураккаб эфирлар, тисофирлар, тиоллар, аминобирикмалар олиш мумкин. Бу
 III босқа реакциялар тўғрисида кейинги бобларда фикр юритамиз.

III БОБ. ЭЛЕКТРОФИЛЬ БИРИКИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

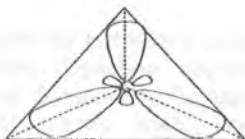
Молекула таркибида қўш боғ тутувчи, умумий формуласи C_nH_{2n} бўлган углеводородларга алкенлар дейилади. Алкен молекуласидаги углерод атоми иккинчи углерод атоми билан боғ ҳосил қилиш учун ўзининг иккитадан валентлигини сарф қилади, қолган валентликлари водород атомлари билан боғланади:



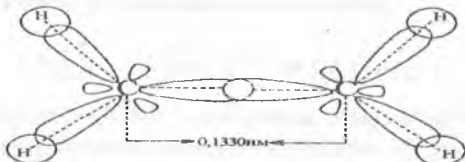
Углерод атомлари бир-бири билан қўш боғ орқали боғланган бўлиб, sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлади. sp^2 -гибридланиш ҳолатида углерод атомининг битта $2s$ -ва иккита $2p$ -орбиталлари гибридланади ва натижада учта эквивалент гибридланган sp^2 -орбиталларни ҳосил қилади. Бу гибридланган орбиталлар бош ўққа нисбатан бир текисликда ётади ва бир-биридан максималъ узоклашган, улар орасидаги бурчак 120° ни ташкил қилади:



Углерод атомининг гибридланмаган $2p$ -орбитали симметрик гантель кўринишига эга бўлиб, учта sp^2 -гибридланган орбиталлар ётган текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади. Углерод атоми тенг ёнли учбурчакнинг марказида ётади ва гибридланган орбиталлар учбурчакнинг учларига қараб йўналган бўлади:



Этилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp^2 -гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг гибридланган орбиталини максималъ қоплайди ва δ -боғни ҳосил қилади. Углерод атомларининг қолган иккита sp^2 -орбиталлари иккита водород атомларининг $1s$ -орбиталлари билан қопланади ва C-H δ -боғларини ҳосил қилиб, бир текисликда ётади.



Ҳар бир углерод атомининг гибридланмаган $2p$ -орбиталининг гантель кўринишидаги шаклининг бир қисми молекула ётган текисликка нисбатан

1. Электрофиль бирикиш реакциялари;
2. Радикал бирикиш реакциялари;
3. Нуклеофиль бирикиш реакциялари.

Биз электрофиль механизмда борадиган бирикиш реакцияларини батафсил кўриб чиқамиз.

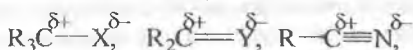
Электрофиль бирикиш деб, мусбат зарядланган заррачанинг алкен молекуласига хужуми билан борадиган реакцияларга айтилади. Реакцияда киришаётган мусбат зарядланган заррача билан алкенлардаги углерод атоми орасидаги янги боғ, кўш боғнинг π -электронлари ҳисобига ҳосил бўлади.

Электрофиль реагентлар деб, электроноакцептор хоссасини намоян қиладиган ва реакцияларда нуклеофиль билан унинг электрон жуфти ҳисобида боғ ҳосил қиладиган заррачаларга айтилади.

Электрофиль реагентларга бўш орбиталга эга бўлган эркин катионлар, ион жуфтлари, кучли қутбланган ва осон ионланиши мумкин бўлган боғ тутган нейтраль бирикмалар кириди. Электрофиль реагентларга орбитали тўлмаган атомлар ёки электронга мойиллиги кучли бўлган ҳамма нейтраль бирикмалар кириди:

H-электрофиллар- H^+X^- (H^+I^- , H^+Br^- , H^+Cl^- ,
 H_2SO_4 - кучли кислоталар)

C-электрофиллар- $R_3C^+X^-$ (карбокатионлар),
кучли қутбланган боғ тутган
бирикмалар



хинонлар (электронга мойиллиги кучли)

B- электрофиллар - BF_3 , BCl_3 , BR_3

O- электрофиллар - $R-O^{\delta+}-X^{\delta-}$, $R-O-O-R$
(пероксидлар)

N- электрофиллар - NO^+X^- (нитрозоний тузлари),

$NO_2^+X^-$ (нитроний тузлари),

$RN_2^+X^-$ (диазоний тузлари),

$R_2N^{\delta+}X^{\delta-}$

S-электрофиллар - $R-S^{\delta+}-X^{\delta-}$, $HSO_3^+X^-$, SO_3

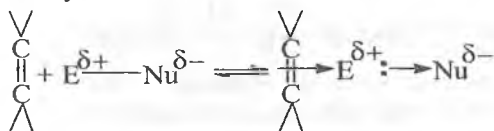
Галогенлар - F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

Me- электрофиллар - $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$

Даврий системанинг ҳар қандай элементи электрофиль бўлиши мумкин, агар у электроноакцептор элемент фтор, хлор ва бошқалар билан боғланган бўлса.

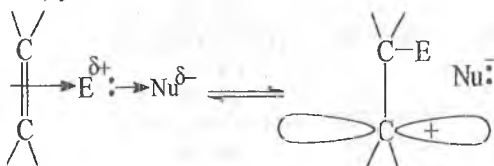
Алкенлар электронодонор ёки нуклеофиль хоссага эга бўлган органик бирикмалардир. Алкенларни электрофиль реагентлар билан реакцияси куйидаги босқичлар орқали боради:

1. Аллеи кўш боғининг π -электронлари билан электрофил реагентнинг буш орбитали орасида ўзаро таъсирлашишдан π -комплекс (ёки заряд кўчган комплекс ЗКК) ҳосил бўлади:



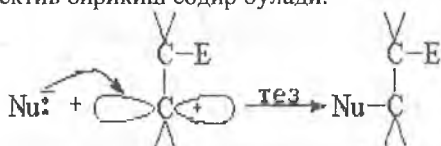
π -комплекс ёки ЗКК

2. Электрофил π -боғнинг иккита электронини тортиб олиб, δ -комплексга (яъни ион жуфти-ЗИЖ) ўтади:



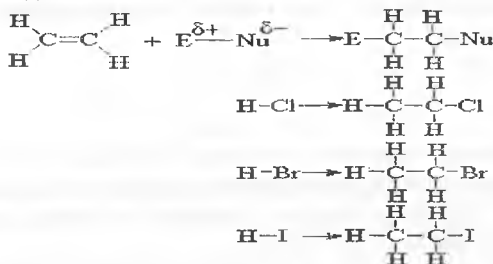
σ -комплекс ёки ЗИЖ

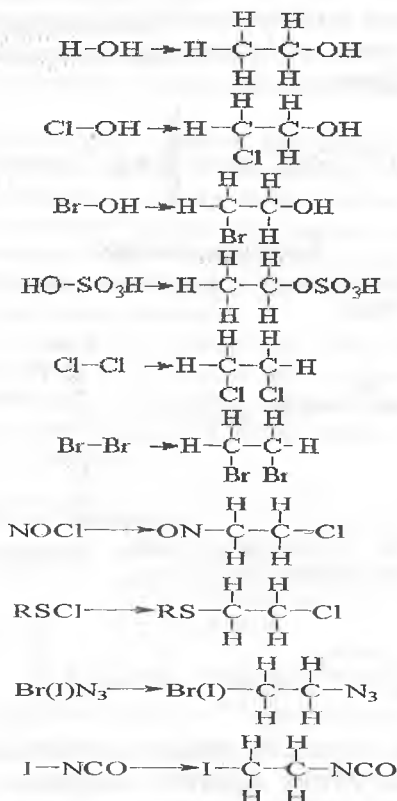
3. Нуклеофил Nu^- σ -комплексга қарши томондан ҳужум қилади ва янгилиш стереоселектив бирикиш содир бўлади:



Аммо шуни айтиш лозимки, бу умумий ҳол бўлиб, аниқ бир шароитда π -комплексдаги заряднинг кучиш даражаси, ионларнинг ажралиш даражаси (ионлар, ион жуфтлари, зич ион жуфтлари), δ -комплекснинг тузилиши (карбокатионлар, эритувчи билан ажратилган ион жуфтлари, оний ионлар) билан фарқ қиладиган механизмлар орқали амалга ошади.

Водород галогенидлар, сув, галогенлар, икки валентли симобнинг тузлари, сульфохлоридлар RSCl , нитрозилхлорид NOCl , бромазид BrN_3 , иодазид IN_3 , иодидионат I-NCO ва бошқа кутбли реагентлар алкенларга электрофил механизмда бирикади:





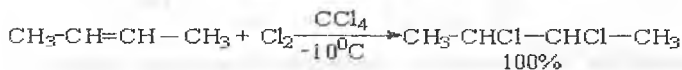
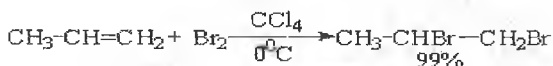
Алкенларнинг қўш боғига электрофил бирикиш Ad_E (Addition Electrophilic) символ билан белгиланади ва реакцияга киришадиган молекулаларнинг сонига қараб, бирикиш Ad_E2 (бимолекуляр) ёки Ad_E3 (тримолекуляр) механизми боради.

Алкенлар галогенларни- F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 осон бириктиради. Фтор реакцияги шиддатли киришади, ҳатто порглаш рўй беради, аммо иод эса реакцияга нисбатан секин киришади. Бу эса галоген молекулаларининг электронга мойиллигига мос келади:

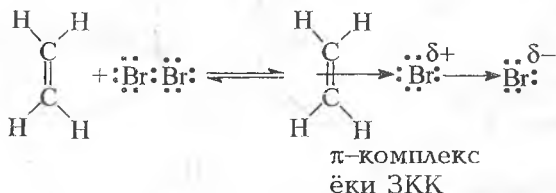
Галоген	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Электронга мойиллиги, эВ	3,1	2,5	2,5	1,6

Бромлаш реакцияси органик молекула таркибида қўш боғ борлигини исботлаш учун ишлатиладиган сифат реакция ҳисобланади. Алкенларга бромни сув ёки бромнинг тетраҳлорметандаги эритмаси қўшилса, бромнинг ранги ўзгаради ва дибромалканлар ҳосил бўлади.

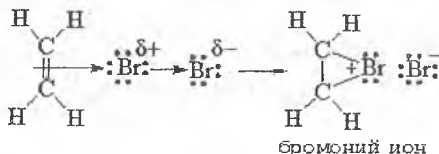
Алкенлар бром ва хлор билан реакцияга киришиб юқори унум билан дигалогенли бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан,



Реакциянинг биринчи босқичида бром ёки хлор молекуласи алкеннинг электронларга бой углерод-углерод кўш боғининг электрон жуфти билан донор-акцептор таъсирлашиш ҳисобига π -комплекс ёки заряд кўчган комплекс-ЗКК ҳосил қилади:

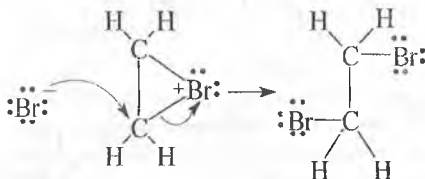


Реакциянинг иккинчи босқичида π -комплекс-ЗКК ҳалқали бромоний ёки хлороний ионига ўтади. Масалан,

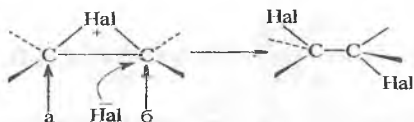


Br-Br ёки Cl-Cl боғининг гетеролитик узилиши ва sp^2 -гибридланган углерод атомининг 2p бўш орбитали галоген атомининг тақсимланган электронлар жуфти орбитали билан қопланади ва ҳалқали бромоний ёки хлороний иони ҳосил бўлади.

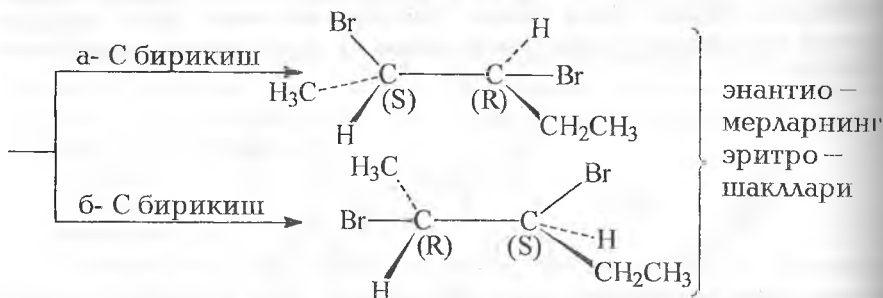
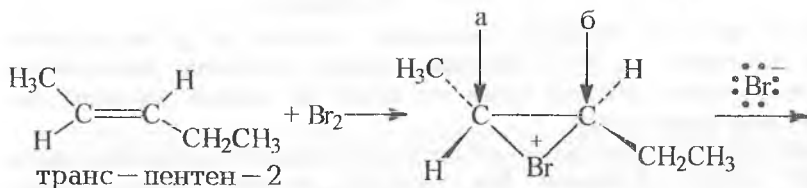
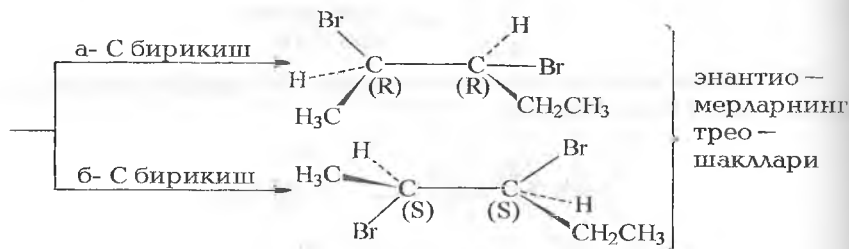
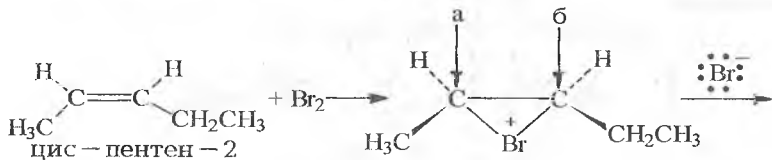
Реакциянинг учинчи босқичида бром ёки хлор анион нуклеофил агент шифатида ҳалқали бромоний ёки хлороний ионнинг иккала углерод атомларидан бирига ҳужум қилади. Галогенид анионнинг қарши томондан ҳужуми натижасида уч аъзоли ҳалқа очилади ва транс-бирикиш содир бўлади. Масалан:



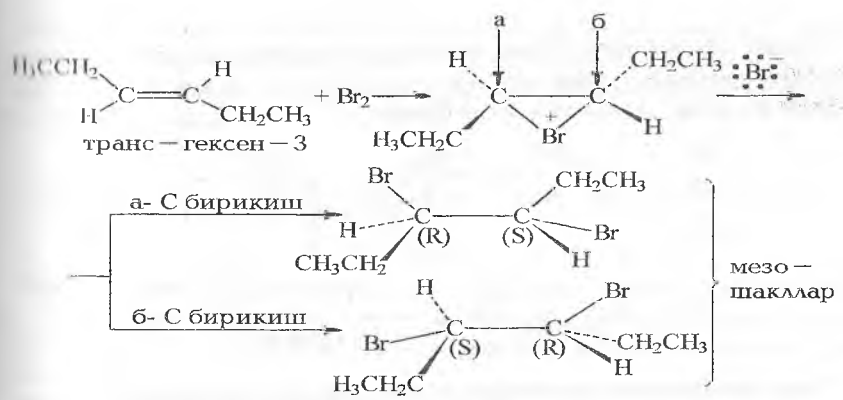
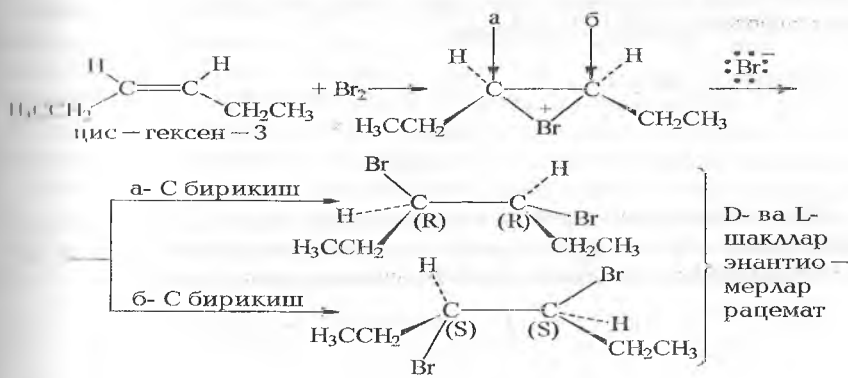
Шундай қилиб, галогеннинг стереоспецифик транс бирикиши бромоний ёки хлороний ионлар концепциясини яратишга асос бўлди. Бу концепция транс-бирикишни тўла тушунтиради, чунки галогенид ионнинг ҳужуми оний ионнинг шифатида а ва б углерод атомларининг қарши томонидан S_N2 механизмда амалга олади:



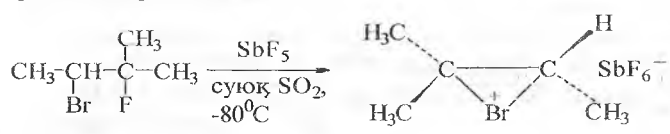
Носимметрик цис-алкенларга бромнинг бирикиши иккита энантиомер трео- шаклини ҳосил бўлишига олиб келади. Транс-алкенга галогеннинг бирикиши иккита энантиомер эритро- шаклини ҳосил қилади. Бромни цис- ва транс-пентен-2 га бирикиши буни тўла тасдиқлайди:



Симметрик цис- ва транс-гексен-3 бўлганда рацемат (D- ва L-энантиомерлар) ёки дибромиднинг мезо- шакли ҳосил бўлади:



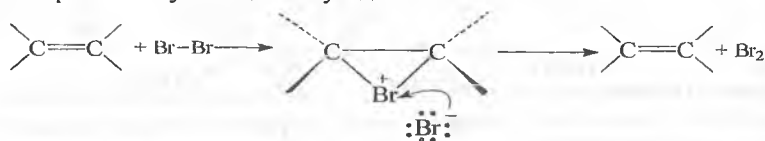
Оний ионларини ҳосил бўлиши тажриба килиб аниқланган. Бунинг учун бром-3-фтор-3-метилбутанга индифферент муҳитда кучли кислота SbF_5 нинг суяқ SO_2 эритмаси -80°C да таъсир эттирилган ва ҳосил бўлган бромоний ион ИМР спектроскопия ёрдамида аниқланган:



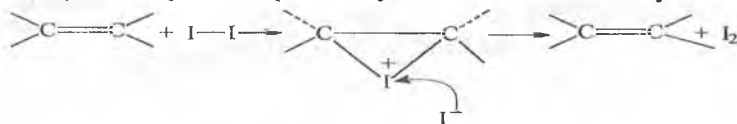
Бу катион -80°C да нисбатан барқарор, ammo ҳар қандай нуклеофиль реагент ёки қиздириш уни парчалаб юборади.

Шунинг айтиши лозимки, айрим ҳалқали бромоний ионлар ажратиб олинган ва уларнинг тузилиши аниқланган. Бу маълумотлар қўш боғга электрофил бирикканда оний ионлар ҳосил бўлишини тасдиқлайди. Оний ионларни ҳосил бўлиши иод молекуласини қўш боғга бирикиши қайтар реакция эканлигини тасдиқлаши учун асос бўлади. Агар хлороний иони бўлса унга хлор анион суяқроқ ёки фақат катионнинг углерод марказига хужум қилади. Бромоний иони бўлганда эса бром анионнинг хужуми углерод ва бром атомига

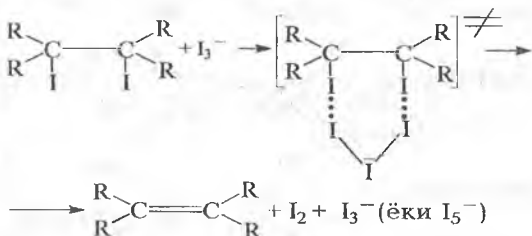
йўналган бўлади. Бром атомига бром анион ҳужум қилса дастлабки моддалар алкен ва бром молекуласи ҳосил бўлади:



Иодоний катионини очилиши асосан иод- анионини ион атомига ҳужуми орқали боради. Шунинг учун иодоний катионини билан дастлабки реагентлар орасидаги мувозанат реагентлар ҳосил бўлиши томон силжиган бўлади:

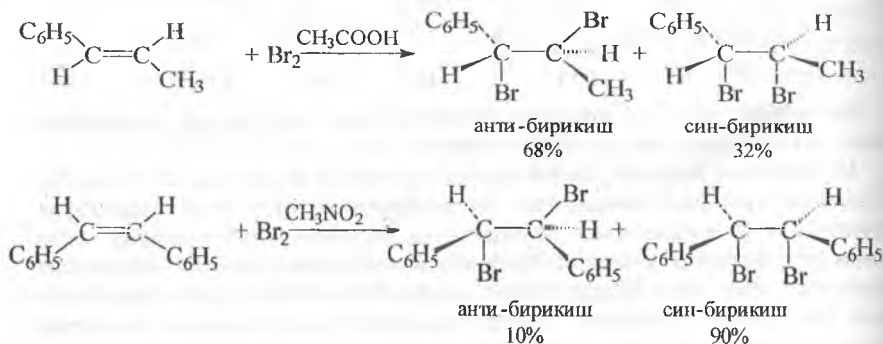


Бундан ташқари охириги бирикиш маҳсулоти- вициональ дииодиднинг иод атомларига эритмадаги трииодид ион $I_3^- (I_2 + I^- = I_3^-)$ ҳужум қилса ҳам дастлабки моддалар – алкен ва I_2 ҳосил бўлади:



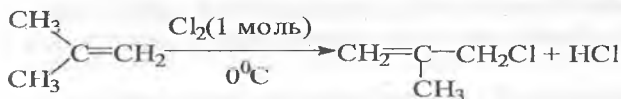
Хлор ёки бромнинг алкенларнинг қўш боғига анти- бирикиши бензол ҳалқасининг π -электронлари билан таъсирлашмаган бирикмалар учун характерлидир.

Аммо галогенларнинг қутбли эритувчиларда (CH_3COOH , CH_3NO_2) стирол ва стильбенга бирикишидан эса анти- ва син-бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:

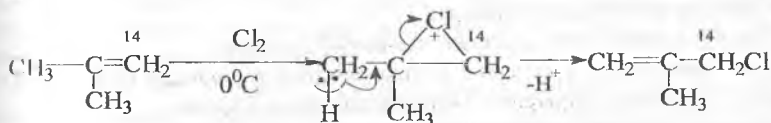


Кўп боғ тутган углерод атомида электронодонор алкил гуруҳ үрибосарлари жойлашган бўлса, алкенларнинг хлор ва бром билан реакцияларининг тезлиги этилендан унинг ди-, три- ва тетраалмашган этиленларига ўтган сари ортиб боради. Масалан, 2,3-диметилбутен-2 га хлор ва бромнинг бириктириши бутен-1 га нисбатан 10^6 марта тез боради. Бу эса электрофил бириктириши реакцияси карбокатион ҳосил қилиб боришини кўрсатади.

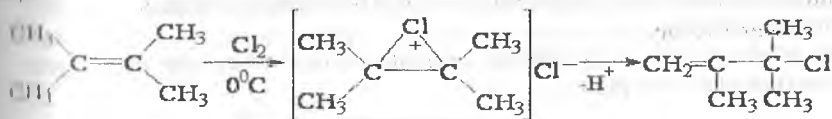
Аммо айрим ҳолларда электронодонор алкил гуруҳи тутган алкенларга хлор бирикмида оралқ бирикмадан протоннинг ажралиши ҳисобига ҳосилланган алкен ҳосил бўлади. Изобутилен 0°C да хлорланса қутилган бирикми маҳсулоти дихлорид ўрнига 2-метил-3-хлорпропен ҳосил бўлади:



Реакциянинг бундай боришини тасдиқлаш учун нишонланган C^{14} атоми тутган изобутилен хлорланганда ҳосил бўлган метилаллилхлоридда нишон C^{14}HCl гуруҳида эканлиги аниқланган. Реакция қуйидаги ўзгаришлар орқали боради деб тушунтирилади:



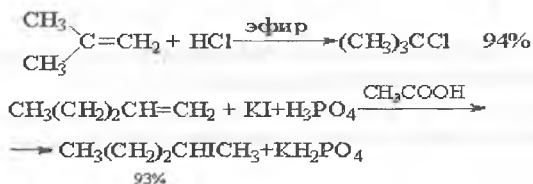
Барқарорлашиш хлорний ионига Cl^- анионнинг бириктириши натижасида ҳосил бўлган протоннинг ажралиши ҳисобига янги хлоралкен ҳосил бўлиши ҳисобига содир бўлади. Шундай реакция тетраметилэтиленда ҳам боради:



2,3-диметил-3-хлорбутен-1

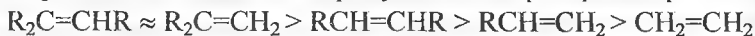
Демак, алкен ва алкилалкенларга электрофил реagentларнинг бириктириши ҳосилнинг тузилишига, эритувчиларнинг ҳамда электрофилнинг табиатига қараб, тоза анти-бириктириш, анти-, син-бириктириш ва аралаш бириктириш маҳсулотлари ҳосил бўлади.

Алкенларнинг Н-электрофиллар — HCl , HBr , HI ва H_2SO_4 билан реакциялари ҳам электрофил механизмда боради:



Бу реакциялар кўринишидан содда бўлишига карамасдан жуда мураккаб механизмда боради, ҳатто ҳозиргача реакциянинг айрим тафсилотлари тўлиқ аниқланган эмас.

Кўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил ўринбосарларнинг бириктиш реакцияси тезлигига таъсири қуйидаги қаторда ортиб боради:



Бу эса алкенларнинг карбокатионлар ҳосил қилиши билан борадиган реакцияларидаги барқарорлик қаторига мос келади:



Электрофил реагентларнинг алкен молекуласига бириктиши тегишли карбокатионлар (бу кам ҳолларда кузатилади) ёки карбокатион характериға эга бўлган оралик бирикмалар ҳосил қилиб бориши мумкин. Охириги ҳолат кўпроқ учрайди.

Агар алкенларга НХ ларнинг бириктиши «эркин карбокатион» ҳосил қилини билан борса стереоселектив бириктиш содир бўлмайди, чунки карбокатион текис тузилишга эга ва анион X^- текисликнинг икки томонидан ҳужум қилади.

Аммо, алкенларга НХ ларнинг бириктиши стереоселектив жараён бўлиб, алкеннинг тузилишига қараб икки турга бўлинади:

1. Селектив анти(транс)-бириктиш
2. Селектив син(цис)-ёки аралаш син-анти-бириктиш

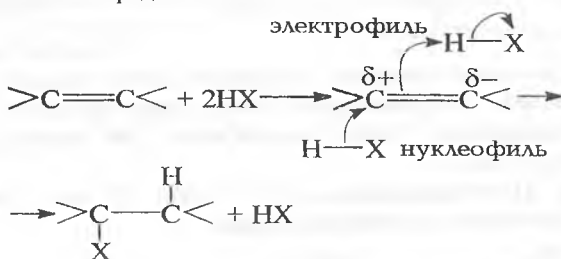
Цис- ва транс-бутен-2, гексен-3 ва бошқа оддий алкенларга HCl, HBr, DCI, DBr ларнинг бириктиши анти(транс)-бириктишга мисол бўлади.

Оддий алкенларнинг реакция тезлиги учинчи тартибли ва галоген водород бўйича эса иккинчи тартибли тенглама билан ифодаланади:

$$v = k[\text{алкен}][\text{HX}]^2$$

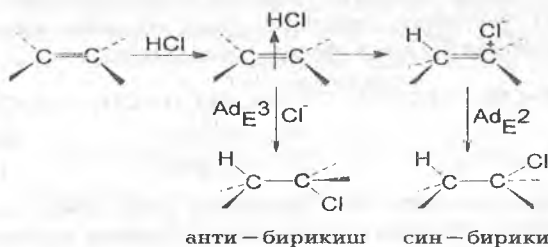
Анти (транс)-бириктиш водород галогенид бўйича иккинчи тартибли реакция механизмида бир молекула алкен икки молекула водород галогенид билан таъсирлашади.

Бир молекула НХ электрофил вазифасини иккинчиси эса нуклеофил агент функциясини бажаради:



Бу анти-(транс)-бириктиш маҳсулоти ҳосил бўлишини тримолекуляр Ad_{E3} реакция механизми бўйича тушунтириш мумкин.

Дастлаб, алкен ва НХ молекуляр комплекс ҳосил қилади. Сўнгги комплексга иккинчи галогенид ион анти- томондан ҳужум қилади:



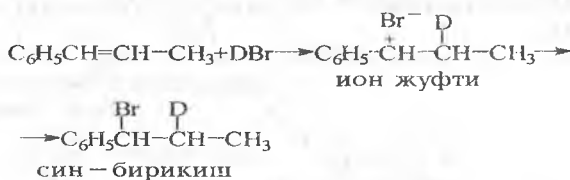
Бундай тримолекуляр механизмда алкен бир молекула HX билан π -комплекс ҳосил қилади, сўнгра иккинчи молекула HX бу комплексга нуклеофил сифатида ҳужум қилади, бирикиш карбокатион ҳосил қилмасдан боради.

Анти (транс)-бирикиш водород галогенид ҳужумининг алкен молекуласи протонлашган томон қаршисидан қулай эканлигини билдиради.

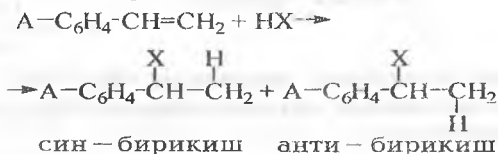
Нуклеофил агент водород галогенид функциясини галогенид-ион ҳам бажариши мумкин. Бирикиш реакциясининг тезлиги галогенид-ион концентрациясининг ортиши билан ортади. Реакция аралашмасига тетраалкиламмоний галогенид ёки литий галогенид қўшилса, стереоспецифик анти (транс)-бирикиш кузатилади.

Агар қўш боғ ароматик ҳалканинг π -электронлари билан таъсирлашган бўлса, водород галогениднинг алкенга син(цис)-анти(транс)-бирикиши характерли бўлади.

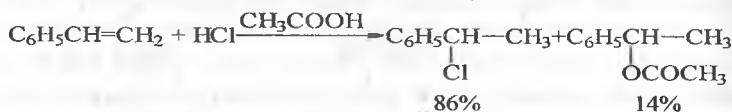
DBr нинг цис- ва транс-1-фенилпропен билан реакциясида асосан син (цис)-бирикиш ёки аралаш цис-транс бирикиш боради. Бундай алкенга протоннинг бирикишидан барқарор бензил карбокатион ҳосил бўлади. Реакция кинетик иккинчи тартибли тенглама билан ифодаланади. Реакция таркибида карбокатион тутган ион-жуфти ҳосил бўлишини тахмин қиладиган Ad_E2 механизмда боради:



пара-Алмашган стиролнинг водород галогенид билан реакцияси эса син-анти-бирикиш маҳсулотларини беради:

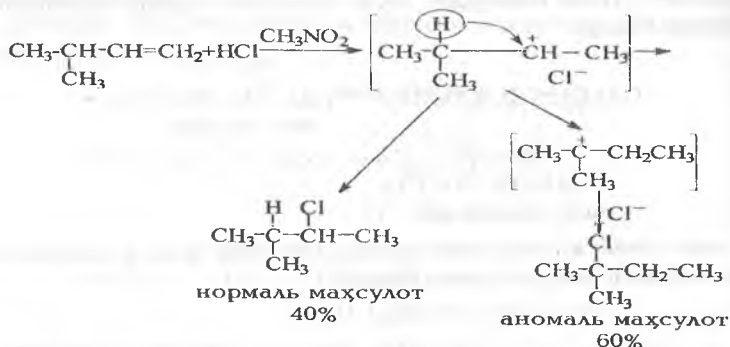
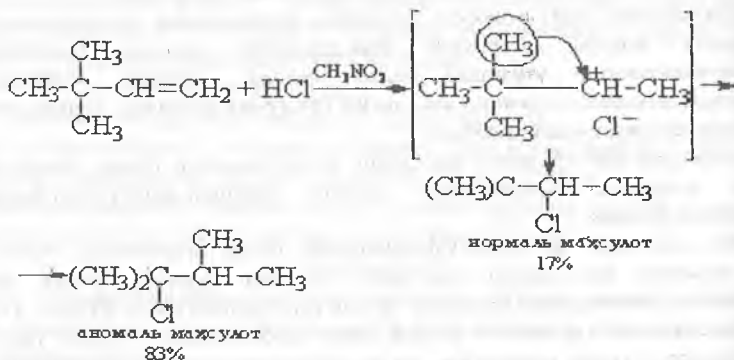


Ad_E2 механизмда борадиган гидрогалогенлаш реакцияси учун аномал бирикиш, қайта гурухланиш характерли, чунки реакцияда оралик бирикмалар сифатида карбокатион ёки ион жуфтлари ҳосил бўлади:



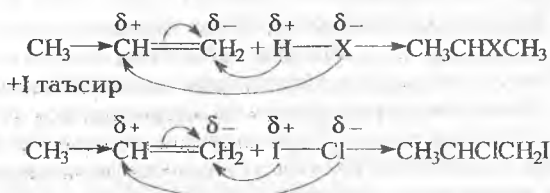
Носимметрик алкенларга HCl бирикканда (хлор анион бромга нисбатан кучсиз нуклеофил бўлганлиги учун) ҳосил бўладиган карбокатион узокроқ вақт давомида мавжуд бўлганлиги сабабли нуклеофил муҳитда карбокатионда гидрид ва алкил гуруҳнинг кўчиши содир бўлади ва натижада барқарор карбокатион ҳосил бўлади. Бу эса бошқа маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига сабабчи бўлади.

Бунга 3-метилбутен-1 ва 3,3-диметилбутен-1 га HCl ни нитрометан эритмасида бириктиши мисол бўлади:

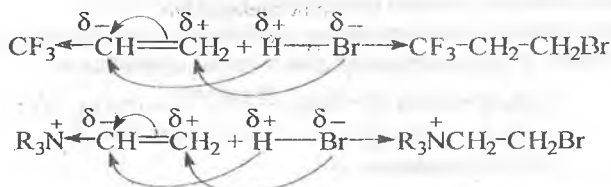


Носимметрик электрофил реагентларни- HCl, HBr, HI, ICl, H₂O, Hg(OOCCH₃)₂ ни носимметрик алкенларга бириктиши Марковников В.В. (1870 й.) қоидаси бўйича боради.

Носимметрик алкенларга водород галогенид ёки электрофиль реагентлар ёшириқканда водород ёки электрофиль кўш боғнинг водороди кўп углерод атомига водород галоген ёки нуклеофиль водороди кам углерод атомига ёшириқади:

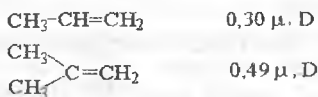


Аммо водород галогенидларни трифторметилэтилен ва винилтриалкиламмонийга бириқиши Марковников қондасига тесқари боради. Трифторметил ва триалкиламмоний гуруҳлар кучли -I индуктив таъсирга эга бўлганлиги учун HX нинг бириқиши этиленга нисбатан секин боради. Трифторметил- ва триалкиламмоний- гуруҳлар этилен молекуласи электрон булути зичлиги тақсимотиға қуйидағича таъсир қилади:

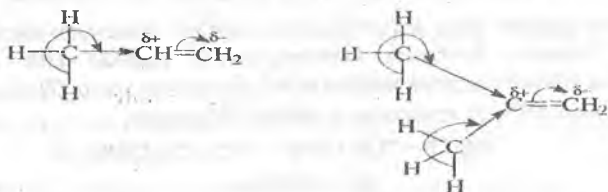


Шунинг учун бириқиш Марковников қондасига тесқари боради.

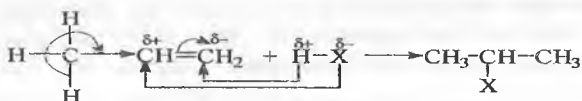
Носимметрик алкенлар диполь моментга эга бўлиб, уларнинг молекуласи қутбланган. Масалан,



Демак, метил- гуруҳ +I таъсир ҳисобига алкен қўш боғининг электрон булути зичлигини қайта тақсимлайди:



Натижада, H-электрофиль- водород галогенид Марковников қондаси бўйича бириқади. Табиийки, водород атоми электрон зичлиги қатта бўлган четқи углерод атомиға галоген эса қисман мусбат зарядланган марказдағи углерод атомиға бириқади:



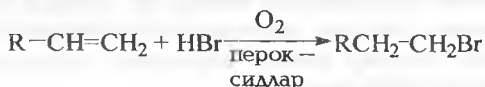
NX ning faolligi quyidagi qator b'uyicha kamaydi:



HCl, HBr va sulfat kislota Markovnikov qoidasi b'uyicha birikadi.

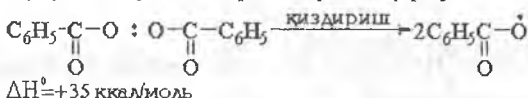
Водород бромидни алкенга бирикиши бошқа водород галогенидлардан HF, HCl, HI кескин фарқ қилади. Носимметрик алкенларга HBr ning бирикиши шароитга қараб, Markovnikov қoidасига биноан ёки унга тесқари боради.

HBr ning носимметрик алкенларга бирикиши кислород, бензоил-пероксид, учламчи бутилгидропероксид иштирокида Markovnikov қoidасига тесқари боради:

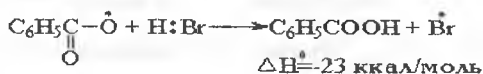


Реакция занжирли радикал механизмда боради.

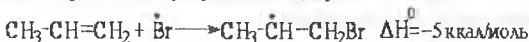
Реакция пероксидлар иштирокида олиб борилганда улардан радикал ҳосил бўлади ва бунинг учун маълум миқдорда энергия сарф бўлади:



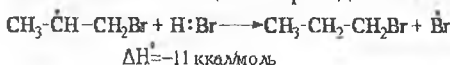
Бензоперокси радикал ҳосил бўлиши учун +35 ккал/моль иссиқлик ютилиши зарур. Бу радикал HBr молекуласидан водородни тортиб олади ва бром радикали ҳосил бўлади. Реакцияда -23 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:



Бром радикали пропенга хужум қилиб, кўш боғни гомолитик узади:



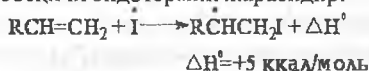
Углерод-бром боғи ҳосил бўлганда эса -5 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Кейинги босқичда 1-бромпропил-2 радикал HBr молекуласидан водородни тортиб олади ва натижада 1-бромпропан ҳосил бўлади. Реакциянинг бу босқичида $\Delta H^\circ = -11$ ккал/моль иссиқлик ажралади:



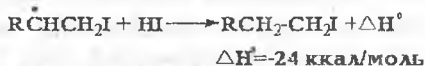
Реакция босқичларида ютиладиган ва ажралиб чиқадиган иссиқликларнинг умумий қийматини $\Delta H^\circ = +35 - 23 - 5 - 11 = -4$ ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқиши маълум бўлади. Бу экзотермик жараён бўлиб, реакция осон боради.

Демак, пероксидлар иштирокида НВг нинг пропенга бирикиши радикал занжирли механизмда борадиган жараён бўлиб, уни 1933 йилда Караш ва Майо аниқлашган.

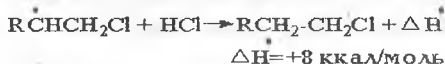
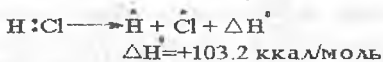
Пероксидлар таъсирида алкенларга аномаль бирикиши фақат НВг учун хос бўлиб, НСl, НF ва Нl ларда бундай ҳол кузатилмайди. Бунинг сабаби С-1 боғнинг энергияси ниҳоятда кичик бўлади, I° радикалининг қўш боғга бирикиши учун эса катта миқдорда фаоллаштириш энергияси талаб этилади. Реакциянинг биринчи босқичи эндотермик жараёндир:



Иккинчи босқич эса экзотермик реакциядир:

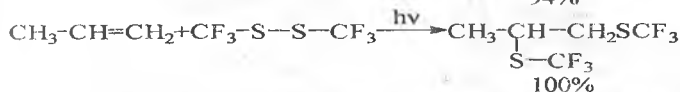
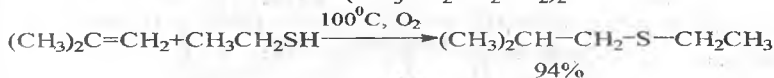
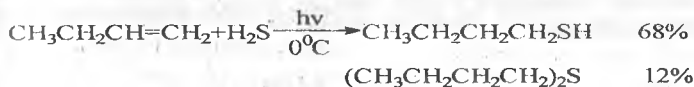


Аксинча, НСl ва айниқса НF ни қўш боғга радикал бирикишининг иккинчи босқичи ниҳоятда катта иссиқлик талаб этиши билан характерланади, чунки Н-Сl боғни узиш учун +103,2 ккал/моль энергия талаб этилади:

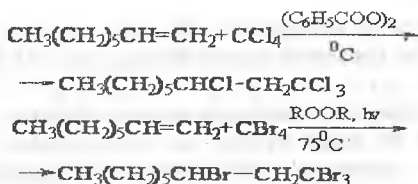


Радикал занжирли жараёнларнинг осон бориши учун радикал занжири ўзининг иккала босқичи ҳам экзотермик реакция бўлиши керак. Эндотермик босқичнинг мавжудлиги жараёни секин ва занжирни тез узилиши билан боғлиқ қайтар реакция боришига мос келади. Шу сабабга кўра олдий шароитда НF, НСl, Нl ларни қўш боғга радикал бирикиши содир бўлмайди.

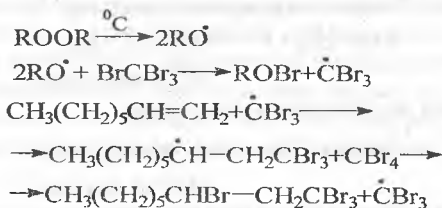
Боғ энергияси жиҳатидан мос келадиган турли бирикмаларнинг ҳам алкенларга бирикиши радикал механизм бўйича боради. Водород сульфид, тиоллар, углерод (IV)-хлорид, углерод (IV)-бромид, СBrCl₃ алкенларга бириқади:



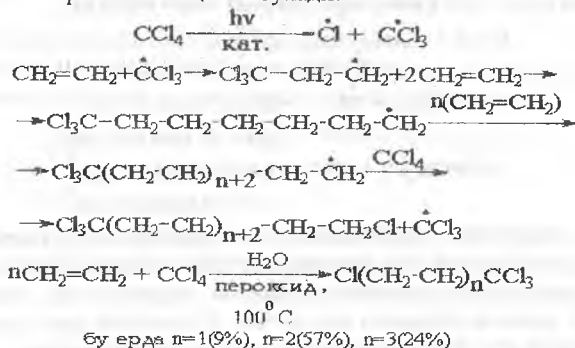
ССl₄ ва СBr₄ пероксидлар иштирокида алкенга осон бириқади ва 1:1 таркибли аддуктларни ҳосил қилади:



Реакция механизми:

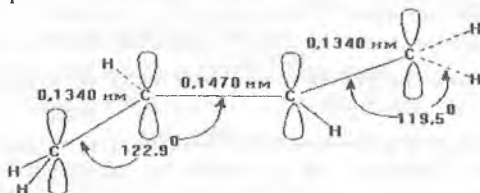


Аммо этиленнинг CCl_4 билан реакцияси натижасида эса турли махсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Бундай реакцияга теломеризация реакцияси деб аталади. Теломеризация реакциясида массаси кичик бўлган бирикмалар $n < 5$ бўлганда кўп ҳосил бўлади.

Иккита қўш бог тутган углеводородларга алкадиенлар деб аталади. Алкадиенлар орасида 1,3-диенлар амалий жihatдан катта аҳамиятга эга. Қуйидаги схемада бутадиен-1,3 нинг углерод-углерод боғларининг узунлик қийматлари келтирилган:



C1-C2 ва C3-C4 боғларнинг узунлиги этилендаги углерод-углерод боғларининг узунлигига (0,1330 нм) яқин. Бутадиен-1,3 нинг C2-C3

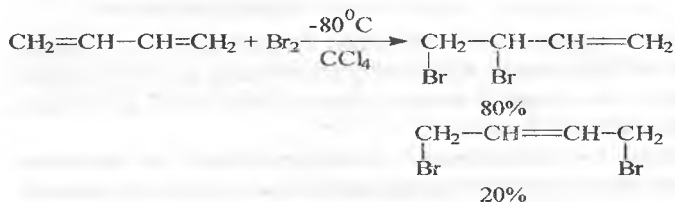
боғларининг узунлиги 0,1470 нм бўлиб, этандаги углерод-углерод боғларининг узунликларидан (0,1544 нм) анча қисқароқ. Бутадиен-1,3 даги ҳамма углерод атомлари sp^2 -гибридланиш ҳолатида, марказий C2-C3 σ боғи иккита sp^2 -гибридланган орбиталларни бир-бирини қоплаши ҳисобига ҳосил бўлади. Этандаги σ боғ эса иккита sp^3 -гибридланган орбиталларнинг бир-бирини қоплаши ҳисобига содир бўлади ва бу боғ бутадиен-1,3 даги σ боғга $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ нисбатан анча узунроқ бўлади. Бутадиен-1,3 даги иккита қўш боғлар бир-бирига кучли таъсир қилади. Агар бутадиен-1,3 ва моноалкилалкенларни гидрогенлаш иссиқликларини солиштирсак, моноалкилалкен гидрогенланганда 30,3 ккал/моль, бутадиен-1,3 гидрогенланганда эса 57,1 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Бутадиен-1,3 даги иккита қўш боғлар бир-бирига боғлиқ эмас деб тахмин этилса, уни гидрогенлаш иссиқлиги $30,3 \times 2 = 60,6$ ккал/молга тенг бўлиши лозим. Иккаласининг фарқи $60,6 - 57,1 = 3,5$ ккал/молга тенг бўлади. Бунга бутадиен-1,3 нинг делокалланиш энергияси деб аталади. Аммо бу энергия бутадиен-1,3 даги иккита қўш боғларни бир-бирига таъсир қилишини исботламайди. Қўш боғларнинг бир-бирига таъсири борлигини фақат УБ спектр ёрдамида исботлаш мумкин. Бутадиен-1,3 УБ спектрида максимум ютиш 217 нм соҳада содир бўлади. Ютиш чизиғи максимумини юкори тўлқинли соҳага силжиши бутадиен-1,3 молекуласидаги иккита қўш боғларни бир-бирига таъсири борлигини исботлайди. Битта қўш боғ бор этилен молекуласи УБ спектрида 171 нм соҳада максимум ютиш чизиғига эга.

Бутадиен-1,3 икки хил конформацияга эга, улар S-цис- ва S-транс- деб белгиланади. Бу конформацияларнинг энергияси 3,9 ккал/молга тенг.

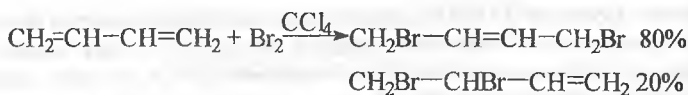


Бу конформациялар бир-бирига осон ўтиб туради. Бутадиен-1,3 уй ҳароратида 1% S-цис- ва 99% S-транс- шаклида бўлади.

1,3-Алкадиенлар водород галогенидлар, галогенлар ва бошқа электрофиль реагентлар билан 1,2- ва 1,4-бирикиш реакциясига киришади. Реакциянинг бориши асосан ҳароратга, эритувчининг табиати ва реагентнинг характерига боғлиқ бўлади. Бромлаш реакцияси -80°C да олиб борилса, асосан 1,2- ва қисман 1,4-бирикиш кетади:

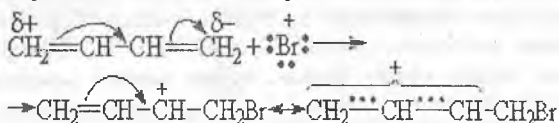


Агар шу реакция $+40^\circ\text{C}$ да ўтказилса, аксинча 1,4-бирикиш асосий бўлади ва қисман 1,2-бирикиш боради:

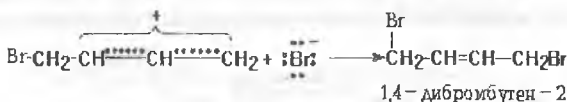


1,3-Диен- дивинил молекуласида иккита реакция қобиляти тен бўлмаган углерод атомлари мавжудлиги учун электрофил бромнинг ҳужуми четки (1 ва 4 ҳолатлардаги) ва марказий (2 ва 3 ҳолатлардаги) углерод атомларига йўналган бўлиши мумкин.

Агар электрофил бромнинг ҳужуми 2 ва 3 углерод атомларига йўналган бўлса бирламчи карбокатион ҳосил бўлади. Аммо бу карбокатион энергетик жиҳатдан ноқулай бўлганлиги учун барқарор бўла олмайди. Электрофил бром четки (1 ва 4 ҳолатлардаги) углерод атомига ҳужум қилса аллил турдаги карбокатион ҳосил бўлади ва ундаги мусбат заряд винил гуруҳининг π электронлари ҳисобига делокаллашади ва барқарор бўлади. Шу сабабга кўри аллил турдаги карбокатион осон ҳосил бўлади:

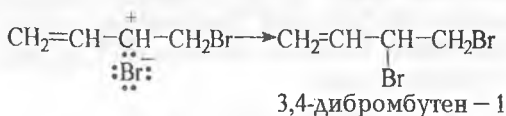


Унга бром анионнинг ҳужуми натижасида 1,4-дибромбутен-2 ҳосил бўлади:



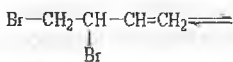
Аммо шунини таъкидлаш лозимки, бром анионнинг бирикиши ҳароратга боғлиқ бўлади.

Ҳарорат -80°C бўлганда бром анион жуда секин ҳаракат қилади ва деярли ҳосил бўлган жойдан силжймай қолади ва марказдаги C2 карбокатион атрофида бўлади ва унга бирикади. Шу сабабга кўра, 3,4-дибромбутен-1 ҳосил бўлади ва бунга кинетик назорат маҳсулоти деб аталади:

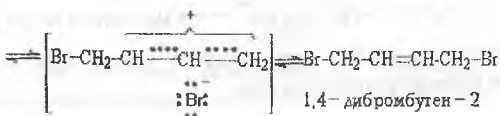


Демак, ҳарорат -80°C бўлганда 3,4-дибромбутен-1 барқарор бўлади. Ҳарорат $+40^\circ\text{C}$ бўлганда 1,4-дибромбутен-2 га қараганда 3,4-дибромбутен-1 дан бром анион осон ажралиб чиқади. Шунинг учун $+40^\circ\text{C}$ да 1,4-дибромбутен-2 нинг миқдори ортиб боради.

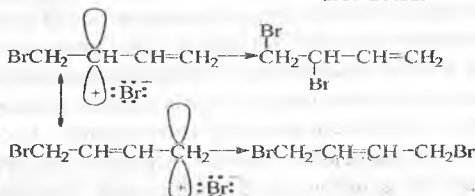
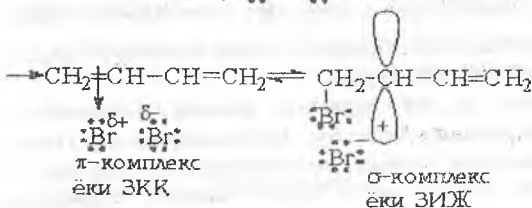
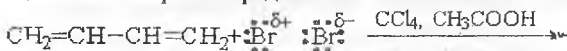
Демак, 1,4-дибромбутен-2 3,4-дибромбутен-1 га нисбатан барқарор бўлганлиги учун унга термодинамик назорат маҳсулоти деб аталади:



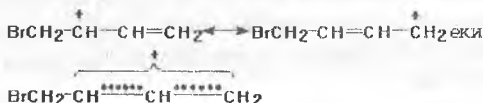
3,4-дибромбутен-1



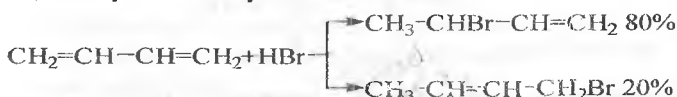
1,3-Диенларга бириктирилган алкенлардаги каби турли (π -комплекс ёки ЗКК) ва σ -комплекслар ва барқарор карбокатионлар (σ -комплекс ёки ЗИЖ) ҳосил қилиш мумкин бўлади. Юқори ҳароратда ва қутбلى эритувчиларда карбокатионнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги ортиб боради:



Ҳосил бўлган оралик аллил туридаги барқарор карбокатионнинг турли шаклини резонанс формулалар ёрдамида ифода қилиш мумкин:

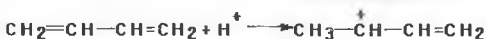


Бутадиен-1,3 нинг водород галогенидлар билан реакциясида ҳам 1,2- ва 1,4-бириктирилган бориб, реакция маҳсулотларининг нисбати ҳароратга боғлиқ бўлади. Масалан, бутадиен-1,3 ни HBr реакцияси -80°C да олиб борилса, кўпроқ ҳолда 1,2-маҳсулот ҳосил бўлади:

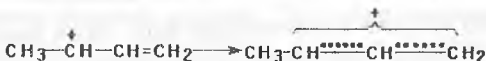


Агар реакция ҳарорати 40°C га кўтарилса маҳсулотнинг нисбати тесқари ($20:80$) бўлиб, асосан 1,4-бириктирилган кетади.

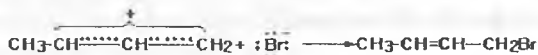
Реакциянинг биринчи босқичида кислота протони четдаги углерод атомларидан бирига бирикади ва аллил туридаги барқарор карбокатион ҳосил бўлади:



Карбокатиондаги мусбат заряд колган учта углерод атомлари орасида тақсимланади ва барқарор шаклга ўтади:



Бром аниони эса фазовий жиҳатдан қулай бўлган четдаги углерод атомни ҳужум қилади ва 1-бромбутен-2 ни ҳосил қилади:

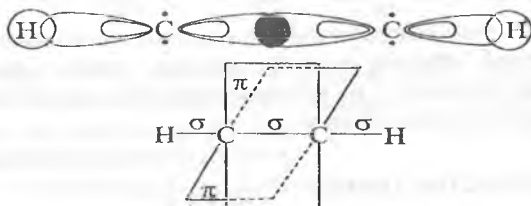


Диенларнинг бошқа электрофил реагентлар билан борадиган реакциялари ҳам худди шундай тартибда боради.

Молекуласида уч боғ тутувчи, умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ бўлган углеводородларга алкинлар дейилади. Алкинларда иккита углерод атомлари sp -гибридланиш ҳолатида бўлади. sp -гибридланиш ҳолатида иккита углерод атомининг битта $2s$ - ва битта $2p$ -орбиталлари гибридланади ва иккита эквивалент гибридланган чизикли sp -орбиталлари ҳосил қилади.

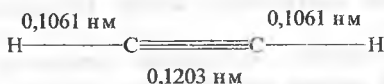
Ацетилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp -гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг sp -гибридланган орбиталини максимум даражада қоплайди ва углерод-углерод δ -боғини ҳосил қилади. Ҳар бир углерод атомининг иккинчи sp -орбитали водород атомларининг $1s$ -орбиталлари билан қопланади ва $\text{C}-\text{H}$ δ -боғларни ҳосил қилади. Ацетилен молекуласидаги атомлар битта чизикда ётади ва sp -гибридланган орбиталлар орасидаги бурчак 180° га тенг.

Ҳар бир углерод атомининг иккитадан электронлари иккита гибридланмаган $2p$ -орбиталарида жойлашган бўлиб, бу орбиталлар симметрик гантель кўринишга эга ва улар бир-бирларини максимум қоплаб, иккита π -боғни ҳосил қилади. π -Боғларнинг текисликлари бир-бирига перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади:



sp -Гибридланган орбиталлардаги электронлар углерод атомларининг ядроларига яқинроқ жойлашган, чунки гибридланишда $2s$ -орбиталнинг ҳиссаси $2p$ -орбиталга нисбатан ортиқроқ бўлади. Шунинг учун ацетилен

молекуласидаги углерод-углерод ва углерод-водород боғларининг узунлиги этилендаги ва этандаги боғларга нисбатан қисқарок бўлади:

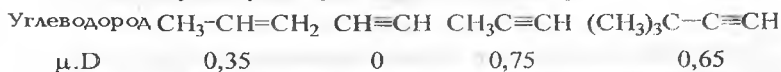


Ацетилен уч боғининг термохимёвий энергияси учта оддий боғлар энергиясининг йиғиндисидан кичик ва 200 ккал/молга тенг.

Термохимёвий маълумотларга асосан уч боғ қўш боғга нисбатан камроқ барқарор боғ ҳисобланади. Ацетилен термодинамик жиҳатдан беқарор модда бўлиб, суюқ ҳолатга ўтказилса кучли портлаш билан углерод ва водородга парчаланadi.

Ацетиленнинг ионланиш энергияси этиленга нисбатан катта бўлиб, бу ундаги электронларнинг кучли боғланганлигини билдиради.

Ацетилен молекуласи кутбланмаган, аммо унга бирор алкил гуруҳ киритилса, у кутбланади ва диполь моментга эга бўлади, бу эса молекуланинг этиленга нисбатан кучли кутбланувчанлигидан дарак беради:



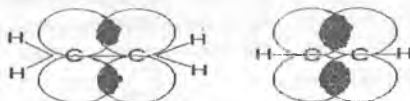
Алкил гуруҳларнинг электронодонор таъсири ҳисобига уч боғнинг кутбланиши ортади:



Ацетилен углеводородларга электрофиль реагентларнинг бирикиши характерли реакциялар ҳисобланади. Аммо ацетилен углеводородларда борадиган электрофиль бирикиш реакциялари этилен углеводородларга қараганда ёмонроқ боради, бу эса уларнинг реакцияга киришиш қобилияти паст эканлигини билдиради.

Бунинг бир қанча сабаблари бор:

1. Ацетилен бирикмаларида углерод-углерод боғи орасидаги масофанинг қисқарганлиги сабабли, 2p-орбиталларнинг бир-бирини қоплаши ён томондан ортади. Масалан,



2. 2p-орбиталдаги икки жуфт π-электронлар ўзаро таъсирлашади ва натижада бир бутун симметрик цилиндр шаклига ўхшаган π-электронлар системаси ҳосил бўлади.

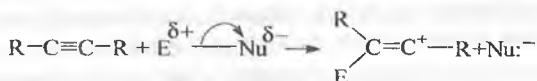
3. Углерод атомлари sp-гибридланиш ҳолатида бўлганда sp²-гибридланиш ҳолатидаги углерод атомларига нисбатан электроманфий бўлиб қолади. Бу эса

π -электронларнинг электрофил реагентларга нисбатан реакцияга киришиш қобилиятини сусайтиради. Шунинг учун ацетилен бирикмаларида борадиган электрофил бирикиш реакциялари, асосан катализатор ишлатишни талаб этади.

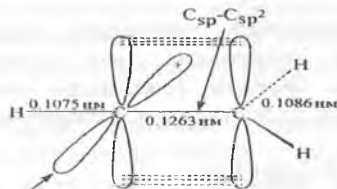
Умуман, алкинларнинг электрофил реагентлар- кучли кислоталар, галогенлар, оғир ва оралик металлларнинг ионлари билан реакциялардаги фаоллиги алкенларнинг шундай реакциялардаги фаоллигидан паст бўлади. Ацетиленнинг реакцияга киришиш қобилияти ёмонроқ бўлса ҳам унинг алкил ҳосилаларининг фаоллиги нисбатан юқорирок бўлади. Бу эса ацетилен углеводородларининг ионланиш энергияси қийматларининг кичиклигига мос келади.

Алкинлар Н-электрофиллар- HI, HBr, HCl, HF, H₂SO₄, галогенлар билан бирикиш реакциясига киришади.

Алкинларнинг электрофил реагентлар билан реакция механизмини умумий қуйдагича ёзиш мумкин:



Электрофил заррачанинг алкинга бирикишидан халқали ёки чизикли винил- карбокатион ҳосил бўлади. Чизикли винил- карбокатионнинг марказий углерод атоми sp -гибридланган ҳолатда ва айна вақтда бўш $2p$ -орбиталь π -боғга ортогоналдир. Чунки винил- карбокатиондаги sp -гибридланган углерод атоми алкил- карбокатиондаги sp^2 -гибридланган углерод атомига нисбатан юқори электроманфийликка эга бўлади. Винил- карбокатион алкил-карбокатионга нисбатан бекарор бўлади.



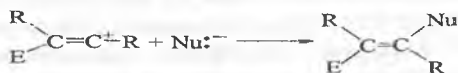
Бўш $2p$ орбиталь

Бундай қарашни квант-механик ҳисоблаш ҳамда газ фазада масс-спектроскопия ва циклотрон резонанс спектроскопия ёрдамида олинган маълумотлар тўла тасдиқлайди. Бу термодинамик маълумотларга қараганда винил- карбокатион ва этил- карбокатионлар ҳосил бўлганда қуйдаги микдорда энергия талаб этилади.

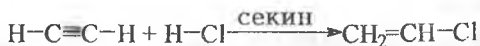


Демак, винил- карбокатион этил- карбокатионга нисбатан 47 ккал/моль энергияга бой ва бекарордир.

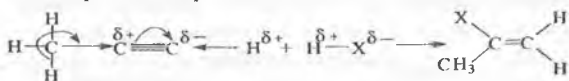
Аммо винил- катион ҳосил қилиб борадиган реакциялар алкенга нисбатан секин боради. Винил- карбокатионга нуклеофил секин бирикади:



Ацетилен водород хлорид билан секин реакцияга киришади, буни уч боғнинг протонга мойиллигининг нисбатан камлиги асосида тушунтириш мумкин:

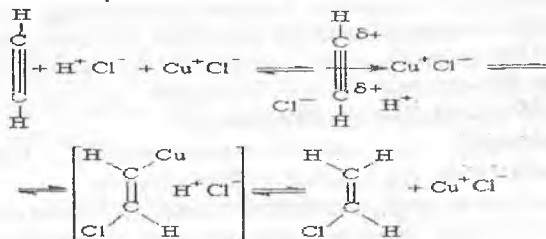


Аммо алкилацетиленлар НХ лар билан реакцияга нисбатан яхшироқ ва тезроқ киришади. Бириқиш Марковников қондасига биноан боради:



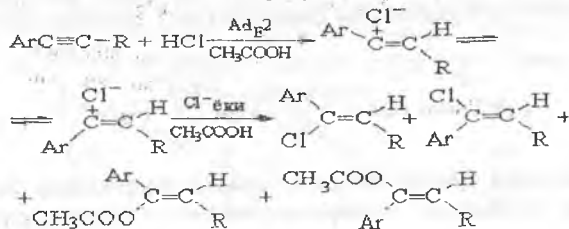
Одатда, транс-бириқиш маҳсулоти ҳосил бўлади.

