

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

Қ.к . ЛНн □□л е, ф.□. □уи□л □□е,
о.□. ЛНн □□л е

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ

I ҚИСМ

(қайта ишланган 3-нашр)

Ўқув қўлланма

Тошкент

«Университет»

2012

Бугунги кунда илм-фан ва техника жадал сураатлар 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 сўнги адабиёт маълумотларини акс эттириши, чоп этилган ўқув қўлланма ёки дарсликда берилган маълумотлар замон талабларига жавоб бериши, сўнги илмий адабиёт маълумотлари асосида қайта ишланиши ва бойитилиши мақсадга мувофиқ деб ҳисоблаймиз.

Ўзбекистон Миллий университети В-5440400-кимё йўналиши органик кимё умумий курси коллоквиумларининг дастури ўқув материаллари реакцияларнинг механизми бўйича синфлаштирилган. Ўқув қўлланманинг ушбу қисмида алифатик қатор бирикмаларида борадиган радикал алмашилиш реакциялари, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашилиш реакциялари, электрофил бирикиш 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 ҳозирги замон тузилиш назарияси асосларидан ҳамда органик моддаларнинг рентгентузилиш маълумотларидан, физик-кимёвий тавсифларидан яъни дипол моменти, диссоциацияланиш энергияси, атомлараро масофаси, бурчак катталиги, кислоталик диссоциация доимийликлари каби қийматлардан тўла фойдаланишга ҳаракат қилдик. Бизнинг фикримизча органик бирикмалар реакциялари механизмларини билиш органик кимё амалий машғулотларини, ҳамда органик кимё фанини яхши ўзлаштириш учун асос бўлади.

Қўлланманинг учинчи наشري 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 сўнги талқинлари ва сўнги йилларда очилган реакциялар ўқув қўлланмага киритилди.

Қўлланмадан университетларнинг бакалавриат талабалари, магистрлари, аспирантлари ва ўқитувчилари фойдаланишлари мумкин.

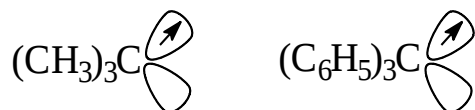
Муаллифлар

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 молекулага таъсир этиб, янги радикални ҳосил қилади, бу радикал ўз навбатида яна бошқа радикални беради. Шунинг учун радикал механизмда борадиган реакциялар *занжирли* давом этади.

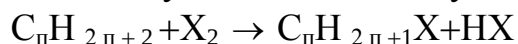
Эркин радикалларнинг ташқи валент орбитали битта жуфтлашмаган электрон тутди. Масалан,



Шундай жуфтлашмаган электроннинг бўлиши эркин радикалларнинг парамагнитлилиги, 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.

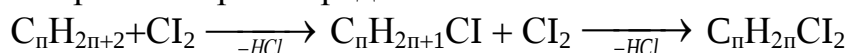
Эркин радикалнинг занжири тармоқланган бўлса, унинг димерланиши ва бошқа заррачалар билан реакцияга киришиши нисбатан қийинлашади. Умуман, эркин радикаллар электронейтрал заррачалар бўлиб, бошқа заррачалар билан борадиган реакцияларда қутбланиш омилларининг таъсири катта аҳамиятга эга эмас.

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



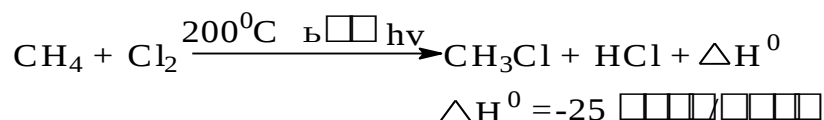
Алканларни галогенлаш нур, температура ёки катализатор таъсирида боради. Алканларнинг тузилиши ва галогеннинг табиати реакциянинг боришига таъсир этади.

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

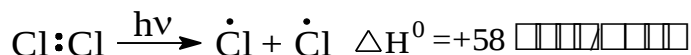


Метанни хлорлаш экзотермик реакция бўлиб, реакция 200°C да ёки нур таъсирида боради. Метанга хлор таъсир эттирилганда хлор радикали метандан бир атом водородни тортиб олади, хлорнинг бошқа радикали эса

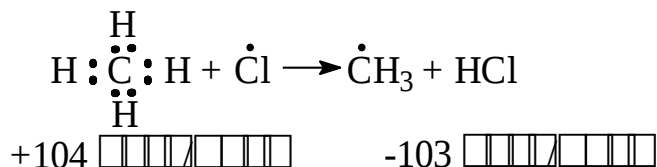
водород ўрнига ўтиради ва реакция натижасида хлорметан билан водород хлорид ҳосил бўлади. Реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:



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

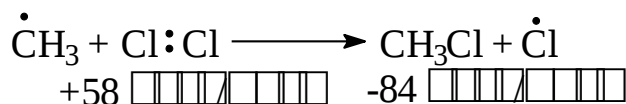


Хлор радикалининг электронга мойиллиги юқори бўлганлиги сабабли метандан водород атоми торттиб олади ва метил радикали ҳосил бўлади. Метан молекуласидан водородни торттиб олиш учун +104 ккал/моль иссиқлик сарф этилади. HCl молекуласи ҳосил бўлганда эса -103 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади ва метил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

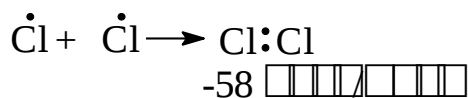


Реакциянинг бу босқичида $\Delta H^0 = +104 - 103 = +1$ ккал/моль иссиқлик ютилади.

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



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

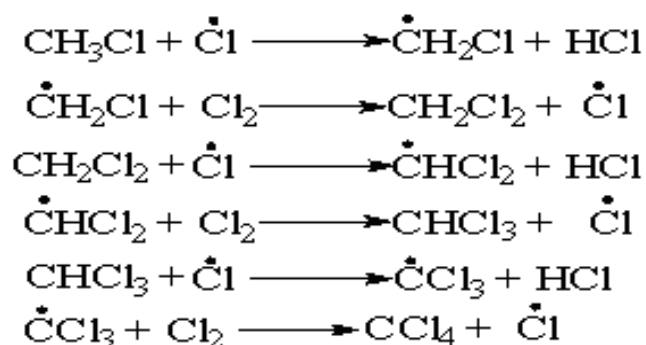


Реакция босқичларида ютилган ва ажралиб чиққан иссиқлик эффектини ҳисобласак:

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

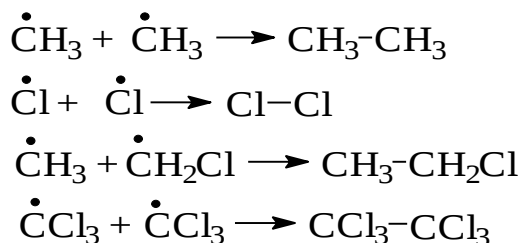
У -25 ккал/молга тенг бўлади. Бу эса метанни хлорлаш экзотермик жараён эканлигини тасдиқлайди.

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 моддаларнинг 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 занжир узилади ва реакция тўхтайти. Бунда қуйидаги реакциялар боради:



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

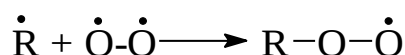
1. Реагентлар эквимолекуляр нисбатда олиниб, метан молекуласининг водородлари хлорга алмашганда тўрт хил маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлиши жараёнининг занжирли характерга эга эканлигини исботлайдиган асосий далил ҳисобланади. Биринчи босқичнинг маҳсулоти иккинчи босқич учун реагент вазифасини ўтайди.

2. Метан хлор билан хона температурасида қоронғида реакцияга киришмайди. Реакция бориши ва галоген бирикмаларни ҳосил бўлиши учун энергия талаб этилади. Энергия $\text{Cl}:\text{Cl}$ боғини гомолитик узиш учун етарли бўлиши керак.

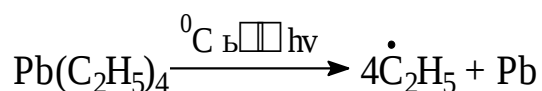
3. Нур таъсирида бошланадиган реакцияларда ҳар бир ютилган фотон ўн минглаб молекула алмашилиши маҳсулотларини ҳосил бўлишини таъминлайди. Бу фақат занжирли радикал механизмда борадиган жараёнлар учун хосдир.

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

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



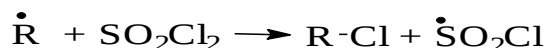
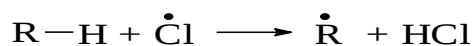
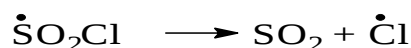
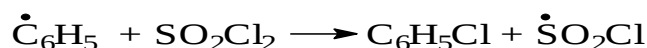
5. Тетраэтилқўрғошин кислороддан фарқ қилиб, метанни хлорлаш реакцияси боришини осонлаштиради. Тетраэтилқўрғошин металлорганик бирикма бўлиб, унинг углерод-металл боғи ковалент боғдан иборат. Бу боғни узиш учун нисбатан кам энергия (31 ккал/моль) талаб этилади. Тетраэтилқўрғошин қиздириш ва нур таъсирида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



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 иштирокида олиб борилса, фақат монохлоралканларни олиш мумкин:



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

Шунинг учун н-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 қўзғалган ҳолатга ўтказиш учун катта миқдорда энергия талаб этилади.

н-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 ортган 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.

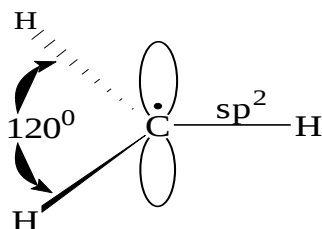
1.1-Жадвал

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

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

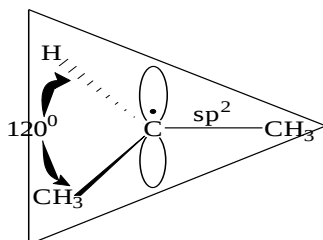
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ва $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ радикаллар энг беқарор бўлиб, уларнинг ўртача мавжудлик вақти секунднинг 0.001...0.1 улушларига тенг.

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° ташкил этади. Боғлар бир текислик юзасида ётади. Углерод атомининг жуфтлашмаган электронининг p-орбитали эса шу текислик юзасига нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлади. Метил радикали қийин ҳосил бўлади, ундаги жуфтлашмаган электрон эса бутунлай углерод атомида локаллашган:



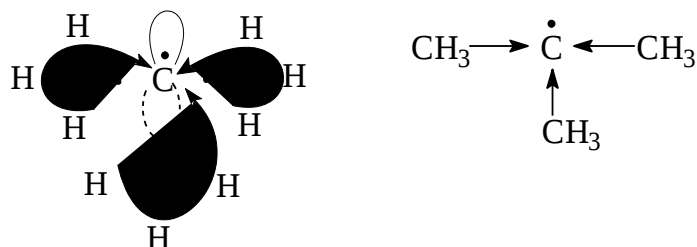
Алкил гуруҳлар марказий углерод атомидаги жуфтлашмаган электронни делокаллашда қатнашади. Бундай делокаллаш марказий углерод атоми билан боғланган C-H боғларнинг қисман кутбланиши ҳисобига содир бўлади.

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 ётади. Масалан,



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

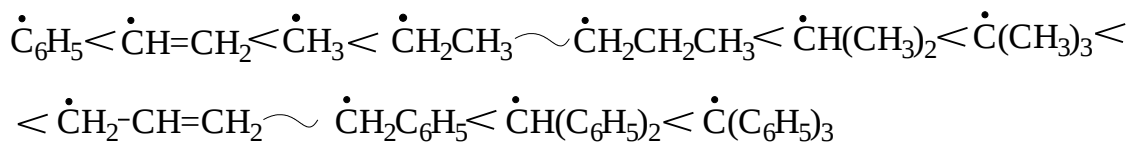
Тармоқланган занжир тутган радикаллар энг барқарор радикаллардандир, чунки улардаги жуфтлашмаган электрон бошқа атом ва гуруҳларнинг индукцион ҳамда фазовий таъсирлари ҳисобига делокаллашган бўлади:



Учламчи бутил радикалининг жуфтлашмаган электрони тўққизта C:H боғларнинг жуфт электронларининг таъсирда бўлади ва натижада электрон зичлиги 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 қуйидаги қаторда ортиб боради:



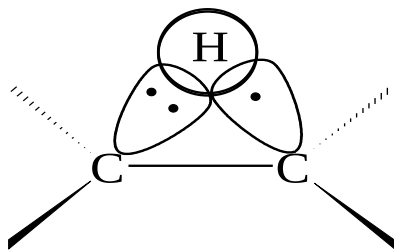
Демак, аллил ва бензил радикаллари жуда барқарор радикаллар бўлса, фенил ва винил радикаллари энг беқарор радикаллардир. Шунини айтиш лозимки, бу қатор углеводородларнинг диссоциацияланиш энергияси қийматига мос келади.

Бунинг сабаби, радикалларнинг жуфтлашмаган электрони қўшни 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 кузатиладиган барқарорлиги қаторига жуда мос келади.

Демак, радикалнинг барқарорлиги уни жуфтлашмаган электронини молекуланинг қолган қисми электронлари билан қанчалик таъсирида эканлигига боғлиқ бўлади.

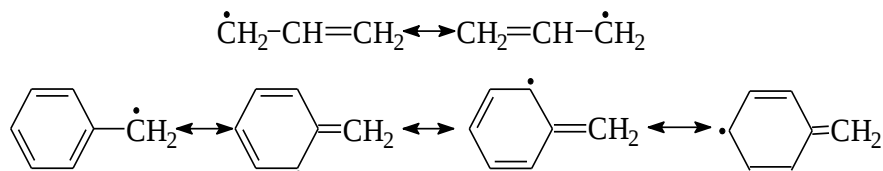
Алкил гуруҳлар жуфтлашмаган электрон тутган марказий углерод атомига фақат оддий боғлар орқали бериладиган индуктив таъсирдан ташқари яна жуфтлашмаган электрон тутган орбиталнинг эркин радикал маркази (бу орбитал одатда водород билан боғ ҳосил қилишда қатнашади) билан боғланган углерод атомининг сигма 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 боғининг иккита электрон жуфтлари учта атомларни иккита углерод ва битта водородни биргаликда тутиб турадиган тузилишга ўтади:

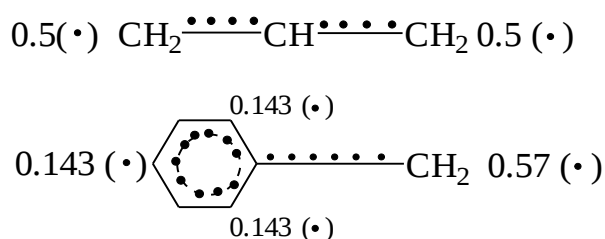


Аллил- ва бензил- радикаллари осон ҳосил бўлади ва турли реакцияларга яхши киришади. Бундай радикаллар оддий эркин алкил радикалларга қараганда ҳам барқарор бўлиб, улар узоқ вақт давомида мавжуд бўлади.

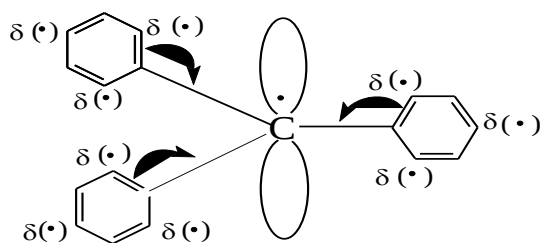
Аллил- ва бензил- радикалларининг барқарорлигига сабаб, уларнинг жуфтлашмаган электронлари кўш боғнинг π -электронлари билан таъсирлашган ва электроннинг зичлиги бутун молекула бўйича тақсимланган бўлади. Аллил ва бензил радикалларининг резонанс (мезомер) формулалари қуйидагича ёзилади:



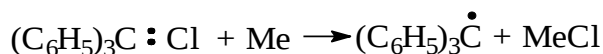
Бу радикалларнинг электрон зичлиги тақсимотини эса қуйидагича тасвирлаш мумкин:



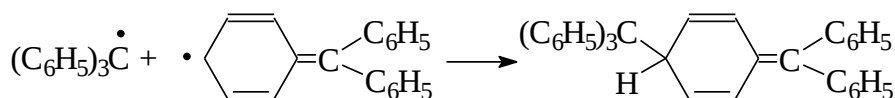
Трифенилметил- радикали аллил- ва бензил- радикаллариغا нисбатан ҳам барқарор бўлади. Агар жуфтлашмаган электрон тутган углерод атоми билан боғланган бензол ҳалқасининг сони қанча кўп бўлса радикал шунча барқарор бўлади. Трифенилметил- радикалининг жуфтлашмаган электрони учта бензол ҳалқасининг π -электронлари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



Трифенилметил- радикали трифенилметилхлориддан рух, мис ёки кумуш металлари таъсирида ҳосил қилинади. Реакцияда металллар электронларнинг донори сифатида қатнашади:

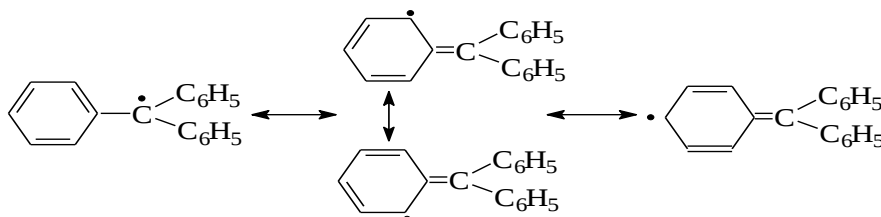


Бу радикал етарли даражада барқарор бўлиб, фақат суюлтирилган эритмаларда (эфир, бензол) қисман димерланади. Узоқ вақт давомида димерга гексафенилэтан тузилиши ёзиб келинар эди. Аммо мукамал текширишлар шуни кўрсатдики, димерланиш битта трифенилметил-радикалининг марказий углерод атомидаги жуфтлашмаган электрони иккинчи трифенилметил-радикалининг фенил ядроларидан бирининг пара ҳолатдаги углерод атомининг жуфтлашмаган электрони билан жуфтлашиб боғ ҳосил қилади:

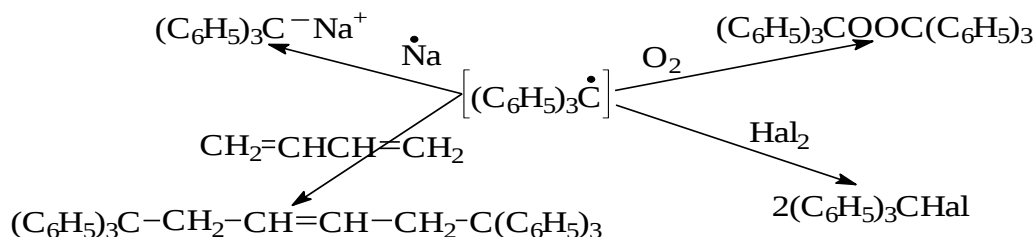


Демак, битта трифенилметил радикали иккинчи шундай радикалнинг фазовий жихатдан қулай ҳолатига хужум қилади ва ҳосил бўлган молекула хиноид шаклга ўтади, ҳамда барқарорлашади. Табиийки, бунда жуфтлашмаган электрон делокалланишда қатнашади.

Учта тенг қийматли фенил ҳалқаларининг ҳар бири билан делокалланиши мумкинлигини куйидагича тасвирлаш мумкин:

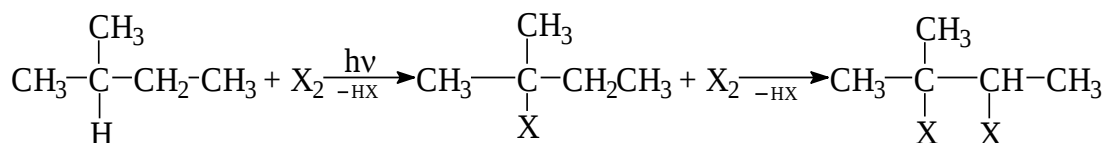


Эркин трифенилметил радикалнинг миқдори димер таркибида озгина бўлишига қарамасдан, у кимёвий реакцияларда радикал хоссасини намоён қилади. Трифенилметил радикал ҳаво кислороди билан пероксидга осон оксидланади, натрий метали ёки амальгамаси билан анионгача қайтарилади, хлор ва бром билан трифенилметилгалогенларни,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



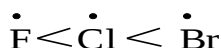
Умуман, эркин радикал қанча барқарор бўлса, у шунча осон ҳосил бўлади. Аммо радикалларнинг барқарорлиги ошган сари уларнинг реакцияга киришиш қобилияти кескин пасаяди. Кўпинча, ўринбосарларнинг М-эффекти таъсирида радикалларнинг барқарорлиги ошади.

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 реакцияни бориш тезлиги таъсир кўрсатади. Реагент қанча фаол бўлса, реакциянинг тезлиги шунча катта, региоселективлик эса шунча кичик

бўлади. Галоген радикаллариининг региоселективлиги қуйидаги қаторда ортади:

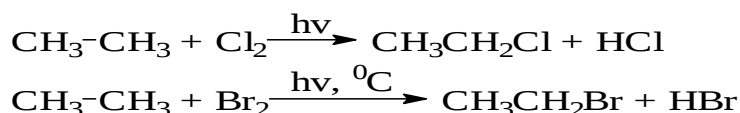


Бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородларнинг реакцияга киришиш қобилиятига реакциянинг шароити ва реагентнинг фаоллиги кескин таъсир қилади. Бунга хлорлаш ва бромлаш реакциялари мисол бўлади.

Хлор бромга нисбатан фаол галогенловчи реагент бўлганлиги сабабли С-Н боғининг 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 водородларнинг реакцияга киришиш қобилияти орасидаги фарқ яққол кўринади.

Этанни хлорлаш ва бромлаш метанга ўхшаш боради:

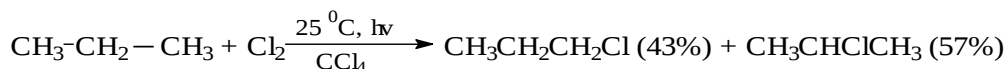


Пропан молекуласи этандан фарқ қилади ва унинг таркибидаги ҳамма водородлар эквивалент қийматга эга эмас. Пропаннинг бирламчи углерод атомларида 6 та ва иккиламчи углерод атомида 2 та водородлар мавжуд бўлиб, уларнинг бир-бирига нисбати 6:2=3:1 га тенг. Шу сабабли пропан маълум бир шароитда хлорланса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

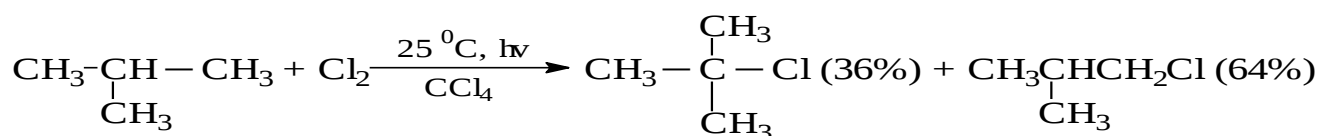
Ҳақиқатда, пропан 250-500⁰Сда хлорланса 1-хлорпропан ва 2-хлорпропан 3:1 нисбатда ҳосил бўлади:



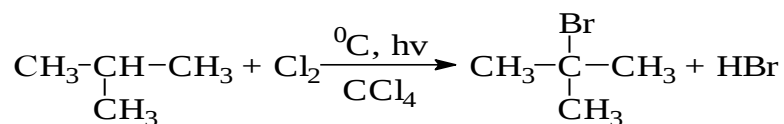
Демак, юқори температурада бирламчи ва иккиламчи углерод атомларидаги водородларнинг реакцияга киришишидаги фарқи йўқолади ва региоселективлиги кичик бўлади. Агар шу реакция 25⁰С да нур таъсирида олиб борилса 1-хлорпропан 43% ва 2-хлорпропан эса 57% ни ташкил этади:



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



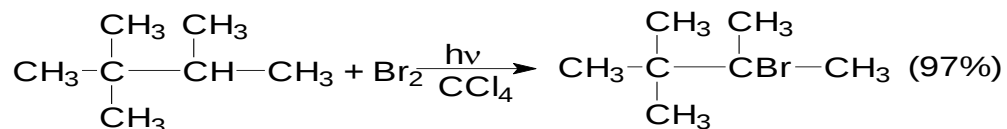
Агар 2-метилпропан бром билан бромланса фақат битта модда учламчи бутилбромид юқори унум билан ҳосил бўлади:



Пропан газ фазада 330⁰С да бромланса ҳам асосан 2-бромпропан юқори 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:

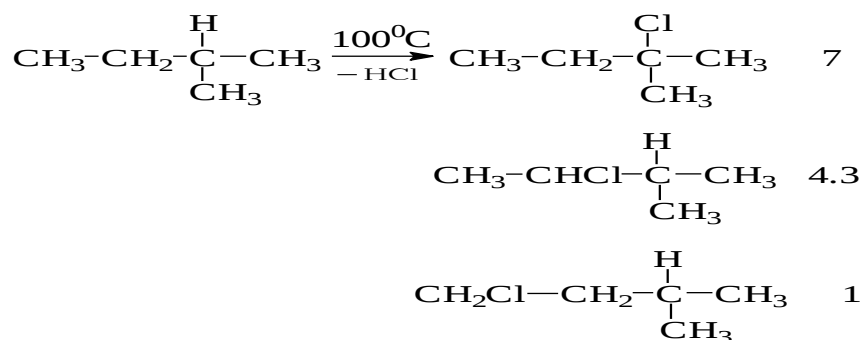


Алканларни 200⁰С да бромланганда региоселективлик метил гуруҳи учун 1, иккиламчи CH₂ гуруҳ учун 90-100 ва учламчи CH гуруҳ учун 1600 га тенг. Алканларни эркин радикалли хлорлаш ва бромлаш реакцияларида органик реакциялар учун умумий бўлган қонуният амалга ошади: *фаол агент* ($\dot{\text{C}}\text{I}$) паст региоселективликка, фаоллиги паст агент ($\dot{\text{Br}}$) эса юқори региоселективликка эга бўлади.

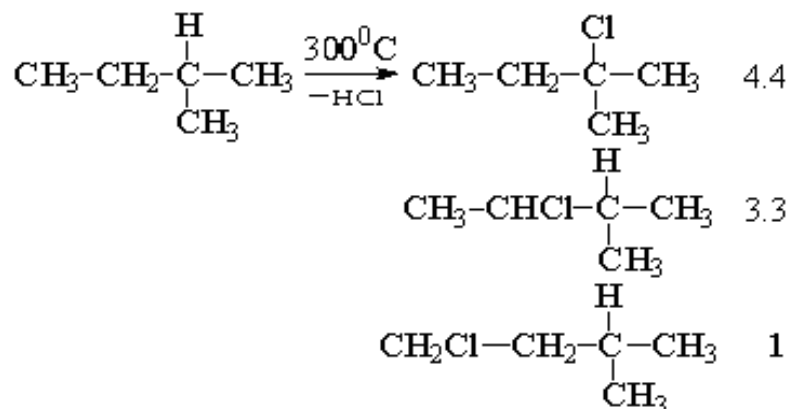
Газ фазада 200⁰С да бирламчи, иккиламчи, учламчи углерод атомларидаги водородларни хлорга алмашиниш тезлиги 1:3,9:5,1 нисбатда бўлса, худди шундай шароитда бромлашда эса 1:3.2:1600 га тенг бўлади. Демак, бромлаш реакциясида бромнинг хужуми углеводород молекуласидаги маълум бир боғга қатъий йўналган бўлади. *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 температурада 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:

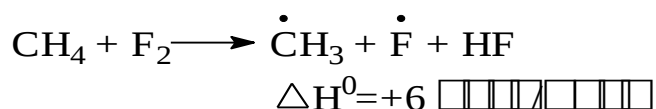


Агар шу реакция 300°C да олиб борилса бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородларни хлорга алмашилиш тезлиги ўзгаради ва 1:3,3:4,4 тенг бўлиб қолади:



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

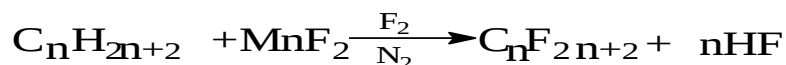
Метан ва фтор реакцияси бошқа галогенларнинг реакциясидан фарк қилади, чунки реакция икки хил радикал ҳосил қилиш билан боради:



Реакция эндотермик бўлиб, унинг иссиқлик эффекти $\Delta H^0 = +6$ 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. $\Delta H^0 = +37$ 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 бўғининг фтор ёки унинг азот билан аралашмаси $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ да метал 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 температурада борадиган реакциялар учун яхши

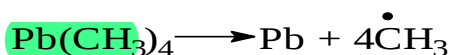
эритувчилар вазифасини ўтайди. Энг муҳим фреонларга- CF_2Cl_2 -фреон-12, CCl_3F - фреон-11, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ -фреон-114, $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ - фреон-113, CHClF_2 -фреон-22 киради ва улар юқорида қайд қилинган савдо номлари билан ишлаб чиқарилади.

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

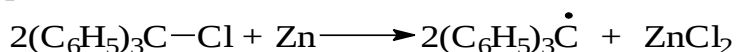
Перфторалканлар уран ^{235}U ва уран ^{238}U изотопларини учувчи гексафторидлар $^{235}\text{UF}_6$ ва $^{238}\text{UF}_6$ ҳолида ажратиш учун қўлланилади. Уранни гексафторидлар ҳолида ажратиш усули уларни мембранадан ўткандаги диффузия тезлиги орасидаги фарқига асосланади. Шунини айтиш лозимки, ураннынг гексафторидлари кучли коррозияга учратиш хоссасини намоён қилади. Шунинг учун мембраналар, сурков мойлари иссиқлик ташувчилар юқори коррозияга чидамли бўлиши лозим. Бундай мақсадлар учун фтор тутган полимерлар ва перфторалканлар ишлатилади.

Иод пассив галоген бўлганлиги учун алканларни иодлаш реакцияси бормайди.

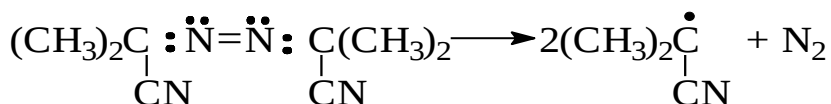
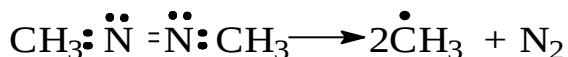
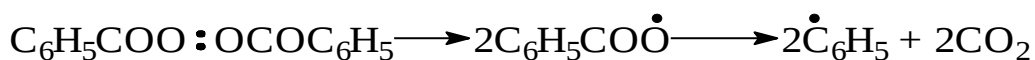
Эркин радикалларни бир неча усуллар билан ҳосил қилиш мумкин. Биринчи марта 1929 йили Панет радикалларни ҳосил қилиш ва ўрганиш мумкинлигини аниқлаган. У металлорганик бирикма $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ни юқори температурада парчалаб, метил радикалини ҳосил қилган:



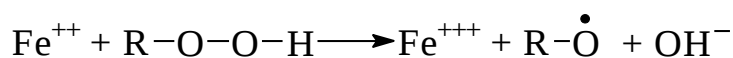
Трифенилхлорметандан натрий ва рух метали иштирокида қиздириб трифенилметил радикали олинади:



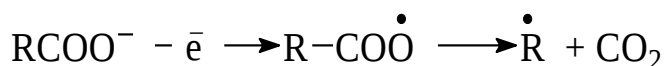
Фотохимёвий парчалош билан радикал ҳосил қилиш мумкинлигини юқорида айтиб ўтдик. Органик пероксидлар, азобирикмалар, азодиизобутиронитрил (АИБН) паст температурада парчаланади. Шунинг учун, улар эркин радикал ҳосил қилувчи моддалар- бошлаб берувчилар сифатида ишлатилади. Масалан,



Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ёрдамида ҳам радикаллар ҳосил қилиш мумкин:



Бундан ташқари карбон кислоталарнинг тузлари электролиз қилинса радикаллар ҳосил бўлади:



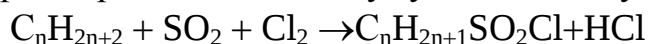
Механик энергия ёрдамида боғларни узиш мумкин. Ультратовуш ёрдамида тебранишлар, жуда тез аралаштириш, тебранма тегирмонларда майдалаш органик модда молекула боғларини радикал парчалашга олиб келади. *Боғларни механик энергия ёрдамида радикал ҳосил қилиб парчалашга механокимё деб юритилади.*

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

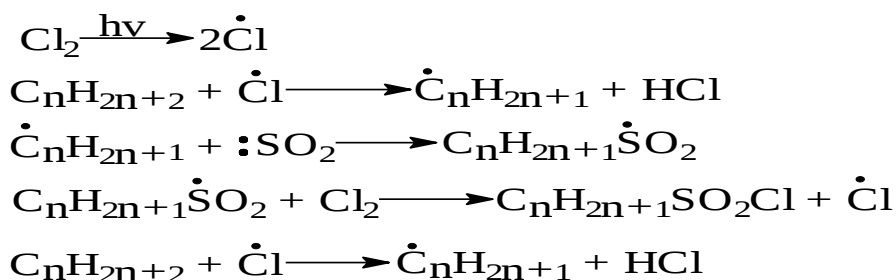
Сульфат кислота юқори температурада алканларни оксидлайди ва CO_2 ҳамда сув ҳосил қилади.

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

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



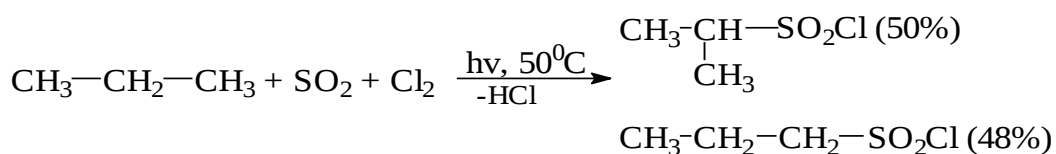
Сульфохлорлаш радикал занжирли механизмда боради. Нур таъсирида хлор молекуласидан ҳосил бўлган хлор радикали реакцияни бошлаб беради:



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 хлорангидрид-ларидир. Улар ишқорлар билан гидролизга учрайди ва алкансульфонатларни ҳосил қилади. Алкансульфокислота тузларининг алкил гуруҳлари уларда липофилъ хоссани, сульфонат гуруҳи- SO_3^- эса гидрофилъ хоссасини намоён қилади.

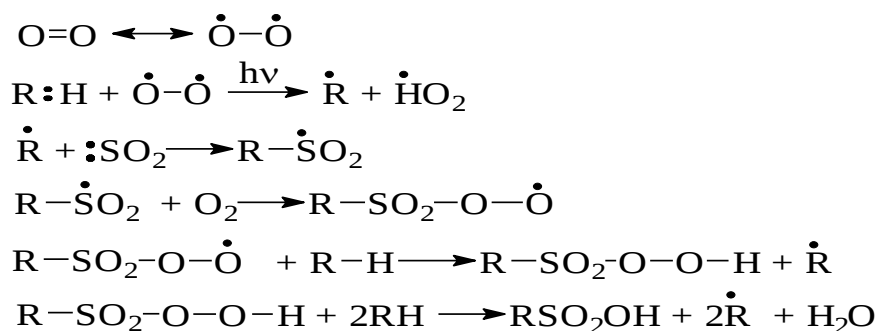
Углерод атомларининг сони 8-16 бўлган алкил гуруҳ тутган тузларнинг липофиллик ва гидрофиллик хоссалари тахминан тенг бўлади. Шунинг учун улар сувда мой ва ёғларнинг эмульгатори вазифасини ўтайди.

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

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

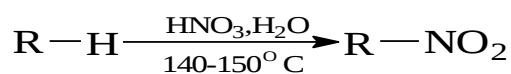
Узун занжирли алканлар нур ёки бошлаб берувчи моддалар иштирокида сульфит ангидрид ва кислород билан реакцияга киришиб, алкансульфокислоталарнинг аралашмасини беради.

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



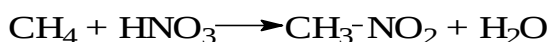
Реакциянинг охирги маҳсулоти алкансульфокислота- ювиш ва юмшатиш воситалари олиш учун ишлатилади.

Алканларга нитрат кислотанинг суюлтирилган эритмаси ёки азот оксидлари юқори температурада таъсир эттирилса, нитролаш реакцияси боради. 1888 йилда М.И. Коновалов алканларни суюқ фазада нитролаш реакциясини амалга оширди. У реакцияни $140-150^\circ\text{C}$ да 10-25% нитрат кислота билан оғзи ёпиқ найларда олиб борган:

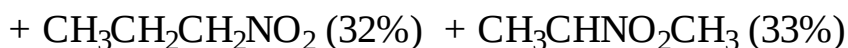
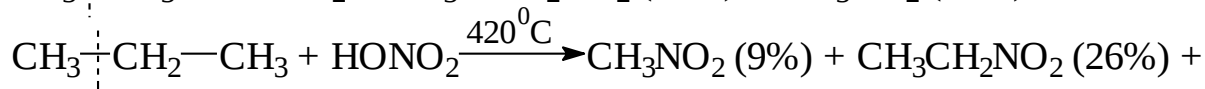


Газ фазада нитролаш реакциясини 1936 йилда Г. Хасс амалга оширган. Алкан ва нитрат кислотанинг буғлари махсус реакторда бир неча дақиқа (0,2-

2 секунд) давомида, 420-480⁰С температурада қиздирилади ва тез совутилади. Бунда метан деярли нитрометанга ўтади:

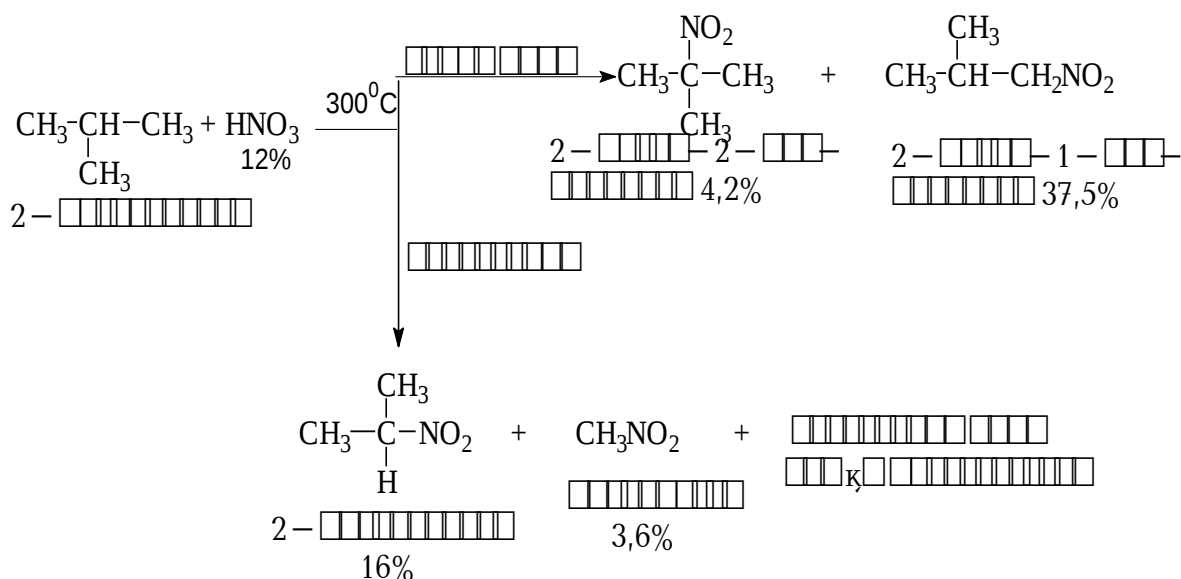
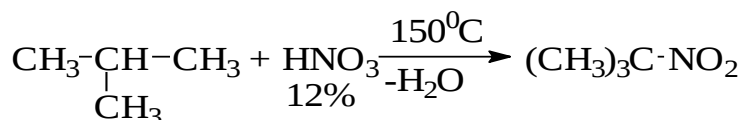


Реакция шароити қаттиқ бўлганлиги учун этан, пропан, бутанлар нитроланса, углерод-углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва шу сабабли нитробиирикмаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан:



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

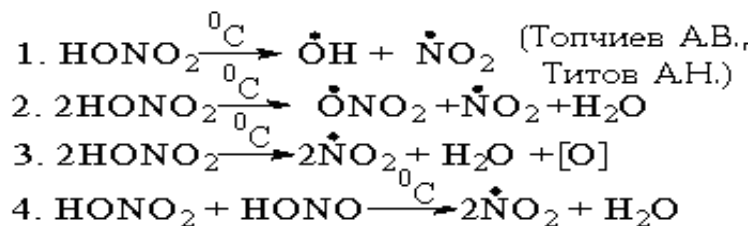
Шунинг учун 2-метилпропан 12% ли нитрат кислота билан 150⁰С ва 300⁰С температурада нитроланса турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади:



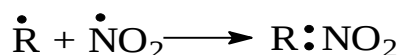
Шундай қилиб, 2-метилпропан 300⁰С да нитроланганда ҳосил бўлган маҳсулотларнинг процент нисбатлари дастлабки углеводород молекуласидаги бирламчи ва учламчи углерод атомларидаги водородлар сонининг нисбатига $4.2/4.2 : 37.5/4.2 = 1 : 9$ тенг бўлади. Бу эса нитролаш реакцияси региоселектив бормаслигини билдиради.