Водород галогенидларнинг ацетиленга бириқиши бир валентли мис ва симоб тузлари ишгиرويқида тезлашади. Уч боғ катализатор билан π-комплекс ҳосил қилиш ҳисобига фаоллашади:



Водород галогениднинг уч боғга бириқиши алкинларнинг тузилишига, эритувчининг табиати ва шароитга қараб бимолекуляр Ad_E2 ёки тримолекуляр Ad_E3 механизм бўйича боради. Реакция Ad_E2 механизмда борганда оралиқ бирикма сифатида винил- карбокатион ва уни галогенид-ион билан зич ион ёки сольватланган ион жуфти ҳосил қилиши тахмин этилади.

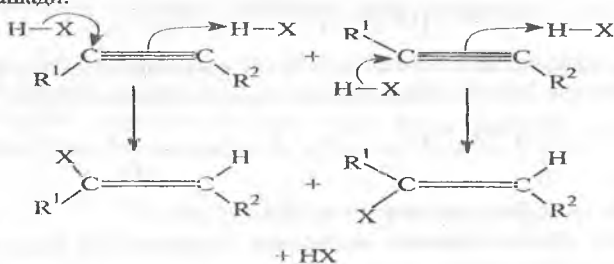
Винил- карбокатионнинг галогенид-ион ёки эритувчи билан таъсирлашишидан винилгалогенидларнинг цис- ва транс- изомерлари, аралаш бириқишидан эса цис- ва транс-изомерларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Водород галогенидларнинг алкинларга Ad_E2 механизм бўйича цис- ва транс- бирикиш маҳсулотларининг ва аралаш бирикиш маҳсулотларининг нисбати турли омилларга боғлиқ бўлади. Бу омилларнинг ичида энг асосийси алкиннинг тузилиши ва эритувчининг сольватлаш табиати ҳисобланади.

Алкинларга водородгалогенидларнинг келишилган Ad_E3 механизм бўйича борадиган реакциясида электрофил ва нуклеофил икки молекула HX дан бир вақтнинг ўзида уч боғнинг углерод атомларига икки томондан ҳужум қилади ва цис-, транс-бирикиш маҳсулотларининг аралашмасини беради.

Ad_E3 механизмнинг ўтиш ҳолатида икки молекула HX ва бир молекула алкин қатнашади:



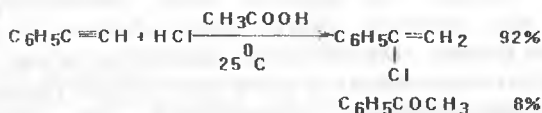
син-бирикиш

анти-бирикиш

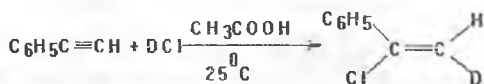
Ad_E3 механизмда борадиган бирикиш реакциясида нуклеофил HX ўрнини литий ёки тетраалкиламмоний галогенид қўшишда ҳосил бўладиган галогенид-ион бажаради. Реакция синхрон Ad_E3 механизмда борганда карбокатион ҳосил бўлиши тахмин этилмайди. Бу эса Ad_E3 ва Ad_E2 механизмларнинг бир-биридан асосий фарқидир.

Арилацетиленлар ва арилалкилацетиленларнинг гидрогалогенлаш реакциялари бимолекуляр Ad_E2 механизм бўйича боради.

Фенилацетилен ва арилалкилацетиленларнинг HCl билан реакцияси сирка кислотадаги $25^{\circ}C$ даги бирикиш реакциясидан α -хлорстирол (92%) ва ацетофенон (8%) 12:1 нисбатда ҳосил бўлади:

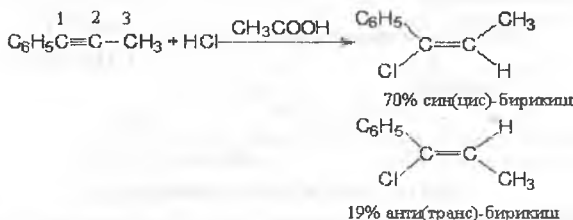


Реакция аралашмасига тетраалкиламмоний хлоридни қўшиш маҳсулотларнинг нисбатига ва унумига таъсир қилмайди. Аммо фенилацетилен DCl нинг сирка кислотада бирикишидан фақат син (цис)- бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



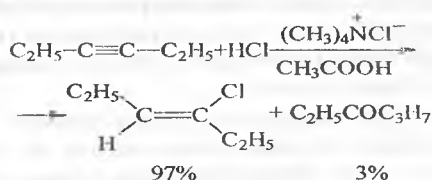
Ad_E2 механизм бўйича уч боғга водород галогенидлар бирикишининг стереохимияси ва реакция региоселективлигини 1-фенилпропин мисолида

Қўриш мумкин. 1-Фенилпропин ва HCl ning сирка кислотадаги реакциясида 70% син- (цис-) бирикш ва 19% анти- (транс-) бирикш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



Ad_E2 механизмда борадиган бундай реакциянинг характерли белгиси шуки, хужум қилаётган протон алкиннинг C2 углерод атомига бириқади. Протоннинг C2 углерод атомига рақобат бириқиши Cl га қараганда 300 марта тезроқ боради. Бу эса иккала карбокатионларнинг барқарорлигидаги фарқиға мос келади. Ad_E3 механизм бўйича протоннинг рақобат бириқишининг нисбий тезлигининг фарқи 2-5 мартадан ошмайди. Моноалкилацетилен ва айниқса, диалкилацетиленлар учун водород галогенидларнинг ўртача қутбли ва ўртача сольватлантириш хоссасиға эға эритувчиларда бириқиши Ad_E3 механизмда боради.

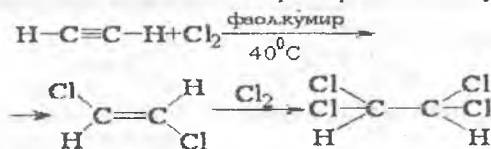
Гексин-3 ва HCl ning сирка кислотадаги реакциясида кўпроқ миқдорда 40% транс- бирикш, озроқ миқдорда 7% цис- бирикш ва 53% миқдорда гексанон-3 ҳосил бўлади. Агар шу реакция тетраметиламмоний хлорид қўниш орқали олиб борилса асосан транс- бирикш маҳсулоти 97% ва 3% атрофида гексанон-3 ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, Ad_E2 ва Ad_E3 механизмлар бир-биридан стереоселективлиги ва региоселективлиги билан фарқ қилади (нотерминаль алкинлар учун).

Алкинларни хлорлаш амалий жиҳатдан катта аҳамиятға эға, чунки хлорли бирикмалар ярим маҳсулотлар ва эритувчилар сифатида қўлланилади.

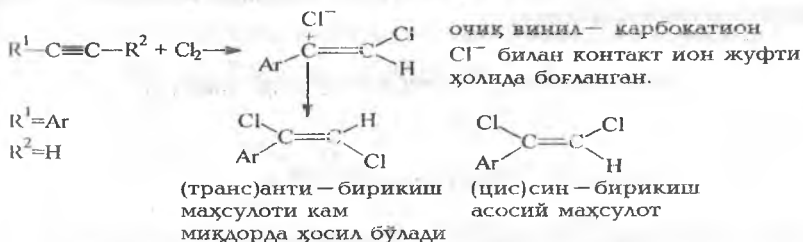
Хлорлаш икки босқичда боради. Биринчи босқичда транс-1,2-дихлорэтилен ва иккинчи босқичда эса тетрахлорэтан ҳосил бўлади:



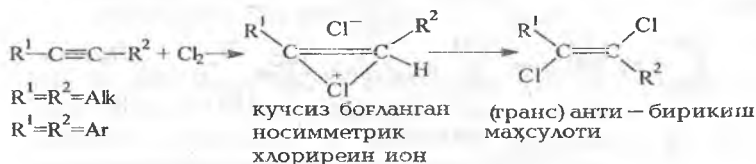
Агар R^1 радикал Ar ва R^2 радикал водород бўлса:



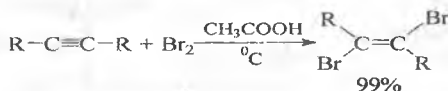
R^1 фенил радикал ва R^2 алкил радикал бўлса (цис) син- бирикиш ва қисман (транс) анти- бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



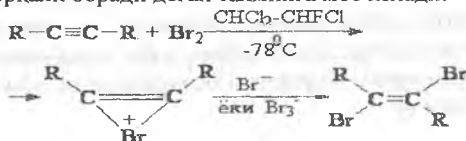
Ацетилен молекуласидаги радикаллардан бири Alk иккинчи радикал Ar бўлганда оралик очик винил- карбокатион Cl^- билан контакт ион жуфти шаклида боғланган бўлади ва натижада (цис-) син- ва (транс-) анти- бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Ацетилендаги радикалларнинг иккаласи ҳам Alk ўки Ar бўлса стереоселектив (транс-) анти- бирикиш кетади:



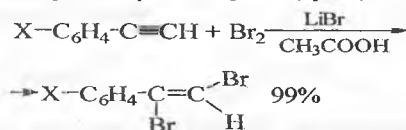
Диалкилацетиленлар бром билан реакцияга киришиб фақат транс-бирикиш маҳсулотини беради:



Бу маълумот нотерминаль алкинларга бромнинг бирикиши ҳалқалм бромриен иони орқали боради деган тахминга мос келади:

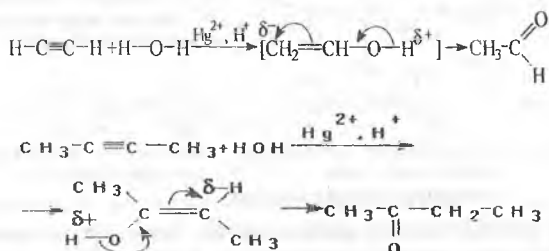


Фенилацетилен ва алманган фенилацетиленларга бром сирка кислотадн бирикиб транс- ва цис- махсулотлар билан қисман 1-ацетокси-1-бром-1-фенилпропеннинг E- ва Z-изомерларини беради. Агар реакцияга литийй бромид ёки тетраалкиламмоний бромид қўшилса фақат (транс) анти-бирикиш боради:



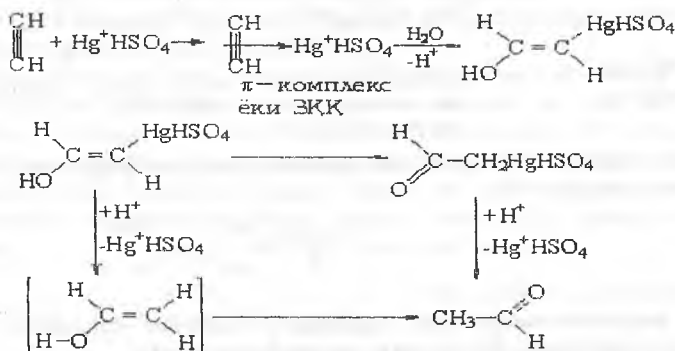
Ацетилен ва унинг гомологлари нуклеофиль реагентлар- сув, спиртлар, карбон кислоталарнинг анионлари билан бир валентли мис ва икки валентли симоб тузлари иштирокида реакцияга киришади.

Ацетилен ва диметилацетиленга сувнинг бирикиши кислотали муҳитда ва симоб тузи таъсирида боради:

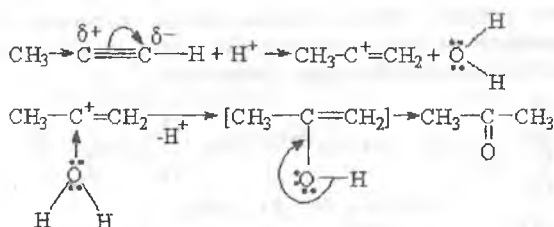


Бу реакция 1831 йилда рус олими М.Г. Кучеров томонидан очилган.

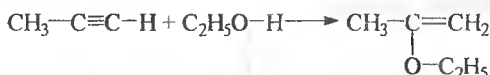
Симоб тузининг каталитик таъсири шундан иборатки, у ацетилен билан реакцияга киришиб, оралик модда сифатида симоборганик бирикмени ҳосил қилади:



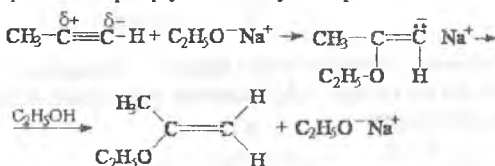
Ацетилен гомологлариға сувнинг бирикиши эса симоб тузларисиз ҳам осон кетади. Электронодонор алкил гуруҳ уч боғ π-электрон булутига таъсир қилиши сабабли, протоннинг бирикиши осонлашади ва реакция Марковников қондасига биноан боради:



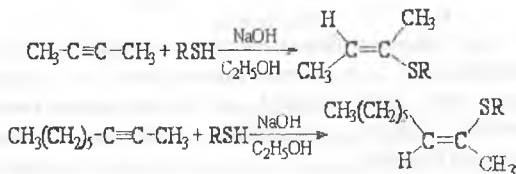
Алкинларга спиртларнинг бирикиши мис ва симоб тузлари таъсирида боради:



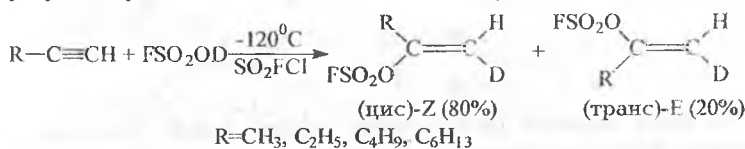
Алкоголятлар ва ишкорлар уч боғга нуклеофиль механизмда бирикади:



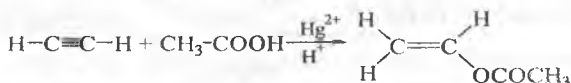
Терминаль ва нотерминаль алкинларнинг тиоллар билан реакцияси асослар таъсирида боради ва транс-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



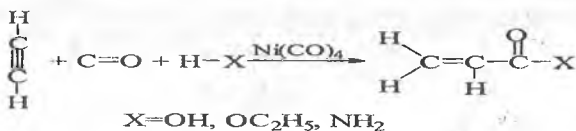
Ацетилен ва унинг гомологларига фторсульфон- FSO_2OH , трифторметан сульфокислота $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ ларнинг бирикиши ҳам нуклеофиль механизмда боради. Терминаль алкинларга бу кислоталар бирикканда E- ва Z-изомерларнинг аралашмаси 20:80 нисбатда ҳосил бўлади:



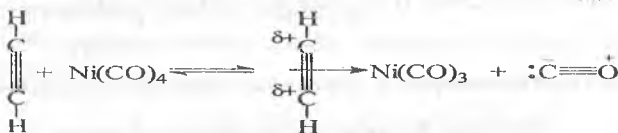
Карбон кислоталарнинг алкинларга бирикиши натижасида эса мураккаб алкинил эфирлар ҳосил бўлади:



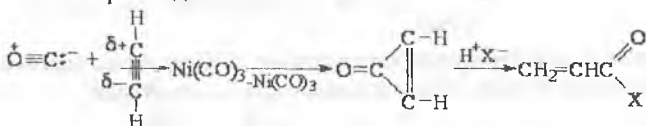
Ацетилен углевод оксиди билан никель катализатори иштирокчи реакцияга киришади ва акрил кислота ёки унинг ҳосилаларини беради. Бу реакция В. Реппе томонидан батафсил ўрганилган:



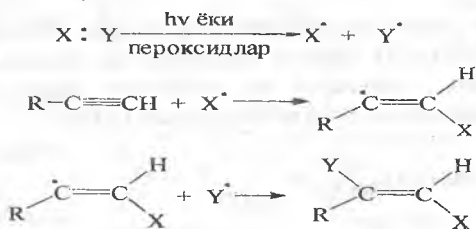
Реакцияда катализаторлик вазифасини никель тетракарбонил ўтайди, у ацетиленнинг уч боғи билан π -комплекс ҳосил қилиб, унинг реакцияга киришиш қобилиятини оширади:



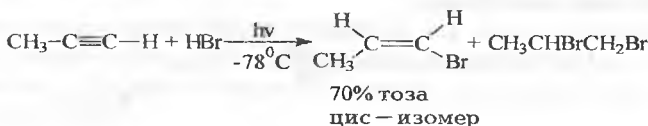
Углевод оксиди комплексга қарши томондан ҳужум қилиб, циклопропенонни ҳосил қилади ва у реакция аралашмасидаги сув, спирт ёки аммиак билан таъсирлашади:

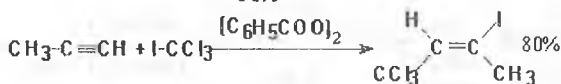
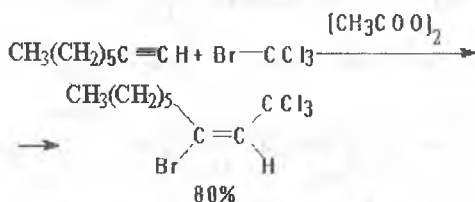
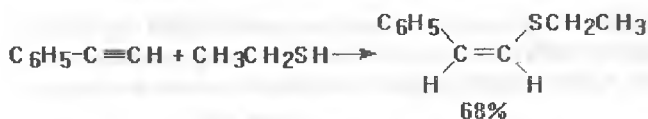
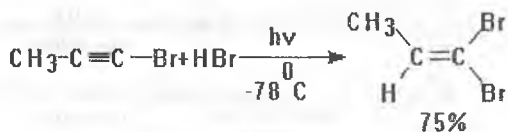


Алкинлар учун радикал бирикиш реакциялари ҳам характерли бўлиб, реакциялар пероксидлар, азо-диизобутиронитрил ва ультрабинафша нур таъсирида боради. HBr , RSH , Br-CCl_3 , I-CF_3 ва бошқа реагентлар радикал занжирли механизм бўйича алкинларга бирикади. Реакциялар бошлаб берувчилар таъсирида боради:



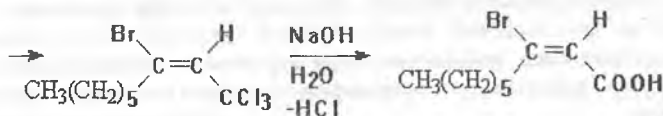
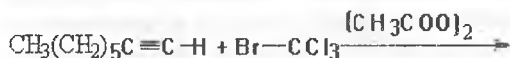
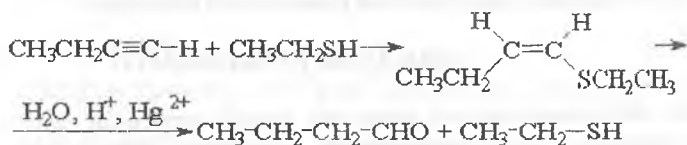
Уч боғга бирикиш региоселектив реакция бўлиб, HBr , тиолларнинг алкинларга бирикиши Марковников қондасига тесқари боради. Қуйидаги мисолларда бунни кўриш мумкин:



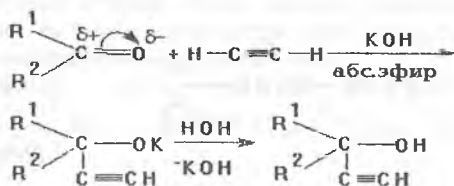


Алкинларга тиолларнинг бирикишидан ҳосил бўладиган мономахсулотларни кислотали гидролиз қилиб альдегидлар олинади.

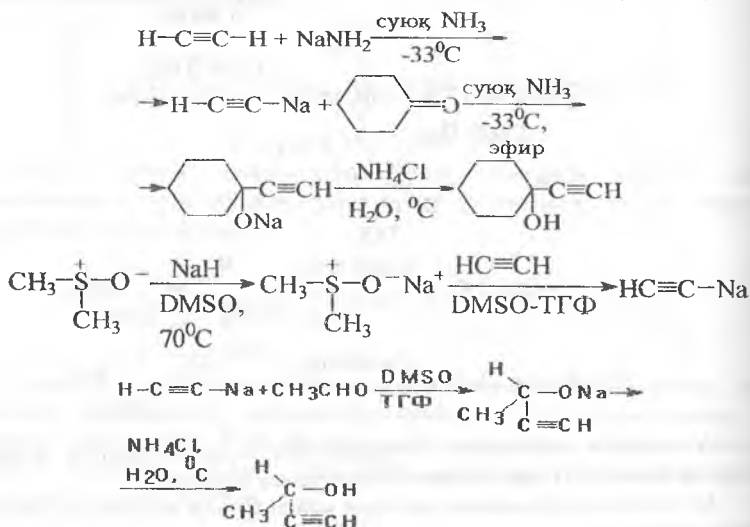
Бу реакциялар ёрдамида олиниши қийин бўлган альдегид ва кислоталар синтез қилинади:



1900 йилда А.Е. Фаворский ацетиленнинг мононатрийли ҳосиласини кетоннинг карбонил гуруҳига бирикишидан ацетилен спирти ҳосил бўлишини аниқлади. Реакция кукун ҳолидаги калий гидроксиди иштирокида эфирда олиб борилган:



Ҳозирги даврда ацетиленнинг натрийли тузини олиш ва уни альдегид ва кетонларнинг карбонил гуруҳига бирикиши суюқ аммиакда ёки ДМСО да олиб борилади. Куйида айрим учламчи спиртларни олишга мисоллар келтирилган:



Алкинлар яна бошқа турли хил реакцияларга киришади.

1. АЛКИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Биз галогеналканларнинг турли хил реакциялари билан танишиб чикдик. Бу реакцияларга галогеналканларнинг гидролизи, тиоспиртлар, диалкил сульфидлар, аминлар олиш мисол бўлиб, алкиллаш реакцияларига киради.

Умуман, *алкиллаш реакцияси деб, ҳар қандай органик молекула таркибидан алкил гуруҳи киритишга айтилади.* Энг оддий алкиллаш реакциясига спиртлар, еноллар ва фенолларнинг молекуласидаги гидроксил гуруҳи водородинини ўрнига углеводород радикалини киритиш мисол бўлади. Оддий эфирларда иккита бир валентли углеводородлар радикали кислород атоми орқали боғланади.

Эфирлардаги С-О боғдаги углерод атомининг гибридланишига қараб, уларни қуйидаги қаторларга бўлиш мумкин:

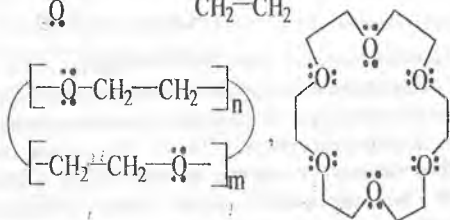
1. $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{O}$ боғи туган оддий эфирлар:

а) диалкил эфирлар $-R-\ddot{O}-R^I$, $CH_3-\ddot{O}-C_2H_5$, $CH_3CH_2-\ddot{O}-CH_2CH_3$

алкилциклоалкил эфирлар $-\text{Cyclopentane ring}-\ddot{O}-C_2H_5$, $-\text{Cyclohexane ring}-\ddot{O}-C_2H_5$

циклоалкил эфирлар $-\text{Cyclohexane ring}-\ddot{O}-\text{Cyclohexane ring}$, $-\text{Cyclohexane ring}-\ddot{O}-\text{Cyclopentane ring}$

б) ҳалқали эфирлар $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



2. $C_{(sp^2)}-O$ боғи тутган оддий эфирлар:

а) алкилалкенил эфирлар $-R-\ddot{O}-CH=CH_2$, $CH_3-\ddot{O}-CH=CH_2$

$CH_3CH_2-\ddot{O}-CH=CH_2$, $C_4H_9-\ddot{O}-CH=CH_2$ ва диалкенил (дивинил) эфирлар $-CH_2=CH-\ddot{O}-CH=CH_2$, $CH_3-CH=CH-\ddot{O}-CH=CH-CH_3$

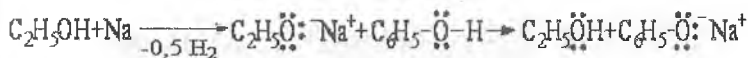
б) алкиларил эфирлар $-R-\ddot{O}-C_6H_5$, $C_2H_5-\ddot{O}-C_6H_5$, $C_3H_7-\ddot{O}-C_6H_5$, $C_4H_9-\ddot{O}-C_6H_5$

в) диарил эфирлар $-Ar-\ddot{O}-Ar$, $C_6H_5-\ddot{O}-C_6H_5$, $CH_3-C_6H_4-\ddot{O}-C_6H_5$, $CH_3-C_6H_4-\ddot{O}-C_6H_4-CH_3$

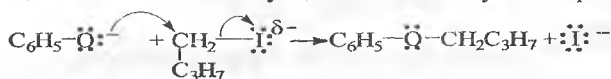
3. $C_{(sp)}-O$ боғи тутган оддий эфирлар:

$R-C\equiv C-\ddot{O}-R$, $CH_3-C\equiv C-\ddot{O}-CH_3$, $CH_3-C\equiv C-\ddot{O}-C_2H_5$

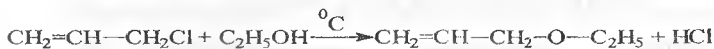
Оддий эфирлар турли усуллар билан синтез қилинади. Бунинг учун галогеналканларга ва диалкилсульфатларга алкоголятлар, фенолятлар ва споллятлар таъсир эттирилади:



Сунгра тайёрланган натрий фенолят устига галогеналкан қўшиб, реакция яшилмаси қайнатилади. Реакция куйидаги механизм бўйича боради:



Аллилгалогенидларнинг спиртлар билан юкори хароратдаги реакциясидан оддий эфирлар ҳосил бўлади:



Хлороформ ва CCl_4 спиртларнинг алкоголятлари билан қиздирилса ортоқумоли ва ортоқумир эфирлари ҳосил бўлади:

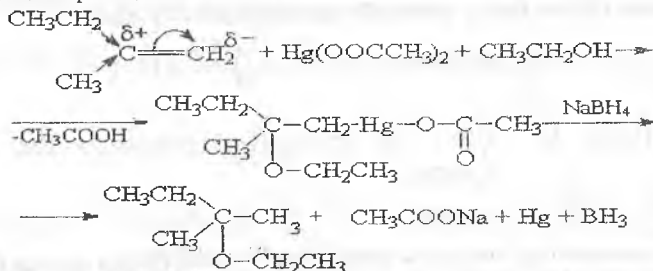


Монохлорсирка кислотанинг оддий эфирини олиш учун натрий фенолятга монохлорсирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилади:

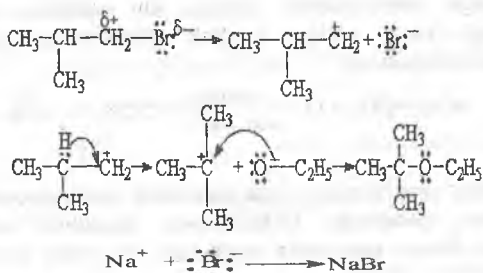


Юкорида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш жараёнида алкен ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик. Куйида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш усуллари билан таништирамиз:

1. Учламчи радикал занжири тутган эфирлар олишнинг кенг тарқалган усулларида бири спиртларни алкенлар билан симоб ацетати иштирокида алкиллаш бўлиб, ҳосил бўлган симоборганик бирикмалар натрий боргидрид таъсирида қайтарилади:



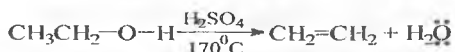
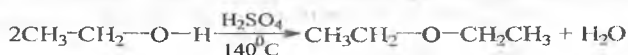
Агар реагент ва эритувчи қилиб учламчи спиртлар олинса ҳамда симоб трифторацетат тузи ишлатилса, юкори унум билан оддий эфирларни олиш мумкин:



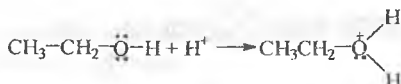
Оддий эфирларни тўғридан-тўғри спиртлардан олиш мумкин. Бунинг учун спиртларга юкори ҳароратда сув тортиб олувчи турли катализаторлар- H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 таъсир эттирилади:



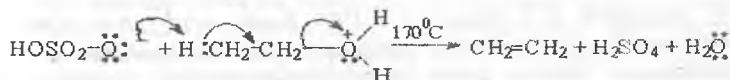
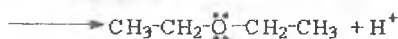
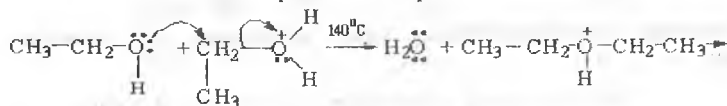
Бу усул бўйича симметрик тузилишга эга бўлган оддий эфирлар синтез қилинади. Аммо реакциянинг олиб бориш ҳароратига ва муҳитига қараб, асосий маҳсулотлар сифатида оддий эфирлар ёки алкенлар ҳосил бўлади. Масалан,



Дастлаб, этил спирти сульфат кислота протонини бириктириб олиб, этилоксоний ионини ҳосил қилади:

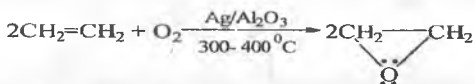


Кейинги босқичда оксоний иони ҳароратга қараб спирт молекуласи ёки сульфат кислота қолдиғи билан реакцияга киришади:

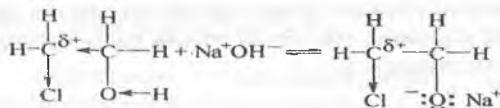


Ҳалқали оддий эфирларни икки атомли спиртларнинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Улар ҳалқанинг катта кичиклигига ва кислород атомларининг сонига қараб, оксидларга (эпоксидларга), диоксанларга, макроҳалқали эфирларга бўлинади.

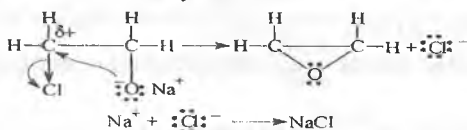
Этилен оксиди эпоксидларга киради, уни саноатда жуда кўп синтез қилинади. Бунинг учун этилен кумуш катализатори иштирокида ҳаво кислотаси билан оксидланади:



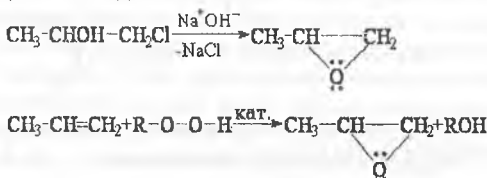
Этилен оксиди хлоргидрин усули ёрдамида этиленхлоргидридан ишқор таъсирида синтез қилинади. Реакциянинг биринчи босқичида ишқор этиленхлоргидрин билан реакцияга киришади ва унинг алкоголяттини ҳосил қилади:



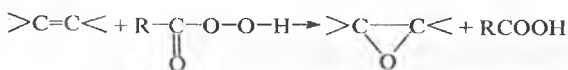
Реакциянинг иккинчи босқичида алкоголят ион нуклеофил вазифасини бажариб, α -ҳолатда жойлашган ва қисман мусбат зарядланган углерод атомига ҳужум қилиб, ундаги хлорни анион ҳолида сиқиб чиқаради. Реакция натижасида этилен оксиди ҳосил бўлади:



Пропилен оксиди саноатда 1-хлорпропанол-2 дан ёки пропилендан гидропероксидлар билан махсус катализатор- молибденнинг комплекси иштирокида оксидлаб олинади:

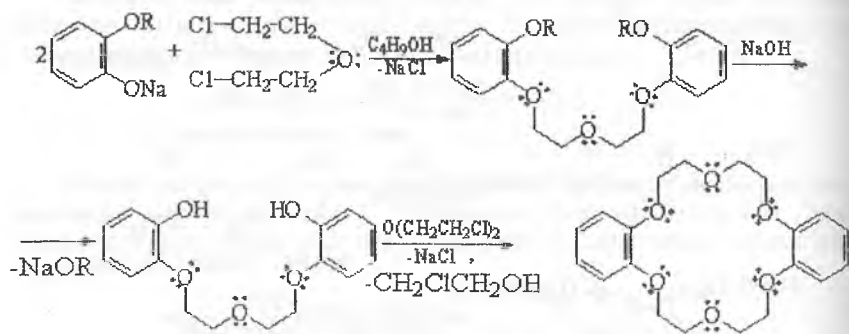


Алкенлар пероксикислоталар билан оксидланса ҳам оксидлар ҳосил бўлади:



Бу реакцияни Н.Л. Прилежаев 1909 йилда кашф этган. Оксидловчи реагентлар вазифасини пербензой, персирка кислоталари бажаради.

Реакциянинг бориши алкен ва пероксикислотанинг табиатига боғлиқ. Масалан, цис-алкенлардан цис-оксидлар, транс-алкенлардан транс-оксидлар олинади. Демак, оксидлаш фазовий жihatдан ўзига хос селектив реакциядир:

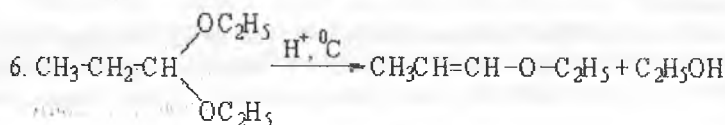
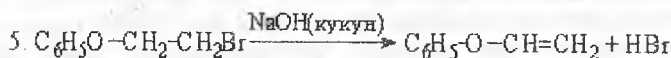
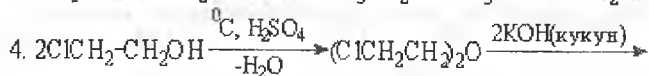
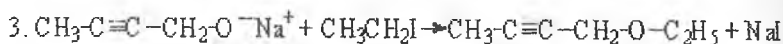
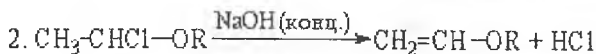
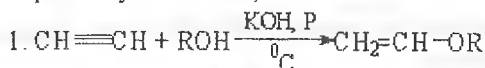


Краун-эфирлари анорганик бирикмаларнинг органик эритувчилардаги эрувчанлигини оширади ва улар асосан фазаларо катализатор сифатида ишлатилади.

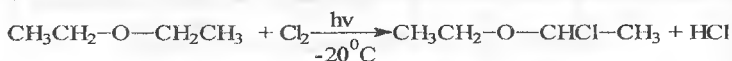
Краун-эфирлар металлларнинг ионлари билан комплекслар беради. Металл иони макрохалканинг бўшлиғига кириб жойлашган бўлиб, донор-акцептор боғ хисобига $R_2O \rightarrow Me^+$ маҳкам ушланиб қолади. Макрохалка бўшлиғининг диаметри краун-эфирининг тузилишига боғлиқ. Масалан, [15]-краун-7 эфир бўшлиғининг диаметри 0,17-0,43 нм, [18]-краун-6 0,26-0,32 нм, [21]-краун-7 0,36-0,46 нм га тенг.

Краун-эфирлар биологик системаларда ҳам катта рол ўйнайди, улар биологик мембраналар оркали ионларни ташийди.

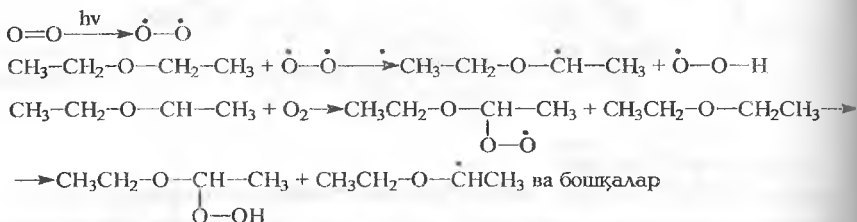
Қўш боғ ва уч боғ тугган оддий эфирларни синтез қилишнинг турли усуллари маълум. Масалан,



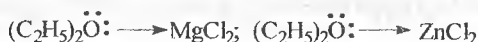
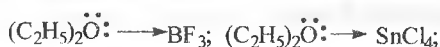
Оддий эфирларнинг C-H боғи эса осон реакцияга киришади. Оддий эфирларни -20°C да ёруғлик таъсирида хлорлаш мумкин:



Улар ҳаво кислороди билан оксидланади ва гидропероксидларни ҳосил қилади:

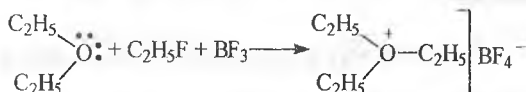


Оддий эфирлар кимёвий жиҳатдан жуда барқарор моддалардир. Эфирлар Льюис кислоталари билан жуда барқарор оксоний бирикмаларини ҳосил қилади:

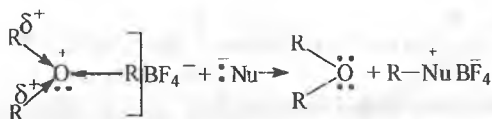


Оддий эфирларни турли металлларнинг катионлари (катионларни сольватлаш) билан таъсирлашиш қобилияти металлорганик бирикмаларни диалкил эфирларда ёки тетрагидрофуран эритмасида олишда катта аҳамиятга эга.

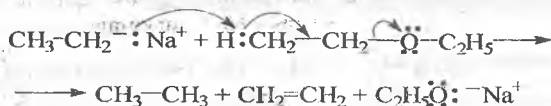
Махсус шароитда эфирларнинг кислород атоми карбокатионни бириктиради ва триалкилоксоний тузларини ҳосил қилади:



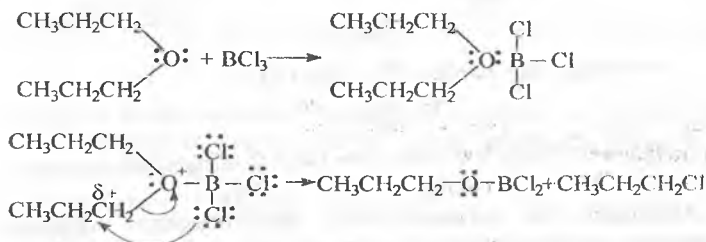
Бундай тузлар кристалл моддалар бўлиб, ҳаводан намни тортиб олиб парчаланади. Бу тузлар кучсиз нуклеофиллар билан ҳам реакцияга осон киришади. Шунинг учун улар алкилловчи реагентлар сифатида ишлатилади:



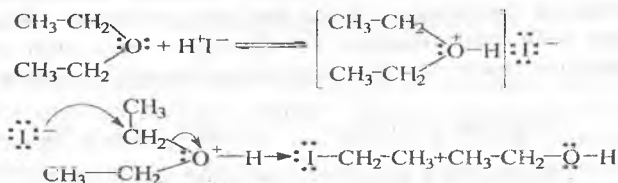
Оддий эфирлардаги C-O боғни узиш учун кучли асослар, кислоталар ёки натрийорганик бирикмалар иштирокида киздириш керак. Масалан,



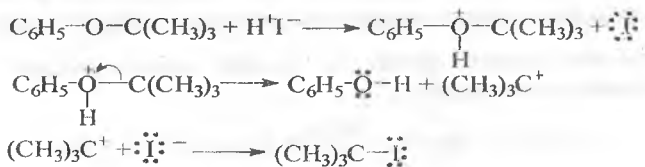
Амалиётда эса асосан HI ва Льюис кислоталаридан AlCl_3 , AlBr_3 , BCl_3 , BBr_3 , SiCl_4 ҳамда $(\text{CH}_3)_2\text{SiI}$ ишлатилади. Булардан SiCl_4 ($\text{SiCl}_4 + \text{NaI}$ аралашмаси) nisbatan кучли реагентлар ҳисобланади. BCl_3 ёки SiCl_4 ишлатилса оралиқ маҳсулотлар- эфиратлар ҳосил бўлади ва улар ички молекуляр нуклеофил алмашининг орқали парчланади:



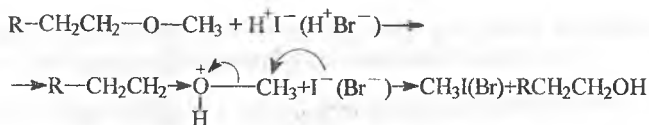
Парчаланаш реакцияси эфирнинг тузилишига қараб, $\text{S}_{\text{N}}1$ ёки $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм бўйича боради. Агар диэтил эфирни парчаланашни HI иштирокида оляб борилса реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм бўйича кетади.



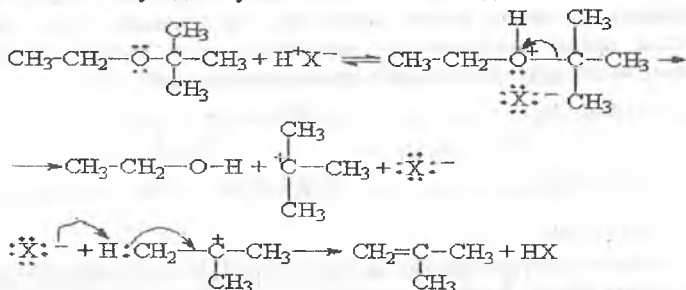
Эфирдаги радикаллардан бири тармоқланган занжир бўлса, реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича боради:



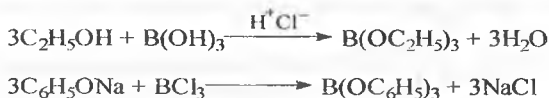
Метилалкил эфирларнинг HI, HBr билан парчаланаш реакциясидан ҳар доим метилйодид (бромид) ва спирт ҳосил бўлади. Метилалкил эфирларнинг метил радикали фазовий жиҳатдан тўсилган эмас ва унинг мусбат заряд қиймати алкил радикалларнинг +1 таъсирида камаймайди. Шунинг учун йод ва бром анионларининг хужуми протонлашган эфирнинг метил радикалига йўналган бўлади:



Жуда кучли кислоталар иштирокида оддий эфирлар парчаланишидан карбокатион ҳосил бўлади ва у алкенга айланиб кетади:



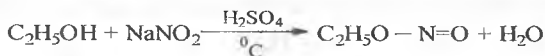
Анорганик ва элементарганик кислоталарнинг эфирларини ҳам спиртларнинг ва фенолларнинг ҳосиласи деб караш мумкин. Улар спирт ва фенол гидроксил гуруҳи водородини анорганик ва элементарганик кислоталарнинг қолдигига алмашинишидан ҳосил бўлади. Масалан, $\text{Ag}(\text{R})\text{-O-ЭХ}_n$. Бунда ЭХ_n кислота қолдиги бўлиб, X-галоген, олтингурут, кслород, углеводороднинг радикаллари, Э эса бор, азот, кслород, кремний, фосфор, олтингурут каби элементлардир. Бу эфирларни олиш учун спиртларга ва фенолятларга шу элементларнинг бирикмалари таъсир эттирилади:



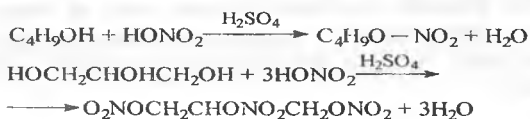
Силикат кислота эфирларини синтез қилиш учун кремний галогенид, спирт ва асос реакцияга киритилади:



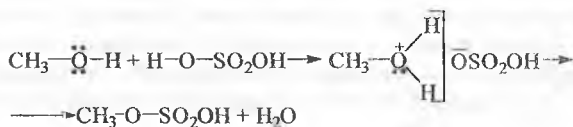
Спиртларга натрий нитрит ва сульфат кислота таъсир эттирилса, нитрозэфирлар ҳосил бўлади:



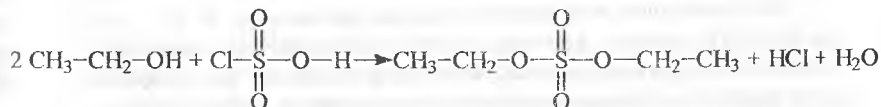
Спирт ва нитрат кислота сульфат кислота иштирокида нитрат эфирларини беради:



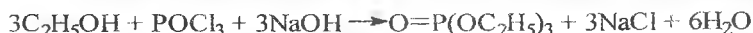
Сульфат кислота спиртлар билан реакцияга киришиб, гидросульфатлар ва сульфатларни ҳосил қилади:



Спиртлар хлорсулфон кислота ёки олеум билан таъсирлашиб диалкил-сульфатларни беради:



Фосфор ва фосфорорганик кислоталарнинг фосфит ва фосфат эфирлари мавжуд. Бу эфирларни синтез қилиш учун спиртлар, PCl_3 ва ишқор ортимасидан фойдаланилади:

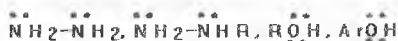
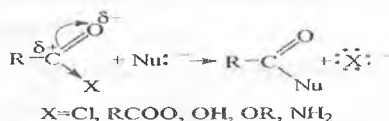


Шундай қилиб, бу қисмда биз турли эфирларни олиш усуллари ва уларнинг кимёвий хоссалари билан танишиб чиқдик.

2. АЦИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

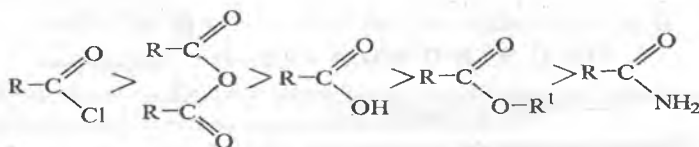
Органик молекула таркибига ацил гуруҳини киритиш билан борадиган реакцияларга ациллаш реакциялари деб аталади. Одатда кислотанинг ацил гуруҳи спиртлар, феноллар, аммиак, аминлар, гидразинлар, аминокислоталар, кислота тузлари, енолятлар каби нуклеофил реагентлар молекуласи таркибига киритилади.

Умуман, карбонил гуруҳидаги углерод атомида борадиган нуклеофил ағмашилиш реакцияларига карбон кислоталари ва улар ҳосилаларининг турли нуклеофил реагентлар билан борадиган реакциялари мисол бўлади. Масалаи,



Реакциянинг осон бориши карбонил углерод атомидаги X ўринбосарнинг электроноакцепторлигининг канчалик кучлироқ таъсир қилишига, яъни мусбат заряд қийматининг катталигига боғлиқ. Шундай қийматлар ҳисобга олинса

ацилловчи реагентларнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги қатор бўйича камайиб боради:

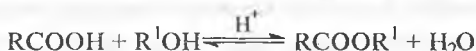


Ациллаш реакциясининг тезлигига катализаторлар кучли таъсир қилади.

Катализаторлар вазифасини минераль кислоталар- H^+X^- , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$, апротон кислоталар, BF_3 , $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ва бошқалар бажаради. Катализаторлар таъсирида ацилловчи реагентларнинг электрофиллик хоссаси, яъни карбонил углерод атомидаги мусбат заряднинг қиймати ортади.

Карбон кислота ва спиртдан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакциясига этерификация реакцияси дейилади. Реакция натижасида кислота молекуласининг гидроксил гуруҳи спиртнинг алкокси гуруҳига алмашади.

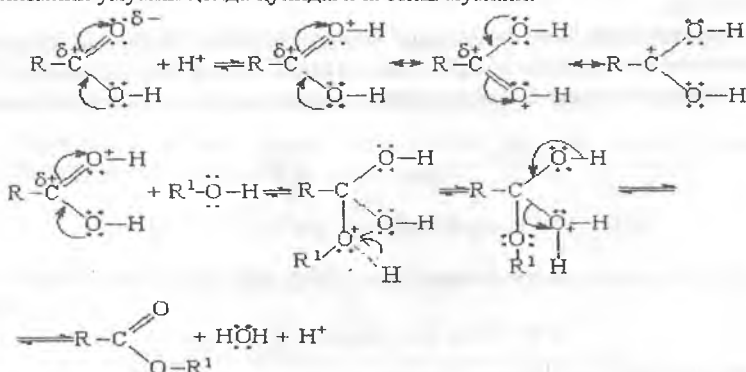
Умумий ҳолда этерификация реакция тенгламасини куйидагича ёзиш мумкин:



Бу реакция секин боради, чунки спирт нейтраль О-нуклеофил реагент бўлса, карбон кислота кучсиз электрофилдир. Кислота билан спирт орасидаги кимёвий реакция мувозанати 20°C да 18 йил ичида қарор топади.

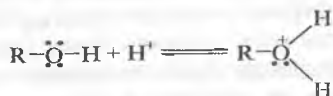
Этерификация реакциясида оз миқдордаги сульфат кислота, водород галогенидлар, бензолсульфо кислота, толуолсульфо кислота ва BF_3 катализатори вазифасини бажаради.

Минераль кислоталар иштирокида борадиган этерификация реакция механизмини умумий ҳолда куйидагича ёзиш мумкин:



Минераль кислотанинг протони карбон кислотанинг карбонил гуруҳи кислородига бирикади ва углерод атомидаги мусбат заряд қийматини кескин оширади. Бу эса спиртнинг О-нуклеофил хужумини енгиллаштиради ва

натихада оксоний бирикма ҳосил бўлади. Оксоний бирикманинг қайта гурухланиши ва сув молекуласининг чиқиб кетиши билан мураккаб эфир ҳосил бўлади. Минераль кислотани кўп миқдорда ишлатиш мумкин эмас, чунки унинг протони спирт кислородининг тақсимланмаган электрон жуфтига бирикади ва спиртнинг нуклеофиллик хоссасини йўқ қилади:



Этерификация реакцияси қайтар реакция. Реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин:

1. Биринчидан, реакцияга киришаётган дастлабки моддалардан бирининг миқдорини 3-10 баробар ортик олиш керак.

2. Реакция маҳсулотларидан бирини (кўпинча сувни) азеотроп аралашма қилиб ҳайдаб туриш лозим. Бунинг учун реакция аралашмасига бензол ёки толуол қўшиб, сув ҳайдалади.

3. Реакция аралашмасидан ҳосил бўлган мураккаб эфирни ҳайдаб туриш керак.

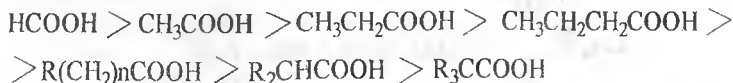
Умуман, этерификация реакциясининг тезлиги ва унуми карбон кислота ҳамда спиртнинг тузилишига, хоссасига, катализаторга ва ҳароратга боғлиқ.

Этерификация реакциясида спиртнинг реакцияга киришиш қобилияти куйидаги тартибда пасайиб боради:

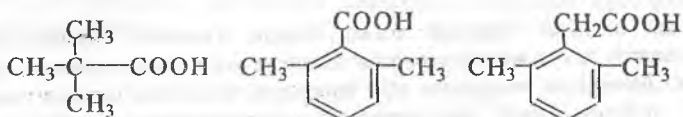


Кучли кислоталар этерификация реакциясига осон киришади. Чумоли ва оксалат кислотанинг мураккаб эфирларини минераль кислоталар қўшмасдан олиш мумкин. Аммо шуни айтиш лозимки, мураккаб эфир қанча осон ҳосил бўлса, у шунча тез гидролизга учрайди. Шунинг учун кучли кислоталарнинг мураккаб эфирларини олиш учун реакция аралашмасини совутиш лозим бўлади.

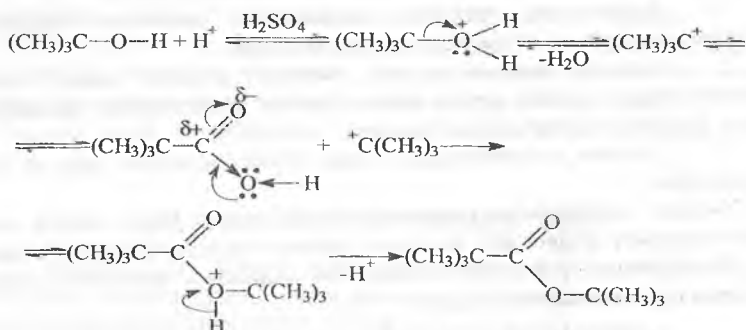
Этерификация реакциясида бир асосли карбон кислоталарнинг реакцияга киришиш қобилияти углеводород радикали занжири узунлигининг ортиши ва тармоқланиши билан камаяди:



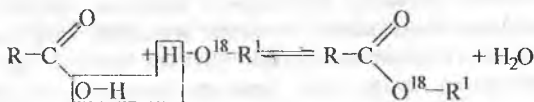
Этерификация реакциясининг боришига фазовий омиллар ҳам таъсир қилади, чунки оралик оксоний бирикмада кислота карбоксил гуруҳининг, углерод атоми текис тригональ тузилишдан тетраэдрик тузилишга ўтади. Шунинг учун учамчи спиртларнинг мураккаб эфирларини тўғридан-тўғри этерификация реакциясига киритиш учун ортикча миқдорда кислота ишлатилади. Тармоқланган занжир тутган алифатик кислоталар ва 2,6-диалкилароматик кислоталарнинг этерификация реакцияларида фазовий қаршилиқ реакциянинг боришига таъсир кўрсатади:



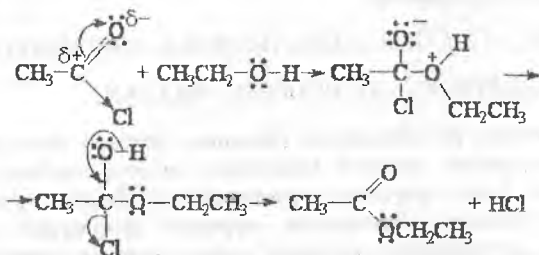
Бундай карбон кислоталарнинг радикали катта ҳажмга эга бўлганлиги учун карбоксил гуруҳ фазовий жиҳатдан тўсилган бўлади. Агар этерификация реакцияси учун олинган спирт учламчи бўлса реакция куйидагича боради. Дастлаб спиртнинг гидроксил гуруҳи ортикча микдорда олинган H_2SO_4 ҳисобига протонлашади ва оксоний комплексини беради, у эса карбон кислоталар билан $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича реакцияга киришади ва мураккаб эфирни ҳосил қилади:



Этерификация реакциясида гидроксил гуруҳ карбон кислотадан, водород эса спиртдан ажралиши нишонланган спирт олиш билан исботланган:

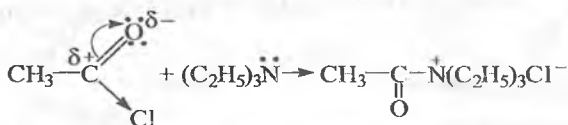


Спиртларни хлорангидридлар ва ангидридлар билан ациллаш, карбон кислоталарга қараганда осонроқ боради. Бу реакция нуклеофил бирикшиш орқали боради:

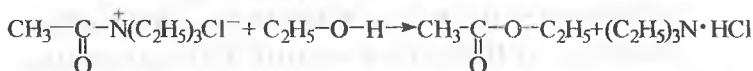


Реакция натижасида ажралиб чиқадиган HCl ни боғлаш учун натрий гидроксид ёки учламчи аминлардан диметиланилин, пиридин, триэтиламин ва

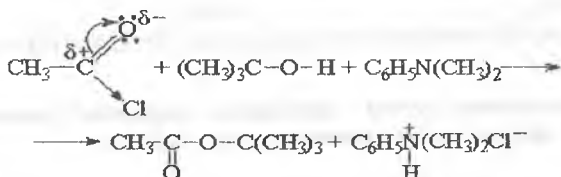
магний метали ишлатилади. Дастлаб хлорангидрид учламчи амин билан реакцияга киришиб туз беради:



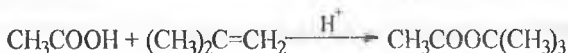
Ҳосил бўлган туз спирт билан осон реакцияга киришади:



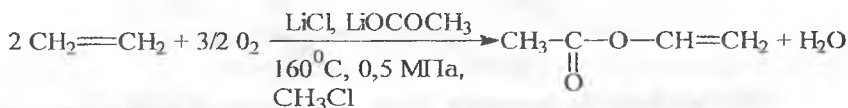
Учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини шу усулдан фойдаланиб олиш мумкин:



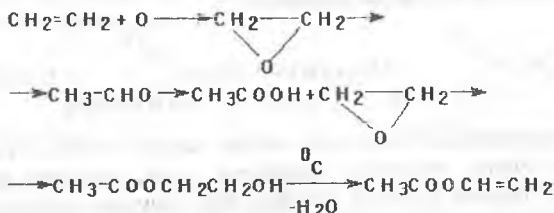
- Ҳозирги даврда учламчи радикал тутган эфирларни карбон кислоталардан ва алкенлардан минераль кислоталар катализаторлигида синтез қилинади:



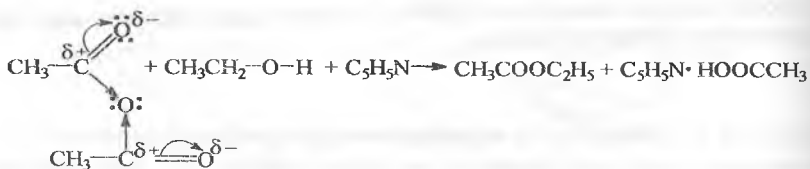
Қўш боғ тутган мураккаб эфир олишнинг янги саноат усули таклиф этилди. Виналацетат этилендан ва кислороддан метилхлорид ва литий ацетат иштирокида 160°C 0,5 МПа босимда 90% унум билан олинди:



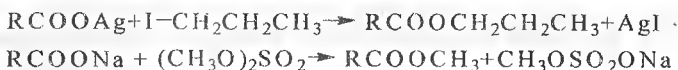
Реакция қуйидагича боради деб тахмин қилинади:



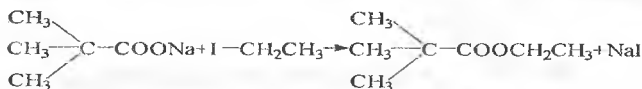
Кислота ангидридлари билан спиртлар, феноллар ва аминларни ациллаш мумкин. Реакция катализаторсиз ёки сульфат кислота, рух хлорид, пиридин иштирокида ўтказилади:



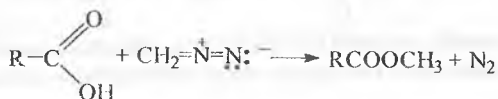
Мураккаб эфирларни олиш учун карбон кислоталарнинг тузларига иодалканлар ва диметилсульфат таъсир эттирилади:



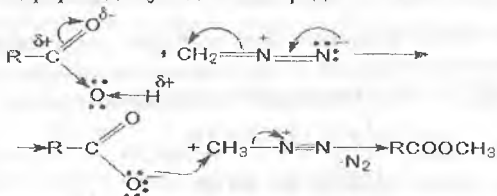
Шу усул билан фазовий жихатдан синтез қилиш қийин бўлган кислоталарнинг эфирлари олинади:



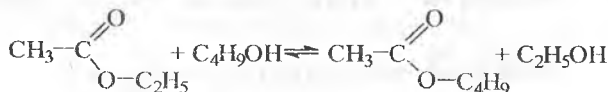
Кислоталарнинг метил эфирларини олишнинг умумий усули, бу кислотанинг диазومتан билан реакцияси ҳисобланади:



Реакция уй ҳароратида қуйидагича боради:

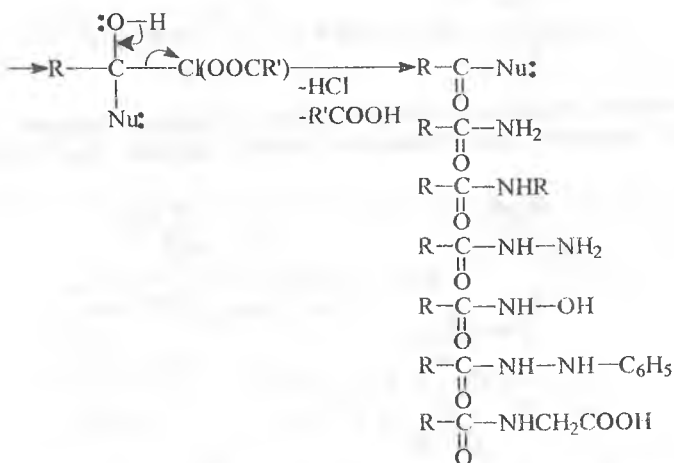
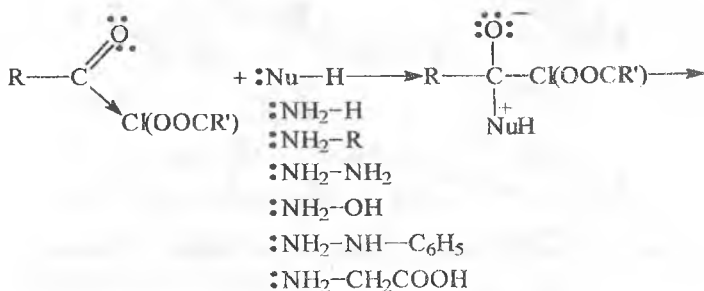


Перезтерификация реакцияси билан ҳам мураккаб эфирларни синтез қилинади. Бунинг учун мураккаб эфирга молекуляр массаси каттароқ бўлган спирт ва катализатор қўшиб қиздирилади:

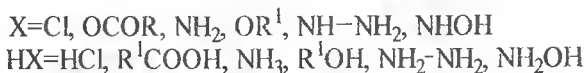
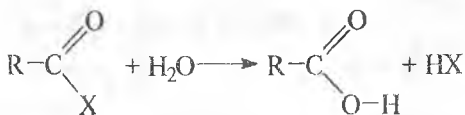


Перезтерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, мувозанатни янги эфир ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун, реакция аралашмасидаги реагентлардан бирини ортиқча олинади ёки реакция маҳсулотларидан бири ҳайдаб турилади.

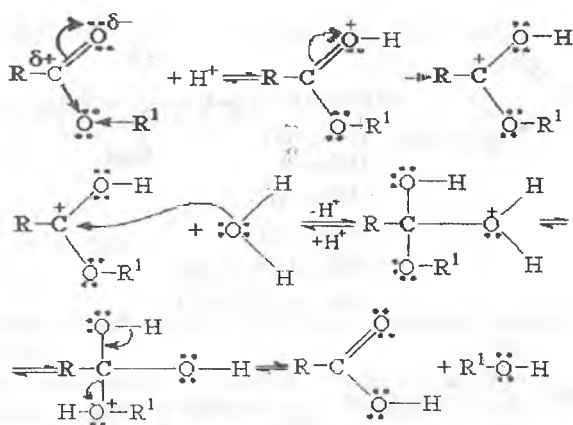
Катализатор вазифасини сульфат кислота, *n*-толуолсульфокислота, водород хлорид ёки асослар, алкоголятлар ўтайди.



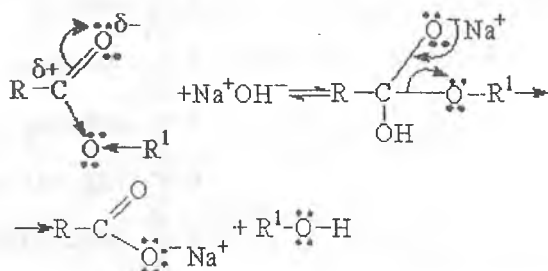
Карбон кислота ҳосилалари учун умумий реакция гидролиздир. Гидролиз реакциясига галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар, гидразидлар ва бошқалар киришади:



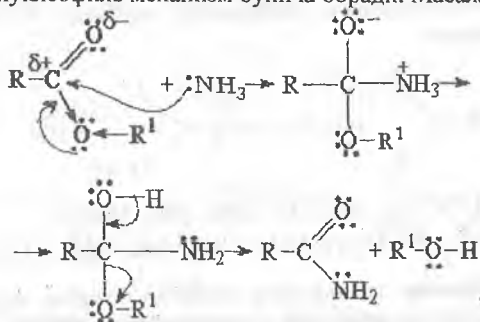
Галогенангидридлар, ангидридлар nisbatan osonrok, muqakkaab eфирлар, amidлар, гидразидлар esa kийинrok гидролизланади. Мураккаб эфирларнинг гидролизи яхши ўрганилган бўлиб, реакция кислотали ёки ишқорий мухитда боради. Кислотали мухитдаги гидролиз куйидагича боради:



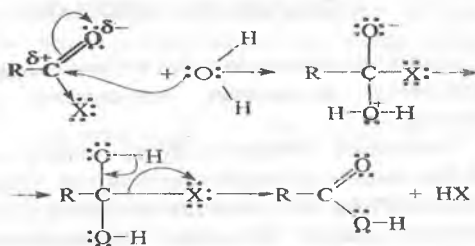
Кислотали мухитдаги гидролиз кайтар реакциядир. Ишқорий мухитда борадиган мураккаб эфир гидролизи кайтмас реакция бўлиб куйидагича боради:



Мураккаб эфирларнинг N-нуклеофиллар- аммиак, гидразин, аминлар билан реакцияси нуклеофиль механизм буйича боради. Масалан,

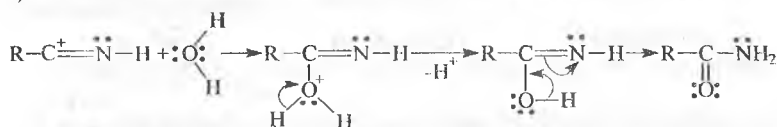
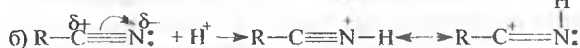
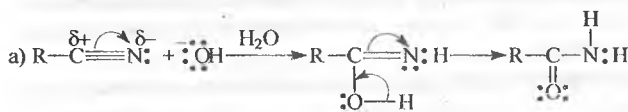


Кислота галогенангидрилари мураккаб эфирларга қараганда осон гидролизга учрайди:

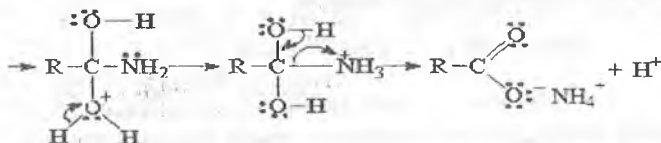
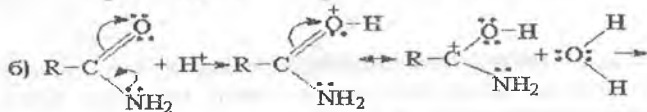
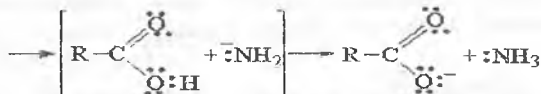
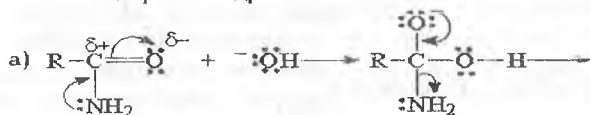


Аммо кислота нитриллари ва амидлари қийинроқ гидролизланади:

1. Нитрилларнинг гидролизи



2. Амидларнинг гидролизи



Карбон кислота ҳосилаларининг гидролиз жараёнидаги реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камаяди:



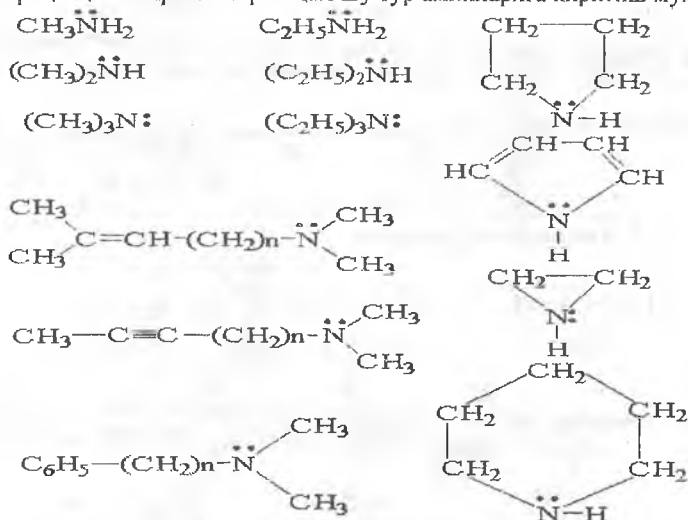
3. АМИНЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Аминлар деб, аммиак молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомининг углеводород радикалига алмашиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларга айтилади.

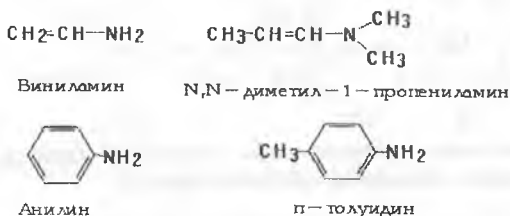
Бу фикрни бошқачароқ айтадиган бўлсак, бирор органик молекула таркибига амина- ёки иминогурухларни киритиш ёки таркибида азот тутган ўринбосарларни шундай гурухларга айлантириш жараёнига аминлаш реакцияси дейилади. Аминларни углерод атомининг гибридланиш турига қараб, қуйидагича классификация қилиш мумкин:

1. $C_{(sp^3)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу тур аминларга алкиламинлар ва циклоалкиламинлар ҳамда айрим молекуласида азот атомидан узоқроқда қўш ёки уч боғ тутган алкениламинлар, алкиниламинлар ва арилалкиламинлар қиради.

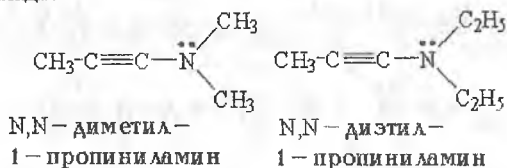
Гетероалкали бирикмаларни ҳам шу тур аминларига киритиш мумкин:



2. $C_{(sp^2)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу катор аминларида қўш боғ тутган углерод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, уларга виниламинлар ва ариламинлар деб аталади:



3. $C_{(sp)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу тур аминларнинг молекуласида уч боғ тутган углевод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, инамилар дейилади:



Ҳозир аминобирикмалар олишнинг турли усуллари маълум.

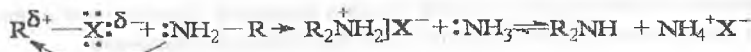
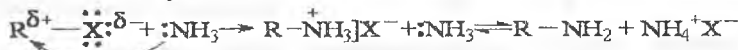
Алкиламинлар ва уларнинг аналогларини олиш учун аммиакни ва аминларни алкиллаш, азотнинг кислород тутган бирикмаларини қайтариш ва махсус усуллар қўлланилади.

1. Аминобирикмаларни галогеналканлардан олиш учун уларга аммиак, аминлар, калий фталимид, натрий амид ёки п-толуолсульфонамид таъсир эттирилади.

Галогеналканларга аммиак таъсир эттириб аминларни олиш реакциясини 1850 йилда А. Гофман очган:

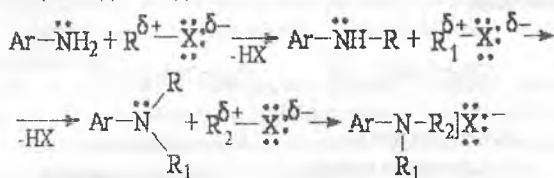


Бу аминобирикмалар олишнинг энг муҳим ва умумий усули ҳисобланади. Реакцияни олиб бориш учун аммиакнинг сувли (спиртли) эритмаси ёки суюқ аммиак ишлатилади. Бирламчи ва иккиламчи галогеналканлардаги галоген атомини аминогурӯҳга алмашиниши тўйинган углевод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакцияси каби, S_N2 механизм бўйича боради. Учламчи галогеналканлар аммиак таъсирида алкенга айланиб кетади. Галогеналканларнинг аммиак билан реакцияси натижасида, бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар ҳамда тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади:



Бу реакцияда аммиак ортиқча миқдорда олинса, асосан бирламчи амин ҳосил бўлади. Ал'ар галогеналкан ортиқча миқдорда олинса, учламчи амин ва тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади.

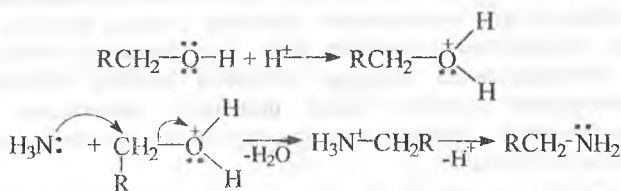
Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни галогеналканлар билан алкиллаб, ҳар хил радикаллар тутган аминларни олиш мумкин. Бу реакция Меншуткин реакцияси дейилади:



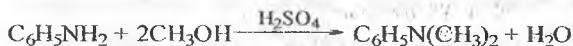
Галогеналканлар ўрнига спиртларнинг диалкил ёки ҳалқали эфирларини ҳам алкиловчи реагентлар сифатида ишлатиш мумкин. Реакция 250-300°C да, 25 атм. босимда ва катализатор иштирокида боради. Катализаторлар вазифасини Al_2O_3 , ThO_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, H_2SO_4 ёки HCl бажаради. Бу реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг аралашмаси ҳосил булади:



Дастлаб, кислота протони спирт гидроксيلي билан таъсирлашиб, оксоний бирикма ҳосил қилади ва натижада аммиак молекуласининг ҳужуми осонлашади:

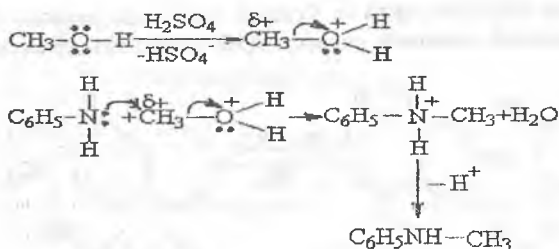


Саноатда учламчи диалкиламинларни синтез қилишда катализатор вазифасини оз миқдордаги сульфат кислота бажаради. Бунинг учун анилин ва спирт аралашмаси сульфат кислота билан автоклавда қиздирилади:

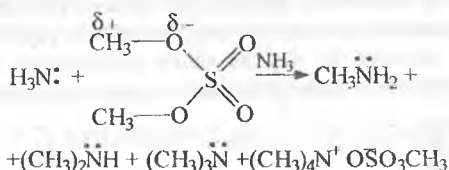


Метил спирти кислота протони билан оксоний бирикма ҳосил қилади. Унга анилин молекуласи азотининг тақсимланмаган электрон жуфти ҳужум қилади. Ҳосил бўлган метилфениламмоний- катион водород ажратиб метиланилинга айланади:

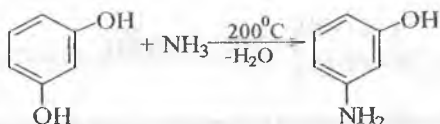
Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



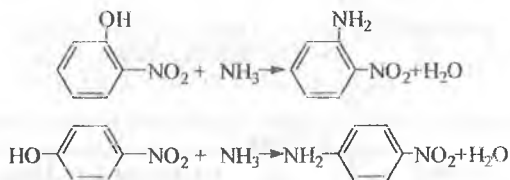
Аммиак ва анилинларни диалкилсульфатлар таъсирида алкиллаб, бирламчи, иккиламчи, учламчи ҳамда тўртламчи аммоний гузларини олиш мумкин:



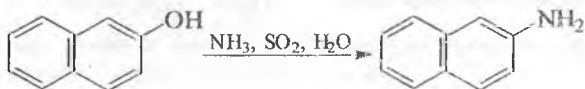
Фенол гидроксиллини амино гуруҳга алмаштириш қийин боради. Аммо бензол ҳалқасида иккита гидроксил гуруҳ бўлса реакция 200°C да аммиак билан автоклавда аммоний фосфат иштирокида боради ва битта гидроксил гуруҳи амино гуруҳга алмашади:



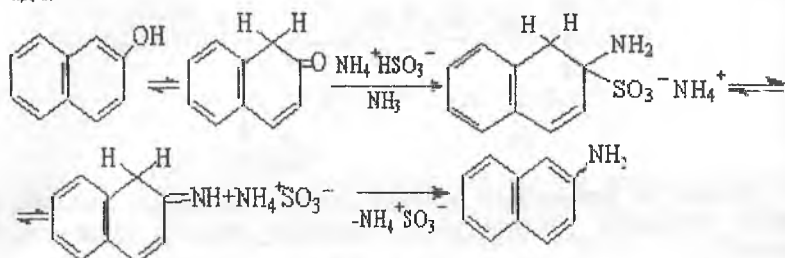
Худди шундай шароитда о- ва п-нитрофеноллардан о-нитроанилин ва п-нитроанилин синтез қилинади:



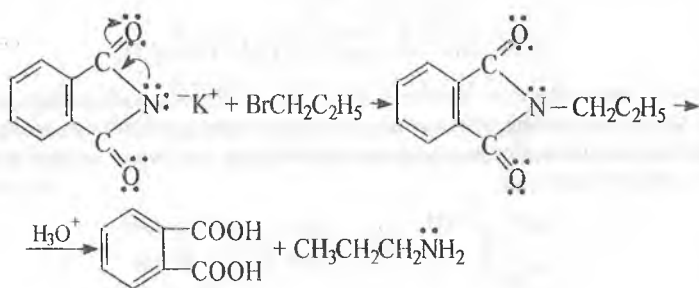
Нафтолдаги гидроксил гуруҳни аминогуруҳга алмаштириш учун β-нафтол, аммиак, олтингурут (IV)-оксиди ва сув аралашмаси $140-150^\circ\text{C}$ да ва 15 атм. босимда автоклавда қиздирилади:



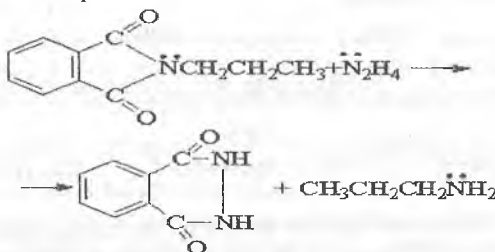
Реакция 1903-1904 йили Х. Бухерер томонидан очилган бўлиб, β -нафтол таутомер шаклида аммоний гидросульфит билан таъсирлашади деб тахмин этилади:



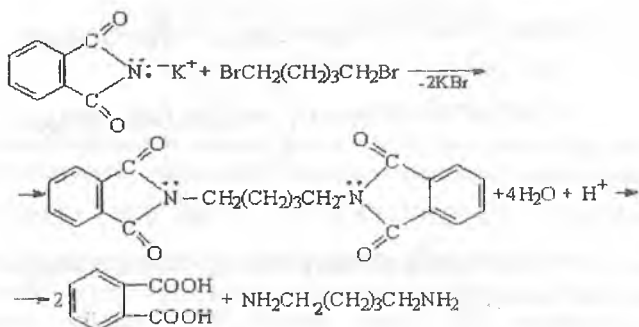
Алкиламинлар олишнинг кўпдан кўп махсус усуллари ишлаб чиқилган. Тоza ҳолдаги бирламчи аминларни олишни асосий усули Габриэль (1887 й.) томонидан кашф этилган. Бу усулда калий фталимидга галогеналкан таъсир этилади ва ҳосил бўлган N-алкилфталимид гидролизга учратилади:



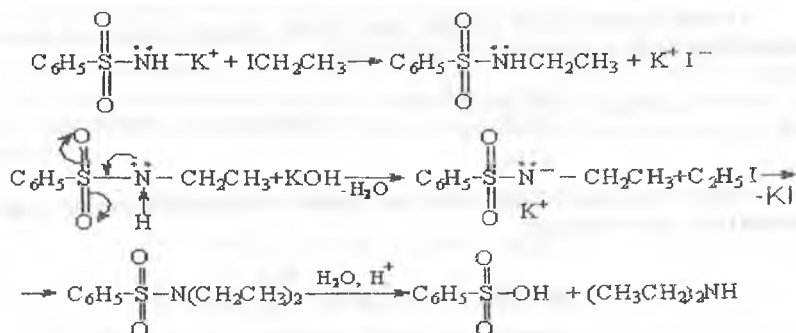
Агар N-пропилфталимидни гидразин гидрат билан реакцияга киритилса, реакция оддий шароитда боради ва ҳосил бўлган фталилгидразид пропиламиндан осон ажратилади:



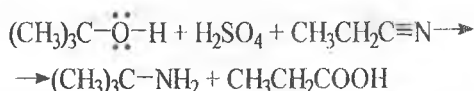
Габриэль усули умумий усул бўлиб, ундан фойдаланиб диаминлар, аминокислоталар синтез қилинади:



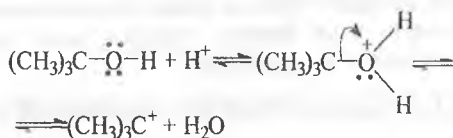
Габриэль реакциясига ўхшаш бензосульфонамид ва ацетамидларнинг калийли ёки натрийли тузларидан бирламчи ва иккиламчи аминлар синтез қилинади:



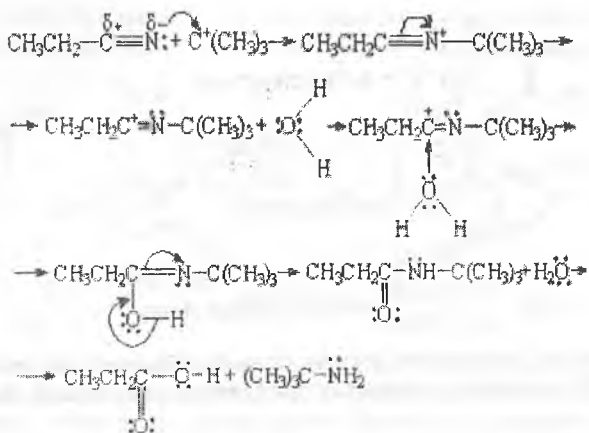
Учламчи радикал тутган аминларни олиш учун Риттер (1948 й.) реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учун спиртларга сульфат кислота ва кислота нитрили таъсир эттирилади:



Реакциянинг биринчи босқичида спирт сульфат кислота билан таъсирлашиб, учламчи бутилкарбокатионни ҳосил қилади:



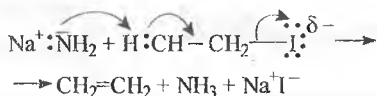
Реакциянинг иккинчи босқичида кислотанинг нитрили карбокатионга ҳужум қилади ва реакция қуйидагича давом этади:



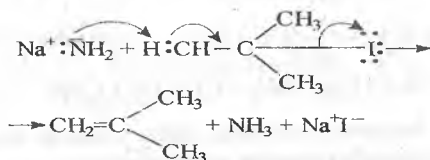
Галогеналканларнинг натрий амид билан таъсирлашуви S_N2 механизм бўйича боради ва аминобирикмаларни беради:



Аммо реакцияда E2 ажралиш ҳам кетади ва қўшимча маҳсулот сифатида этилен (6%) ҳосил бўлади:



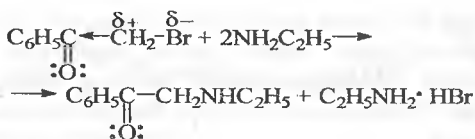
Агар галогеналкандаги углеводород радикали тармоқланган бўлса асосан алкен ҳосил бўлади:



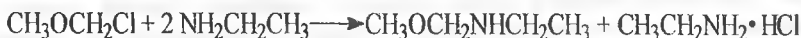
α-Галогенкислоталардаги галоген атоми галогеналканлардагига нисбатан ҳаракатчан бўлганлиги учун амин- гуруҳга осон алмашади. Реакция натижасида α-аминокислота ҳосил бўлади:



α-Галогенкетонлардаги электроноакцептор карбонил гуруҳ галоген атомининг реакцияга киришиш қобилиятига кучли таъсир қилади ва галогенкетоннинг аммиак, аминлар билан реакциясини осонлаштиради:



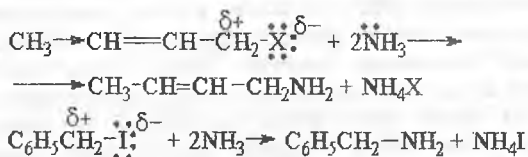
α -Галогенэфирдаги галоген атоми эса α -галогенкетонлардаги галогенга нисбатан нуклеофил алмашилиш реакциясига яна ҳам осонроқ киришади:



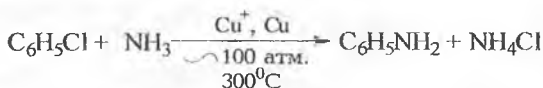
Этилхлорметил эфир учламчибутилхлоридга нисбатан $1 \cdot 10^9$ марта тезроқ S_N1 механизм бўйича нуклеофил алмашилиш реакциясига киришади. Бу эфир этилхлоридга нисбатан 400 баробар тезроқ S_N2 механизмда реакцияга киришади.

Галоген атомининг амино гуруҳга алмашилиши фақат галогенларнинг табиатига боғлиқ бўлмастан, галоген билан боғланган углерод атомининг қандай атомлар ва атомлар гуруҳи билан боғланганлигига ҳам боғлиқ.

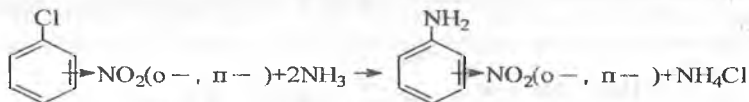
Биз олдинги қисмларда галоидбирикмалар орасида бензилгалогенидлар ва аллилгалогенидлар жуда ҳаракатчан галоген тутганлиги билан ажралиб туриши ва осон реакцияга кириши ҳақида фикр юритган эдик. Шунинг учун уларнинг аммиак, аминлар билан реакциялари ҳам осон ва юқори унум билан боради:



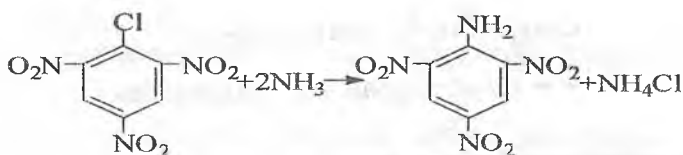
Галоген атоми ароматик ҳалқада жойлашган бўлса нуклеофил алмашилиш реакциясига ёмон киришади. Реакцияни олиб бориш учун катализатор, босим ва киздириш талаб этилади:



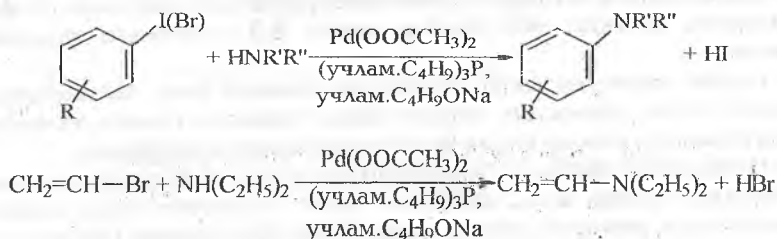
Ароматик ҳалқада галоген атомига нисбатан *o*-ва *p*-ҳолатларда электроакцептор- нитрогуруҳ бўлса галоген атоми аминогуруҳга осон алмашади:



Масалан, 2,4,6-тринитрохлорбензол аммиак билан оддий шароитда реакцияга киришиб, 2,4,6-тринитроанилинни беради:

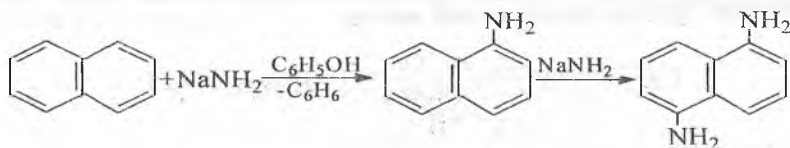


1990 йилларда бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар олишнинг умумий усули (Бухвальд-Хартвич) кросс-бирикиш реакцияси ишлаб чиқилди. Галогеналкен ёки галогенаренларнинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар билан реакцияси палладий ацетат, трис(учламчибутил)фосфин ва учламчибутилат натрий иштирокида олиб борилади:

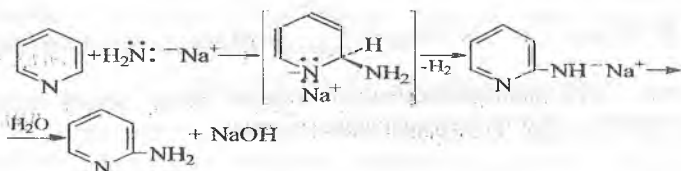


Алифатик ва ароматик углеводородларнинг водородини тўғридан-тўғри аминугурухга алмаштириш қийин борадиган жараён. Аммо шунга қарамасдан айрим конденсирланган ҳалқали ароматик бирикмалар- нафталин, антрахинон ва гетероҳалқали бирикмалар- пиридин ҳамда унинг гомологларининг водородини натрий амиди таъсирида аминугурухга алмаштириш мумкин.

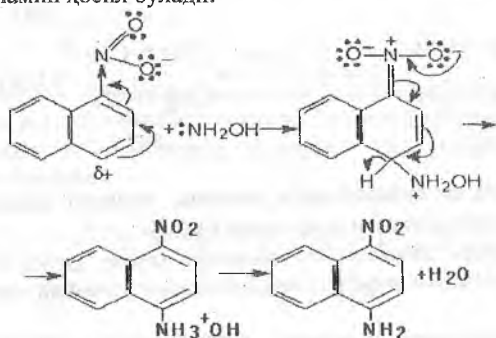
Нафталин ва натрий амид фенол иштирокида киздирилса, нафталин ҳалқасининг битта ёки иккита водороди аминугурухга алмашади ва 1-нафтиламин, 1,5-нафтилендиаминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади (фенол эса бензолгача қайтарилади):



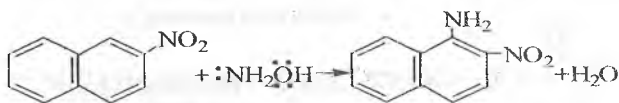
Пиридин ва унинг гомологлари натрий амид билан ксилол эритмасида 110-150°C да киздирилса, реакцияга киришиб аминобирикмаларни беради. Масалан,



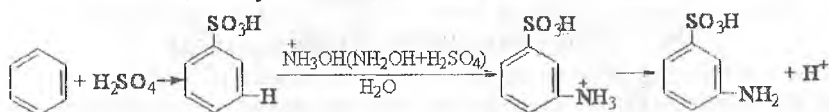
Бу реакцияни А.Е. Чичибабин 1914 йилда очган. Молекула таркибиди электронсоакцептор ўринбосар тутган айрим ароматик бирикмаларни гидросиламин таъсирида аминлаш мумкин. Масалан, молекуласи битта нитрогурух тутган α -нитронафталин ва гидросиламиннинг ўзаро реакциясида 1-нитро-4-нафтиламин ҳосил бўлади:



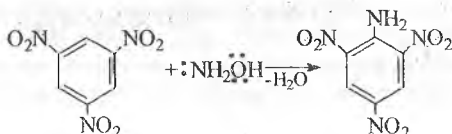
Агар реакция учун 2-нитронафталин олинса, 2-нитро-1-нафтиламин ҳосил бўлади:



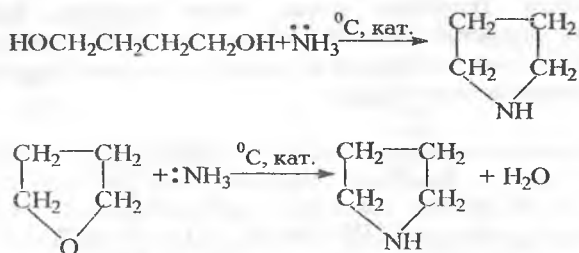
Нитрогурух тутмаган ароматик бирикмаларнинг гидросиламин билан аминлаш реакцияси фақат кучли сульфат кислота эритмасида темир, титан, ванадий ва молибденнинг сульфат тузлари иштирокида боради. Даставвал бензол сульфат кислота билан реакцияга киришди ва бензолсульфокислотага айланади. Унинг электрофиль реагент NH_3OH билан таъсирлашуви натижасида метанил кислота ҳосил бўлади:



Бензол ҳалқасида электроноакцептор нитро-гурухнинг сони учтага етса, бундай ароматик бирикманинг гидросиламин билан реакцияси спирт эритмасида жуда осон боради ва хатто реакция аралашмасини совутиш зарур бўлади:



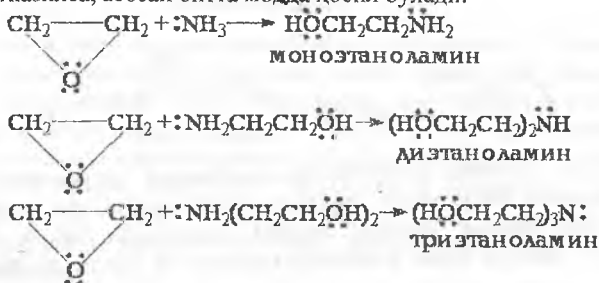
Халқа тутган аминларни олиш учун икки атомли спиртларни аммиак билан реакцияга киритиш керак:



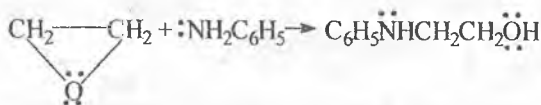
α -Оксидларга ва сульфидларга, аммиак, аминлар таъсир эттирилса β -аминосиртлар ва β -этантоаминлар ҳосил бўлади.

Этилен оксиди аммиак ёки аминлар билан реакцияга киришганда ҳалқанинг очилиши ва кислород-углерод боғининг узилиши ҳисобига бирикми содир бўлади.

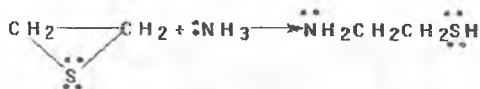
Реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминосиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Реакция маълум ҳароратда ва реагентлар нисбатида ўтказилса, асосан битта модда ҳосил бўлади:



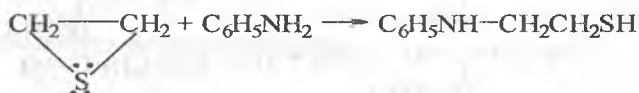
Этилен оксидига бирламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, β -гидроксиэтиланилин юқори унум билан ҳосил бўлади:



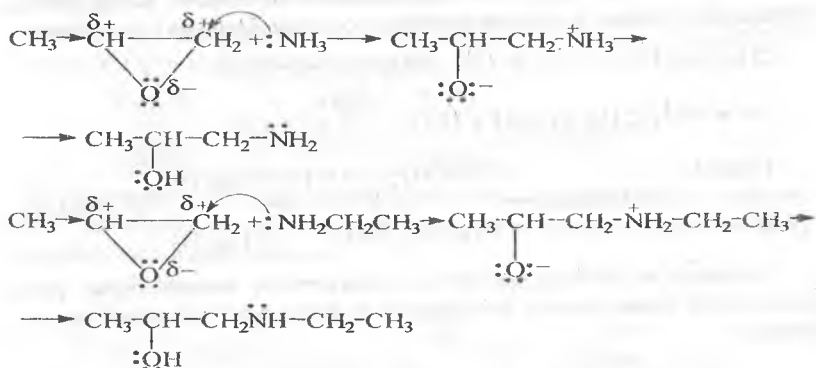
Аммо этиленсульфидни аммиак билан реакцияси махсус шароитда олиб боришни талаб этади ва фақат битта маҳсулот- β -меркаптоэтиламин ҳосил бўлади:



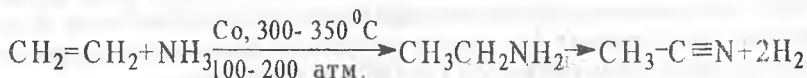
Этиленсульфиднинг кучсиз асос хоссасига эга бўлган анилин билан реакцияси нисбатан яхшироқ боради ва юқори унум билан N-(β-меркаптоэтил) ариламинни беради:



Симметрик бўлмаган оксидлар аммиак, аминлар билан реакцияга киришганда углерод-кислород боғининг узилиши ҳисобига ҳалқанинг очилиши содир бўлади ва аминогуруҳ водороди кўп углерод атомига бирикади (Красуский қоидаси):



Аммиак оддий шароитда этен ва унинг гомолоғларига бирикмайди. Агар реакция юқори ҳароратда ва босим остида ҳамда кобальт катализатори иштирокида олиб борилса, оз миқдорда аминобирикма ҳосил бўлади ва у дегидрогенлашга учраб, нитрилга айланиб кетади:

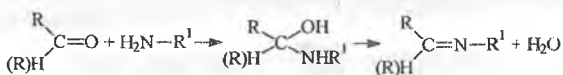


Пропен ва аммиак орасида борадиган реакциянинг органик саноат учун аҳамияти катта. Реакция сув буғи, кислород, Co, Sn, Sb оксидлари ёки Mo, Bi ва P оксидларининг аралашмасида боради ва акрилнитрилни беради:

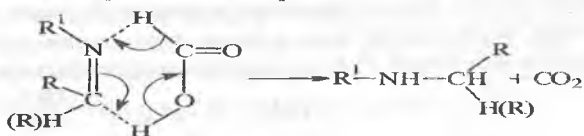


Реакция юқори унум билан боради (70%).

Агар молекуланинг кўш боғи турли электроноакцептор гуруҳлар таъсирида фаоллашган бўлса, бирикиш реакцияси осон боради. Шунинг учун тўйинмаган альдегид ва кетонлар, кислоталар, мураккаб эфирлар,

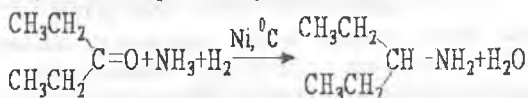


Сўнгра альдимин ёки кетимин чумоли кислота билан қуйидагича таъсирлашиб аминобирикмагача қайтариледи:

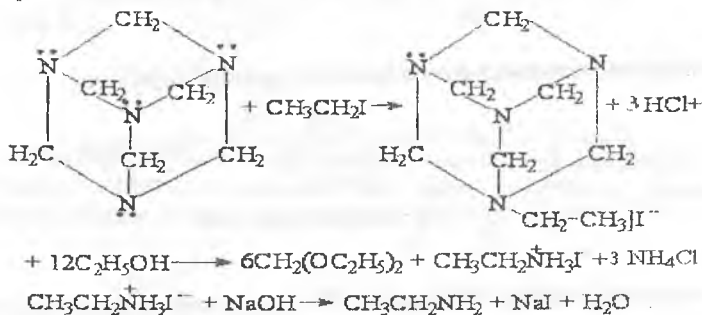


Лейкарт-Валлах реакцияси бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади

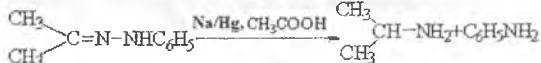
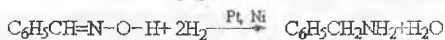
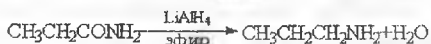
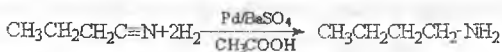
Альдегид ва кетонлардан аммиак, водород ва никель катализатори иштирокида қайтариб аминлар олиш мумкин:



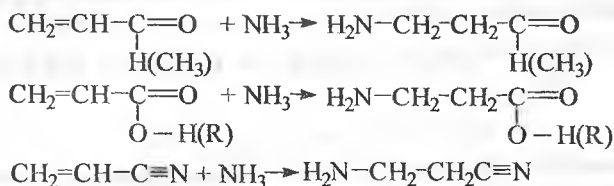
Галогеналканлар уротропин билан реакцияга киришиб, оралик маҳсулот тузни ҳосил қилади. Бу туз HCl, спирт билан қўшиб қиздирилса парчаланеди ва аминобирикмага айланади. Масалан:



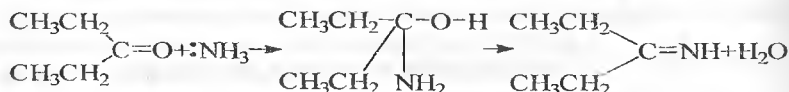
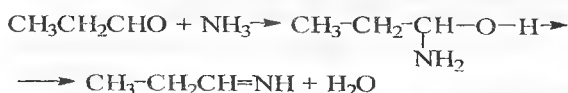
Молекуласи таркибида азот атоми тутган бирикмалар- нитриллар, изонитриллар, амидлар, иминлар, оксимлар, гидразонлар, нитро- ва нитрозобирикмаларни турли усуллар билан қайтариб аминобирикмалар олиш мумкин:



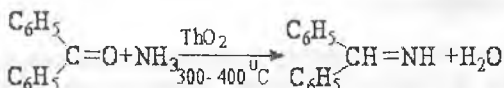
нитрилларнинг аммиак билан реакцияси тез боради ва маҳсулот юқори унум билан ҳосил бўлади:



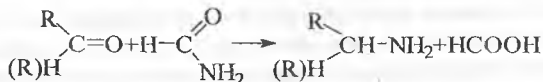
Альдегид ва кетонларни аммиак ва аминлар билан реакцияси орқали иминогурух тутган бирикмалар олинади. Реакция углерод кислотаси қўш боғини узилиши ҳисобига боради ва гидроксиаминобирикмани ҳосил қилади. Бу бирикмадан сувнинг ажралиши ҳисобига эса иминобирикма ҳосил бўлади:



Аралаш ва айниқса ароматик кетонларнинг аммиак билан реакцияси юқори унум билан боради. Бензофенон ва аммиакдан дифенилкетимин ҳосил бўлади:



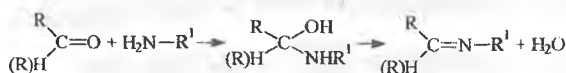
Аминобирикмалар олишнинг асосий усулларидан бири альдегид ва кетонларни қайтариш билан аминлаш ҳисобланади. Лейкарт (1885 й.)-Валлах (1905 й.) томонидан реакция очилган бўлиб, альдегид ёки кетон аммоний формиат ёки формамид ёки чумоли кислотанинг бирламчи ҳамда иккиламчи аминлар билан ҳосил қилган тузи 160-180°C да киздирилади:



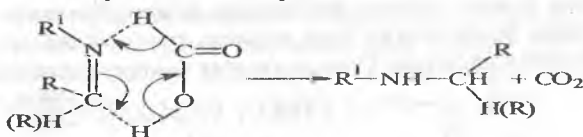
Лейкарт-Валлах реакциясининг механизми ҳозирги вақтда унчалик аниқ эмас. Аммо аммоний формиат ҳарорат таъсирида қуйидагича парчаланadi деб тахмин қилинади:



Ҳосил бўлган аммиак ёки амин альдегид ёки кетон билан реакцияга киришади:

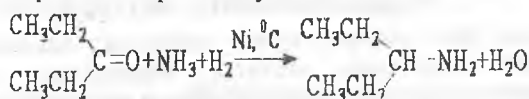


Сўнгра альдимин ёки кетимин чумоли кислота билан қуйидагича тўхтирилиб аминобирикмагача қайтарилди:

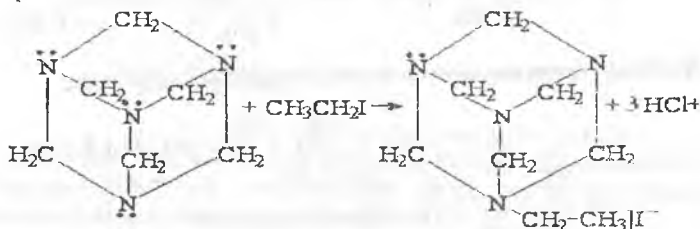


Лейкарт-Валлах реакцияси бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади

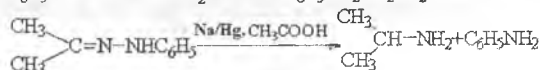
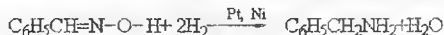
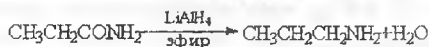
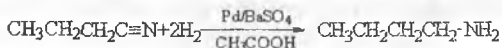
Альдегид ва кетонлардан аммиак, водород ва никель катализатори шпирокида қайтариб аминлар олиш мумкин:

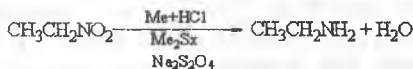
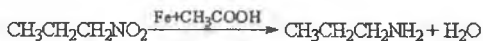


Галогеналканлар уротропин билан реакцияга киришиб, оралик маҳсулот тузни ҳосил қилади. Бу туз HCl, спирт билан қўшиб қиздирилса парчаланadi ва аминобирикмага айланади. Масалан:

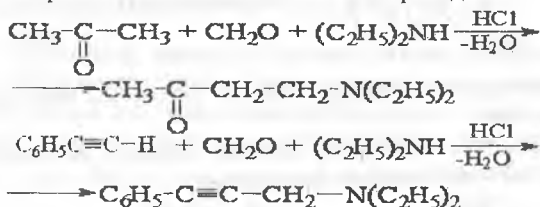


Молекуласи таркибида азот атоми тутган бирикмалар- нитриллар, изонитриллар, амидлар, иминлар, оксимлар, гидразонлар, нитро- ва нитрозобирикмаларни турли усуллар билан қайтариб аминобирикмалар олиш мумкин:

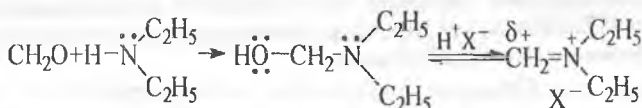




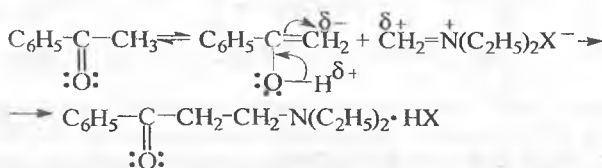
Аминларни аминометиллаш реакцияси (Манних К., 1912 й.) ёрдами/и синтез қилиш мумкин. Манних реакциясида аммиак, бирламчи ёки иккиламчи аминлар ҳамда формальдегид фаол водород атоми тутган органик моддалар билан реакцияга киритилади. Реакция кислота иштирокида яхши боради:



Таркибида фаол водород тутган моддаларга альдегидлар, кетонлар, нитроалканлар, кислоталар, ацетилен бирикмалари мисол бўлади. Аминометиллаш реакцияси қуйидаги механизмда боради деб тахмин қилинади:

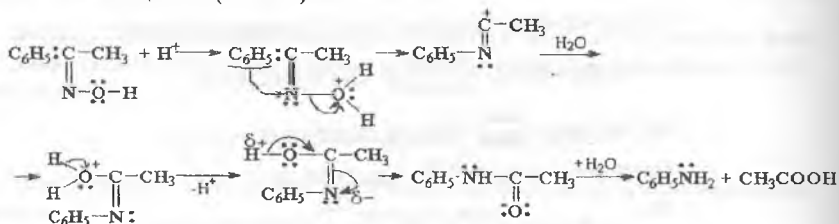


Карбонил бирикма эса енол шаклида реакцияга киришади:

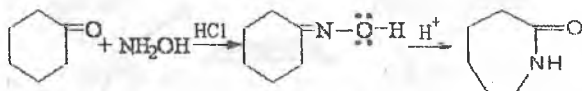


Аминобирикмалар турли хил қайта гурухланиш реакциялари ёрдамида ҳам олинади. Булардан Бекман, Гофман ва Курциус қайта гурухланишлари катта аҳамиятга эгадир:

а) Кетон оксимларини кучли кислота таъсирида аминларга айланишини Э. Бекман аниқлаган (1886 й.):

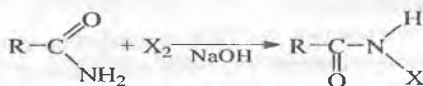


Бекман қайта гурухланиши ёрдамида саноатда циклогексанон оксимидан капролактам олинади:

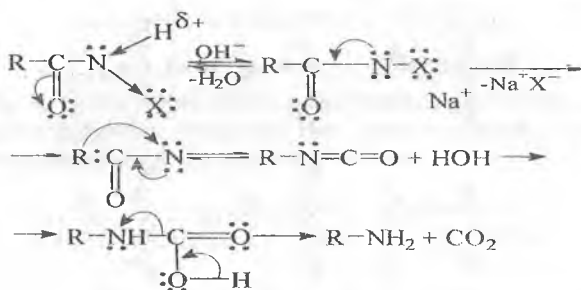


Маълумки, капролактам капрон толаси олиш учун хом-ашёдир.

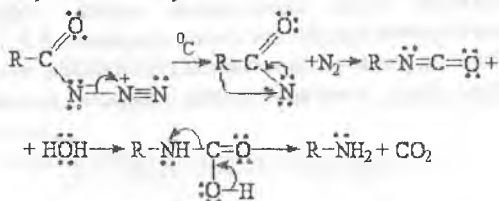
б) Кислота амидларидан бирламчи амин олишни 1881 йилда Гофман топган. Бу реакция галоген ва ишқор иштирокида боради. Даставвал, амид N-галогенамидга ўтади:



N-Галогенамид ишқорий шароитда N-H боғи ҳисобига осон туз ҳосил қилади. У қиздирилса бирламчи аминга айланади:



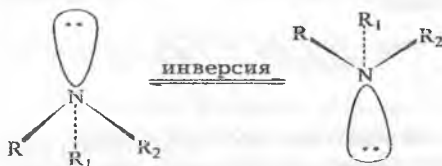
в) Кислота азидлари юқори ҳароратда парчаланиб, изоцианатга ўтишни Т. Курциус (1890 й.) аниқлаган. Бу қайта гурухланиш реакциясининг механизми Гофман реакциясига ўхшайди:



Аминлар аммиакка ўхшаш пирамидасимон молекула тутган бўлиб, пирамиданинг учида азот атоми жойлашган. Боғлар орасидаги бурчак 106-108° га тенг бўлиб, тетраэдрик бурчак қиймаטיга яқин.

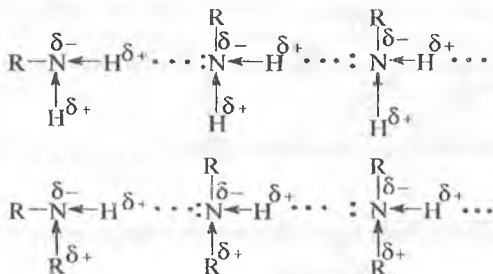
Аминлар молекуласидаги азот атомининг электрон орбиталлари sp^3 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг тақсимланмаган электронлар жуфти фазовий жиҳатдан йўналтирилган sp^3 типдаги орбиталда жойлашган. C-N боғнинг узунлиги 0,145 нм, N-H ники эса 0,1 нм га тенг.

Азот атомида учта турли ўринбосарлар тугган аминлар асимметрик марказга эга бўлиб, иккита антиподи мавжуд:



Аммо жуда тез борадиган инверсия туфайли бир конфигурация иккинчисига осон ўтиб туради. Шунинг учун оптик фаол антиподларни ажратиб олиш мумкин эмас.

Молекуляр массаси бир хил бўлган алифатик катор аминобирикмаларда куйидаги қонуният кузатилади. Учламчи аминларнинг суюкляниш ва қайнаш ҳарорати иккиламчи ва бирламчи аминларга нисбатан паст. Бу ҳодисани бирламчи ва иккиламчи аминларда молекулараро водород боғларининг ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин:

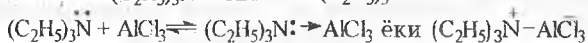


Учламчи аминларда бундай водород боғлари йўқ.

Аминлардаги азот атомининг электрон жуфти жуда ҳаракатчан бўлиб, электронодонор хоссага эгадир. Аминларнинг электронодонор хоссасини ионланиш энергияси билан характерлаш мумкин. Масалан, этиламин, диэтиламин, триэтиламинларнинг ионланиш энергияси 8.9, 8.0, 7.5 эВ га тенг. Аминлар ва айниқса, учламчи аминларнинг ионланиш энергияси энг кичик бўлганлиги учун улар электронларнинг донори ҳисобланади ва осон оксидланади:



$\text{C}_{(\text{sp}^3)\text{-N}}$ боғи тугган алкиламинлар нисбатан кучли асослар бўлиб, протон ва Льюис кислоталарини бириктириб олади:



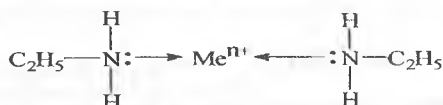
Аминларнинг асослик хоссасини характерлаш учун аммоний ионларининг кислоталик константасидан фойдаланиш мумкин:

Амин	$pK_{BH} + (H_2O)$
NH_3	9.25
$C_2H_5NH_2$	10.5
$(C_2H_5)_2NH$	11.0
$(C_2H_5)_3N$	10.8

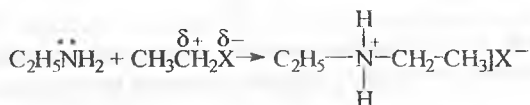
Бу қийматларни таққослаш, аминларнинг асос хоссасига эга эканлигидан на айниқса, диалкиламинларни кучли асос эканлигидан дарак беради.

Аминлар кучли нуклеофиллар бўлиб, турли электрофиллар билан осон таъсирлашади.

Аминлар металл ионлари билан реакцияга киришиб, доноракцептор комплексларини беради. Аминлар донор, металл ионлари эса акцептор вазифасини бажаради. Масалан,



Аминлар ва С-электрофиллар орасидаги реакциялар катта аҳамиятга эга. Аминлар галогеналканлар, анорганик ва элементорганик кислоталарнинг эфирлари билан реакцияга яхши киришади: Масалан,

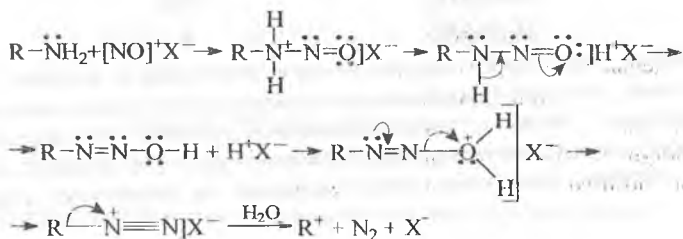


Аминларнинг N-электрофиллар билан реакцияси натижасида N-N боги тутган органик бирикмалар ҳосил бўлади. Бу реакцияларни олиб бориш учун нитрозирловчи агентлар нитрит кислота ва нитрозил ҳосилаларидан фойдаланилади:

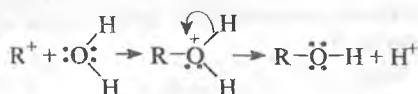


Реакция эркин нитрозоний катиони $[NO]^+X^-$ ҳосил бўлиши билан боради деб тахмин қилинади.

Бирламчи аминлар куйидагича реакцияга киришади:

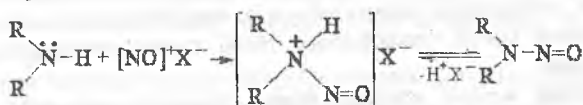


Карбокатион сув билан реакцияга киришиб спиртни беради:



Аммо углерод занжирининг узунлиги катталашган сари қўшимча маҳсулот алкен ҳосил бўлиши осонлашади.

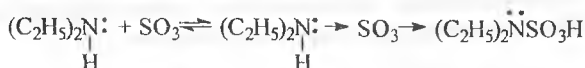
Иккиламчи аминлар нитрозирловчи агент билан реакцияга киришиб N-нитрозоаминларга айланади:



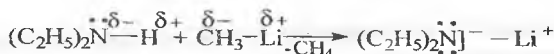
Нитрозоаминлар бирор эритувчида эритилса ёки киздирилса характерли кўк ранг беради. Учламчи аминлар эса юқоридаги реагентлар билан тузлар ҳосил қилади:



Аминлар яна S-, O-электрофиллар билан реакцияга киришиб, турли бирикмаларни беради. Масалан,



Бирламчи ва иккиламчи аминлар металлорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб, алкил ва диалкиламидларнинг металли ҳосиласини беради:



Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда кучсиз асослардир. Алифатик ва ароматик аминларнинг аммоний ионларнинг кислоталик константасини солиштирсак буни яққол кўриш мумкин.

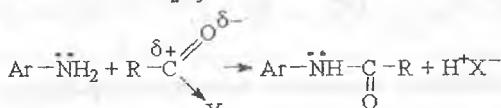
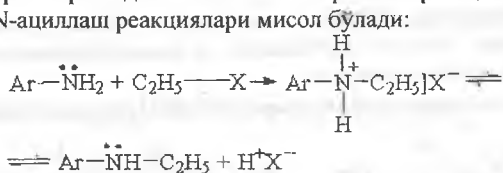
Аминлар	$pK_{\text{BH}} + (\text{H}_2\text{O})$
CH_3-NH_2	10.6
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	4.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	0.78
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	0

Демак, анилиннинг асослик хоссаси метиламинга нисбатан миллион марта кичик. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти бензол ҳалқасининг π -электронлари билан таъсирлашганлиги сабабли делокаллашгандир. Аминогуруҳ кучли электронодонор бўлганлиги учун +M эффектга эга. Шуни айтиш лозимки, молекулада фенил радикали ва аминогуруҳ сони ортса,

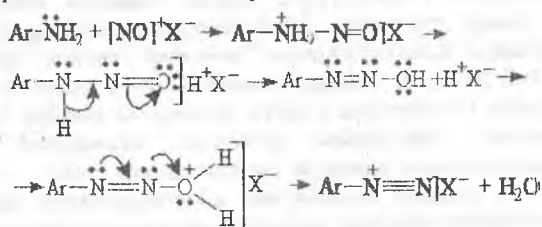
азотнинг электронодонорлик хоссаси ортади. Агар турли ароматик аминларнинг ионланиш энергиясини солиштирсак буни кузатиш мумкин:

Амин	ЭИ, эВ
$C_6H_5-NH_2$	7.7
$C_6H_5-N(C_2H_5)_2$	7.1
$(C_6H_5)_3N$	6.9
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	6.75

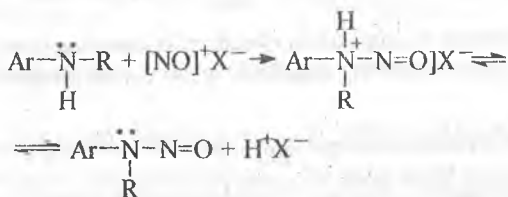
Алифатик аминларга ўхшаш, ароматик аминлар ҳам С-электрофиллар билан реакцияларга киришади ва С-N боғли бирикмаларни ҳосил қилади. Бунга N-алкиллаш ва N-ациллаш реакциялари мисол бўлади:



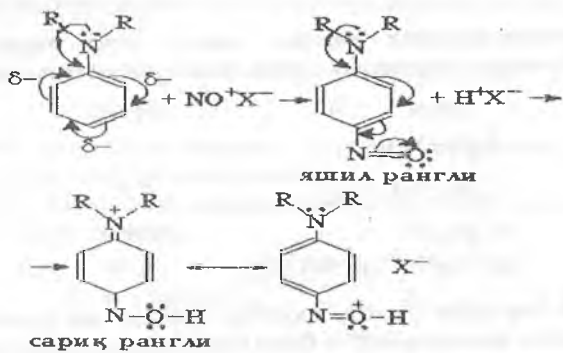
Ароматик бирламчи аминлар N-электрофиллар билан реакцияга киришиб, diazonий тузларини ҳосил қилади. Умумий ҳолда,



Иккиламчи ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаб N-нитрозоаминларга ўтади:

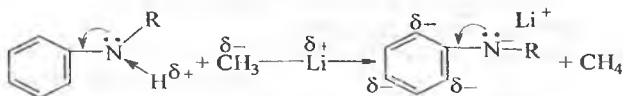


Учламчи ариламинлар эса С-нитрозобирикмалар ҳосил қилади:



Аммо ариламинлар алифатик аминларга нисбатан кучли N-H кислота ҳисобланади, чунки N-H боғ кутбланган ва ҳосил бўладиган анион туташ бўлиб, манфий заряд делокаллашган.

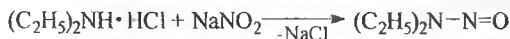
Аралаш аминларнинг ариламидлари куйидаги реакция билан олинади:



Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни бир-биридан ажратишнинг уч хил усули бор:

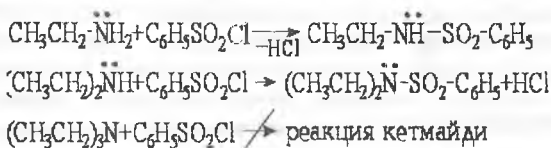
1. Бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик аминларнинг хлоргидратларини ва аммоний хлоридни бир-биридан ажратиш учун аралашмага абсолют спирт таъсир эттирилади. Бунда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузлари спирта эрийди, аммоний хлорид эримайди, уни филтраб ажратиб олинади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузи тўла қуригунча буғланилади. Сўнгра чўкмага хлороформ таъсир этилса бирламчи аминнинг хлоргидрати эримайди, иккиламчи ва учламчи аминларнинг хлоргидратлари эрийди ва органик қисмга ўтади.

Иккиламчи ва учламчи аминларнинг хлоргидратларига натрий нитрит қўшилади ва иккиламчи аминдан ҳосил бўлган нитрозоамин эфирда эритиб ажратиб олинади:

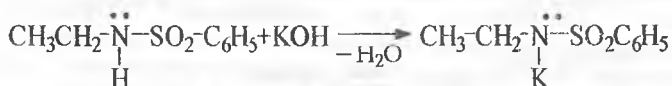


Учламчи аминнинг тузига ишқор қўшиб, тоза амин ажратиб олинади.

2. Аминлар аралашмасини ажратиш учун арилсульфохлорид таъсир эттирилади:



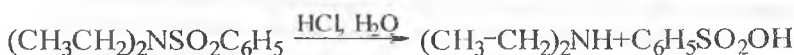
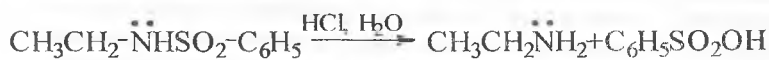
Аралашмага ишкор таъсир этилади, бунда бирламчи аминнинг амиди туз беради ва эрийди:



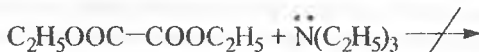
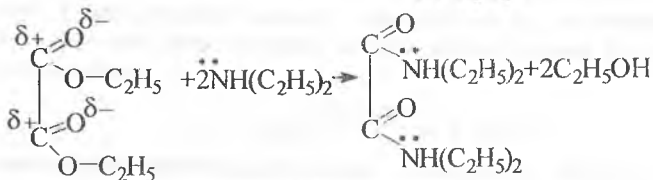
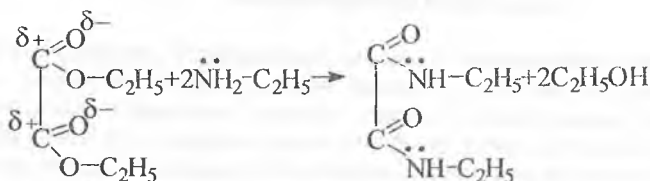
Иккиламчи аминдан ҳосил бўлган сульфонамид ва учламчи амин эса ишкорларда эримайди.

Агар шу аралашмани эфирда эритса, иккиламчи сульфонамид ва учламчи амин эрийди. Кейин эса эфирли эритмага суюлтирилган HCl қўшилса, учламчи амин туз беради ва сувда эрийди, иккиламчи аминнинг сульфонамиди эфирда қолади.

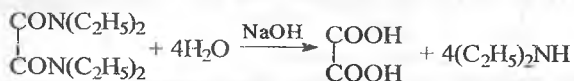
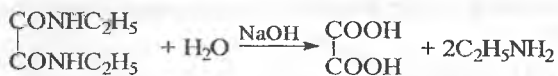
Бирламчи ва иккиламчи аминларнинг сульфонамидларидан гидролиз қилиб аминлар ажратиб олинади:



3. Диэтилоксалат бирламчи аминлар билан N,N-диалкилоксамидни, иккиламчи амин эса N,N,N',N'-тетраалкилоксамидни ҳосил қилади. Учламчи амин диэтилоксалат билан реакцияга киришмайди:



Учламчи амин эфирда эрийди. N,N-Диалкилоксамид ва N,N,N',N'-тетраалкилоксамид ҳар турли эрувчанликка эга бўлганлиги учун уларни иссиқ сувда эритилса, фақат N,N-диалкилоксамид эрийди. Юқоридаги бирикмаларни гидролиз қилиб, тоза ҳолдаги бирламчи ва иккиламчи аминлар олинади:



IV БОБ. МЕТАЛЛОРГАНИК БИРИКМАЛАР ЁРДАМИДА СИНТЕЗЛАР

Элементорганик бирикмалар кимёси синтетик кимёнинг жуда тез ривожланаётган қисмларидан бири ҳисобланади. Элементорганик бирикмаларда углерод атоми бошқа турли элементлар билан кимёвий боғ ҳосил қилади. Элементорганик бирикмаларга металлорганик бирикмалар (C-Me), борорганик бирикмалар (C-B), кремнийорганик бирикмалар (C-Si), фосфорорганик ва мишьякорганик бирикмалар (C-P, C-As), селенорганик ҳамда теллурурганик бирикмалар (C-Se, C-Te) ва ҳоказолар мисол бўлади.

Ҳозирги вақтда баъзи металлорганик (магний-, алюминий- ва литийорганик) бирикмалар саноат миқёсида ишлаб чиқарилади.

Айниқса, металлорганик бирикмалардан тетраэтилқўрғошин турли мамлакатларда қўшлаб ишлаб чиқарилади ва у асосан бензинга қўшилади. У самарали антидетонатор бўлганлиги сабабли бензиннинг сифатини яхшилади.