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

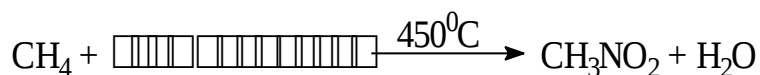
Нитролаш реакцияси радикал механизмда боради. Нитролаш реакцияси учун таклиф этилган механизмларда, алкандан водород атомини тортиб олишда ҳар хил радикаллар қатнашади. Нитрат кислота юқори температурада қиздирилганда қуйидаги радикалларни ҳосил қилиб парчаланади:



Биринчи ҳолатда реакцияни бошлаб берувчи радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$ ҳосил бўлади. Иккинчи учинчи ва тўртинчи ҳолатларда бу вазифани $\dot{\text{O}}\text{NO}_2$ ёки $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ радикаллари бажаради. Реакция натижасида вужудга келган $\dot{\text{R}}$ радикал $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ билан таъсирлашиб нитробирикмани беради:



Метанни 450°C да буғ фазада азот оксидларининг аралашмаси билан нитроланса, нитрометан 94% унум билан ҳосил бўлади:

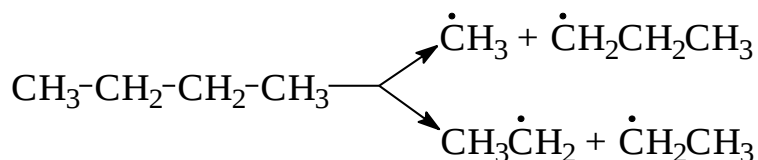


Синтез препаратив аҳамиятга эга, чунки олинган нитрометан асосан эритувчи ва органик синтезда реагент сифатида қўлланилади.

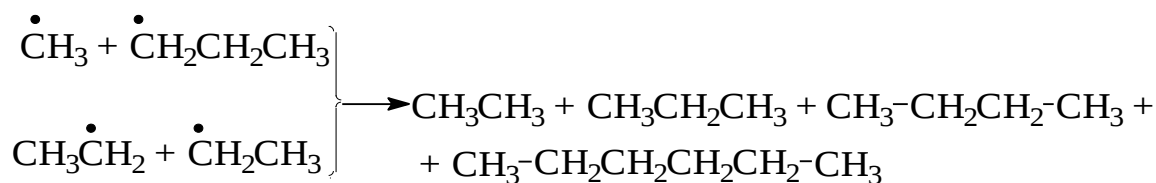
Шундай қилиб, хулоса қилиш мумкинки, ҳамма радикал механизмда борадиган реакциялар нур таъсирида, юқори температурада ёки бошлаб берувчи моддалар иштирокида амалга ошади.

Алканлар 500°C дан юқори температурада қиздирилса пиролиз парчаланишга учрайди ва мураккаб аралашмаларни ҳосил қилади. Бунда С-С боғининг гомолитик узилиши ҳисобига алкил радикаллар ҳосил бўлади. Алкан молекуласидаги С-С боғларини узиш учун энергия сарф қилинади. Аммо юқори температурада бирламчи, иккиламчи, учламчи, тўртламчи углерод атомлари орасидаги боғларни узиш учун керак бўладиган энергия қиймати жиҳатидан бир-бирига жуда яқин ва 81-88 ккал/моль тенг.

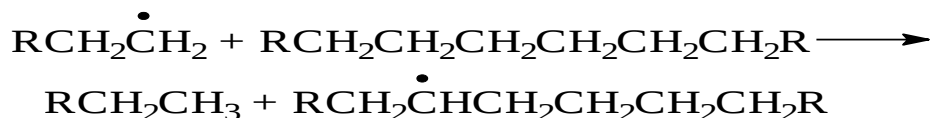
н-Бутан 600°C да пиролиз қилинса биринчи навбатда метил, этил ва пропил радикаллари ҳосил бўлади:



Бу радикалларнинг ўзаро бир бири билан қўшилиши ҳисобига этан, бутан, пентан ва гексанларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

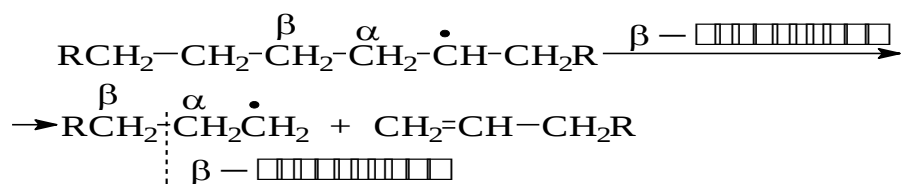


Температура 600⁰С бўлганда радикалларнинг ўзаро қўшилиши асосий реакция бўлмасдан балки уларнинг диспропорционирланиш реакцияси асосий бўлиб қолади. Эркин алкил радикалларнинг диспропорционирланишининг икки тури мавжуд. Буларнинг биринчисида ҳосил бўлган радикал дастлабки алкан молекуласидан водородни тортиб олади:

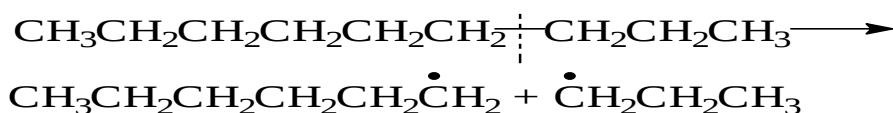


Реакциянинг бундай ўзгаришлар орқали боришига радикал занжирининг қўчиш реакцияси деб аталади.

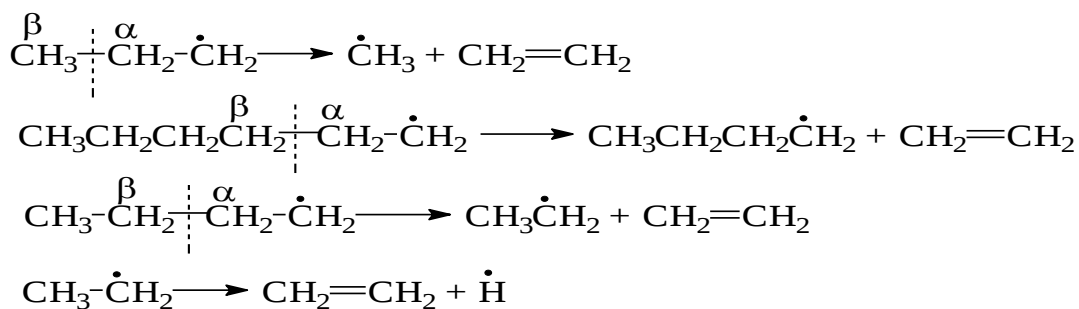
Диспропорционирланиш реакциясининг бошқа бир турига *β-парчаланиш* деб аталади. *β-парчаланиш* натижасида алкен ва янги эркин радикал ҳосил бўлади:



н-Нонан молекуласида парчаланиш реакцияларининг қандай давом этишини кўриш мумкин. Дастлаб температура таъсирида молекула маълум ердан парчаланadi:

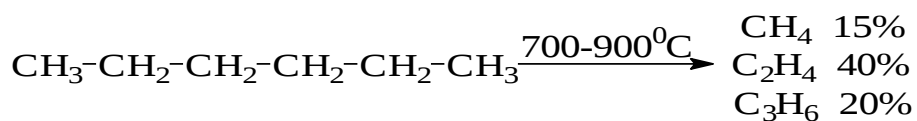


Бу радикаллар ўз навбатида *β-парчаланиш*га учрайди:



Бир неча *β-парчаланиш*ларнинг натижасида водород атоми ва метил радикали ҳосил бўлади. Улар алкан молекуласидаги водородни тортиб олади ва янги радикалларни ҳосил қилади. Температуранинг ортиши билан *β-парчаланиш* ортиб боради. Температура 750-900⁰С бўлганда қизиган юзада алканларнинг *β-парчаланиш*и натижасида мураккаб аралашма ҳосил бўлади. Бундай парчаланиш натижасида этилен, пропилен, бутиленлар, метан ва

бошқа углеводородларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Намунавий мисол тариқасида гексани 700-900⁰С пиролиз қилинганда ҳосил бўладиган аралашманинг таркиби келтирилди:

[illegible]

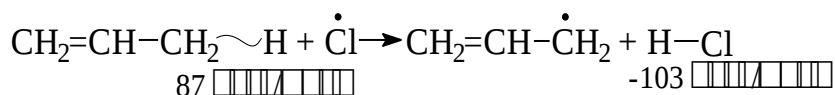
1930-1950 йиллар давомида саноатда юқори молекулали алканларни (C_5 - C_{10}) пиролиз қилиб, алкан ва алкенларнинг аралашмаси олинган. Бунга «термик крекинг» деб аталган.

Керосин (C_{10} - C_{15}) ва соляр мойлари (C_{12} - C_{20}) фракцияларини термик крекингга учратиб бензин фракциясининг миқдорини ошириш мумкин бўлган. Аммо термик крекинг усулини қўллаб олинган бензиннинг октан сони 65 дан ошмаган. Ҳозир эса термик крекинг саноатдан *каталитик крекинг* билан тўла сиқиб чиқарилган. Каталитик крекинг буғ фазада 400 - 450°C температурада ва кичик босим (10 - 15 атм.) остида алюмосиликат катализаторидан (87% SiO_2 , 13% Al_2O_3) фойдаланиб амалга оширилади. Каталитик крекинг билан олинган бензиннинг таркибида тармоқланган тузилишига 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 буғ фазада юқори температурада хлорлаш реакцияси ҳисобланади. Масалан пропилен буғ фазада $400-500^{\circ}\text{C}$ да хлорланса аллилхлорид ва HCl ҳосил бўлади. Хлор молекуласидан хлор радикали ҳосил бўлиши учун $+58$ ккал/моль иссиқлик талаб этилади:

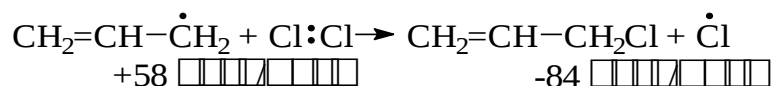


Хлор радикали пропилен молекуласининг аллил ҳолатидаги водородини тортиб олиши учун +87 ккал/моль иссиқлик сарф бўлади:

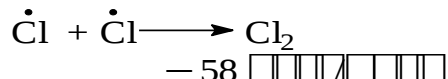


НСI молекуласи ҳосил бўлганда -103 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади.

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:

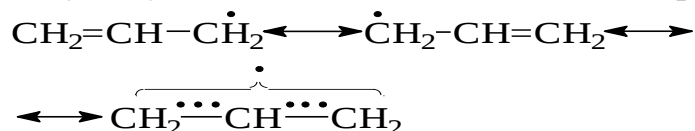


Реакция босқичларида ютилган ва ажралиб чиққан иссиқликни ҳисобласак:

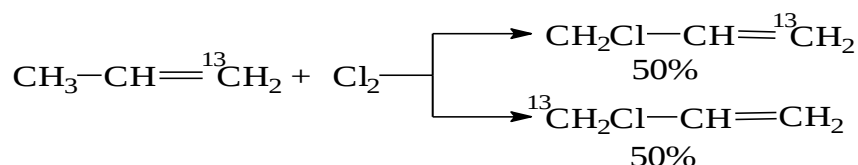
$$\Delta H^0 = +58 + 87 - 103 + 58 - 84 - 58 = -42 \text{ ккал/моль}$$

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

Аллил-радикалининг барқарор бўлишига сабаб, унинг жуфтлашмаган электрони қўш боғнинг π -электронлари билан таъсирлашган ва электроннинг зичлиги бутун молекула бўйлаб тақсимланган (10-бетга қаранг):

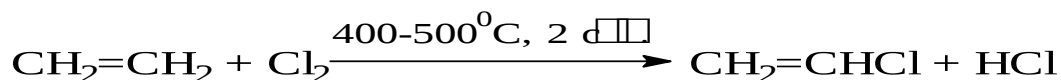


Молекуласи таркибида ^{13}C углерод атоми тутган пропен хлорланганда молекуланинг четки углерод атомларининг реакцияга киришиш қобилияти бир хил эканлиги аниқланган, реакция натижасида нишонланган ва нишонланмаган углерод атомларида хлор тутган аллилхлоридлар тенг миқдорда ҳосил бўлган:

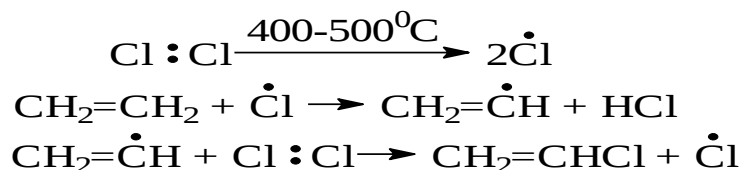


Умуман, адабиётда винилхлорид олишнинг иккита усули маълум.

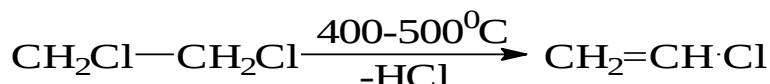
1. Биринчи усул бўйича этенни хлорлаш 400-500°C да 2 секунд ичида олиб борилса, 98% унум билан винилхлорид ҳосил бўлади:



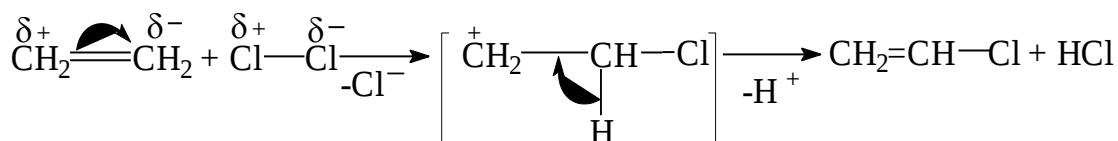
Реакция учун этен хлорга нисбатан 7 баравар кўп олинади. Реакция радикал механизмда боради:



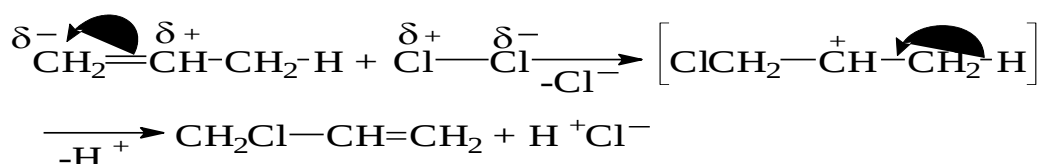
Бундай реакция боришини тасдиқлаш учун 1,2-дихлорэтан 400-500°C да пиролиз қилинган ва винилхлорид олинган:



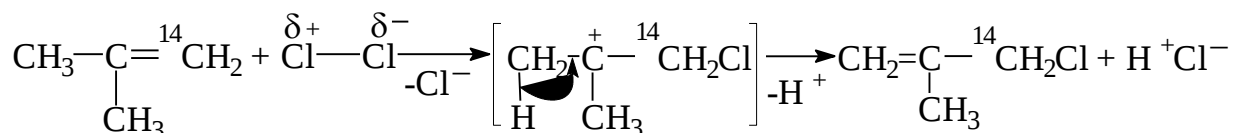
2. Иккинчи усул бўйича хлор этенга электрофилъ реагент сифатида бирикади ва H^+ нинг ажралиши ҳисобига винилхлорид ҳосил бўлади:



Пропенни аллил ҳолатига хлорлаш реакцияси ҳам ионли механизмда бориши буни тасдиқлайди:



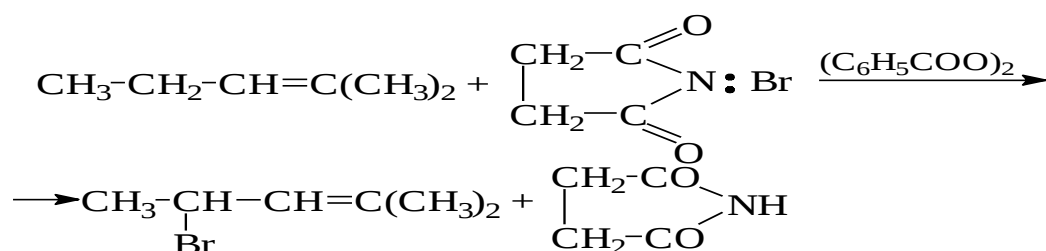
Реакция механизмини исботлаш учун ^{14}C нишонланган 2-метилпропен паст температурада суюқ фазада хлорланган ва хлор нишонланган углерод атоми билан боғ ҳосил қилган маҳсулот олинган:



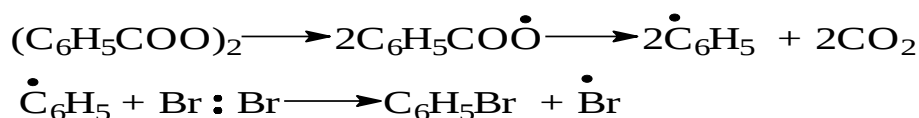
Демак, қўш боғни сақланиб қолиши билан борадиган реакциялар фақат радикал механизмда бормаслиги мумкин.

Бу реакция амалий аҳамиятга эга, чунки олинган винилхлорид бирикмалари турли туман полимерларни синтез қилишда қўлланилади.

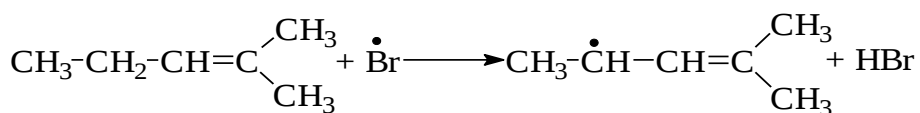
Шунингдек, аллил ҳолатига галоген киритишда махсус галогенлаш реагенти- N-бромсукцинимид (қисқача номи NBS) кўп қўлланилади. Бу усулни 1942 йилда Вол-Циглер таклиф этган бўлиб, реакция паст температурада ва бензоилпероксиди иштирокида боради:



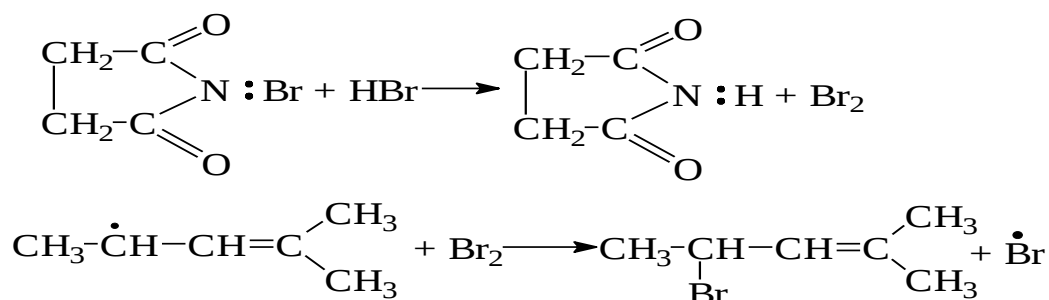
Бромлаш реакцияси қуйидаги механизм бўйича боради. N-Бромсукцинимиднинг аста-секин парчаланиши натижасида жуда оз миқдорда бўлса ҳам бром молекуласи ҳосил бўлади. Бром эса бошлаб берувчи билан реакцияга киришади ва эркин бром радикалига айланади:



Бром радикали эса аллил ҳолатидаги водородни тортиб олади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган HBr жараёни боришини таъминлайди:



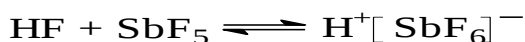
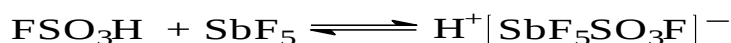
Ацетилен углеводородлар эса бундай реакцияга киришмайди.

АЛКАНЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

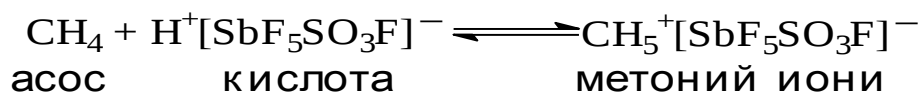
Алканлар учун C-H боғининг водород атоми турли радикал ҳосил қилувчи агентлар билан алмашилиш реакциялари жуда ҳам характерли бўлишига қарамасдан, маълум бир шароитда улар электронодефицит ёки электрофиль реагентлар билан ҳам реакцияга киришади.

Электрофиль ёки электронодефицит заррача вазифасини протон, карбокатионлар (уч валентли углерод тутган метилкарбокатион- CH_3^+),

нитроний катиони- NO_2^+ ва бошқалар ўтайди. Алканларнинг протонлар билан реакцияси супер кислота муҳитида боради. Фторсульфон кислота - FSO_3H ёки сувсиз HF нинг Льюис кислотаси - SbF_5 билан аралашмаси супер кислота вазифасини ўтайди. Реакция натижасида комплекс кислоталар ҳосил бўлади, улар эса кучли протонлаш хусусиятига эга:

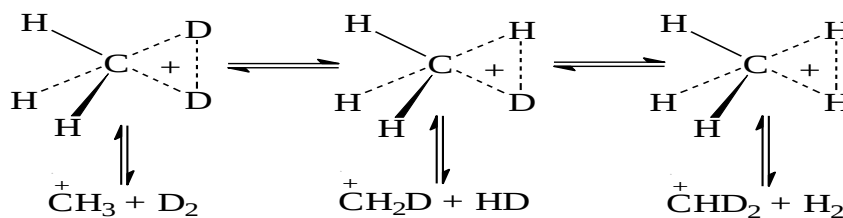
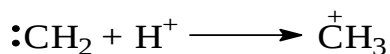


Бундай супер кислоталар ҳатто алканларни ҳам протонлаш қобилиятига эга бўлади. Алканларни супер кислоталардаги эрувчанлигини ошириш учун эритувчи сифатида суюқ- сульфит ангидридидан ёки SO_2ClF дан фойдаланилди. Бу эритувчилар жуда кам асослик хоссасини намоён этиши керак. Шундай шароитда алканлар протонларни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

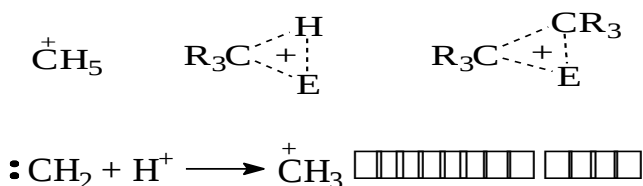


Алканларда фақат σ -боғлар ҳисобига электронлар мавжуд. Шунинг учун уларни σ -асослар ёки σ -донорлар деб аташ мумкин. Нейтрал органик асослар орасида алканлар жуда кучсиз асос ҳисобланади.

Шунга кўра, CH_5^+ метоний катионни кислота CH_3^+ метилкарбокатион ва σ -асос H_2 водород молекуласи билан ҳосил қилган комплекси деб қараш мумкин. Шу сабабга кўра, CH_5^+ метоний катиони $-CH_3^+$ 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:

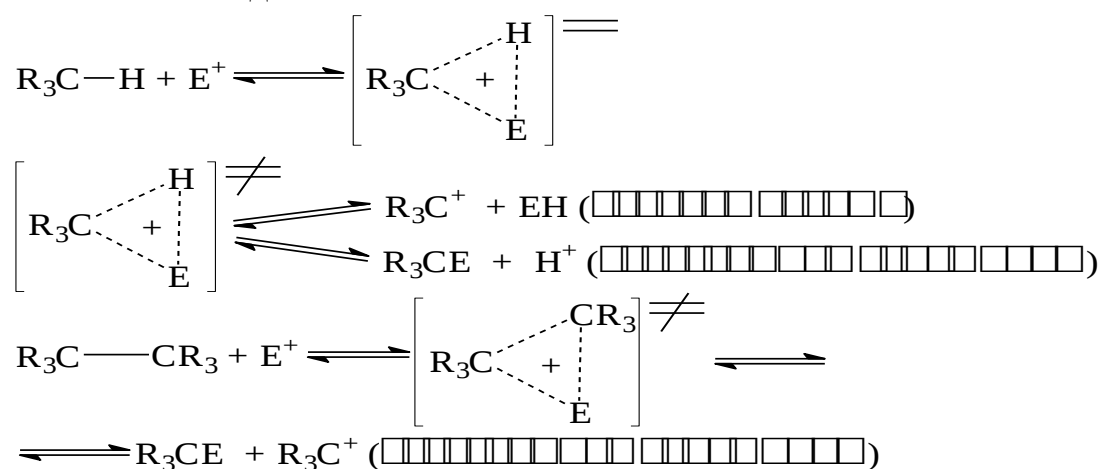

$$\text{CH}_5^+ \quad \text{R}_3\text{C}^+ \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{E} \end{array} \quad \text{R}_3\text{C}^+ \begin{array}{c} \text{CR}_3 \\ \vdots \\ \text{E} \end{array}$$


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:

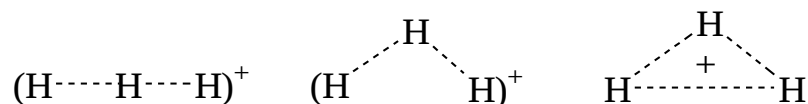


$\overset{+}{C}H_3$ тур ионларни (ҳамда $\overset{+}{C}H_5$ ионларни) карбокатионлар деб аташ мумкин. Шунини таъкидлаш лозимки, илгари «карбоний ион» деган термин уч валентли углерод бирикмаларини номлаш учун қўлланилган, чунки у даврда алканларнинг электрофилъ алмашиниш реакциялари маълум бўлган эмас.

Алканларнинг электрофилъ реакцияларига углеводородларнинг кислота катализаторлигидаги изомеризацияси, фрагментацияси, ҳалқаланиши ҳамда электрофилъ нитролаш, галогенлаш ва бошқа реакциялар мисол бўлади. Шундай реакциялар асосида С-Н ёки С-С боғларининг реакцияга киришиш қобиляти, уларнинг пентакоординацияланган «карбоний ион» лар ҳосил қилиш қобиляти ётади. Уч марказли боғнинг кейинги парчаланиши натижасида 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 чизикли, бурчакли, учбурчакли шакллари мисол тариқасида келтириш мумкин:

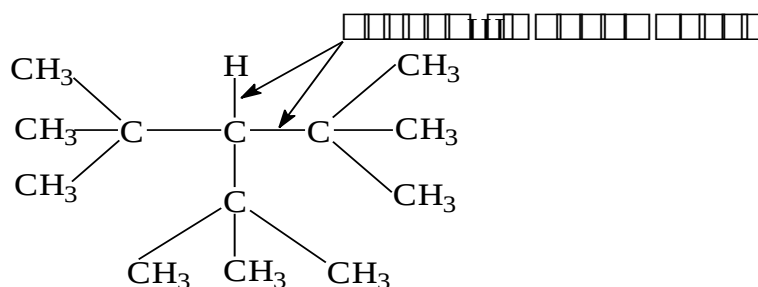


Бу шаклларнинг ичида протонлашган водород H_3^+ учун энг барқарор шакл учбурчакли шакл ҳисобланади.

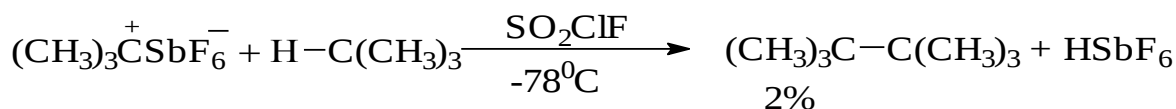
Алканларнинг электрофилъ алмашиниш реакциялари амалий аҳамиятга эга бўлмаса ҳам назарий аҳамияти бор.

Водород алмашиниш. Алканларнинг $-80^\circ C$ даги FSO_3H/SbF_5 эритмаси билан реакциясида С-Н боғларнинг узилиши, юқори температурада эса С-С боғларнинг узилиши кузатилади. Реакцияларнинг боришига фазовий қаршилик жуда кучли таъсир қилади. Шунинг учун, три-учламчибутилметандаги учламчи С-С ва С-Н боғлари кучли тўсилган

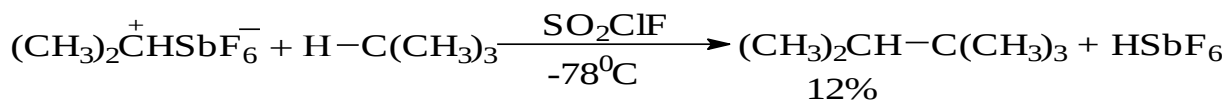
бўлганлиги сабабли реакцияга киришмайди ва фақат C-CH₃ ҳамда бирламчи C-H боғлар реакцияга киришади:



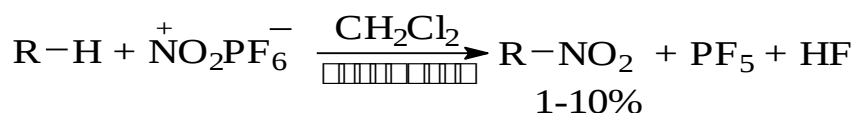
Алкиллаш. Алканларни электрофиль алкиллаш реакциясини амалга ошириш учун алканларнинг ва улардан бир вақтнинг ўзида олинган карбокатионнинг R₃C⁺ (масалан, (CH₃)₃C⁺SbF₆⁻) ўзаро реакциясидан фойдаланилди. Барқарор карбокатионларнинг алканлар билан реакцияси сульфурилфторидхлоридда -78⁰C да олиб борилади:



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

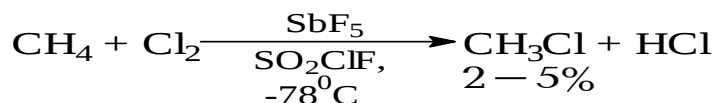


Нитролаш. Алканларни нитролаш паст температурада барқарор нитроний тузлари (N⁺O₂⁻PF₆⁻) нинг метиленхлорид ва тетраметиленсульфон аралашмасида олиб борилади:



Метанни ва этанни нитролаш маҳсулотлари- нитрометан ва нитроэтанга кислоталар таъсир қилмайди. Шунинг учун эритувчилар сифатида сувсиз HF ва FSO₃H 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 CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ эса ҳосил бўлмайди:



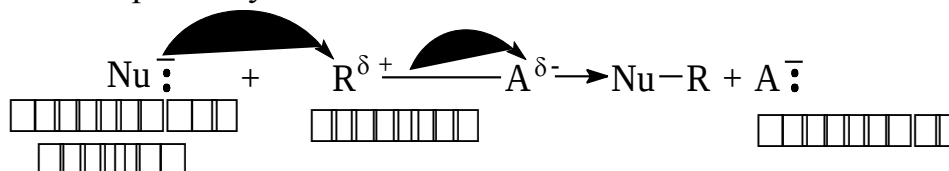
Шундай қилиб, маълум бўлган маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, алканларни электрофиль алмашиниш реакциялари паст унум билан боради (2-60%).

II БОБ. ТҮЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН НУКЛЕОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

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

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

Нуклеофил алмашилиш реакциясида $C_{sp^3}-A$ боғ тутган субстрат молекуласидан чиқиб кетаятган A^- гуруҳ нуклеофил Nu^- билан алмашади. Нуклеофилнинг Nu^- тақсимланмаган электрон жуфти реакция маҳсулоти $R-Nu$ нинг электрон жуфтига ва $C-Nu$ нинг σ -боғига айланади. $R-A$ субстрат σ -боғининг электрон жуфти чиқиб кетувчи нуклеофут A^- гуруҳнинг тақсимланмаган электрон жуфтига айланади. Тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашилиш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Шуни айтиш лозимки, чиқиб кетувчи A^- гуруҳга кўпинча нуклеофуг (яъни ҳаракатчан нуклеофилъ) деб аталади. Яхши чиқиб кетувчи гуруҳлар юқори нуклеофугликка, ёмон чиқиб кетувчи гуруҳлар эса паст нуклеофугликка эга бўлади. Энг яхши чиқиб кетувчи нуклеофилларга- трифторсульфонат $CF_3SO_3^-$, фторсульфонат FSO_3^- , пара-толуолсульфонат ёки тозилат $p-CH_3-C_6H_4SO_3^-$ каби анионлар мисол бўлади. Ёмон чиқиб кетувчи гуруҳларга кучсиз нуклеофуглар- ацетат гуруҳи- CH_3COO^- , карбоксилат иони $RCOO^-$ ва F^- иони киради.

Нуклеофиль реагентлар деб, тақсимланмаган электрон жуфтини ёки қутбли боғнинг иккита боғловчи электронини реакцияларда осон бериб, электрофиль билан боғ ҳосил қиладиган электронодонор хоссага эга бўлган заррачаларга айтилади. Буларга тақсимланмаган электрон жуфти тутган анионлар, ион жуфтлари ва кучли ионланишга мойил бўлган қутбли нейтраль молекулалар киради. Атомлари тақсимланмаган электрон жуфтлари тутган

ёки нисбатан кичик ионланиш энергиясига эга бўлган барча нейтраль бирикмалар ҳам нуклеофил реagentларга киради.

Нуклеофил атомининг турига қараб, нуклеофил reagentлар классификация қилинади:

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

$\text{Na}^+ \text{BH}_4^-$, $\text{Me}^+ \text{BH}_4^-$

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

O — нуклеофиллар — $\text{H}\ddot{\text{O}}:\text{Me}^+$, $\text{R}\ddot{\text{O}}:\text{Me}^+$, $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{R}'$

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 — $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{Me}^+$, $\text{R}:\ddot{\text{S}}:\text{Me}^+$, $\text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}^1$

P — нуклеофиллар — $\text{R}_3\text{P}:$

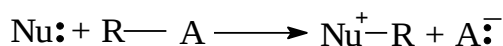
Галогенид ионлар — $:\ddot{\text{F}}:\text{Me}^+$, $:\ddot{\text{Cl}}:\text{Me}^+$, $:\ddot{\text{Br}}:\text{Me}^+$, $:\ddot{\text{I}}:\text{Me}^+$

Субстратлар қутбланган молекулалар бўлиб, таркибида мусбат зарядланган реакция марказига эга бўлган алкилгалогенидлар, моноалкилсуфонатлар, толуолсульфокислоталар ва турли функционал гуруҳ тутган бирикмалар киради.

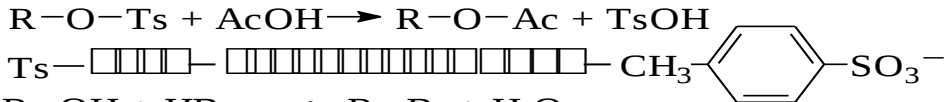
Кейинги даврда субстрат ёки нуклеофил зарядининг ўзгаришига ва алмашинишнинг механизм турига қараб, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари классификация қилинади.

Нуклеофил алмашиниш реакциялари заряднинг турига қараб тўртта гуруҳга бўлинади:

1. Нейтраль субстратнинг нейтраль нуклеофил билан таъсирлашиши:

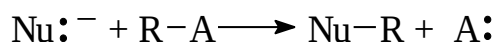


Мисол:

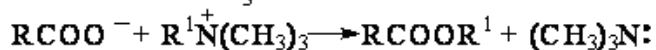
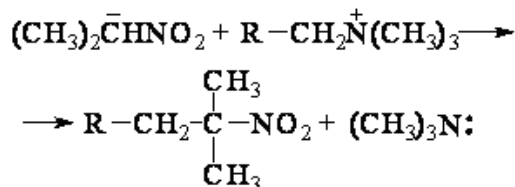
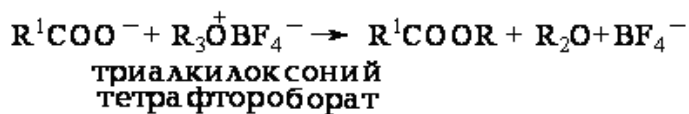

$$\text{Nu}:\bar{+} \text{R}-\text{A} \longrightarrow \text{Nu}-\text{R} + \text{A}:\bar{+}$$
$$\begin{array}{l} \text{RO}^- + \text{R}^1\text{-Hal} \longrightarrow \text{ROR}^1 + \text{Hal}^- \\ \text{RS}^- + \text{R}^1\text{-Hal} \longrightarrow \text{RSR}^1 + \text{Hal}^- \\ \text{CN}^- + \text{R-Hal} \longrightarrow \text{RCN} + \text{Hal}^- \\ \text{Hal}^- + \text{R-Hal} \longrightarrow \text{RHal} + \text{Hal}^- \end{array}$$
$$\begin{aligned} & \text{I} \cdot^- + \text{R}-\text{I} \rightleftharpoons \text{R}-\text{I}^* + \text{I} \cdot^-) \\ & \bar{\text{NO}}_2 + \text{R}-\text{Hal} \rightarrow \text{R}-\text{NO}_2 + \text{R}-\text{O}-\text{NO} + \text{Hal}^- \\ & \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdots \cdots \text{C} \cdots \cdots \text{O} \\ \diagup \quad | \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array} + \text{R}-\text{Hal} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R} \\ \diagdown \quad | \\ \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \diagup \quad | \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array} + \text{Hal}^- \\ & \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}^-\text{K}^+ + \text{R}-\text{Hal} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}-\text{R} + \text{KHal} \\ & \text{RCOO}^- + \text{R}^1-\text{Hal} \longrightarrow \text{R}-\text{COOR}^1 + \text{Hal}^- \\ & \text{N}_3^- + \text{R}-\text{Hal} \longrightarrow \text{RN}_3 + \text{Hal}^- \\ & \text{R}-\text{C}\equiv\text{C} \cdot^- + \text{R}^1-\text{Hal} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1 + \text{Hal}^- \end{aligned}$$
$$\text{Nu:} + \text{R}\overset{+}{\text{A}} \longrightarrow \overset{+}{\text{Nu}}-\text{R} + \text{A:}^-$$
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \vdots \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{RS}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^- \rightarrow \begin{array}{c} \text{X}^- \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{SR} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} + (\text{CH}_3)_2\text{S}$$

алкилатион урон
тузи

30



Мисол:



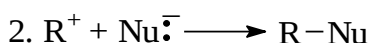
Мана шу жуда тўлиқ бўлмаган рўйхатдан шундай хулоса қилиш лозимки, тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари ёрдамида ҳар қандай алифатик қатор бирикмаларини синтез қилиш мумкин.

Нуклеофил алмашиниш реакциялари S_N белги билан белгиланади. S -инглизча алмашиниш, N -нуклеофил сўзларининг бош ҳарфларидан олинган.

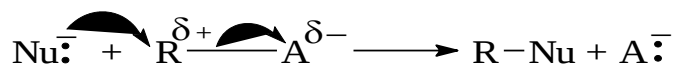
Нуклеофил реакцияларнинг механизми бир неча ўн йиллар давомида жуда мукаммал ўрганилган. Текширишлар шуни кўрсатдики, айрим нуклеофил алмашиниш реакцияларнинг тезлиги фақат субстратнинг концентрациясига боғлиқ бўлса (биринчи тартибли мономолекуляр реакциялар), бошқа тур реакцияларнинг тезлиги субстрат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

Шундай қилиб айтиш мумкинки, нуклеофил алмашиниш реакциясининг икки тур механизми мавжуддир:

1. Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциялари, белгиси, S_N1 :



2. Бимолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциялари, белгиси, S_N2 :



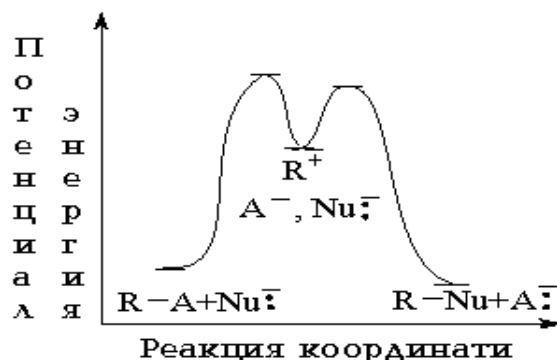
1 сони мономолекуляр реакция, 2 сони эса бимолекуляр реакция эканлигини билдиради. Биринчи тур S_N1 диссоциацияланиш механизмининг бир неча характерли белгилари маълум:

1. Реакция тезлигини ионланиш босқичи аниқланганлиги учун реакция биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсинади:

$$c \square\square\square\square\square = - \frac{d[\text{R}-\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{R}-\text{A}]$$

Демак, субстратни ионланиш тезлиги нуклеофилнинг табиатига ва концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

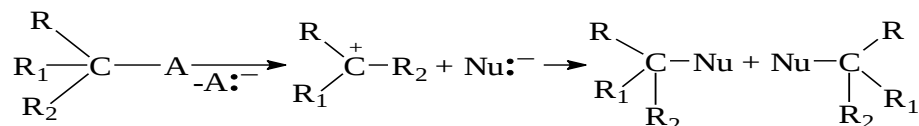
2. Кинетик диаграммадаги R-A нинг ўтиш ҳолати ионланиш босқичи энергияси биринчи босқич маҳсулоти карбокатионнинг энергиясига яқин бўлади. Тузилиши бўйича ўтиш ҳолати карбокатионга «ўхшаш» бўлиб, карбокатион энергиясини пасайтирувчи тузилиш омили ўтиш ҳолати энергиясини пасайтиради. Бошқача қилиб айтганда,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



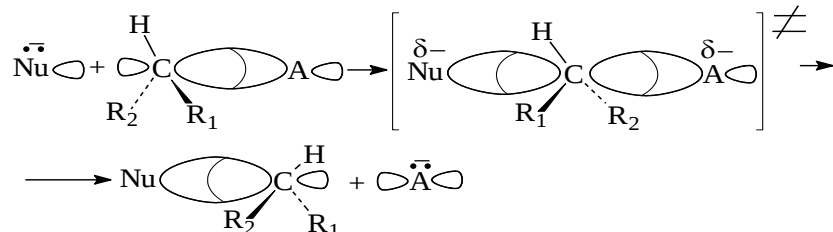
1-Расм. S_N1 механизмининг энергетик диаграммаси

3. Ионланиш эритувчининг ионлантирувчи кучига ҳамда массалар таъсири қонунига 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 барқарор бўлса, у энг қулай текис ахираль конфигурация кўринишини эгаллайди. Демак, классик S_N1 механизмининг стереокимёвий натижасида рацемизацияланиш содир бўлади:



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

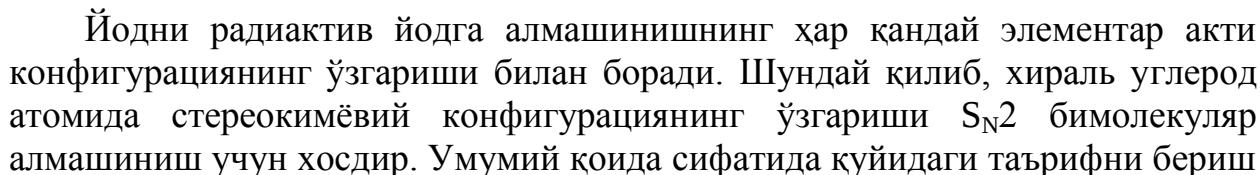




1. Реакция умумий иккинчи тартибли бўлиб, субстрат бўйича биринчи ва нуклеофил бўйича ҳам биринчи тартиблидир.