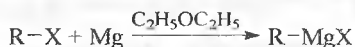
Айрим симборганик бирикмалар уруғларни дорилашда ишлатилади. Триэтилалюминий полимерлар синтезида қўлланилади. Триэтилалюминий иштирокида олинган полиэтиленнинг занжири нормаль тузилишга эга бўлади.

Металлорганик бирикмаларни органик синтезда кўп қўлланилишига сабаб шуки, улар кимёвий жуда фаол ва турли реакцияларга осон киришади. Металлорганик бирикмаларнинг айримлари селектив реагент ҳисобланади.

Металлорганик бирикмалардан алюминий, рух, натрий, магнийорганик бирикмалар жуда яхши ўрганилган ва улар органик синтезда кўп қўлланилади.

1. Магнийорганик бирикмалар

Магнийорганик бирикмаларда магний тўғридан-тўғри углерод атоми билан боғланган бўлади. Ҳозирги даврда тўла R_2Mg ва аралаш $RMgX$ магнийорганик бирикмалар маълум. Аралаш магнийорганик бирикмаларни органик синтез учун аҳамияти жуда катта бўлиб, Гриньяр реактиви деб аталади. Француз олими В. Гриньяр 1900 йилда аралаш магнийорганик бирикмалар олишнинг оддий усулини таклиф этган. Бу усулда галогеналканларнинг эфирдаги эритмаси эфир остидаги магний метали кукуни ёки қириндисига таъсир эттирилади:



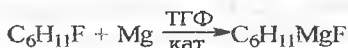
Алкилмагнийгалогенидларни олиш учун хлор-, бром-, иодалканлар ишлатилади. Аммо бир хил тузилишга эга бўлган алкилхлоридлар-, бромидлар ва иодидлар магний метали билан турли хил тезликда реакцияга киришади, сабаби $C_{(sp^3)}-X$ боғларнинг энергия қиймати турличадир:

C-F 115 ккал/моль C-Br 68,02 ккал/моль

C-Cl 80,91 ккал/моль C-I 50,84 ккал/моль

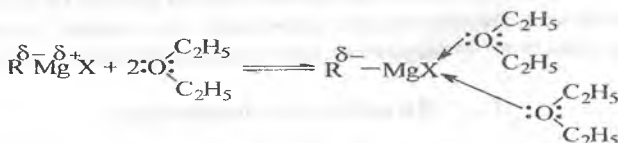
Булардан иодалканлар реакцияга яхшироқ киришади. Арилмагнийгалогенидлар бром- ёки иодаренлардан синтез қилинади. Эфир иштирокисиз оддий

шароитда магний метали галогеналкан ва галогенарен билан реакцияга киришмайди. Аммо реакцияни босим остида ва қиздириш билан олиб борилса магнийорганик бирикма ҳосил бўлади. Хлорбензол магний метали билан автоклавда қиздирилса фенилмагнийхлорид ҳосил бўлади (П.П. Шоригин). Ҳозир фторалканларни ҳам магний метали билан реакцияга киритиш мумкинлиги аниқланган:



Реакция катализатор иштирокида (CoCl_2 , I_2 , Br_2) ва ТГФ эритмасида жуда секин боради (20 кун). Гриньяр реактивларини олишда, асосан эритувчи сифатида абсолют диэтил эфири ишлатилади. Аммо эритувчи вазифасини дибутил эфири, диметоксизтан, анизол, тетрагидрофуран (ТГФ), N_2N -диметиланилинлар ҳам бажариши мумкин. Бу эритувчилар- апротон эритувчилар турига киради ва нуклеофил хоссани намоён қилади. Бундай эритувчиларни қўлаб, реакция аралашмасининг ҳароратини кўтариш мумкин бўлади.

Магнийорганик бирикмалар олишда диэтил эфири фақат эритувчи вазифасини бажармай, балки у Гриньяр реактиви билан сольватланган комплексларни ҳосил қилади:



Эфир магнийорганик бирикмалар билан шу қадар мустаҳкам боғланган бўладикки, ҳатто уни паст босим остида қиздирилганда ҳам сиқиб чиқариш қийин.

Ҳақиқатда, магнийорганик бирикмалар эритувчида мураккаб аралашмадан иборат бўлиб, сольватланган RMgX , R_2MgX ва уларнинг олигомерларидан $(\text{RMgX})_n$, $(\text{R}_2\text{MgX})_n$ ҳамда MgX_2 билан таъсирлашган моддалардан ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, магнийорганик бирикмаларда Шленк айтганидек мувозанат мавжуддир.

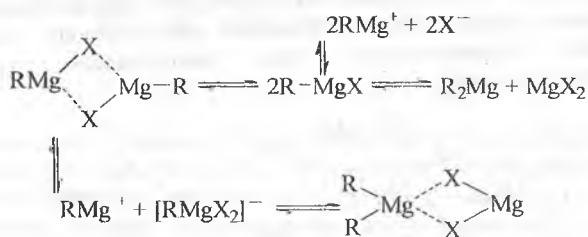
Углерод магнийга нисбатан электроманфий элемент бўлганлиги учун магнийорганик бирикмалардаги C-Mg боғи кутланган бўлади. Углерод атомида электронларнинг зичлиги каттароқ мужассамланган. Шунинг учун магнийорганик бирикмалардаги R радикал анион характериға эга бўлади. Магнийорганик бирикмаларда Mg метали билан углерод боғи орасидаги ионлиги 35% ни ташкил этади. Галоген эса электроманфий элемент бўлганлиги сабабли Mg-X боғи C-Mg боғга нисбатан ионли боғга яқин бўлади. Шундай қилиб, Mg атомида электрон зичлигининг кичик бўлганлиги сабабли,

бир томондан Mg метали Гриньяр реактиви молекулаларининг нуклеофил ҳоссага эга бўлган эритувчи молекулалари билан таъсирлашишини ва иккинчидан, димерлар ҳосил бўлишини таъминлайди.

Эфир эритмасидан қаттиқ ҳолатда ажратиб олинган Гриньяр реактиви молекуласини рентгенографик усулда текшириш шуни кўрсатдики, у диэфиратдан иборат бўлиб, номунтазам тетраэдр тузилишга эга ва унинг марказида Mg атоми ётади. Масалан, этилмагнийбромид диэфират молекуласи чизикли бўлмаган тузилишга эга бўлиб, C-Mg ва Mg-Br боғлари орасидаги бурчак 124° га тенг. Қизиги шундаки, Mg атоми ва эфир молекуласидаги O атомлари орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, у донор-акцептор боғларнинг мустаҳкамлигидан дарак беради. Икки молекула магнийорганик бирикмалардаги Mg ва галогенлар орасидаги масофа шунчалик каттаки, бу димер ҳосил қилиш эҳтимолини тўла йўққа чиқаради.

Демак, Гриньяр реактиви қаттиқ ҳолатда фақат мономер диэфиратдан иборат. Л.П. Терентьев эбулиоскопик усул билан Гриньяр реактивининг эфирдаги эритмасининг молекуляр массасини аниқлаб, уни икки марта ошиқ эканлигини топган. Кейинги текширишлар эса Гриньяр реактиви эфир эритмасида асосан димер шаклда бўлишини тасдиқлади. Эритманинг концентрацияси ортса ассоциация даражаси ортиб боради. $(C_2H_5)_2Mg$ тенг микдорда сувсиз $MgBr_2$ билан аралашмаси эфирда эритилса ва реакцияга киришиш қобилияти C_2H_5MgBr билан солиштирилса унинг фаоллиги бир хил эканлиги маълум бўлади. $(C_2H_5)_2Mg$ ва нишонланган *MgBr_2 лар эквимоляр микдорда аралаштирилса, вақтнинг ўтиши билан нишон $(C_2H_5)_2Mg^*$ ва $MgBr_2^*$ лар орасида баробар тақсимланади.

Демак, Гриньяр реактиви эритмада турли тузилишга эга бўлган мономерлар ва димерлар аралашмасининг мувозанатидан иборат:

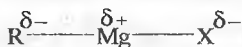


Гриньяр реактиви эритмаси электролиз қилинса, Mg катион ва анион таркибида бўлганлиги сабабли у ҳам катодга ҳам анодга томон ҳаракат қилади. Катодда Mg микдорининг ярмиси ажралиб чиқади:



RMg^+ ионлари катодга томон ҳаракат қилади ва ундан электронларни бириктириб магнийгача қайтарилади. $[\text{RMgX}_2]^-$ ион анодга томон ҳаракат қилади ва электронларни беради:

кутбланган боғлар ва углерод атомининг карбанион табиати мужассамлангандир:



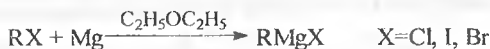
Магнийорганик бирикмалар кучли асос ва кучли нуклеофиль хоссасига эга бўлган реагентлар бўлиб, турли органик ва аноорганик бирикмалар билан реакцияга киришади.

C(sp²)-X боғи тутган винилгалогенидлардан магний органик бирикмалар олишда тетрагидрофуран (ТГФ) ишлатилса, реакция юқори унум билан боради. ТГФ эфирга нисбатан кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган эритувчи.

ТГФ молекуласидаги эфир қолдиғи бўлган алкил гуруҳининг халқа холида бўлиши кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашишига қулайлик яратади ва тетрагидрофурандаги магнийнинг барқарорлиғи ошади.

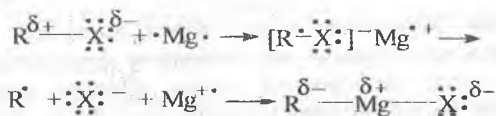
Ҳозирги даврда магнийорганик бирикмаларни учта катта турга- Гриньяр, Норман ва Иоцич реактивларига бўлиш мумкин.

Гриньяр реактивларини олиш учун магний металига галогеналканлар ва галогенаренларнинг эфирли эритмаси таъсир эттирилади. Реакция уй ҳароратида олиб борилади:

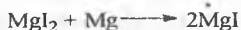
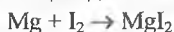


Реакция металл юзасида боради, у электронодонор, углерод-галоген боғи эса электроноакцептор вазифасини ўтайди.

Оралик заррачалар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади:



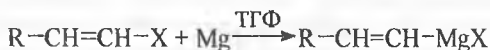
Кўпинча галогенаренлар билан реакция олиб борилганда магний металини фаоллаштириш зарур бўлади. Бунинг учун магний метали қириндиси устига 2-3 бўлак иод қўшилади ва аста-секин бинафша рангли буг ҳосил бўлгунча қиздирилади. Иоднинг буглари магний метали билан таъсирлашиб, электрон ташувчи бир валентли радикал ҳосил қилади:



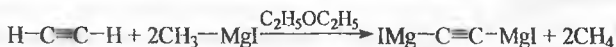
У эса галогенарен билан куйидагича реакцияга киришади:



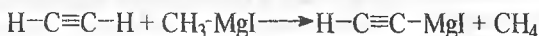
Норман реактиви 1954 йилда очилган бўлиб, $C(sp^2)$ -X боғи тутган тўйинмаган галогенбирикмалар ва магний металидан ТГФ эритмасида олинади:



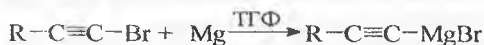
Иоич реактивини олиш учун Гриньяр реактивидан ва ацетилен углеводородларидан фойдаланиш мумкин:



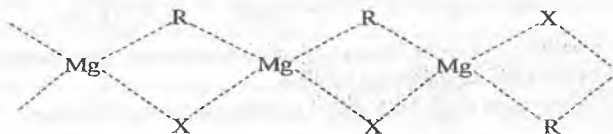
Агар эритувчи сифатида ТГФ ишлатилса, ацетилен молекуласидаги битта водород реакцияга киришади:



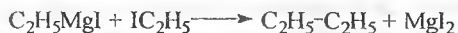
ТГФ дан фойдаланиб, ҳатто $C(sp)$ -X боғи тутган α -бромацетилен бирикмаларидан ҳам Иоич реактивларини олиш мумкин:



Умуман, эритувчи ишлатмасдан олинадиган магний органик бирикмалар рангсиз, аморф эримайдиган кукун моддалар бўлиб, кислород билан осон реакцияга киришади. Улар қаттиқ ҳолда полиассоциатлардан иборат бўлади:



Магнийорганик бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнида турли қўшимча реакциялар натижасида тўйинган ва тўйинмаган бирикмалар чиқади. Агар магний метали устига галогеналкан тезроқ қўшилса қўшимча маҳсулот сифатида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. Демак, Вюрц реакциясига ўхшаш реакция кетади:



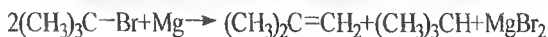
Шу реакция билан бир вақтда радикалларнинг қайта гуруҳланиши содир бўлади:



Аллил типидagi галогенбирикмаларда асосан қўшимча реакция боради:

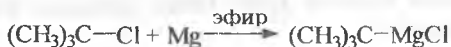


Иккиламчи ва айникса, учламчи радикал тутган бром ва иодалканлар магний таъсирида углеводородларга айланади:



Алкилмагнийгалогениднинг унуми галогеннинг табиатига ва унинг занжирдаги ўрнига боғлиқ. Бирламчи галогеналканлардан магнийорганик бирикмалар энг юкори унум билан олинади. Масалан, пропилбромиддан 92%, изопропилбромиддан эса 83% унум билан магнийорганик бирикмалар олиш мумкин. Изонропилиодиддан эса фақат 60% унум билан изопропилмагнийиодид олинади.

Тармоқланган занжирли галогеналканлардан магнийорганик бирикмаларни юкори унум билан олиш учун реакцияга учламчи хлоралкан олиб, реакцияни совутиш ва аралаштириб туриш талаб этилади:

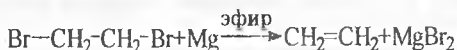


Дигалогеналканлар галоген атомларининг бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлигига қараб, реакцияга ҳар хил тезликда киришади.

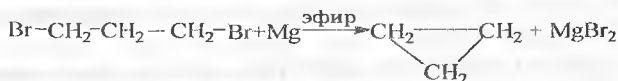
Агар дигалогеналканларда $n \geq 2$ дан катта бўлса, бисмагнийорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



Иккала бром атомлари углерод атомларида ёнма-ён (вицигаль) ҳолатда жойлашган бўлса, доимо тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади:



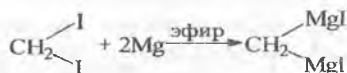
Агар реакцияга 1,3-бромпропан олинса, магнийорганик бирикма ўрнига циклопропан ҳосил бўлади:



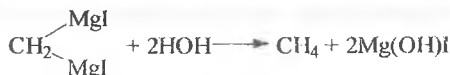
1,4-Дибромбензол ва 1,4-дибромнафталинларда фақат битта бром ҳисобига магнийорганик бирикмалар ҳосил бўладиган бўлса, 1,4-диодбензолда эса иккала иод ҳисобига реакция боради:



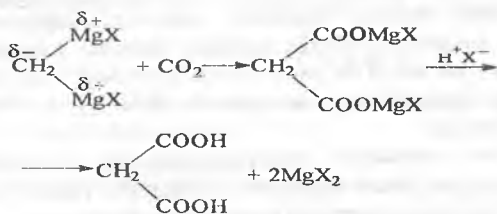
Галоген атомлари битта углерод атомида жойлашган бўлса биметаллорганик бирикма олиш мумкин. Бунинг учун магнийга ёки унинг амальгамасига диодометаннинг эфирдаги эритмаси таъсир эттирилади:



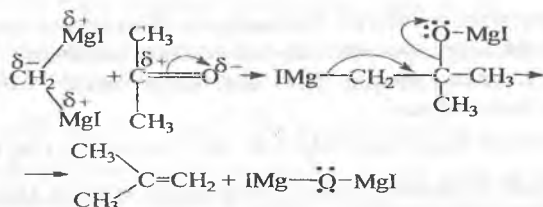
У сув билан реакцияга киришса метанни ҳосил қилади:



Биметаллорганик бирикмага карбонат ангидрид юборилса икки асосли (малон) кислота ҳосил бўлади:



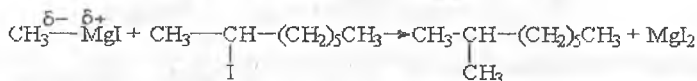
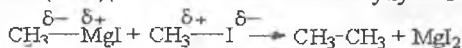
Биметаллорганик бирикма кетон билан реакцияга киришиб тўйинмаган углеводородга айланади:



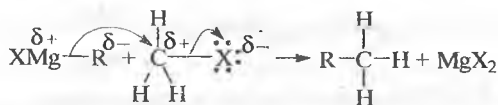
Демак, реакция натижасида кетоннинг кислород атоми метилен гуруҳга алмашади.

Магнийорганик бирикмаларда магний билан углерод боғининг ионланиши 35% ни ташкил қилади. Шунинг учун магнийорганик бирикмаларни карбанионлар манбаи ёки нуклеофил алмашиниш ва бирикиш реакцияларида нуклеофил реагентлар вазифасини бажарувчи ҳамда турли реакцияларга осон киришувчи деб қараш мумкин.

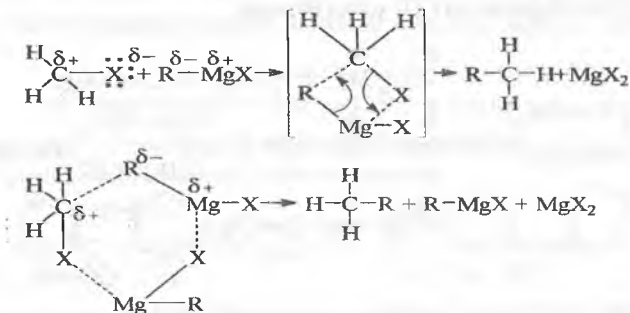
Магнийорганик бирикмалар нуклеофил сифатида галогеналканлар билан таъсирлашиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, метилмагниййодид ва метилиодиддан юкори унум билан этан олиш мумкин бўлса, унинг 2-йодоктан билан реакциясида эса 2-метилоктаннинг унуми 37% дан ошмайди:



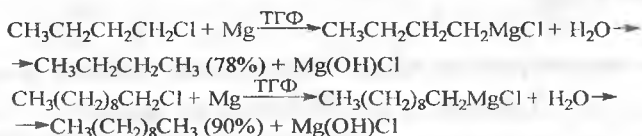
Бу реакцияларни куйидаги умумий схема орқали боради деб қараш мумкин:



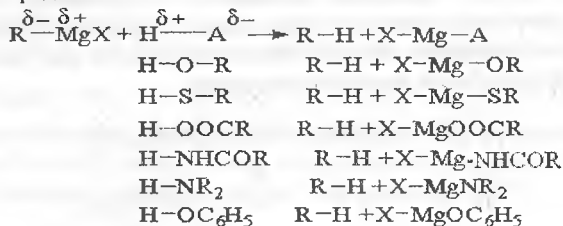
Аммо магнийорганик бирикмалар эфир эритмасида мономер, димер шаклида бўлади. Шунинг учун галоген атомининг нуклеофиль алмашиниш реакцияларида уларнинг қатнашиши эҳтимоли юқорирак бўлади:



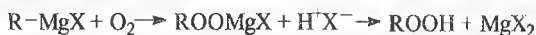
Магнийорганик бирикмалар асос хоссасини намоён қилганлиги учун фаол водород атоми тутган бирикмалардан водородни тортиб олиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, улар кучсиз кислота сувдан водородни тортиб олиб углеводородга айланади. 1-Хлорбутан ва 1-бромдекандан магнийорганик бирикмалар оркали юқори унум билан бутан ва декан синтез қилинади:



Умуман, магнийорганик бирикмалар ҳисобига турли-туман реакциялар олиб борилади. Улар таркибида фаол водород атоми тутган органик бирикмалар реакцияга киришиб, тўйинган углеводородларни ва магний ҳосилаларни беради:



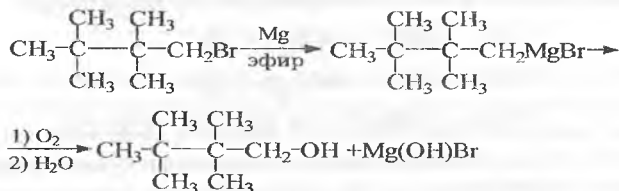
Агар реакцияга метилмагнийиодид олинса, у фаол водород атоми тутган моддалар билан реакцияга киришади ва метанга айланади. Ҳосил бўлган метаннинг ҳажмини ўлчаб, водород тутган моддаларни миқдор жиҳатдан аниқлаш мумкин. Бу Чугаев, Церевитинов, Терентьев усули деб аталади. Фаол модда тутган моддаларга сув, спирт, тиол, фенол, карбон кислоталар, аминлар, ацетилен бирикмалари ва циклопентадиен, флуоренлар мисол бўлади.



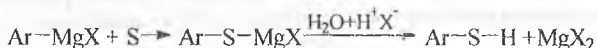
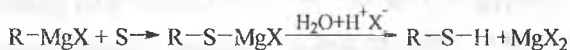
Агар магнийорганик бирикма ортиқча микдорда олинса спирт ҳосил бўлади:



Шу усулдан фойдаланиб, 1-бром-2,2,3,3-тетраметилбутандан 70% унум билан 2,2,3,3-тетраметилбутанол-1 синтез қилинади:



Олтингугурт ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади ва меркаптанларни ҳамда тиофенолларни ҳосил қилади:



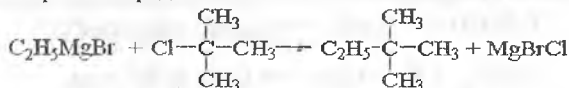
Аммо, бу реакциялар синтетик аҳамиятга эга эмас, чунки бу бирикмалар бошқа оддий ва арзон усуллар билан олинади.

Магнийорганик бирикмалардан тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар, спиртлар, альдегид ва кетонлар ҳамда карбон кислоталар синтез қилинади.

Гриньяр реактивидан фойдаланиб, юкори унум билан углеводородлар олиш учун реакцияга фаол галоген атоми тутган бензилхлорид ва аллилгалогенидлар қўлланилади:



Бундай реакцияларга бирламчи ва иккиламчи галогенлаканлар олинса углеводородлар ҳосил бўлмайди. Аммо иккинчи реагент учламчи бутилхлорид бўлса реакция нормаль боради:



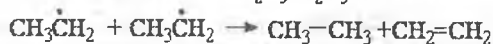
Бирламчи ва иккиламчи галогеналканларни магнийорганик бирикма билан реакцияга киритиш учун катализатор сифатида оз микдордаги $CoCl_2$ ишлатилади. Бунда реакция яхши унум билан боради ва углеводородларни ҳосил қилади:



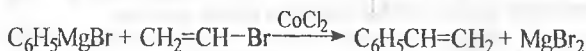
Реакция радикал механизмда боради деб тахмин қилинади:



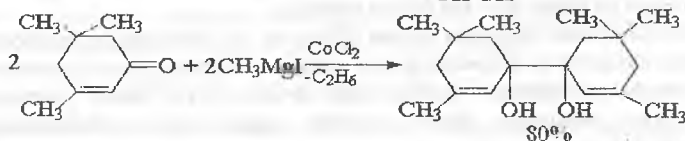
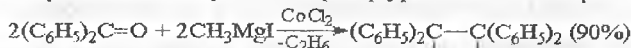
Реакция натижасида яна қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади:



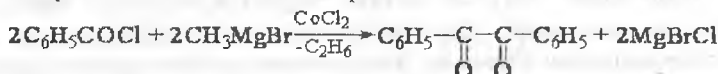
1-5 моль сувсиз кобальт хлорид тузи ишлатилса, ҳатто реакцияга ёмон киришадиган винилбромид ҳам фенолмагнийбромид билан таъсирлашиб, 50-70% унум билан стирол ҳосил қилади:



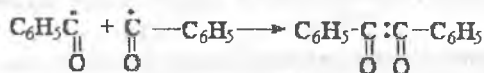
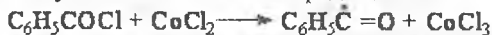
Магнийорганик бирикмаларнинг кетонлар билан реакцияси кобальт хлорид иштирокида олиб борилса, спиртлар ўрнига пинаконлар ҳосил бўлади:



Бензоилхлориднинг метилмагнийбромид билан реакцияси шу катализатор иштирокида олиб борилганда ҳам нуклеофил бириктиш маҳсулоти ҳосил бўлмасдан фақат дикетон-бензилни беради:

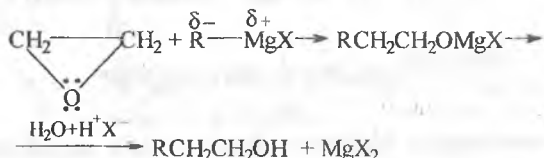


Бу реакцияни куйидаги механизмда боради деб тахмин этилади:

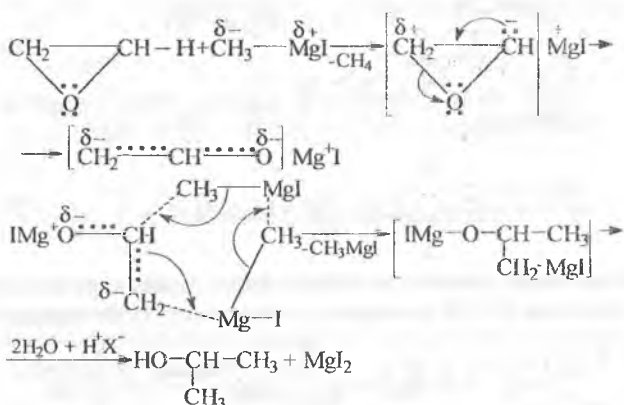


Магнийорганик бирикмалар чумоли альдегиди билан реакцияга киришиб бирламчи спиртларни ҳосил қилади, кўпинча альдегид параформ шаклида ишлатилади.

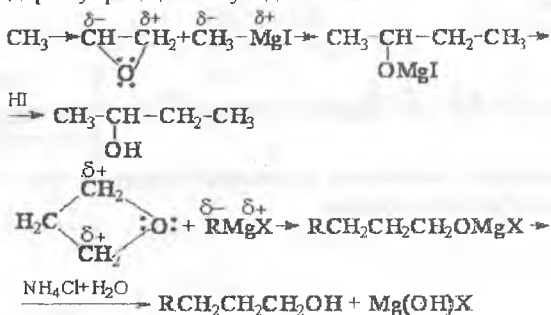
Уч ва тўрт аъзоли ҳалқа тутган оддий эфирлардан ҳам осонгина спиртлар олиш мумкин:

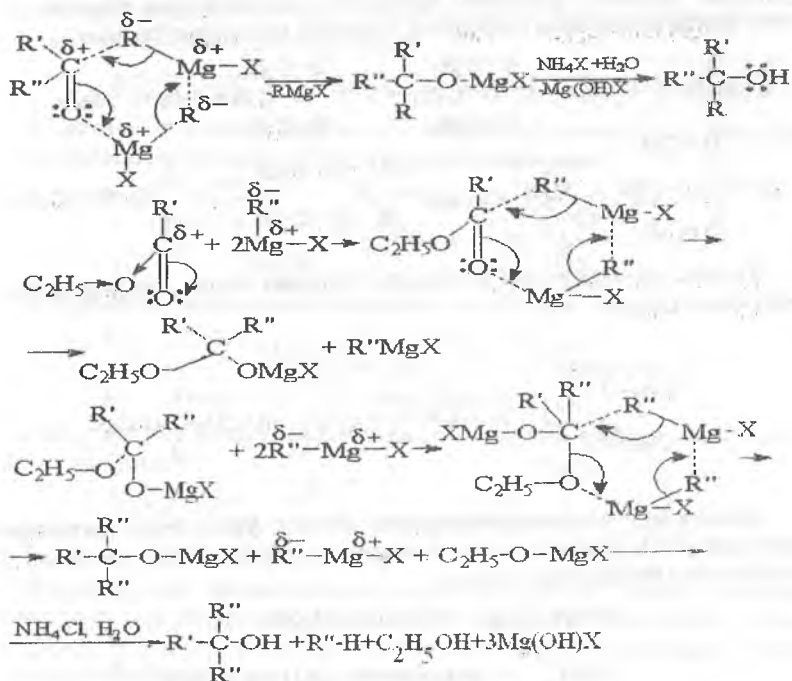


Қўшимча маҳсулот сифатида иккиламчи спирт ҳосил бўлади. Реакция шароитида этилен оксиди қисман изомеризацияга учраб ацетальдегидга ўтади. Магнийорганик бирикма этилен оксиди билан фақат нуклеофил реагент бўлиб эмас, балки асос сифатида ҳам реакцияга киришади:



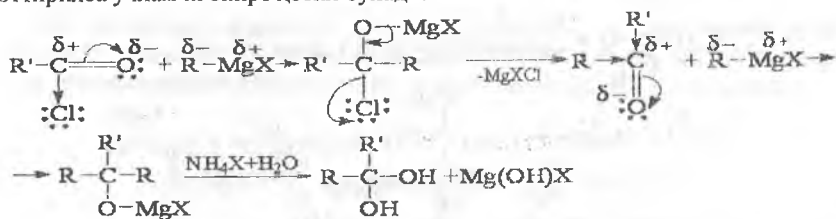
Пропилен оксиднинг магнийорганик бирикма билан реакцияси натижасида спиртлар аралашмаси ҳосил бўлади ва реакцияда иккиламчи спиртнинг микдори кўпроқ ҳосил бўлади:



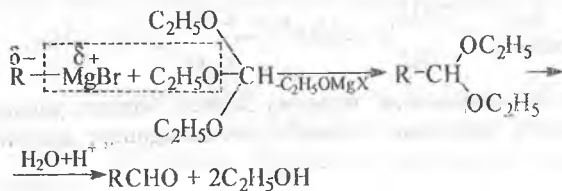


Юкорида реакцияларни биринчи босқичда тўхтатиб, альдегид ёки кетонни ажратиб олиш мумкин.

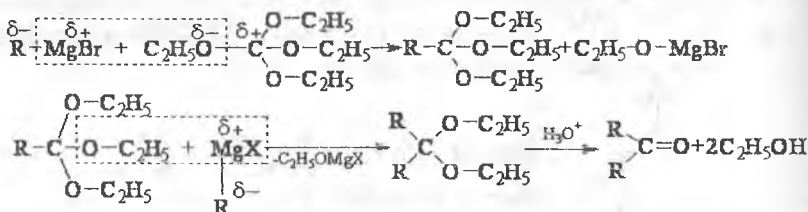
Агар кислота хлорангидридларига 2 моль Гриньяр реактиви таъсир эттирилса ушламчи спирт ҳосил бўлади:



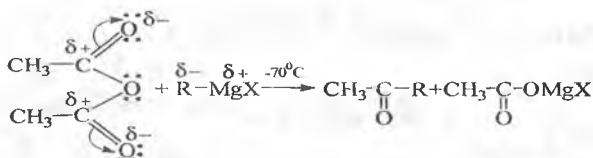
Альдегидлар олиш учун орточумоли эфирларига магнийорганик бирикма томчилатиб қўшилади:



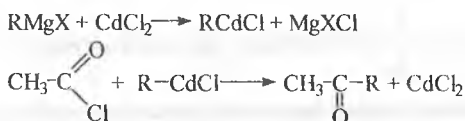
Кетонлар олиш учун кислоталарнинг ҳосилаларига Гриньяр реактиви қўшилади. Айниқса, ортоқумир эфирларига магнийорганик бирикма қўшиб, ҳосил бўлган моддаларни гидролизга учратилса кетонларга ўтилади:



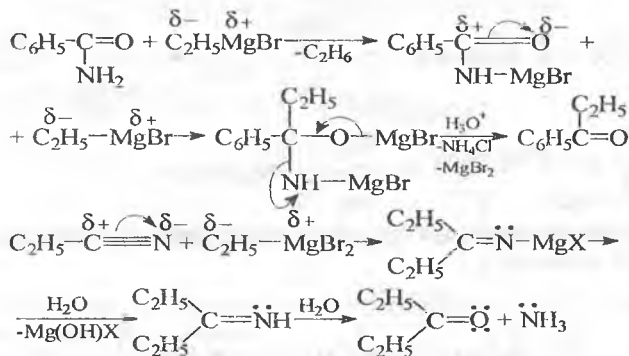
Кислота ангидриди магнийорганик бирикма билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



Кислотанинг хлорангидридларидан кетонга ўтиш учун магнийорганик бирикмага CdCl₂ қўшилади ва кадмийорганик бирикма ҳосил қилинади, у эса хлорангидрид билан кетон беради:



Магнийорганик бирикмалар кислота амидлари, нитриллари билан реакцияга киришиб кетонларни ҳосил қилади:

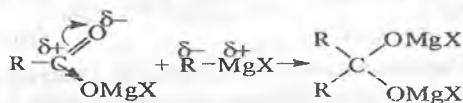


Умуман, магнийорганик бирикма карбон кислоталарнинг ҳосилалари билан реакцияга киришади. Кислота ҳосилаларининг реакцияга киришиш

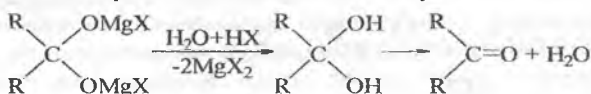
қобилияти карбонил гуруҳ углерод атомининг мусбат заряди қайматига боғлиқ ва куйидаги қатор бўйича камайиб боради:



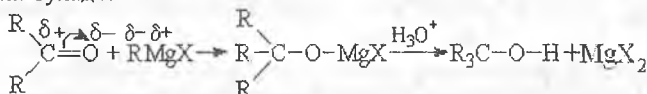
Шу қаторнинг охирида карбон кислоталарнинг тузлари ётади. Аммо улар ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади:



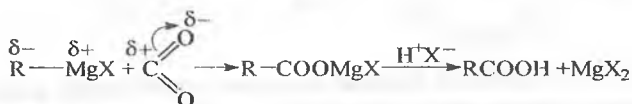
Бу бирикмани гидролиз қилинса кетон ҳосил бўлади:



Агар у яна бир молекула магнийорганик бирикмани бириктирса учламчи спирт ҳосил бўлади:



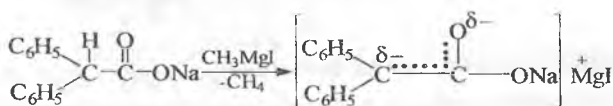
Магнийорганик бирикмалардан карбон кислоталар синтез қилинади. Бунинг учун магнийорганик бирикманинг эфирдаги эритмасига ортиқча микдордаги қаттиқ CO_2 қўшилади ёки аксинча Гриньяр реактивининг эфирли эритмаси ортиқча микдордаги CO_2 қўшиш керак:



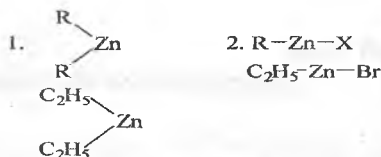
Бу усулдан фойдаланиб, галогеналканлардан ва галогенаренлардан кислоталар олинади. Магнийорганик бирикманинг олтингугурт-(IV) оксиди билан реакцияси шунга ўхшаш бориб сульфид кислоталарни ҳосил қилади:



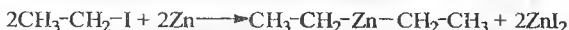
Агар карбон кислоталарнинг α -ҳолатида метин водород атоми бўлса, магнийорганик бирикма шу водородни тортиб олади ва куйидаги тузни беради:



Тузнинг кетонга нуклеофиль бирикиши натижасида гидроксикарбон кислота ҳосил бўлади:



Рухорганик бирикмалар биринчи марта Э. Франкленд томонидан 1849 йилда рух металига иодэтан таъсир этиб синтез қилинган:



Умуман, рух метали галогеналканлар билан реакцияга жуда яхши киришади. Аммо рух метали кукуни ва кириндиси юзасининг тозалиги реакциянинг боришига кучли таъсир қилади. Агар рух метали юзаси оксид қобигидан тозаланган бўлса у реакцияга яхшироқ киришади.

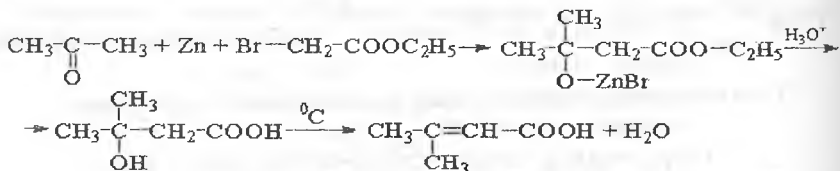
$\text{C}_{(\text{sp}^2)\text{-X}}$ боғи тутган винилгалогенидлар ва галогенаренлар рух метали билан реакцияга киришмайди.

Рухорганик бирикмалар литийорганик бирикмалардан сувсиз рух хлорид таъсир этиб синтез қилинади:

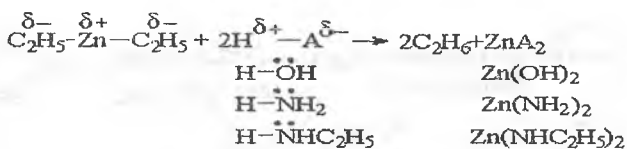


Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмалардан ассоциацияга учрамадлиги билан фарқ қилади. Рухорганик бирикмалар кислород билан осон реакцияга киришади ва ҳавода ёниб кетади. Шунинг учун рухорганик бирикмалар билан қилинадиган барча синтезлар курук CO_2 , H_2 ёки N_2 атмосферасида олиб борилади. Шу сабабга кўра рухорганик бирикмалар органик синтезларда унчалик кўп қўлланилмайди.

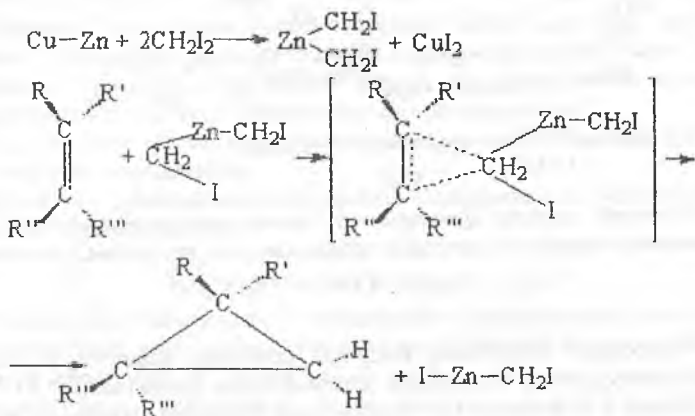
Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан реакцияларга ёмон киришади, чунки C-Zn боғи камроқ кутбланган. Шунинг учун улар карбонат ангидрид, кетонлар, мураккаб эфирлар билан реакцияга ёмонроқ киришади. Аммо рухорганик бирикмалар С.Н. Реформатский номи билан аталадиган реакцияда қўлланилади. Рух метали α -галогенкарбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари альдегид ёки кетон билан реакцияга киришиб, гидроксикислоталар ҳамда тўйинмаган карбон кислоталарни ҳосил қилади:



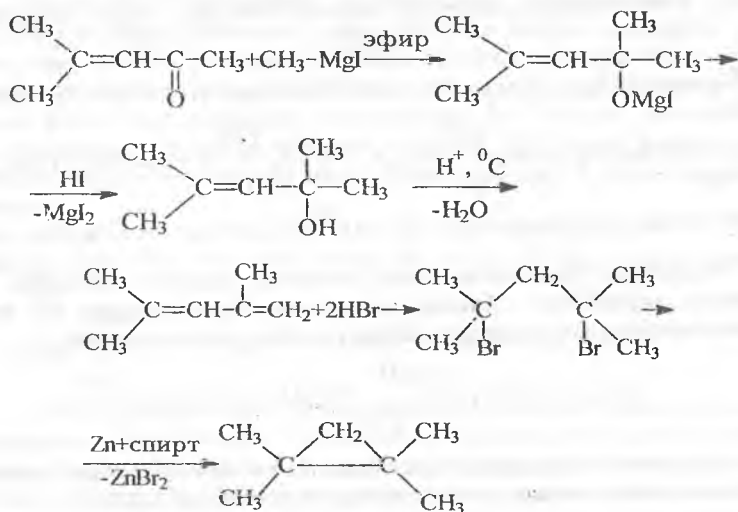
Агар бу реакцияда рух ўрнига магний қўлланилса, турли хил қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Рух метали ишгирокида реакция бир йўналишда боради. Реакция $90\text{--}100^\circ\text{C}$ да жуда секин боради, шунинг учун катализатор I_2 ва HgCl_2 ишлатилади. Катализатор эфирдаги галогенни жуда ҳаракатчан қилиб қўяди:



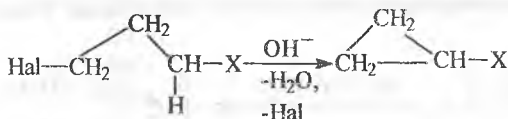
Айрим рухорганик бирикмалар халқа тутган углеводородларни олишда ишлатилади. Симонс-Смит мис-рух қотишмаси ва диодметандан рухнинг рухиодидини-(CH₂)₂Zn•ZnI₂ олиб, уни алкенларга синхрон цис- бирикишидан циклопропанлар синтез қилишган:



Ҳозирги вақтда тўйинмаган оксобирикмалардан магнийорганик бирикма таъсирида алкилциклопарафинлар олинади:



Циклопарафинлар ҳосиласи галоген атомига нисбатан γ -ҳолатда электроноакцептор ўринбосар тутган бирикмалардан фазалараро катализ шароитида синтез қилинади:



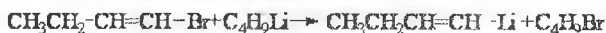
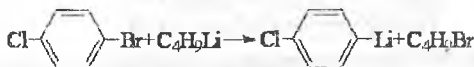
3. ЛИТИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Литийорганик бирикмалар яхши ўрганилган ва катта аҳамиятга эга бўлган металлорганик бирикмалардир.

Литийорганик бирикмалар Гриньяр реактивлари каби $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{X}$ галоген тутган бирикмалардан олинади. Галогеналканларга эритувчиларда литий метали таъсир этилса юқори унум билан литийорганик бирикма ҳосил бўлади:



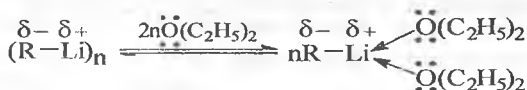
Галоген атоми алмашилиши реакцияларига ёмон киришадиган галогеналкенлар, галогенаренлар ва галогенэтинлардан литийорганик бирикмалар олиш учун уларнинг бутиллитий билан реакциясидан фойдаланилади:



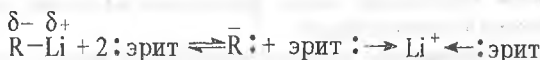
Эритувчилар сифатида диэтил эфири, ТГФ ва углеводородлар (бензол, пентан, гексан, циклогексан) ишлатилади. Литийорганик бирикмалар кутбсиз ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Реакция инерт ва қурак N_2 , Ar атмосферасида олиб борилади.

Литийорганик бирикмалар рангсиз суюқлик ёки кристалл моддалар бўлиб, органик эритувчиларда яхши эрийди. Тоза ҳолда ва концентрланган эритмаларда литийорганик бирикмалар олигомерлар ҳолида бўлиб, димер, тетрамер, гексамерлардан иборат. Демак, литийорганик бирикмалар эритувчининг табиати ва ҳароратга қараб, $(\text{RLi})_n$ -ассоциат, n ($\text{R}^{\delta-}\text{Li}^{\delta+}$) — мономер, R^-Li^+ — контакт (зич) ион жуфти, $\text{R}^-|\text{эрит}| \text{Li}^+$ — эритувчи ажратган эркин (эритувчи сольватланган) ионлардан иборат. Кутбсиз эритувчиларда, асосан ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Кутбли эритувчиларда эса мувозанат ион жуфти ёки эркин ионлар ҳосил қилиш томонга силжиган. Турли хил ассоциатларнинг ҳосил бўлишига сабаб, $\text{C}-\text{Li}$ боғи кучли кутбланган бўлиб, литий катиони тўлмаган орбиталга эга. Шунинг учун у қўп марказли молекуляр орбиталларни ҳосил қилади.

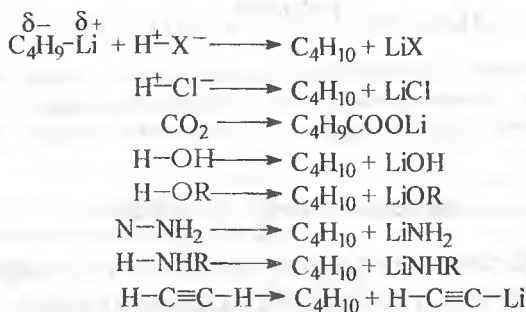
Литийорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан жуда фаолдир. Аммо литийорганик бирикмаларда кайтариш, дегидрогенлаш каби кўшимча реакциялар ёмон боради. Литийорганик бирикмаларнинг эритувчидаги олигомерлари сольватланган мономерлар билан мувозанатда бўлади:



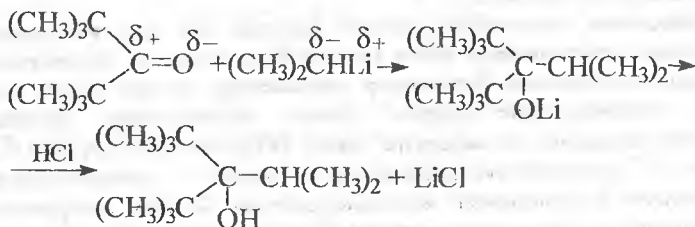
Кучли сольватлантирувчи эритувчиларда эса ионланиш содир бўлади ва карбанион ҳосил бўлади:



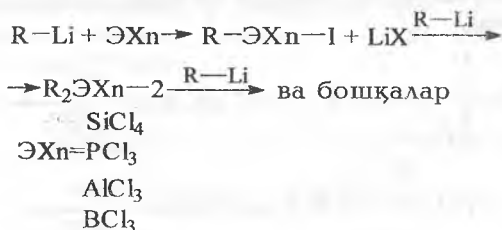
Литийорганик бирикмалар сув, спиртлар, аммиак, аминлар, ацетилен билан жуда осон реакцияга киришади:



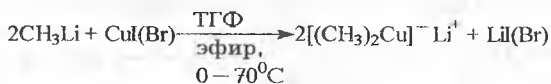
Литийорганик бирикмалар фаол бўлганлиги сабабли айрим Гриньяр реактиви ёрдамида олиш мумкин бўлмаган бирикмаларни, улар ёрдамида синтез қилинади:



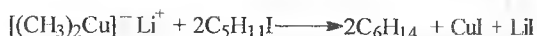
Литийорганик бирикмалар металлларнинг ва металмасларнинг галогенидлари билан реакцияга киришиб турли элементорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



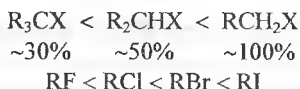
Литийорганик бирикма мис-(I)иодид ёки бромид билан реакцияга киришиб, комплекс металлорганик бирикмани ҳосил қилади:



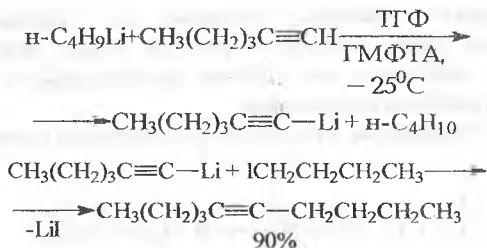
У I-иодпентан билан реакцияга киритилса 100% унум билан н-гексанини ҳосил қилади:



Бу *Кори-Хаус реакцияси* деб аталади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи галогеналканларни Кори-Хаус реакциясига киришиш қобилияти қуйидаги каторда ортиб боради:

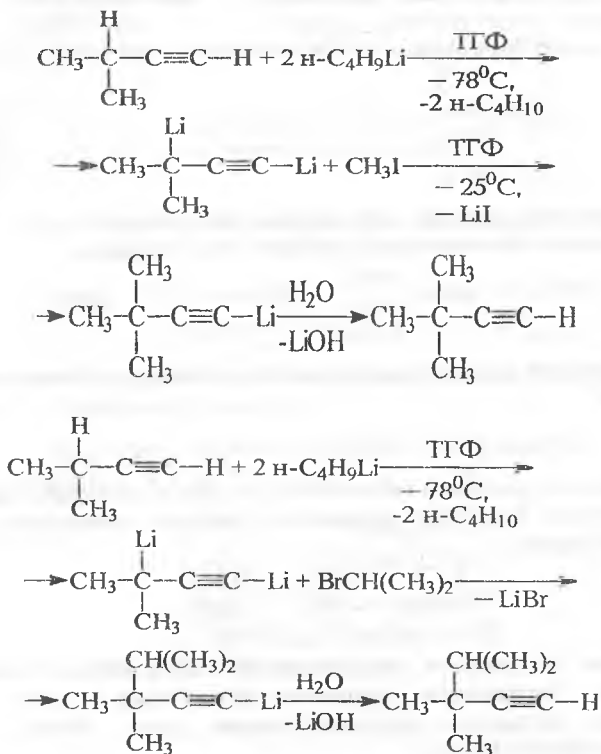


Ацетилен ва терминаль ацетиленларнинг литий метали билан берган металлорганик бирикмалари бирламчи иодалканлар билан биполяр эритувчиларда реакцияга киришиб, юқори унум билан уларнинг диалкилгомологларини беради:



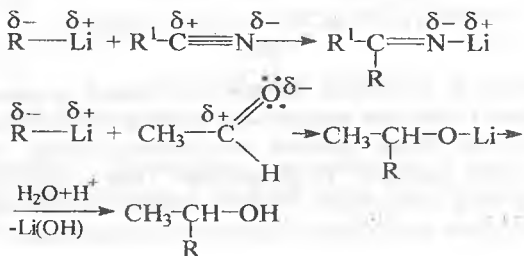
Аммо ацетилен ва терминаль ацетиленнинг литий метали ҳосиллари иккиламчи ва учламчи бром- ёки иодалканлар билан реакцияга ёмон киришади ва фақат 6-10% унум билан реакция маҳсулотини беради. Шу сабабли иккиламчи ва учламчи радикал тутган ацетилен гомологларини олиш учун терминаль алкин 2 моль кучли асос- $n-C_4H_9Li$, литий дийзопропиламид билан паст ҳароратда реакцияга киритилади ва дианион ҳосил қилинади. Бу анионга I

моль иод- ёки бромалкан таъсир қилинса ва сув билан парчаланса ацетиленнинг гомологи ҳосил бўлади:

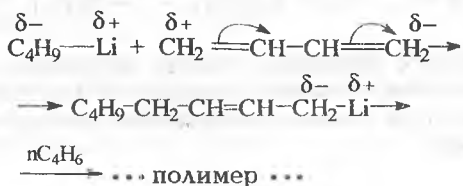


Демак, пропаргил дианиони бирламчи ва иккиламчи иод- ва бромалканлар билан фақат пропаргил углерод атоми бўйича реакцияга киришади. Реакция қобилияти паст бўлган sp-гибридланган ацетиленнинг карбанион маркази реакцияга киришмайди.

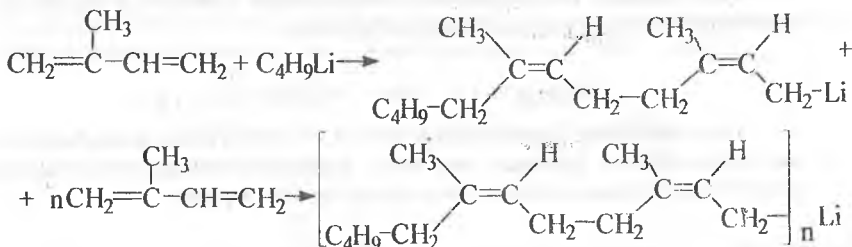
Литийорганик бирикмалар қўш боғ ва уч боғ тутган бирикмаларга осон бирикади:



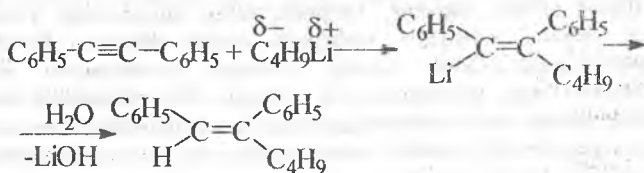
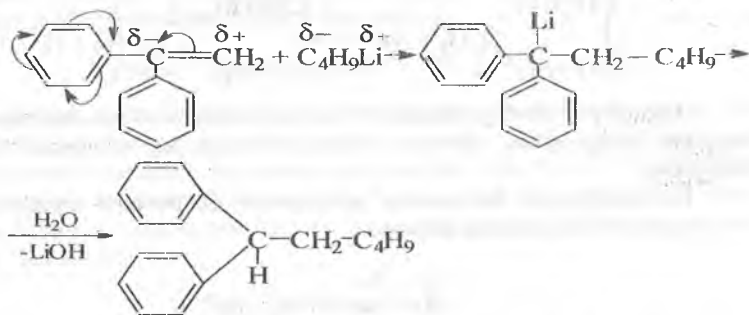
Литийорганик бирикмалар кутбланмаган ёки кам кутбланган $>C=C<$ боғига бирикади. Айниқса, бугадиен ва унинг гомолоғларига бирикса полимерланиш содир бўлади:



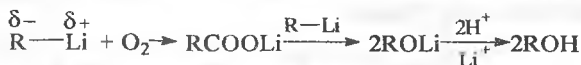
Изопрен ҳам литийорганик бирикма таъсирида полимеризацияга учраб, фазовий жиҳатдан ўзига хос цис-стереорегуляр-полиизопренни ҳосил қилади:



1,1-Дифенилэтилен ва дифенилацетиленга *n*-бутиллитий жуда осон бирикади ва ҳосил бўлган маҳсулотларни сув билан парчаланса тўйинган ва тўйинмаган углеводородларни беради. Бириккиш нуклеофил механизмида боради ва бутилион метилен гуруҳга бирикади:



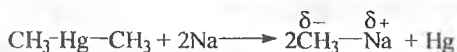
Литийорганик бирикмалар ҳаво кислороди билан реакцияга киришиб спиртларни ҳосил қилади:



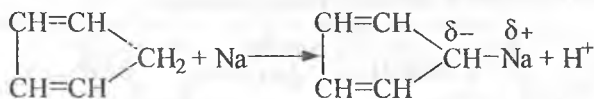
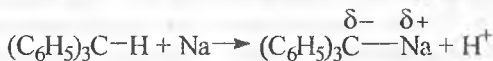
Литийорганик бирикмалар органик синтезларда жуда кўп ишлатилади. Саноатда бутадиеenni полимерлаш реакциясида бутиллитий ишлатилади. Ундан ташқари саноат учун комплекс металлорганик катализаторлар олишда улардан фойдаланилади.

4. НАТРИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Тоза ҳолдаги натрийорганик бирикмаларни олиш учун натрий метали симоб органик бирикмаларга таъсир эттирилади:



Натрийорганик бирикмаларни фаол С-Н боғи тугган углеводородлардан ҳам олиш мумкин. Масалан, ацетилен, трифенилметан, циклопентадиенларга натрий метали таъсир этилса куйидаги реакциялар боради:

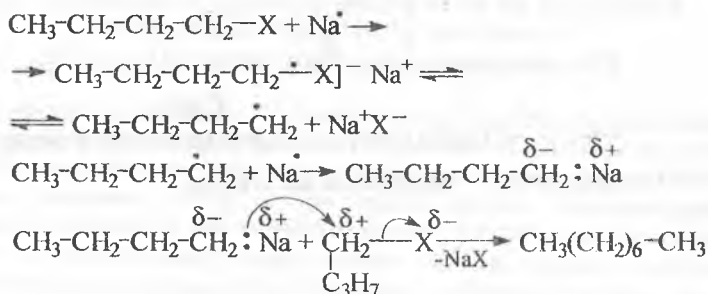


Натрийорганик бирикмалар, кўпинча рангсиз ва айрим ҳолларда рангли кристалл моддалардир. Рангнинг пайдо бўлиши карбанионнинг табиатига боғлиқдир.

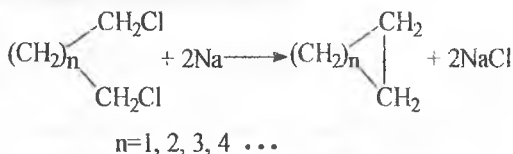
Натрийорганик бирикмалар кутбланган бўлганлиги сабабли, уларни кўпинча ионли бирикмалар дейилади:



Шуни айтиш керакки, натрийорганик бирикмалар углеводородларни олишда оралик маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Натрий металини галогенуглеводородларга таъсир эттириб углеводород ҳосил қилиш реакциясига Вюрц реакцияси деб аталади. Реакция кучли электронодонор натрий атомидан галогенуглеводородларга электроннинг ўтиши билан боради. Оралик маҳсулотлар сифатида эркин радикаллар ва натрийорганик бирикмалар ҳосил бўлади (Шоригин П.П.):



Оралик маҳсулот сифатида натрийорганик бирикма ҳосил бўлишини билиш учун реакция аралашмасига CO_2 юборилса, карбон кислота чиқади. Вюрц реакцияси асосан, симметрик углеводородлар олишда қўлланилади. Бу реакция ёрдамида халқа тутган углеводородларни ҳам олиш мумкин:

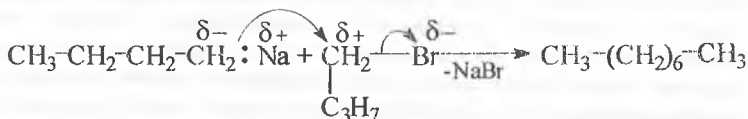


Фиттиг-Вюрц реакциясида галогенаренларга натрий метали таъсир этилади. Аммо реакция одагдаги йўналишда яхши бормайди. Масалан, бромбензолга натрий таъсир этганда фақатгина 5% унум билан дифенил ҳосил бўлади. Агар ҳар турли галоид бирикмалар олинса реакция яхши унум билан боради. 1-Бромбутан ва бромбензолнинг эфирдаги аралашмасига натрий метали қўшилса 70% унум билан бутилбензол олинади:



Бундай реакция Вюрц-Фиттиг номи билан боғлиқ бўлиб, унинг ёрдамида хоҳлаган углеводородни синтез қилиш мумкин. Аммо реакцияларда асосий маҳсулотдан ташқари қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, юқоридаги реакцияда бутилбензолдан ташқари октан, бутилен ва бутан ҳам чиқади. Бунинг сабаби, реакциялар турли хил механизмда боради:

$\text{S}_{\text{N}}2$ алмашиниш:



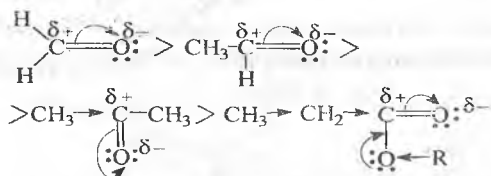
E2-парчаланиш:

V Б О Б. КОНДЕНСАЦИЯ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ ТАУТОМЕРИЯСИ

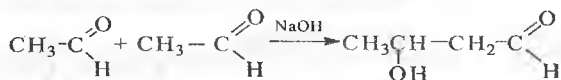
1. Альдол—кротон конденсацияси

Конденсация реакциялари деб, янги углевод-углерод боғини ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларга айтилади. Конденсация реакциялари сув, NH_3 , спирт, HX ва ҳоказоларни ажралиб чиқиши билан боради. Биз бу бобда таркибида карбонил гуруҳи тутган турли органик бирикмаларнинг конденсация реакциялари ҳақида фикр юритамиз. Конденсация реакциялари карбонил гуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган фаол водород ҳисобига боради. Кутбланган карбонил гуруҳ таъсирида α -ҳолатдаги водород атоми фаоллашади.

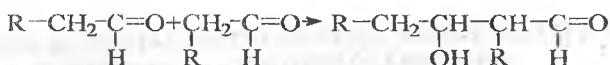
Конденсация реакциясига альдегидлар, кетонлар, нитробирикмалар, мураккаб эфирлар, нитриллар, амидлар киришади. Мана шу бирикмаларни α -ҳолатида фаол водород атоми бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги тартибда камайиб боради:



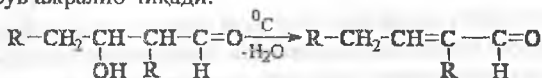
Алкил радикали занжирининг узунлиги ва тармоқланиши ортган сари карбонил гуруҳ мусбат зарядининг қиймати камаяди, натижада α -ҳолатдаги водород атомининг ҳаракатчанлиги нисбатан камаяди. Аммо органик молекула таркибида иккита карбонил гуруҳ ўртасида метилен радикали жойлашган бўлса, унинг водородларининг ҳаракатчанлиги ортади. Шунинг учун β -дикетонлардаги метилен радикалининг водородлари жуда фаолдир: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$. Альдегидлардан сирка альдегиди ишқор таъсирида конденсацияга киришади:



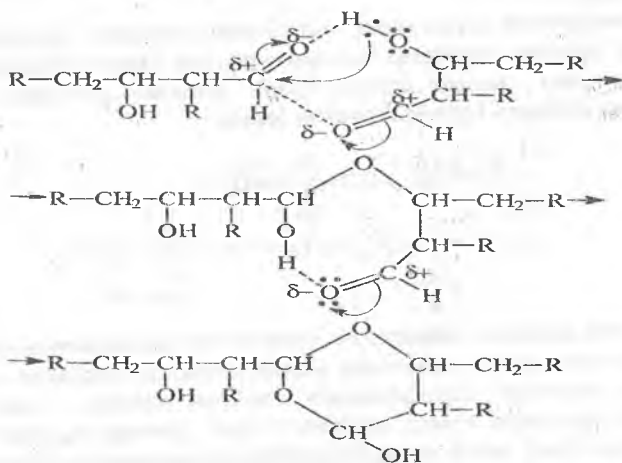
Бу реакция натижасида таркибида альдегид ва гидроксил гуруҳлари гутган модда- 3-гидроксибутаналь, яъни альдол ҳосил бўлгани учун бундай жараённи альдол конденсацияси (бирикиши) дейилади. Альдол конденсациясини олиб бориш учун 1 моль альдегидга 0,02 моль ишқорнинг 15% ли эритмаси таъсир эттирилади. Агар ишқор эритмасининг миқдори ортса смола ҳосил бўлади. Альдол бирикиш натижасида β -гидроксикарбонил бирикма ҳосил бўлади. Альдол конденсация ёки бирикиш 1872 йилда рус кимёгари ва композитори А.П. Бородин ва француз кимёгари Ш.А. Вюрц томонидан бир вақтда очилган:



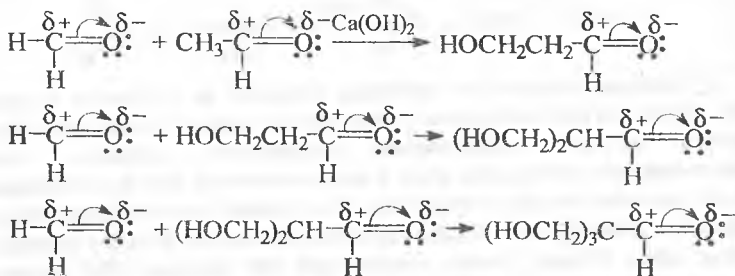
Альдол анча бекарор модда бўлганлиги сабабли харорат таъсирида ундан бир молекула сув ажралиб чиқади:



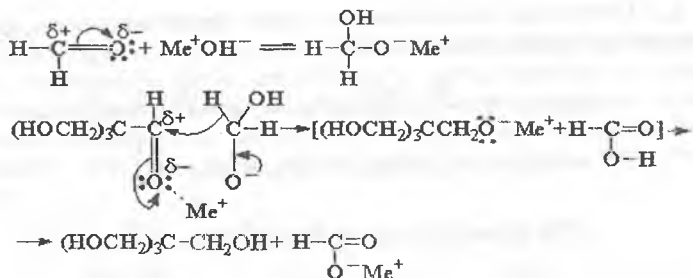
Умуман, альдол молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида кротон альдегиди ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакция кротон конденсацияси деб аталади. Аммо шуни айтиш лозимки, реакция натижасида ҳосил бўлган альдол димерланишга учрайди. Бу эса альдегидларни спиртлар билан берадиган маҳсулотига ўхшаб кетади:



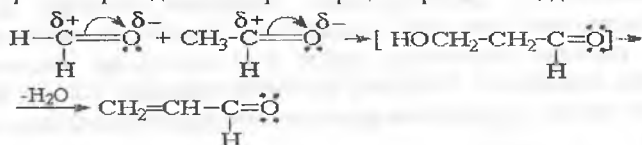
Барча альдегидлар ҳам конденсация реакциясига киришади. Айниқса, чумоли альдегиди жуда фаол бирикма бўлганлиги учун конденсация реакциясига осон киришади:



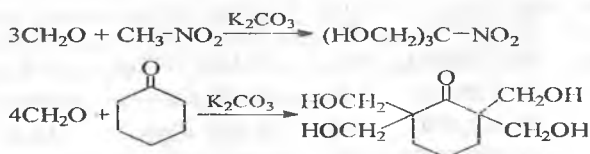
Реакциянинг охириги босқичида тригидроксиметилсирка альдегид чумоли альдегиди ҳисобига қайтарилади:



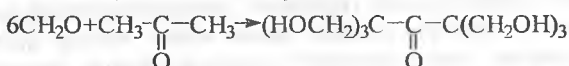
Агар шу реакция 300°C да ва ишқор билан ишлов берилган силикагель катализатори иштирокида олиб борилса фақат акролеин чиқади:



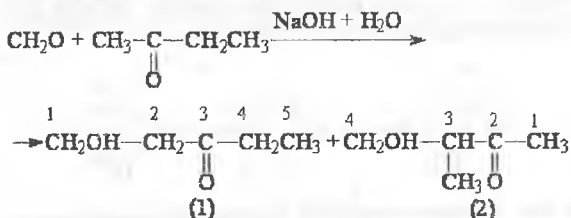
Нитрометан уч молекула чумоли альдегиди билан, циклогексанон эса тўрт молекуласи билан поташ таъсирида реакцияга киришади:



Худди шундай конденсация ацетон билан борса бис-(тригидроксиметил)ацетон ҳосил бўлади:



Чумоли альдегиди бутанон-2 билан ишқорий шароитда реакцияга киришади ва икки хил маҳсулот ҳосил қилади:

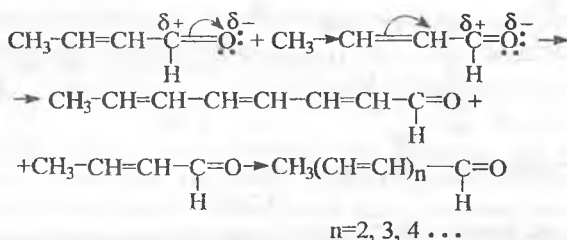


1-гидроксипентанон-3 4-гидрокси-2-метилбутанон-2

Иккинчи маҳсулот- 4-гидрокси-3-метилбутанон-2 нисбатан кўпроқ ҳосил бўлади.

Конденсация реакцияси турли альдегидлар орасида борса ажратиш қийин бўлган тўрт хил маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

α,β -Тўйинмаган альдегидларнинг ўзаро конденсациясидан эса занжири тармоқланмаган маҳсулотлар чиқади:

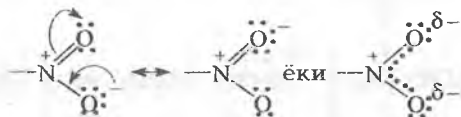


Конденсация реакцияларининг боришида метилен ва карбонил компонентларнинг роли катта. Конденсация реакциясида метилен компонент ролини карбонил бирикмалар ҳамда С-Н кислоталик хоссасини намоён қиладиган бирикмалар бажаради. Бу бирикмалардаги углерод атоми билан боғланган водород атомларини ишқор таъсирида протон сифатида тортиб олиш мумкин.

Қуйида айрим метилен компонентлар ва уларга мос келадиган рКа қийматлари келтирилган:

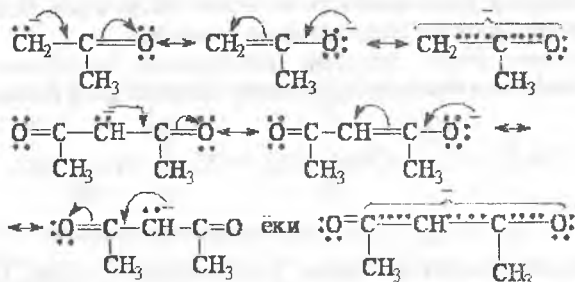
$\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	10.2	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	20.0
$\text{H}-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	4.0	$\text{H}-\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$	9.0
$\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	1.0	$\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$	25.0
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CHO}$	13.0	$\text{H}-\text{CH}(\text{CN})_2$	10.4
$\text{H}-\text{CH}(\text{CHO})_2$	5.0	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	24.0
		$\text{H}-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	13.5

Бу маълумотлардан кўриниб турибдики, электроноакцептор нитро- гуруҳ водород атомининг ҳаракатчанлигига жуда кучли таъсир кўрсатади ва натижада нитрометан молекуласининг водороди ишқор таъсирида осон ажралиб чиқади. Нитро- гуруҳнинг кислород атомлари электроманфий элемент бўлганлиги сабабли N-O боғининг электрон булугининг зичлиги кислород томонга силжиганлиги учун азот мусбат зарядланади, манфий заряд эса иккала кислород атомлари орасида бир текис тақсимланади:



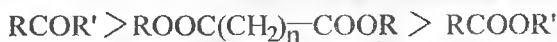
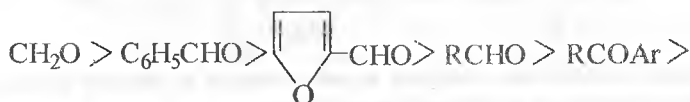
CN гуруҳ ҳам электроноакцептор хусусиятни намоён этади, чунки $\text{C}\equiv\text{N}$ боғ электрон булутининг зичлиги азот томонга кучлироқ силжиган бўлади. Аммо азотнинг электроманфийлиги (3.0) карбонил гуруҳ кислородининг электроманфийлигидан (3.5) кичик. Шу айтилганлардан ташқари, метилен компонентнинг С-Н кислоталик хусусиятига протонни тортиб олишдан ҳосил бўладиган анионнинг энергияси ҳам таъсир қилади. Протонни тортиб олишга

энергия қанча кам сарф қилинса ва ҳосил бўладиган анион заряд қийматининг тақсимланиш эҳтимоллиги қанча катта бўлса, у шунча барқарор ва унинг энергетик жиҳатдан ҳосил бўлиши осон бўлади. Масалан, ацетондан ҳосил бўладиган анион манфий заряд қийматининг учта ва ацетилацетондан осон ҳосил бўладиган анионда заряд тўртта атомлар орасида бир текис тақсимланади:



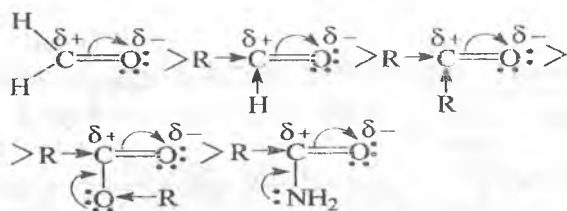
Ацетилен, циклопентадиен, инден, флуорен, толуол каби углеводородлар ҳам метилен компонентлар бўла олади.

Конденсация реакцияларида карбонил компонент вазифасини карбонил гуруҳи тутган турли альдегидлар, кетонлар, мураккаб эфирлар бажаради. Қуйидаги қаторда карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятининг камайиши келтирилган:

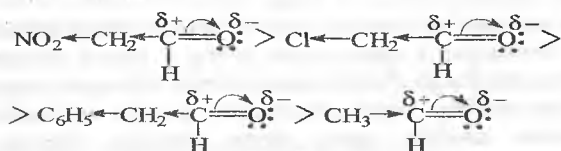


Конденсация реакциясининг тезлиги карбонил гуруҳдаги углерод атоми электрон булутининг зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча кўп мужассамланган бўлса, реакция тезлиги шунча катта бўлади.

Умуман, карбонил гуруҳ электрон булутининг зичлиги қуйидаги қаторда камайиб боради:

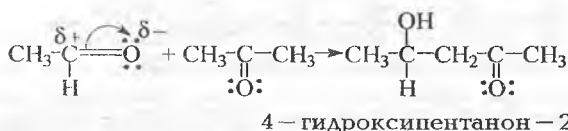


Агар карбонил компонент тутган бирикмада электроноакцептор ўринбосар (-I эффект) бўлса карбонил гуруҳ углерод атомининг реакцияга киришиш қобилияти ўринбосар тутмаган компонентга нисбатан юқори бўлади:

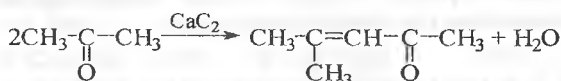


Альдол-кродон конденсация реакциясига альдегидлар билан кетонлар, нитробирикмалар, кетонлар билан кетонлар киришади.

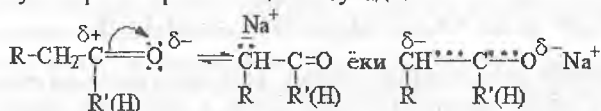
Альдегидлар билан кетонлар реакциясида альдегидлар карбонин компонент вазифасини бажаради, чунки улар нисбатан фаол бирикмалардир:



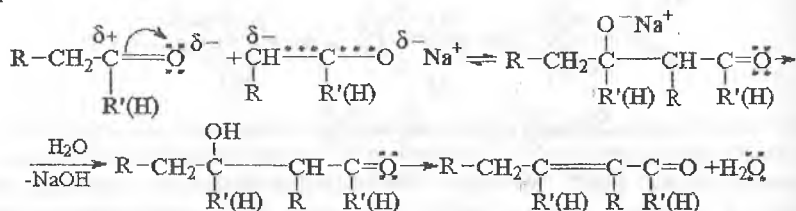
Кетонларнинг кетонлар билан конденсацияси юкори хароратда ва Ва(OH)₂ иштирокида боради, аммо реакция унуми 5% дан ошмайди. Агар ацетоннинг реакцияси гильзаси Ва(OH)₂ билан тулдирилган соксет экстракторида олиб борилса 4-гидроксипентанон-2 нинг унуми 75% етади. Аммо кучлироқ катализатор таъсирида кродон конденсацияси боради ва натижада мезитил оксидини беради:



Альдол конденсация ишқорий мухитда боради ва дастлаб альдегид ёки кетондан С-нуклеофиль карбанион ҳосил бўлади:

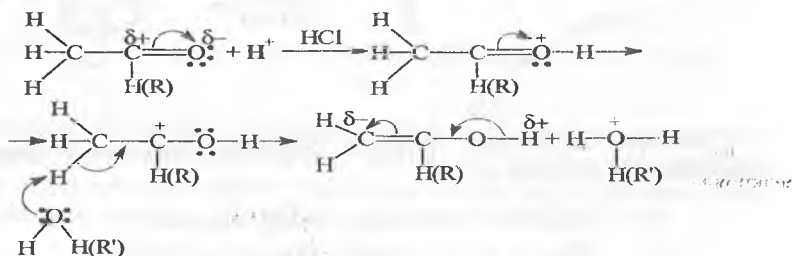


Бу карбанионнинг манфий заряди (электрон булути зичлиги) бутун молекула бўйича тақсимланган бўлади ва унинг ҳосил бўлиши энергетик жihatдан қулай. Карбанион карбонил бирикмага нуклеофиль сифатида бирикади:

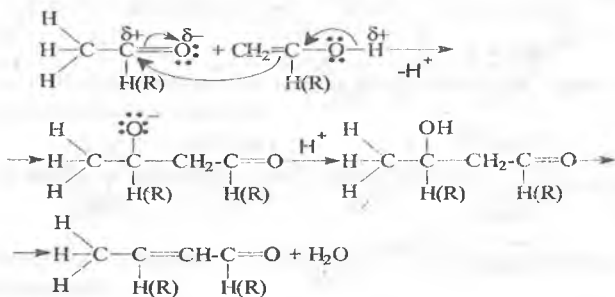


Кислотали мухитда оксобирикмалардаги карбонил углерод атомининг электрофиль хоссаси ортади. Кислота протони карбонил гуруҳининг кислороди

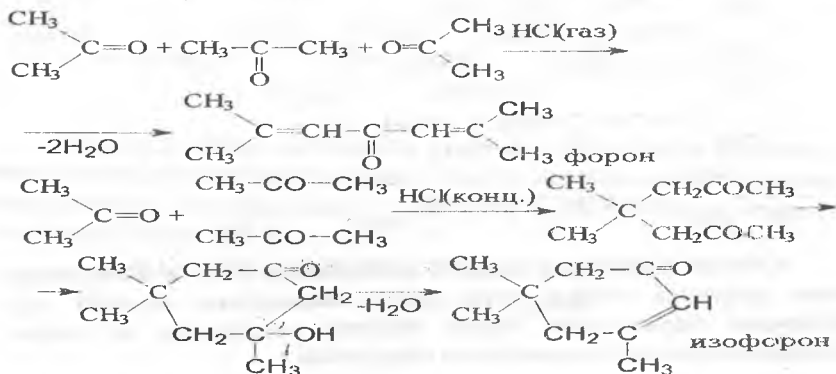
билан таъсирлашади ва α -углерод атомидаги водороднинг ҳаракатчанлигини ва ажралиб чиқишини оширади. Шунинг учун кучсиз асос хоссасини намойён қиладиган сув ёки спирт α -водородни тортиб олади ва оксобирикмани енол шаклга ўтказилади:



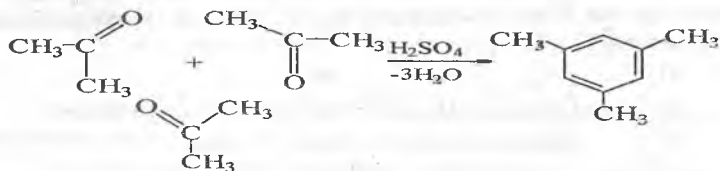
Енол шаклининг миқдори альдегид ва кетоннинг тузилишига боғлиқ бўлиб жуда оз миқдорни ташкил этади. Ҳосил бўлган енол нуклеофил вазифани ўтайди ва карбонил гуруҳга бириқади. Хужум карбонил гуруҳининг мусбат зарядланган углерод атомига йўналган бўлади:



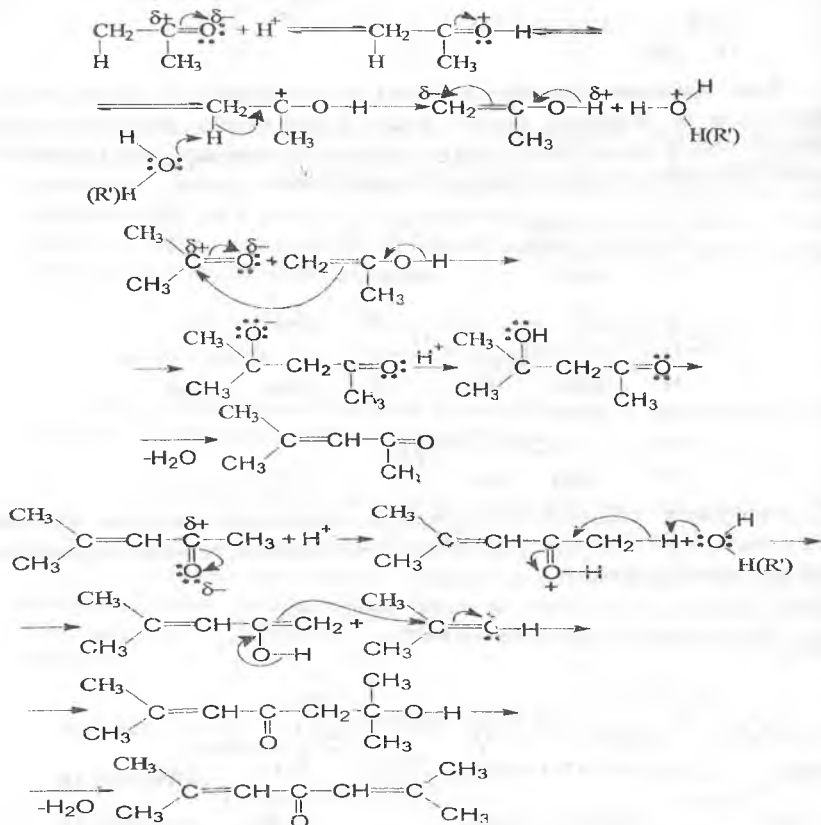
Кетонларда борадиган альдол-критон конденсация кислотали муҳитда осон боради. Учта молекула ацетоннинг конденсацияси натижасида форон ва изофорон ҳосил бўлади:



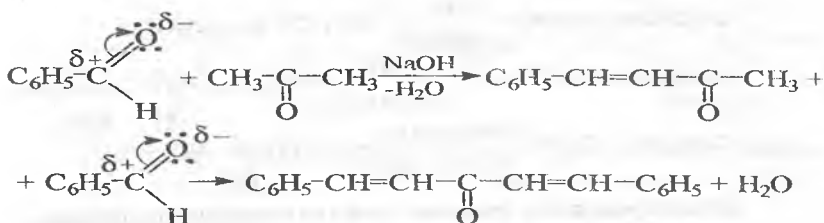
Агар ацетон конц. H_2SO_4 иштирокида қиздирилса, ароматик бирикма-1,3,5-триметилбензол (мезитилен) ҳосил бўлади:



Минерал кислоталар ёрдамида борадиган ацетоннинг конденсация реакциялари қуйдагича кетади:



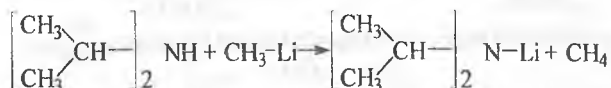
Ароматик альдегидлар алифатик альдегидлар ва кетонлар билан альдол ҳосил қилмасдан тўғридан-тўғри кротон конденсацияга киришиб, α,β -тўйинмаган бирикмаларни беради. Масалан, бензальдегид ва ацетон, бензальацетон ёки дибензальацетонни ҳосил қилади:



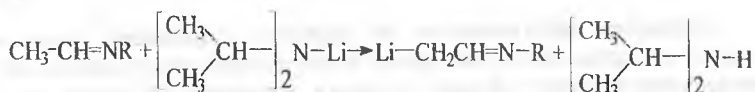
Ароматик кетонлардан бензофенон алифатик карбонил бирикмалар билан конденсация реакциясига киришмайди. Аммо ҳозир бензофенонни реакцияга киритиш усули топилган. Бунинг учун альдегид ёки кетон бирламчи амин билан реакцияга киритилиб, Шифф асосларига айлантирилади:



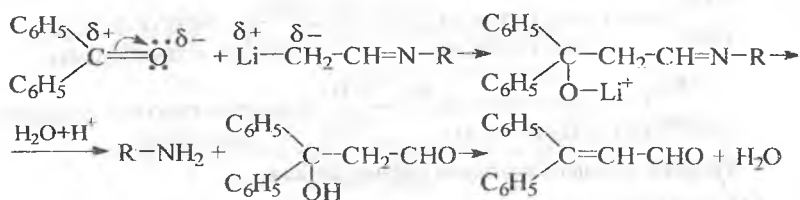
Кейинги босқичда диизопропиламин билан метиллитий реакцияси натижасида супер асос диизопропиламинолитий олинади:



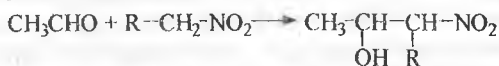
Сўнгра у Шифф асослари билан реакцияга киритилса, метил гурухнинг водороди литий металига алмашади:

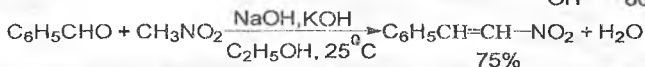
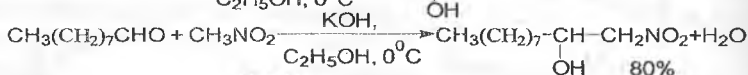
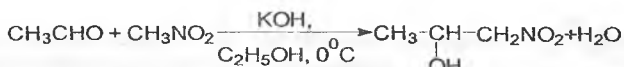


Литийорганик бирикма бензофенонга нуклеофил хужум қилиб қуйидагича бирикади:



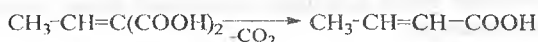
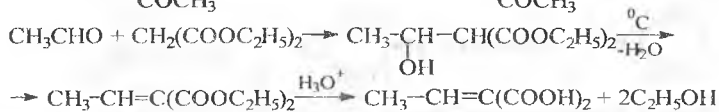
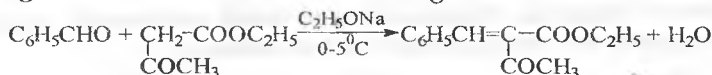
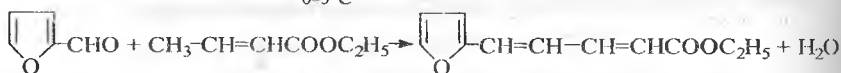
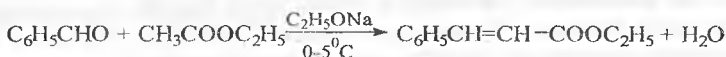
Альдегид ва кетонлар таркибида α-водород тутган бошқа бирикмалар билан ҳам конденсация реакцияларига кириша олади. Масалан, нитроалканлар молекуласидаги α-водород ҳисобига альдегидлар билан қуйидагича реакцияга киришади (Л. Анри, 1895 й.):



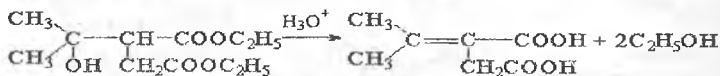
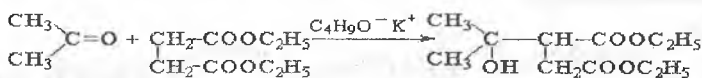


Шундай реакциялар ёрдамида турли хил нитроспиртлар олинади.

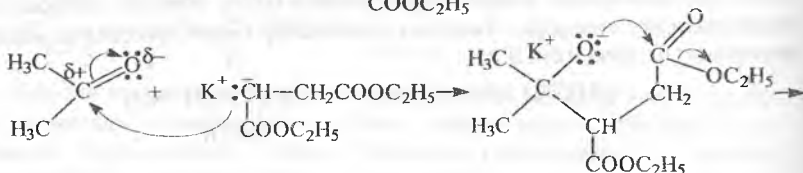
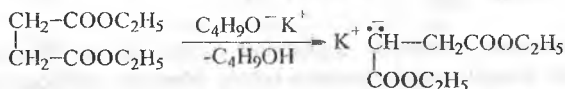
Альдегидлар малон кислота диэтил эфери, ацетосирка кислота эфери, кислота эфирлари билан кротон конденсацияга киришади:

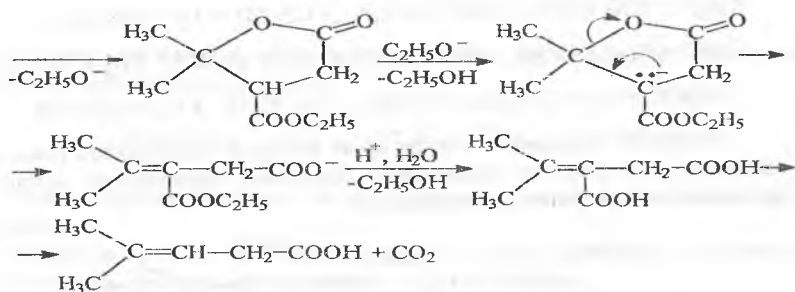


Тўйинган, α,β -тўйинмаган ва ароматик альдегидлар ҳамда кетонлар кахрабо кислотанинг диэтил эфери билан натрий этилат ёки калий бутилат иштирокида абсолют эфирда реакцияга киришади ва юқори унум билан тўйинмаган бир ёки икки асосли кислоталарни беради (С. Штоббе конденсацияси, 1893 й.). Масалан,

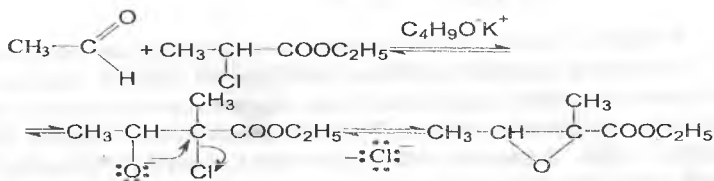


Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

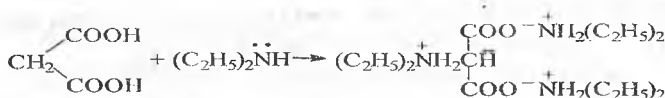




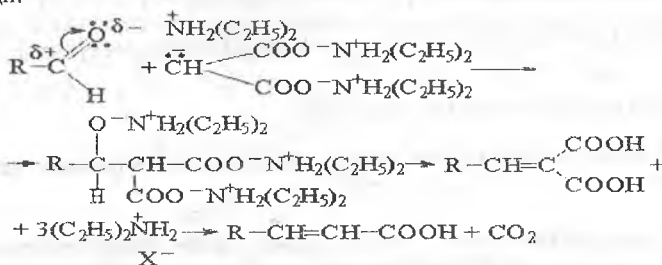
Альдегид ва кетонлар α -галогенкислотанинг мураккаб эфирлари билан калий бутилат катализаторлигида глицид эфирларини беради (Дарзан конденсацияси):



Малон кислота асослар иштирокида иккита ёки қисман учта анион беради:

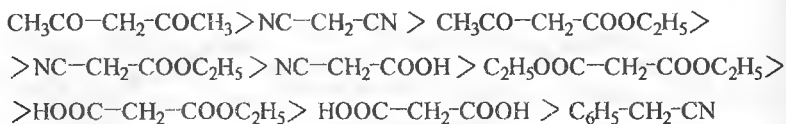


Анион эса альдегидлар ва кетонлар билан альдол конденсацияга киришади:

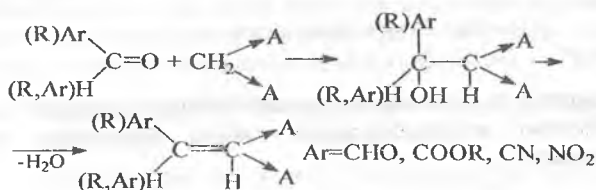


Реакция 1896 йилда Э. Кневенагель томонидан очилган бўлиб, тўйинмаган карбон кислоталар олишнинг асосий усули хисобланади.

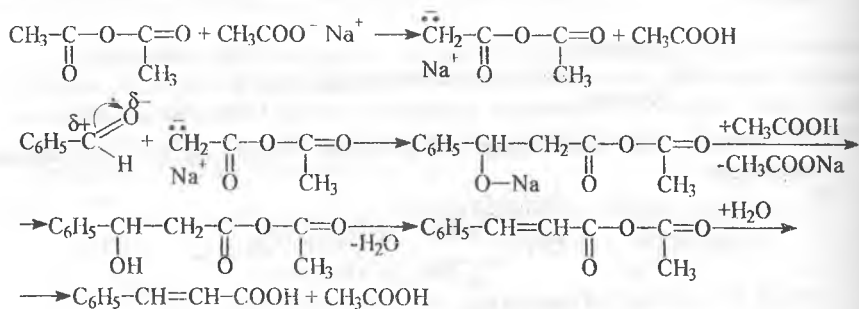
Кневенагель реакциясида метилен компонент вазифасини иккита электроноакцептор гуруҳлар орасида жойлашган бифункциональ бирикмаларнинг метилен гуруҳи ўйнайди. Қуйдаги бирикмалар метилен компонентлар бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини пасайиши қатори келтирилган:



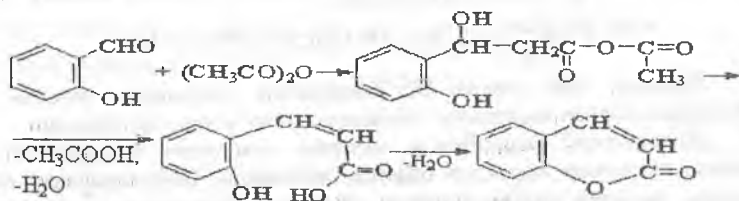
Алифатик ва ароматик альдегид ва кетонлар Кневенегель реакциясида карбонил компонентлар вазифасини бажаради. Кневенегель реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



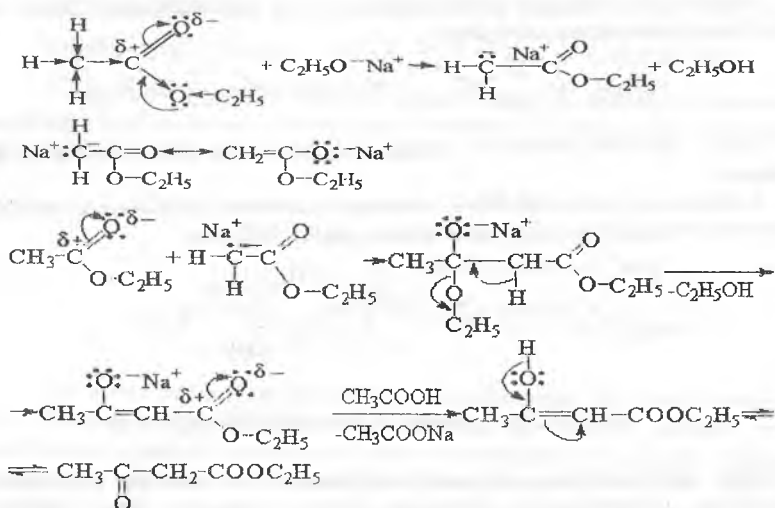
Алифатик карбон кислоталарнинг ангидридлари ҳам фаол α -водородга эга бўлганлиги сабабли учамчи аминлар ва карбон кислота тузлари иштирокида ароматик альдегидлар билан конденсацияга киришиб, тўйинмаган ароматик кислоталарни беради (У. Перкин реакцияси). Реакция 1868 йилда очилган бўлиб, механизми эса альдол конденсацияга ўхшашдир. Реакция юқори ҳароратда боради, шунинг учун оралик маҳсулот- альдолни ажратиб олиб бўлмайди:



Салицил альдегид ҳам альдол конденсацияга киришади ва кумаринни беради:

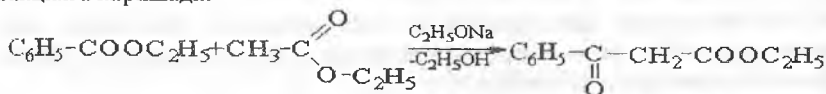


Аmmo алифатик қатор альдегидлари Перкин реакциясига киришмайди.



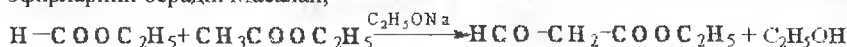
Бу реакцияни олиб бориш учун ишлатиладиган натрий метали кукун холида бўлса яхши натижа беради. Бунинг учун натрий метали толуол ёки ксилолда 98°C да суюклантирилади ва механик аралаштиргичда аралаштириб турилади, натрий куми ҳосил бўлади. Реакцияни бошланиши учун этилацетат таркибида озгина микдорда этил спирти бўлиши керак.

Бир хил ёки турли тузилишга эга бўлган мураккаб эфирлар орасида ҳам конденсация боради. Масалан, бензой ва сирка кислота эфирлари куйидаги реакцияга киришади:

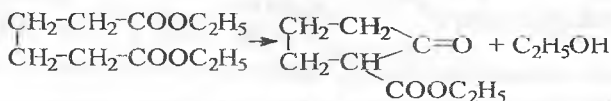


Бу реакцияда бензоилсирка кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади.

Чумоли кислотанинг эфири ҳам бошқа эфирлар билан реакцияга киришиб, реакция натижасида β-альдегидокислоталарнинг мураккаб эфирларини беради. Масалан,

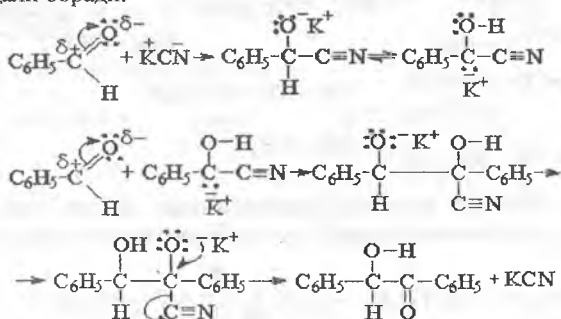


Айрим икки асосли кислоталарнинг эфирлари натрий этилат таъсирида ички конденсацияга киришади. Масалан, адипин кислота эфири В. Дикман конденсацияси натижасида 2-оксоциклопентанкарбон кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади:

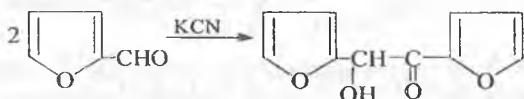


Реакция куйидаги механизмда боради:

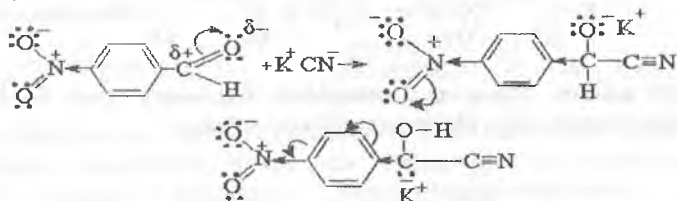
Бу реакция 1834 йилда Ю. Либих ва Ф. Вёлер томонидан очилган бўлиб, реакция натижасида ҳосил бўлган модда номи асосида бензоин конденсация дейилади. Бензоин конденсацияси С-нуклеофил анионнинг карбонил гуруҳга бирикиши орқали боради:



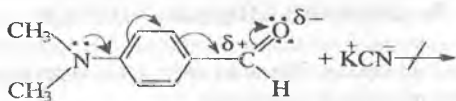
Худди шу турдаги реакцияга фурфурол ҳам киришади ва фуруонини ҳосил қилади:



Бензоин конденсацияга аренкарбальдегиддаги электрооакцептор ёки электронодонор ўринбосарлар қандай таъсир қилади? Агар 4-нитробензальдегид олинса, цианид ионнинг бирикишидан оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади, унинг нуклеофиллиги жуда кучсиз бўлгани учун кейинги босқич бормайди:

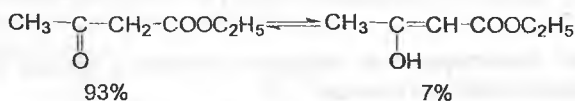


Электронодонор ўринбосар тутган 4-диметиламинобензальдегид олинса, бензоин конденсацияга киришмайди, сабаби карбонил гуруҳга KCN бирикмайди:

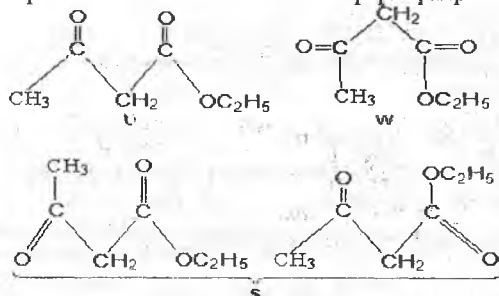


Мураккаб эфир майдаланган натрий метали билан инерт атмосферада реакцияга киришиб, α-гидроксикетонларни беради:

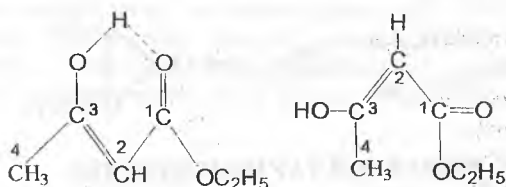
мавжуд бўлиб, унда енол шаклнинг миқдори 7%, кетон шаклиники эса 93% га тенг:



Ацетосирка кислота эфирининг кетон ва енол шаклларининг ҳам турли конформерлари бор. Кетон шаклининг 4 хил конформерлари мавжуд:



v конформер энг кутбли шакл бўлса, s шакллар энг кутбсиз корформерлардир. Ацетосирка кислота эфири енол шаклининг Z, Z ва E, E-конформерлари бор:



(цис) Z,Z-конфигурация (транс) E,E-конфигурация

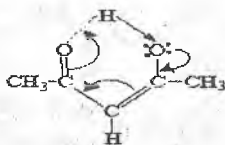
Худди шундай таутомерланиш бензоил сирка кислота эфирида ҳам кузатилади:



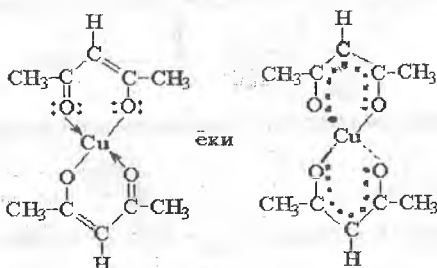
Таутомерия ходисани β-дикетонларда ҳам кузатишимиз мумкин. Масалан, ацетилацетон молекуласининг 80% оддий шароитда енол шакли ҳолида бўлади:



Ацетилацетоннинг цис-енол шаклининг барқарорлигига сабаб шуки, ундаги гидроксил ва карбонил гуруҳлар ўзаро ички молекуляр водород боғини ҳосил қилади:

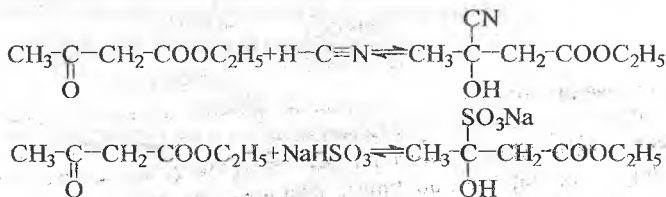


β -Дикарбонил бирикмаларнинг цис-енол шакли туз беради, ундаги металл ион иккита кислород атомлари билан боғланган бўлади. Айниқса, оғир металлларнинг тузлари эримайдиган хусусиятга эга. Металл ион ички комплекс ҳосил қилиб боғлангани учун хелат бирикма дейилади. Хелатлар сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Хелат тузилишни икки хил кўринишда ёзиш мумкин. Масалан, миснинг ацетилацетон билан берган хелати:

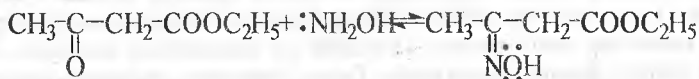


Таутомер шаклда учрайдиган барча бирикмалар кетон ва енолга хос реакцияларга кириша оладилар. Бундай реакцияларни ацетосирка кислота эфири мисолида кўриш мумкин. Ацетосирка кислота эфири кетонларга хос ҳамма реакцияларни беради.

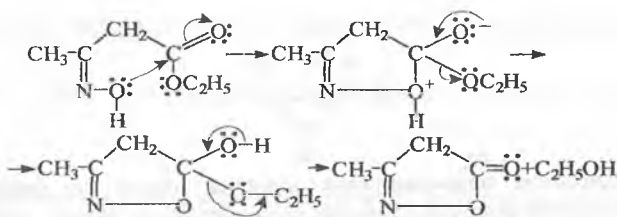
Ацетосирка кислота эфирининг карбонил гурухига С-нуклеофиллардан HCN ва натрий бисульфит бирикишини айтиш мумкин:



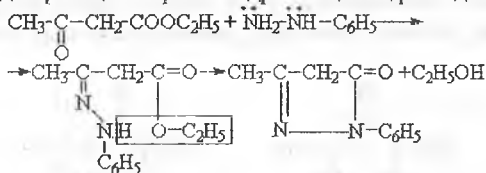
Унинг гидроксилламин билан реакцияси ҳам даставвал карбонил гурух хисобига, боради:



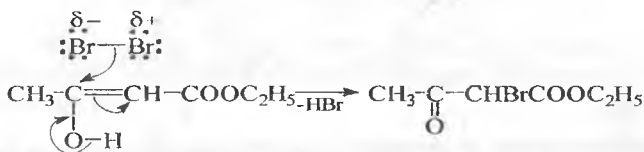
Кейин эса гетерохалка ҳосил қилиш билан реакция тугайди:



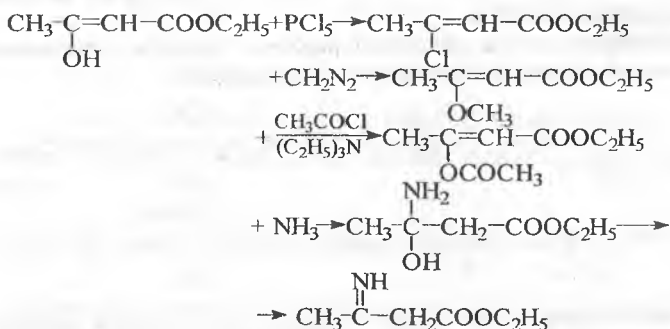
Худди шундай реакцияга фенолгидразин ҳам киришади:



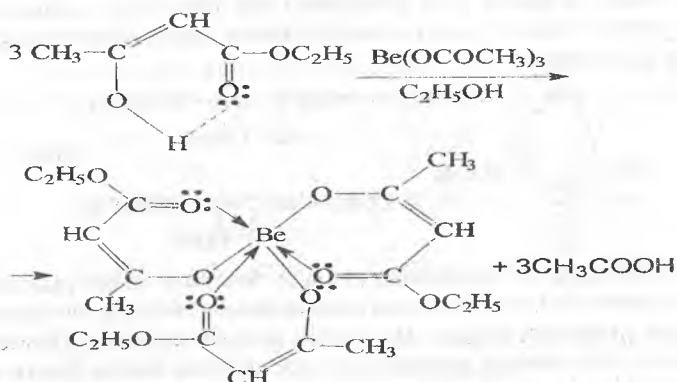
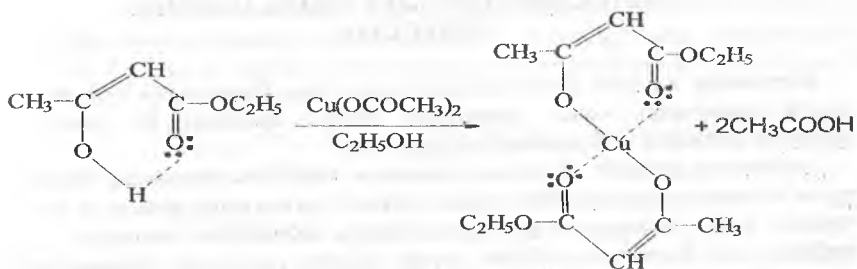
Ацетосирка кислота эфирини бромлаш ҳам енол шакли оркали боради:



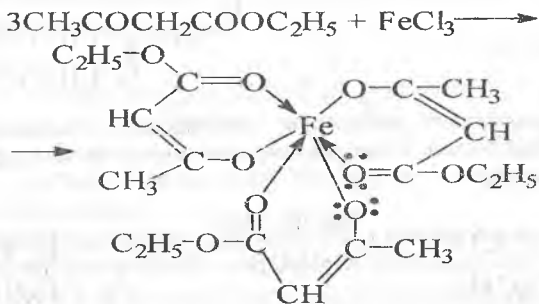
Ацетосирка кислота эфирининг енол шакли фосфор-(V) хлорид, ацетилхлорид, бензоилхлорид, диазометан, NH_3 билан реакцияга киришади:



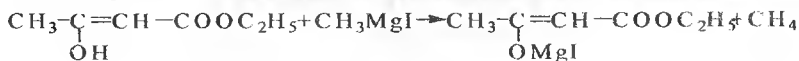
Ацетосирка эфирни кислоталик хоссасини намоён қилади. Унинг рКа киймати 11 га тенг. Шу сабабга кўра у металл ҳосилаларни кўп беради ва уларга енолятлар деб аталади. Ишқорий ва ишқорий-ер металллар, натрий гидрид, металлорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб енолятларни ҳосил қилади. Ацетосирка кислота эфирни мис, бериллий, алюминий, никель, кобальтларнинг (II ва III валентли) ацетатлари билан реакцияга киришади ва тузларни беради:



Ацетосирка кислота эфери турли металл ионлари билан тузлар беради. Эфирнинг аниони амбидент ион бўлиб, бир қанча реакция марказига эга. Унинг тузи асосан ион жуфти ҳолида бўлади. Умуман, ацетосирка кислота эфери огир металлларнинг ионлари билан ички молекуляр хелатларни беради. У темир-(III) хлорид эритмаси билан қизғиш бинафша ранг ҳосил қилади:



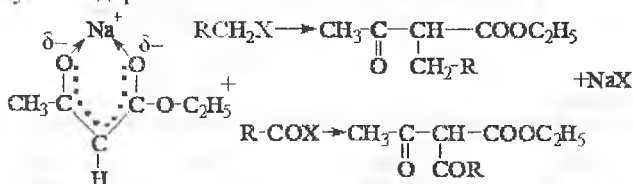
Ацетосирка эфери кето-енол шаклида магнийорганик бирикма билан реакцияга киришади:



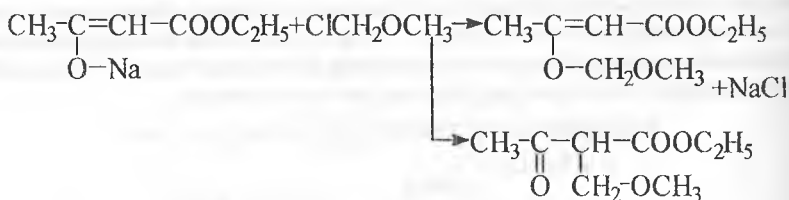
3. АЦЕТОСИРКА КИСЛОТА ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

Ацетосирка кислота эфери асосида турли хил бирикмалар бир ва кўн асосли кислоталар, моно-, дикетонлар синтез қилинади. Бу синтезлар эфирнинг натрийли тузи орқали олиб борилади.

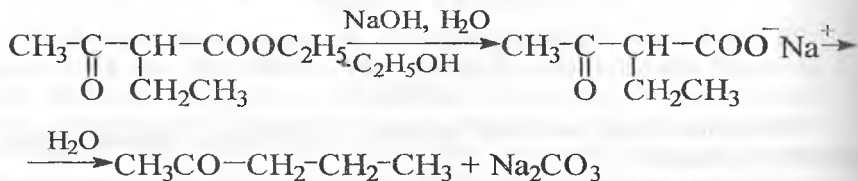
Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи тўла ионланган бирикма, унинг ионланиш даражаси 82% ташкил этади. У сувда яхши эрийди ва электр токини яхши ўтказиши мумкин. Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи амбидент ион бўлганлиги сабабли, жараён реакция марказининг кучиши билан боради. Унинг натрийли тузи алкилланса ёки ацилланса, асосан реакция углерод атомига боради, чунки кислород атоми натрий иони билан қисман бўлса ҳам тўсилгандир:



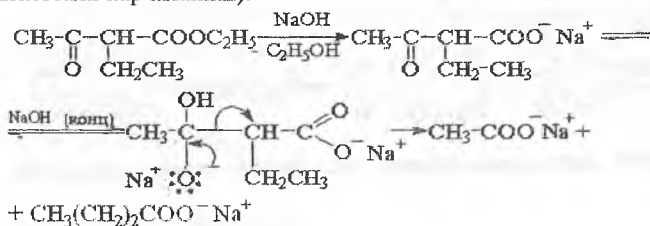
Бу реакциялар S_N2 механизмида кетади, бирламчи алкил радикаллардан иккита, иккиламчи ва учламчи алкил радикаллардан биттадан ацетосирка эфир молекуласига киритиш мумкин. Ацетосирка кислота эфирининг тузи амбидент ион бўлгани учун реакция электрон зичлиги нисбатан юқори бўлган углерод атомига боради. Аммо айрим реакциялар иккала йўналишда боради ва эфир асосий маҳсулот бўлади:



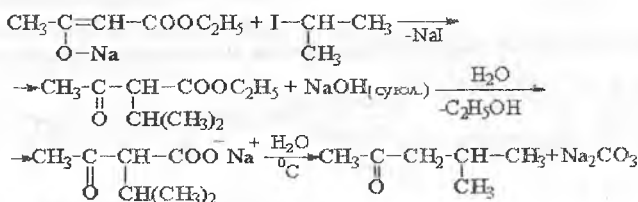
Демак, юқоридаги реакциялар натижасида ацетосирка эфирининг гомологлари ҳосил бўлади. Улар суюлтирилган ишқор билан гидролиз қилинса, кетонларга айланади:



Бу реакцияга кетонли парчаланиш дейлади. Агар ацетосирка кислота эфири гомологларига концентрланган (~5 м) ишқор таъсир эттирилса, С-О ва С-С боғларнинг узилиши билан реакция кетади ва карбон кислота тузи ҳосил бўлади (кислотали парчаланиш):

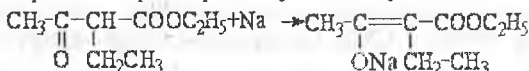


Ана шу реакциялардан фойдаланиб, ҳар турли кетон ва кислоталар синтез қилинади. Масалан, метилизобутилкетон куйидагича олинади:

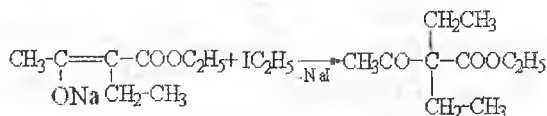


Ҳосил бўлган β-кетокислота тузи бекарор бўлиб, қиздирилса ўзидан Na₂CO₃ ажратиб, метилизобутилкетонга айланади.

Натрий ацетосирка кислота эфирдан алкиллаш натижасида ҳосил бўлган бирикмага яна натрий таъсир эттирилса туз олиш мумкин:

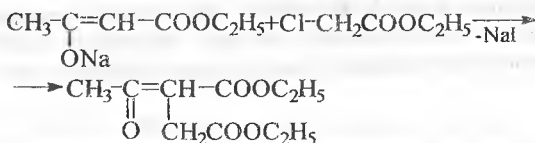


Бу тузга иодэтан қўшиб, ацетосирка эфирнинг янги гомологини синтез қилинади:

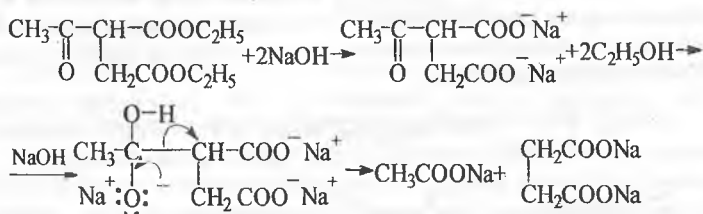


Бу эфирни, юқорида баён этилганидек, кетонларга ва кислоталарга айлантириш мумкин.

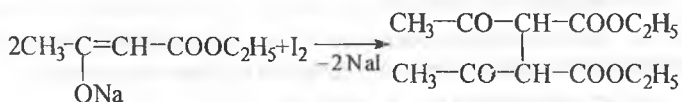
Натрий ацетосирка эфирдан икки асосли кислота олиш учун унга монохлорсирка кислотанинг этил эфири таъсир қилинади:



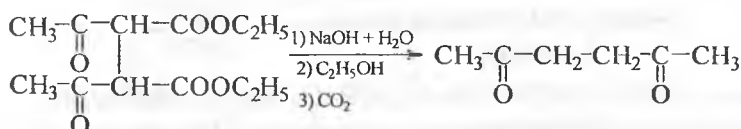
Сўнгра бу бирикма кислотали парчаланишга учратилади:



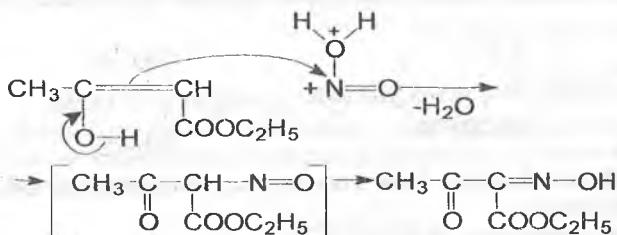
Натрий ацетосирка эфирга иод таъсир этсак, куйидагича реакция боради:



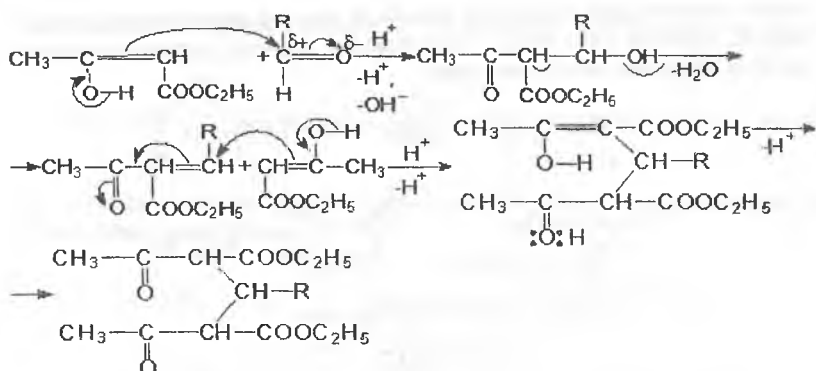
Бу бирикмадан кетонли парчалаш билан ацетонилацетон олинади:



Ацетосирка кислота эфирининг сирка кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилса нитрозилаш реакцияси боради:

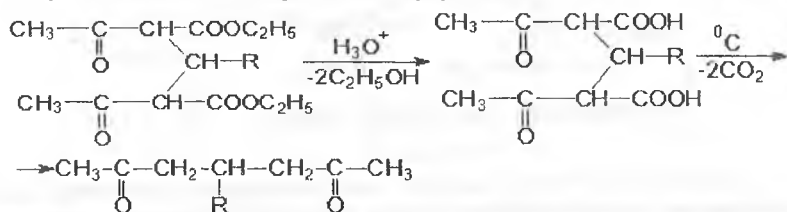


Ацетосирка кислота эфирли билан альдегидларнинг конденсацияси каталитик микдордаги асослар (иккиламчи ёки учламчи аминлар, пиперидин) таъсирида боради. Реагентларнинг моллар нисбатига қараб, алкилиден-ацетосирка ёки алкилиденбисацетосирка кислота эфирлари ҳосил бўлади:



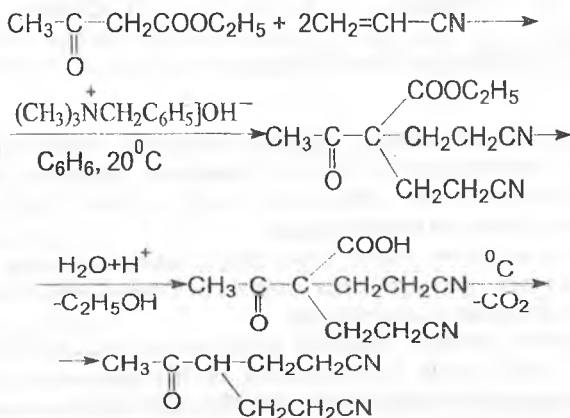
алкилиденбис-
ацетосирка эфири

Бу моддани кетонли парчаланишга учратиб 2,6-дикетон олинади:



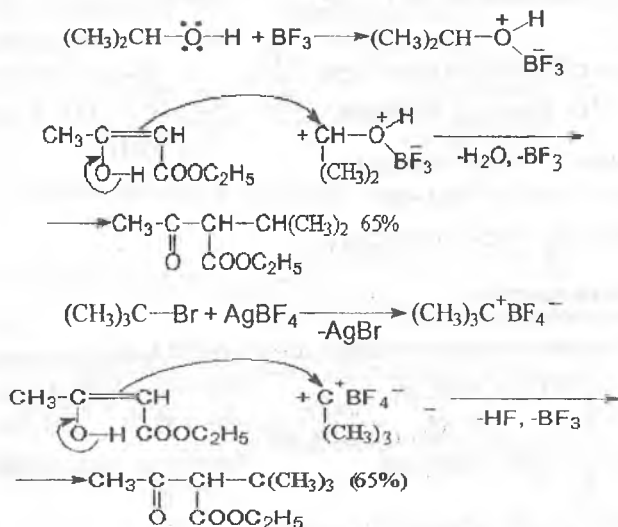
2,6-Дикетон

Ацетосирка кислота эфири акрилонитрил билан реакцияга киришади ва ҳосил бўлган бирикма кучли асос таъсирида кетонли парчаланишга учратилса 3-ацетил-1,5-дицианопентан ҳосил бўлади:

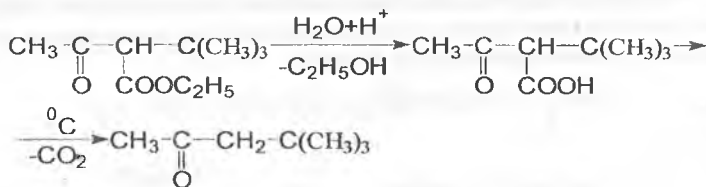


Ацетосирка кислота эфирини енол шаклини юмшоқ алкилловчи кислоталар- бор учфториднинг спирт ёки учламчи карбокатион билан ҳосил

қилган комплекслари таъсирида алкиллаш фақат юмшоқ углерод атоми бўйича боради. Шундай усул билан тармоқланган радикал тутган алкилацетосирка кислота эфирлари синтез қилинади:



Шундай усул билан олинган алкилалмашинган ацетосирка кислота эфирларидан кетонли парчалаш орқали тармоқланган алкил радикали тутган метилкетонлар синтез қилинади:

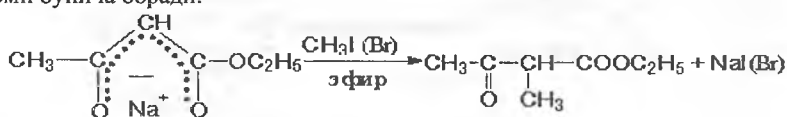


Ацетосирка кислотанинг эфирини алкиллаш алкилловчи реагентнинг тузилишига, эритувчининг ва металл атомининг табиатига боғлиқ бўлади. Алкиллаш реакциясининг йўналиши чиқиб кетувчи гуруҳ X^- ва R-радикалнинг тузилишига боғлиқ бўлади.

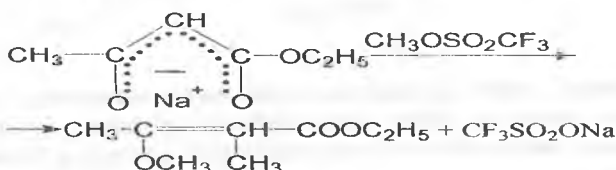
Енолят ион кучли Льюис асоси бўлиб, иккита реакция марказига эга. Иккита функционал гуруҳ ўртасида жойлашган углерод атоми юмшоқ ва қаттиқ атом кетон гуруҳининг кислороди бор.