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

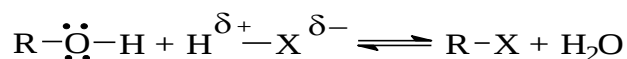
Бундай жараённинг стереокимёси натижасида чиқиб кетаётган гуруҳ билан боғланган хираль углерод атом конфигурациясининг ўзгариши содир бўлади. Бунга Вальден айланиши деб аталади. (+)-2-иодоктан молекуласидаги йодни радиактив йод изотопига алмашилиши бунга мисол бўлади (Ингольд, Хьюз, 1935 й):



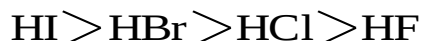
мумкин: *Бимолекуляр нуклеофил алмашиниш реакцияларида субстрат реакция марказида конфигурациянинг ўзгариши содир бўлади.*

Нуклеофил алмашиниш реакцияларига спиртлардан галогеналканларни олиш ва уларнинг турли хил реакциялари мисол бўлади. Спиртлардаги гидроксил гуруҳни галоген атомига алмаштириш учун HX , PCl_3 , PCl_5 , PJ_3 , $(\text{P}+\text{J}_2)$, PBr_3 ($\text{P}+\text{Br}_2$) ва SOCl_2 лардан фойдаланиш мумкин.

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

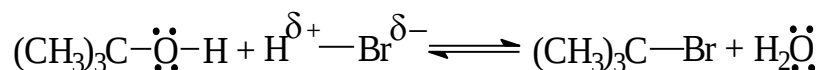


Бу реакцияда галогенид кислоталарнинг реакцияга киришиш қобилияти галоген анионнинг нуклеофиллигига боғлиқ. Йод-, бром анионлари хлор айниқса, фтор анионига қараганда кучли нуклеофил бўлганлиги учун иодид ҳамда бромид кислоталарнинг спиртлар билан реакцияси хлорид кислотага нисбатан енгилроқ боради. Фторид кислота жуда кучсиз кислота бўлганлиги учун фторли бирикмаларни олиб бўлмайди. Шунинг учун амалиётда асосан бромид ва хлорид кислоталар қўлланилади. $\text{H}-\text{X}$ ларнинг фаоллиги куйидаги каторди пасайиб боради:

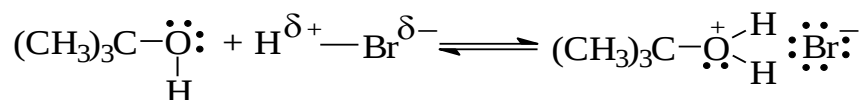


Реакция спирт радикалини тузилишига қараб, $\text{S}_{\text{N}}1$ ёки $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. Реакция бирламчи спиртларда қийин, иккиламчи спиртларда осон ва учламчи спиртларда жуда тез боради.

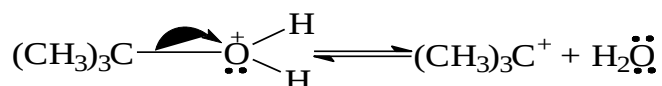
1. Учламчи бутил спирт концентранган бромид кислота билан реакцияга киришиб, учламчи бутилбромидни ҳосил қилади:



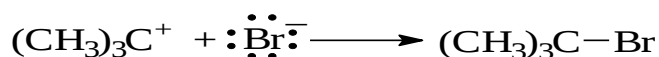
Реакциянинг биринчи босқичида спирт кислородининг тақсимланмаган электрон жуфти кислота протони ҳисобига протонлашади. Бу кислота-асос реакцияси бўлиб, спирт асос сифатида реакцияга киришади. Бромид кислотанинг протони учламчи бутил спиртининг гидроксил гуруҳининг жуфт электрони ҳисобига боғланиб оксоний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



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

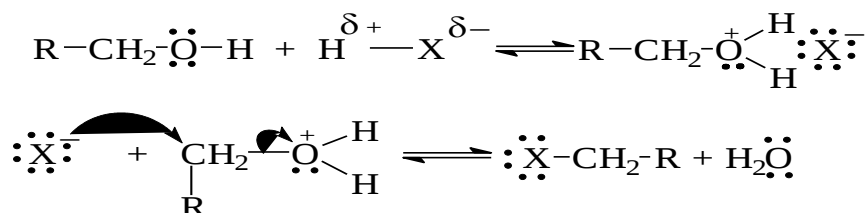


Реакциянинг иккинчи босқичида бром аниони учламчи бутилкарбокатион билан таъсирлашиб, реакция маҳсулотини беради:



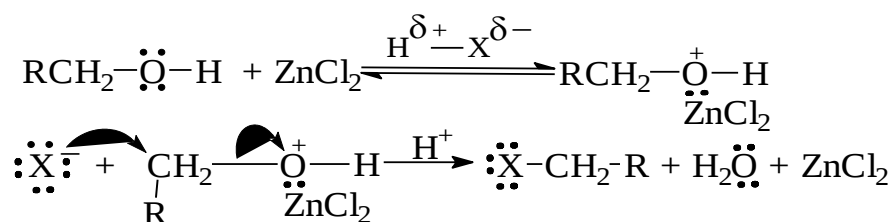
Демак, бром аниони нуклеофил сифатида ўзининг боғловчи электрон жуфтини углерод атомига беради. Бу реакцияларнинг ҳар бир босқичида фақатгина спиртдаги углерод атомининг валент боғлари ўзгармоқда. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат карбокатионнинг ҳосил бўлиш тезлигига боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама $v=k[(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2]$ билан ифодаланади. Бу мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциясидир ($\text{S}_{\text{N}}1$).

Бирламчи спиртлар $\text{H}-\text{X}$ билан бошқача реакцияга киришади. Дастлаб, спирт гидроксيلي протонлашиш ҳисобига оксоний бирикмани ҳосил қилади. Галоген аниони ўзининг боғловчи электрон жуфти билан оксоний бирикманинг углерод атомига қарши томондан ҳужум қилиб, углерод-кислород боғини узади. Реакция натижасида галогеналкан ва сув ҳосил бўлади:

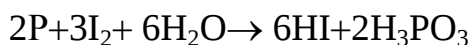
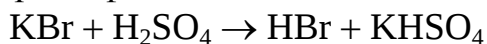


Бу реакцияда бир вақтнинг ўзида иккала молекуланинг валент боғлари ўзгаради. Реакциянинг тезлиги спирт ва HX концентрациясига тўғри пропорционалдир. Реакция иккинчи тартибли ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $v=[\text{RCH}_2\text{OH}][\text{HX}]$. Бу бимолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциясидир ($\text{S}_{\text{N}}2$).

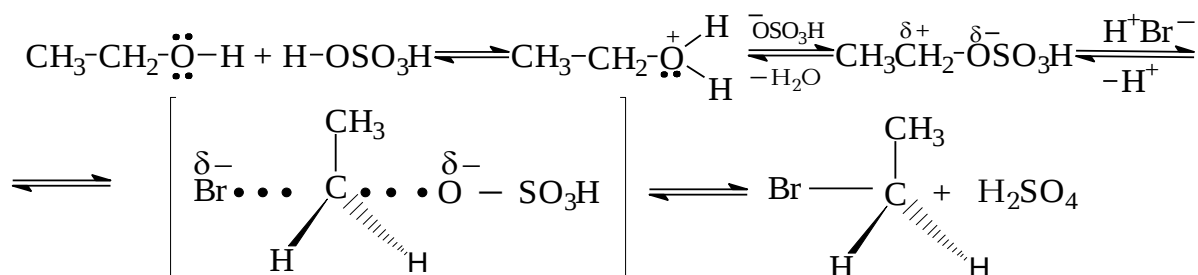
Бирламчи спиртлар $\text{H}-\text{X}$ билан реакцияга секин киришгани учун жараёни тезлатиш мақсадида катализатор сифатида рух хлорид ишлатилади, у спиртдаги $\text{C}-\text{OH}$ боғнинг узилишини қуйидагича енгиллаштиради:



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

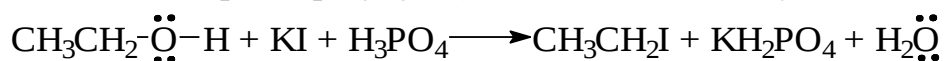


Бу реакцияда масалан, этилбромид ҳосил бўлиш реакция механизмини қуйидагича ёзиш мумкин:

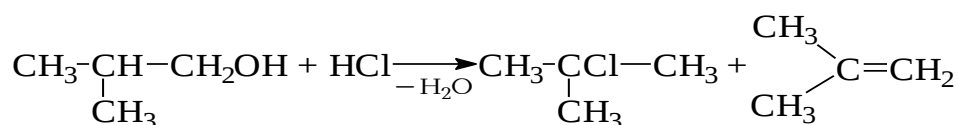


Йодалканларни олиш учун иодид кислотада фойдаланиш мумкин. Аммо шунинг айтиш лозимки, иодид кислота қўллашнинг қуйидаги камчилиги бор. Биринчидан, унинг нархи қиммат, иккинчидан ҳосил бўлган иодалкан алкангача қайтарилиб кетиши мумкин. Бу камчиликлар уни кенг қўллашни чеклаб қўяди.

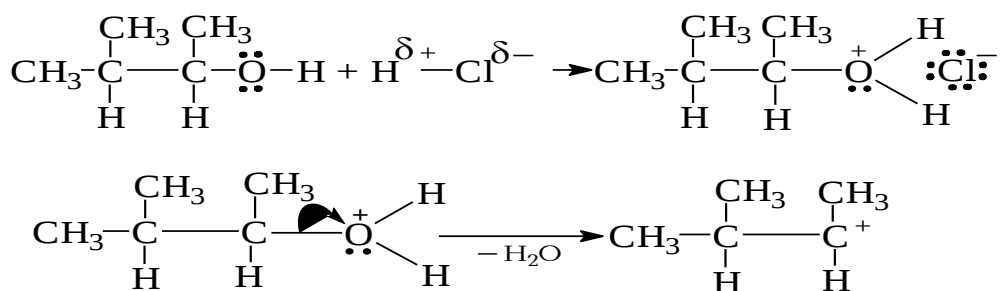
Аммо иодалканларни спиртлардан олишни натрий иодид ёки калий иодид билан 95% ортофосфат кислотада олиб борилса, бирламчи, иккиламчи ва учламчи иодалканлар юқори унум (90%) билан ҳосил бўлади:



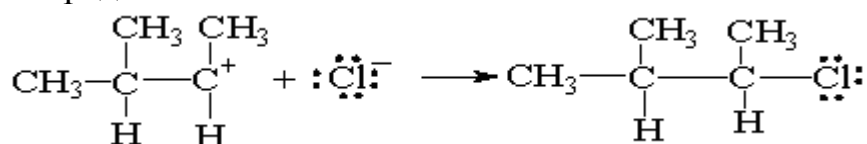
Спирт гидроксил гуруҳини галогенга алмашиши реакциясида изомерланиш боради ва алкен ҳосил бўлади. Масалан,



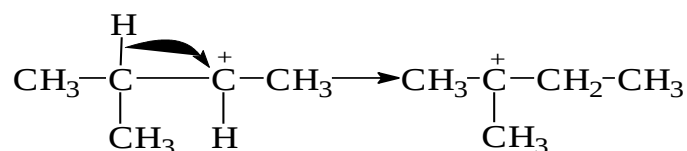
Спиртлар H-X билан таъсирлашганда нуклеофил алмашиш маҳсулотларидан ташқари яна оддий эфирлар, алкенлар ва қайта гуруҳланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Бундай маҳсулотларни ҳосил бўлиши мономолекуляр механизмда борадиган реакцияларда кўпроқ кузатилади. Масалан, 3-метилбутанол-2 ва HCl реакциясида сув ҳамда иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатион ҳосил бўлади:



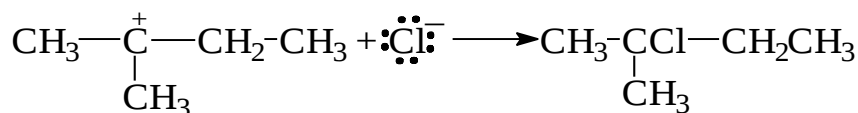
Бу карбокатион хлор аниони билан реакцияга киришиб 2-метил-3-хлорбутанни беради:



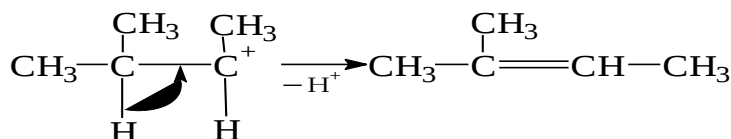
Аммо иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатионда 1,2-гидрид кўчиш рўй берса, у барқарор учламчи 2-метилбутил-2 карбокатионга айланади:



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



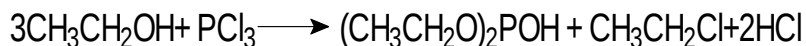
Агар иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатиондан протон ажралиб чиқса 2-метилбутен-2 ҳосил бўлади:



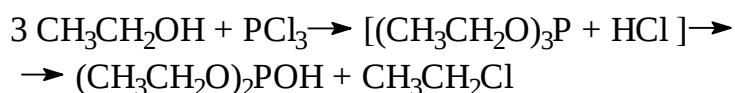
Этил спиртдан этилбромид олиш реакциясида ҳам қўшимча маҳсулотлар – этилен ва диэтил эфир ҳосил бўлади.

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

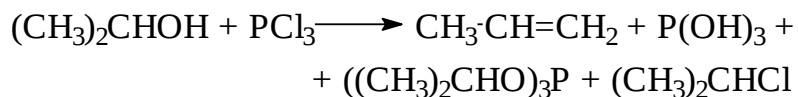
Бирламчи спиртлар фосфор хлорид билан реакцияга киришиб, бир молекула галогеналкан ва диалкилфосфит кислотани беради:



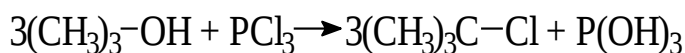
Бу реакция фосфор кислотанинг эфири ҳосил қилиш орқали боради деб тахмин этилади. Ҳосил бўлган эфир бир молекула HCl билан реакцияга киришиб, диэтилфосфит кислотани ва хлорэтанни ҳосил қилади:



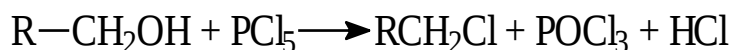
Агар спирт иккиламчи бўлса асосан дегидратланиш реакцияси кетади, қисман алкен, тенг миқдорда эфир ва галогеналкан ҳосил бўлади:



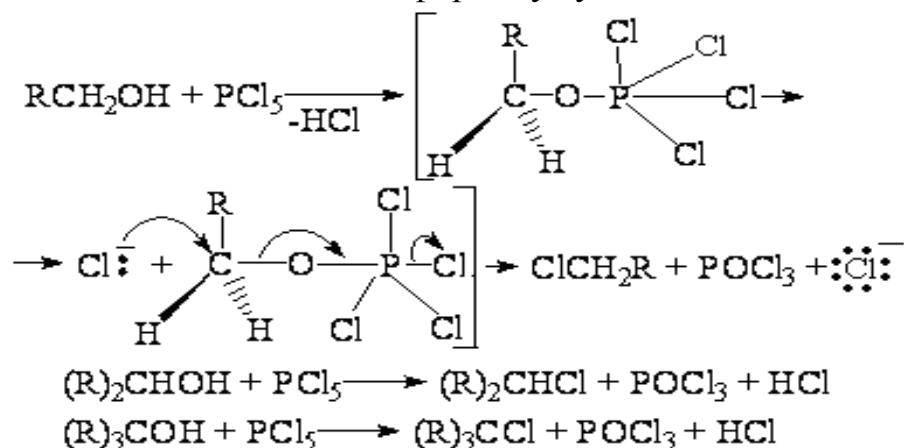
Учламчи спирт эса фосфор хлорид билан реакцияга киришади ва галогеналкан ҳосил бўлади:



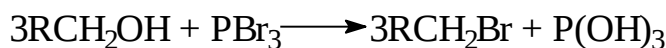
Фосфор (V) хлорид эса спиртлар билан реакцияга киришиб, хлоралканларни ҳосил қилади:



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

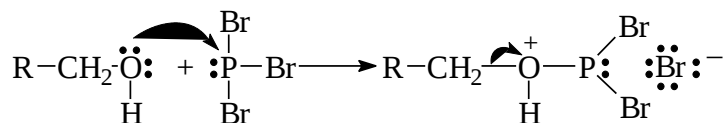


Бромалканларни олиш учун спиртлар ва PBr_3 реакциясидан фойдаланилади:



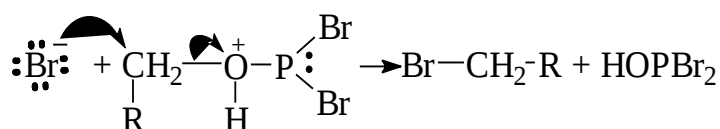
Бу реакция айрим камчиликларга эга бўлишига қарамай бромалканлар олишнинг энг яхши усулидир.

Реакция спирт кислороди тақсимланмаган электрон жуфтнинг фосфор бромидга ҳужуми билан бошланади:

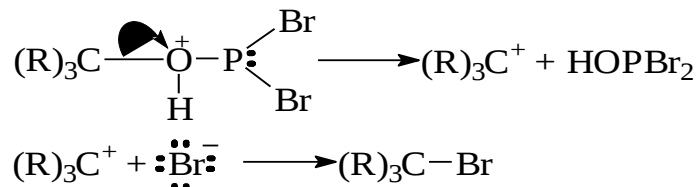


Кейин эса, бром аниони фосфор тутган молекула билан $\text{S}_{\text{N}}1$ ёки $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда реакцияга киришади.

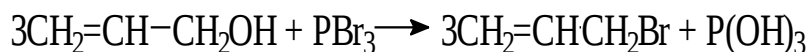
Бирламчи спирт ва фосфор бромид реакцияси $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда кетади:



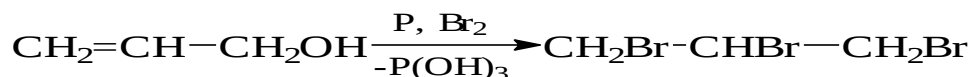
Учламчи спирт билан фосфор бромид реакцияси $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда боради:



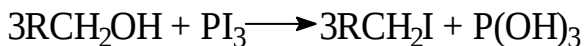
Тўйинмаган спиртлардан бромалканларни олиш учун спиртларга фосфор бромид таъсир эттирилади:



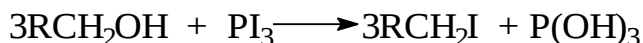
Агар бундай реакция қизил фосфор ва бром билан олиб борилса фақат 1,2,3-трибромпропан ҳосил бўлади:



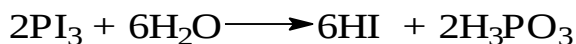
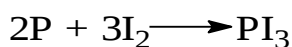
Фосфор иодид, фосфор бромид фосфор хлоридга нисбатан реакцияга яхши киришади. Реакция механизми эса фосфор бромид реакциясига ўхшаш бўлади:



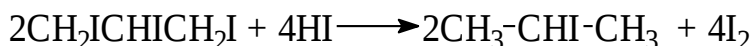
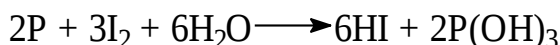
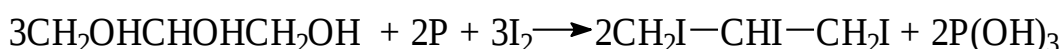
Бирламчи спиртлар фосфор иодид билан ўзаро реакцияга киришиб, юқори унум (90%) билан иодалканларни ҳосил қилади:



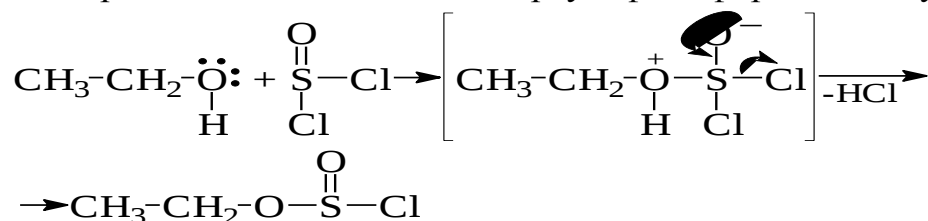
Реакция сув иштирокида олиб борилса, бошқачароқ кетади. Намланган қизил фосфор аста-секин спирт ва иод аралашмасига қўшилса фосфор иодид, водород иодид ва фосфор кислота ҳосил бўлади:



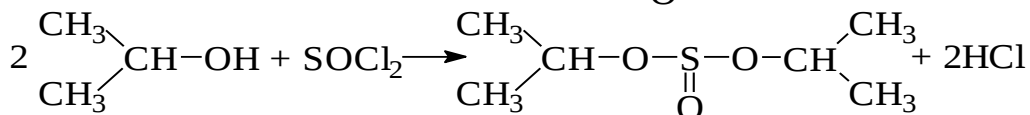
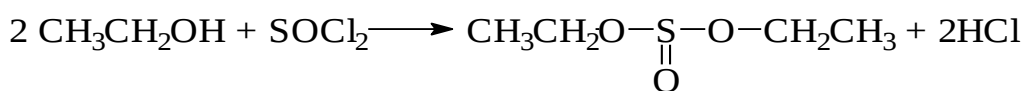
Фосфор иодид, водород иодид аралашмадаги спирт билан таъсирлашади ва бир вақтнинг ўзида нуклеофилъ алмашинишдан ташқари қайтарилиш реакциялари ҳам боради. Бундай реакциялардан фойдаланиб, глицерин, сув, иод ва қизил фосфордан 2-иодпропан синтез қилинади. Реакция умумий ҳолда қуйидагича боради:



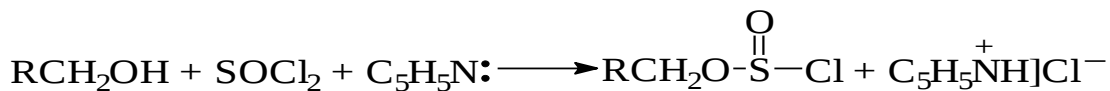
Бирламчи ва иккиламчи хлоралканларни спиртлардан олишнинг энг қулай усули тионил хлориддан фойдаланиш бўлиб, реакция тез боради. Реакциянинг биринчи босқичида алкилхлорсульфит эфири ҳосил бўлади:



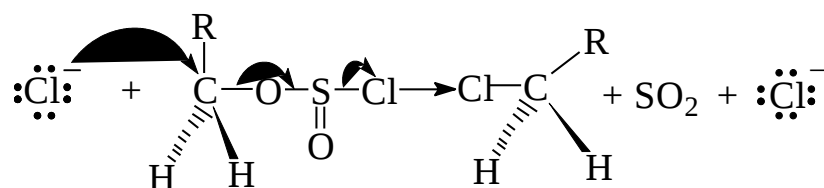
Реакция боришининг кейинги босқичи шароитга ва эритувчининг табиатига боғлиқ бўлади. Агар реакция учун бирламчи ва иккиламчи спиртлар ортиқча миқдорда олинса сульфит кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади:



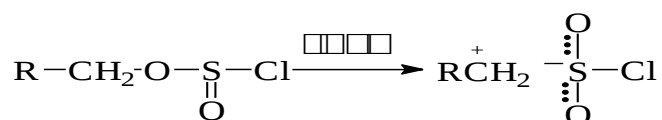
Бирламчи ва иккиламчи спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси органик асослар- пиридин, диметиланилин, триэтиламинлар эритмасида олиб борилса, хлоралканлар ҳосил бўлади. Асос реакцияда ажралиб чиқаётган HCl ни туз ҳосил қилиб боғлайди. Бунинг натижасида реакция аралашмасида нуклеофиль анион $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ нинг концентрацияси ортади. Масалан,



Хлор анион алкилхлорсульфитга қарши томондан ҳужум қилади ва хлоралкан ҳосил бўлади. Реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради:

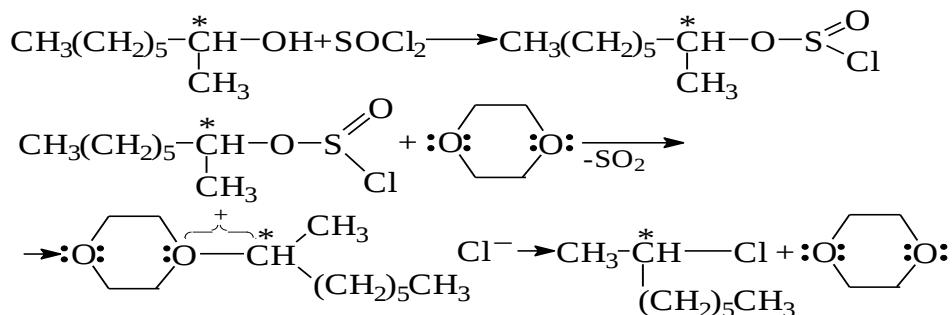


Агар спирт ва тионил хлорид реакцияси эфир эритмасида олиб борилса, алкилхлорсульфитдан оралик ион жуфти ҳосил бўлади. Эфир ажралиб чиқаётган HCl билан таъсирлашиб кам диссоциацияланадиган ион жуфтини беради:



Бу ион жуфтидаги карбокатион кинетик жиҳатдан эркин заррача эмас. Хлор анионнинг карбокатионга ҳужуми SO_2 ажралгандан сўнг охириги босқичда чиқиб кетаётган гуруҳ боғланиб турган томондан амалга ошади. Реакцияни бундай боришини тасдиқлаш учун оптик фаол спиртдан фойдаланилади.

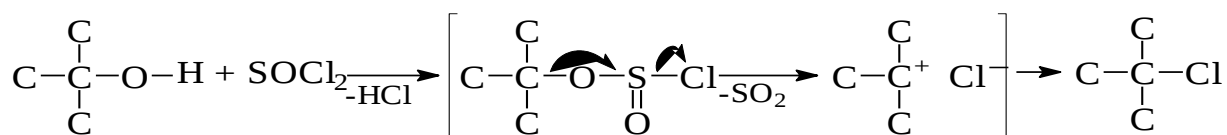
Октанол-2 ва тионил хлориднинг диоксан эритмасидаги реакциясидан октилхлорсульфит ва уни термик парчаланишидан конфигурацияси 84% га сақланиб қолган 2-хлороктан ҳосил бўлади. Диоксан октилхлорсульфит билан таъсирлашиб сольватланган ва барқарор оралик ион жуфтини беради:



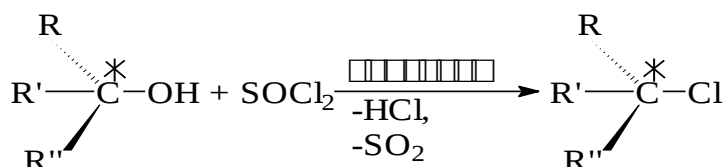
Реакция охирида диоксан ажралиб чиқади ва 2-хлороктан ҳосил бўлади.

Бирламчи, иккиламчи хлоралканларга ўхшаб, учламчи хлоралканларни ҳам спиртлардан ва тионил хлориддан синтез қилинади. Реакция натижасида фақат тоза ҳолдаги учламчи хлоралкан ажралиб чиқади, чунки реакциянинг

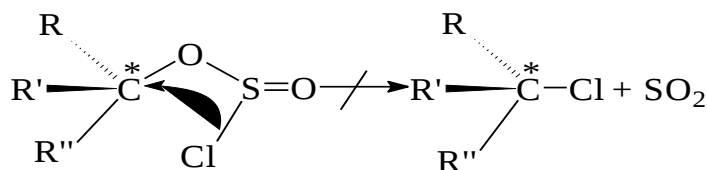
бошқа маҳсулотлари газсимон моддалардир. Реакцияни умумий ҳолда куйидагича тасвирлаш мумкин.



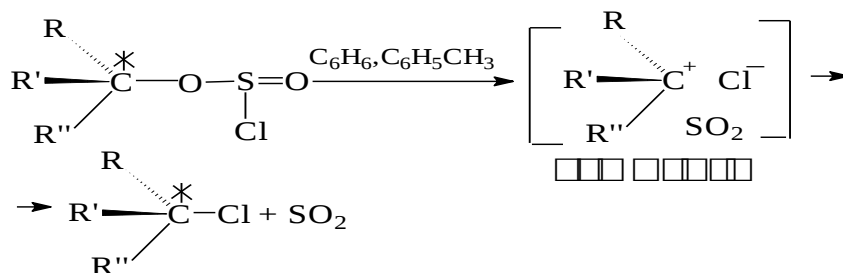
Агар оптик фаол учламчи спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси кам сольватлайдиган бензол ёки толуол эритмасида олиб борилса, реакция маҳсулотида спирт молекуласининг конфигурацияси тўла сақланиб қолади:



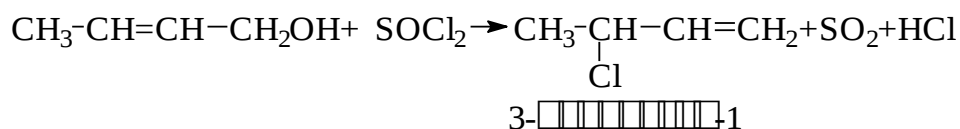
Реакция S_Ni механизмда боради, чунки чиқиб кетувчи гуруҳнинг ўзи нуклеофилни беради. Аммо шуни таъкидлаш лозимки, молекула конфигурациясини сақланиб қолиши илгари таклиф этилганидек хлор анионининг фронтал ҳужуми натижасида содир бўлмайди, балки чиқиб кетаётган гуруҳ турган томондан амалга ошади:



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 SO_2 гуруҳ томонда жойлашган бўлади:



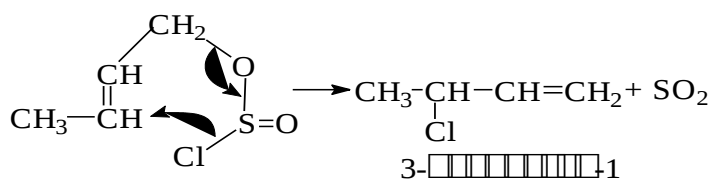
Бутен-2-ол-1 ни тионил хлорид билан реакциясида фақат аллил гуруҳланиш маҳсулоти ҳосил бўлади.



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



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

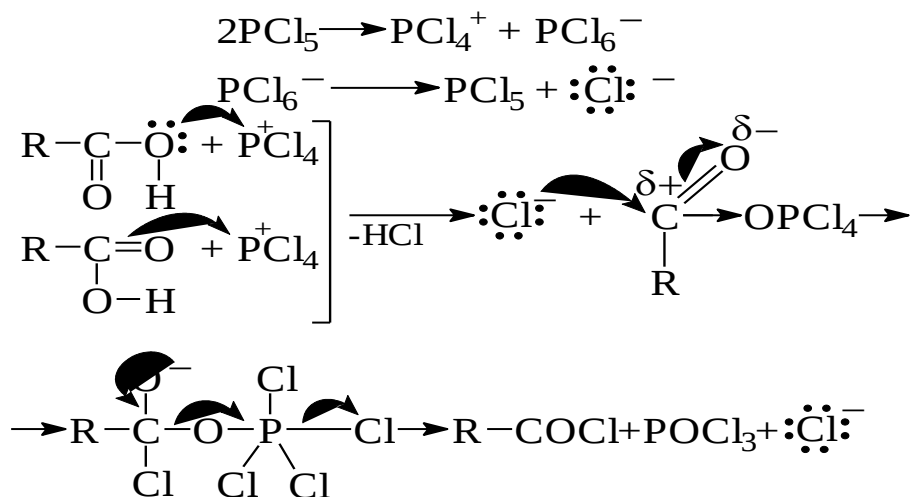


Демак, спиртларнинг тионил хлорид билан реакцияси спиртнинг тузилишига, эритувчининг табиатига қараб турли механизмларда боради ва ҳар хил маҳсулотларни беради.

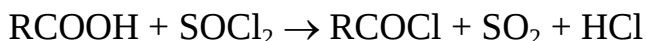
Карбон кислоталардаги гидроксил гуруҳни ҳам галогенга алмаштириш мумкин. Бунинг учун карбон кислоталарга ёки уларнинг тузларига PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ёки фосген COCl_2 таъсир эттирилади. Масалан,



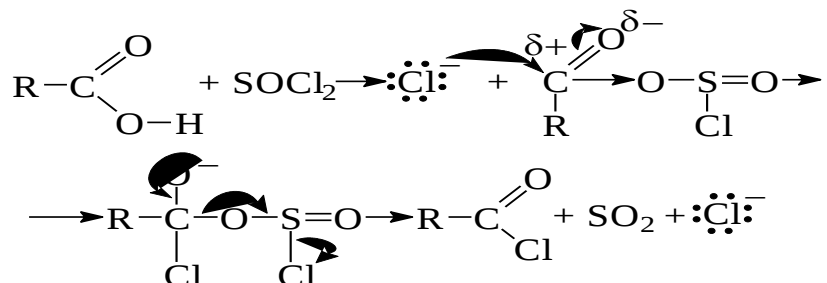
Реакция қуйидаги икки йўналишда боради:



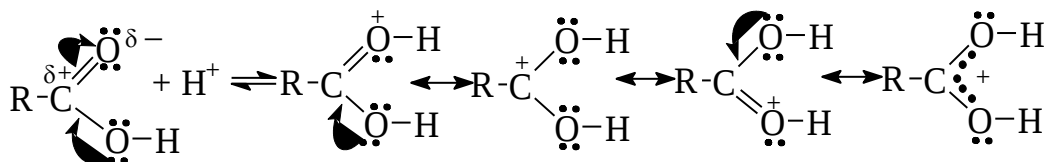
Тионил хлорид иштирокидаги реакцияларда тоза ҳолдаги хлорангидрид ҳосил бўлади, чунки реакциянинг бошқа маҳсулотлари— HCl ва SO_2 газлар бўлиб, осон учиб кетади:



Реакция механизми қуйидагича:



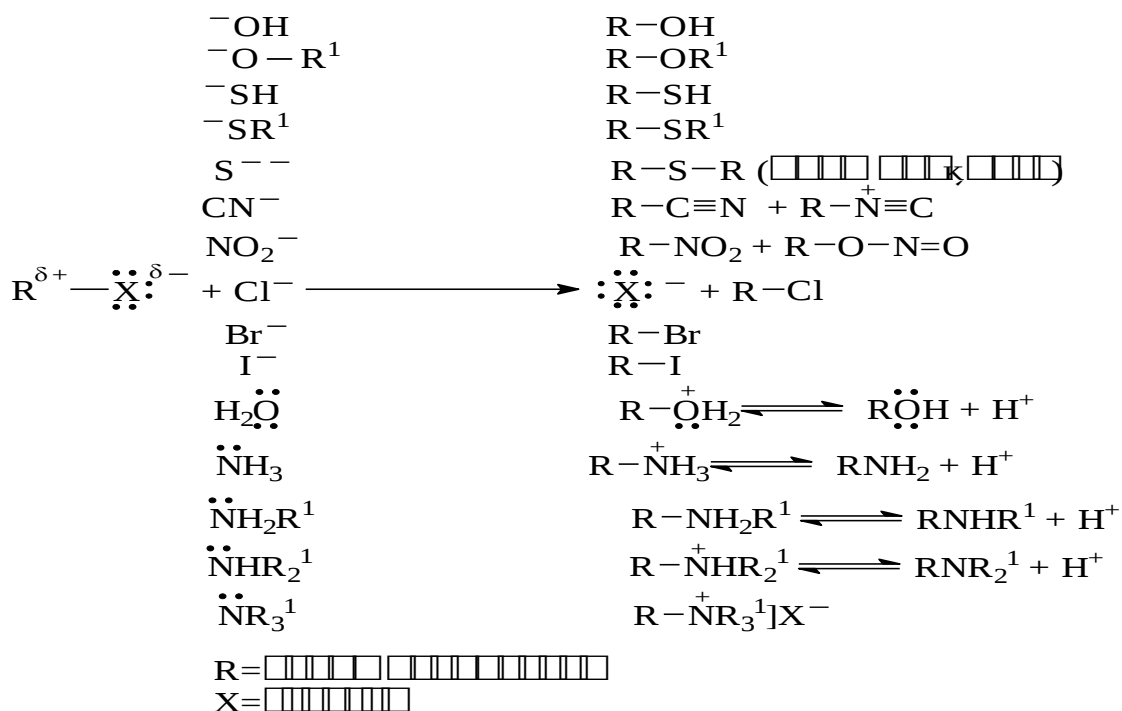
Карбон кислота карбоксил- гуруҳи гидроксилени галоид кислоталар таъсирида галоген атомига алмаштириш мумкин эмас. Кислота протони карбонил гуруҳнинг кислородига бирикади ва натижада иккала кислород атомининг қиймати бир хил бўлиб қолади:



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

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

Галогеналканлардан турли моддалар олиш қаторини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

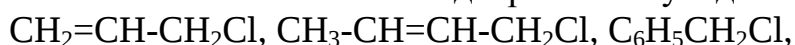


Органик синтез учун галогенбирикмаларнинг аҳамияти катта эканлигини ҳисобга олиб, биз уларнинг кимёвий хоссалари ва реакциянинг механизмлари билан танишиб чиқамиз. Галогенбирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти хлорли бирикмалардан бромли бирикмаларга ва улардан иодли бирикмаларга ўтган сари ортиб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

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

1. Нормаль реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган галогенбирикмалар. Бу тур галогенбирикмаларга таркибида $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{X}$ боғи тутган галогеналканлар киради. Масалан, CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$.

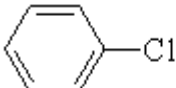
2. Юқори реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган галогенбирикмалар. Бундай тур галогенбирикмалар таркибида $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{X}$ боғга эга бўлган аллил- ва бензилгалогенидлар мисол бўлади:





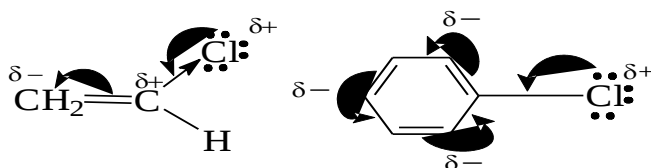
Бу турдаги галогенбирикмалар нуклеофил алмашилиш реакцияларига яхши киришади. Реакция жараёнида аллил ва бензилкарбокатионлари осон ҳосил бўлади, чунки улар барқарор катионлардир.