Алкилловчи реагент радикали қанча қаттиқ кислота бўлса ёки чиқиб кетувчи X^- гуруҳ қанча электроманфий ва барқарор анион бўлса ҳамда R-радикал электроноакцентор хоссани намоён қилса реакция натижасида эфир ҳосил бўлади. Агар X^- гуруҳ электрманфий хоссага эга бўлмаса ва радикал юмшоқ кислота бўлса, реакция углерод атоми бўйича боради. Натрий

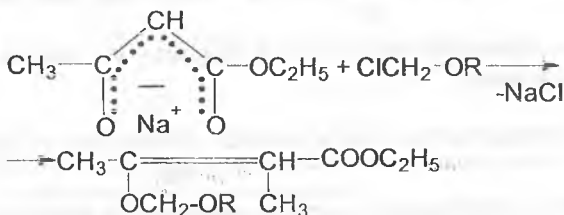
ацетосирка кислотанинг эфирини RI ёки RBr билан алкилланса реакция углерод атоми бўйича боради:



Алкиловчи реагентдаги галоген атоми кучли электроманфий элемент бўлса, эфир ҳосил бўлади:



Алкиловчи реагент R-электроноакцептор гуруҳ тутган бўлса, реакция каттик кислород атоми бўйича боради:



Металл ва эритувчи табиатининг таъсири. Металл катионлар каттик кислоталарга киради:

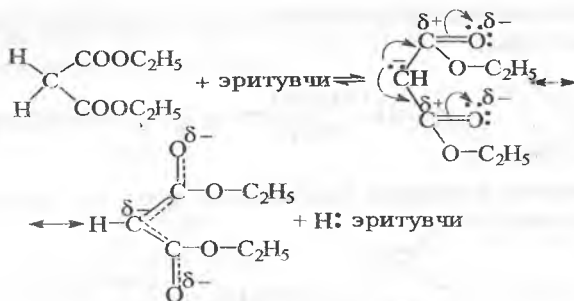


Литий ацетосирка кислотанинг галогеналкан билан реакцияси углерод атоми бўйича боради ва эритувчининг табиатига қараб O- ва C-алкиллаш боради:

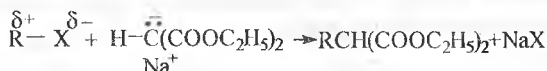
	O-алкиллаш	C-алкиллаш
C ₂ H ₅ OH	0	100
CH ₃ COCH ₃	10	90
(CH ₃) ₂ SO	47	53
(CH ₃) ₂ NCHO	48	52

4. МАЛОН ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

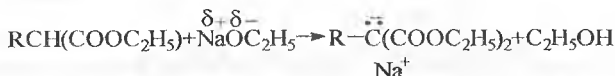
Малон кислота таркибидаги метилен гуруҳнинг водородлари иккита электроноакцептор карбэтоксигуруҳлар таъсирида фаоллашгандир. Шунинг учун у C-H кислота бўлиб, у карбанион ҳосил қилиш қобилиятига эга:



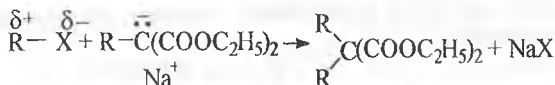
Айниқса, этанол эритмасида натрий этилат иштирокида малон эфир ион ҳосил қилади ва натрий диэтилмалонатга айланади. Бу бирикма осон алкилланади, ацилланади ва бошқа электрофиль реагентлар билан реакцияга киришади:



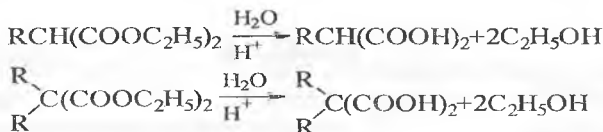
Малон эфирининг ҳосил бўлган гомологи яна натрий этилат билан реакцияга киришади:



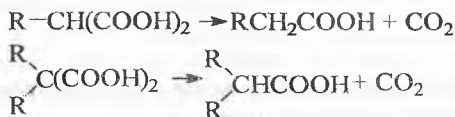
У эса яна галогеналкан таъсирида диалкилмалон эфирга ўтади:



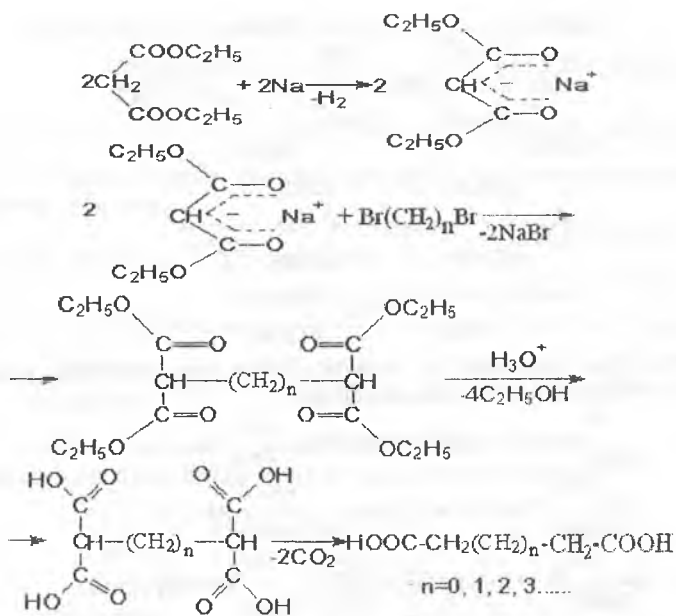
Алкилмалон ва диалкилмалон эфирлар ишкорли ёки кислотали муҳитда гидролизланса, алкилмалон кислоталар чиқади:



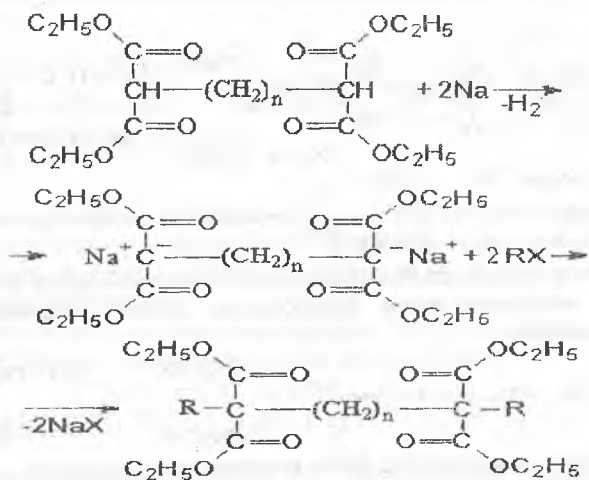
Бу карбон кислота қиздирилса осон декарбоксиллашга учрайди ва бир асосли кислотага айланади:



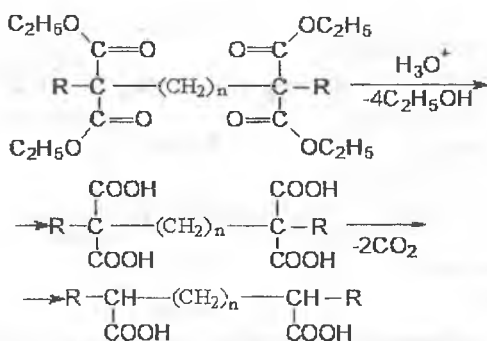
Малон эфери икки асосли кислоталар олиш учун ишлатилади:



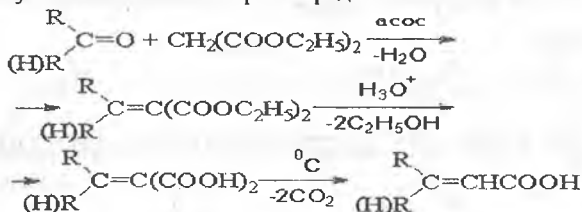
Агар тетракарбон кислотанинг эфирига натрий метали таъсир этилса, иккита метил гурухининг водородлари натрий металига алмашади. У 2 моль галогеналкан билан куйидагича реакцияга киришади:



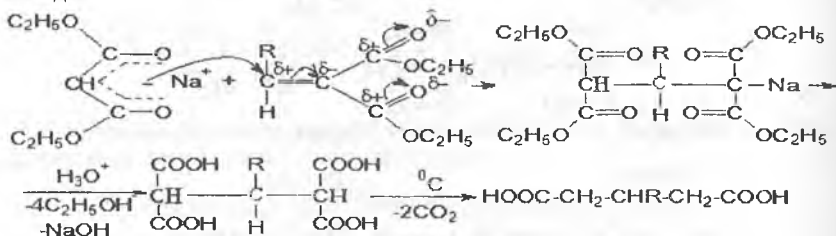
Бу маҳсулот гидролиз қилинса диалкилтетракарбон кислота ҳосил бўлади. У киздирилса декарбоксиллаш кетади ва икки асосли кислотага ўтади:



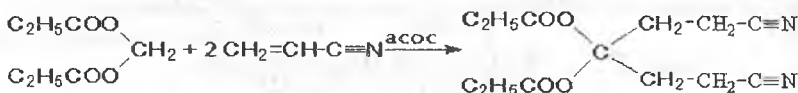
Малон эфери альдегид ва кетонлар билан асос таъсирида реакцияга киришади ва тўйинмаган кислоталарни беради:



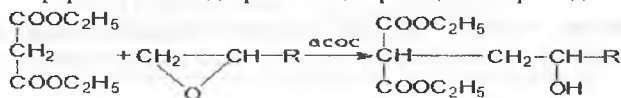
Алкилмалон эфирлари нуклеофил реагентларни осон бириктиради. Натрий малон эфери нуклеофиль вазифасини ўтайди. Реакция натижасида алкилиденбисмалон кислота эфери ҳосил бўлади, ундан икки асосли кислота олинади:



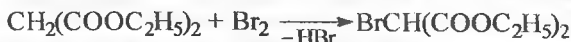
Мураккаб тузилишга эга бўлган моддалар олиш учун натрий малон эфери кўш боғ ва электронаоқцептор ўринбосарлар тутган бирикмалар билан реакцияга киритилади.



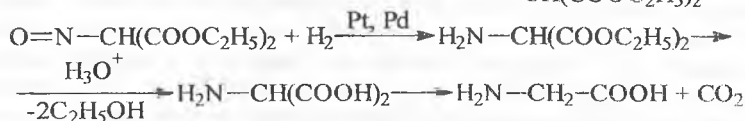
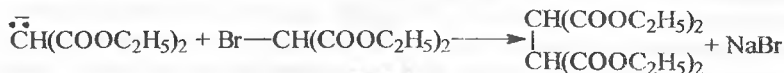
Малон эфери алкеноксидлар билан ҳам реакцияга киришади:



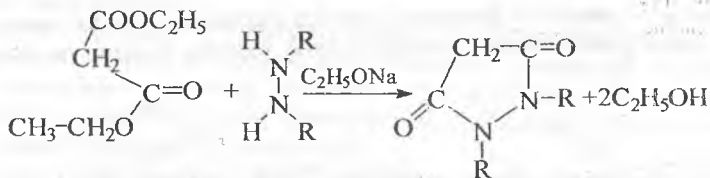
Малон эфирини галогенлаш ва нитрозирлаш мумкин:



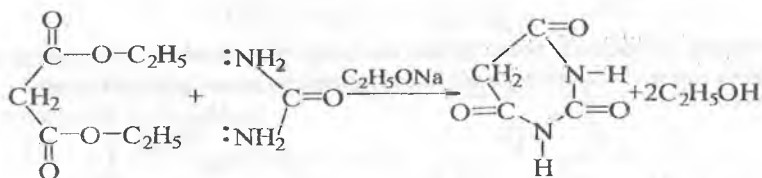
Бу бирикмалардан аминокислоталар ва кўп асосли кислоталар синтез қилинади. Масалан,



Малон эфирнинг гидразинлар билан реакцияси натижасида гетероҳалқали бирикмалар—пиразолидиндионлар ҳосил бўлади:

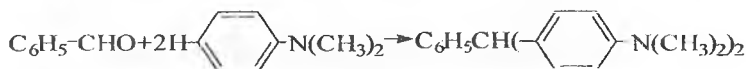


Малон эфир мочевина билан барбитур кислотани беради:

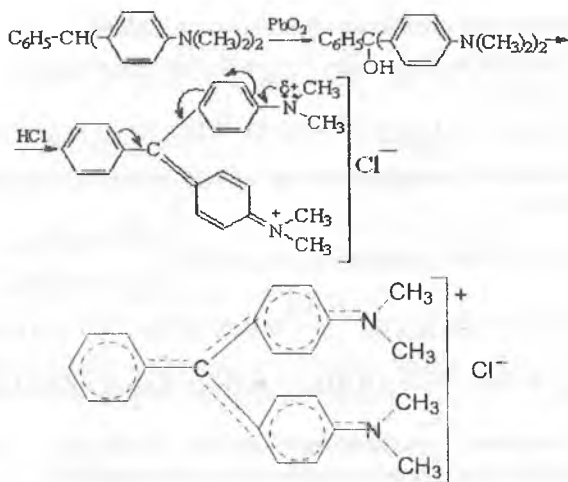


Ароматик альдегидлар, кетонлар ва кислота ангидридлари, ушамчи ароматик аминлар ва феноллар билан реакцияси трифенилметан бўёқларини олиш учун ишлатилади. Реакция протон (H_2SO_4) ва апротон кислоталар таъсирида олиб борилади.

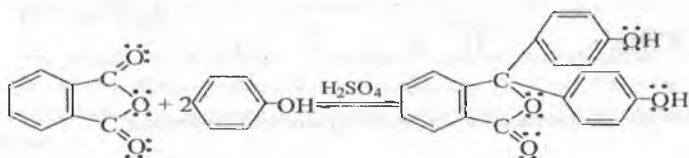
Бензальдегид ва диметиланилиннинг ZnCl_2 таъсиридаги реакциясидан малахит кўкининг рангсиз лейко асоси ҳосил қилинади:



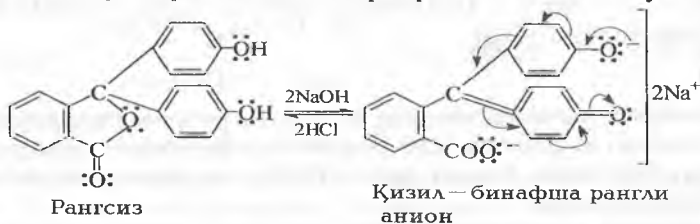
Лейко асосини кўрғошин-(IV) оксиди билан оксидланса рангсиз карбинолга айланади. Карбинолга хлорид кислота қўшилса малахит кўки ҳосил бўлади:



Фтал ангидридининг феноллар билан конденсацияси сульфат кислота ёки рух хлорид катализатори таъсирида олиб борилса фталеинлар ҳосил бўлади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот фенолфталеин деб аталади ва унга NaOH таъсир эттирилса, қизил-бифафша рангли анион ҳосил бўлади:

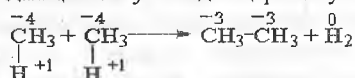


VI БОБ. ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

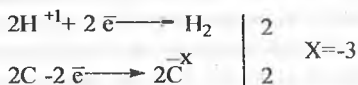
Органик кимёда органик бирикмаларни оксидлаш деганда молекула таркибига кислород атомини киритишга ёки водород атомини тортиб олишга ва қайтариш деганда эса молекулага водород атомининг бирикишига айтилади. Органик кимёдаги оксидланиш-қайтариш реакцияларини электрон назарияси асосида тўлароқ тушунтириш мумкин. Электрон назарияга биноан оксидлаш (ёки қайтариш) деб электронларни тўла ёки қисман йўқотишга ёки оксидланиш даражасининг ошишига айтилади. Углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда органик моддаларнинг брутто формуласидан фойдаланиш қабул қилинган. Аммо брутто формулалардан фойдаланиб, углероднинг оксидланиш даражаси аниқланганда турли бутун ёки касрли қийматлар ҳосил бўлади. Масалан, метанда углероднинг оксидланиш даражаси -4 га, этанда -3 га, пропанда -2,67 га ва бутанда -2,5 га тенг бўлади. Бу эса оксидланиш даражасини аниқлашнинг бошқа усулларини ахтаришга сабаб бўлди. Ж. Матье, Л. Алле (1957 й.) углерод атоми учун беш хил оксидланиш даражасини, Дж. Марч (1985 й.) эса органик бирикмаларни шартли равишда бешта категорияга бўлишни таклиф қилади.

Аммо тўйинган углеводородларнинг молекулаларидаги углерод атомларининг оксидланиш даражасини батафсилроқ текширилганда уларнинг турли оксидланиш ҳолатида эканлиги маълум бўлади ва оксидланиш даражасини аниқлашда брутто формуласидан фойдаланиш тўғри келмайди деган хулосага келинади (Курбатов Ю.В.).

Этан молекуласини икки молекула метан оксидланиб метил радикалларнинг бирикишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин:

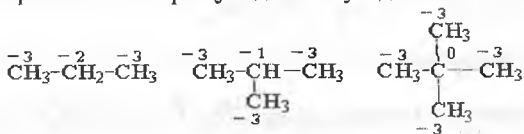


Иккала водород атомлари иккита электрон бириктириб водород молекуласигача қайтарилади:

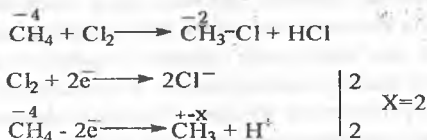


Иккала углерод атоми иккита электрон бериб, оксидланиш даражасини -4 дан -3 га оширади.

Пропан, изобутан, неопентандаги углерод атомларининг оксидланиш даражаларининг реал қийматлари қуйидагича бўлади:

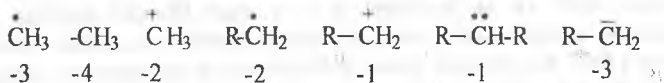


Углеводород водород атоми электроноакцептор ўринбосарга алмаштирилса углерод атомининг оксидланиш даражаси икки бирликка ортади. Бундай ҳолатни реакциянинг электрон баланс тенгламасидан кўриш мумкин:



Электронодонор ўринбосарлар (металлар, электромусбат металлоидлар- В, Р, Si) ва анионнинг заряди углероднинг оксидланиш даражасини ўзгартирмайди.

Радикалларнинг ва ионларнинг оксидланиш даражаси куйидагича аниқланади:



Атомлар ёки атомлар гуруҳининг валент ҳолатлари ўзгарганда углероднинг оксидланиш сонлари ўзгаради. Ҳисоблашлар кўрсатадики, молекулада битта π-боғ ҳосил бўлганда углероднинг оксидланиш даражаси бир бирликка ортади:



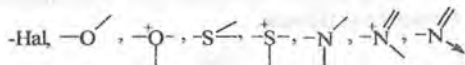
Органик бирикмалардаги углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда юқорида айтилганларга ва аорганик элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлаш қондасига риоя қилиб, куйидагиларга амал қилиш зарур:

1. Доймий оксидланиш сонларига эга бўлган атомларга (водород, металлар, галоген, кислород ва бошқаларга эътибор бериб, органик бирикмаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак;

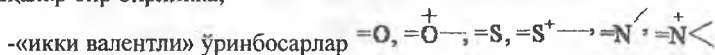
2. Электроманфийлиги $\chi < 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электромусбат атомлари (водород, металлар, электромусбат металлоидлар- В, Р, Si) углерод атомларининг оксидланиш даражаси манфий кийматини аниқлайди;

3. Электроманфийлиги $\chi > 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электроманфий атомлари оксидланиш даражасини ошишини ёки сонларнинг мусбат кийматини аниқлайди, шулар жумласидан,

«бир валентли» ўринбосарлар

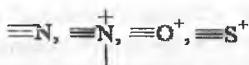


ва бошқалар бир бирликка;



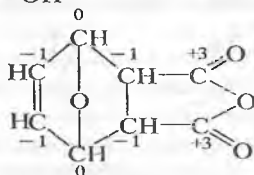
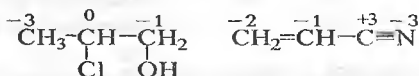
ва бошқалар икки бирликка;

— «уч валентли» ўринбосарлар

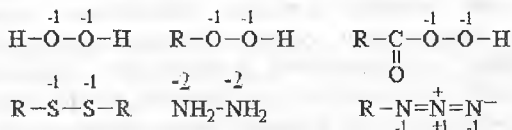


ва бошқалар уч бирликка оширади.

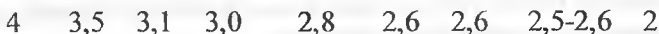
- углерод атоми ($\chi=2,5$) ўринбосар сифатида оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



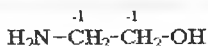
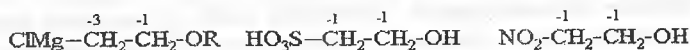
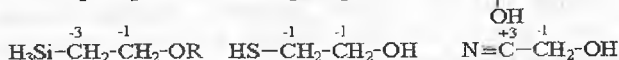
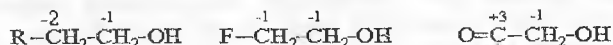
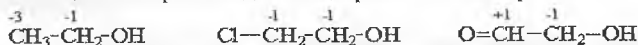
4. Углерод атомига ўхшаш бир хил гетероатомлар ҳам оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар ўзаро оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



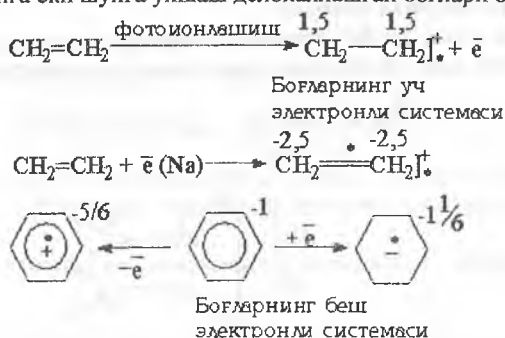
5. Турли гетероатомлар бўлганда Полингнинг элементлар электроманфийлик шкаласи χ қийматларидан фойдаланиш лозим бўлади:



Углероднинг оксидланиш даражасини электрон баланс тенгламалари асосидаги ҳисоблашлар кўрсатадики, кутбли ўринбосарлар (электрон-акцептор, электронодонор, «электронейтраль», шунга мос равишда электроманфий, электромусбат ёки С-атоми) қўшни (β -) ва ундан узоқроқда (γ -, δ - ва бошқа) жойлашган атомларнинг индуктив, мезомер ва бошқа таъсирларнинг йўналиши ва қийматлари оксидланиш даражасига таъсир қилмайди:



Бундай ифодалашда углерод атомининг оксидланиш даражаси касрли сон бўлиши мумкин, хаттоки у ноклассик локаллашган боғларга эга бўлиб, ток электронлар сонига ёки шунга ўхшаш делокаллашган боғлари бўлиши мумкин:



Проф. Ю.В. Курбатовнинг фикрича, органик бирикмалар молекуласидаги углерод атомининг реал оксидланиш даражаси қийматини аниқлаш учун куйидаги қоидаларга амал қилиш зарур:

Ҳар қандай углерод атомининг оксидланиш даражаси қийматини аниқлаш учун моддаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак. Ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг электромусбат қиймати, ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг мусбат қийматлари ёки («бир валентли» ўринбосарлар), бир бирликка («икки валентли» ўринбосарлар), икки бирликка («суч валентли» ўринбосарлар), уч бирликка оширишни ҳисобга олиш лозим.

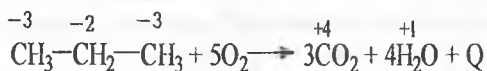
Агар углерод атоми ток электронларга эга (боғларнинг бир-, уч-, беш- ва етти электронли системалари) бўлган атомлар билан боғланган бўлса ёки делокаллашган боғлар тутса, углерод атоми ўринбосар сифатида оксидланиш даражасининг ўзгаришига ҳисса қўшмайди.

Шундай қилиб, биз органик кимёда қўлланиладиган расмий оксидланиш даражаси тушунчаси ўрнига умумкимё тушунчасини қўллаш ҳақида фикр юритдик. Умумкимё тушунчаси бўйича оксидланиш даражасининг ўзгариши ҳар қандай элементар реакцияларда электронларнинг (бир ёки жуфт электронларни) ўтиши билан боғлиқ бўлади. Бундан эса биз органик кимёда оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларини ёритишда фойдаланишга ҳаракат қиламиз.

Органик бирикмаларни оксидлашда оксидловчилар сифатида ҳаво кислороди, озон, калий перманганат, хром оксиди, калий бихромат ва H_2SO_4 аралашмаси, нитрат кислота, водород пероксид, гидропероксидлар, натрий персульфат, селен оксиди, кўргошин оксиди, кўргошин тетраацетат, металлларнинг оксидлари ва бошқалар қўлланилади.

Органик бирикмаларнинг тузилишига қараб, оксидланиш реакциялари осон ёки қийин боради. Айниқса, алканлар оксидловчилар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади. Умуман, алканларнинг оксидланиши турли йўналиш бўйича боради.

Алканлар кислородда тўла ёниб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Реакция жуда катта иссиқлик чиқиши билан боради (46000—50000 кж/кг.) Бунда алкан тўла оксидланади:





Аммо органик синтез учун углеводородларни қисман оксидлаб, спиртлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар олиш катта аҳамиятга эга. Алканларни оксидлаш суяқ ёки газ фазада олиб борилади. Алканларни қисман оксидлаш юқори ҳароратда, босим остида олиб борилади.

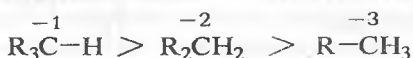
Молекуляр массаси катта алканлар оксидланганда, углерод-углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва турли карбон кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу усулдан фойдаланиб, саноатда синтетик кислоталар олинади ва улардан совун тайёрланади:



Оксидловчи сифатида молекуляр кислород қўлланилганда, углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни гидропероксидларга (аутооксидлаш) оксидлаш мумкин. Улардан спиртлар ва кислоталарнинг аралашмаси олинади. Учламчи углерод атомидаги С-Н боғ бирламчига нисбатан фаолроқ

бўлганлиги учун осон оксидланади. Оксидланиш тезлиги  боғдан

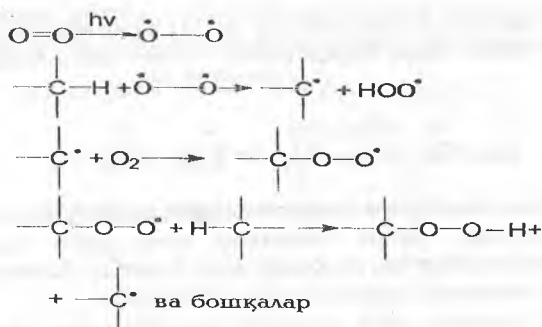
бирламчи  боғга қараб камаяди:



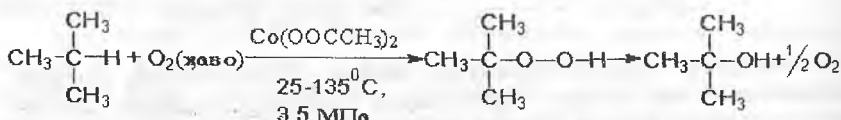
Эҳтимол, углерод водород боғларининг турлича кутбланганлигига сабаб углерод атомлари ҳар хил электроманфийлик қийматига эга. Углерод атомларининг оксидланиш даражаси ҳам ҳар хил ва оксидланиш жараёнида ҳосил бўладиган учламчи радикаллар иккиламчи ва бирламчи радикалларга нисбатан барқарордир.

Аммо, шунга қарамасдан молекуляр массаси кичик бўлган алканларни- $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} кислород билан катализаторлар иштирокида оксидлаб турли органик бирикмаларни олиш синтетик жиҳатдан катта аҳамиятга эга.

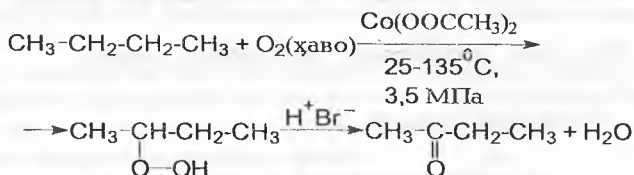
Алканларни оксидлашда кислород молекуласи бошлаб берувчилар таъсирида қисман бўлса ҳам радикалга ўтади. Бу алканлар молекуласидаги иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги С-Н боғи билан реакцияга киришиш учун етарли бўлади:



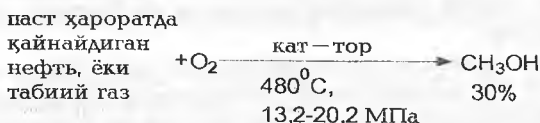
Ҳосил бўлган гидропероксидлар реакция шароитига қараб турли кислородли бирикмаларга парчаланadi. Масалан, изобутанни 25-135⁰С да 3,5 МПа босим остида Со(ООССН₃)₂ иштирокида ҳаво кислороди билан учламчи бутил спиртигача оксидлаш мумкин:



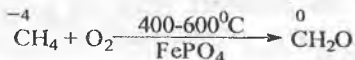
Худди шундай шароитда n-C₄H₁₀ ни метилэтилкетонгача оксидланади:



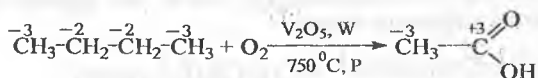
Ҳосил бўлган гидропероксид НВг билан парчаланadi. Табиий газларни ёки нефтни паст ҳароратда қайнайдиган фракциясини 13,2-20,2 МПа босим остида О₂ билан металл катализатор иштирокида 480⁰С да оксидланса 30% унум билан метанол ҳосил бўлади:



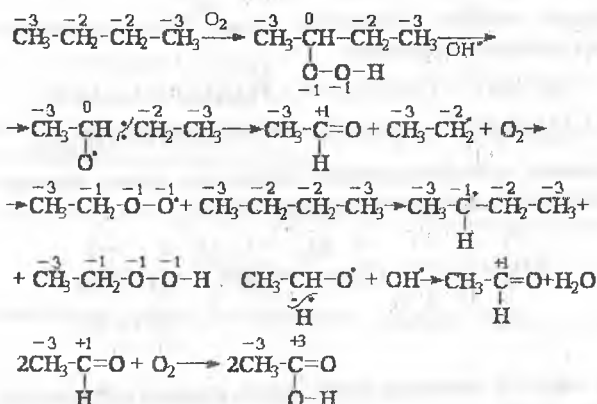
Метанни оксидлаб чумоли альдегиди олинади:



Бутан ҳаво кислороди билан ванадий оксиди, вольфрам метали иштирокида юкори ҳароратда оксидланса сирка кислота ҳосил бўлади:

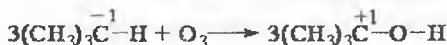


Реакция углерод атомлари оксидланиш даражасининг ўзгариши билан боради:

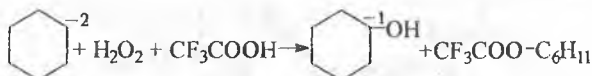


Реакция саноатда сирка кислота олиш учун ишлатилади.

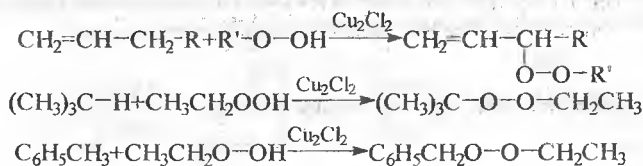
Учламчи С-Н боғи тутган алканларни оксидлаш перкарбон кислоталар, калий перманганатнинг ишқорли эритмаси, хромат ва бихроматларнинг кислотали аралашмасида УБ нур таъсирида ёки озон билан олиб борилса спиртлар ҳосил бўлади:



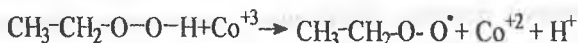
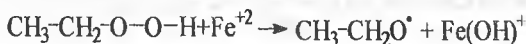
Алканлардаги иккиламчи углерод атомларини ва циклоалканларни оксидлаш учун пергидрол ва трифторсирка кислота ишлатилса, иккиламчи спиртларнинг аралашмаси ва уларнинг трифторацетатлари ҳосил бўлади. Масалан:



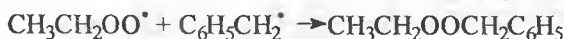
Агар оксидловчилар сифатида гидропероксидлар ва Cu^{+1} , Co^{+3} , Fe^{+2} каби бошлаб берувчилар иштирокида оксидлаш олиб борилса учламчи, бензил- ва аллил ҳолатидаги углерод атомларидаги С-Н боғи пероксидларга ача оксидланади:



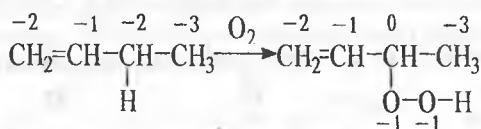
Реакциянинг биринчи босқичида RO^\cdot ёки $R-OO^\cdot$ ларнинг ҳосил бўлиши бошлаб берувчининг табиатига боғлиқ:



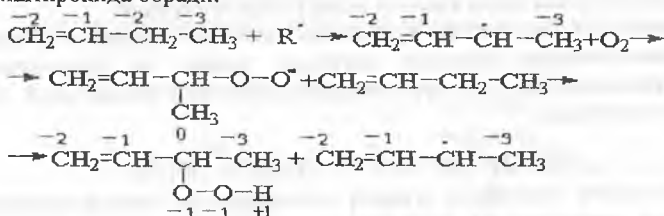
Реакциянинг кейинги босқичида ҳосил бўлган радикаллар углеводородлар билан реакцияга киришади:



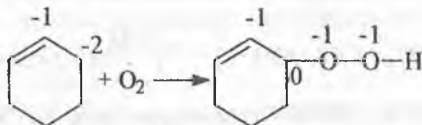
Алкенларнинг аутооксидланиши натижасида аллил ҳолатдаги водород атоми оксидланади ва гидропероксидларни беради:



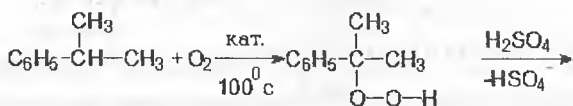
Реакция жараёни занжирли бўлиб, эркин радикал механизмда ва бошлаб берувчи иштирокида боради:



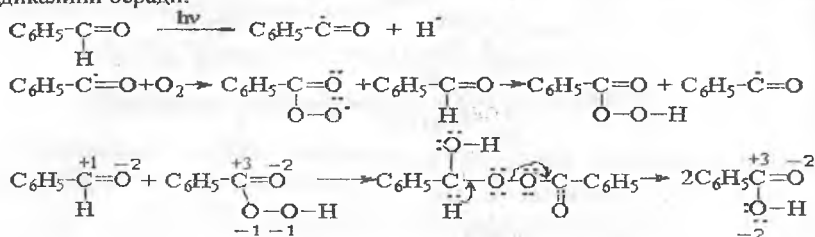
Циклогексен ҳам аутооксидланиш реакциясига киришиб циклогексенил-гидропероксидни ҳосил қилади:



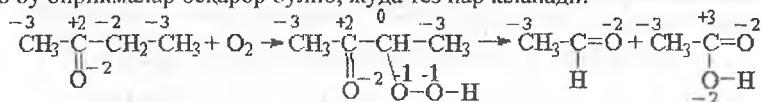
Аутооксидланиш реакцияси ёрдамида саноатда изопропилбензолдан фенол ва ацетон олинади. Реакциянинг дастлабки босқичида катализатор таъсирида селектив оксидланиш ҳисобига кумилгидропероксид ҳосил бўлади. Бу гидропероксид сульфат кислота таъсирида қайта гуруҳланади:



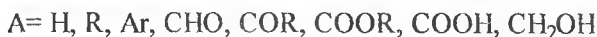
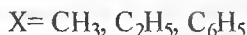
Ароматик альдегидлардан бензальдегид ҳам аутооксидланиш реакциясига киришади. У нур ва кислород иштирокида секин оксидланиб ароил радикалини беради:



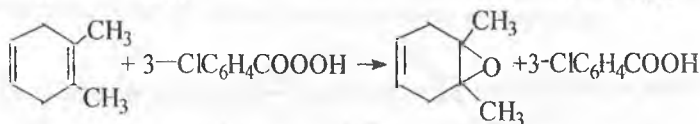
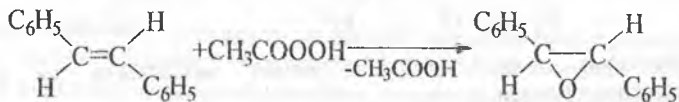
Кетонлар ҳам кислород таъсирида гидропероксидларгача оксидланади, аммо бу бирикмалар бекорор бўлиб, жуда тез парчланади:

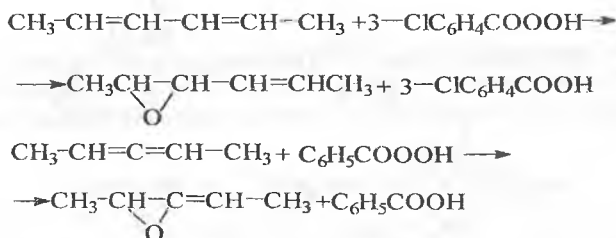


Умуман, оксидланиш усуллари орасида кислород тутган электрофиль реагентларни қўллаш кенг тарқалган бўлиб, алкенларни кислоталарнинг гидропероксидлари билан оксидланади. Бу реакция 1909 йилда Н.А. Прилежаев томонидан амалга оширилган. Реакция натижасида турли ўринбосарлар—R, Ar, CHO, COR, COOH, CH₂OH, COOR тутган оксидлар ва гликолар синтез қилинади:

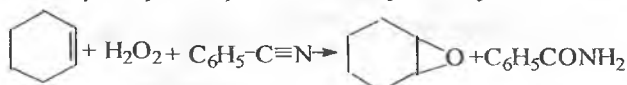


Оксидловчилар сифатида персирка, пербензой, 3-хлорпербензой ҳамда юкори фаолликка эга бўлган трифторперсирка ва 2,5-динитропербензой кислоталар ишлатилади. Оксидлаш фазовий жиҳатдан ўзига хос хусусиятга эга бўлган реакция ҳисобланади. Цис- ёки транс-алкенларни оксидлаб, цис- ва транс-оксидлар олинади. Шу усул билан алленлар, 1,3-диенлар, α,β-тўйинмаган мураккаб эфирлар оксидланади ва бу бирикмаларнинг оксидлари олинади:

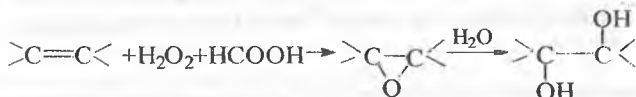




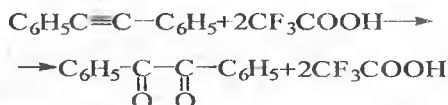
Бу усулни такомиллаштирилган шаклида гидропероксидлар ўрнига пергидроль билан кислоталар ёки уларга мос келадиган ангидридлар ёки пергидроль ва нитрилларнинг аралашмасини қўллаш мумкин:



Алкенларни водород пероксид билан чумоли ёки қахрабо кислоталари иштирокидаги реакциясида оксидлар ҳосил бўлади, аммо улар осон гидролизланиб транс-дигидроксиллаш маҳсулотларини беради:



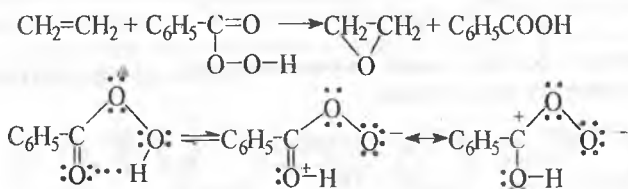
Н.А. Прилежаев реакцияси ёрдамида уч боғ тутган бирикмаларни ҳам α-дикетонларгача оксидлаш мумкин:



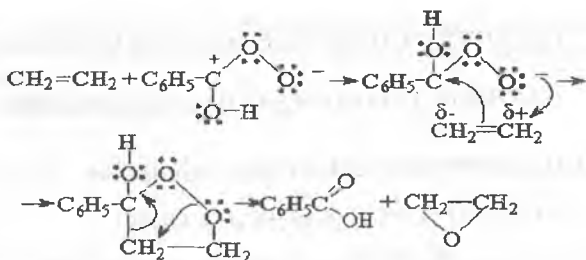
Гидропероксидлар C=N боғ тутган иминлар ва Шифф асосларини ҳам оксидлайди ва оксазиридинларни ҳосил қилади:



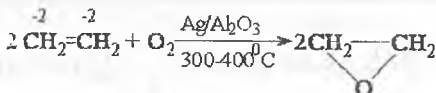
Н.А. Прилежаев реакцияси асосан бирикиш орқали боради:



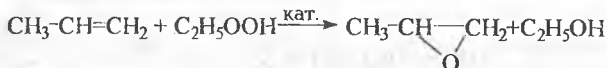
Кейин эса қўш боғга 1,3-дикутбли бирикиш кетади:



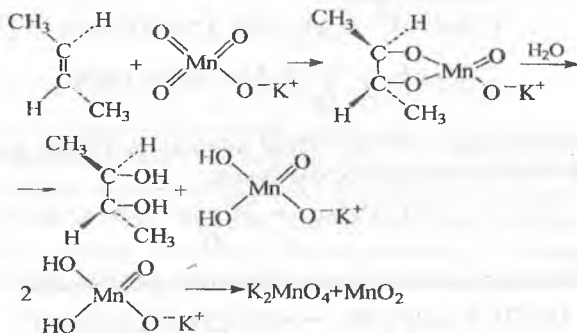
Ҳозирги вақтда этен оксиди саноатда этенни ҳаво кислороди билан кумуш метали ва алюминий оксиди иштирокида 300—400°C да оксидлаб олинади:



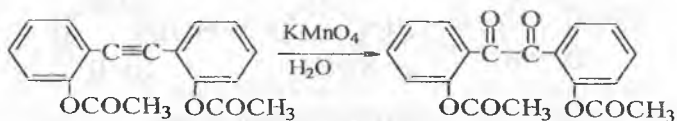
Аммо шу усул билан пропен оксидланса яхши натижа бермайди. Саноатда пропенни оксидлаш гидропероксидлар ёрдамида молибденнинг п-комплекси иштирокида олиб борилади:



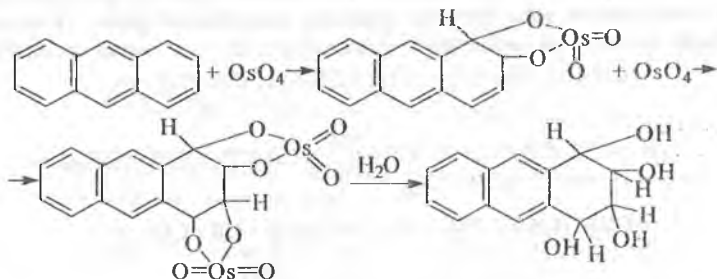
Алкенлар калий перманганатнинг сувли эритмаси таъсирида ишқорий муҳитда гликолларгача оксидланади. Бу реакцияни рус олими Е. Е. Вагнер 1888 йилда очган бўлиб, у стереоселектив цис-бирикиш орқали боради:



Ацетилен боғини калий перманганатнинг сувли эритмаси билан оксидланса дикетон ҳосил бўлади:

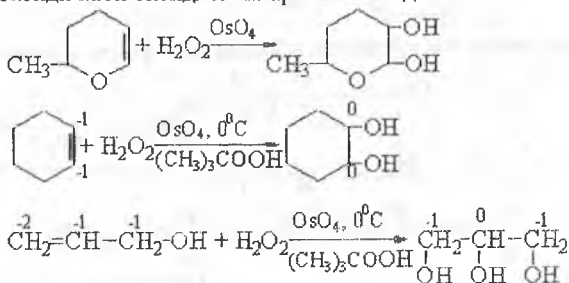


Оксидлаш осмий тўрт оксиди билан олиб борилганда ҳам реакция фазовий жихатдан селектив кетади ва цис-гликоль ҳосил бўлади. Шундан фойдаланиб антрацен молекуласининг α, β -ҳолатларини ҳам гидроксиллаш мумкин.



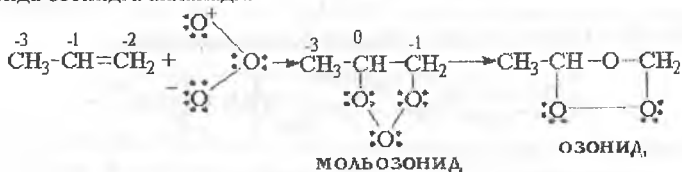
Бу усулда ишлатиладиган осмий тўрт оксиди кучли захарли бирикма ҳисобланади ва қиммат туради.

Цис-дигидроксилашнинг ўзгартирилган усулини қўллаб, алкенларни оксидлаш мумкин. Бунинг учун кам миқдордаги осмий оксиди катализатор сифатида қўшилади ва уни оксидлаб турадиган H_2O_2 , ушамчи $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$, морфолин N-оксиди каби оксидловчилар ишлатилади:

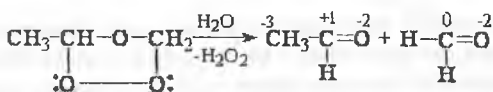


Осмий оксидининг азотли аналоглари OsO_4 (R_2NOsO_2 ёки R_3NOsO) ёрдамида ҳам алкенларни оксидлаб диаминбирикмаларни олиш мумкин.

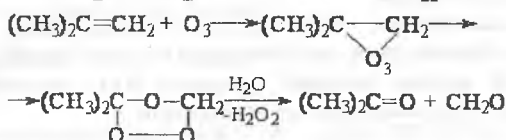
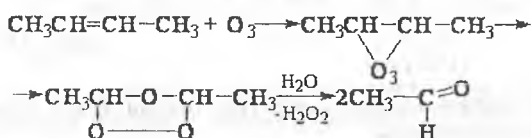
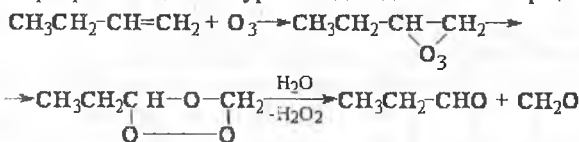
Алкенлар озон билан осон реакцияга киришади ва портлаш хусусиятига эга бўлган мольозонидлар ва озонидларни ҳосил қилади. Реакцияда дастлаб қарорсиз оралик маҳсулот мольозонид ҳосил бўлади ва у қайта гуруҳланиш натижасида озонидга айланади:



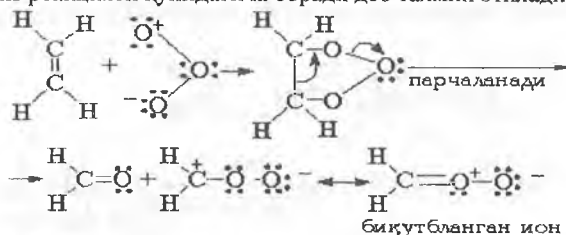
Озонидлар сув билан гидролизга учраб, альдегид, кетон ва водород пероксидни ҳосил қилади:



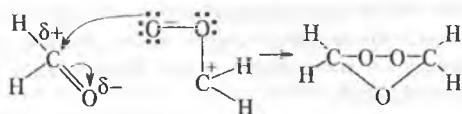
Озонлаш реакцияси алкенларни тузилишини аниқлаш учун ишлатилади, чунки оксидланиш кўш боғнинг узилиши ҳисобига боради. Шунинг учун бутеннинг изомерлари оксидланса турли альдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади:



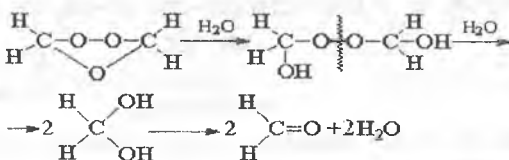
Озонолиз реакцияси қуйидагича боради деб тахмин этилади:



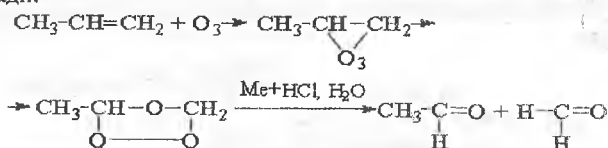
Бу ҳосил бўлган заррачалар бир-бири билан реакцияга киришиб озонидга айланади:



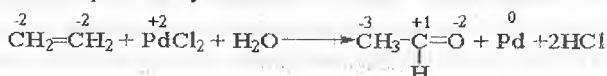
Озонид эса сув билан ёки қайтариш билан парчаланаяди:



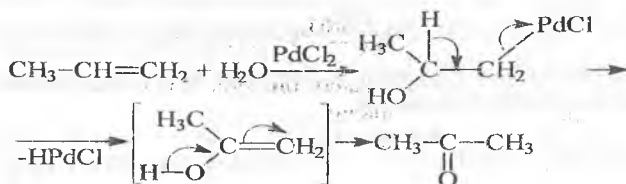
Озонолиз реакциясида альдегид ҳосил бўлса, у водород пероксид ҳисобига оксидланиб кислотага ўтади. Альдегид олиши учун гидролиз реакцияси Zn, Na/Al ва сирка кислота ёки HCl иштирокида қайтариш билан олиб борилади:



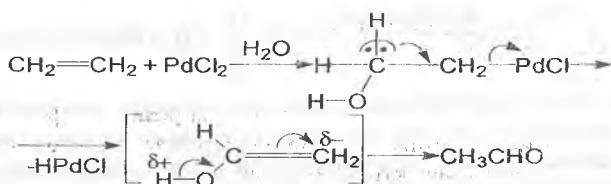
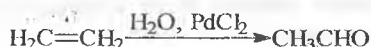
Алкенларни оксидлаш палладий тузлари иштирокида олиб борилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



Алкенларнинг H₂O билан реакцияси PdCl₂ катализаторлигида боради. Бу катализатор электрофил ва оксидловчи вазифасини ўтайди. Алкенга электрофил ва нуклеофил синхрон бирикади, ҳамда палладий гзриди ажралади ва енол қайта гуруҳланади.



Саноатда бу реакция ёрдамида сирка альдегиди олинади:



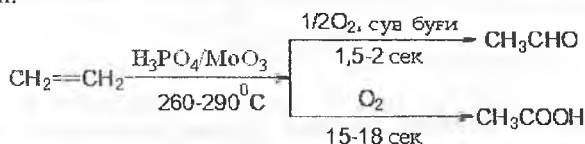
Палладий хлорид мис тузи, O₂ ва HCl ҳисобига қайта ҳосил бўлади:



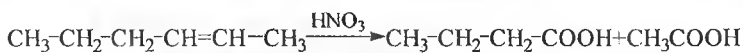
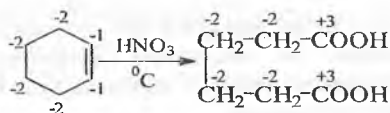
Сирка альдегиди олишининг янги усулида яъни этилендан этилен оксиди ҳосил бўлиши жараёнида чиқади. Этилен ва O₂ аралашмаси ортофосфат кислота шимдирилган молибден уч оксиди юзасидан ўтказилади. Реакция

натижасида этилен оксиди ҳосил бўлади. У ортофосфат кислота таъсирида сирка альдегидига изомеризация оркали ўтади.

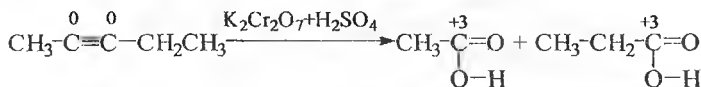
Боғланиш вақтини қисқартириш ва альдегидни оксидланиши тўхтатиш учун аралашмага сув буғи юборилади. Агар реакциянинг боғланиш вақти 1,5-2 секунддан 15-18 секундгача ва O_2 беришнинг тезлиги орттирилса CH_3COOH ҳосил бўлади:



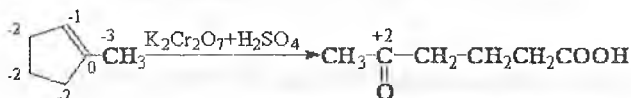
Қучли оксидловчи нитрат кислота ($\rho=1,4$) таъсирида алкен молекуласининг қўш боғи узилади ва карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексен нитрат кислота билан қиздирилса адипин кислота ҳосил бўлади:



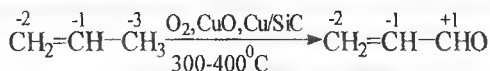
Алкинларни калий перманганат, бихромат ва сульфат кислота таъсирида карбон кислоталаргача оксидланади:



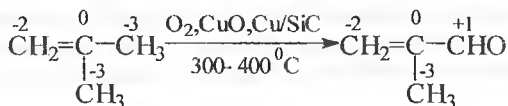
Бихромат ва сульфат кислота билан метилциклопентенни γ -ацетилмой кислотагача оксидлаш мумкин:



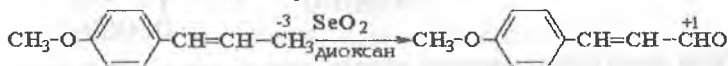
Аммо айрим оксидловчилар таъсирида ва реакция шаронтига қараб қўш боғнинг α -ҳолатидаги метилен ёки метил гуруҳларни ҳам оксидлаш мумкин. Масалан, саноатда аралаш катализаторларни қўллаб, пропен ҳаво кислороди билан акролеингача оксидланади:



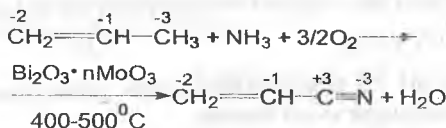
Шунга ўхшаш 2-метилпропендан α -метилакролеин олинади:



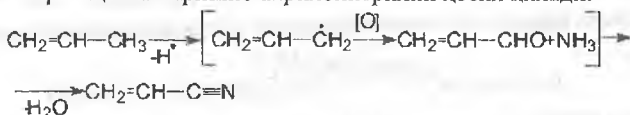
Айрим β -метилстиролларнинг метил гуруҳини селен оксиди таъсирида оксидлаб тўйинмаган алдегидлар синтез қилинади:



Акрилонитрил саноатда аммонолизли-оксидлаш оркали синтез қилинади. Реакциянинг унуми 65% ни ташкил қилади:

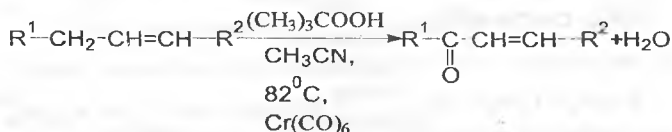


Патент маълумотларига қараганда, дастлаб пропендан аллил радикали ҳосил бўлади, у оксидланиб ўзгаришга учраб акролеинга ўтади. Акролеин аммиак билан реакцияга киришиб акрилонитрилни ҳосил қилади:

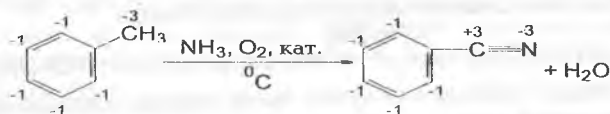


Реакцияни бундай бориши алкен молекуласи “аллил” ҳолатидаги углерод атоми оксидлаб кетон олиш билан исботланган.

Алкенларни аллил ҳолатини оксидлаш ушламчи бутилгидропероксид билан CH_3CN эритмасида $\text{Cr}(\text{CO})_6$ катализатори иштирокида олиб борилади:



Саноатда бензонитрил синтези ҳам аммонолизли оксидлаш усули бўйича амалга оширилади:

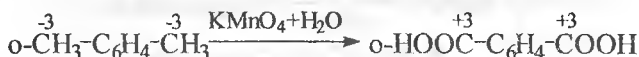


Демак, саноатда акрилонитрил ва бензонитрил каби техник материалларнинг синтези аммонолизли оксидлаш усули билан олиб боришга асосланган:

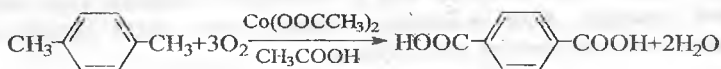


Қўш боғга nisbatan α -ҳолатда жойлашган метилен гуруҳ анча осон спиртгача оксидланади. Оксидлаш селен оксиди, сирка ангидриди ва сирка кислота иштирокида боради:

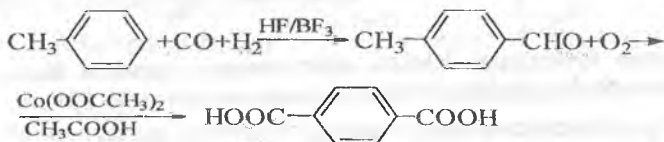
Диалкилбензоллар KMnO_4 ning сувли эритмасида оксидланса фтал кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, *o*-ксилолдан фтал кислота олинади:



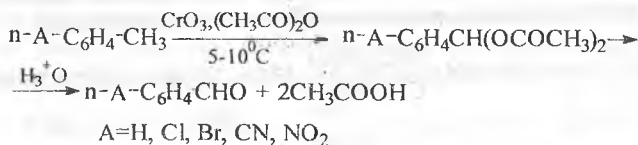
Агар *p*-ксилолни ксилород билан кобальт ацетат иштирокида сирка кислота эритмасида оксидланса терефтал кислота ҳосил бўлади:



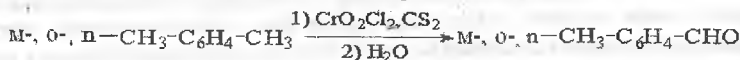
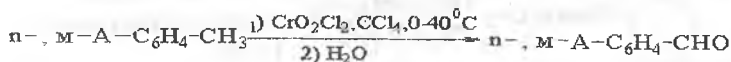
Яқинда толуол ва углерод оксиди (синтез-газ)дан икки босқичда терефтал кислота олиш усули ишлаб чиқилди:



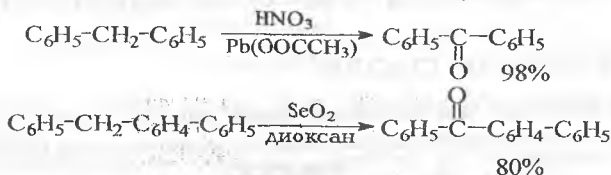
Бензол гомологлари ани алдегид ва кетонларгача оксидлаш мумкин. Алкилбензолларни хром оксиди ва сирка ангидриди аралашмасида оксидланса алдегидларни беради:



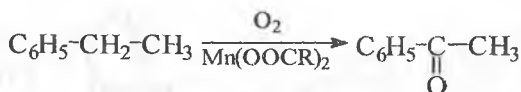
Агар оксидланишни хромилхлорид билан CCl_4 ёки CS_2 эритмасида олиб борилса алдегиднинг унуми юкори бўлади:



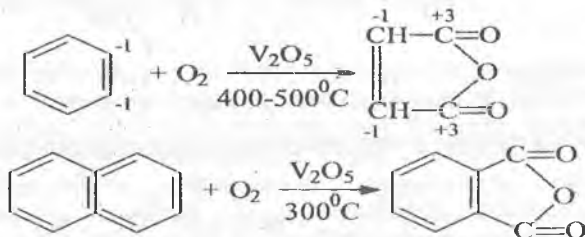
Диарилметан бирикмаларини суялтирилган нитрат кислота ёки селен оксиди таъсирида оксидлаб, саноатда дифенилкетонлар олинади:



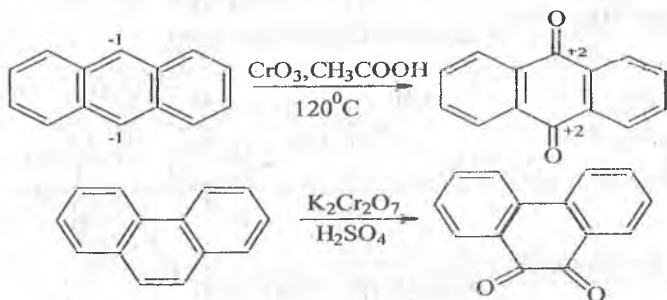
Этилбензол ҳаво ксилороди ва марганец тузлари катализаторлигида оксидланса ацетофенон ҳосил бўлади:



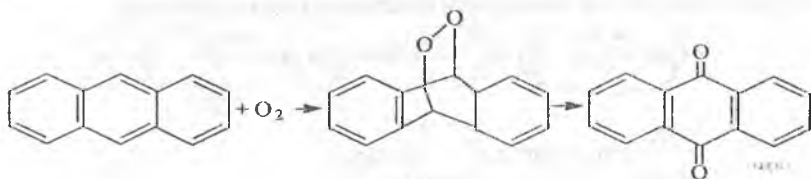
Бензол ва нафталин ҳаво кислороди ва ванадий-(V) оксиди иштирокида оксидланса малеин ва фтал ангидридларини беради:



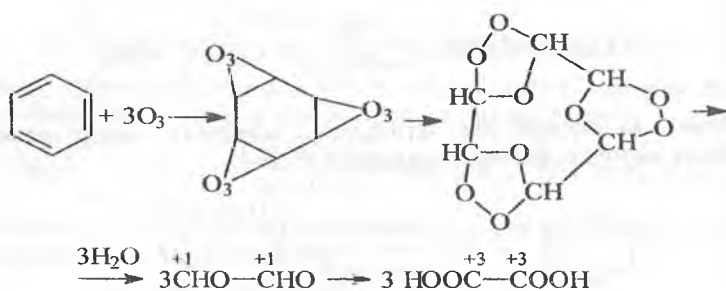
Конденсирланган ароматик бирикмалардан антрацен ва фенантрен нафталинга нисбатан осон оксидланади ва антрахинон ва фенантрен-хинонларни ҳосил қилади:



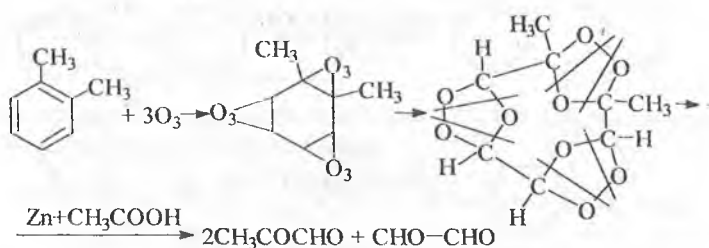
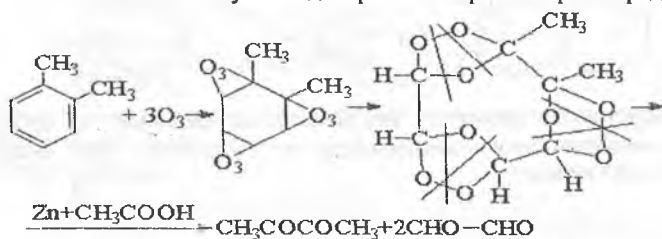
Антрацен ҳаво кислороди ва ультрабинафша нур таъсирида дастлаб фотооксидга ва охири антрахинонга айланади:



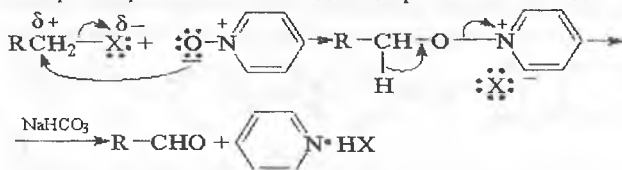
Бензол ва унинг гомологлари озон билан реакцияга киришиб триозонидларни беради. Уларни парчалаш эса диальдегидларни ёки карбон кислоталарни беради:



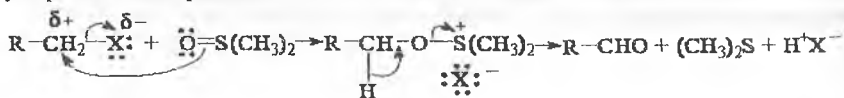
o-Ксилолни озонлаш уч хил дикарбонил бирикмаларни беради:

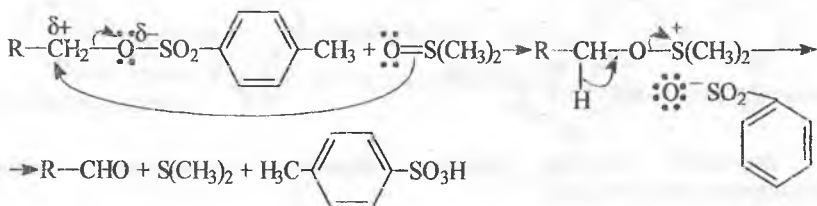


Бирламчи галогеналканларни ёки бирламчи спиртларнинг тозилатларини пиридин-N-оксид билан оксидлаб ва ҳосил бўлган N-алкоксипиридин тузларини ишқорий парчалаш билан альдегидлар синтез қилинади:

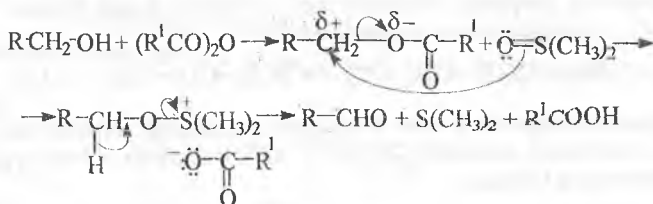


Амалиётда галогеналканларни триметиламин-N-оксид ёки диметил-сульфоксид таъсирида оксидланишнинг аҳамияти катта:

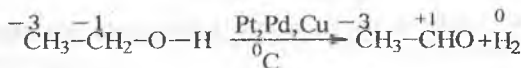




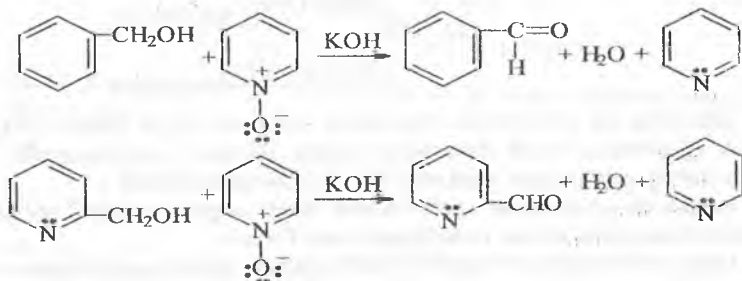
Бошқа бирикмаларга нисбатан спиртлар осон оксидланади. Оксидлаш ксилород ва мис, мис оксиди ҳамда турли оксидловчилар- KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ билан олиб борилади. Диметилсульфоксид ёрдамида спиртларни оксидланганда сирка, трифторсирка, метансульфон, трифторметансульфон кислоталарнинг ангидридлари, оксалат ва п-толуолсульфокислоталарнинг хлорангидридлари кўшилади. Реакциянинг дастлабки босқичида мураккаб эфир ҳосил бўлади, у диметилсульфоксид билан реакцияга киришади:



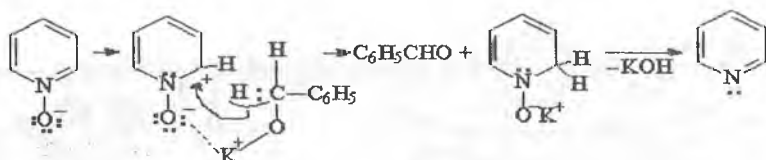
Спиртларни таркибидаги водородни дегидрогенлаш йўли билан чиқариб юбориш мумкин:



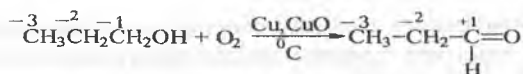
Айрим ароматик ва гетероароматик спиртларнинг алкоголятлари пиридин N-оксиди таъсирида дегидрогенлаш реакциясига киришади:



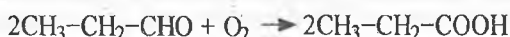
Пиридиннинг N-оксиди 1,3-диполь сифатида α -карбокатион маркази билан алкоголятдан гидрид ионни тортиб олади ва бензил спиртни бензальдегидга айлантиради:



Бирламчи спиртлар кислород ёрдамида оксидланганда дастлаб альдегидлар ҳосил бўлади:



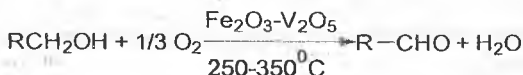
Альдегиднинг кайнаш ҳарорати доимо спиртнинг кайнаш ҳароратидан паст бўлади, шунинг учун реакция вақтида ҳосил бўлган альдегид ҳайдаб турилади. Акс ҳолда альдегид осон оксидланиб карбон кислотага айланади:



Иккиламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, пропанол-2 оксидланса ацетон ҳосил бўлади:

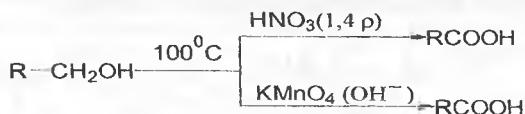


Бирламчи спиртларни ҳаво кислороди ва аралаш катализаторлар $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (1:3 нисбатда) юзасида $250\text{-}350^\circ\text{C}$ да оксидланса юқори унум билан альдегидлар ҳосил бўлади:



Чумоли ва сирка альдегидларини олиш учун эса ҳарорат $500\text{-}600^\circ\text{C}$ бўлиши керак.

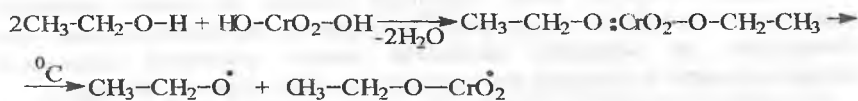
Бирламчи спиртларни конц. HNO_3 (унум 60-70%) ёки KMnO_4 ning ишқорли эритмаси билан 100°C да оксидланса карбон кислоталар ҳосил бўлади:



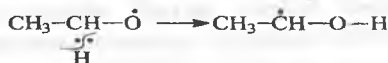
Бирламчи ва иккиламчи спиртларни оксидлаш учун натрий бихромат $+\text{H}_2\text{SO}_4$ (Килиани), калий бихромат $+\text{H}_2\text{SO}_4$ (Бекман) аралашмалари, хром оксиди, калий перманганат, марганец-(IV) оксиди ишлатилади.

Бирламчи спиртларни хром оксиди билан куруқ пиридин эритмасида оксидланса альдегид юқори унум билан ҳосил бўлади.

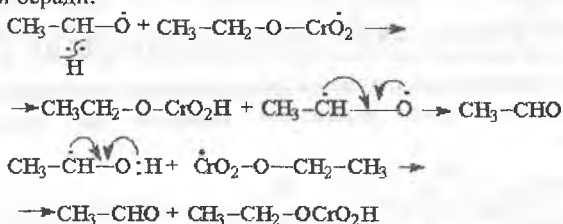
Оксидлаш гомолитик жараён бўлиб, реакция эркин радикал ҳосил қилиб кетади. Шу оксидловчилар ишлатилганда кислотали муҳитда оралик маҳсулотлар- мураккаб эфирлар ҳосил бўлади ва улар гомолитик парчаланеди ва оксидлаш жараёни занжирли давом этади:



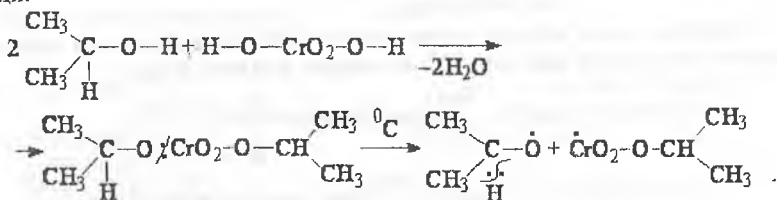
Эркин этокси радикал қайта гурухланиши натижасида гидроксиалкил радикалга айланади:



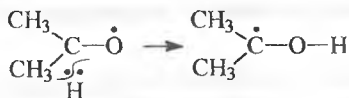
Бу радикаллар бошқа эркин радикаллар билан таъсирлашиб альдегидларни беради:



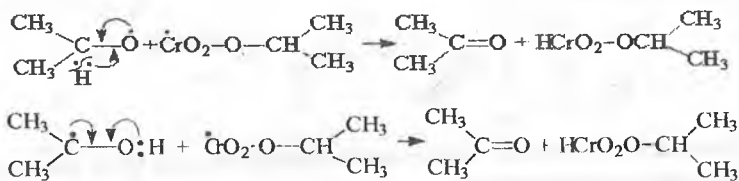
Иккиламчи спиртлар ҳам худди шундай тартибда оксидланиб кетонларни беради:



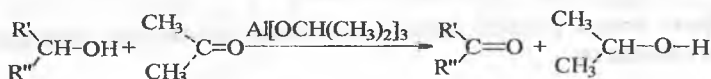
Ҳосил бўлган пропоксид радикал ҳам қайта гурухланиб гидроксиизо-пропил радикалга ўтади:



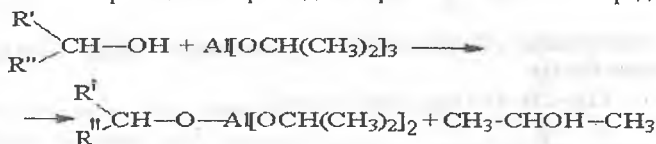
Эркин радикаллар бошқа эркин радикаллар билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



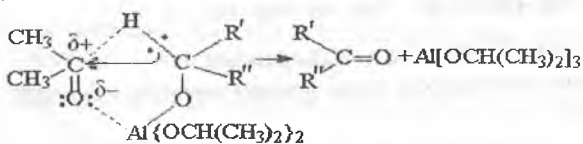
Учламчи спиртлар фақат кислотали муҳитда ва юқори ҳароратда оксидланади. Иккиламчи спиртларни Оппенауэр усули билан оксидлаш кўп қўлланилади. Бу реакцияда иккиламчи спиртга алюминий алкоголяти иштирокида ортикча микдорда олинган кетон таъсир эттирилади: Масалан,



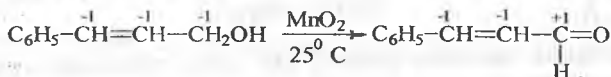
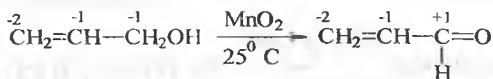
Реакция механизми бўйича дастлаб иккиламчи спирт алюминий изопрропилат билан реакцияга киришади ва аралаш алкоголятни беради:



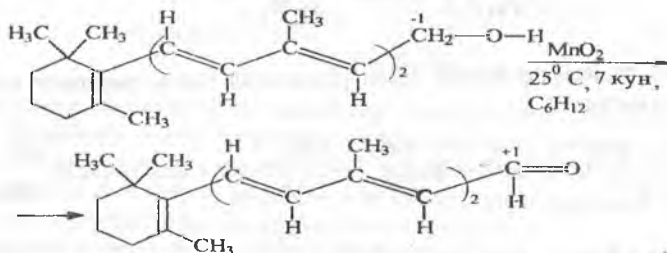
Аралаш алкоголят кетон билан комплекс ҳосил қилиб, карбонил углерод атомининг мусбат заряд қийматини оширади ва гидрид ўтишни осонлаштиради:



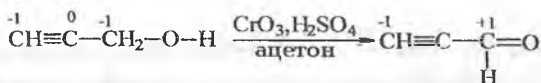
Таркибида фаол қўш боғ тутган спиртларни альдегидларгача оксидлаш учун янги тайёрланган марганец-(IV) оксиддан фойдаланилади:



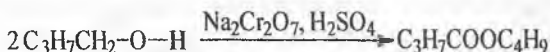
Айниқса, витамин А марганец-(IV) оксид билан оксидланса, қўш боғлар сакланиб қолади ва фақат спиртнинг гидроксиметил гуруҳи альдегидгача оксидланади:



Тўйинмаган спиртларни хемоселектив оксидлаш учун хром оксидининг ацетондаги эритмаси ишлатилади:

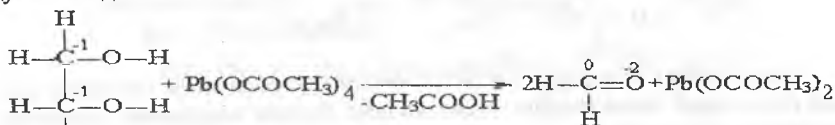


Хром оксидининг сульфат кислота билан аралашмасининг пиридиндаги эритмаси бирламчи ва иккиламчи спиртларни карбон кислоталаргача оксидлайди. Бирламчи спиртларни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса карбон кислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:

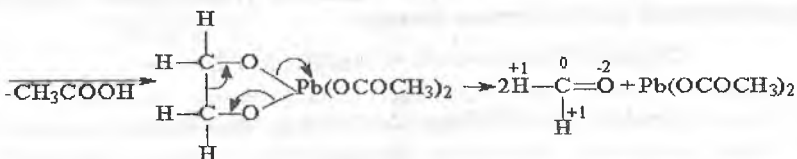
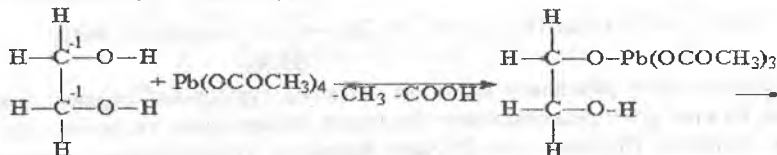


Икки атомли спиртлар- гликолар ва умуман кўп атомли спиртлар кўрғошин тетраацетат ёки периодат кислота билан оксидланганда углерод-углерод боғининг узилиши рўй беради ва карбонил бирикмалар ҳосил бўлади.

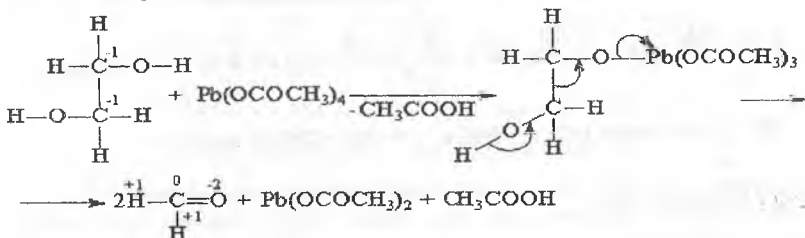
Цис- ва транс- гликоларни оксидлаш учун кўрғошин тетраацетат қўлланилади:



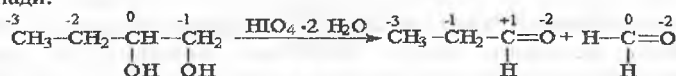
Реакция куйидагича боради:



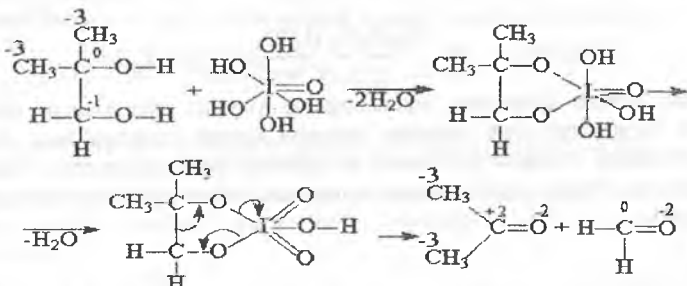
Цис-гликоларга нисбатан транс-гликолар кийинроқ оксидланади ва реакциянинг бориш тартиби куйидагича бўлади:



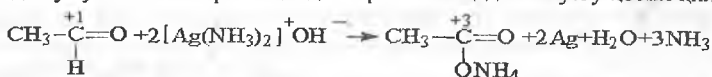
Периодат кислота гликолларни оксидлашда жуда яхши оксидловчи ҳисобланади:



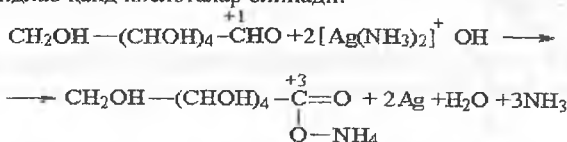
Кейинги текширишларнинг кўрсатишича периодат кислотанинг брутто формуласи H_5IO_6 экан. Бу кислотанинг $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ тузи синтез қилинган. Периодат кислотанинг сувли эритмаси жуда юмшоқ оксидловчи ҳисобланади. Икки атомли спиртни оксидлаш реакцияси оралик маҳсулот ҳосил қилиш билан боради:



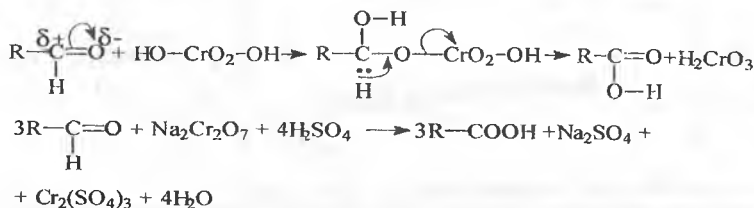
Альдегидлар кетонларга нисбатан кучсиз оксидловчилар таъсирида ҳам осон оксидланиб кислоталарни ҳосил қилади. Кумуш оксидининг аммиакли эритмасининг альдегидга таъсири характерли реакция ҳисобланади. Бу реакцияда кумуш метали эркин ҳолда ажралиб чиқади ва кўзгу ҳосил қилади:



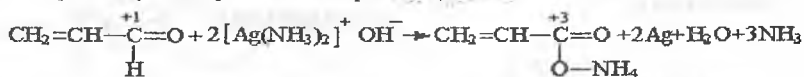
Кумуш кўзгу реакцияси ёрдамида альдегид гуруҳининг борлиги аниқланади. Кумуш кўзгу реакциясининг боришига молекуладаги гидроксил гуруҳ таъсир этмайди. Шунинг учун бу усул ёрдамида углеводларнинг альдегид гуруҳини оксидлаб қанд кислоталар олинади:



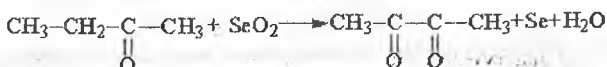
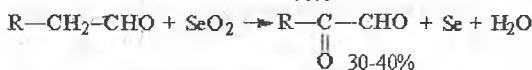
Альдегидларни хром кислота ёки натрий бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса ҳам кислоталар ҳосил бўлади:



Туйинмаган альдегидларни хемоселектив оксидлаш кумуш оксиди билан олиб борилса кўш боғ реакцияга киришмайди:

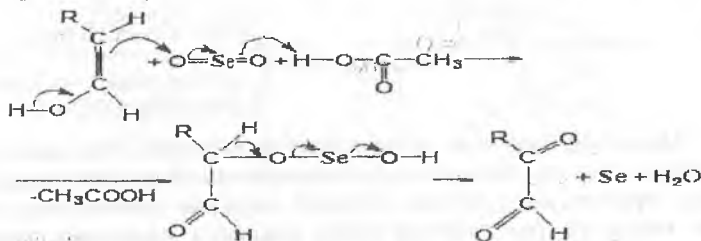


Альдегид ва кетонлар селен оксиди билан оксидланса оксидланиш карбонил гуруҳга нисбатан α -ҳолатда жойлашган метил- ёки метилен- гуруҳлар ҳисобига боради ва α -дикарбонил бирикмалар ҳосил бўлади:

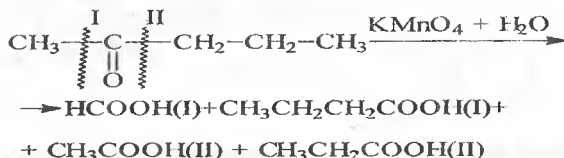


Реакция 0°C да муз сирка кислотида боради.

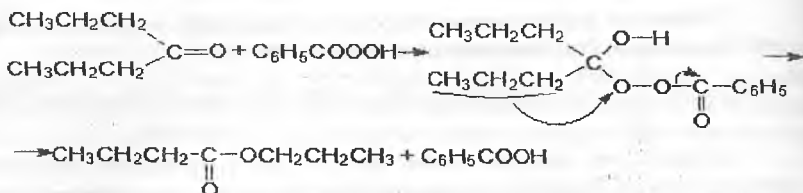
Бу реакцияга қуйидаги механизм таклиф этилган:



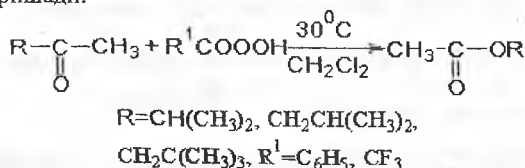
Кетонлар альдегидларга нисбатан анча қийин оксидланади ва оксидланиш карбонил гуруҳнинг икки ёнида боради ҳамда углерод-углерод боғининг узилиши ҳисобига тўртта кислотанинг аралашмаси ҳосил бўлади (Попов қоидаси). Масалан, метилпропилкетон оксидланганда қуйидаги кислоталар ҳосил бўлади:



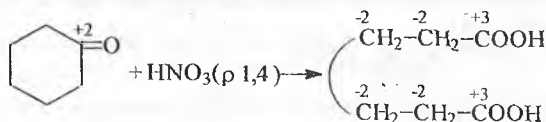
Кетонларни надкислоталар билан оксидланса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакция учун таклиф этилган механизм бўйича кетон ва надкислотадан аддукт ҳосил бўлади ва кетон алкил радикалининг кислородга қўчиб ўтиши содир бўлади:



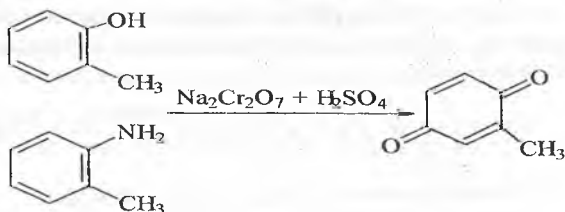
Реакциянинг қизиқарли томони шундаки, кетон молекуласидаги метил гуруҳ реакция шароитида кислородга кўчиб ўтмайди. Шу сабабли фақат симметрик кетонлар эмас балки алкилметилкетонлар ҳам оксидлаш реакциясига киришади:



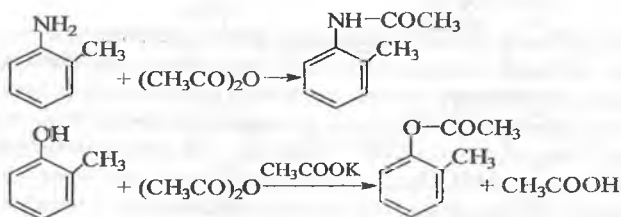
Халқа тутган кетонлар оксидланганда икки асосли карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексанон концентранган нитрат кислота билан оксидланса адипин кислота ҳосил бўлади:



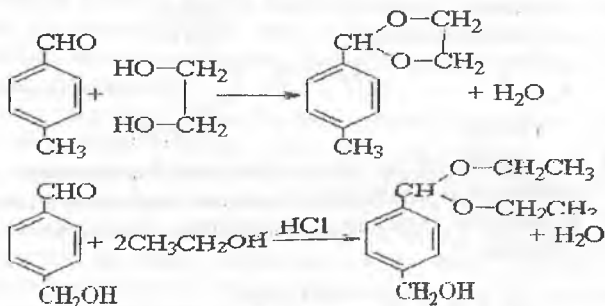
Айрим ҳолларда осон оксидланувчи функциональ гуруҳларни (масалан, гидроксил, альдегид, амина гуруҳлар) оксидланишдан қимёвий жиҳатдан ҳимоя қилиш зарурати пайдо бўлади. Шундай ҳолларда функциональ гуруҳларни сирка ангидриди ёки спиртлар билан реакцияга киритилиб, оксидланишга барқарор бўлган ҳолатларига ўтказилади. Масалан, феноллар, аминларни тўғридан-тўғри оксидланса хинонлар ҳосил бўлади:



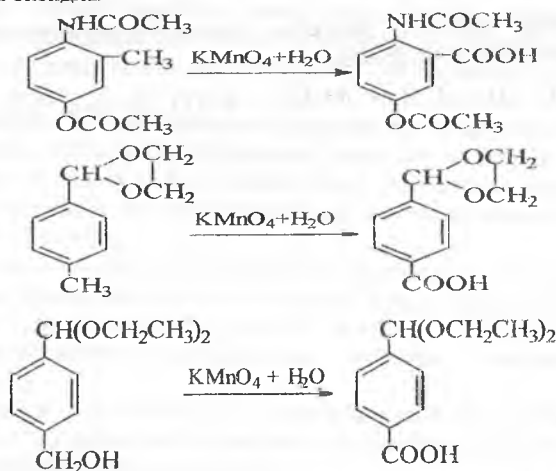
Ароматик ҳалқадаги амина- ва гидроксил гуруҳни сақлаб қолган ҳолда метил гуруҳни карбоксил гуруҳгача оксидлаш лозим бўлса, дастлаб амина- ва гидроксил гуруҳ сирка ангидриди таъсирида ҳимоя этилади:



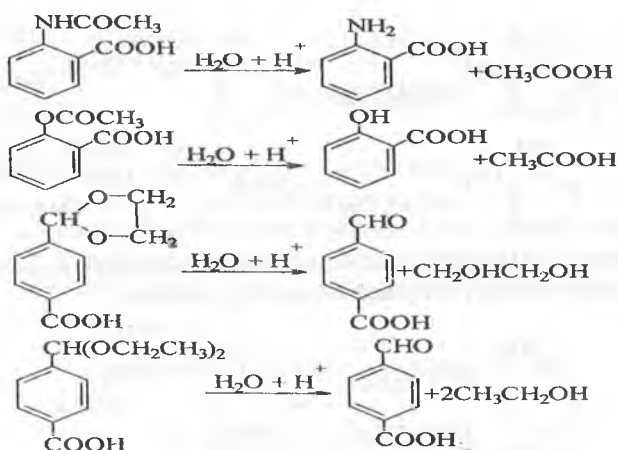
Толуил альдегиддаги ёки формилбензил спиртидаги альдегид гурухларни оксидлашдан саклаш учун улардан ацеталлар олинади:



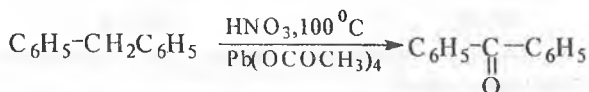
Бу бирикмалар оксидланса метил- ва гидроксиметил гурухлар карбоксилгача оксидланади:



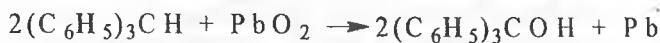
Сунгра химояловчи гурухлар гидролиз қилиниб, чиқариб ташланади:



Бир неча фенил гуруҳи тутган ароматик бирикмаларни ҳам оксидлаш мумкин. Дифенилметан суялтирилган нитрат кислота ва озгина микдордаги қўрғошин тетраацетат таъсирида оксидланса юқори унум (98%) билан бензофенон олинади:



Айниқса, молекула таркибида фенил гуруҳларни сони кўп бўлса, оксидланиш шунча осон кетади:



VII Б О Б. ҚАЙТАРИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик кимёда қайтариш реакциялари деб бирор молекула таркибига водород атомларини киритишга ёки бирор молекуладаги кислород атомлари сонини камайтиришга айтилади. Қайтариш реакциялари органик кимёда кенг тарқалган усул бўлиб, лабораторияда ва саноатда турли-туман моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Ёғларни гидрогенлаш, ҳар хил бўёқ махсулотларини тайёрлаш, доривор моддалар синтези ҳамда аъло навли мотор ёқилғиси изооктанни 2,4,4-триметилпентен-1 ва 2,4,4-триметилпентен-2 ларни гидрогенлаб олиш реакциялари қайтаришга мисол бўлади.

Ҳозирги даврда қайтариш реакцияси ёрдамида молекуласи битта углерод атоми (C_1 молекула кимёси) тутган бирикмалардан тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар, альдегид-кетонлар, моно- ва дикарбон кислоталар, мураккаб эфирлар ва бошқа функционал гуруҳ тутган моддалар кўп минг тонналаб синтез қилинади.

Қайтарувчи реагентлар вазифасини турли бирикмалар бажаради. Ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан абсолют спиртда ёки аммиакда, металлларнинг амальгамаси ва қалай кислотали муҳитда, темир нейтраль ёки кислотали шароитда, рух ва алюминий ишқорий ва кислотали муҳитда, литий алюмогидрид, литий ёки натрий боргидридлар, қалай (II), Fe(II), Ti (III) ларнинг тузлари, сульфидлар ва гидросульфидлар (Na_2S , KHS), натрий дитионит (натрий тетраоксодисульфат — $Na_2S_2O_4$), гидразин ва катор бошқа бирикмалар, ҳамда электрокимёвий қайтариш усули қўлланилади.

Умуман, органик бирикмаларни қайтариш реакцияларини компонентларнинг агрегат ҳолатига қараб, иккита синфга бўлиш мумкин: гомоген катализ ва гетероген катализ. *Агар реакциянинг дастлабки моддалари ва катализатор реакция аралашмасида эриган бўлса, гомоген катализ деб аталади.*

Гомоген катализ ўз навбатида ишлатиладиган катализаторларнинг турига қараб, кислота-асос, оксидланиш-қайтарилиш, ферментатив, координацион ёки металлокомплекс ва газ фазадаги (олтингургурт оксидини кислород билан каталитик миқдордаги азот оксидлари катализаторлигида оксидлаш реакцияси) гомоген катализга бўлинади.

Карбон кислота ва спиртлардан минераль кислоталар катализаторлигида мураккаб эфирлар олиш гомоген катализга мисол бўлади. Тирик организмларда мураккаб оксил катализаторлар- ферментларнинг таъсирида борадиган биокимёвий жараёнларнинг ферментатив катализи гомоген-каталитик жараёнларга киради.

Ҳозирги даврда истикболли усул фазалараро катализ ҳисобланади. Бу катализ ёрдамида ўзаро аралашмайдиган иккита суюқликда борадиган реакция тезлигини бир неча марта ошириш мумкин.

Тўртламчи аммоний ва фосфоний тузлари фазалараро катализатор вазифасини бажаради. Бу тузлар ҳам сувда, ҳам органик эритувчиларда яхши эрийди ва аорганик реагентларни органик фазага ўтказди ва реакция шу фазада боради.

Фазалараро катализда ишлатиладиган тузлар: $C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3]Cl^-$, $[(C_4H_9)_4N^+]Cl^-$, $[(C_8H_{17})_3N^+(CH_3)]Cl^-$, $[(C_4H_9)_4P^+]Cl^-$, полиэфирлар, кристалллар ва бошқалар киреди.

Кислота-асос катализи органик кимёда турли-туман органик сифт бирикмаларини синтез қилишда кўп ишлатилади. Кислотали катализни икки турга бўлиш мумкин: ўзига хос кислотали катализ ва умумий кислотали катализ. Ўзига хос кислотали катализ гидроксоний H_3O^+ иони таъсирида боради. Бунда субстратнинг протонлашиш босқичи реакция тезлигини аниқламайди. Субстратнинг протонлашган ва протонлашмаган шакллари орасида мувозанат мавжуд бўлади ва протонлашмаган шакlining микдори гидроксоний иони концентрациясининг ортиши билан камаёди. Ўзига хос кислотали катализ реакциясининг тезлиги муҳитнинг рН ига боғлиқ бўлади. Мураккаб эфирларнинг ва ацеталларнинг гидролизи ўзига хос кислотали катализга мисол бўлади.

Агар субстратнинг протонлашиши бутун жараённинг тезлигини аниқлайдиган босқич бўлса умумий кислотали катализ боради. Бундай ҳолатда протонларнинг манбаи вазифасини фақат гидроксоний H_3O^+ иони, балки эритмадаги ҳамма протондонор кислоталар- Бренстед кислоталари — CH_3COOH , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$ бажаради. Шунинг учун умумий кислотали катализда реакциянинг тезлиги эритманинг рН ва кучсиз кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Электрофиль ва нуклеофиль катализ. Электрофиль катализда Льюис кислоталари- $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$ қўлланилади. Фридель-Крафтс реакцияси электрофиль катализга мисол бўлади. Нуклеофиль катализаторларга- пиридин, ароматик ва алифатик аминлар ва гетероҳалқали аминлар киреди.

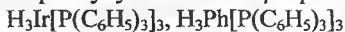
Органик кимёда оксидланиш-қайтарилш билан борадиган катализ валент ҳолатини ўзгартириши мумкин бўладиган металлларнинг ионлари иштирокида боради. Ион-катализатор қайтарилган шаклда бўлса, у оксидловчи билан агар у оксидланган шаклда бўлса, қайтарувчи билан таъсирлашади ва реакция тезлигини оширади. Ёғларни оғир металллар тузларининг таъсирида кўриши ва мис, марганец, кобальт, темир тузлари иштирокида спиртларни, аминларни, аутооксидланиши мисол бўлади.

Металлокомплекс катализда турли оралик металлларнинг (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni ва Si) тузлари ва комплекслари ишлатилади.

Реагентларнинг мувофиқлашиши элементларнинг электронларининг тузилишини ўзгартиради, натижада лиганд-молекуласининг ўзгаришлари содир бўлади.

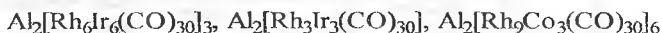
Металлокомплекс катализнинг афзаллиги шундан иборатки, улар юқори селективликка эга, реакция паст ҳароратда боради. Агар унинг оптик жиҳатдан фаол лигандлар билан комплекси катализатор сифатида ишлатилса, фазовий изомерлардан бири ҳосил бўлади, яъни асимметрик синтез амалга ошади. Металлокомплекс катализаторларга аорганик ва органик кислоталарнинг тузлари ва комплекслари киреди: $K_3[Co(CN)_6]$, $H_2[PtCl_6]$, $Fe(CO)_4$, $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $Ph_6(CO)_5$, $(RCOO)Me$.

Оралиқ металлларнинг азот ва фосфор органик бирикмалар билан ҳосил қилган комплекслари қайтариш учун катализаторлар вазифасини ўтайди:



Триалкил- ёки триарилфосфинлар ва фосфитлар лигандлар сифатида жуда кўп қўлланилади.

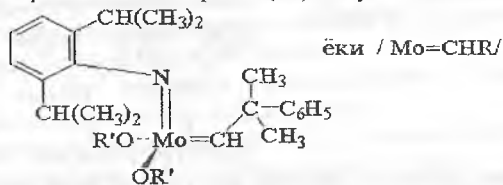
Хелат тузилишга эга бўлган 1,3-дикетонларнинг металл ҳосилалари органик эритувчиларда эрийди ва яхши катализаторлар ҳисобланади. Ферроцен- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ва унинг аналоглари $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ ни органик π -лигандлар билан комплекслари, оралиқ металлларнинг аллил ҳосилалари, турли табиатга эга бўлган лигандлар билан берган аралаш комплекслари $(\text{H})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3(\text{Co})$, кўп ядроли комплекслари- $(\text{Co})_4\text{-Co}(\text{Co})_4$ ва ўзида оралиқ металл атомларини тутган ва бир-бирлари билан ўзаро боғланган ўнлаб бирикмалар- мураккаб системалар гомоген катализаторлар сифатида ишлатилади:



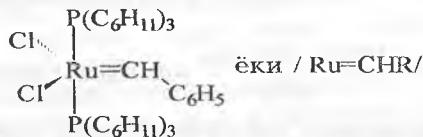
Ҳозир оралиқ металлларнинг комплекслари катализаторлар сифатида ишлатилмоқда. Бунинг натижасида илгари препаратив аҳамиятга эга бўлмаган ва номаълум реакцияларни олиб бориш имконияти яратилди. Органик кимёнинг бу соҳаси амалий аҳамиятга эга бўлиб, металлокомплекс катализ (МКК) деб аталади.

Алкенларни айрим реакциялари оралиқ металлларнинг комплекслари катализаторлигида боради. 2005 йилда Америка ва француз олимлари — Шовен, Шрок ва Граббслар алкенларни метатезис реакциясини ихтиро қилганлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлдилар. Алкенларни метатезис (диспропорцияланиш) реакцияси молибден, рутений ҳамда рений, ниобий каби оралиқ металлларнинг оксидлари, тузлари ва комплекслари иштирокида боради. Бундай катализаторлар гетероген $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ва гомоген $\text{NbCl}_5\text{-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{MoCl}_5\text{-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ катализаторларга бўлинади.

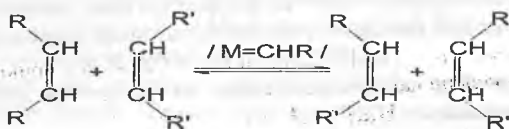
Шрокнинг карбен комплкслари $\text{Mo}(6+)$ ва қўшимча лиганддан иборат:



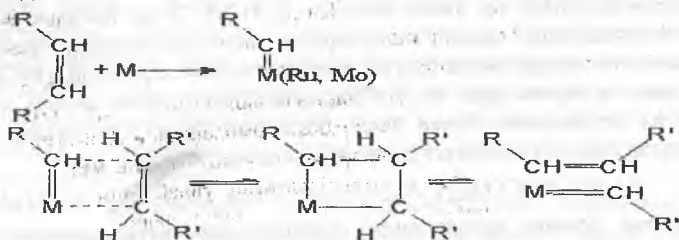
Граббснинг комплекси $\text{Ru}(2+)$ дан карбен лиганддан ва қўшимча трициклогексилфосфин ва хлориддан иборат:



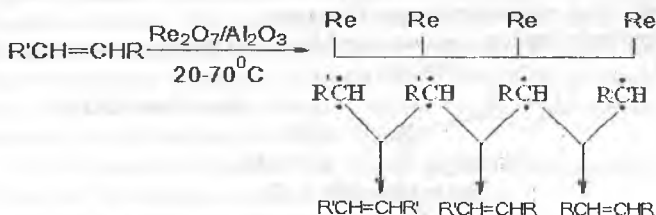
Метатезис реакцияси мувозанат ўзгаришидан иборат:



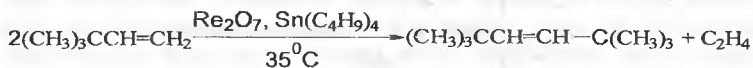
Шовен механизмида тўрт аъзоли металл ҳалқа ҳосил бўлади ва парчланади:



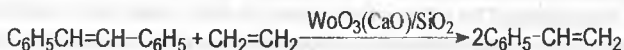
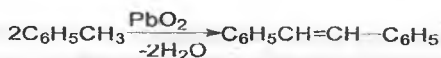
Реакциянинг босқичлари қайтар. Реакциянинг қандай бориши алкеннинг нисбий барқарорлигига боғлиқ. Бундай катализаторларнинг юзасига алкен молекуласи ютилади ва винил фрагментининг иккала $>\text{C}=\text{C}<$ боғлари гомолитик узилади. Эҳтимол, бундай ўзгаришлар углерод атомлари орбиталларининг ўзгарувчан валентли металлнинг буш орбиталлари билан таъсирлашиши ҳисобига содир бўлади. Ҳосил бўлган заррачалар зарядланмаган углерод атомлари тутган бўлиб, уларнинг ташқи электронлар қобиғи секстет электронларни тутати. Бундай заррачаларга *карбенлар* дейилади. Бу заррачалар катализатор юзасидаги тегишли металлнинг атомлари билан боғланган бўлади. Заррачалар ўзаро тўқнашиб, диспропорционирлаш маҳсулотларини беради:



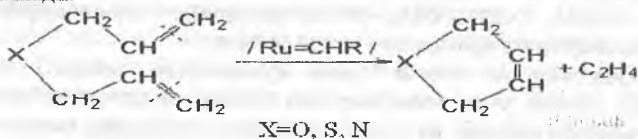
Агар ҳосил бўладиган алкенлар ёки улардан бири ноёб модда бўлса ва улар бир-бирдан қайнаш ҳарорати билан фарқ қилса, уларни ажратиш осон бўлади. Шу сабабли α -алкенларни диспропорционирланиш яхши натижа беради:



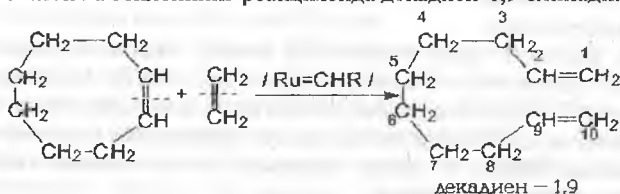
Метатезис реакциясидан фойдаланиб саноатда стирол синтез қилинади. Бунинг учун толуол PbO_2 билан оксидланади ва симм. дифенилэтилен олинади ва уни этилен билан реакцияси $\text{WO}_3/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ иштирокида олиб борилади:



Метатезис реакциясида фойдаланиб халқали ва гетероҳалқали алкенлар синтез қилинади:



Циклооктен ва этиленнинг реакциясида декадиен-1,9 олинади:



Умуман, металлокомплекс катализ органик кимё учун катта аҳамиятга эга бўлиб, турли бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади.

Гетероген катализ деб, суяқ ёки газ фазада катализатор юзасида борадиган жараёнга айтлади. Кимёвий sanoатда ишлаб чиқариладиган маҳсулотларнинг 70% ини гетероген катализ ёрдамида синтез қилинади.

Кўпинча катализаторлар вазифасини жуда майдаланган металлар бажаради. Айниқса, платина, палладий, рутений, родий ва никелни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Шу катализаторлардан платина, палладий ва никель нисбатан кўпроқ ишлатилади. Аммо никелнинг фаоллиги платинага ва палладийга қараганда пастроқ бўлганлиги сабабли у қўлланилганда қайтариш юқори ҳароратда ва босим остида олиб борилади.

Ҳозирги даврда техникада қўлланиладиган гетероген-каталитик жараёнларнинг асосийлари куйидагилардан иборат:

1. Тўйинган углеводородлардан— $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{16}$ ларни крекинг қилиб, бензин фракциясига мос келадиган $\text{C}_7\text{--}\text{C}_9$ углеводородларни олиш.

2. Каталитик риформинг- бир вақтнинг ўзида $\text{C}_6\text{--}\text{C}_8$ углеводородларни дегидрогенлашга, изомеризацияга ва циклизацияга учратиб ароматик углеводородлар- бензол, толуол ва ксилолларни олиш.

3. Каталитик алкиллаш билан кумол, этилбензол ва умуман, алкилбензолларни синтез қилиш.

4. Алкенларни гидратлаш орқали спиртлар олиш.

5. Sanoatда дегидрогенлаш билан этилбензолдан стирол, алканлардан алкенлар ва алкенлардан диен углеводородлар синтез қилиш.

6. Оксидлаш ва оксидлаш алмашилиш орқали бензолдан малъин ангидриди, нафталин ва о-ксилолдан фтал ангидриди олиш. Этандан этилен

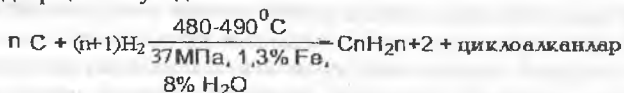
оксиди, пропендан акролеин, метанолдан чумоли альдегиди синтез қилиш саноат миқёсида олиб бориладиган жараёнлардир.

7. Таркибида $C=O$, CO_2 , $C=C$, $C\equiv C$, $C=NR$, $C\equiv N$, $N=O$, NO_2 боғлари тутган бирикмалардан гидрогенлаш билан органик бирикмалар синтез қилиш.

Тошқумир, кўнғир кўмир, қўш ва уч боғ тутган очик ёки ёпиқ занжирли бирикмаларни ҳамда турли функциональ гуруҳлар- F , $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OH$, $-C\equiv N$, $>C=O$, $-COOH$, $-COOR$, $-NO_2$, $-NO$ тутган органик бирикмаларни қайтариб ҳар хил моддалар олиш қайтаришга мисол бўлади.

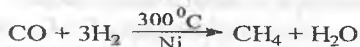
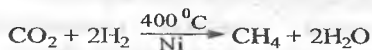
Тошқумир ва бошқа турли кўмирларни қайтариб углеводородлар олинади. Бунинг учун тошқумир ёки кўнғир кўмир майдаланиб оғир ёғлар билан аралаштирилади ва темир, молибден, вольфрам, никель оксидлари ва сульфидлари иштирокида водород билан $450-500^\circ C$ да ва $20-30$ МПа босим остида қайтарилади.

Бу усулнинг турли вариантлари таклиф этилган ва уларнинг айримлари саноатда қўлланилади. Масалан, сифати паст битум берадиган майдаланган кўмирнинг 8% H_2O билан ҳосил қилган пастаси водород билан $480-490^\circ C$ да 37 МПа босимда $1,3\%$ темир тутган махсус тайёрланган катализатор иштирокида қайтарилади. Бунда 1 тонна кўмирдан 25 кг газсимон ва 600 кг суюқ углеводородлар ҳосил бўлади:



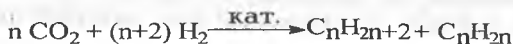
Реакция натижасида турли алканлар ва циклоалканлар ҳосил бўлади. Улар мотор ёқилгиси сифатида ишлатилади.

Кўмирни чала ёқишдан ис газини ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Шунинг учун ис газини ва карбонат ангидридни гидрогенлаш ёки уларни қайта ишлашнинг турли усуллари пайдо бўлган. Ис газини ва карбонат ангидрид гидрогенланса метан ҳосил бўлади. Катализатор сифатида никель метали ишлатилади (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1905):

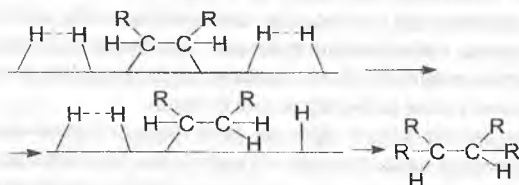


Ис газини каталитик гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторнинг табиати ва ҳароратга қараб ҳар турли маҳсулотлар ҳосил бўлади. Ис газини водород билан $180-300^\circ C$ ҳароратда кобальт ва темир тутган катализаторлар таъсирида қайтарилса алканларни беради.

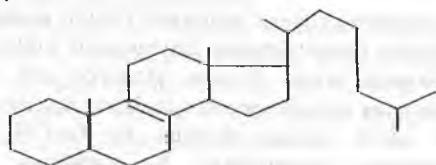
Углеводородларни CO ва H_2 дан синтез қилиш усули 1926 йилда Ф. Фишер ва Х. Тропш томонидан очилган. Ўттизинчи йилларнинг охирига келиб, Германияда шу реакциянинг саноат усули ишлаб чиқилди. Реакциянинг асосида CO ни гидрогенлаш ётган бўлиб, алканлар билан алкенларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



механизми охиригача аниқланган бўлмаса ҳам металл юзасига адсорбцияланган водород молекуласи гомолитик парчаланиши аниқланган. Тўйинмаган бирикманинг молекуласи ҳам катализатор юзасига адсорбцияланган бўлиб у ҳам фаоллашади. Алкен молекуласининг катализатор юзасига адсорбцияланиши фазовий жиҳатдан қулай томондан содир бўлади ва адсорбцияланган водороднинг бирикишидан ҳосил бўлган заррача металл юзаси билан σ -боғ ҳосил қилади. Углерод-металл боғи янги водород молекуласи ҳисобига узилади ва алкан ҳосил бўлади, юзадан десорбцияланади. Бу жараённи қуйидагича тасвирлаш мумкин:

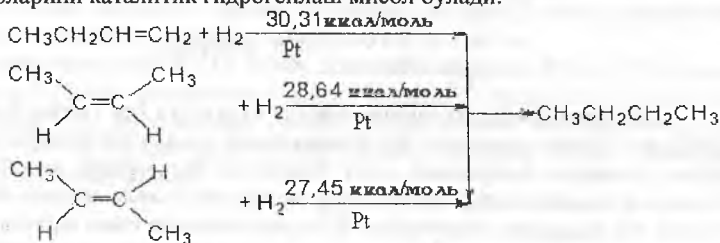


Натижада иккита водород атоми қўш боғ π -электрон булутининг бир томонидан бирикади ва цис-бирикиш кетади. Агар гидрогенлаш H_2 ва D_2 аралашмаси билан олиб борилса, водород ва битта изотоп атомининг бирикиши кузатилади. Алкенларни нормал шароитда қайтариб юкори унум билан маҳсулотларни олиш мумкин. Аммо молекуласи фазовий жиҳатдан етишиши қийин бўлган қўш боғ тутган бирикмалар бундан мустасно бўлади. Масалан, циклогексан ҳалқаларининг уланган жойида қўш боғ тутган бўлса, уни қайтариш мушкул бўлади:

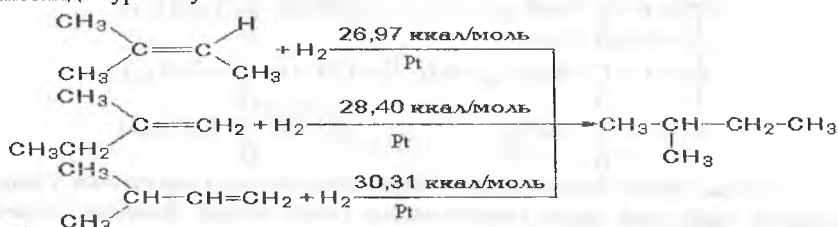


Алкенларни гидрогенлаш иссиқлик чиқиши билан боради. 1 моль алкен гидрогенланганда ажралиб чиқадиган иссиқликка гидрогенлаш иссиқлиги деб аталади.

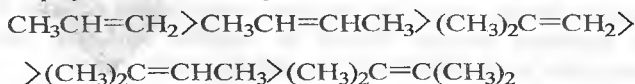
Алкен изомерларини гидрогенлаш иссиқликларининг фарқи уларнинг нисбий гидрогенлаш барқарорлигини аниқлашда қўлланилади. Бунга бутен изомерларини каталитик гидрогенлаш мисол бўлади:



Шундай қилиб, бутен-1 гидрогенланганда нисбатан кўпроқ иссиқлик ажралиб чиқади. Демак, бутен-1 кўп энергияга эга ва энг кам беқарор молекула бўлади. Агар цис- ва транс-бутен-2 лар гидрогенлаш иссиқлиги қийматларини бир-бирига солиштирсак, транс-бутен-2 барқарор молекула эканлиги маълум бўлади. цис-Бутен-2 ни метил гуруҳларини бир-бирига валент бўлмаган таъсирлашуви борлиги сабабли боғларнинг валент бурчакларини қисман силжиши рўй беради. Бу молекуланинг иссиқлик энергиясини оширади ва унинг барқарорлигини камайтиради. транс-Бутен-2 да бундай фазовий қаршиликнинг йўқлиги сабабли молекуланинг барқарорлиги ортади. Кўш боғ тутган углерод атомларида алкил гуруҳларининг сони ортса, молекуланинг гидрогенлаш иссиқлиги қиймати ва барқарорлиги ўзгаради. Бунни пентен мисолида кўриш мумкин:

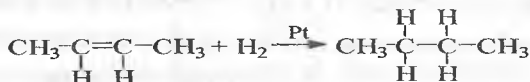


Кўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил гуруҳларнинг сони ортган сари алкенларнинг гидрогенлаш реакциясига киришиш қобилияти куйидаги қатор бўйича камайиб боради:

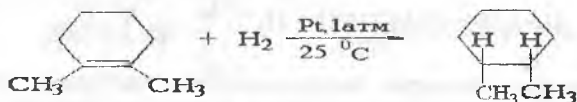


Триалкилалкенларни ва айниқса, тетраалкилалкенларни гидрогенлаш юқори ҳароратда ва босим остида боради.

Геометрик изомерлар ичида цис-изомер транс-изомерга караганда осон гидрогенланади. Масалан, цис-бутен-2 транс-бутен-2 га нисбатан осон гидрогенланади:

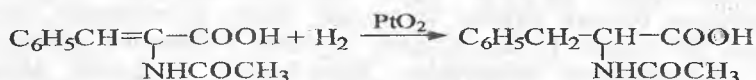
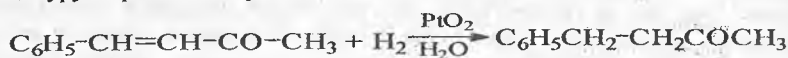


Циклогексен ҳалқаси тутган бирикмаларни ҳам гидрогенлаш цис-бирикишдан иборат. Масалан, 2,4-диметилциклогексен каталитик қайтарилса, цис-1,2-диметилциклогексан ҳосил бўлади:

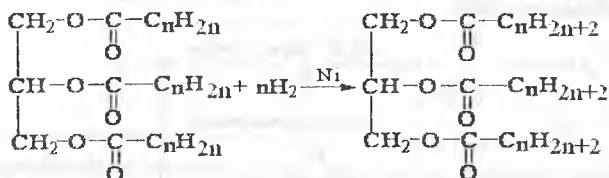


Алкен молекуласида турли функциональ гуруҳлар- -OH, -OR, >C=O, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONR₂, -C≡N, -NH₂, -NO₂, -NO мавжуд бўлса, улар

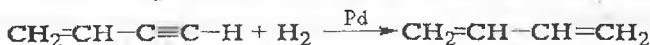
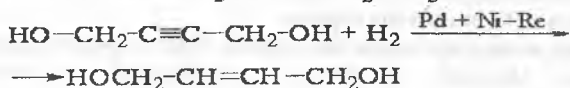
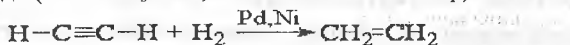
қўш боғни гидрогенлашга ҳалақит бермайди, аммо $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ дан бошқа гуруҳлар ҳам қайтарилади:



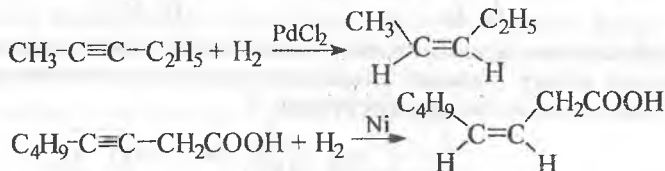
Тўйинмаган карбон кислоталарнинг триглицеридларини водород билан никель катализатори таъсирида селектив гидрогенлаб, саноатда шуларга муносиб тўйинган эфирлар олинади:



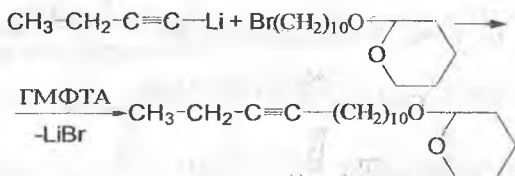
Уч боғ тутган бирикмаларни гетероген-каталитик гидрогенлаш ўзининг моҳияти билан қўш боғни гидрогенлашга ўхшаб кетади. Биринчи босқичда гидрогенлаш ўзига хос цис-бирикиш бўлиб, худди шундай қўш боғни гидрогенлашга нисбатан осонроқ боради. Шунга мувофиқ алкинларни гидрогенлашни алкен ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин бўлса, уч боғни қўш боғ бўлган ҳолда ҳам селектив гидрогенлаш мумкин. Бунинг учун фаоллиги нисбатан пастроқ бўлган ва таркиби мураккаб катализаторлар қўлланилади ($Pd-CaCO_3-PbO$, $Pd+Ni+Re$ ва бошқалар):



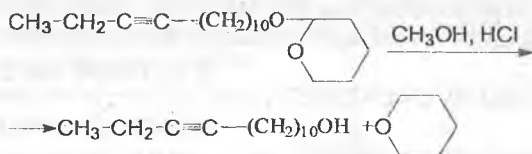
Алкинларни гидрогенлаш натижасида цис-алкенлар ҳосил бўлади:



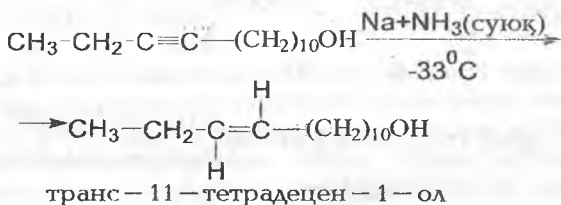
Диалкилацетиленларни цис-алкенларгача қайтариш учун стереоспецифик қайтарувчи диизобутилалюминий гидрид $(-i-C_4H_9)_2AlH$ ДИБАЛ-Н дан фойдаланиш мумкин:



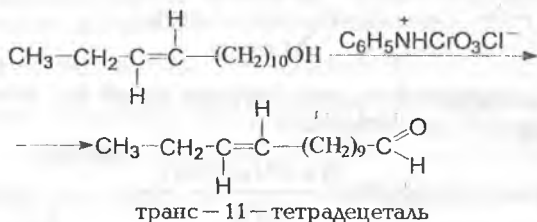
Ҳосил бўлган диалкилацетилен спиртининг химоя гуруҳи $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ таъсирида олиб ташланади:



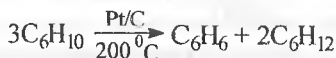
Алкинол натрий ва аммиак билан транс-алкенолгача қайтариледи:



Бу спирт пиридиний хлорхромат билан оксидланади:

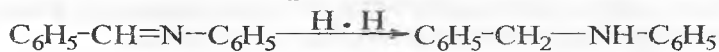
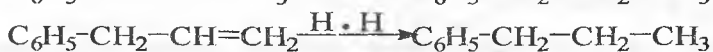
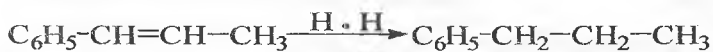


Каталитик гидрогенлашнинг энг қулай усули водородни кўчиши билан борадиган гидрогенлаш ҳисобланади. Бу усул буйича газ ҳолдаги водород ўрнига, водородини осон берадиган органик бирикмалар, кўпинча циклогексен, чумоли кислота, камрок эса 1,4-дигидронафталин, тетралин, циклогексанол қўлланилади. Айниқса, самарали катализатор вазифасини кўмирдаги палладий бажаради. Шу турдаги реакцияларнинг энг оддийси циклогексенни циклогексан ва бензолга айланишидир:

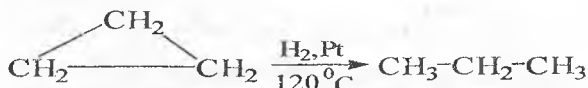


Бир молекула циклогексендан ажралиб чиққан водород унинг икки молекуласини циклогексангача қайтаради. Бундай жараён Зелинскийнинг

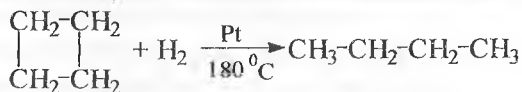
«қайтмас катализи» номи билан маълумдир. Водород кўчиши билан ажратилган ёки фаоллашган (ароматик ҳалқа ёки карбоксил гуруҳи ҳисобига) C=C боғни, C=N ва N=N боғларни гидрогенлаш мумкин:



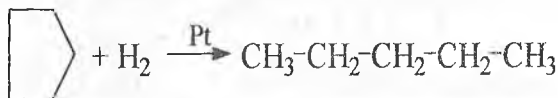
Циклоалканлар ҳам водород билан катализаторлар иштирокида реакцияга киришиб алканларни беради. Реакциянинг осон ёки қийин бориши ҳалқанинг тузилишига ва энергиясига боғлиқ. Умуман, углерод-углероднинг сигма боғи π-боғга нисбатан катта энергияга эга бўлиб, гидрогенолизи қаттиқ шароитда боради. Циклопропанинг C-C боғи ўзининг энергияси ва тузилиши жиҳатдан алкенларнинг π боғига жуда яқин бўлиб, Pt, Pd, Ni катализаторлигида гидрогенлашга осон киришади ва пропанни ҳосил қилади:



Циклобутан нисбатан камрок кучланган бўлиб, унинг углерод-углерод боғини узиш учун каталитик гидрогенлашни 180°C да олиб бориш керак:



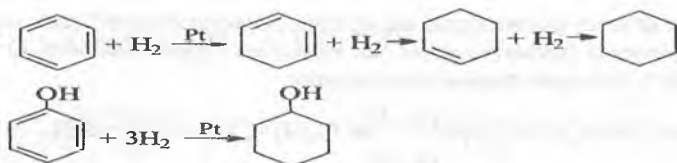
Циклопентани гидрогенлаш 300—310°C да боради:



Циклогексани шундай шароитда гидрогенлаш мумкин эмас.

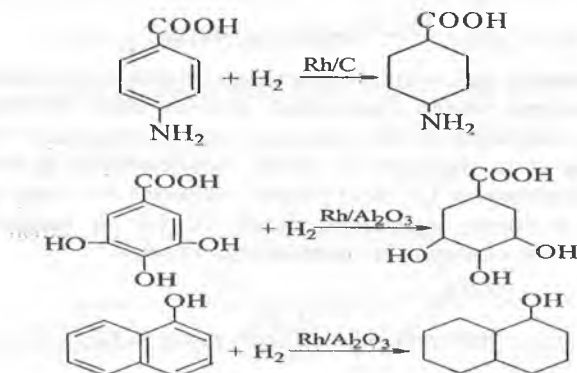
Ароматик углеводородларни гидрогенлашнинг биринчи босқичида битта кўш боғни қайтариш учун кўшимча энергия талаб этилади, чунки резонанс энергиясининг активацион қаршилигини енгиш зарур бўлади.

Шу сабабга кўра ароматик углеводородларни гидрогенлаш юқори босим ва юқори ҳароратда 150—160°C да платина ёки никель катализаторлигида боради. Шундай усул билан фенолларни ва нафтолларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

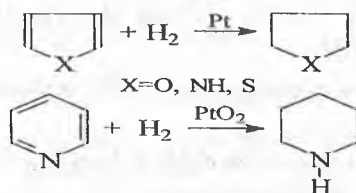


Нафталин ва унинг гомологлари нисбатан селектив гидрогенлаш мумкин, уларни шароитга қараб, тетралингача ёки декалингача қайтариш мумкин. Антрацен ва фенантрен гидрогенланса дастлаб мезо-дигидро, аста-секин эса тетра-, окта- ва пергидро- ҳосилаларни беради.

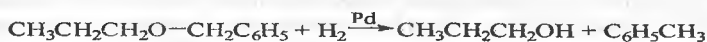
Ароматик карбон кислоталарнинг ядросини гидрогенлаш учун фаолрок ammo селективлиги пастроқ родий катализаторлари қўлланилади:



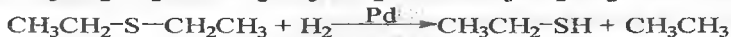
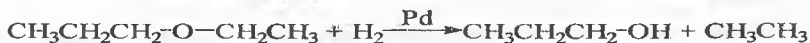
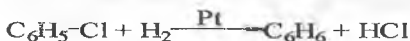
Ароматик бирикмаларга ўхшаб, O- ва N-атоми тутган гетероҳалқали бирикмаларни ҳам тўйинган гетероҳалқали бирикмаларгача гидрогенлаш мумкин:



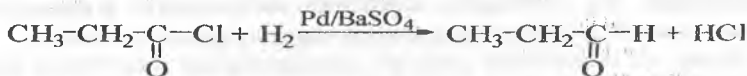
Бензил эфирларини қайтариш билан спиртларнинг ҳимоя гуруҳи олиб ташланади:



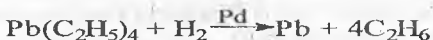
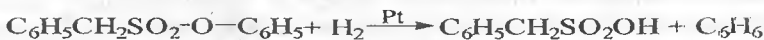
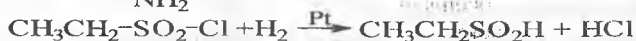
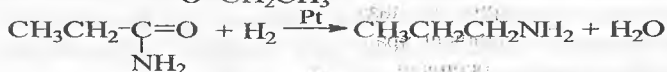
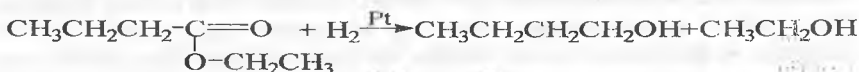
Углеводородларнинг турли-туман ҳосилалари- галогенбирикмаларни, спиртларни, оддий эфирларни, тиоэфирларни, кислота хлорангидридларини, мураккаб эфирларини, амидларини, сульфокислота эфирларини, уларнинг хлорангидридларини, аминларни, металлорганик бирикмаларни водород билан қайтариш мумкин:



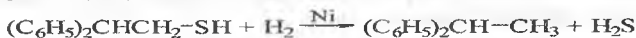
Карбон кислотага нисбатан унинг ҳосилалари осон қайтарилади. Айниқса, хлорангидридлар палладий иштирокида водород билан альдегидгача қайтарилади:



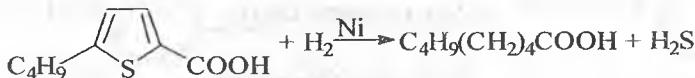
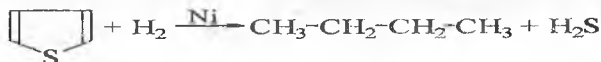
Бу реакцияни Розенмунд очган. Палладий катализаторининг фаоллигини пасайтириш учун у олтингугурт тутган тузлар билан ишланади. Қўпинча бундай катализатор ўзининг таркибида 5% палладий ва 95% барий сульфат тутади:



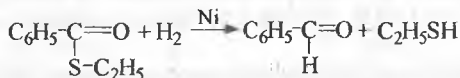
Қайтариш реакциясидан фойдаланиб, олтингугурт тутган органик бирикмаларни десульфидлаш қатга аҳамиятга эга:



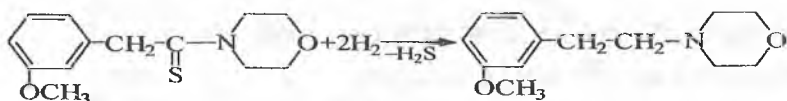
Тиофен бирикмаларини ҳам десульфидлаш мумкин:



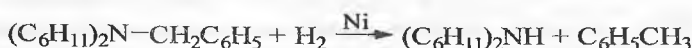
Тиоэфирларни альдегидларгача қайтариш учун Реней катализатори иштирокида водород билан гидрогелланади:



Вильгеродт-Киндлер реакцияси α -ёрдамида олинадиган тиоамидлар десульфидлашга учратилса аминларни беради:



Айрим азот тутган бирикмаларни қайтариб, N-бензил ҳимояси олиб ташланади ва гетероҳалқали бирикмалар олинади:

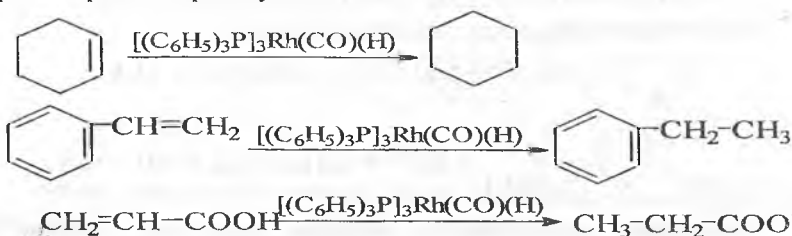


Умуман, металл катализаторлар иштирокида гидрогенлаш айрим камчиликларга эга. Қайтариш жараёнида алкенлардаги углерод-углерод боғининг узилиши ёки алкенларни изомеризацияга учраши кузатилади.