3. **Реакцияга киришиш қобилияти ёмон бўлган галогенбирикмалар.** Бу галогенбирикмалар $\text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{-X}$ боғи тутган бўлиб, галогеналкен ва галогенаренларни мисол тариқасида айтиш мумкин. Бу галогенбирикмаларнинг нуклеофил алмашилиш реакцияларига ёмон киришишига сабаб, улардаги углерод-галоген боғини узиш учун нисбатан кўпроқ энергия талаб этилади. Бундай галогеналкен ва галогенаренларнинг диполь моменти галогеналканларга нисбатан кичик. Бу эса $\text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{-X}$ боғнинг камроқ қутбланганлигидан дарак беради. Масалан, қуйидаги хлор тутган бирикмаларнинг диполь моментлари қийматларини таққосланса, улар орасидаги фарқ кўринади:

Галоген бирикма	Диполь моменти, μ , D
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	1,98
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	1,45
	1,58

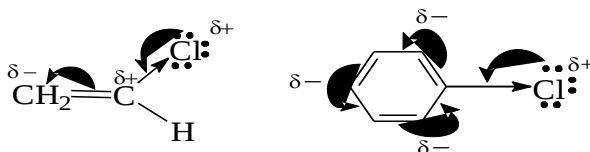
Углерод атоми гибридланишини sp^3 ҳолатдан sp^2 га ўзгариши C-X боғнинг қутбланишининг камайишига олиб келади. Бунинг натижасида углерод атомининг электроманфийлиги ортади ва хлор атомининг тақсимланмаган электрон жуфтлари алкен қўш боғининг ёки ароматик ҳалқанинг π -электронлари билан таъсирлашади.

Галогеннинг тақсимланмаган электрон жуфти қўш боғнинг боғловчи электронлари билан ўзаро таъсирлаша бошлайди ва бу эса π -электрон зичлигини 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 қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Chemical structures and bond lengths (Å) for the three compounds:

- 1,1,1,2-tetrachloroethane:** CH_3CHCl_2 . Bond lengths: $\text{C}-\text{C} = 0.154$ Å, $\text{C}-\text{H} = 0.178$ Å, $\text{C}-\text{Cl} = 0.178$ Å.
- 1,1,2,2-tetrachloroethane:** $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Bond lengths: $\text{C}=\text{C} = 0.132$ Å, $\text{C}-\text{H} = 0.169$ Å, $\text{C}-\text{Cl} = 0.169$ Å.
- Chlorobenzene:** $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Bond length: $\text{C}-\text{H} = 0.170$ Å.

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.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X} + \text{NaOH}, \text{R}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}}^-, \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{H}_3,$$

$\text{AgNO}_3 \rightarrow$

Моногалогеналканлар нисбатан катта диполь моментга эга. Бу эса углерод-галоген боғини кутланганлигини билдиради. Қуйидаги 2.1-жадвалда $C_{(sp^3)}-X$ боғнинг айрим тавсифий маълумотлари келтирилган:

Боғ	Боғ энергияси, ккал/моль	Диполь моменти, μ , D	Боғнинг узудлиги, 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

45

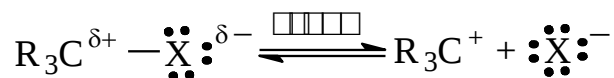
зичлиги галогенга қараб қисман силжиган бўлади. Шунинг натижасида углерод қисман мусбат ва галоген эса қисман манфий зарядланган бўлади:



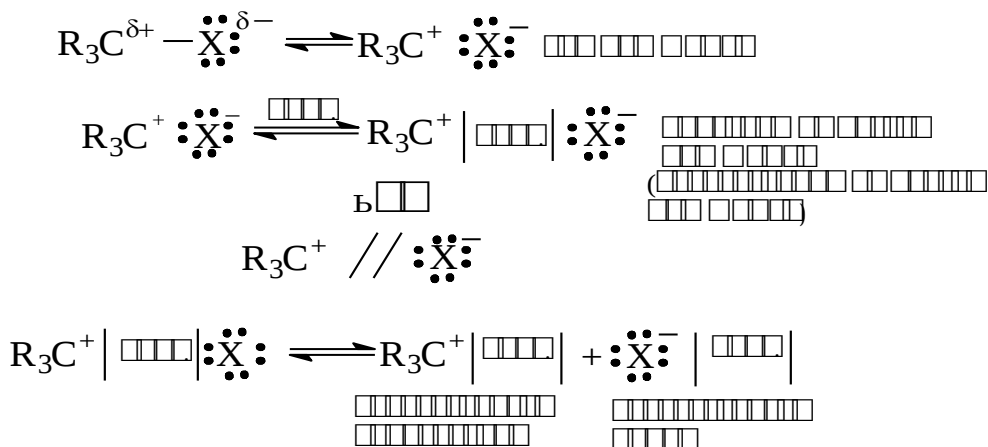
Диполь моментлари билан галоген атомларининг электроманфийлиги ўртасида мутаносиблик йўқ. Углерод-фтор боғининг диполь momenti катта қийматга эга бўлиши керак эди. Аммо диполь моментига галогенларнинг электроманфийлигидан ташқари, уларнинг тақсимланмаган электрон жуфтлари ва ковалент радиуслари ҳам таъсир қилади. Қутбланиш сабабли углерод атоми бирмунча электрофилъ 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 галогеналканлар учун энг характерли реакция ҳисобланади. Реакция радикалнинг тузилишига қараб, биринчи тартибли мономолекуляр нуклеофилъ алмашиниш (S_N1) ёки иккинчи тартибли бимолекуляр алмашиниш (S_N2) механизм бўйича боради.

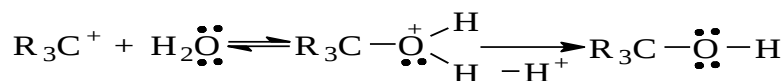
Галогеналкан учламчи радикал тутган бўлса, реакция S_N1 механизмда боради. Бундай реакция икки босқичда амалга ошади. Реакциянинг биринчи секин борадиган босқичида учламчи галогеналкандан карбокатион ҳосил бўлади. Буни содда шаклда қуйидагича ёзиш мумкин:



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



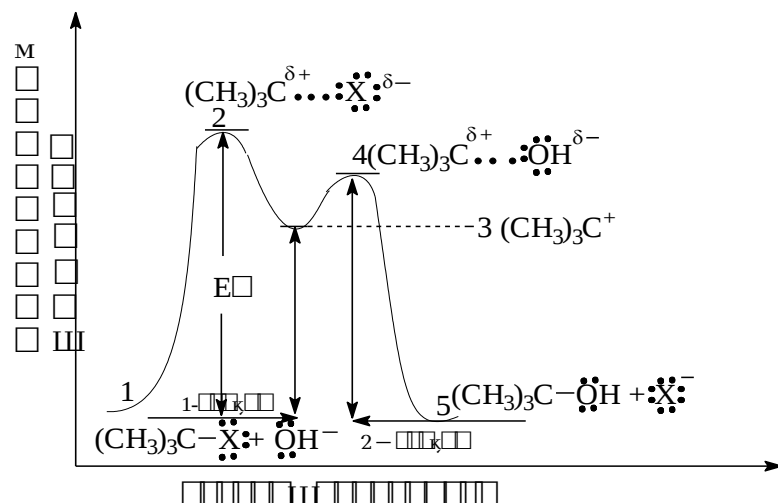
Реакциянинг иккинчи босқичида карбокатион нуклеофилъ реагент H_2O билан тез таъсирлашади ва спирт ҳосил қилади:



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

$$v = k [\text{R}_3\text{C X}]$$

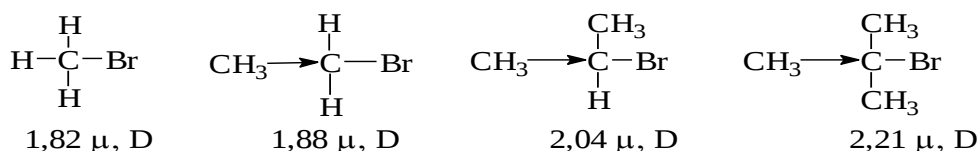
Реакциянинг умумий тезлиги фақат учламчи галогеналканнинг концентриясига боғлиқ бўлиб, гидроксил ионларнинг концентрациясига боғлиқ эмаслиги реакциянинг энергетик диаграммасидан кўриниб турибди:



S_N1 Реакциянинг энергетик диаграммаси

1. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-}$
2. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
3. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{X}^-$
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{OH}^{\delta-} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{X}^-$
5. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{X}^-$
6. $E_{\text{акт}} - \text{период}$

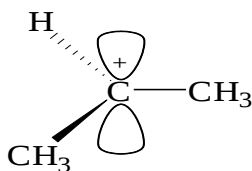
Алкил- гуруҳлар электронодонор хоссани намоён қилади, чунки улардаги водород атоми углерод атомига нисбатан бироз камроқ бўлса ҳам электроманфийликка эга. Шунинг натижасида галогеналканларнинг марказий углерод атомидаги мусбат зарядини метил- гуруҳларнинг водород атомлари қисман ўзига қабул қилади. Марказий 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 C-X 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:



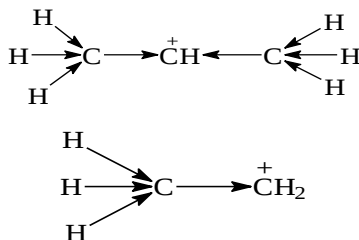
Галогеналкан молекуласининг диссоциацияланиши натижасида барқарор карбокатион ҳосил бўлиш эҳтимоллиги асосан углерод атомида вужудга келадиган тўла мусбат заряд қийматини қандай даражада тақсимланишига боғлиқ бўлади.

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.

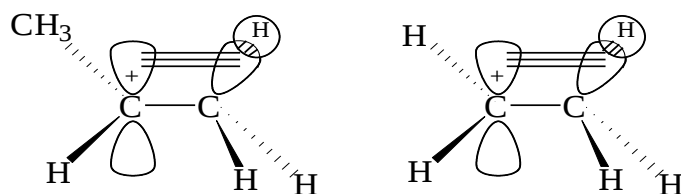
Карбокатионлар тузилиши бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлади. Шунини айтиш лозимки, карбокатионлар ва уларга мос келадиган радикалларга қараганда нисбатан юқориноқ реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлади. Карбокатионнинг мусбат зарядланган углерод атоми sp^2 гибридланиш ҳолатида бўлиб, учта 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:



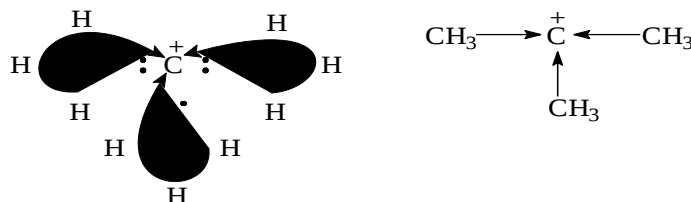
Умуман, бирламчи, иккиламчи ва учламчи карбокатионларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг барқарорлиги алкил- гуруҳларнинг мусбат индуктив таъсирига ҳамда гиперконъюгацияга боғлиқ бўлади. Бу таъсирларни тасаввур қилиш учун изопропил- ва этилкарбокатионларнинг нисбий жиҳатдан осонроқ ҳосил бўлишини солиштиримиз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



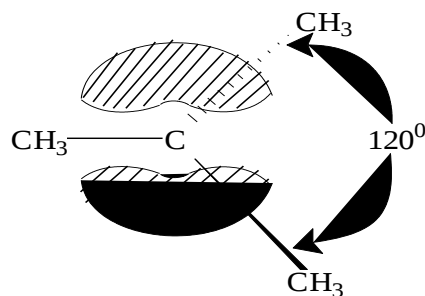
Карбокатионлар барқарорлиги сабабини (мусбат зарядланган углерод атомини делокаллаш) гиперконъюгация орқали ҳам тушунтириш мумкин. Бунда метил гуруҳлари C:H боғларининг σ -орбиталлари тўғридан-тўғри мусбат зарядланган углерод атомининг бўш орбитали билан «фазо» орқали таъсирлашиши ҳисобига заряд қисман камаяди. Бундай таъсирлашиш изопропилкарбокатионда 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:

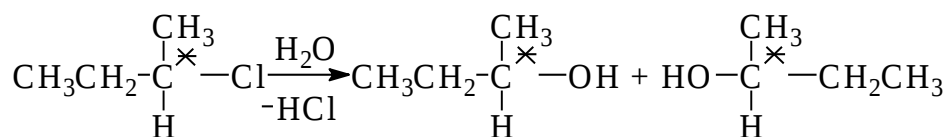


Учламчи карбокатиондаги бўш 2p-орбиталь текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади.

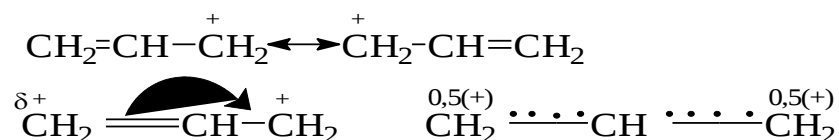
Карбокатионни текис конфигурацияга ўтишга катта ҳажмли алкил радикалларнинг ўзаро итарилиши уларни қисман бурилишига сабаб бўлади.

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

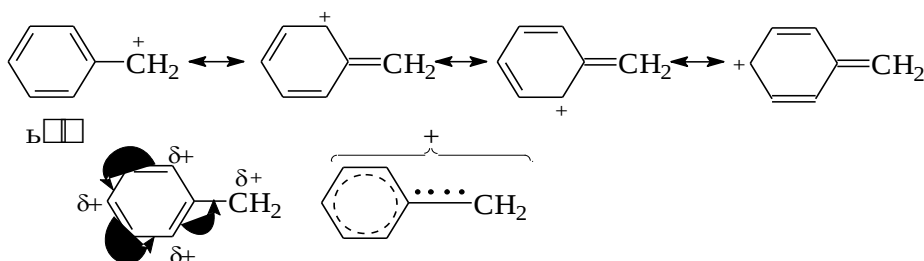
Реакция марказида ҳажми катта турли ўринбосар бўлса, реакция S_N1 механизмда боради. Бундай карбокатионнинг реакцияга киришиш тезлиги нуклеофилни текисликнинг қайси томонидан ҳужум қилишига боғлиқ эмас. Реакция натижасида антиподларнинг тенг миқдордаги бирикмаси- рацемат ҳосил бўлади. Шундай қилиб, дастлабки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



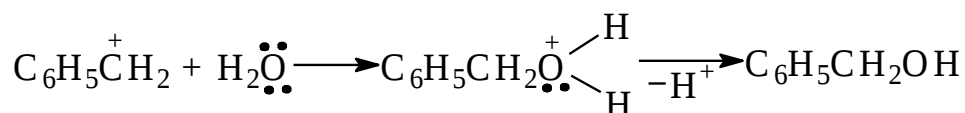
Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакцияларида учамчи карбокатионга қараганда аллилкатион ва α -ҳолатида ароматик ҳалқа тутган карбокатионлар нисбатан осон ҳосил бўлади. Бундай карбокатионларнинг барқарор бўлишига сабаб, улардаги мусбат заряд қийматини тақсимланишида π -боғларнинг электронлари иштирок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



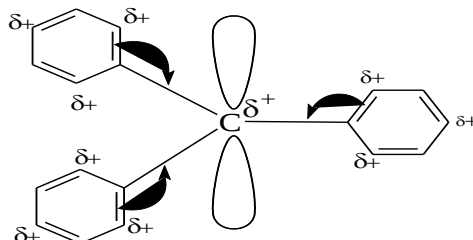
Бензилкарбокатион аллилкарбокатионга қараганда ҳам барқарор заррача. Бунинг барқарорлигининг сабабини мусбат заряд қиймати ҳалқанинг о- ва п-ҳолатларида делокаллашган бўлади ва буни қуйидаги резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:



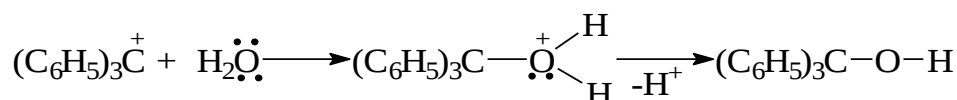
Фенил ядросининг π -электронлари бензилкарбокатионнинг мусбат заряд қийматини камайтиришда қатнашади ва унинг барқарорлигини оширади. Аммо фақат бензилкарбокатион нуклеофил-сув билан таъсирлашиб бензил спиртини ҳосил қилади:



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 ҳалқалар бўйича тақсимланган бўлади:



Трифенилметилкарбокатион сув билан реакцияга киришиб трифенилметанолни беради:



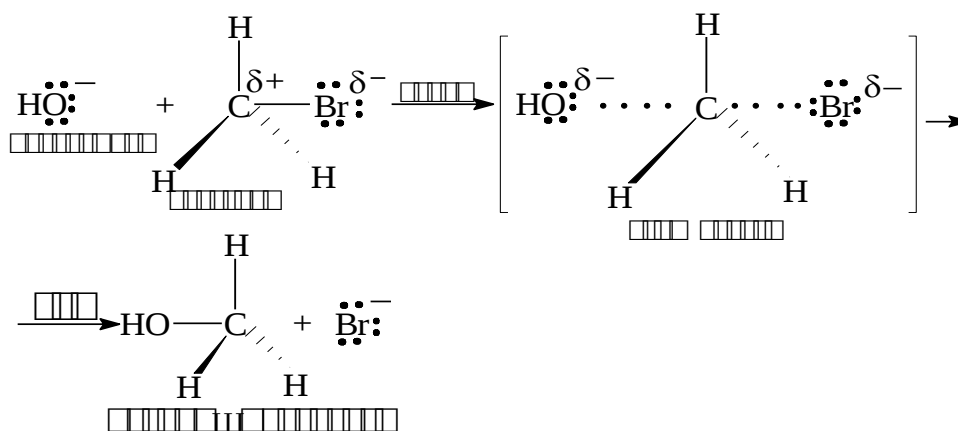
$\xleftarrow{\text{S}_{\text{N}}2}$


$\overset{+}{\text{CH}}_3 < \overset{+}{\text{CH}}_2\text{CH}_3 < \overset{+}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2 < \overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3 < \overset{+}{\text{CH}}_2\text{-CH=CH}_2 < \overset{+}{\text{CH}}_2\text{C}_6\text{H}_5 < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{C}}$

$\xrightarrow{\text{S}_{\text{N}}1}$


$$\text{CH}_3\text{X} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} < \text{R}_3\text{CX} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} < \\ < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$$

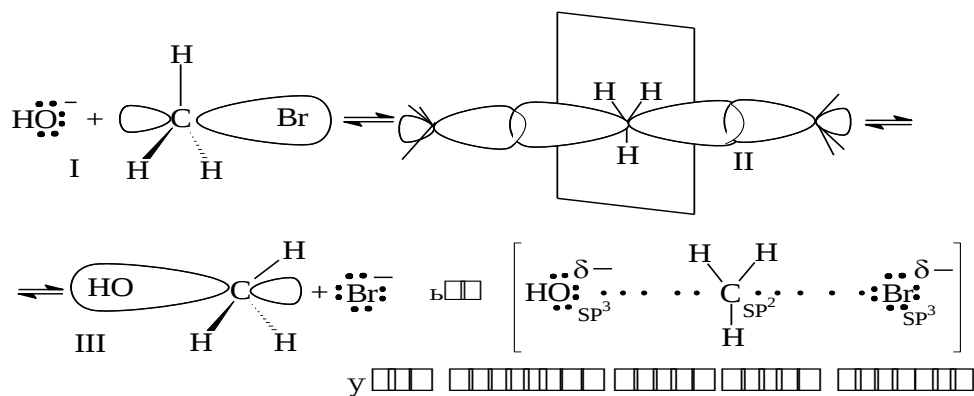
Бирламчи галогеналканларнинг нуклеофилъ алмашиниш реакцияси S_N2 механизмда боради. Бунга метилбромидни ишқорнинг сувли эритмаси билан реакцияси наъмунавий мисол бўлади:

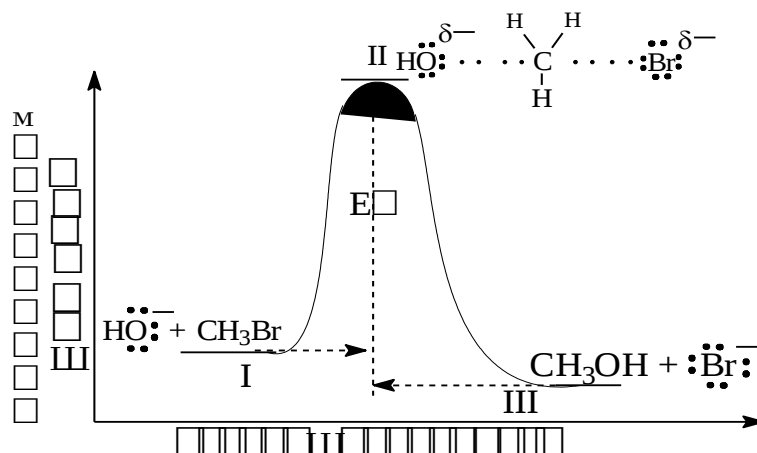

$$\nu=\kappa \quad [\text{CH}_3\text{Br}] \quad [\text{OH}^-]$$

51

таъсирлаша бошлайди. Бир вақтнинг ўзида углерод ва бром атомлари орасидаги масофа узая боради. Эски боғ бутунлай узилмасдан янгиси тўлиқ ҳосил бўлмасдан вужудга келган ҳолатга «ўтиш ҳолати» дейилади. Ўтиш ҳолатида гидроксил- гуруҳ, углерод ва бром битта тўғри чизикда жойлашади. Бундай ҳолатга ўтиш учун энергия сарф этиш лозим бўлади. Ўтиш ҳолатига реакцияга киришаётган системанинг максималъ энергияси тўғри келади (фаоллаштириш энергияси). Янги модда $\text{—CH}_3\text{OH}$ ҳосил бўлиш жараёнидаги системанинг энергияси, реагент-гидроксил анион ва субстрат CH_3Br), бири-биридан 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. $\text{S}_{\text{N}}2$ реакция синхрон жараён, чунки реакциянинг боришида эски δ -боғнинг узилиши ва янги δ -боғнинг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида содир бўлади.

Бошланғич модда- метилбромид тетраэдрик конфигурацияга эга, ундаги C-Br боғнинг орбитали носимметрик саккиз кўринишига ўхшайди. C-Br боғнинг қарши томонидаги шу орбиталнинг кичкина қисми жойлашган. Ўтиш ҳолати ҳосил бўлганда углерод атомининг тетраэдрик гибридланиш (sp^3) ҳолати текис тригонал ҳолатга (sp^2) ўзгаради. Учта C-H 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 нуклеофилъ реагент- гидроксил- анион боғланган бўлса, иккинчи катта қисмига чиқиб кетаётган бром аниони боғланган бўлади. Реакциянинг кейинги босқичида бром аниони ажралиб чиқиб кета бошлайди, нуклеофилъ реагент- гидроксил- анион эса 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:





S_N2 тур реакциянинг энергетик диаграммаси

I-Бошланғич ҳолат энергияси

II-Ўтиш ҳолат энергияси

III-Охирги ҳолат энергияси

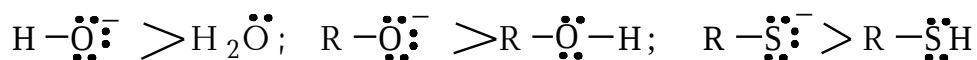
E_f -фаоллаштириш энергияси

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

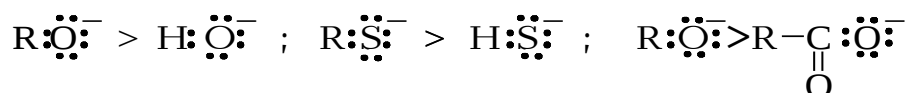
Нуклефилъ механизмда борадиган алмашиниш реакцияларига турли омиллар таъсир қилади: реагентнинг нуклефиллиги, эритувчи ва реагентнинг сальватланиши, эритувчининг ионлаштирувчи таъсири, чиқиб кетаётган гуруҳнинг (нуклеофуг) табиати ва бирикманинг фазовий тузилиши (карбокатионнинг барқарорлиги, реакциянинг фазовий қаршиликлари).

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

Нуклеофилъ реагентларнинг синфини кўрганимизда, нуклеофиллик атомнинг қутбланишига ва электроманфийлигига боғлиқ эди. Анионларнинг нуклеофилъ алмашиниш реакцияга киришиш қобилияти молекулаларниқидан юқоридир. Масалан, $R\ddot{O}^-$, $H\ddot{O}^-$, $R\ddot{S}^-$, анионлар $R\ddot{O}H$, $H\ddot{O}H$, $R\ddot{S}H$ ларга нисбатан жуда кучли нуклеофилъ реагентлардир:



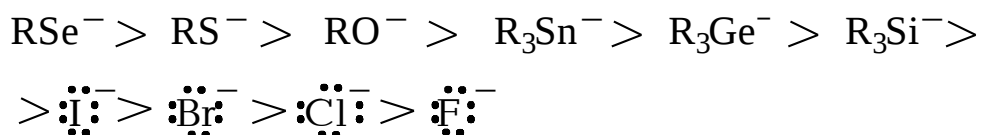
Реакция марказида электрон зичлигининг ортиши нуклеофилликни оширади:



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 жиҳатидан $:NH_3$ га қараганда кучли нуклеофилъ реагентлар ҳисобланади,

чунки алкил радикалларнинг +I эффекти таъсир қилади. Масалан, $R \rightarrow \ddot{O}^-$,
 $R \rightarrow \ddot{N}H_2$.

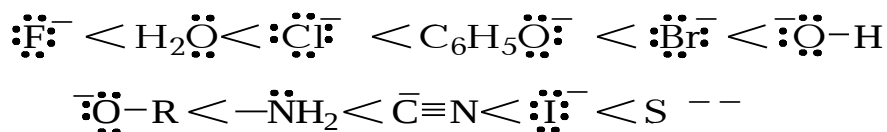
Умумий қонун сифатида шуни айтиш мумкин, элементларнинг даврий системаси группаларида, юқоридан пастга тушган сари атомларнинг ҳажми ортиб боради, уларнинг нуклеофиллиги ҳам ортади:



Галоген атомининг ҳажми ортган сари ядро ва ташқи қобикдаги электронлар орасидаги таъсир сусаяди ва натижасида атом орбиталининг қутбланиши ортади. Шунинг учун ҳажми катта иод анионнинг нуклеофиллиги фтор анионидан катта бўлади.

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

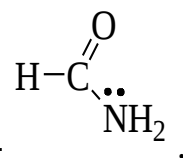
Асосий нуклеофилъ реагентларни нуклеофиллик фаоллиги бўйича қуйидаги қаторда жойлаштириш мумкин:



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

1. Протонли қутбли эритувчилар.
2. Апротон эритувчилар.

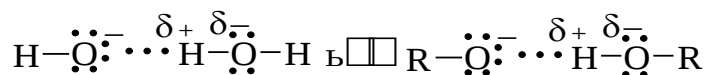
1. Протонли қутбли эритувчиларга нуклеофилъ ва бир вақтнинг ўзида электрофилъ хоссасини намоён қиладиган эритувчилар киради. Масалан, сув-



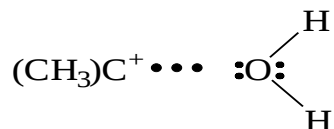
кислоталар- $HCOOH$, H_2SO_4 , $:\ddot{N}H_3$, формамид-

Бу бирикмаларнинг таркибида тақсимланмаган электрон жуфтларини тутган атомлар бўлиб, нуклеофилъ хоссасини намоён қилади. Уларнинг водород боғ ҳосил қилиши электрофилъ хоссасидан дарак беради. Бундай эритувчилар S_N1 механизмда борадиган реакцияларнинг боришини енгиллаштиради. Протонли эритувчилар эркин электронлар жуфти билан катионларни ва водород боғлари ҳосил қилиш қобиляти ҳисобига анионларни сольватлайди.

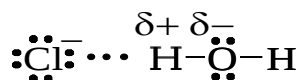
Нуклеофил реагент $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$ сувда ёки $\text{R}-\ddot{\text{O}}^-$ спиртда водород боғларини ҳосил қилади:



Табиийки, реагентларнинг нуклеофиллик фаолияти пасаяди. Агар сув эритувчи сифатида ишлатилса, карбокатионни



ва галоген анионини сольватлайди:

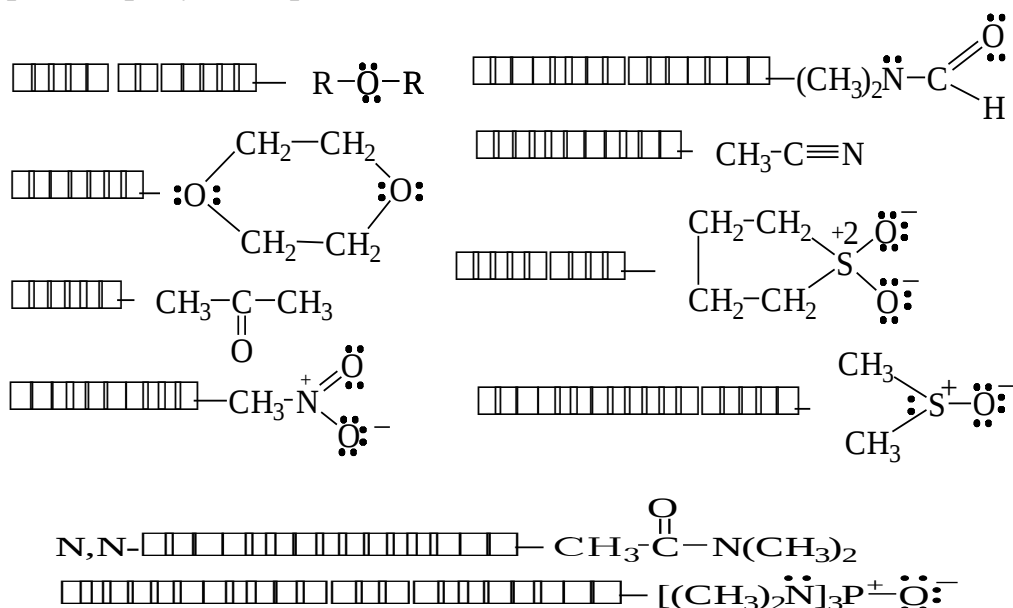


Мономолекуляр нуклеофил алмашилиш реакциясининг тезлиги эритувчиларининг хоссасига боғлиқ бўлади. Эритувчи қанча қутбли бўлса, унинг сольватлаш қобилияти шунча кучли бўлади, *реакциянинг тезлиги эса шунча юқори бўлади*. Кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган протонли эритувчиларга сульфат кислота, чумоли кислота, сув, метанол, формамид мисол бўлади.

II. Апротон эритувчиларга нуклеофилъ хоссани намоён қиладиган эритувчилар киради. Бу апротон эритувчилар юқори диэлектрик ўтказувчанликка эга. Айрим эритувчиларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги куйидагича: H_2O -80, чумоли кислота-59, диметилсульфоксид-45, N,N-диметилформаид-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 S_N2 реакция тезлигини оширади.

S_N2 механизмда борадиган реакцияларнинг тезлиги апротон эритувчилардаги ион-диполь таъсирлашиш ҳисобига ортади.

Нуклеофил агент- $Nu:^-$ нинг ковалент боғли субстрат $R-A$ билан S_N2 реакциялардаги анионнинг нуклеофиллиги қатор омилларга боғлиқ бўлади. Буларнинг орасида энг асосий омил сольватланиш ҳисобланади. Анионнинг сольватланиши ортса нуклеофиллик камаёди. Бир босқичли бимолекуляр нуклеофил алмашилиш реакцияларнинг бошланғич актида хужум қилаётган нуклеофил агент $Nu:^-$ нинг сольват қобиғини қисман парчаланиши лозим. Шу сабабга кўра, фаоллаштириш энергияси ΔG^* 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, гликолла, карбон кислоталар, фенол ва бошқалар) водород боғлари ҳосил қилиш ҳисобига анионларни кучли сольватлайди. Бундай таъсирлашиш КЮКА- қаттиқ-юмшоқ кислота ва асос принципига асосан қаттиқ Льюис асосларини сольватлаганда рўй беради. Шунга кўра протонли эритувчи муҳитида ҳажми кичик кам кутбланувчи, кучсиз қайтарувчилар қаторига кирувчи қаттиқ анионлар юқори даражада сольватланади:

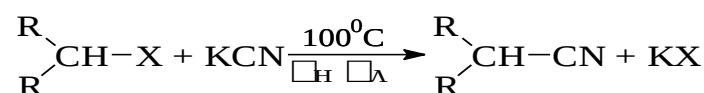
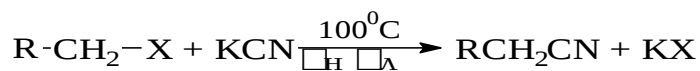


Диполяр апротон эритувчилар- ДМФА, ДМСО, ГМФТА, ацетон, ДМАА ва бошқалар анионлар билан водород боғларини ҳосил қилмайди. Бу эритувчиларнинг анионлар билан таъсирлашиши асосан ион-диполь кучлар ҳисобига содир бўлади. Ион-диполь кучлар эса анионлар ва эритувчи молекуласини ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади. 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:

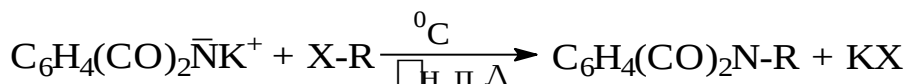


Шу қаторга мувофиқ анионларнинг нуклеофиллиги сувдан ёки метанолдан ДМСО ва ГМФТА га ўтган сари ортиб боради.

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:

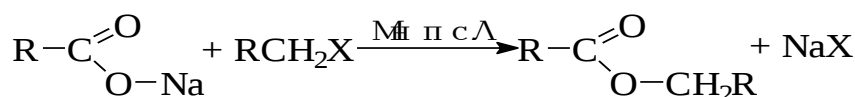


Натрий ва калий фталимиднинг галогеналканлар билан реакцияси ҳам фақат ДМФА эритмасида яхши боради:



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, диметилацетамидда (ДМАА), ДМСО, ГМФТА, ацетонитрилда ёмон эрийди ва реакциялар бормайди. Бу қийинчиликни бартараф этиш учун тетраалкил-аммоний тузларидан фойдаланилади. Бундай тузларга

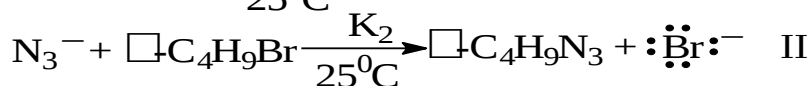
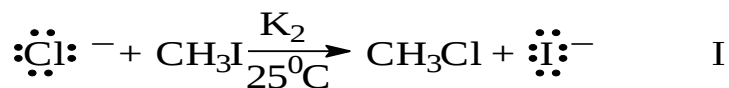


ёки 5-10% протонли эритувчи тутган эритувчиларнинг бинар аралашмаси ДМСО- CH_3OH , ДМСО- H_2O , ГМФТА- H_2O киради.

Аммо шуни айтиш лозимки, S_N2 реакцияда анион $Nu:^-$ нинг ковалент бог тутган субстрат $R:A$ билан диполяр 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 диполяр апротон эритувчилар протонли эритувчиларга караганда ўтиш ҳолатини самарали сольватлайди. Бу эса фаоллаштириш энергияси ΔG^* қийматини камайишини таъминлайди.

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

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



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

2.2-Жадвал

Протон ва дипольяр апротон эритувчилардаги 1 ва 2 S_N2 реакцияларнинг нисбий тезлиги, 25°C

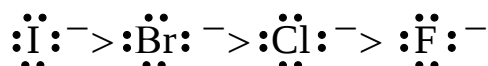
Эритувчи	K_2 нисбий	
	1-нчи реакция тезлиги	2-нчи реакция тезлиги
Протонли эритувчилар		
Метанол	1	1
Сув	1	7
N-Метилацетамид	-	8.5
Формаид	12.5	11
N-Метилформаид	45.3	-
Дипольяр апротон эритувчилар		
Сульфон (тетраацетилсульфон)	-	400
Ацетонитрил	45000	5000
Ацетон	$1.6 \cdot 10^5$	4000
ДМСО	-	1260
ДМФА	$8 \cdot 10^5$	2500
N,N-диметилацетамид	$2.5 \cdot 10^6$	7950
N-Метилпирролидон-2	$7.4 \cdot 10^6$	-
Гексаметилфос- фортриамид	-	$2 \cdot 10^5$

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

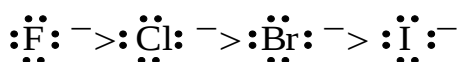
Анионларнинг дипольяр апротон эритувчилардаги фаоллиги ионнинг ҳажми ва заряд қиймати яъни анионнинг қаттиқлигига боғлиқ бўлади. Дипольяр апротон эритувчилардаги ион-диполь таъсири S_N2 реакциялар тезлигининг кескин ортиши ҳажми кичик қаттиқ анионларда F^- , ^-OR , ^-OH , $^-OC_6H_5$, ^-OOCR , Cl^- кузатилади.

Қаттиқ ва юмшоқ анионларнинг протонли ва дипольяр 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 куйидаги қатор бўйича камайиб боради:



Аммо, ДМФА, ДМСО ва бошқа диполяр апротон эритувчиларда эса тамоман бошқача кетма-кетлик кузатилади:



Бу қатор эса газ фазадаги нуклеофиллик қаторига тўла мос келади.

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

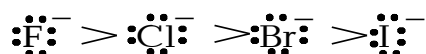
Эритувчилар таъсирида реагентларнинг нуклеофиллигини, реакция тезлигини ва ҳатто реакция механизмини ўзгартириш мумкин. Қуйидаги 2.3-жадвалда эритувчи таъсирида реакция механизмининг ўзгартириш мумкинлиги эканлиги кўрсатилган:

2.3-Жадвал

Реакция тенгламаси	Эритувчи	Реакция механизми
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{HCl}} (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ аралашмаси	$\text{S}_{\text{N}}1$
	Ацетон	$\text{S}_{\text{N}}2$
$\text{RCH}_2\text{Cl} \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{HCl}} \text{RCH}_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ аралашмаси	$\text{S}_{\text{N}}2$
	HCOOH	$\text{S}_{\text{N}}1$

Агар учламчи бутилхлориднинг гидролизи этил спирти ва сув аралашмасида олиб борилса реакция $\text{S}_{\text{N}}1$, ацетонда эса реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. Бирламчи галогеналканларнинг гидролизи этил спирти ва сувда борса $\text{S}_{\text{N}}2$, кучли кутбланган HCOOH да эса $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда боради.

N,N-Диметилформаидда галоген атомларининг нуклеофиллиги қуйидаги тартибда ўзгаради:



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

Нуклеофиллик қаторининг абсолют шкаласини тузиш мумкин эмас, чунки битта заррачанинг ҳар хил реакциялардаги нуклеофиллиги бир хил эмас. Аммо, стандарт субстратнинг турли нуклеофиллар билан нисбий реакция тезлигини таққослаш орқали реагентларнинг маълум бир нуклеофиллик қаторини келтириб чиқариш мумкин.

Свен ва Скотт (1953 й) стандарт субстрат метилйодиднинг (n_{CH_3I}) турли нуклеофил реagentларнинг метанолдаги реакцияси асосида махсус нуклеофиллик константаси (n) ни аниқлашни таклиф этади. Бунда метанолнинг $n=0,00$ тенг деб қабул қилинган.

[illegible]

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

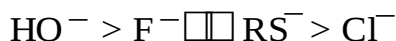
2.4-Жадвалдан кўриниб турибдики, турли реагентларнинг протонли эритувчидаги нуклеофиллиги билан уларнинг протонга нисбатан асослиги ўртасида корреляция йўқ.

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 $n_{\text{CH}_3\text{I}}$ қийматлари бир-биридан кескин фарқ қилади.

Триэтиламин триэтилфосфинга нисбатан кучли асос, аммо триэтилфосфин кучли нуклеофилъ. Бир хил донор атом тутган нуклеофиллар учун n_{CH-I} константа ва рКа ўртасида нисбий корреляция мавжуд. Масалан:



Даврий системада диогональ бўйича ҳаракат қилинса нуклеофиллик камайиб боради:



2.4-Жадвал

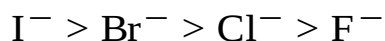
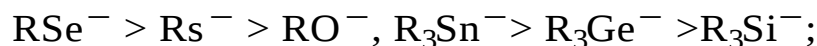
Турли реагентларнинг метилйодидга нисбатан метанолдаги нуклеофиллиги

Нуклеофил	n_{CH_3I}	Кислота рКа қиймати	Нуклеофиль	n_{CH_3I}	Кислота рКа қиймати
CH ₃ OH	0.00	-1,7	NH ₂ OH	6.6	5.8
$\bar{N}O_3$	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

$C_6H_5O^-$	5.8	9.9	$C_6H_5Se^-$	10.7	-
Br^-	6.3	13.7	$(C_6H_5)_3Sn^-$	11.5	-
HO^-	6.5	15.7			

Бу ўзгариш электрманфийликка боғлиқ бўлиши мумкин:

Даврий системадаги ҳар бир группадан юқоридан пастга тушган сари нуклеофиллик ортиб боради:



Реагентларнинг нисбий нуклеофиллигини сифат жиҳатдан олдиндан айтиб бериш учун ҚЮКА- принциpidан фойдаланиш мумкин. ҚЮКА-принципига асосан sp^3 -гибридланган углерод атоми юмшоқ электрофилъ марказга эга. Шунинг учун нуклеофилъ реагентлар сифатида юмшоқ Льюис асослари қўлланилса (RS^- , RSe^- ; R_3P ; HOO^- ; $R_2C=CH^-$) S_N2 реакцияларнинг тезлиги ортади. Қаттиқ асослар- F^- , $RCOO^-$, RNH_2^- , ^-OH , RO^- , $-NO_3$, $-ClO_4$ қўлланилса реакция тезлиги камаяди.

III. Нуклеофилъ алмашиниш реакциясининг боришига катализатор таъсир қилади. Льюис кислоталари- бор, алюминий, темир, рух, сурьма, симоб, мис ва кумушнинг галогенли тузлари ҳамда кумуш катиони катализаторлик вазифасини 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.

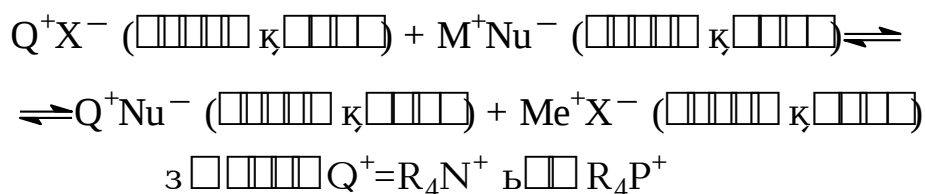
Агар нуклеофилъ реагентлар тариқасида аноорганик бирикмалар ишлатилса реакцияларнинг бориши қийинлашади. Улар сувда яхши, органик эритувчиларда ёмон эрийди. Галогеналканлар ва бошқалар сувда деярли эримади, реакциялар олиб бориш учун эритувчилар аралашмаси ишлатилади. Бундай реакцияларни олиб бориш учун фазалараро катализ (ФОК) усулидан фойдаланиш мумкин.

Нуклеофилъ реагентларнинг нуклеофиллигини ошириш учун ФОК усулидан фойдаланилади. ФОК нуклеофилъ реагентни сувли эритмадаги қисмидан кам қутбланган органик фаза қисмига ўтишини таъминлайди.

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

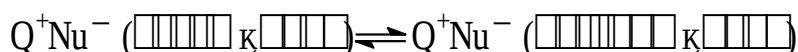
Субстрат RZ нинг нуклеофилъ реагент Nu^- билан оддий нуклеофилъ бимолекуляр алмашиниш реакцияси мисолида фазалараро катализ назариясини тушунтириш мумкин. Фазалараро катализда иккита ўзаро бир-бирида аралашмайдиган эритувчилар қўлланилади. CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , $CH_3C_6H_5$, ва бошқа эритувчилар сув билан аралашмайди. Туз M^+Nu^- сувда яхши эрийди, субстрат RZ эса органик эритувчи қисмида бўлади. Органик фазадаги субстрат RZ сувли қисмдаги тузнинг нуклеофилъ Nu^- қисми билан реакцияга киришиши керак. Нуклеофилъ тутган туз M^+Nu^- ($M=Li, Na, K, Cs$ ва

бошқалар) хлороформ, метиленхлорид, бензол ва толуол каби органик эритувчиларда эримади. Шунинг учун субстрат молекуласи RZ ва M^+Nu^- туз реакцияга 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 липофилъ ва аниони эса гидрофилъ хоссани намоён этади. Липофилъ катион эса сувли ҳамда органик қисмда бўлиш хоссасига эга. Биринчи навбатда сувли қисмда тетраалкиламмоний тузлари ва нуклеофилъ реагент тутган туз ўртасида анион алмашилиши содир бўлади:

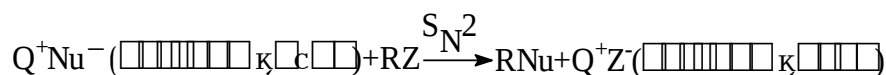


Шундан сўнг, керакли нуклеофилъ Nu^- тутган реагент ион жуфти холида сувли қисмдан органик фазага ўтади ва мувозанат рўй беради.

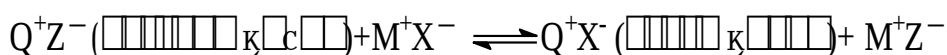
Катион Q^+ (R_4N^+ , R_4P^+) липофилъ хоссани намоён қилганлиги учун тузнинг фазалараро ўтишини таъминлайди:



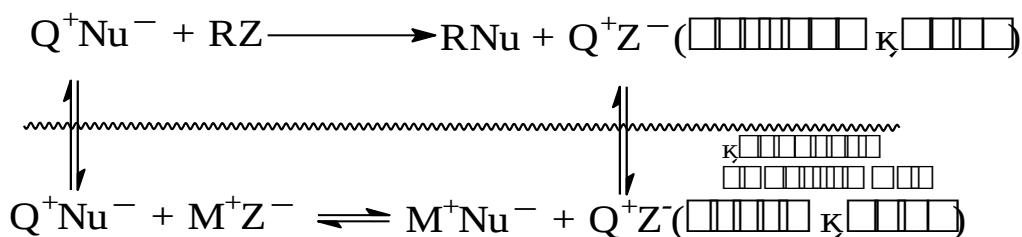
Органик фаза қисмида нуклеофилъ ва субстрат RZ ўртасида S_N2 бимолекуляр нуклеофилъ алмашилиши реакцияси боради ҳамда чиқиб кетаётган Z^- гуруҳ катион Q^+ билан ион жуфтини Q^+Z^- ҳосил қилади:



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



Реагентларни фазалараро ўтишини Ч.Страксининг классик схемаси бўйича қуйидагича 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 фазада 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 бажаради. 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 қутбланган 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 қутбланган органик эритувчиларда юқори нуклеофилликни намоён этади. Бунинг иккита сабаби бор:

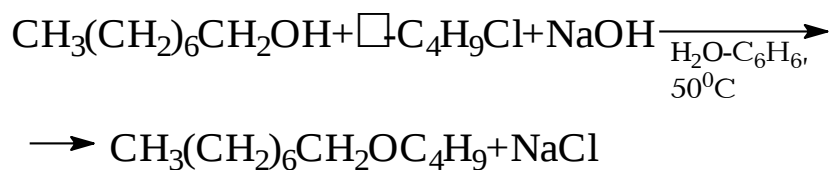
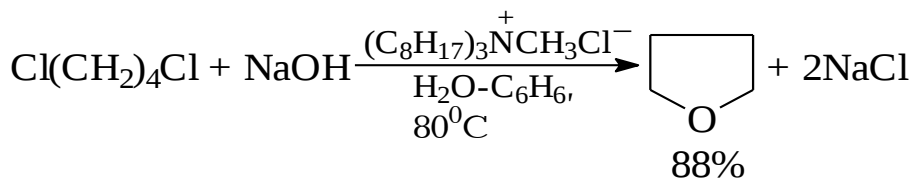
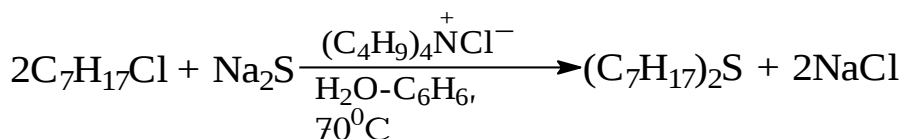
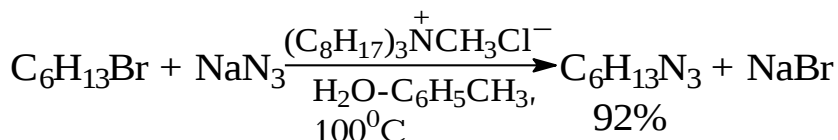
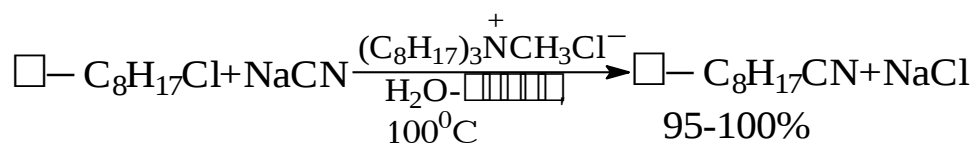
1. Анион Nu^- реакция муҳитида бутунлай сольватланмайди.
2. Контакт ион жуфтидаги R_4N^+ , R_4P^+ катионлар ва Nu^- анион ўртасидаги масофа ($4-5\text{\AA}$) тенг бўлиб, ион жуфти анионининг электростатик тортиш кучи барқарорлаштириш учун етарли бўлмайди.

Фазаларо катализ шароитида галогеналканларнинг гидролиз реакциясининг тезлиги 10^4-10^8 баробар ошади. Галогеналканларнинг реакцияга киришиш қобилияти галоген табиатига қараб қуйидаги тартибда камаяди:



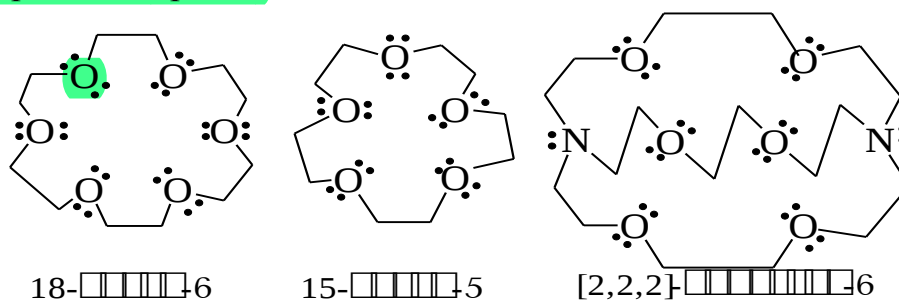
Бу қатор эса катализаторсиз олиб борилган гидролиз реакциясида топилган қаторга тесқари. Агар макроҳалқали полиэфирлар, криптандлар озгина миқдорда шу реакция аралашмасига қўшилса, S_N2 механизмда борадиган реакцияларнинг тезлиги кескин ошади.

Фазаларо 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.

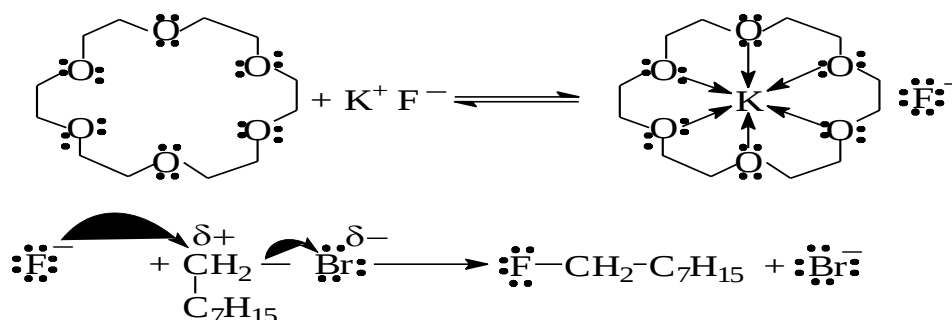
Бундай комплекс ҳосил қилувчиларга краун-эфирлар-18-краун-6, 15-краун-5 ва [2,2,2]-криптан киради:



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



Калий фторид краун-эфир иштирокида 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 алмашилиш реакциялари осон боради ва қўшимча маҳсулотлар деярли ҳосил бўлмайди.

Краун-эфирлар, криптандлар ва уларга ўхшаш бирикмалар ҳалқасида бўшлиқ 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 криптандларнинг натрий, калий, литий катионлари билан ҳосил қилган комплексларининг аҳамияти каттадир.

Калий катиони 18-аъзоли краун-эфир ва криптандлар 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 қобиғи» янги «оний катион» ҳосил бўлишини таъминлайди. Қайсики, кам кутбланган 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.

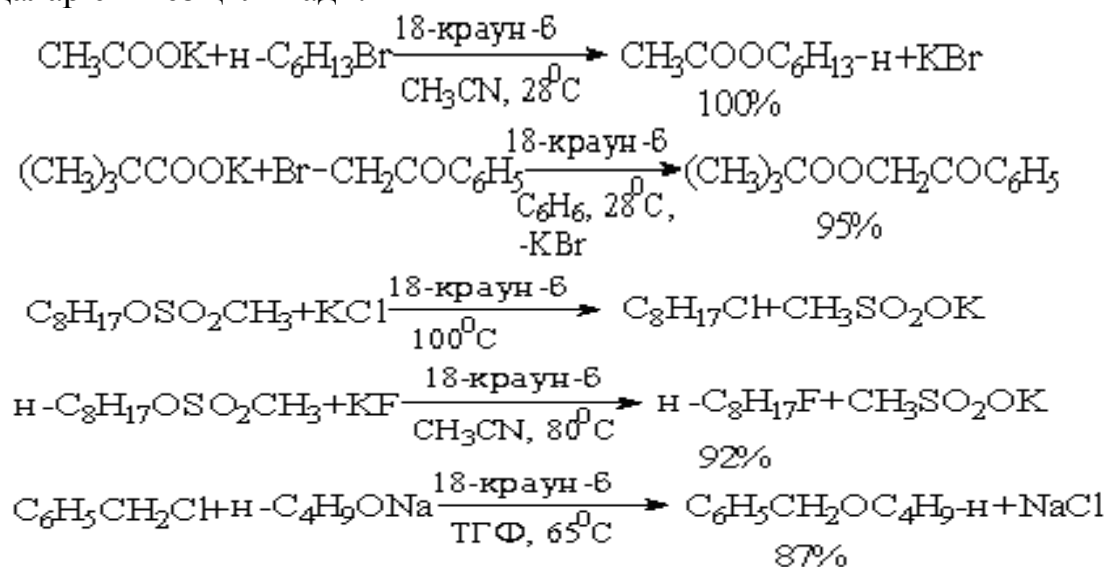
Ион жуфтларининг катиони ҳалқали полиэфирларнинг бўшлиғига кириб жойлашган бўлганлиги учун анионнинг реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлади.

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

Ундан ташқари бундай ион жуфтлари анионининг реакцияга киришиш қобилияти анионларнинг дипольар апротон эритувчилардаги реакцияга киришиш қобилиятига қараганда ҳам кучли бўлади.

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

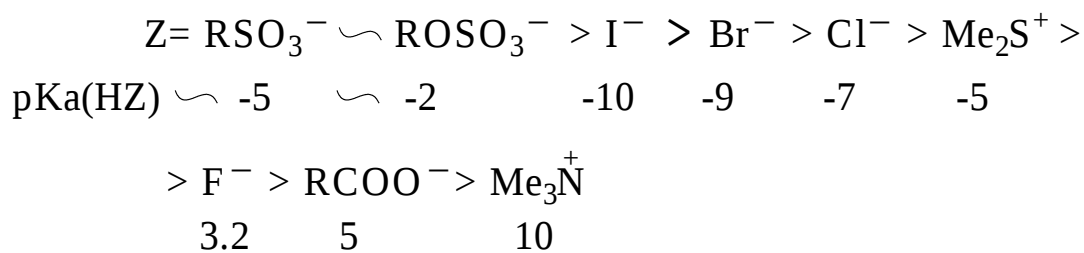
Қаттиқ фазадаги нуклеофиль реагентларни суюқ фазага каталитик ўтиши қаттиқ нуклеофиллар F^- , Cl^- , $RCOO^-$ ва оралиқ қаттиқлика эга бўлган N_3^- учун аҳамияти катта. Краун-эфирларни қўллаб турли органик моддалар синтез қилинади:



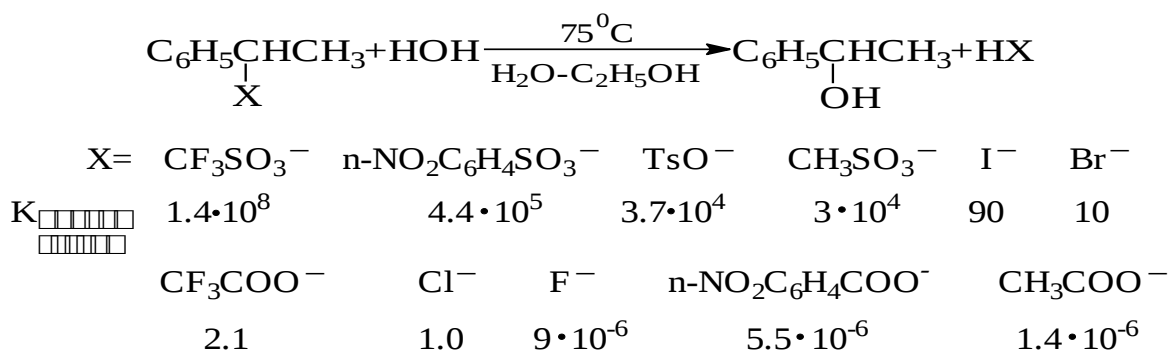
4. Нуклеофиль алмашиниш реакцияларида чиқиб кетаётган гуруҳларнинг роли катта.

S_N1 ва S_N2 механизмда борадиган нуклеофиль 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 кислоталик хоссаси ўртасида миқдорий боғлиқлик ҳам бор. Аммо бундай миқдорий корреляция фақат бир-бирига яқин чиқиб кетувчи гуруҳлар учун хосдир. Масалан, $Z = X-C_6H_4SO_3^-$ бўлганда.

Агар бир қатор чиқиб кетувчи гуруҳлар тутган бирикмаларни олиб, уларнинг сувли эритмадаги нуклеофиллигини кислоталик pK_a (HZ хоссасини) билан солиштирсак қуйидаги кетма-кетлик қатори келиб чиқади:



Шуни таъкидлаш лозимки, зарядланган ёки зарядланмаган чиқиб кетувчи гуруҳлар бўлганда нуклеофиллик 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 тариқасида адабиётда 1-фенилгалогенидлар ва 1-фенилэтил эфирнинг 80% ли сувли этанолдаги (75%) гидролизининг тезлигига чиқиб кетувчи гуруҳлар табиатини нуклеофил алмашиниш реакциясининг нисбий тезлигига таъсири ҳақида маълумот берилган:



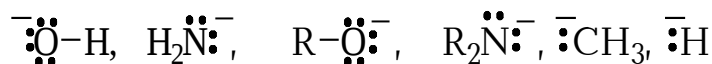
Нуклеофилларнинг нисбий «фаоллиги» (реакцияга кириш қобиляти) уларнинг электроманфийлиги билан параллель равишда қуйидагича ўзгаради:



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

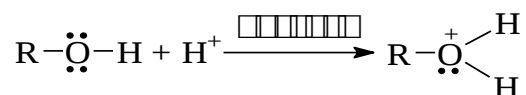
Алмашиниш реакцияларида чиқиб кетадиган гуруҳларнинг осон ёки қийин чиқиб кетишига қараб, уларни икки турга бўлиш мумкин:

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

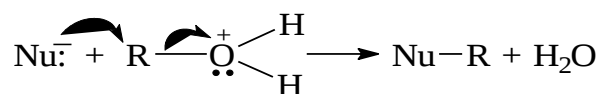


Бу гуруҳлар бирикма молекуласидан чиқиб кетишда беқарор ионлар ёки молекулалар ҳосил қилади.

Гидроксил- OH 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:

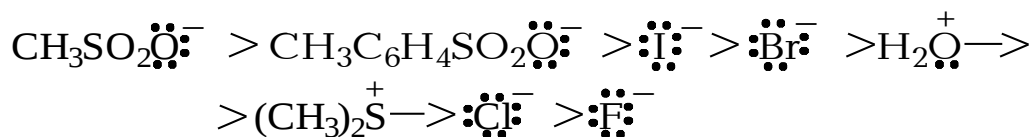


Нуклеофилъ реагентнинг хужуми натижасида комплексдан сув ажралиб чиқиб кетади ва реакция маҳсулоти ҳосил бўлади:

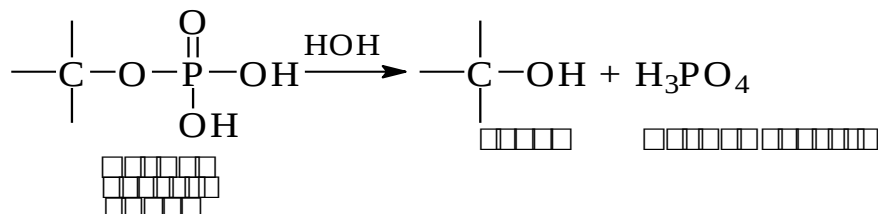


2. Энг яхши чиқиб кетадиган гуруҳларга, одатда кучсиз асослик хоссасини намоён қиладиган сульфонатлар, фосфат гуруҳи- $(\text{OH})\text{OP}-\text{O}^-$ ва бошқалар киради.

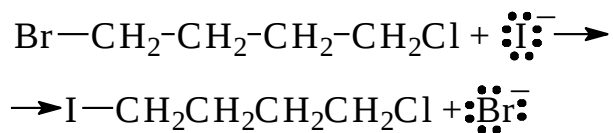
Умуман, яхши чиқиб кетадиган гуруҳлар молекуладан чиқиб кетиш жараёнида барқарор ионлар ёки молекулаларни ҳосил қилади. Сульфонатлар сульфат кислотасининг ҳосилалари бўлиб, уларнинг ва айрим бошқа гуруҳларнинг чиқиб кетиш қобилятининг пасайиши куйидаги қаторда келтирилган:



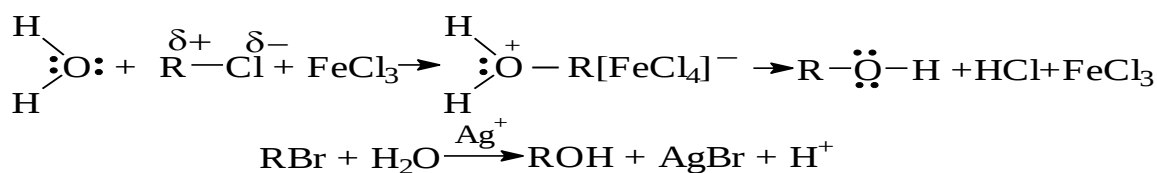
Тирик организмларда ҳам кўпгина алмашилиш жараёнлари боради. Тирик системаларда кўп учрайдиган чиқиб кетадиган гуруҳ фосфат кислота қолдиғи ҳисобланади, у мураккаб эфир таркибида бўлади ва гидролизга учраб осон чиқиб кетади:



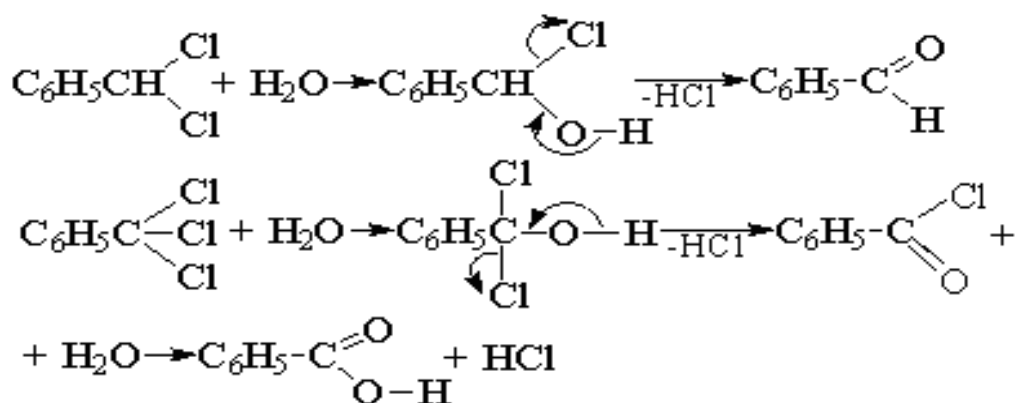
Агар 1-бром-4-хлорбутан иод иони билан реакцияга киритилса, ошон чиқадиган бром алмашади:



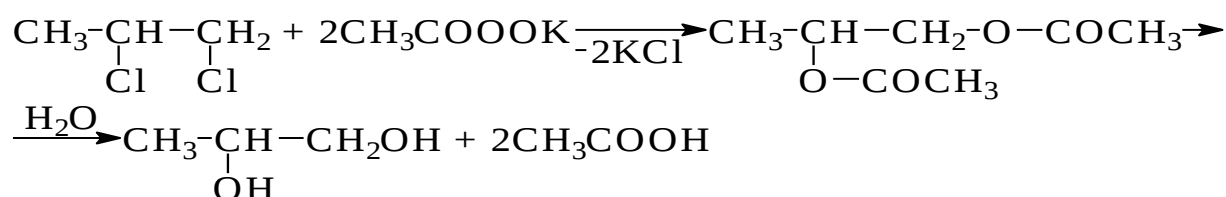
Айрим реакцияларда галогеннинг чиқиб кетишини осонлаштириш учун катализатор қўлланилади:



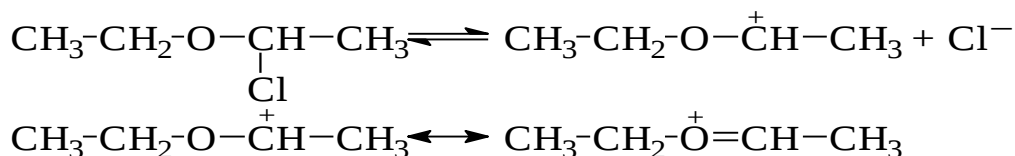
Битта углерод атоми иккита ёки учта галоген атоми тутган бўлса, гидролиз реакцияси осон кетади:



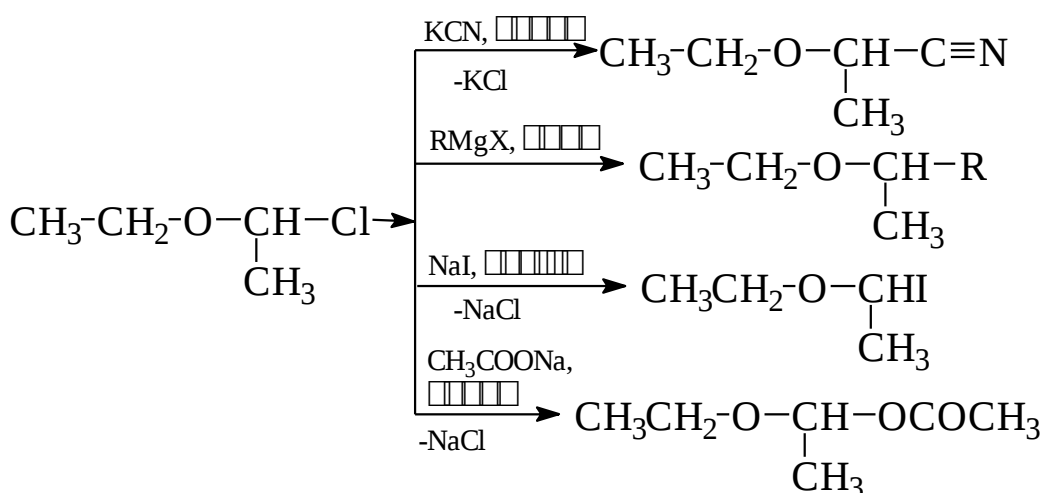
Галоген атомлари ҳар хил углерод атомида жойлашган бўлса, улар нисбатан қийинроқ гидролизланади. Бундай дигалогеналканларни ацетатларга айлантирилса, гидролиз нисбатан яхши кетади:



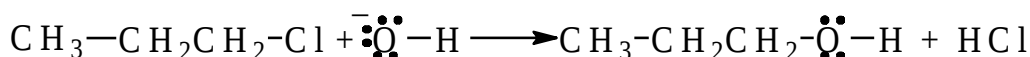
α -Хлоралмашган оддий эфирлар нуклеофиль алмашиниш реакцияларига осон киришади ва реакциялар $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда боради:



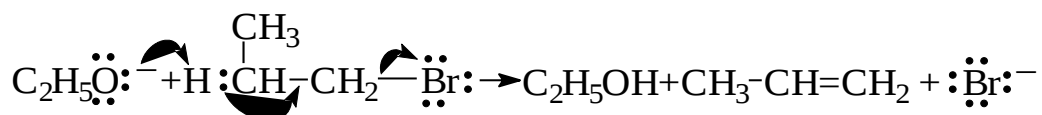
α -Хлоралмашган оддий эфирдан фойдаланиб турли бирикмалар синтез қилинади:



Тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакцияси билан бир қаторда ажралиш ва қайта гурухланиш жараёнлари боради. Реакциянинг йўналиши реагентнинг нуклеофиллигига ёки асослигига боғлиқ бўлади. Агар реагентнинг нуклеофиллиги юқори бўлса, асосан гидролиз амалга ошади ва реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради:



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

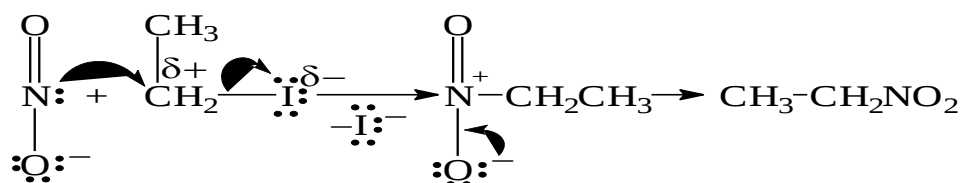


Биз нуклеофил механизмда борадиган алмашилиш реакциялари билан танишиб чикдик. Энди нуклеофил алмашилиш реакциялари асосидаги айрим моддаларнинг синтезлари билан танишиб чиқамиз.

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

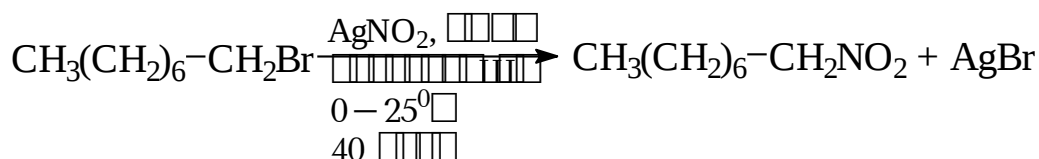


Реакция натижасида нитробирикма ва нитрит кислотанинг эфири ҳосил бўлади. Бу реакцияни Корнблум такомиллаштирган ва эритувчи сифатида диметилформаидни (ДМФА) ҳамда NaNO_2 тузини ишлатган. ДМФА ишлатилса, реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради ва нуклеофил фаоллиги юқори бўлган азот атомининг тақсимланмаган электрон жуфтининг хужуми билан бошланади:

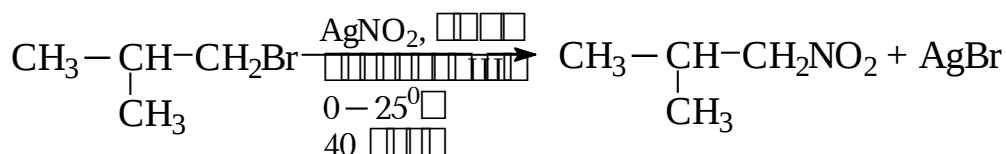


ДМФА натрий катионни сольватлайди. Диметилформаид иод анионни сольватламайди, чунки иккита метил гуруҳ фазовий қаршилиқ кўрсатади ва натижада реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради.

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 0-25⁰С 40 соат давомида бориб, 80% унум билан 1-нитрооктанни ҳосил қилади:



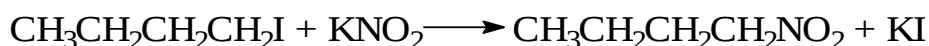
Шундай шароитда изобутилбромиддан 18% унум билан 2-метил-1-нитропропан ҳосил бўлади:



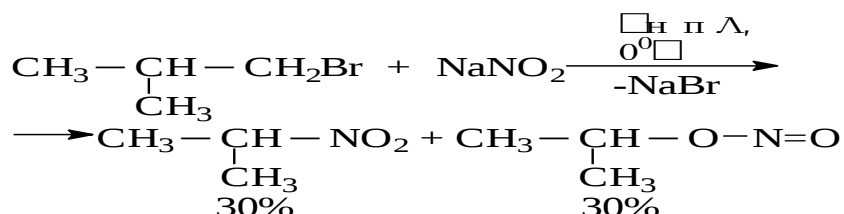
Нитритларни алкиллаш реакцияси кутбли эритувчиларда олиб борилса нитробирикма билан бир қаторда нитрит кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади.

Агар нитрит ионнинг манбаи сифатида NaNO_2 ёки KNO_2 қўлланиладиган бўлса, уларнинг бирламчи иод-, бромалканлар билан реакцияси

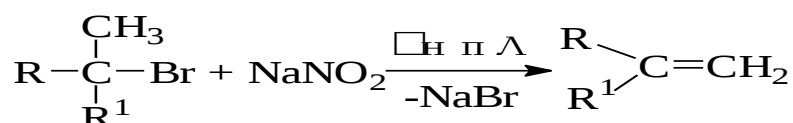
кутбли ёки кутбсиз эритувчиларда олиб борилишидан қатъий назар фақат нитробирикма ҳосил бўлади:



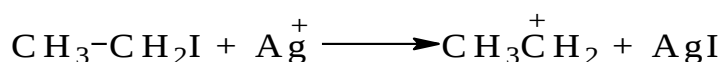
Шундай шароитда иккиламчи иод- ва бромалканлардан эса нитробирикма ва нитрит кислота эфирларининг аралашмаси тенг миқдорда ҳосил бўлади:



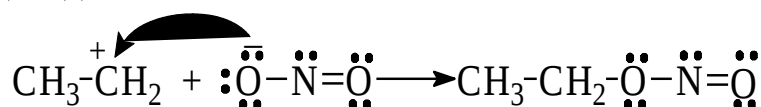
Учламчи иод- ва бромалканлардан эса фақат алкен ҳосил бўлади:



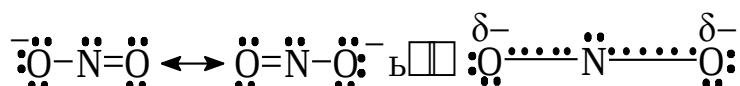
Реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда борса, нитрит кислотанинг эфири ҳосил бўлади. Бунда электрофил Ag^+ ион галогеналканни ионланишини осонлаштиради:



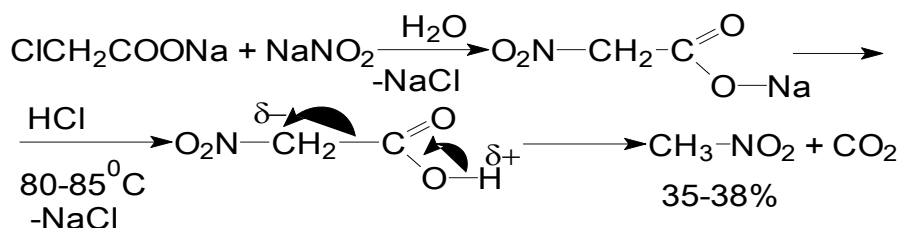
Реакциянинг кейинги босқичида нитрит анионнинг электрон зичлиги юқори бўлган кислород атоми этилкарбокатионга хужум қилади ва мураккаб эфирни ҳосил қилади:



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

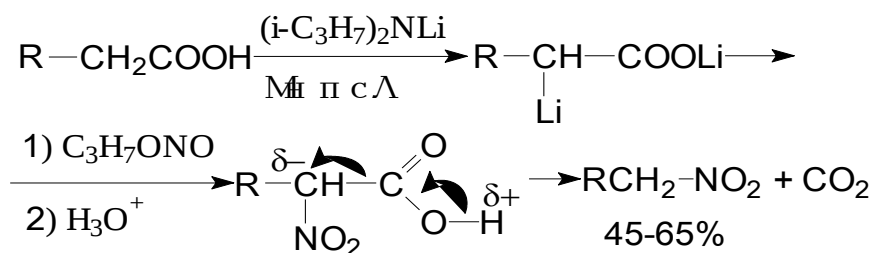


Монохлорсирка кислотанинг натрийли тузига NaNO_2 нинг сувдаги эритмаси қўшиб $80-85^\circ\text{C}$ да қиздирилса ҳам нитробирикма ҳосил бўлади (Г. Колбе):

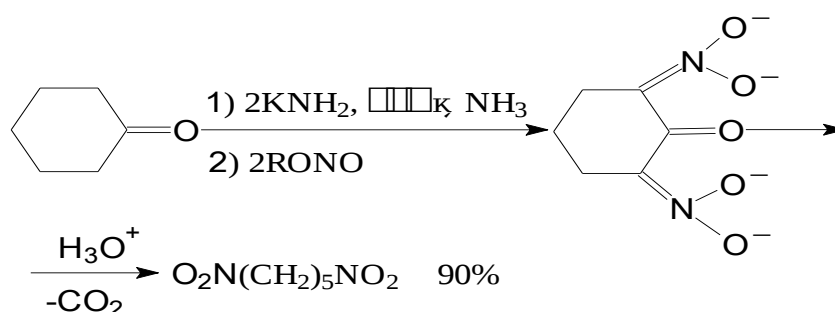


Ҳозир нитроалканлар олишнинг замонавий усули ишлаб чиқилди. Карбон кислоталар ГМФТА да эритилади ва 2 моль суперасос таъсир эттирилади. Ҳосил бўлган кислота дианиони 1 моль алкилнитрит билан

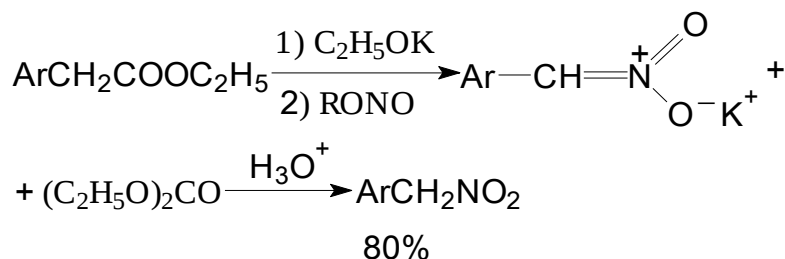
нитроланади. Аралашмага сувли HCl қўшилса CO₂ ажралиб чиқади ва нитробирикма ҳосил бўлади:



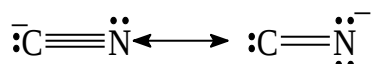
Карбанионларни алкилнитритлар билан нитролаш α,ω -динитроалканлар олиш учун қўлланилади. Бунинг учун ҳалқали кетонларга 2 моль KNH₂ суюқ аммиак эритмасида қўшилади. Ҳосил бўлган бирикмага 2 моль алкилнитрит қўшилади. Аралашма сувли HCl эритмаси таъсир эттирилади ва 90% унум билан динитроалкан олинади:



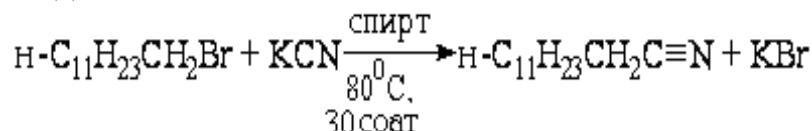
Кислота мураккаб эфирларининг енолят ионларини ҳам ҳам шундай нитролаш мумкин:



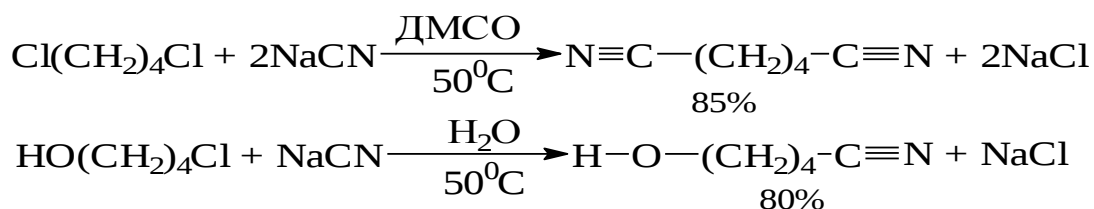
Нитрил анион ҳам амбидент ион:



Бирламчи иод-, бром- ёки хлоралканлардан ва цианид кислотанинг тузларидан спирт эритмасида 80⁰С да 30 соат давомида 85-90% унум билан нитриллар олинади:



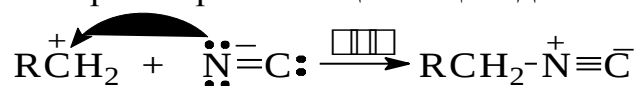
Дигалогеналканлар ва галогенспиртлардан NaCN таъсир эттириб юқори унум билан нитриллар синтез қилинади:



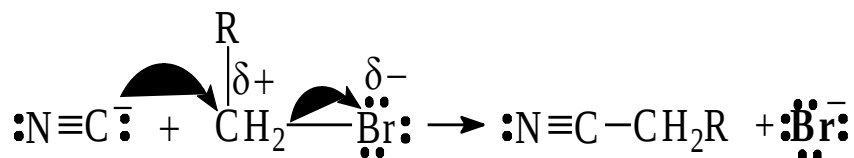
Галогеналканларнинг цианид кислота тузлари билан реакцияси ҳам икки йўналишда боради. Масалан, бирламчи галогеналканларнинг AgCN билан реакцияси фақат изонитрил бирикмани беради. Кумуш катиони бирламчи галогеналкандан галогенни тортиб олиб, карбокатион ҳосил бўлишини тезлаштиради ва реакция S_N1 механизмда боради:



Иккинчи босқичда азот ўзининг электрон жуфти билан карбокатионга ҳужум қилади ва изонитрил бирикмани ҳосил қилади:



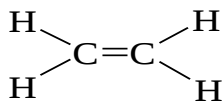
Реагент сифатида Na⁺[CN]⁻ тузи олинса, реакция S_N2 механизмда боради ва углерод атомининг боғловчи электрон жуфтлари субстратга ҳужум қилади ва нитрил бирикмани беради:



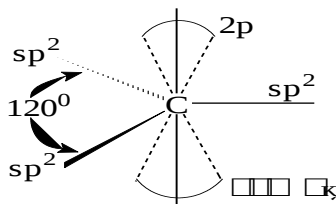
Галогеналканларга турли хил нуклеофиль реагентлар таъсир этиб, оддий ва мураккаб эфирлар, тиоэфирлар, тиоллар, аминокбирикмалар олиш мумкин. Бу ва бошқа реакциялар тўғрисида кейинги бобларда фикр юритамиз.