Ҳозир эса гидрогенлаш учун шу камчиликлардан ҳоли бўлган органик эритувчиларда яхши эрийдиган комплекс катализаторлар топилган. Ўзгарувчан валентли металлларнинг турли комплекс бирикмалари (кобальт карбонили, Ru, Rh, Pt нинг фосфин комплекслари- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RuCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$, бисциклопентадиенилванадий, кобальт циангидриди, Циглер-Натта катализаторлари ва бошқалар) гомоген катализаторлар ролини бажаради. Мана шундай катализаторлар молекуляр водородни бириктириб моно ёки дигидрид комплексларни ҳосил қилади ва улар «гидрид» фаоллигини аниқ намоён қилади. Ундан ташқари, катализатор ўзининг мувофиқлаштириши ҳисобига алкен π -боғини фаоллаштиради ва натижада катализатордаги водороднинг субстратга кўчиши осонлашади.

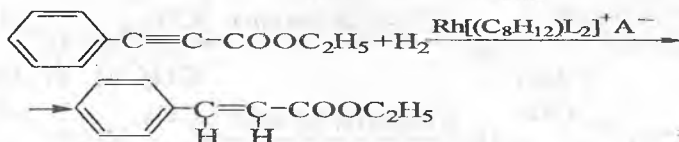
Гомоген каталитик гидрогенлаш гетероген гидрогенлашдан юқори танловчанлиги яъни ўринбосарларнинг фазовий жиҳатдан кўш боғни тўсиши, катализаторнинг фазовий тузилиши ва умуман, ҳосил бўладиган комплекснинг тузилиши билан фарқ қилади. Аммо гомоген катализ учун катализаторнинг захарланиши хос эмас.

Гомоген каталитик гидрогенлаш усули билан турли органик синф бирикмаларни қайтариш мумкин:



Этилен боғининг sp^2 -гибридланган углерод атомида электроноакцептор ўринбосарлар- $>\text{C}=\text{O}$, COOR , COOH , CN бўлса, улар кўш боғнинг фаоллигини оширади.

Алкинларнинг sp -гибридланган углерод атомининг бири- OR , $-\text{COOH}$ ва $-\text{COOR}$ гуруҳлар билан боғланган бўлса гомоген каталитик гидрогенлашда $\text{C}\equiv\text{C}$ боғ кўш боғгача селектив қайтарилади ва цис-алкенларни юқори унум билан беради:



C_8H_{12} норборнадиен;

$\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3; \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3;$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

$\text{A}=\text{PF}_6, \text{ClO}_4$

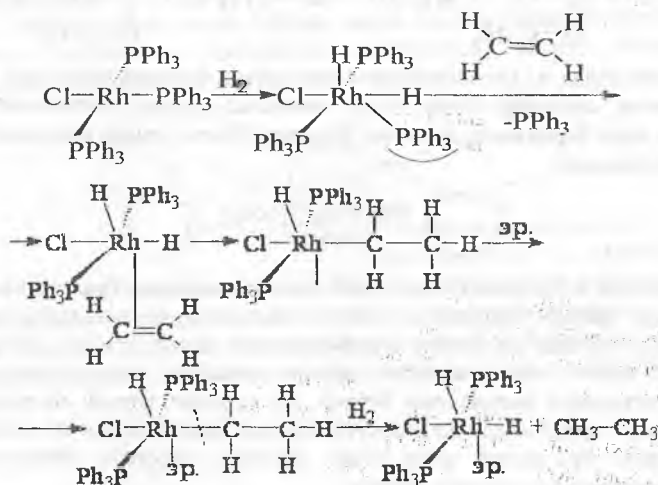
Демак, металлокомплекс катализда родий, рутений ва бошқа металлларнинг турли комплекслари қўлланилади:



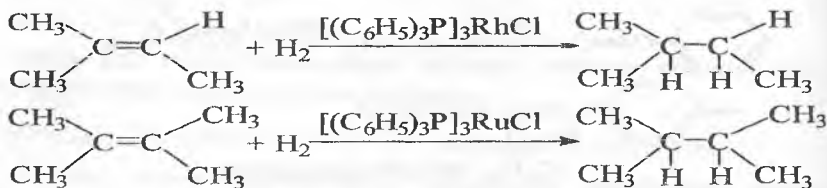
Бунга алкенларни $\text{RhCl} \cdot 3\text{PPh}_3$ иштирокида водород билан қайтариш мисол бўлади.

Дастлаб, куйи валентли металл атомининг бўш орбиталига водород молекуласи бирикади. Сўнгра ҳосил бўлган комплексда водород атомига нисбатан транс- ҳолатда жойлашган фосфин лиганд алкенга алмашади. Ҳосил бўлган бирикма бекарор бўлиб, ички молекуляр кўчиш ва алкен молекуласининг Rh-цис-Н боғига кириши ҳисобига алкил ҳосилга айланади.

Мана шундай ўзгариш ҳисобига ҳосил бўлган координацион тўйинмаган родий комплекси эритувчи молекуласи (эр) таъсирлашиши ҳисобига тўлади. Реакция Rh-С боғининг гидрогенолизи ва алкан молекуласининг ҳосил бўлиши билан тугайди:

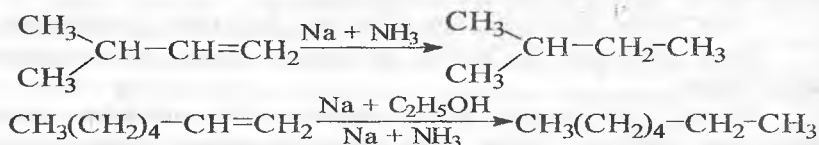


Гомоген катализаторлар тасирида оддий ҳароратда ва босимда три- ва тетраметилалкенларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

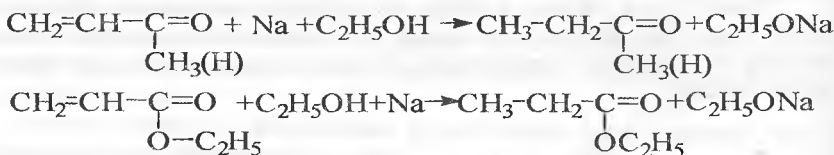


Мана шундай алкенларни қисман бўлса ҳам (11—20%) натрий билан суяқ аммиакда қайтариш мумкин. Реакцияни метил ва этил спиртлари эритмасида олиб борса бўлади.

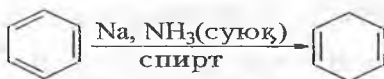
Аммо три- ва тетраалкенларга нисбатан моноалкилалкенлар осонроқ қайтарилди:



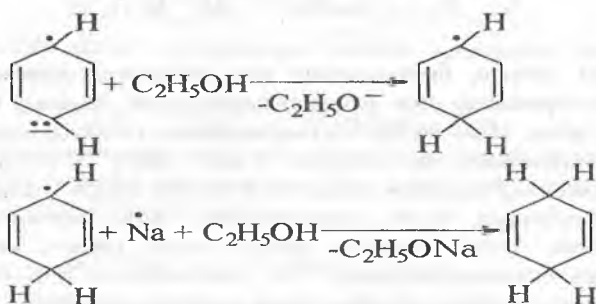
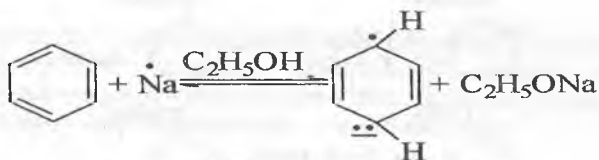
Агар кўш боғ тутган углерод атоми электроноакцептор гуруҳлар-карбонил ёки карбоксил билан боғланган бўлса гидрогенлаш нисбатан енгил боради:



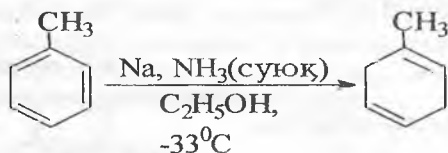
1944 йилда А. Бёрч ароматик ҳалқа тутган бирикмаларни паст ҳароратда, ишқорий-ер металллар билан суяқ аммиакда, спирт эритмасида қайтариб ҳалқали диен бирикмаларни олган. Бу усул бўйича бензол циклогексадиен-1,4 гача қайтарилди:



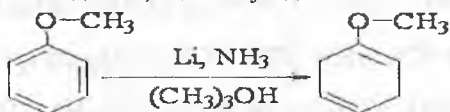
Реакция қуйидагича боради деб тахмин қилинади. Реакциянинг биринчи босқичида натрий металининг битта электроли бензол ҳалқасининг бўш орбиталига кўчади ва бензол анион-радикали ҳосил бўлади. Сўнгра анион-радикал спирт молекуласидаги протон ҳисобига протонлашади ва 1,4-циклогексадиенил радикалини беради. Бу радикал натрий металидан битта электролини тортиб олади ва циклогексадиенил анионини ҳосил қилади. Анион кучли асос бўлганлиги учун спирт протони ҳисобига протонлашади ва циклогексадиен-1,4 ни ҳосил қилади:



Агар бензол ҳалқасида электронодор ўринбосар бўлса ароматик бирикмани қайтариш нисбатан қийинлашади ва 2 ва 5 ҳолатларда рўй беради. Толоул шу усулда қайтарилса 50% унум билан 1-метилциклогексадиен-1,4 ҳосил бўлади:



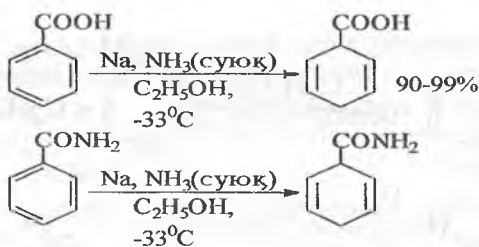
Анизол Бёрч усули бўйича литий метали билан аммиакнинг учламчи бутил спиртидаги эритмасида қайтарилса юқори унум билан 1-метоксициклогексадиен-1,4 ҳосил бўлади:



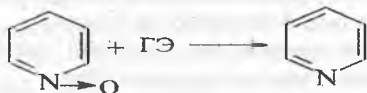
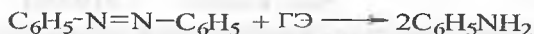
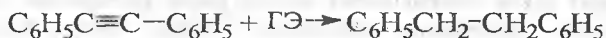
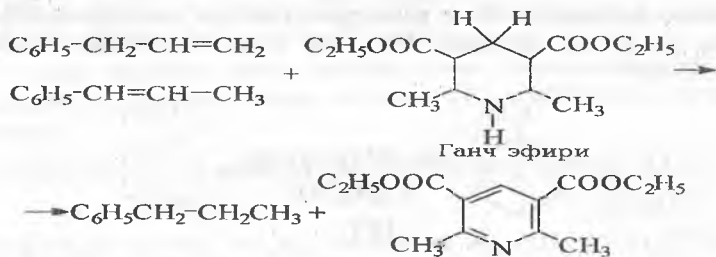
1-метоксицикло-
гексадиен — 1,4 (84%)

Агар ҳалқада электроноакцептор ўринбосар бўлса қайтаришнинг тезлиги ортади ва протонлашиш ҳалқанинг 1- ва 4- ҳолатларида боради.

Шундай усул билан бензой кислота ёки бензамид қайтарилса 2,5-циклогексадиен-1 карбон кислота ёки унинг амиди ҳосил бўлади:



Айрим органик бирикмаларни ҳам қайтарувчи сифатида ишлатиш мумкин. Бу бирикмалар осон дегидрогенлашга учраб, самарали гидрид донор вазифани ўтайди. Мана шуларга дегидроароматик гетероҳалкали бирикмалар 1,2-дигидрохинолинлар ва айниқса, Ганч эфири (ГЭ)-1,4-дигидро-2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбон кислотанинг диэтил эфири киради. Пропенил-ва аллилбензолларни, инден, транс-стильбен, толан, аценафтилен, 1,2-дифенилацетилен, бутен-3 кислота, кротон, олеин, сорбин, малеин, мукон кислоталарни бензилиденанилдаги C=N, азобензолнинг N=N боғларини ГЭ билан қайтариш мумкин. Бу эфир билан алифатик ва гетероароматик N-оксидларни, азоксибирикмаларни ва бошқаларни ҳам қайтарилади:



Қайтариш учун кўпгина элементар реакциялар ва усуллар қўлланилади. Энг оддий қайтариш реакциясига радикалга электроннинг бирикиши мисол бўлади.

Барқарор радикал ва карбокатионларни электрохимёвий усулда қайтариш мумкин. Трифенилметил- радикали суюлтирилган сульфат кислотада электрохимёвий қайтарилса углерод атомининг битта электрон туган орбитали битта электрон бириктириб трифенилметил- анионга айланади:



Бу радикални натрий метали билан кимёвий қайтаришда ҳам худди шундай натижа олинади:

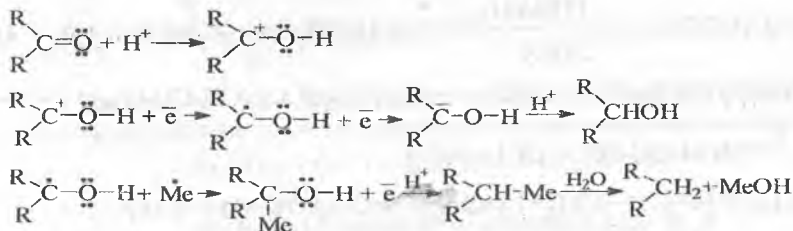


Барқарор трифенилметил- карбокатион радикалга ўхшаб, суюлтирилган сульфат кислота эритмасида маълум бир потенциалда қайтарилса трифенилметил- радикали ҳосил бўлади:



Айниқса, альдегид ва кетонлардан кислотали муҳитда осон ҳосил бўладиган карбокатионларни металл катодда битта электрон билан қайтариш катта синтетик аҳамиятга эга.

Бу усулда қайтариш билан металлорганик бирикмалар, углеводородлар ва спиртлар олинади. Реакциянинг биринчи босқичида альдегид ва кетонлар кислотадан прогонни бириктириб олади ва ҳосил бўлган карбокатион битта электрон бириктириб радикалларга айланади. Бу радикалларни бир электрон билан қайтариш натижасида металлорганик (электрод метали ҳисобига) бирикмаларни, спиртларни ёки углеводородларни беради:

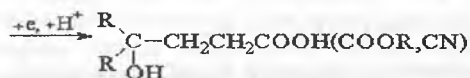
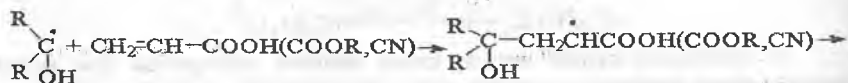
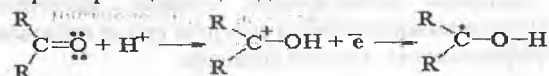


Альдегид ва кетонларни кучли минераль кислоталар (H_2SO_4 , HClO_4) эритмасида чуқурроқ қайтарилса 4 та протон ва 4 та электронни кетма-кет бириктириб углеводородларни ҳосил қилади. Бундай қайтариш платина, палладий, рух ва кобальт электродларидан фойдаланилганда содир бўлади.

Алифатик альдегидлар ва кетонлар, гидроксикислоталар, ҳалқа туган кетонлар ҳамда амидлар ва лактимларни худди шундай усулда қайтариш мумкин.

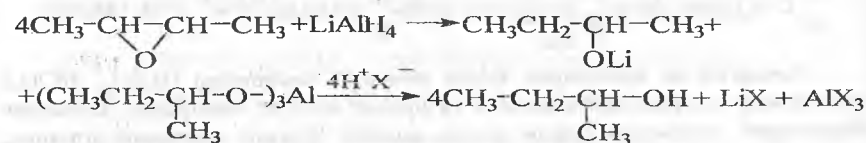
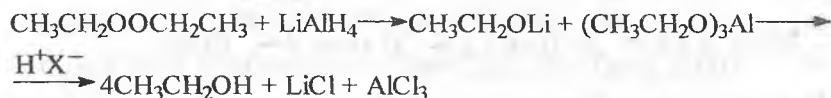
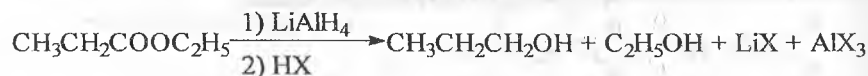
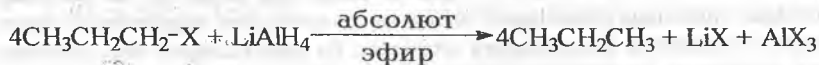
Карбонил бирикмаларни қайтариш жараёнининг биринчи босқичида ҳосил бўладиган радикаллар, реакция аралашмасидан фаол алкен бирикмалар билан реакцияга киришади. Бундай фаол бирикмаларга- тўйинмаган кислоталар, эфирлар ва нитриллар киради. Улар радикаллар билан реакцияга

киришиб γ -гидроксикислоталар (ёки лактонлар), уларнинг эфирлари ёки нитрилларни ҳосил қилади:

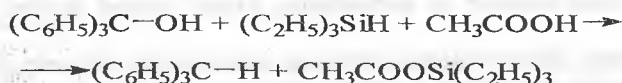


Ҳар турли органик синф бирикмаларни қайтариб, углеводородлар, спиртлар, аминлар олинади. Бунинг учун турли катализаторлар ишлатилади. Кутбланган сигма боғлар тутган углерод атомида гетеролитик қайтариш металлларнинг гидридлари ҳисобига бимолекуляр нуклеофил алмашинуш бўйича боради. Қайтарувчи реагентлар ролини литий алюмогидрид ва натрий боргидридлар ўйнайди.

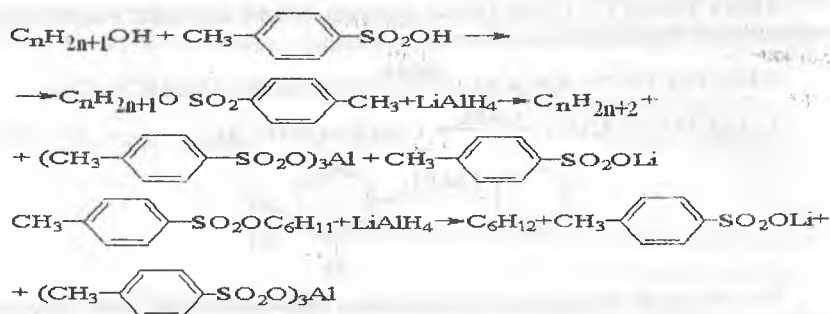
Металлларнинг гидридлари билан галогеналканларни, мураккаб эфирларни, гидропероксидларни, диалкилпероксидларни, α -оксидларни, айрим спиртларни ва олтингугурт тутган бирикмаларни қайтарилади:



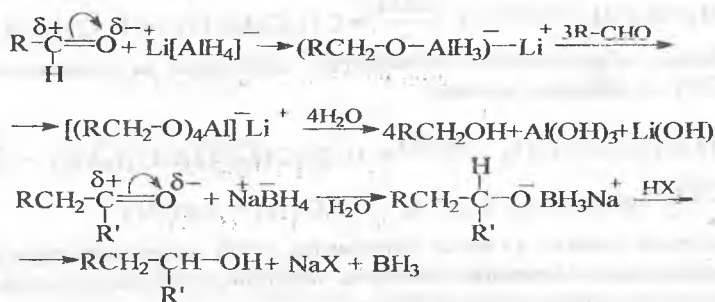
Спиртдан фақат трифенилметанол триэтилсилан билан сирка кислотада қайтарилади:



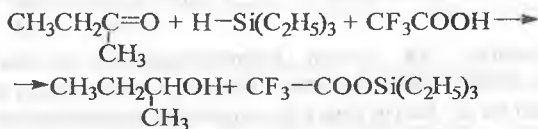
Умуман, спиртларни қайтариш учун уларни сульфон ва фосфор кислоталарнинг эфирларига ўтказилади ва кейин литий алюмогидрид билан қайтарилади:



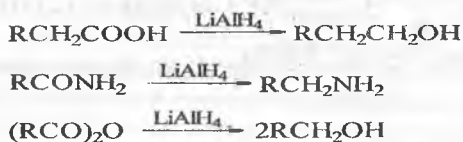
Литий алюмогидрид ва унинг алкил- ва алкоксиалмашганлари, литий боргидрид, натрий боргидридлар қайтарувчи реагентлар сифатида ишлатилади. Бу қайтарувчилар таъсирида альдегидлардан ва кетонлардан спиртлар олинади. Қайтаришда карбонил гуруҳга Н-нуклеофилнинг, яъни донор гидрид-ион ($:H$) нинг бирикиши содир бўлади:



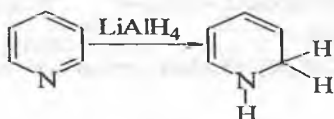
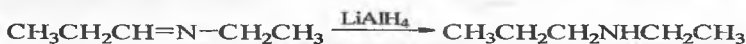
Триэтилсилан ҳам донор-гидрид вазифасини бажаради. Альдегид ва кетонларни қайтариш кучли трифторсирка кислота эритмасида олиб борилади:



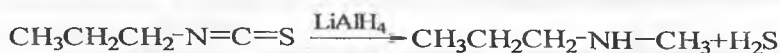
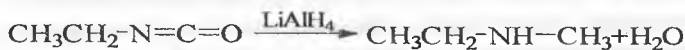
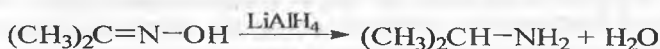
Литий алюмогидрид ёрдамида альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар, ангидридлар, мураккаб эфирларни, галогенангидридларни спиртларгача, хинонларни гидрохинонларгача, ҳалқали ангидридларни лактонларгача қайтарилади:



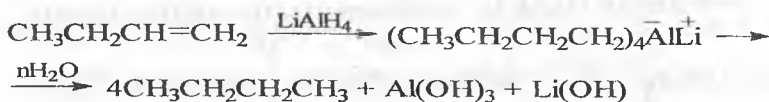
Шунга ўхшаш C=N боғи тутган иминлар, Шифф асослари, гидразонлар, гетероҳалқали бирикмаларни қайтариш мумкин:



Кетонларнинг оксимлари, изоцианатлар, изотиоцианатлар анча чуқурроқ қайтарилади:



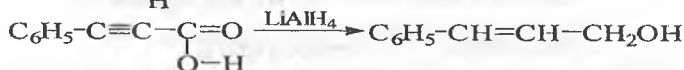
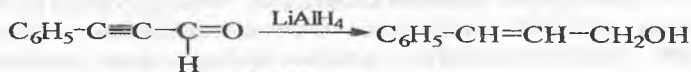
Моно- ва диалмашган носимметрик алкенларни ва циклоалкенларни 110—120°C да қайтариш мумкин:



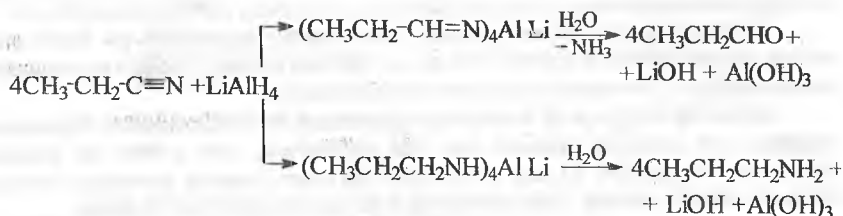
Алоҳида олинган уч боғли бирикмалар литий алюмогидриднинг таъсирига жуда чидамли. Алмашган пропаргил спиртини литий алюмогидрид билан қайтарилса транс-бирикиш содир бўлади:



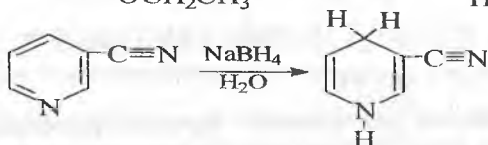
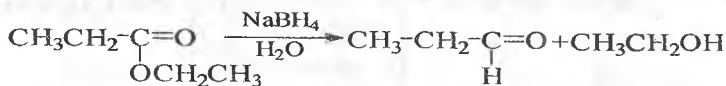
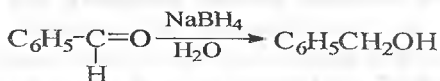
Конъюгирланган боғ тутган системаларнинг уч боғи карбонил-, карбоксил- ва мураккаб эфир гуруҳлари ҳисобига фаоллашади ва қўш боғгача осон қайтарилади ва шу билан бирга функциональ гуруҳларнинг қайтарилиши содир бўлади:



Нитрилларнинг уч боғи нисбатан кутбланган боғ бўлганлиги учун литий алюмогидриднинг микдорига ва реакциянинг шароитига қараб, иминогурухгача ёки аминогурухгача қайтарилади:



Натрий боргидрид литий алюмогидридга нисбатан кучсизроқ, қайтарувчи бўлса ҳам селектив реагентдир. Бу реагент билан альдегидларни, кетонларни, мураккаб эфирларни, хлорангидридларни, азотетин бирикмаларни спиртда ёки сувда қайтариш мумкин:



Умуман, гидрид комплекс катализаторларнинг селективлиги (хемоселективлиги, фазовий жиҳатдан селективлиги) кўпгина омилларга боғлиқ:

- элементнинг (Al, B) мувофиқлаштирувчи хусусиятига;
- гидрид комплекснинг катионига- LiAlH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Be(BH}_4)_2$, $\text{Al(BH}_4)_3$;
- комплекс ҳосил бўлишда қўшиладиган қўшимчаларга- LiCl , MgCl_2 , AlCl_3 ;
- комплекснинг битта ёки бир неча водородининг ўрнига фазовий жиҳатдан кучли тўсадиган ўринбосаларнинг алмашилишига боғлиқ бўлади.

Бунинг учун катализаторнинг водороди ўрнига кутбلى ёки ҳажми катта алкокси-, изоалкил-, арил- ва халқали гурухлар туркуми каби ўринбосарлар киритилади.

Альдегидларни кетонлар иштирокида $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{AlH}]$, $\text{Li}[\text{((C}_2\text{H}_5)_3\text{CO)}_3\text{AlH}]$, $\text{Na}[\text{(CH}_3\text{COO)}_3\text{BH}]$ катализаторларни қўллаб, ҳамда кетонларни эса альдегидлар бўлганда $\text{Na}[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{AlH}_2$ ёки натрий боргидрид билан GeCl_3 иштирокида хемоселектив қайтаришга эришиш мумкин. Кетонларни LiAlH_4 ёки NaBH_4 каби қайтарувчилар билан қайтариш эса жуда

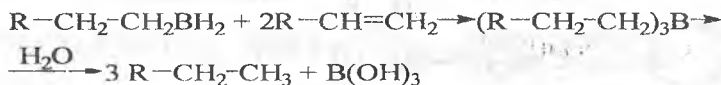
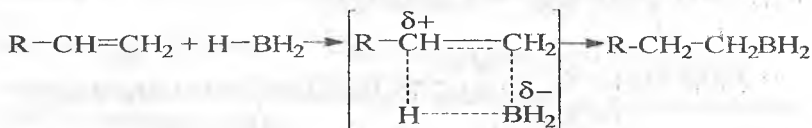
паст фазовий селективлиги билан фарқ қилади. Аммо, литий триэкиламчи-бутилгидрид билан қайтарилса фазовий селективлиги 100% ни ташкил қилади. Мана шундай фазовий селективликка калий триизопропилборгидрид бўлганда ҳам эришиш мумкин.

Қайтарувчи гидрид ионларнинг фаоллигини алюминий ва боргидридларни қўллаб кескин ошириш мумкин. Бу қайтарувчилар Льюис кислоталарига киради ва фаол электрофил реагентлар ҳисобланади.

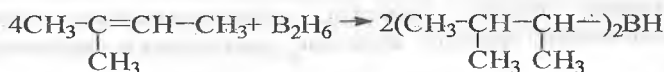
Симметрик бўлмаган алкенларга алюминий ва боргидридлар бирикканда водород кўп углерод атомига бор ёки алюминий, кам жойга эса водород бирикади. Алюминий ва бор алкен кўш боғининг камроқ алмашган углерод атоми билан боғланади. Буни пропен ва B_2H_6 мисолида кўриш мумкин:



Алюминий ва боргидридларнинг алкен молекуласига бирикиши электрофил ҳалқали механизмда боради. Реакция водород атомига нисбатан ҳажми катта алюминий ва бор атомлари фазовий қаршилиги кам углерод атомига боғланади. Масалан,

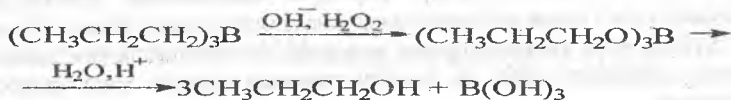


Алкенларни гидроборлаш реакциясининг боришига ўринбосарларнинг ҳажми катта таъсир қилади ва ди-ёки фақат монобор бирикмаларни беради:

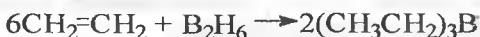


Гидроборлаш реакцияси ёрдамида цис-алкенларни транс-алкенлардан ажратиш мумкин, чунки боргидрид фақат цис-изомерлар билан реакцияга киришади.

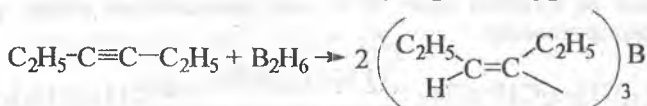
Триалкилборларни ишқорий шароитда водород пероксид билан оксидлаб ва кислота ёрдамида парчаланса бирламчи спиртлар ҳосил бўлади:



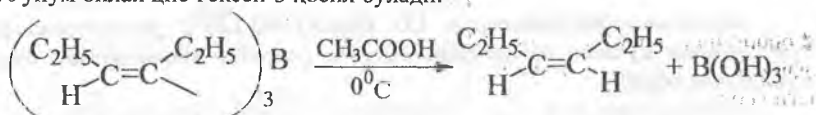
Кўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтаришда диборан ва алкилборгидридлардан фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади. Бу реакцияни гидроборлаш деб аталади ва у Липскомб томонидан очилган:



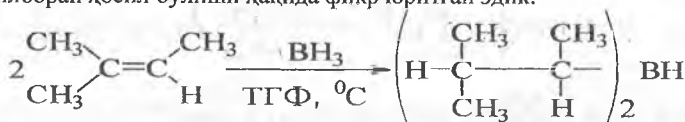
Алкинлар ҳам алкенларга ўхшаш углерод-углерод уч боғининг ҳисобига боргидридлар билан реакцияга киришиб борнинг бирикмаларини беради:



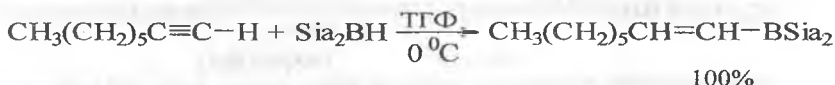
Агар охириги бирикмага паст ҳароратда сирка кислота таъсир эттирилса, 90% унум билан цис-гексен-3 ҳосил бўлади:



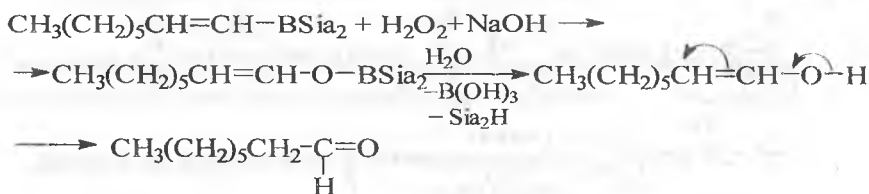
Юқорида биз 2-метилбутен-2 ни боргидрид билан реакциясидан дисиадилборан ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик:



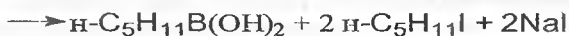
Бу бирикма дисиадилборан деб аталади ва куйидагича белгиланади-Si₂BH. Моноалкинларни гидроборлашда шу бирикма ишлатилади:



Охириги бирикмани водород пероксид ва ишқор эритмасида оксидлаб, 70% унум билан октаналь олинади:



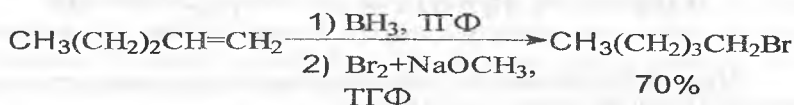
Триалкилборанлардан галогеналканлар олинади. Бунинг учун триалкилборан бром ёки йод билан ишқор таъсирида реакцияга киритилади. Йоднинг ишқордаги эритмаси алкилборанга таъсир эттирилса бирламчи алкил гуруҳнинг иккитаси иодалкан ҳосил қилиб ажралади:



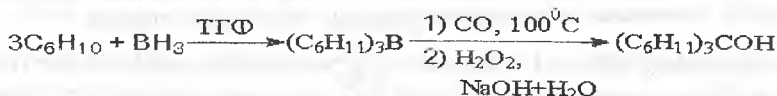
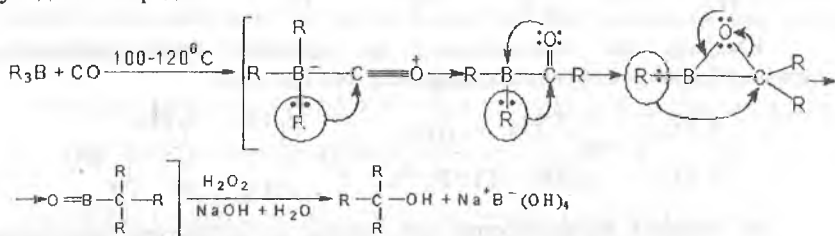
Иккиламчи радикал туган триалкилборанлар иодланганда фақат бир молекула иодланган ҳосил бўлади. Масалан,



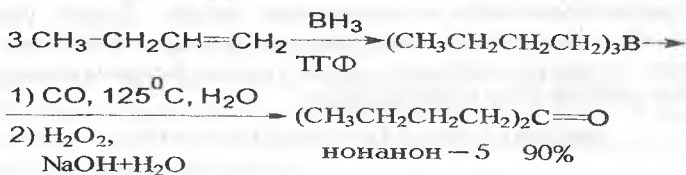
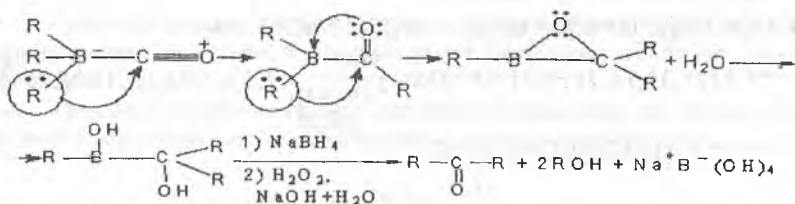
Бром ва CH_3ONa нинг ТГФ даги реакциясидан юкори унум билан бромалканлар олинади:



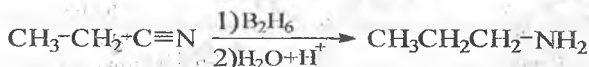
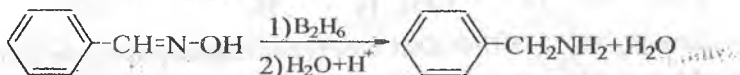
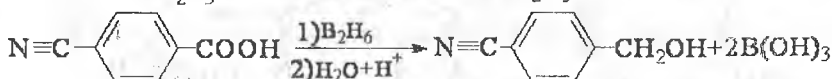
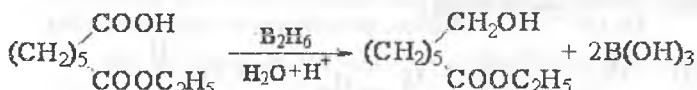
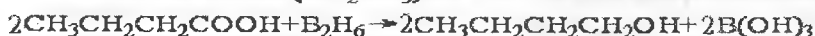
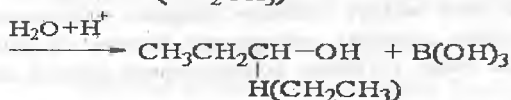
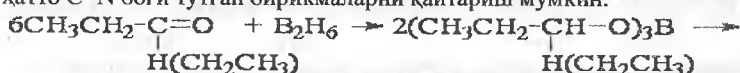
Борорганик бирикмаларни CO билан $100-120^\circ\text{C}$ реакциясида алкил гуруҳларнинг кўчиши натижасида учламчи спиртлар ҳосил бўлади. Реакция куйидагича боради:



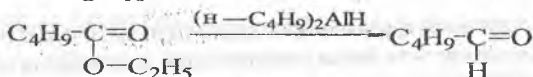
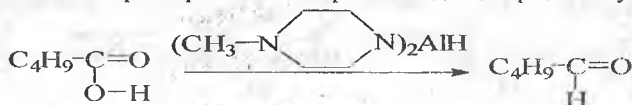
Агар реакцияга 1 моль сув қўшилса фақат иккита алкил радикал кўчади ва борэпоксид ҳосил бўлади, уни ишкор ва H_2O_2 билан парчаланса симметрик кетон чиқади:



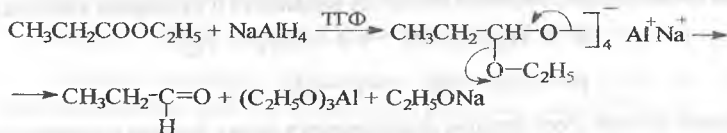
Боргидрид таъсирида альдегидларни, кетонларни, карбон кислоталарни ва ҳатто C=N боғи тугган бирикмаларни қайтариш мумкин:



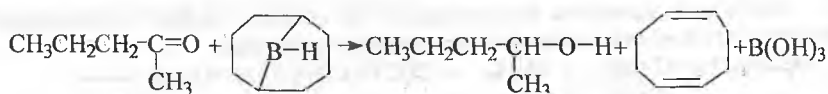
Кислота ва унинг мураккаб эфирларини фаоллиги нисбатан пастроқ, бўлган алюминий гидридлар билан қайтарилса альдегидлар ҳосил бўлади:



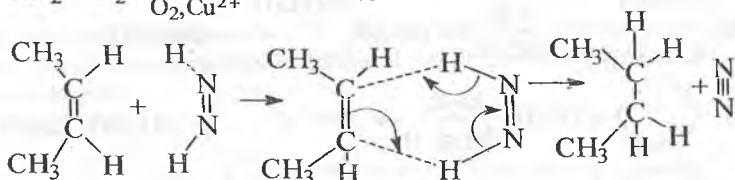
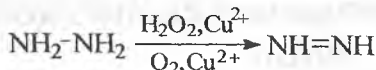
Агар мураккаб эфирларни қайтаришда натрий алюмогидрид қўлланилса, реакцияни альдегид ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин:



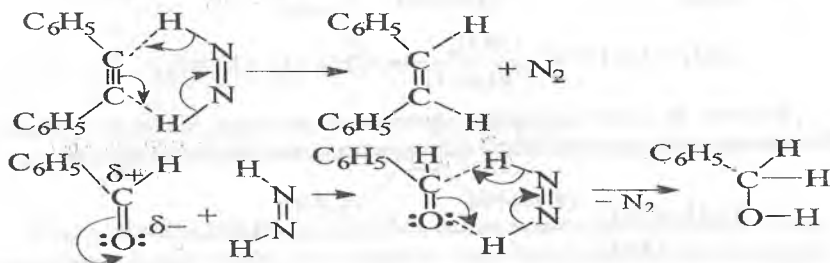
Боргидридининг таркибига ҳажми катга радикаллар киритилса унинг ҳемо-ва фазовий селективлиги ортади. Эндоциклик иккиламчи боран-9-ББН(В-(3-пинанил-9-борбицикло[3,3,1]нонан) тўйинмаган карбонил бирикмаларнинг галоген, эпокси-, карбокси-, эфир, сульфид, дисульфид ва нитрогуруҳларга тегмасдан карбонил гуруҳни селектив қайтаради. Бундай реагент носимметрик кетонларни юқори, альдегидларни эса 100% оптик тозалик билан спиртларга қайтаради:



Алкенларни қайтариш учун махсус реагент- гидразин қўлланилади. Қайтариш мис тузи ва водород пероксид иштирокида боради. Буларнинг таъсирида, гидразин диимидга ўтади, у ўзининг водородларини алкенга ҳалка ҳосил қилиш орқали беради:



Диимид $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ боғи тугган бирикмаларни ҳам қайтаради:



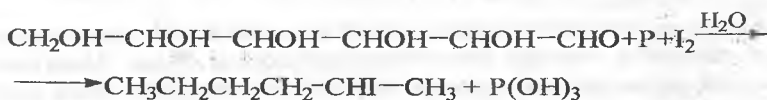
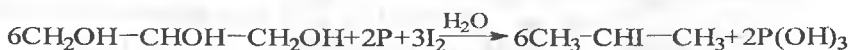
Спиртларнинг гидроксил гуруҳини қайтариш учун HI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$ ва рух кукунининг сув ёки сирка кислота билан реакциясидан фойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади.

Алифатик қаторнинг бирламчи спиртларини HI билан қайтарилса яхши натижа беради. Реакциянинг биринчи босқичида, спирт билан HI таъсирлашиб иодалкан ҳосил бўлади. Иккинчи босқичда иодалкан HI таъсирида қайтариледи:

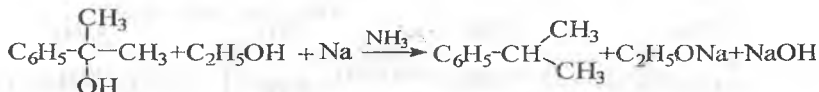
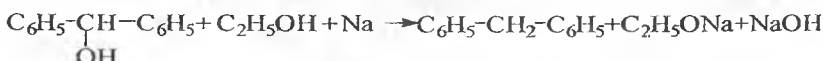


Иодни боғлаш учун реакция аралашмасига қизил фосфор қўшилади ва PI_3 ҳосил қилинади. Агар шу аралашмага сув қўшилса HI ажралиб чиқади ва яна спирт билан реакцияга киришади.

Кўп атомли спиртлар иод ва фосфор иштирокида қайтарилса иккиламчи иодалканлар ҳосил бўлади:



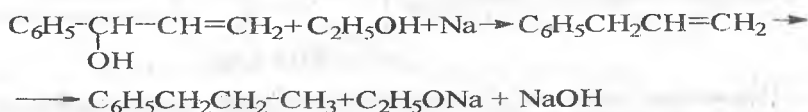
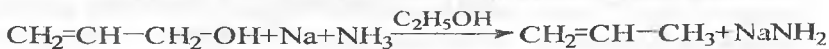
Кўпгина органик бирикмаларни Буво ва Блан усули бўйича ишқорий металллар билан спиртда, аммиак эритмасида қайтарилди. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи ароматик қатор спиртларини натрий билан спиртда қайтарилганда углеводородлар ҳосил бўлади:



Шу усул билан алифатик қатор спиртларини ҳам қайтариш мумкин:



Агар спирт молекуласи таркибида кўш боғ бўлса қайтариш жуда осон боради:



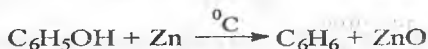
Учламчи ароматик спирт- трифенилметанол рух ва сирка кислота ёрдамида қайтарилса, юқори унум билан трифенилметан ҳосил бўлади:



Кислота мураккаб эфирларини Буво ва Блан (1903 й.) бўйича этил спиртда натрий метали билан қайтарилганда спирт ҳосил бўлади:



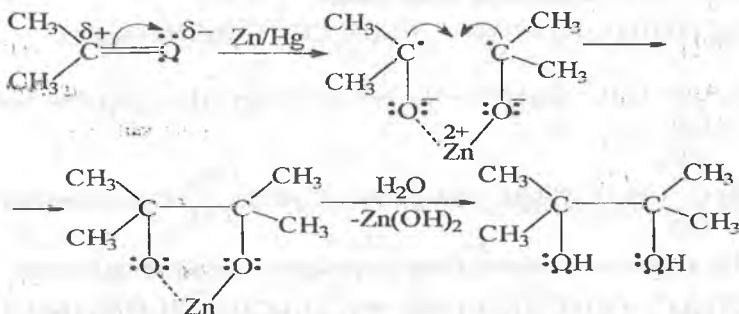
Рух метали билан фенолни бензолгача қайтариш мумкин. Бунинг учун фенолнинг буглари киздирилган рух метали юзасидан ўтказилади:



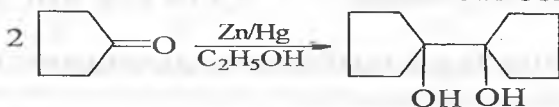
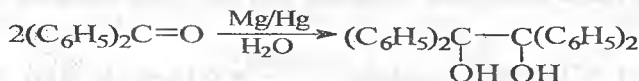
Альдегидларни кетонларни шароитга ва қайтарувчи реагентнинг табиатига қараб спиртларгача ёки алканларгача қайтариш мумкин:



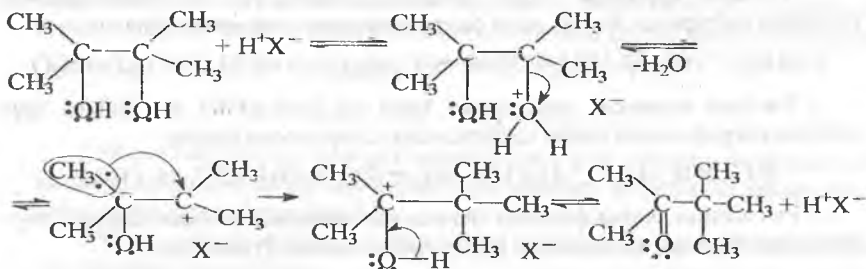
Альдегид ва кетонларни спиртда натрий метали ёки унинг амальгамаси таъсирида қайтариш спиртлар ҳосил бўлишини юқорида кўрдик. Аммо қайтариш магний, алюминий, рух металлари ва уларнинг амальгамаси билан олиб борилса икки атомли спиртлар - пинаконлар ҳосил бўлади. Реакциянинг биринчи босқичида карбонил гуруҳга металдан электроннинг ўтиши содир бўлади ва анион-радикал ҳосил бўлади. Анион-радикал эса осон димерга ўтади:



Шундай усул билан кетонларни пинаконларгача қайтариш мумкин:

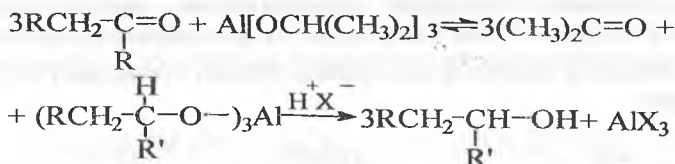


Пинаконлар кислотали муҳитда пинаколин қайта гуруҳланишига учрайди ва пинаколинларга айланади:

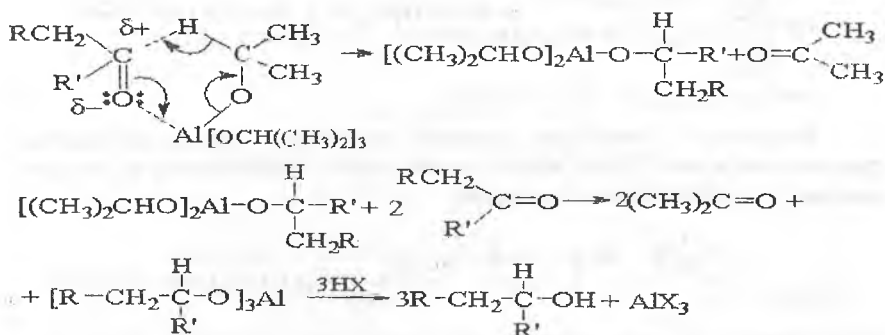


Кетонларни спиртларга қайтариш учун алюминий металнинг пропанол-2 ёки циклогексанол билан берадиган алкоголятларидан фойдаланилади. Бу

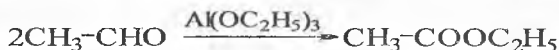
реакцияни Х. Меервейн ва Верлей (1929 йилда) ва улардан илгари В. Понндорф (1926 йилда) очишган:



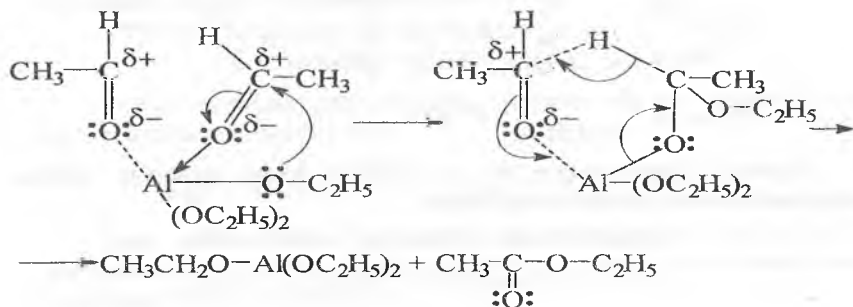
Реакция қайтар бўлганлиги учун ҳосил бўлган ацетон реакция аралашмасидан ҳайдаб турилади. Реакция гидрид-ион (H^-) ўтиши билан боради:



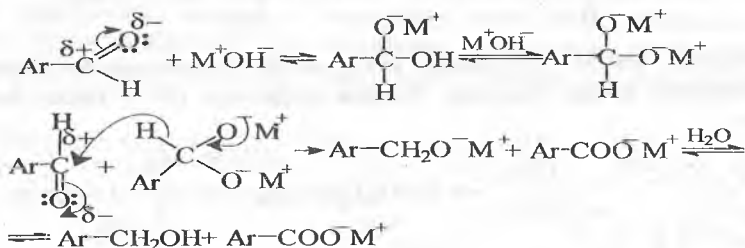
Катализатор- алюминий алкоголят кўпроқ микдорда олинади. Агар катализатор кам олинса реакция натижасида эфир ҳосил бўлади. Альдегид худди шундай шароитда алюминий алкоголяти иштирокида қайтарилса мураккаб эфир ҳосил бўлади. Бу реакцияда бир молекула альдегид қайтарилса иккинчиси оксидланади:



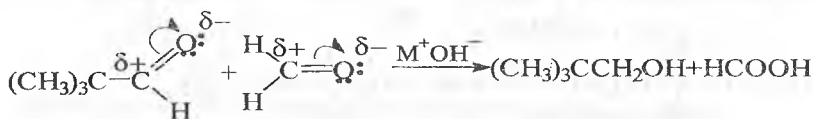
Шу усул билан саноатда сирка этил эфири олинади. Бу турдаги реакцияларни В.Е. Тишченко 1906 йилда ўрганган. Реакция қуйдаги механизмда боради:



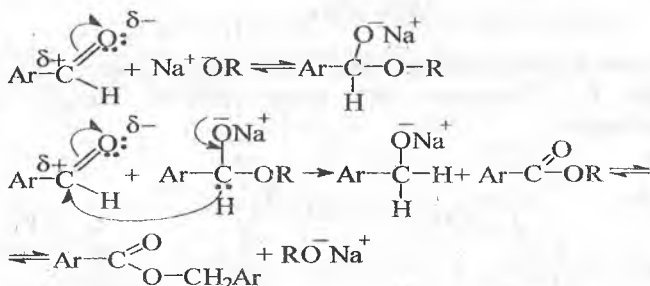
Ароматик, гетероҳалкали ва енол-шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ишқор ва ишқорий-ер металллар таъсирида оксидланиш ва қайтариш реакциясига киришади. Альдегидларнинг шундай реакцияга киришишини Канницаро 1853 йилда очган. Бу реакцияда ҳам бир молекула альдегид қайтарилса, иккинчиси оксидланади. Реакция гидрид-ион (:H^-) ўтиши билан боради:



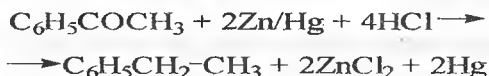
Енол-шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ҳам худди шундай реакцияга киришади. Мана шундай альдегидларга формальдегид ва учламчи радикал туган оксобирикмалар киради:



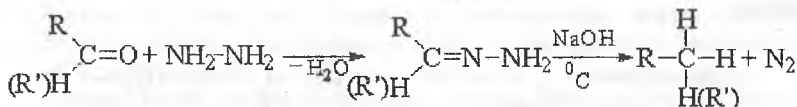
Ароматик альдегидларга алкогольлар таъсир эттирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакцияни Л. Кляйзен 1887 йилда кашф этган. Алкоголятнинг концентрацияси эквимольяр миқдорининг 10—20% ини ташкил этса, фақат диспропорцияланиш реакциясидан ташқари перэтерификация реакцияси ҳам кетади:



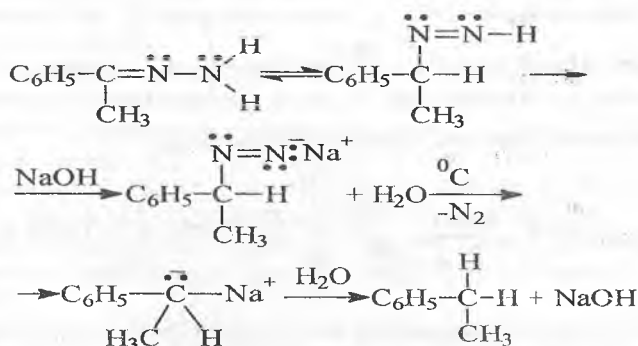
Карбонил бирикмаларни рух амальгамаси билан кислотали муҳитда қайтарилса асосан алканлар ҳосил бўлади:



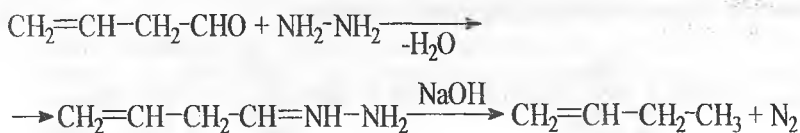
Альдегид ва кетонларни рух амальгамаси таъсирида қайтаришни Клеменсен очган. Бундан ташқари карбонил гуруҳли бирикмаларни Кижнер-Вольф усули билан қайтариш мумкин. Кижнер (1910 йилда), Вольф эса 1912 йилда бу реакцияни очишган. Бунинг учун альдегид ёки кетон гидразонга айлангирилади ва 150-200°C да ишқор ёки алкоғолят иштирокида қиздирилади:



Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

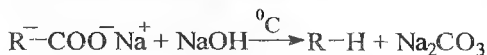


Шу усул билан тўйинмаган оксобирикмаларнинг қўш боғига таъсир этмасдан селектив қайтариш мумкин:



Карбон кислота ва унинг ҳосилаларини қайтариш билан альдегид, спирт ёки алкан олиш мумкин.

Карбон кислота тузларини ишқорлар иштирокида 250-300°C қиздирилса, парчаланиш кетади ва алкан ҳосил бўлади:



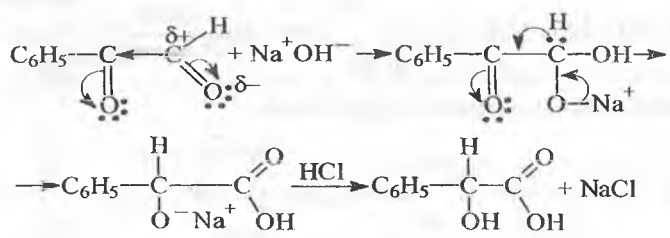
Карбон кислоталарнинг кальцийли, барийли, торийли, церийли тузлари қиздирилганда кетонларга ўтади:



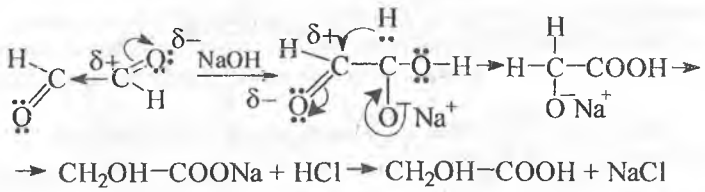
Агар қайтариладиган кислота ортиқча миқдордаги чумоли кислота аралашмаса билан MnO катализатор юзасидан 300-400°C да ўтказилса (юқори унум билан) альдегид олинади:



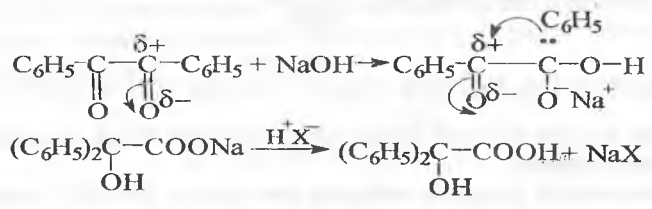
Айрим ички молекуляр қайтариш реакцияларини кўриб чиқамиз. Иккита карбонил гурухи тутган бирикмаларда ички молекуляр қайтариш кетади. Масалан, фенилглиоксаль ишқор эритмасида ички молекуляр қайтаришга киришади:



Худди шундай реакцияга глиоксаль ҳам киришади:



Айрим реакцияларда гидрид ўтиш бўлмасдан фенил гурух ўтади. Бунга 1838-39 йилда Б. Либих ва Н. Зинин томонидан кашф этилган бензилни ишқор эритмасида бензил кислотага ўтиши мисол бўлади:



Фойдаланилган адабиётлар

1. Реутов О.А., Курс А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: МГУ, «БИНОМ». 1999-2002 гг. Т. 1-4.
2. Реутов О.А., Курс А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для студентов химических специальностей и аспирантов. М.: «Высшая школа». МГУ. 1999 г. 2000 с.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Учебник для вузов. М.: «Химия». 2002 г. 848 с.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004 г. Т.1. 727 с. Т.2. 582 с.
5. Артёменко А.И. Органическая химия. М.: «Химия». 2002 г. 848 с.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: «Высшая школа», 1990 г. 750 с.
7. Терней А. Современная органическая химия. Т.1. 700 с. Т.2. 651 с. Перевод с англ. под ред. проф. Н. И. Суворова, М.: «Мир». 1981 г.
8. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Перевод с нем. под ред. проф. В. М. Потапова. М.: «Химия». 1979 г. 832 с.
9. Марч Дж. Органическая химия. Т.1. 380 с., Т.2. 504 с. Т.3. 460 с. Т.4. 468 с. Перевод с англ. под ред. чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой. М.: «Мир». 1987 г.
10. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т.1. 842 с. и Т.2. 888 с. Перевод с англ. под ред. акад. А.Н. Несмеянова. М.: «Мир». 1988 г.
11. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: «Химия», 1990 г. 560 с.
12. 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. Синтез и идентификация органических соединений. Под ред. проф. О.Ф. Гинзбурга и член-корр. АН СССР А.А. Петрова. М.: «Высшая школа». 1989 г. 317 с.
13. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Перевод с англ. под ред. д-ра хим. наук Л.А. Яновской. М.: «Мир». 1987 г. 485 с.
14. Курбатов Ю.В. Принципы и методы окисления и восстановления органических соединений. Учебное пособие. Изд-во СамГУ. 1994 г. 259 с.

МУНДАРИЖА

I Боб. Алифатик қаторидаги радикал алмашиниш реакциялари.....	4
II Боб. Туйинган углевод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакциялари.....	29
III Боб. Электрофиль бирикиш реакциялари.....	74
1. Алкиллаш реакциялари.....	106
2. Ациллаш реакциялари.....	119
3. Аминлаш реакциялари.....	130
IV Боб. Металлорганик бирикмалар ёрдамида синтезлар.....	153
1. Магнийорганик бирикмалар.....	153
2. Рухорганик бирикмалар.....	173
3. Литийорганик бирикмалар.....	177
4. Натрийорганик бирикмалар.....	182
V Боб. Конденсация реакциялари ва карбонил бирикмаларнинг таутомерияси.....	185
1. Альдол-кродон конденсацияси.....	185
2. Мураккаб эфирлар конденсацияси.....	197
2а. Бензоин конденсацияси.....	199
2б. Кето-енол таутомерланиш.....	201
3. Ацетосирка кислота эфери асосида синтезлар.....	206
4. Малон эфери асосида синтезлар.....	211
VI Боб. Оксидланиш реакциялари.....	217
VII Боб. Қайтариш реакциялари.....	249
Фойдаланилган адабиётлар.....	285

АХМЕДОВ ҚУДРАТ НИГМАТОВИЧ

ЙЎЛДОШЕВ ҲОЛЖИМУРОД ЙЎЛДОШЕВИЧ

АХМЕДОВ УРАЛ ЧОРИЕВИЧ

**ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ
I ҚИСМ**

Ўқув қўллашма

Муҳаррир: Ахмеджанова З.

Босишга рухсат этилди. 05.03.13 й. Бичими 60×84 1/16. "Ризограф" тезкор босма усулида
босилди. Нашриёт босма тобоғи 20,4. Шартли босма тобоғи 30,2. Адади 500 нусха. Баҳоси
шартнома асосида. Бунортма № 57.

"Университет" нашриёти. Тошкент-100174. Талабалар шаҳарчаси.
ЎзМУ нинг биноси.

ЎзМУ босмахонасида босилди.