III БОБ. ЭЛЕКТРОФИЛЬ БИРИКИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

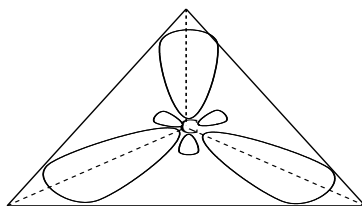
Молекула таркибида қўш боғ тутувчи, умумий формуласи C_nH_{2n} бўлган углеводородларга алкенлар дейилади. Алкен молекуласидаги углерод атоми иккинчи углерод атоми билан боғ ҳосил қилиш учун ўзининг иккитадан валентлигини сарф қилади, қолган валентликлари водород атомлари билан боғланади:



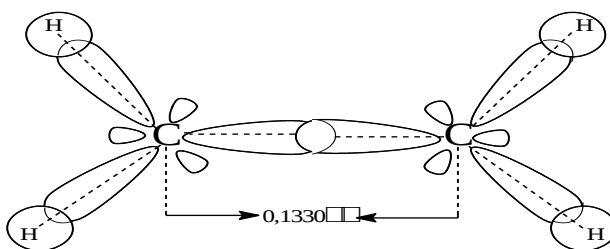
Углерод атомлари бир-бири билан қўш боғ орқали боғланган бўлиб, sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлади. sp^2 -гибридланиш ҳолатида углерод атомининг битта $2s$ -ва иккита $2p$ -орбиталлари гибридланади ва натижада учта эквивалент гибридланган sp^2 -орбиталларни ҳосил қилади. Бу гибридланган орбиталлар бош ўққа нисбатан бир текисликда ётади ва бир-биридан максималъ узоқлашган, улар орасидаги бурчак 120° ни ташкил қилади:



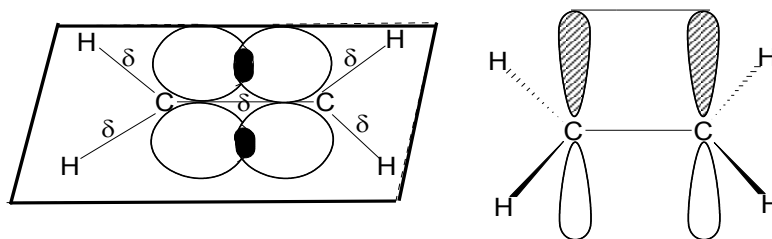
Углерод атомининг гибридланмаган $2p$ -орбитали симметрик гантель кўринишига эга бўлиб, учта sp^2 -гибридланган орбиталлар ётган текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган бўлади. Углерод атоми тенг ёнли учбурчакнинг марказида ётади ва гибридланган орбиталлар учбурчакнинг учларига қараб йўналган бўлади:



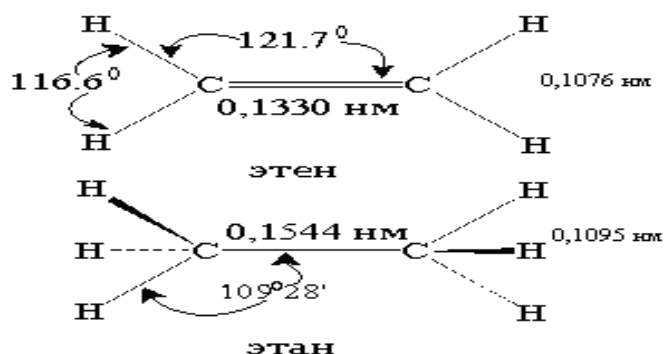
Этилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp^2 -гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг гибридланган орбиталини максималъ қоплайди ва δ -боғни ҳосил қилади. Углерод атомларининг қолган иккита sp^2 -орбиталлари иккита водород атомларининг $1s$ -орбиталлари билан қопланади ва C-H δ -боғларини ҳосил қилиб, бир текисликда ётади.



Ҳар бир углерод атомининг гибридланмаган 2p-орбиталининг гантель кўринишдаги шаклининг бир қисми молекула ётган текисликка нисбатан устида ва иккинчи қисми остида ётган бўлиб, бир-бирини қоплайди ва π -боғни ҳосил қилади:



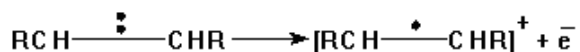
Оддий алкен-этен молекуласи ўзининг параметрлари билан этандан фарқ қилади:



Кўш боғнинг узунлиги 0,1330 нм ва C-H боғ узунлиги эса 0,1076 нм га тенг.

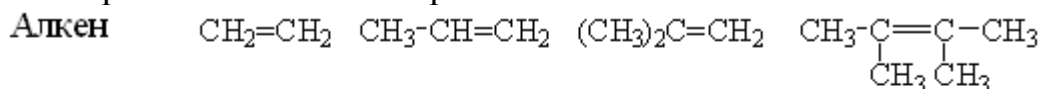
Этен молекуласида π -боғнинг бўлиши унинг молекуляр рефракциясининг юқорилигига, битта боғ энергиясининг камлигига, боғни осон қутбланишга сабабчи бўлади. π -орбиталнинг электронлари углерод атомлари ядроларидан узоқроқда жойлашган бўлганлиги учун, улар ҳаракатчан, π -орбиталнинг энергияси δ -орбиталь энергиясига нисбатан камроқ бўлади. Шунинг учун π -орбиталдаги электронни тартиб олиш учун кетадиган энергия δ -орбиталдан электронни тартиб олишга қараганда камроқ миқдорда талаб этилади.

Алкен молекуласидан электронни тартиб олиш учун кетган энергияга ионланиш энергияси дейилади. Масалан,



Алкен молекуласида метил гуруҳлари сонининг ортиши ионланиш энергиясини камайтиради:

Алкенларнинг ионланиш энергияси



Ионланиш

энергияси,
эВ

10,5

9,7

9,2

8,3

Алкен молекуласининг π -боғи осон қутбланади ва электрофилъ реагентларнинг ҳужум қилиши учун қулай.

Умуман, алкенларда борадиган бирикиш реакцияларини уларнинг механизмига қараб уч турга бўлиш мумкин:

1. Электрофиль бирикиш реакциялари;
2. Радикал бирикиш реакциялари;
3. Нуклеофиль бирикиш реакциялари.

Биз электрофиль механизмда борадиган бирикиш реакцияларини батафсил кўриб чиқамиз.

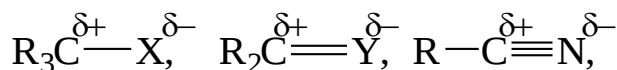
Электрофиль бирикиш деб, мусбат зарядланган заррачанинг алкен молекуласига ҳужуми билан борадиган реакцияларга айтилади. Реакцияга киришаётган мусбат зарядланган заррача билан алкенлардаги углерод атоми орасидаги янги боғ, қўш боғнинг π -электронлари ҳисобига ҳосил бўлади.

Электрофиль реагентлар деб, электроноакцептор хоссасини намоён қиладиган ва реакцияларда нуклеофиль билан унинг электрон жуфти ҳисобига 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 киради. Электрофиль реагентларга орбитали тўлмаган атомлар ёки электронга мойиллиги кучли бўлган ҳамма нейтраль бирикмалар киради:

Н-электрофиллар- H^+X^- (H^+I^- , H^+Br^- , H^+Cl^- , H_2SO_4 - кучли кислоталар)

С-электрофиллар- $R_3C^+X^-$ (карбокатионлар),
кучли қутбланган боғ тутган
бирикмалар



хино нлар (электронга мойиллиги кучли)

В- электрофиллар – BF_3 , BCl_3 , BR_3

О- электрофиллар – $R-O^{\delta+}-X^{\delta-}$, $R-O-O-R$
(пероксидлар)

Н- электрофиллар – NO^+X^- (нитрозоний тузлари),
 $NO_2^+X^-$ (нитроний тузлари),
 $RN_2^+X^-$ (дiazоний тузлари),
 $R_2N^{\delta+}X^{\delta-}$

S-электрофиллар – $R-S^{\delta+}-X^{\delta-}$, $HSO_3^+X^-$, SO_3

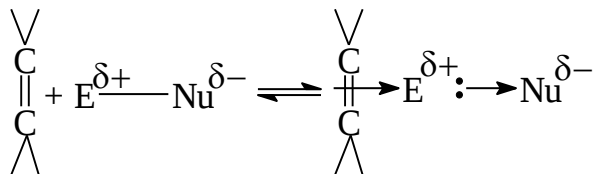
Галогенлар – F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

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.

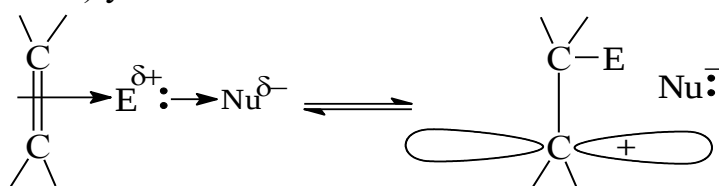
Алкенлар электронодонор ёки нуклеофил хоссага эга бўлган органик бирикмалардир. Алкенларни электрофил реagentлар билан реакцияси қуйидаги босқичлар орқали боради:

1. Алкен қўш боғининг π -электронлари билан электрофил reagentнинг бўш 2p-орбитали орасида ўзаро таъсирлашишдан π -комплекс (ёки заряд қўчган комплекс ЗКК) ҳосил бўлади:



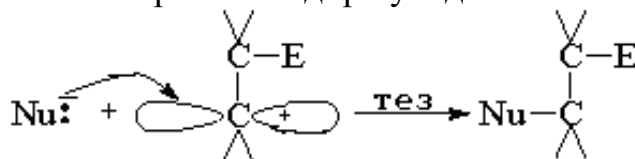
π -комплекс ёки ЗКК

2. Электрофил π -боғнинг иккита электронини тортиб олиб, δ -комплексга (зич ион жуфти-ЗИЖ) ўтади:



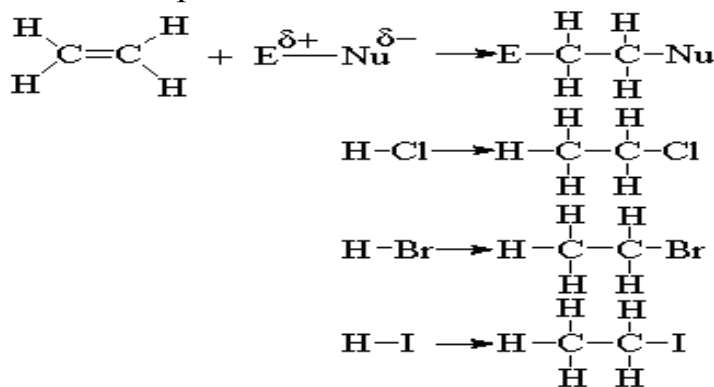
σ -комплекс ёки ЗКК

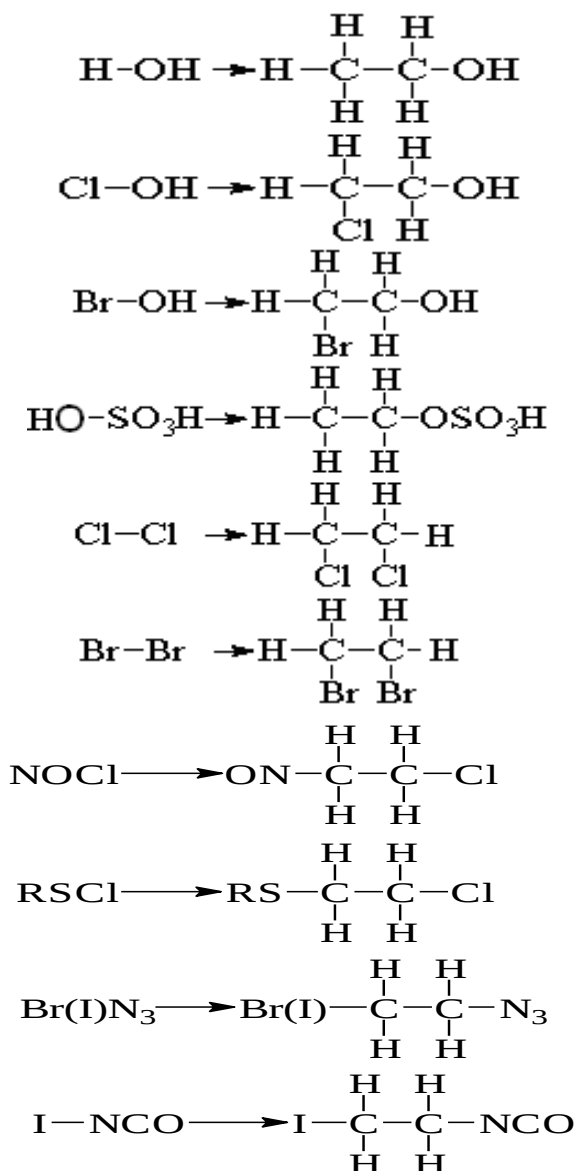
3. Нуклеофил Nu^- σ -комплексга қарши томондан ҳужум қилади ва натижада стереоселектив бирикиш содир бўлади:



Аммо шунини айтиш лозимки, бу умумий ҳол бўлиб, аниқ бир шароитда π -комплексдаги заряднинг қўчиш 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, сульфенхлоридлар RSCl , нитрозилхлорид NOCl , бромазид BrN_3 , иодазид IN_3 , иодизоцианат I-NCO ва бошқа қутбли reagentлар алкенларга электрофил механизмда бирикади:





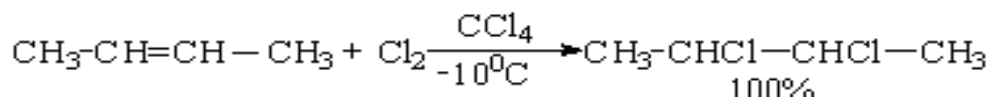
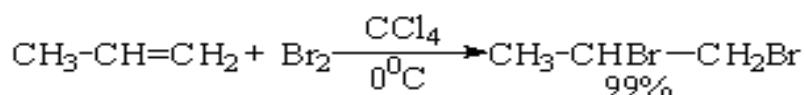
Алкенларнинг қўш боғига электрофил бирикиш Ad_E (Addition Electrophilic) символ билан белгиланади ва реакцияга киришаётган молекулаларнинг сонига қараб, бирикиш $\text{Ad}_\text{E}2$ (бимолекуляр) ёки $\text{Ad}_\text{E}3$ (тримолекуляр) механизмда боради.

Алкенлар галогенларни- F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 осон бириктиради. Фтор реакцияга шиддатли киришади, ҳатто портлаш рўй беради, аммо иод эса реакцияга нисбатан секин киришади. Бу эса галоген молекулаларининг электронга мойиллигига мос келади:

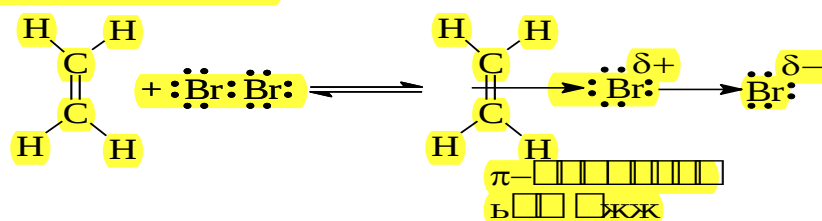
Галоген	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Электронга				
мойиллиги, эВ	3,1	2,5	2,5	1,6

Бромлаш реакцияси органик молекула таркибида қўш боғ борлигини исботлаш учун ишлатиладиган сифат реакция ҳисобланади. Алкенларга бромли сув ёки бромнинг тетрахлорметандаги эритмаси қўшилса, бромнинг ранги ўзгаради ва дибромалканлар ҳосил бўлади.

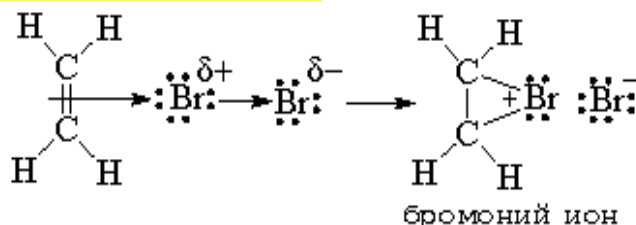
Алкенлар бром ва хлор билан реакцияга киришиб юқори унум билан дигалогенли бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан,



Реакциянинг биринчи босқичида бром ёки хлор молекуласи алкеннинг электронларга бой углерод-углерод қўш боғининг электрон жуфти билан донор-акцептор таъсирлашиш ҳисобига π -комплекс ёки заряд кўчган комплекс–ЗКК ҳосил қилади:

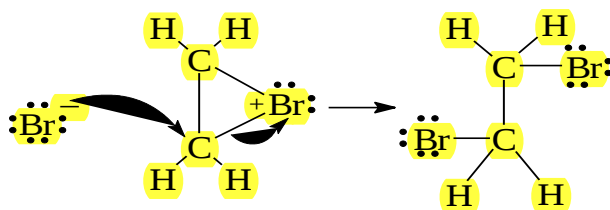


Реакциянинг иккинчи босқичида π -комплекс–ЗКК ҳалқали бромоний ёки хлороний ионига ўтади. Масалан,

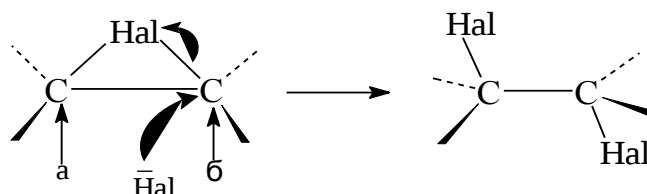


Br-Br ёки Cl-Cl боғининг гетеролитик узилиши ва sp^2 -гибридланган углерод атомининг 2p бўш орбитали галоген атомининг тақсимланган электронлар жуфти орбитали билан қопланади ва ҳалқали бромоний ёки хлороний иони ҳосил бўлади.

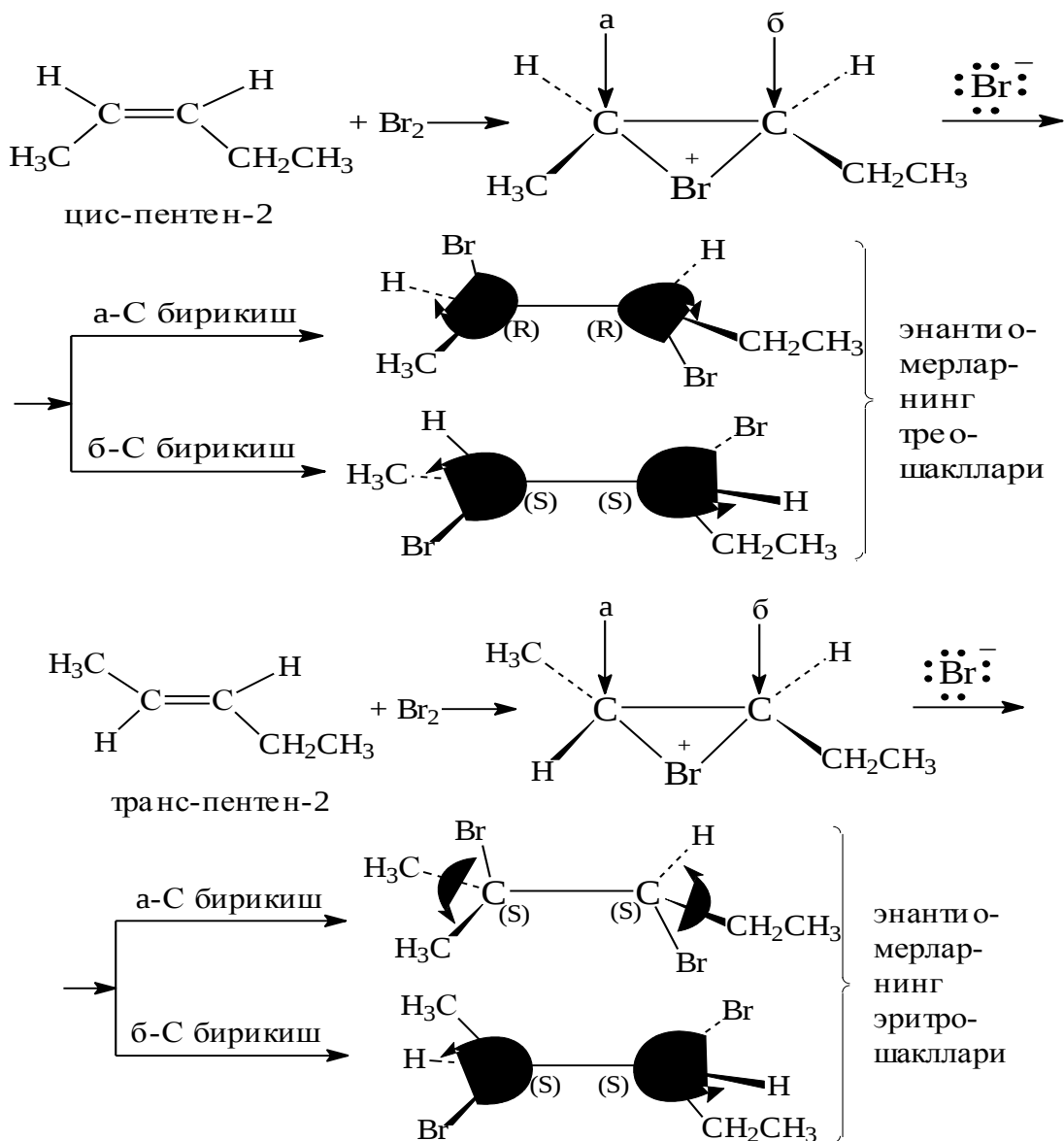
Реакциянинг учинчи босқичида бром ёки хлор анион нуклеофиль агент сифатида ҳалқали бромоний ёки хлороний ионнинг иккала углерод атомларидан бирига ҳужум қилади. Галогенид анионнинг қарши томондан ҳужуми натижасида уч аъзоли ҳалқа очилади ва транс-бирикиш содир бўлади. Масалан:



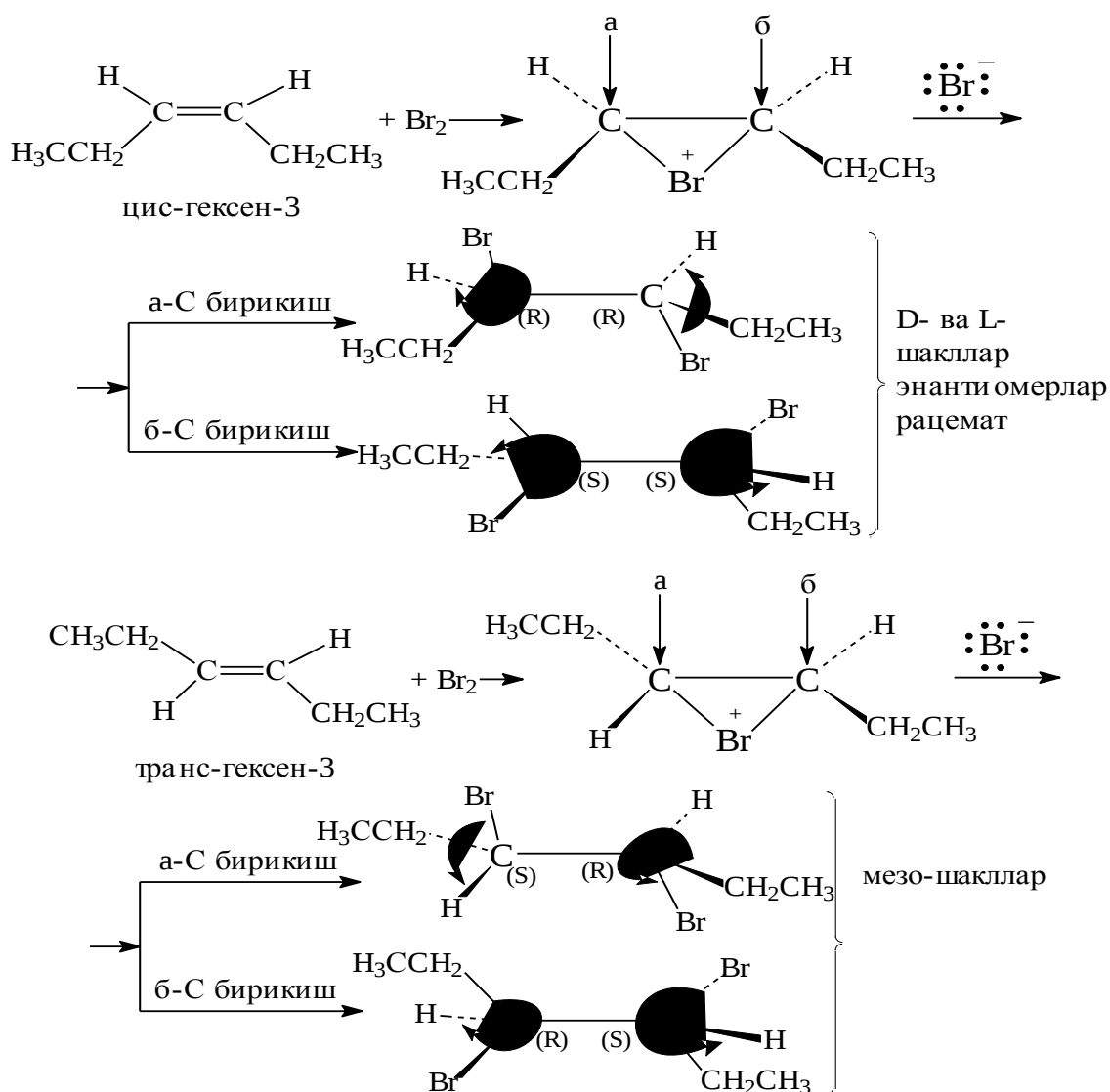
Шундай қилиб, галогеннинг стереоспецифик транс бирикиши бромоний ёки хлороний ионлар концепциясини яратишга асос бўлди. Бу концепция транс-бирикишни тўла тушунтиради., чунки галогенид ионнинг ҳужуми оний ионнинг иккита а ва б углерод атомларининг қарши томонидан S_N2 механизмда амалга ошади:



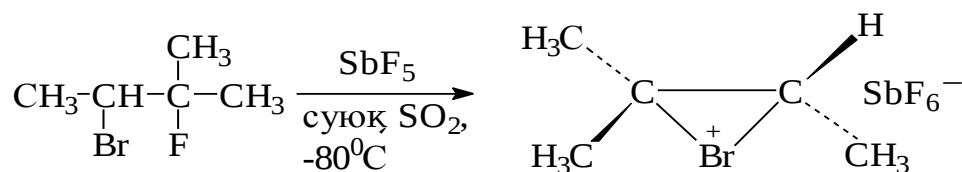
Носимметрик цис-алкенларга бромнинг бирикиши иккита энантиомер трео- шаклни ҳосил бўлишига олиб келади. Транс-алкенга галогеннинг бирикиши иккита энантиомер эритро- шаклни ҳосил қилади. Бромни цис- ва транс-пентен-2 га бирикиши буни тўла тасдиқлайди:



Симметрик цис- ва транс-гексен-3 бўлганда рацемат (D- ва L-энантиомерлар) ёки дибромиднинг мезо- шакли ҳосил бўлади:



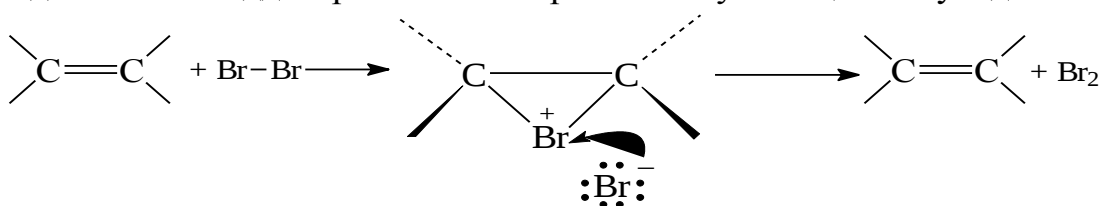
Оний ионларини ҳосил бўлиши тажриба қилиб аниқланган. Бунинг учун 2-бром-3-фтор-3-метилбутанга индифферент муҳитда кучли кислота SbF_5 нинг суюқ SO_2 эритмаси -80°C да таъсир эттирилган ва ҳосил бўлган бромоний ион ЯМР спектроскопия ёрдамида аниқланган:



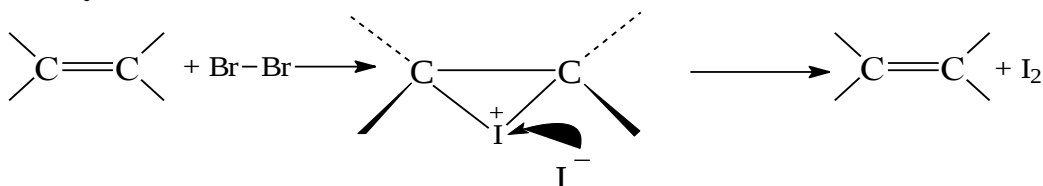
Бу катион -80°C да нисбатан барқарор, аммо ҳар қандай нуклеофил реактент ёки қиздириш уни парчалаб юборади.

Шуни айтиш 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 тушунтириш учун асос бўлади. Агар хлороний иони бўлса унга хлор анион кўпроқ ёки фақат катионнинг углерод марказига ҳужум қилади. Бромоний катиони бўлганда эса бром анионнинг ҳужуми

углерод ва бром атомига йўналган бўлади. Бром атомига бром анион хужум қилса дастлабки моддалар – алкен ва бром молекуласи ҳосил бўлади:



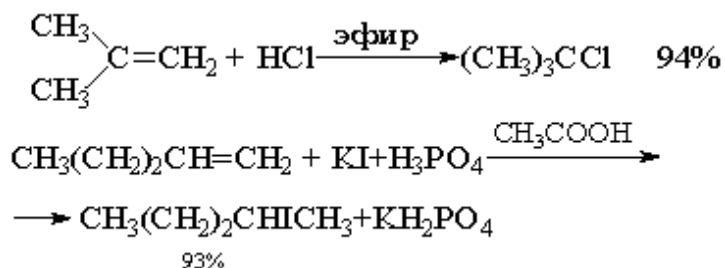
Иодоний катионини очилиши асосан иод- анионини ион атомига хужуми орқали орқали боради. Шунинг учун иодоний катиони билан дастлабки реагентлар орасидаги мувозанат реагентлар ҳосил бўлиши томон силжиган бўлади:



Бундан ташқари охиригибирикиш маҳсулоти- вициональ дийодиднинг иод атомларига эритмадаги трийодид ион $-\text{I}_3^-$ ($\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$) хужум қилса ҳам дастлабки моддалар – алкен ва I_2 ҳосил бўлади:

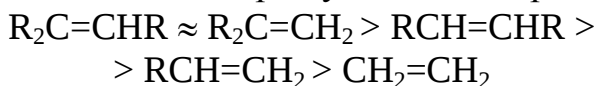
Агар реакция аралашмасида бошқа нуклеофил анионлар Cl^- , I^- , NO_2^- , CH_3O^- бўлса, дибромэтан билан бирга озгина миқдорда бўлса ҳам $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу эса реакция икки босқичда боришини тасдиқлайди.

Алкенларнинг Н-электрофиллар – HCl , HBr , HI ва H_2SO_4 билан реакциялари ҳам электрофиль механизмда боради:



Бу реакциялар кўринишидан содда бўлишига қарамасдан жуда мураккаб механизмда боради, ҳатто ҳозиргача реакциянинг айрим тафсилотлари тўла аниқланган эмас.

Қўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил ўринбосарларнинг бириктириш реакцияси тезлигига таъсири қуйидаги қаторда ортиб боради:



Бу эса алкенларнинг карбокатионлар ҳосил қилиши билан борадиган реакцияларидаги барқарорлик қаторига мос келади:

учламчи > иккиламчи > бирламчи

Электрофил реагентларнинг алкен молекуласига бирикиши тегишли карбокатионлар (бу кам ҳолларда кузатилади) ёки карбокатион характериға эға бўлған оралиқ бирикмалар ҳосил қилиб бориши мумкин. Охирги ҳолат кўпроқ учрайди.

Ағар алкенларға НХ ларнинг бирикиши «эркин карбокатион» ҳосил қилиш билан борса стереоселектив бирикиш содир бўлмайди, чунки карбокатион текис тузилишға эға ва анион X^- текисликнинг икки томонидан ҳужум қилади.

Аммо, алкенларға НХ ларнинг бирикиши стереоселектив жараён бўлиб, алкеннинг тузилишиға қараб икки турға бўлинади:

1. Селектив анти(транс)-бирикиш
2. Селектив син(цис)-ёки аралаш син-анти-бирикиш

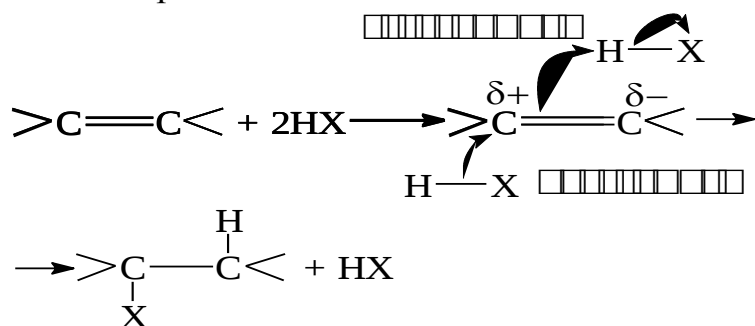
Цис- ва транс-бутен-2, гексен-3 ва бошқа оддий алкенларға HCl, HBr, DCl, DBr ларнинг бирикиши анти(транс)-бирикишға мисол бўлади.

Оддий алкенларнинг реакция тезлиги учинчи тартибли ва галоген водород бўйича эса иккинчи тартибли тенглама билан ифодаланади:

$$v = k[\text{алкен}][\text{HX}]^2$$

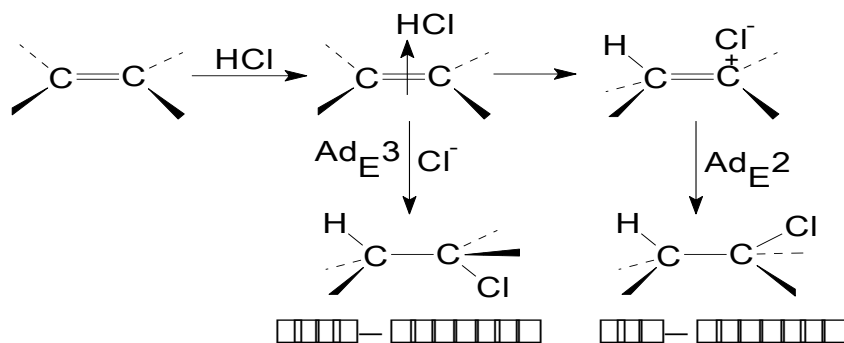
Анти (транс)-бирикиш водород галогенид бўйича иккинчи тартибли реакция механизмида бир молекула алкен икки молекула водород галогенид билан таъсирлашади.

Бир молекула НХ электрофил вазифасини иккинчиси эса нуклеофил агент функциясини бажаради:



Бу анти-(транс)-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлишини тримолекуляр Ad_E3 реакция механизми бўйича тушунтириш мумкин.

Дастлаб, алкен ва НХ молекуляр комплекс ҳосил қилади. Сўнгра комплексға иккинчи галогенид ион анти томондан ҳужум қилади:



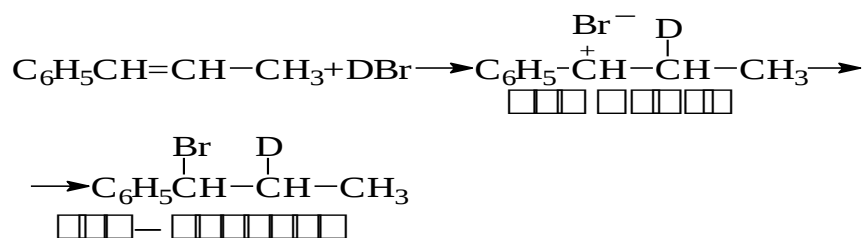
Бундай тримолекуляр механизмда алкен бир молекула HX билан π -комплекс ҳосил қилади, сўнгра иккинчи молекула HX бу комплексга нуклеофиль сифатида ҳужум қилади, бирикиш карбокатион ҳосил қилмасдан боради.

Анти(транс)-бирикиш водород галогенид ҳужумини алкен молекуласи протонлашган томон қаршисидан қулай эканлигини билдиради.

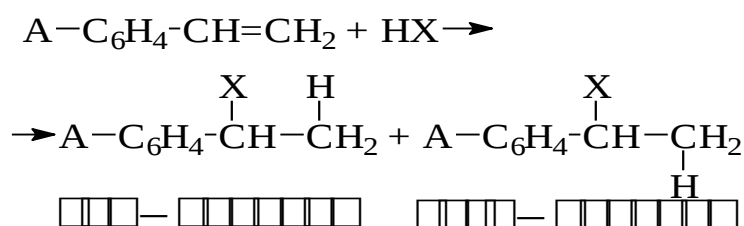
Нуклеофиль агент водород галогенид функциясини галогенид-ион ҳам бажариши мумкин. Бирикиш реакциясининг тезлиги галогенид-ион концентрациясининг ортиши билан ортади. Реакция аралашмасига тетраалкиламмоний галогенид ёки литий галогенид қўшилса, стереоспецифик анти(транс)-бирикиш кузатилади.

Агар қўш боғ ароматик ҳалқанинг π -электронлари билан таъсирлашган бўлса, водород галогениднинг алкенга син(цис)-анти(транс)-бирикиши характерли бўлади.

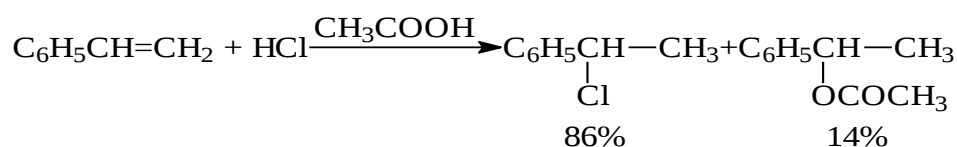
DBr нинг цис- ва транс-1-фенил-пропен билан реакциясида асосан син(цис)-бирикиш ёки аралаш цис-транс бирикиш боради. Бундай алкенга протоннинг бирикишидан барқарор бензил карбокатион ҳосил бўлади. Реакция кинетик иккинчи тартибли тенглама билан ифодаланади. Реакция таркибида карбокатион тутган ион-жуфти ҳосил бўлишини тахмин қиладиган $\text{Ad}_\text{E}2$ механизмда боради:



пара-Алмашган стиролнинг водород галогенид билан реакцияси эса син- ва анти-бирикиш маҳсулотларини беради:



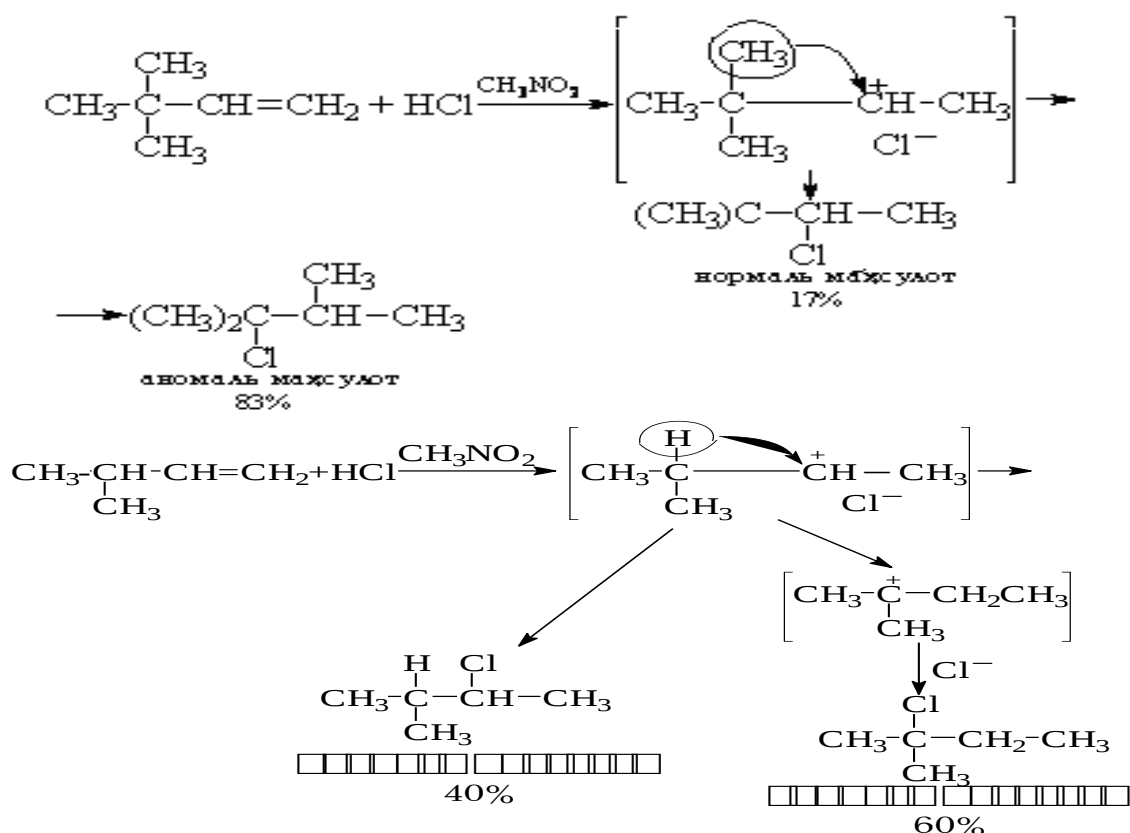
$\text{Ad}_\text{E}2$ механизмда борадиган гидрогалогенлаш реакцияси учун аномаль бирикиш, қайта гуруҳланиш характерли, чунки реакцияда оралик бирикмалар сифатида карбокатион ёки ион жуфтлари ҳосил бўлади:



Носимметрик алкенларга HCl бирикканда (хлор анион бромга нисбатан кучсиз нуклеофиль бўлганлиги учун) ҳосил бўладиган карбокатион узоқроқ вақт давомида мавжуд бўлганлиги сабабли нуклеофиль муҳитда карбокатионда гидрид ва алкил гуруҳнинг кўчиши содир бўлади ва натижада

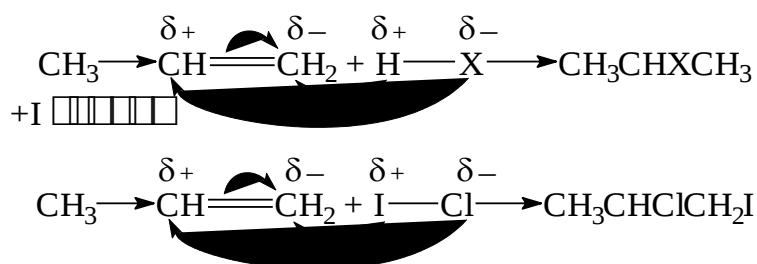
барқарор карбокатион ҳосил бўлади. Бу эса бошқа маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига сабабчи бўлади.

Бунга 3-метилбутен-1 ва 3,3-диметилбутен-1 га HCl ни нитрометан эритмасида бириктири мисол бўлади:

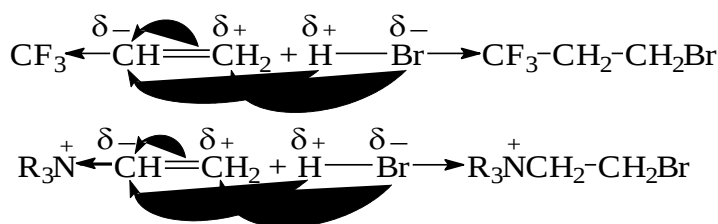


Носимметрик электрофиль реагентларни- HCl, HBr, HI, ICl, H₂O, Hg(OOCCCH₃)₂ ни носимметрик алкенларга бириктири Марковников В.В. (1870 й.) қоидаси бўйича боради.

Носимметрик алкенларга водород галогенид ёки электрофиль реагентлар бирикканда водород ёки электрофиль қўш богнинг водороди қўш углерод атомига водород галоген ёки нуклеофиль водороди кам углерод атомига бирикади:

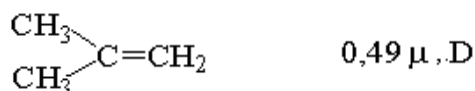


Аммо водород галогенидларни трифторметилэтилен ва винилтриалкиламмонийга бириктири Марковников қоидасига тескари боради. Трифторметил- ва триалкиламмоний гуруҳлар кучли -I индуктив таъсирга эга бўлганлиги учун HX нинг бириктири этиленга нисбатан секин боради. Трифторметил- ва триалкиламмоний гуруҳлар этилен молекуласи электрон булути зичлиги тақсимотида қуйидагича таъсир қилади:

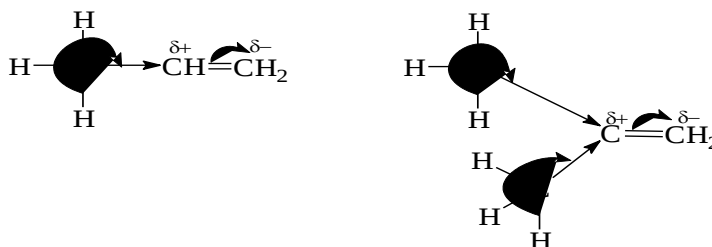


Шунинг учун бирикиш Марковников қоидасига тескари боради.

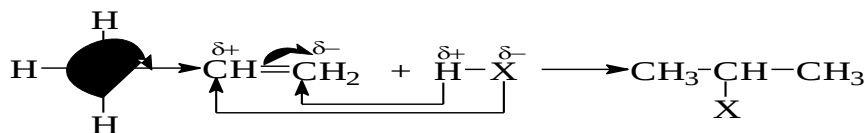
Носимметрик алкенлар диполь моментга эга бўлиб, уларнинг молекуласи қутбланган. Масалан,



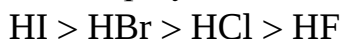
Демак, метил гуруҳ +I таъсир ҳисобига алкен қўш боғининг электрон булути зичлигини қайта тақсимлайди:



Натижада, Н-электрофиль- водород галогенид Марковников қоидаси бўйича бирикади. Табиийки, водород атоми электрон зичлиги катта бўлган четки углерод атомига галоген эса қисман мусбат зарядланган марказдаги углерод атомига бирикади:



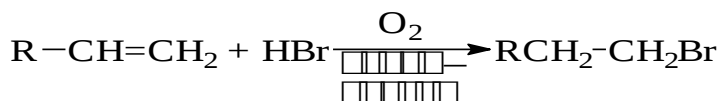
НХ нинг фаоллиги қуйидаги қатор бўйича камаяди:



HCl, HBr ва сульфат кислота Марковников қоидаси бўйича бирикади.

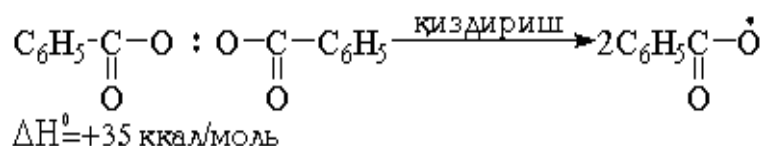
Водород бромидни алкенга бирикиши бошқа водород галогенидлардан- HF, HCl, HI кескин фарқ қилади. Носимметрик алкенларга HBr нинг бирикиши шароитга қараб, Марковников қоидасига биноан ёки унга тескари боради.

HBr нинг носимметрик алкенларга бирикиши кислород, бензоил-пероксид, учламчи бутилгидропероксид иштирокида Марковников қоидасига тескари боради:

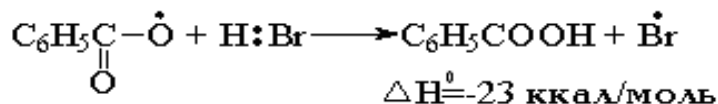


Реакция занжирли радикал механизмда боради.

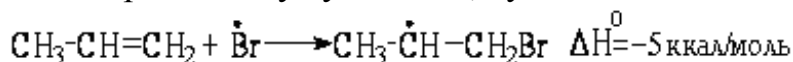
Реакция пероксидлар иштирокида олиб борилганда улардан радикал ҳосил бўлади ва бунинг учун маълум миқдорда энергия сарф бўлади:



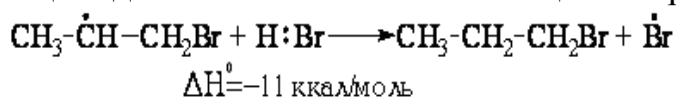
Бензоперокси радикал ҳосил бўлиши учун +35 ккал/моль иссиқлик ютилиши зарур. Бу радикал HBr молекуласидан водородни тортиб олади ва бром радикали ҳосил бўлади. Реакцияда -23 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:



Бром радикали пропенга ҳужум қилиб, қўш боғни гомолитик узади:



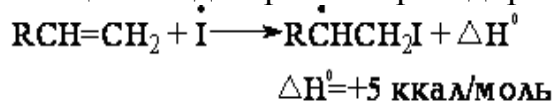
Углерод-бром боғи ҳосил бўлганда эса -5 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Кейинги босқичда 1-бромпропил-2 радикал HBr молекуласидан водородни тортиб олади ва натижада 1-бромпропан ҳосил бўлади. Реакциянинг бу босқичида $\Delta H^0 = -11$ ккал/моль иссиқлик ажралади:



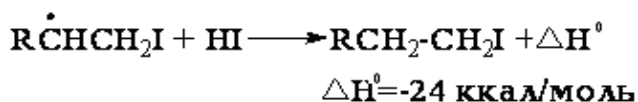
Реакция босқичларида ютиладиган ва ажралиб чиқадиган иссиқ-ликларнинг умумий қийматини $\Delta H^0 = +35 - 23 - 5 - 11 = -4$ ккал/моль ҳисобласак, -4 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқиши маълум бўлади. Бу *экзотермик* жараён бўлиб, реакция осон боради.

Демак, пероксидлар иштирокида HBr ни пропенга бирикиши радикал занжирли механизмда борадиган жараён бўлиб, уни 1933 йилда Караш ва Майо аниқлашган.

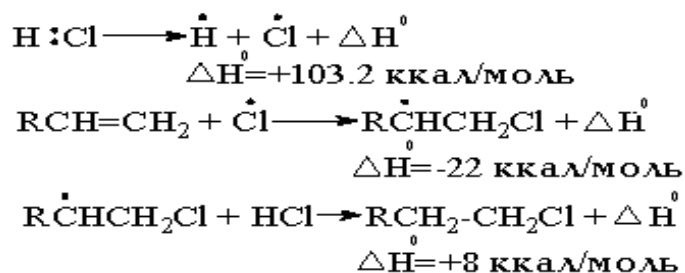
Пероксидлар таъсирида алкенларга аномаль бирикиш фақат HBr учун хос бўлиб, HCl, HF ва HI бундай ҳол кузатилмайди. Бунинг сабаби C-I боғнинг энергияси ниҳоятда кичик бўлганлиги учун I[•] радикалини қўш боғга бирикиши учун катта микдорда фаоллаштириш энергияси талаб этилади. Реакциянинг биринчи босқичи эндотермик жараёндир:



Иккинчи босқич эса экзотермик реакциядир:

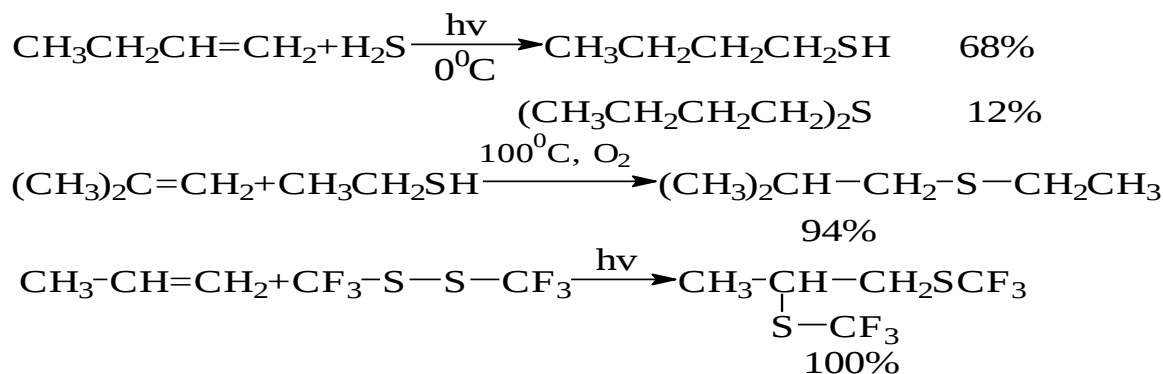


Аксинча, HCl ва айниқса HF ни қўш боғга радикал бирикишининг иккинчи босқичи ниҳоятда катта иссиқлик талаб этиши билан характерланади, чунки H-Cl боғни узиш учун +103.2 ккал/моль энергия талаб этилади:

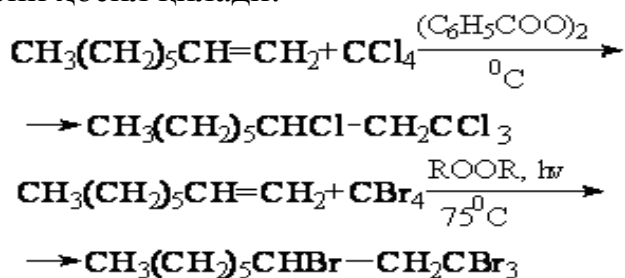


Радикал занжирли жараёнларнинг осон бориши учун радикал занжири ўсишнинг иккала босқичи ҳам экзотермик реакция бўлиши керак. Эндотермик босқичнинг мавжудлиги жараёни секин ва занжирни тез узилиши билан боғлиқ қайтар реакция боришига мос келади. Шу сабабга кўра оддий шароитда HF, HCl, HI ларни қўш боғга радикал бирикиши содир бўлмайди.

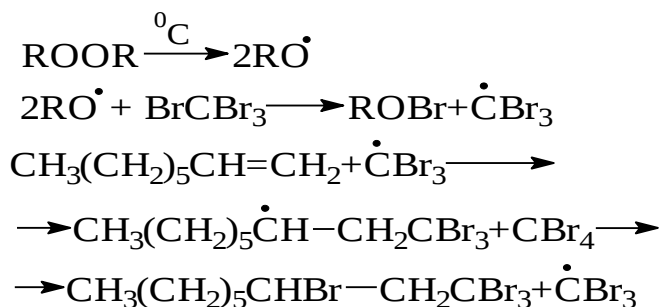
Боғ энергияси жиҳатидан мос келадиган турли бирикмаларнинг ҳам алкенларга бирикиши радикал механизм бўйича боради. Водород сульфид, тиоллар, углерод (IV)-хлорид, углерод (IV)-бромид, CBrCl₃ алкенларга бирикади:



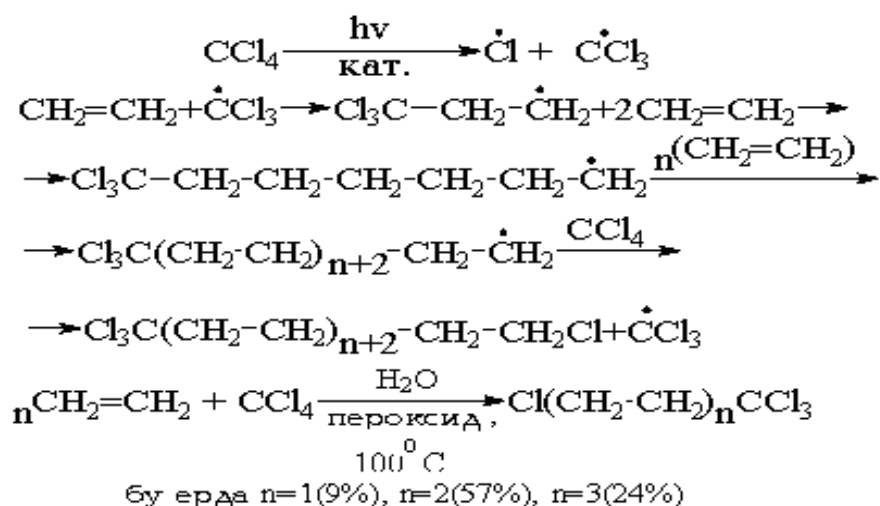
CCl₄ ва CBr₄ пероксидлар иштирокида алкенга осон бирикади ва 1:1 таркибли аддуктларни ҳосил қилади:



Реакция механизми:

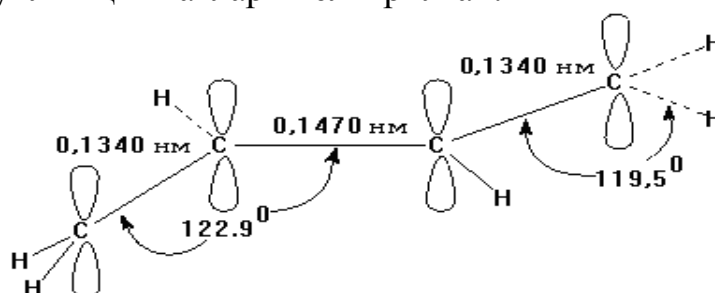


Аммо этиленнинг CCl₄ ва CBr₄ билан реакцияси натижасида эса турли маҳсулотларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Бундай реакцияга теломеризация реакцияси деб аталади. Теломеризация реакциясида массаси кичик бўлган бирикмалар $n < 5$ бўлганда кўп ҳосил бўлади.

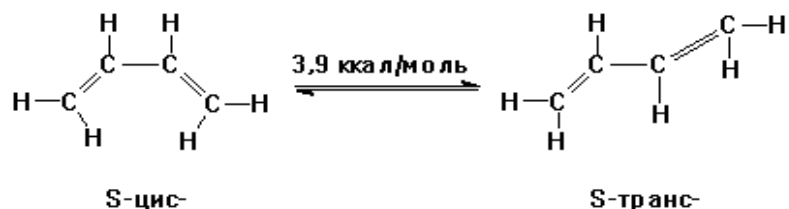
Иккита қўш боғ тутган углеводородларга алкадиенларга деб аталади. Алкадиенлар орасида 1,3-диенлар амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Қуйидаги схемада бутадиен-1,3 нинг углерод-углерод боғларининг узунлик қийматлари келтирилган:



C1-C2 ва C3-C4 боғларининг 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 узунликларида 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-

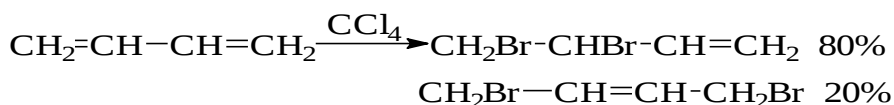
бирига таъсири борлигини фақат УБ спектр ёрдамида исботлаш мумкин. Бутадиен-1,3 УБ спектрида максимум ютиш 217 нм соҳада содир бўлади. Ютиш чизиғи максимумини юқори тўлқинли соҳага силжиши бутадиен-1,3 молекуласидаги иккита қўш боғларни бир-бирига таъсири борлигини исботлайди. Битта қўш боғ бор этилен 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/мольга тенг.

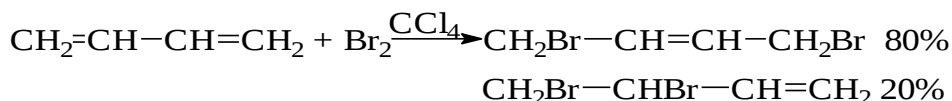


Бу конформациялар бир-бирига осон ўтиб туради. Бутадиен-1,3 уй температурасида 1% S-цис- ва 99% S-транс- шаклида бўлади.

1,3-Алкадиенлар водород галогенидлар, галогенлар ва бошқа электрофиль реагентлар билан 1,2- ва 1,4-бирикиш реакциясига киришади. Реакциянинг бориши асосан температурага, эритувчининг табиатига ва реагентнинг характериға боғлиқ бўлади. Бромлаш реакцияси-80⁰С да олиб борилса, асосан 1,2- ва қисман 1,4-бирикиш кетади:

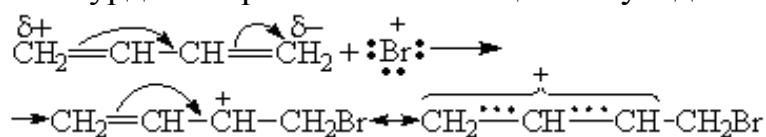


Агар шу реакция +40⁰С да ўтказилса, аксинча 1,4-бирикиш асосий бўлади ва қисман 1,2-бирикиш боради:

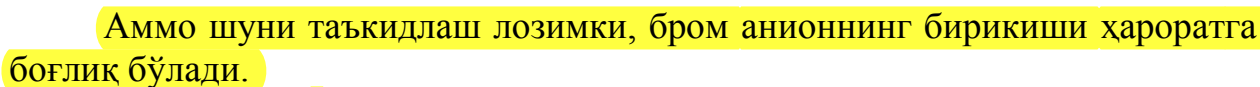


1,3-Диен- дивинил молекуласида иккита реакция қобилияти тенг бўлмаган углерод атомлари мавжудлиги учун электрофиль бромнинг ҳужуми четки (1 ва 4 ҳолатлардаги) ва марказий (2 ва 3 ҳолатлардаги) углерод атомларига йўналган бўлиши мумкин.

Агар электрофиль бромнинг ҳужуми 2 ва 3 углерод атомларига йўналган бўлса бирламчи карбокатион ҳосил бўлади. Аммо бу карбокатион энергетик жиҳатдан ноқулай бўлганлиги учун барқарор бўла олмайди. Электрофиль 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 кўра аллил турдаги карбокатион осон ҳосил бўлади:

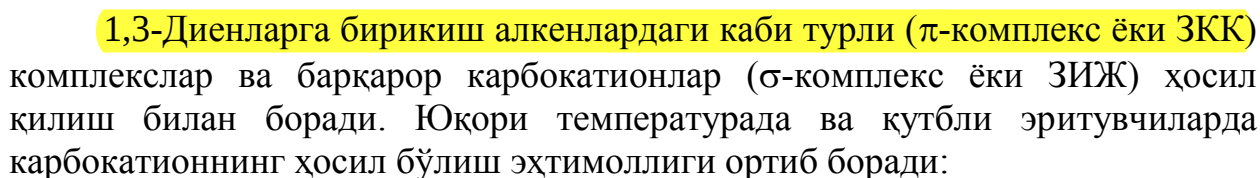


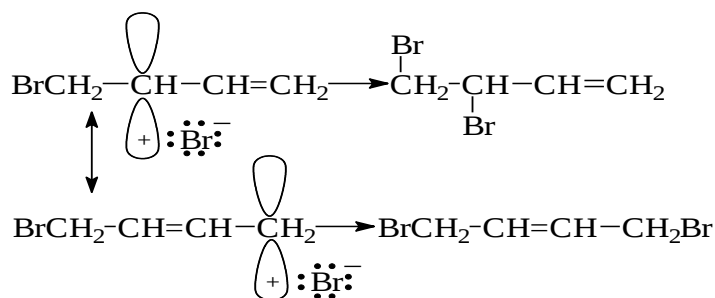
Унга бром анионнинг ҳужуми натижасида 1,4-дибромбутен-2 ҳосил бўлади:


$$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\underset{\cdot\ddot{\text{Br}}:\quad}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{Br} \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Br}$$

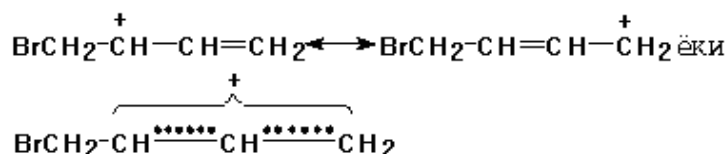
3,4-□□□□□□□□□□□□□□—1

Демак, 1,4-дибромбутен-2 3,4-дибромбутен-1 га нисбатан барқарор бўлганлиги учун унга термодинамик назорат маҳсулоти деб аталади:

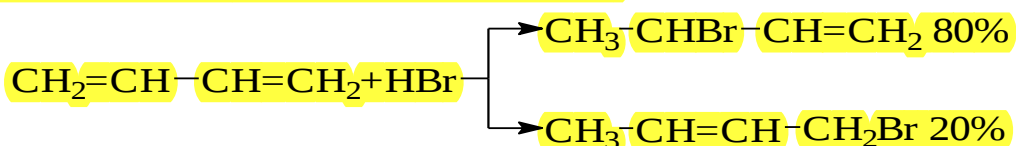




Ҳосил бўлган оралик аллил туридаги барқарор карбокатионнинг тузилишини резананс формулалар ёрдамида ифодалаш мумкин:

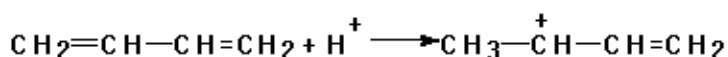


Бутадиен-1,3 нинг водород галогенидлар билан реакциясида ҳам 1,2- ва 1,4-бирикиш бориб, реакция маҳсулотларининг нисбати ҳароратга боғлиқ бўлади. Масалан, бутадиен-1,3 ни HBr реакцияси -80°C да олиб борилса, кўпроқ миқдорда 1,2-маҳсулот ҳосил бўлади:

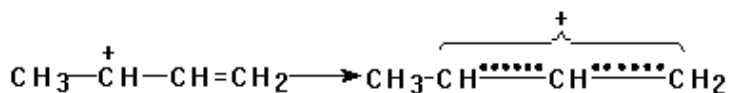


Агар реакция ҳарорати 40°C га кўтарилса маҳсулотнинг нисбати тескари (20:80) бўлиб, асосан 1,4-бирикиш кетади.

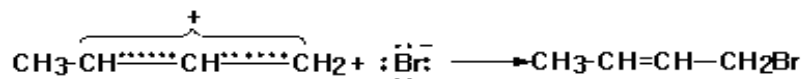
Реакциянинг биринчи босқичида кислота протони четдаги углерод атомларидан бирига бирикади ва аллил туридаги барқарор карбокатион ҳосил бўлади:



Карбокатиондаги мусбат заряд қолган учта углерод атомлари орасида тақсимланади ва барқарор шаклга ўтади:



Бром аниони эса фазовий жиҳатдан қулай бўлган четдаги углерод атомига ҳужум қилади ва 1-бромбутен-2 ни ҳосил қилади:



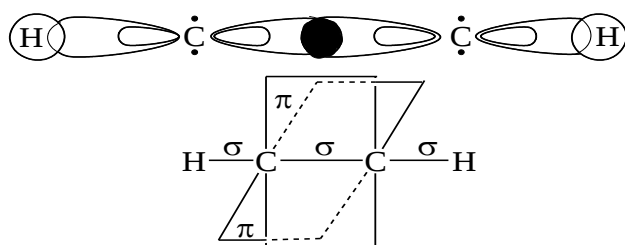
Диенларнинг бошқа электрофилъ реагентлар билан борадиган реакциялари ҳам худди шундай тартибда боради.

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

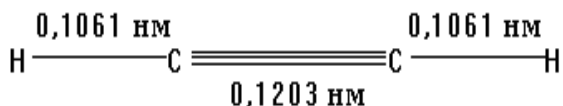
атомининг битта 2s-ва битта 2p-орбиталлари гибридланади ва иккита эквивалент гибридланган чизикли sp-орбиталларни ҳосил қилади.

Ацетилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp-гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг sp-гибридланган орбиталини максималь даражада қоплайди ва углерод-углерод δ -боғини ҳосил қилади. Ҳар бир углерод атомининг иккинчи sp-орбитали водород атомларининг 1s-орбиталлари билан қопланади ва C-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-орбиталларида жойлашган бўлиб, бу орбиталлар симметрик гантель кўринишга эга ва улар бир-бирларини максималь 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 хиссаси 2p-орбиталга нисбатан ортиқроқ бўлади. Шунинг учун ацетилен молекуласидаги углерод-углерод ва углерод-водород боғларининг узунлиги этилендаги ва этандаги боғларга нисбатан қисқароқ бўлади:

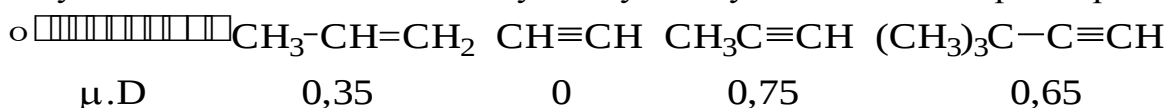


Ацетилен уч боғининг термохимёвий энергияси учта оддий боғлар энергиясининг йиғиндисидан кичик ва 200 ккал/молга тенг.

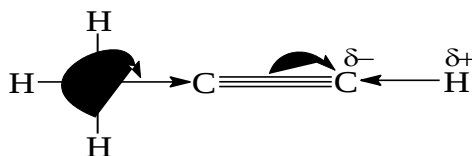
Термохимёвий маълумотларга асосан уч боғ қўш боғга нисбатан камроқ барқарор боғ ҳисобланади. Ацетилен термодинамик жиҳатдан беқарор модда бўлиб, суяқ ҳолатга ўтказилса кучли портлаш билан углерод ва водородга парчаланади.

Ацетиленнинг ионланиш энергияси этиленга нисбатан катта бўлиб, бу ундаги электронларни 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:



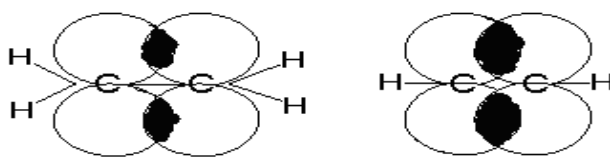
Алкил гуруҳларнинг электронодонор таъсири ҳисобига уч боғнинг кутбланиши ортади:



Ацетилен углеводородларга электрофилъ реагентларнинг бирикиши характерли реакциялар ҳисобланади. Аммо ацетилен углеводородларда борадиган электрофилъ бирикиш реакциялари этилен углеводородларга караганда 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 томонидан ортади. Масалан,



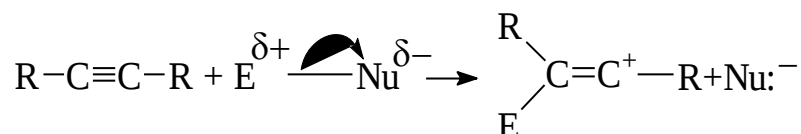
2. 2p-орбиталдаги икки жуфт π-электронлар ўзаро таъсирлашади ва натижада бир бутун симметрик цилиндр шаклига ўхшаган π-электронлар системаси ҳосил бўлади.

3. Углерод атомлари sp-гибридланиш ҳолатида бўлганда sp²-гибридланиш ҳолатидаги углерод атомларига нисбатан электроманфий бўлиб қолади. Бу эса π-электронларнинг электрофилъ реагентларга нисбатан реакцияга киришиш қобилиятини сусайтиради. Шунинг учун ацетилен бирикмаларида борадиган электрофилъ бирикиш реакциялари, асосан катализатор ишлатишни талаб этади.

Умуман, алкинларнинг электрофилъ реагентлар- кучли кислоталар, галогенлар, оғир ва оралиқ металлларнинг ионлари билан реакциялардаги фаоллиги алкенларнинг шундай реакциялардаги фаоллигидан паст бўлади. Ацетиленнинг реакцияга киришиш қобилияти ёмонроқ бўлса ҳам унинг алкил ҳосилаларининг фаоллиги нисбатан юқорироқ бўлади. Бу эса ацетилен углеводородларининг ионланиш энергиси қийматларининг кичиклигига мос келади.

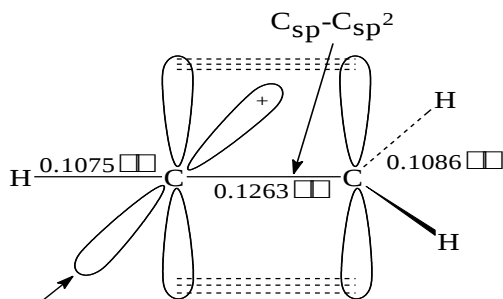
Алкинлар Н-электрофиллар- HI, HBr, HCl, HF, H₂SO₄, галогенлар билан бирикиш реакциясига киришади.

Алкинларнинг электрофилъ реагентлар билан реакция механизмини умумий қуйидагича ёзиш мумкин:



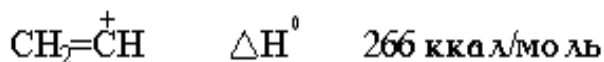
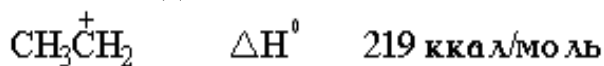
Электрофилъ заррачанинг алкинга бирикишидан ҳалқали ёки чизикли винил- карбокатион ҳосил бўлади. Чизикли винил- карбокатионнинг марказий углерод атоми sp-гибридланган ҳолатда ва айна вақтда бўш 2p-

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 беқарор бўлади.



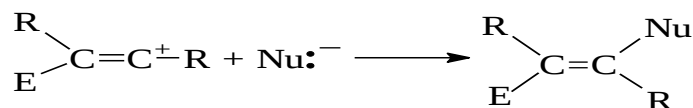
Бўш $2p$ орбиталь

Бундай қарашни квант-механик ҳисоблаш ҳамда газ фазада масс-спектроскопия ва циклотрон резананс спектроскопия ёрдамида олинган маълумотлар тўла тасдиқлайди. Бу термодинамик маълумотларга қараганда винил- карбокатион ва этил- карбокатионлар ҳосил бўлганда қуйидаги миқдорда энергия талаб этилади.

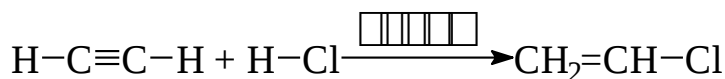


Демак, винил- карбокатион этил- карбокатионга нисбатан 47 ккал/моль энергияга бой ва беқарордир.

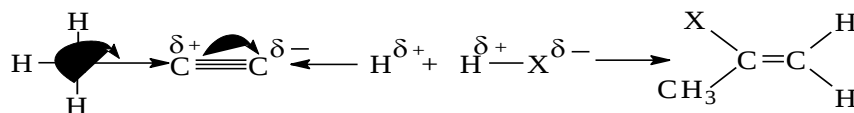
Аммо винил- катион ҳосил қилиб борадиган реакциялар алкенга нисбатан секин боради. Винил- карбокатионга нуклеофил секин бирикади:



Ацетилен водород хлорид билан секин реакцияга киришади, буни уч боғнинг протонга мойиллигининг нисбатан камлиги асосида тушунтириш мумкин:

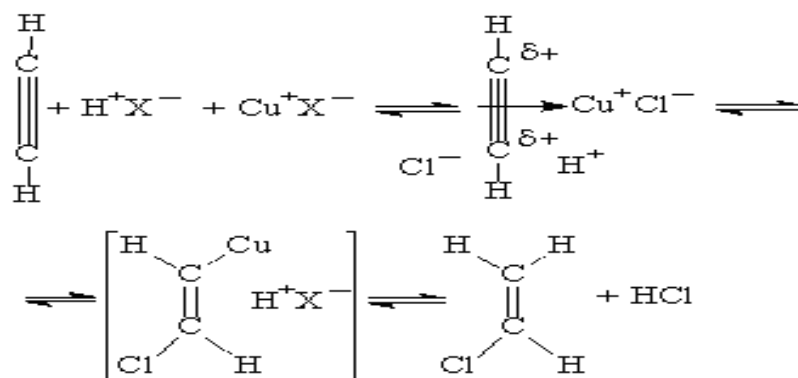


Аммо алкилацетиленлар HX лар билан реакцияга нисбатан яхшироқ ва тезроқ киришади. Бирикиш Марковников қоидаcига биноан боради:



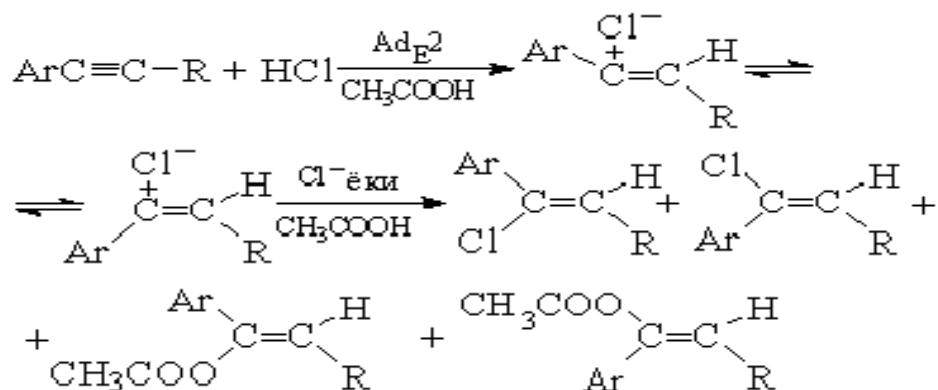
Одатда, транс-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади.

Водород галогенидларнинг ацетиленга бирикиши бир валентли мис ва симоб тузлари иштирокида тезлашади. Уч боғ катализатор билан π -комплекс ҳосил қилиш ҳисобига фаоллашади:



Водород галогениднинг уч боғга бирикиши алкинларнинг тузилишига, эритувчининг табиатига ва шароитга қараб бимолекуляр $\text{Ad}_\text{E}2$ ёки тримолекуляр $\text{Ad}_\text{E}3$ механизм бўйича боради. Реакция $\text{Ad}_\text{E}2$ механизмда борганда оралиқ бирикма сифатида винил- карбокатион ва уни галогенид-ион билан зич ион ёки сольватланган ион жуфти ҳосил қилиши тахмин этилади.

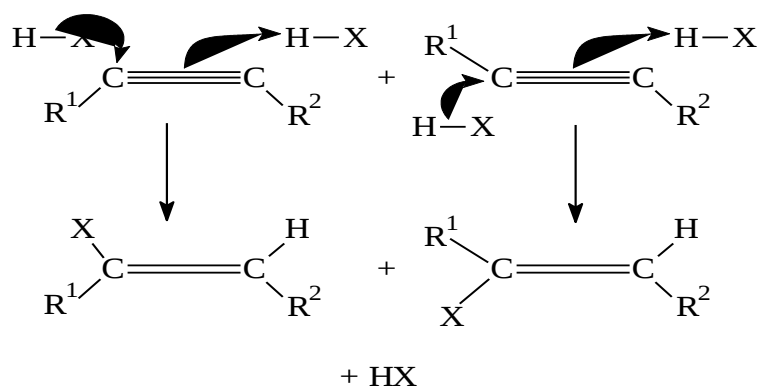
Винил- карбокатионнинг галогенид-ион ёки эритувчи билан таъсирлашишидан винилгалогенидларнинг цис- ва транс- изомерлари, аралаш бирикишидан эса цис- ва транс-изомерларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Водород галогенидларнинг алкинларга $\text{Ad}_\text{E}2$ 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 $\text{Ad}_\text{E}3$ 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.

$\text{Ad}_\text{E}3$ механизмнинг ўтиш ҳолатида икки молекула HX ва бир молекула алкин қатнашади:



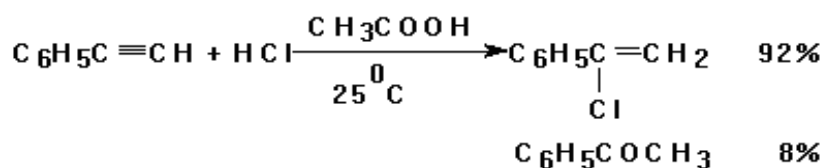
син-бирикиш

анти-бирикиш

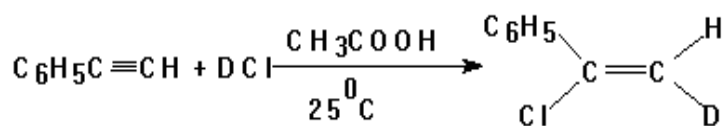
Ad_E3 механизмда борадиган бирикиш реакциясида нуклеофилъ НХ ўрнини литий ёки тетраалкиламмоний галогенид қўшишда ҳосил бўладиган галогенид-ион бажаради. Реакция синхрон Ad_E3 механизмда борганда карбокатион ҳосил бўлиши тахминан этилмайди. Бу эса Ad_E3 ва Ad_E2 механизмларнинг бир-биридан асосий фаркидир.

Арилацетиленлар ва арилалкилацетиленларнинг гидрогалогенлаш реакциялари бимолекуляр Ad_E2 механизм бўйича боради.

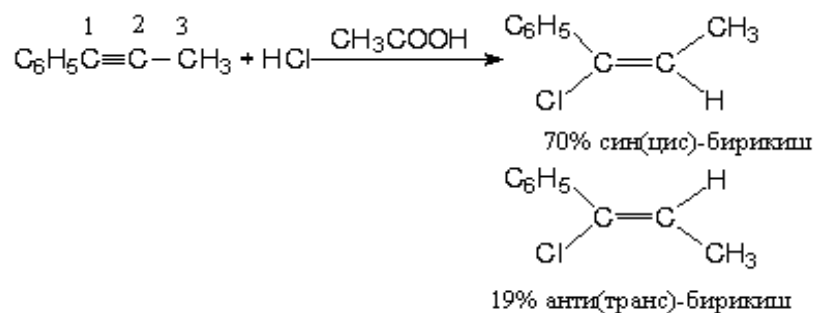
Фенилацетилен ва арилалкилацетиленларнинг HCl билан реакцияси сирка кислотадаги 25⁰C даги бирикиш реакциясидан α-хлорстирол (92%) ва ацетофенон (8%) 12:1 нисбатда ҳосил бўлади:



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:

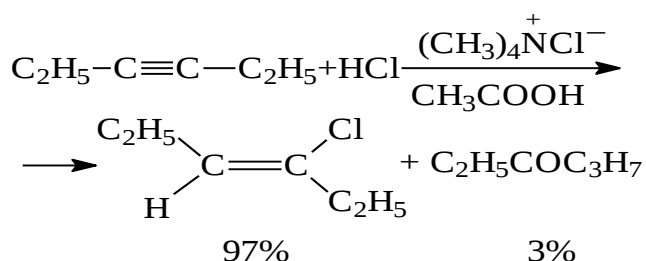


Ad_E2 механизм бўйича уч боғга водород галогенидлар бирикишининг стереохимияси ва реакция региоселективлигини 1-фенилпропин мисолида кўриш мумкин. 1-Фенилпропин ва HCl нинг сирка кислотадаги реакциясида 70% син- (цис-) бирикиш ва 19% анти- (транс-) бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



Ad_E2 механизмда борадиган бундай реакциянинг характерли белгиси шуки хужум қилаётган протон алкиннинг С2 углерод атомига бирикади. Протонни С2 углерод атомига рақобат бирикиши С1 қараганда 300 марта тезроқ боради. Бу эса иккала карбокатионларнинг барқарорлигидаги фаркига мос келади. Ad_E3 механизм бўйича протоннинг рақобат бирикишининг нисбий тезлигининг фарқи 2-5 мартадан ошмайди. Моноалкилацетилен ва айниқса, диалкилацетиленлар учун водород галогенидларнинг ўртача қутбли ва ўртача сольватлантириш хоссасига эга эритувчиларда бирикиши Ad_E3 механизмда боради.

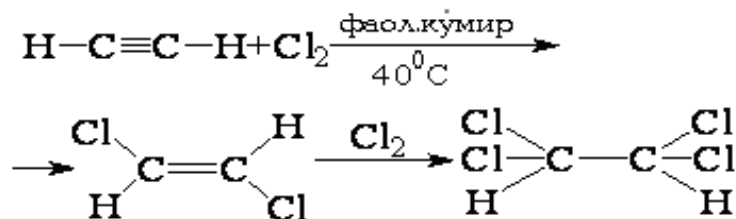
Гексин-3 ва HCl нинг сирка сирка кислотадаги реакциясида кўпроқ миқдорда 40% транс- бирикиш, озроқ миқдорда 7% цис- бирикиш ва 53% миқдорда гексанон-3 ҳосил бўлади. Агар шу реакция тетраметиламмоний хлорид қўшиш орқали олиб борилса асосан транс- бирикиш маҳсулоти 97% ва 3% атрофида гексанон-3 ҳосил бўлади:



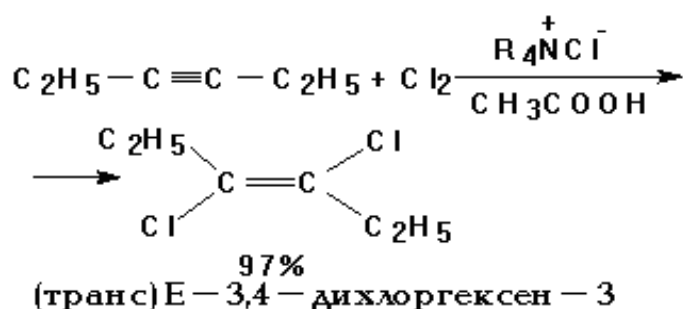
Шундай қилиб, Ad_E2 ва Ad_E3 механизмлар бир-биридан стероселективлиги ва региоселективлиги билан фарқ қилади (нотерминаль алкинлар учун).

Алкинларни хлорлаш амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга, чунки хлорли бирикмалар ярим маҳсулотлар ва эритувчилар сифатида қўлланилади.

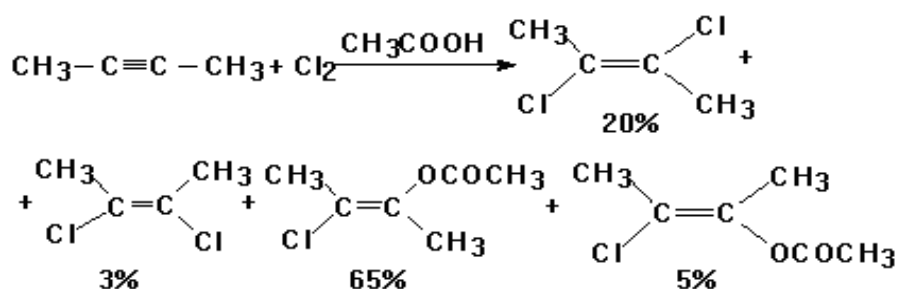
Хлорлаш икки босқичда боради. Биринчи босқичда транс-1,2-дихлорэтилен ва иккинчи босқичда эса тетрахлорэтан ҳосил бўлади:



Диалкилацетиленлар бутин-2, гексин-3 ларга тетраалкиламмоний хлорид иштирокида хлорнинг транс- бирикиши натижасида (транс) Е-дихлоридлар ҳосил бўлади:



Агар реакция тетраалкиламмоний хлорид иштирокисиз олиб борилса реакциянинг йўналиши ўзгаради ва алкинга эритувчининг аралаш бирикишидан (транс) Е-хлоренолацетат ҳосил бўлади:



Агар реакцияга туз қўшилмаса дихлоридларнинг Е- ва Z-(транс-, цис-) изомерларининг аралашмаси 55:45 нисбатда ҳамда аралаш бирикишидан Z-(цис-) ва Е-(транс-) изомерлар ҳосил бўлади. Реакцияга литий ацетат қўшилса Е-дихлоридларнинг миқдори кескин ортади. Бу реакцияга литий ацетат қўшиш билан олиб борилса хлоренолацетатнинг Е-(транс-) изомери ҳосил бўлади. Бу маълумотларнинг барчаси галоген бирикиш реакция тезлигини аниқлайдиган босқичда ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулот карбокатион тутган ион жуфтидан иборат бўлишини кўрсатади. Бундай оралиқ маҳсулот винил- карбокатион ёки кўприкли галоиреин бўлиши мумкин.

Хлор, бром ва сирка кислотадаги галогенидларнинг аралаш бирикиши учун мураккаб механизм схемаси таклиф этилган ва уни умумий ҳолда қуйидаги келтирилган схема бўйича ифодалаш мумкин. Бу схемага биноан тахмин қилинишича моноацетиленлар ва фенилацетиленларга галогенни бирикиши $\text{Ad}_{\text{E}2}$ механизм орқали боради ва ҳосил бўлган очиқ винил-карбокатион галогенид-ион билан контакт ион жуфти шаклида боғланган бўлади.



Агар R^1 радикал Ar ва R^2 радикал водород бўлса



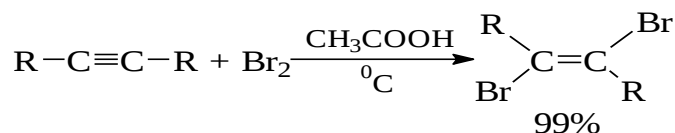
R^1 фенил радикал ва R^2 алкил радикал бўлса (цис) син- бирикиш ва қисман (транс) анти- бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



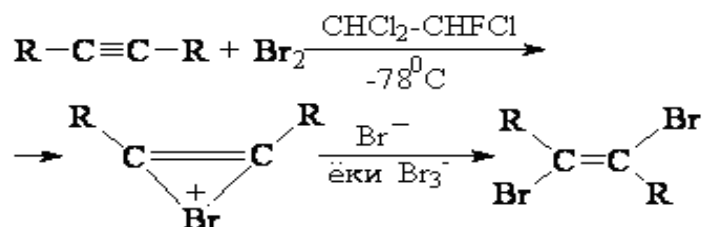
Ацетилен молекуласидаги радикаллардан бири Alk иккинчи радикал Ar бўлганда оралиқ очиқ винил- карбокатион Cl^- билан контакт ион жуфти шаклида боғланган бўлади ва натижада (цис-) син- ва (транс-) анти- бирикиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Ацетилендаги радикалларнинг иккаласи ҳам Alk ёки Ar бўлса стереоселектив (транс-) анти- бирикиш кетади:



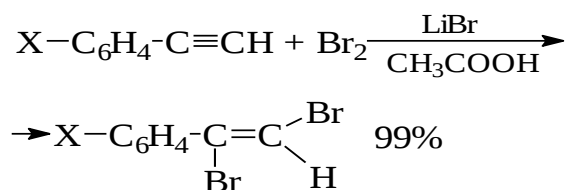
Диалкилацетиленлар бром билан реакцияга киришиб фақат транс- бирикиш маҳсулотини беради:



Бу маълумот нотерминаль алкинларга бромнинг бирикиши ҳалқали бромиреин иони орқали боради деган тахминга мос келади:

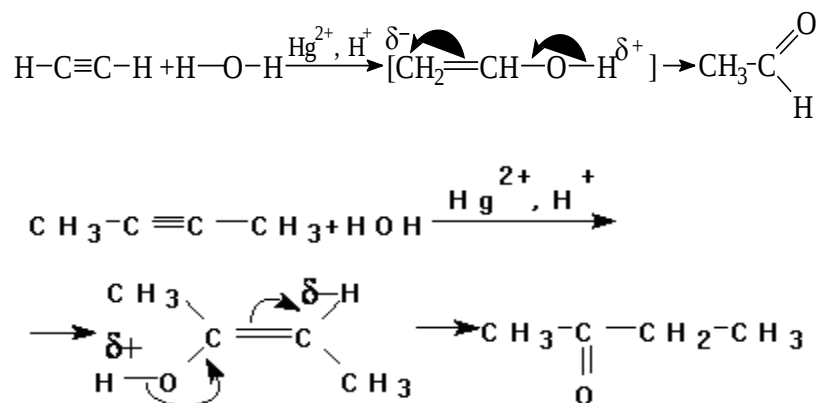


Фенилацетилен ва алмашган фенилацетиленларга бром сирка кислотада бирикиб транс- ва цис- маҳсулотлар билан қисман 1-ацетокси-1-бром-1-фенилпропеннинг E- ва Z-изомерларини беради. Агар реакцияга литийй бромид ёки тетраалкиламмоний бромид қўшилса фақат (транс) анти- бирикиш боради:



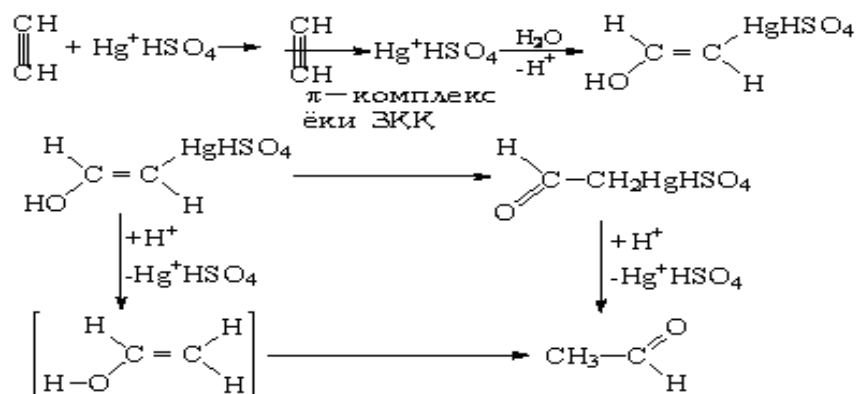
Ацетилен ва унинг гомологлари нуклеофиль реагентлар- сув, спиртлар, карбон кислоталарнинг анионлари билан бир валентли мис ва икки валентли симоб тузлари иштирокида реакцияга киришади.

Ацетилен ва диметилацетиленга сувни бирикиши кислотали муҳитда ва симоб тузи таъсирида боради:

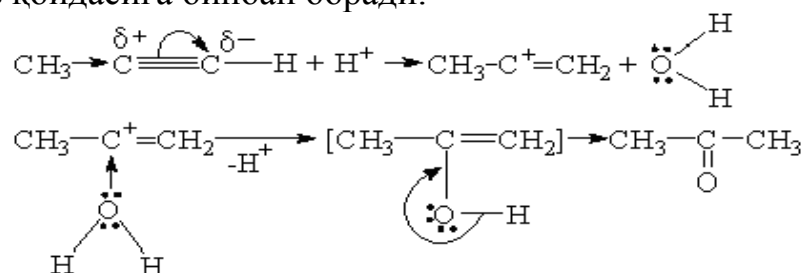


Бу реакция 1881 йилда рус олими М. Г. Кучеров томонидан очилган.

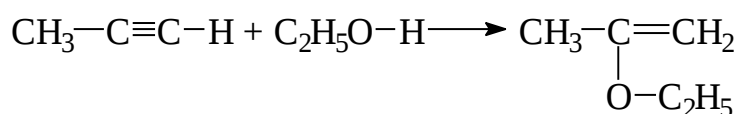
Симоб тузининг каталитик таъсири шундан иборатки, у ацетилен билан реакцияга киришиб, оралиқ модда сифатида симоборганик бирикмани ҳосил қилади:



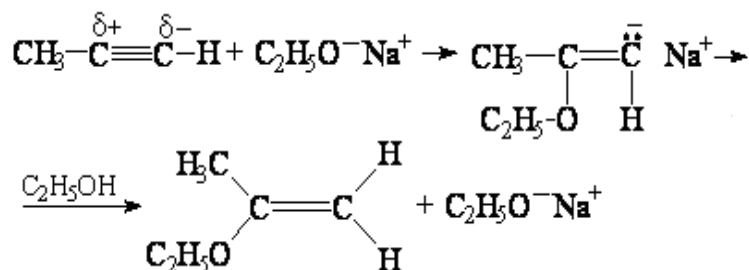
Ацетилен гомологларига сувнинг бирикиши эса симоб тузларисиз ҳам осон кетади. Электронодонор алкил гуруҳ уч боғ π -электрон булутига таъсир қилиши сабабли, протоннинг бирикиши осонлашади ва реакция Марковников қоида­сига биноан боради:



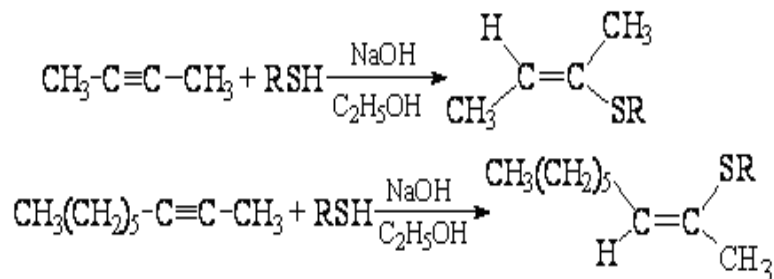
Алкинларга спиртларнинг бирикиши мис ва симоб тузлари таъсирида боради:



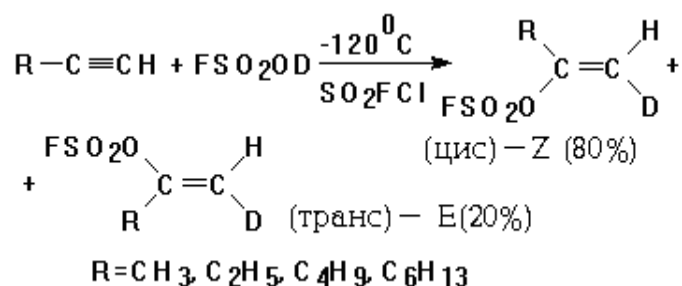
Алкоголятлар ва ишқорлар уч боғга нуклеофилъ механизмда бирикади:



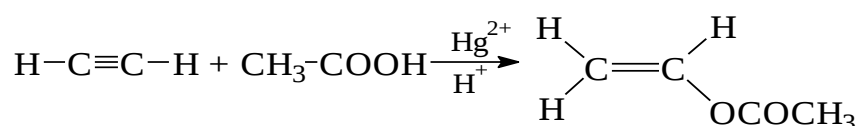
Терминаль ва нотерминаль алкинларнинг тиоллар билан реакцияси асослар таъсирида боради ва транс-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:



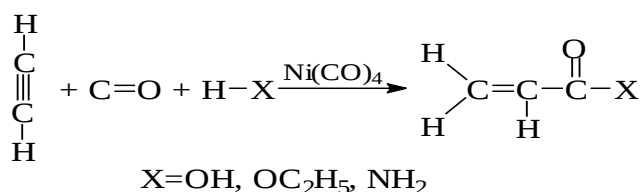
Ацетилен ва унинг гомологларига фторсульфон- FSO_2OH , трифторметан сульфокислота $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ ларнинг бирикиши ҳам нуклеофилъ механизмда боради. Терминаль алкинларга бу кислоталар бирикканда Е ва Z-изомерларнинг аралашмаси 20:80 нисбатда ҳосил бўлади:



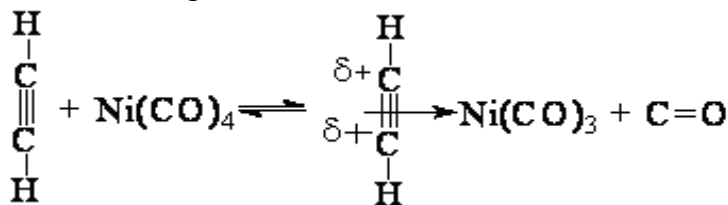
Карбон кислоталарнинг алкинларга бирикиши натижасида эса мураккаб алкенил эфирлар ҳосил бўлади:



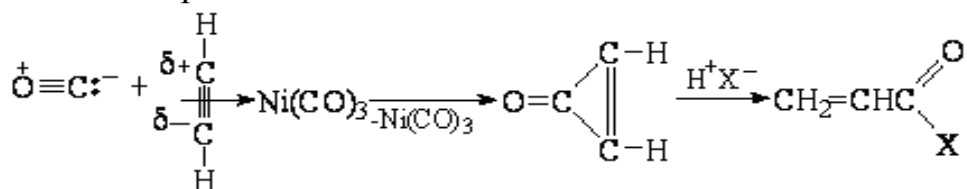
Ацетилен углерод оксиди билан никель катализатори иштирокида реакцияга киришади ва акрил кислота ёки унинг ҳосилаларини беради. Бу реакция В. Реппе томонидан батафсил ўрганилган:



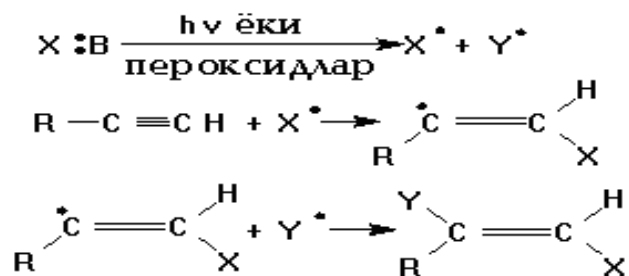
Реакцияда катализаторлик вазифасини никель тетракарбонил ўтайди, у эса ацетиленнинг уч боғи билан π -комплекс ҳосил қилиб, унинг реакцияга киришиш қобилиятини оширади:



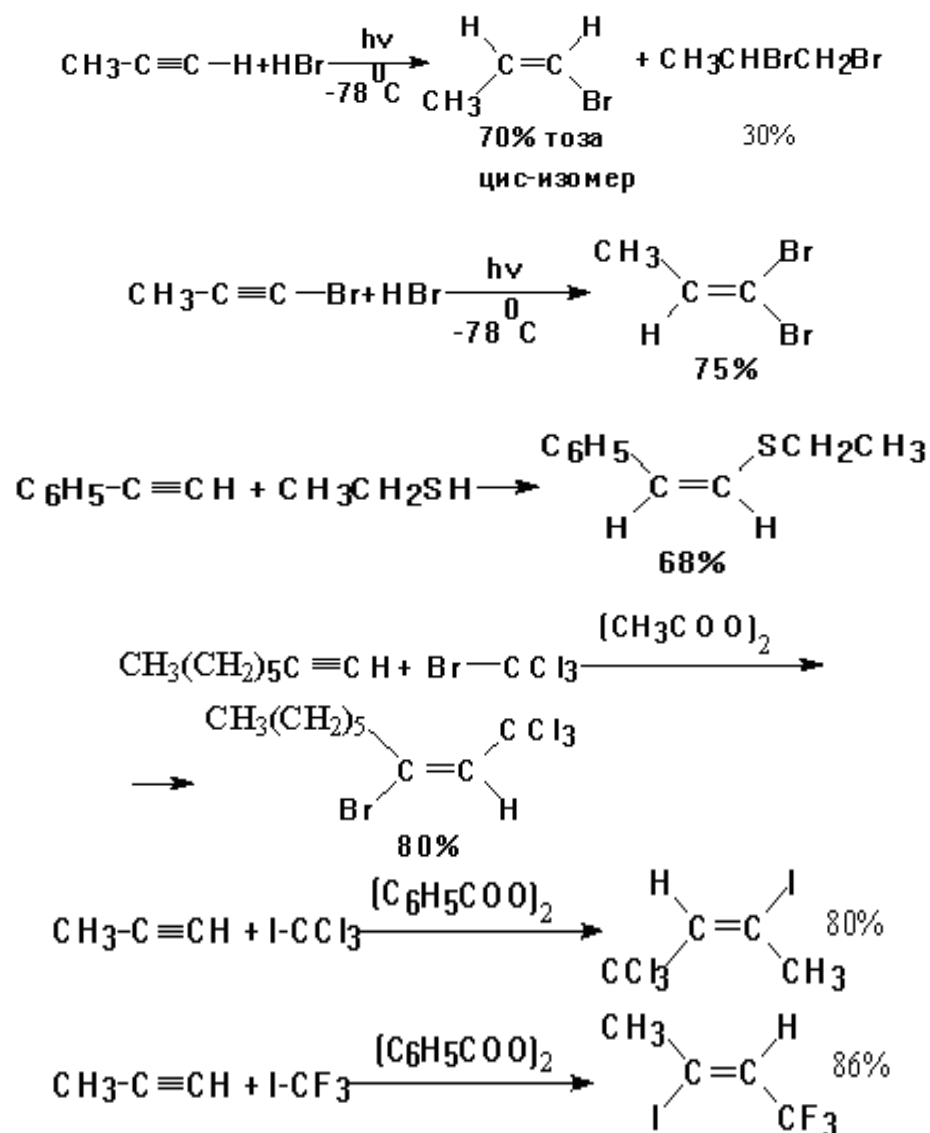
Углерод оксиди комплексга қарши томондан ҳужум қилиб, циклопропенонни ҳосил қилади ва у реакция аралашмасидаги сув, спирт ёки аммиак билан таъсирлашади:



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:

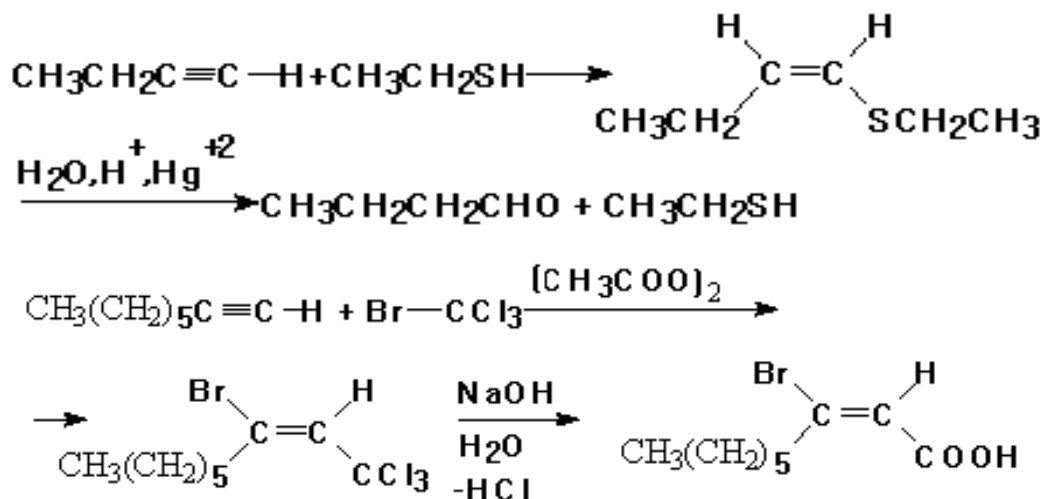


Уч боғга бирикиш региоселектив реакция бўлиб, HBr , тиолларнинг алкинларга бирикиши Марковников қондасига тескари боради. Қуйидаги мисолларда буни кўриш мумкин:

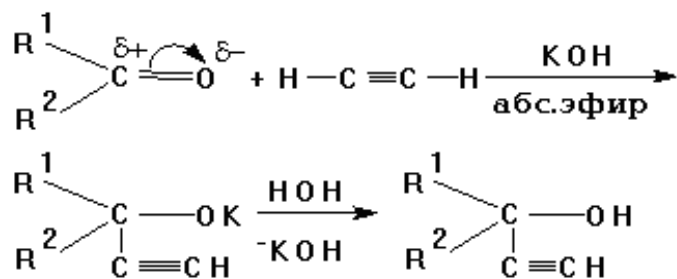


Алкинларга тиолларнинг бирикишидан ҳосил бўладиган мономахсулотларни кислотали гидролиз қилиб альдегидлар олинади

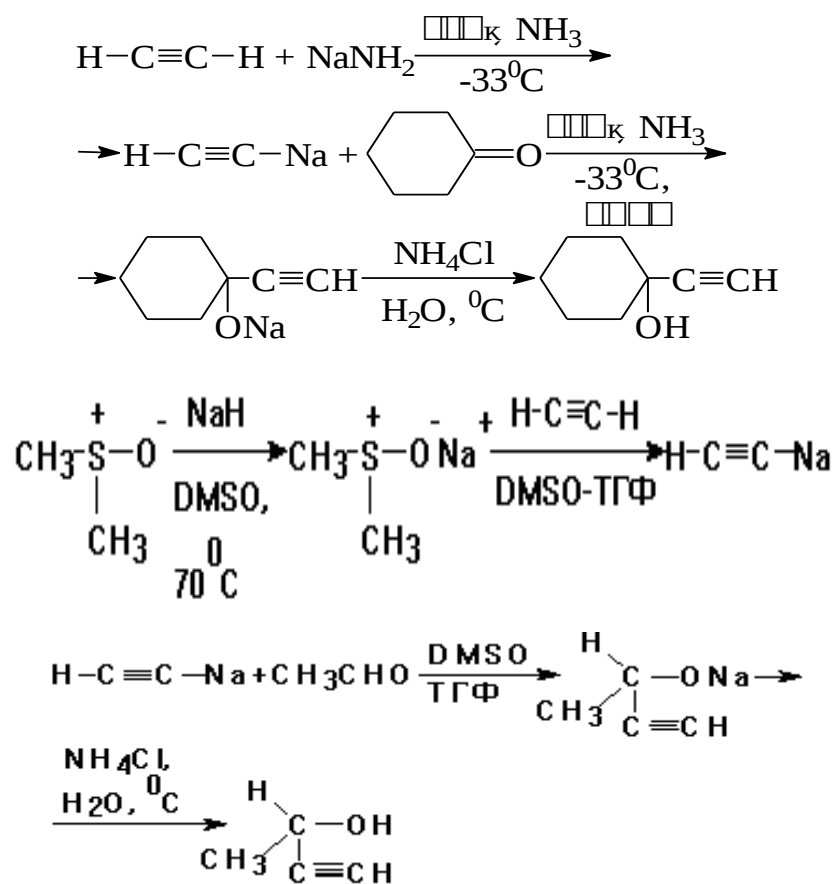
Бу реакциялар ёрдамида олиниши қийин бўлган альдегид ва кислоталар синтез қилинади:



1900 йилда А.Е. Фаворский ацетиленнинг моносодрийли ҳосиласини кетоннинг карбонил гуруҳига бирикишидан ацетилен спирти ҳосил бўлишини аниқлади. Реакция кукун ҳолидаги калий гидроксиди иштирокида эфирда олиб борилган:



Ҳозирги даврда ацетиленнинг натрийли тузи олиш ва уни альдегид ва кетонларнинг карбонил гуруҳига бирикиши суюқ аммиакда ёки ДМСО да олиб борилади. Қуйида айрим учламчи спиртларни олишга мисоллар келтирилган:



Алкинлар яна бошқа турли хил реакцияларга киришади.

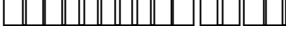
1. АЛКИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Биз галогеналканларнинг турли хил реакциялари билан танишиб чиқдик. Бу реакцияларга галогеналканларнинг гидролизи, тиоспиртлар, диалкилсульфидлар, аминлар олиш мисол бўлиб, алкиллаш реакцияларига киради.

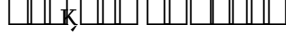
Эфирлардаги С-О боғдаги углерод атомининг гибридланишига қараб, уларни қуйидаги қаторларга бўлиш мумкин:

□)  - R- $\ddot{\text{O}}$ -R¹, CH₃- $\ddot{\text{O}}$ -C₂H₅, CH₃CH₂- $\ddot{\text{O}}$ -CH₂CH₃

 -  - $\ddot{\text{O}}$ -C₂H₅,  - $\ddot{\text{O}}$ -C₂H₅

 -  - $\ddot{\text{O}}$ -  ,  - $\ddot{\text{O}}$ - 

□)  -  , 

 -  , 

 -  , 

 -  , 

 -  , 

 -  , 

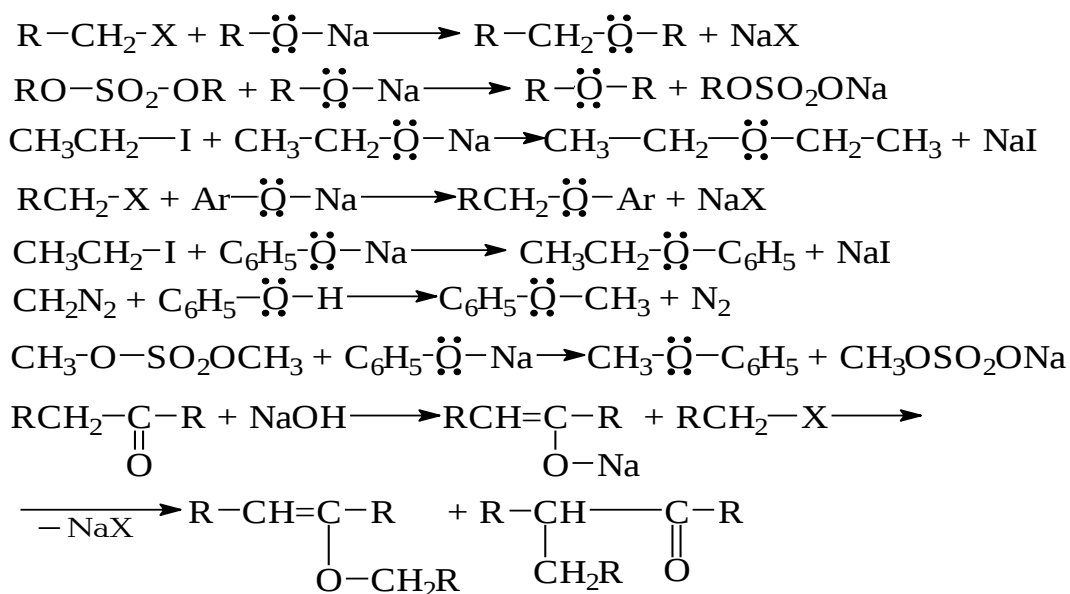
☐ $\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$ -R- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH₂, CH₃- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH₂,
CH₃CH₂- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH₂, C₄H₉- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH₂ $\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$ ($\square\square\square\square\square\square$)
 $\square\square\square\square\square\square$ -CH₂=CH- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH₂, CH₃-CH=CH- $\ddot{\text{O}}$ -CH=CH-CH₃

☐ $\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$ -R- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅, C₂H₅- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅, C₃H₇- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅,
C₄H₉- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅

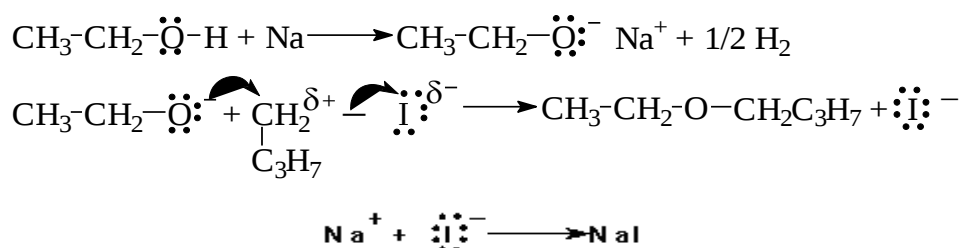
☐ $\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$ -Ar- $\ddot{\text{O}}$ -Ar, C₆H₅- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅, CH₃-C₆H₄- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₅,
CH₃-C₆H₄- $\ddot{\text{O}}$ -C₆H₄-CH₃

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R}, \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3, \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$$

105

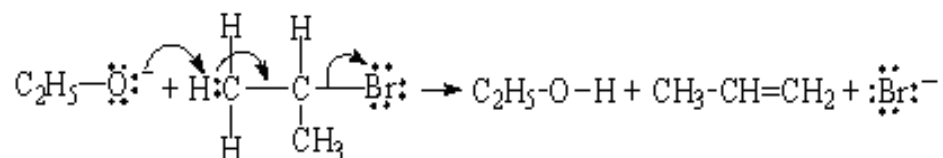


Алкоголятларга ёки фенолятларга галогеналканлар таъсир эттириб оддий эфирларни олиш усулига Вильямсон синтези деб аталади. Бу усул билан ҳар хил радикал тутган эфирларни синтез қилиш мумкин. Масалан, этилпропил эфири, этилфенил эфири. Оддий эфирларни олиш учун натрий метали этил спиртига таъсир эттирилиб натрий этилат синтез қилинади. Кўпинча 1 моль натрий металига 8-10 моль спирт олинади. Сўнгра натрий этилатга галогеналкан қўшиб, реакция аралашмаси қайнатилади ва ҳосил бўлган эфир ҳайдаб олинади. Мисол тариқасида этилбутил эфири синтезини келтириш мумкин:

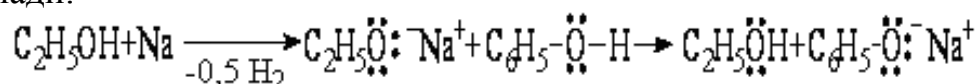


Бирламчи галогеналканлардан оддий эфирлар олиш реакцияси $\text{S}_{\text{N}}2$, учламчи галогеналканларнинг реакцияси эса $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича боради.

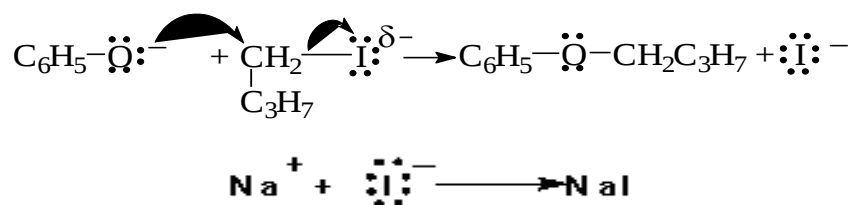
Учламчи галогеналканлардан натрий этилат таъсирида $\text{H}-\text{X}$ нинг ажралиш осонлашади ва қўшимча маҳсулотлар сифатида алкенлар ҳосил бўлади:



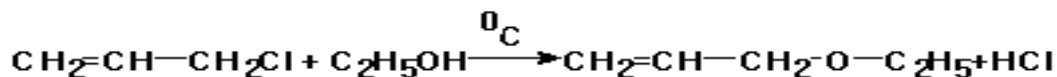
Вильямсон усулидан фойдаланиб алкилфенил эфирларни 40-80% унум билан синтез қилинади. Масалан, бутилфенил эфирини олиш керак бўладиган нуклеофил реагент- натрий фенолят натрий этилатдан тайёрланади:



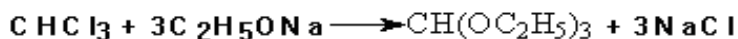
Сўнгра тайёрланган натрий фенолят устига галогеналкан қўшиб, реакция аралашмаси қайнатилади. Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:



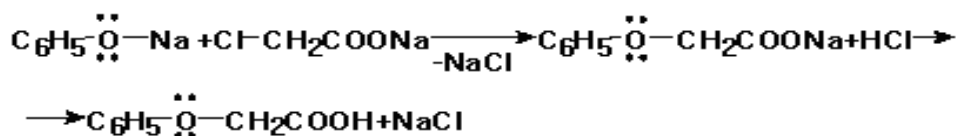
Аллилгалогенидларнинг спиртлар билан юқори ҳароратдаги реакциясидан оддий эфирлар ҳосил бўлади:



Хлороформ ва CCl_4 спиртларнинг алкоголятлари билан қиздирилса орточумоли ва ортокўмир эфирлари ҳосил бўлади:

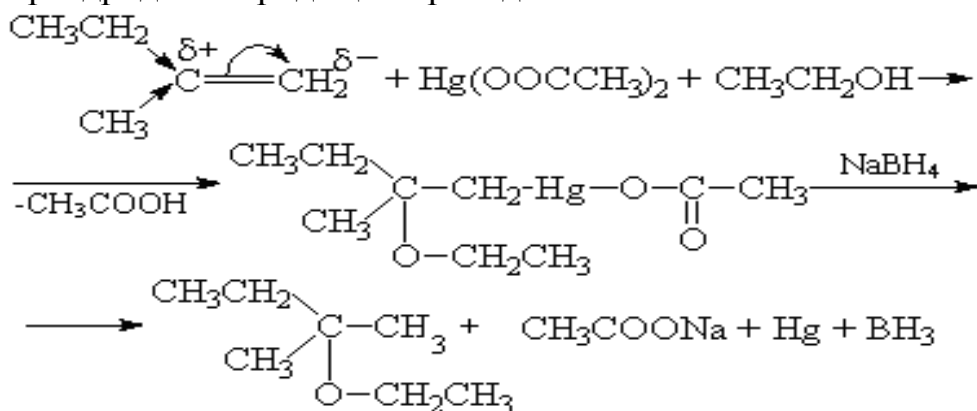


Монохлорсирка кислотанинг оддий эфирини олиш учун натрий фенолятга монохлорсирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилади:

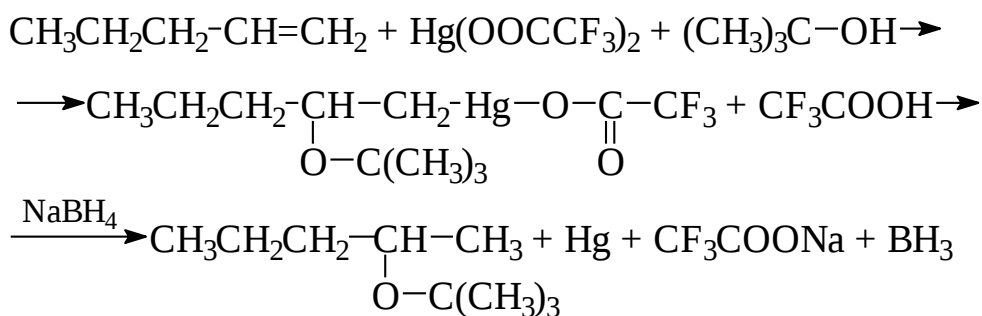


Юқорида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш жараёнида алкен ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик. Қуйида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш усуллари билан таништирамиз:

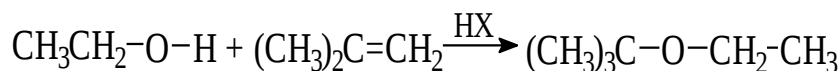
1. Учламчи радикал занжири тутган эфирлар олишнинг кенг тарқалган усулларида бири спиртларни алкенлар билан симоб ацетати иштирокида алкиллаш бўлиб, ҳосил бўлган симоборганик бирикмалар натрий боргидрид таъсирида қайтарилади:



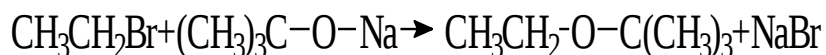
Агар реагент ва эритувчи қилиб учламчи спиртлар олинса ҳамда симоб трифторацетат тузи ишлатилса, юқори унум билан оддий эфирларни олиш мумкин:



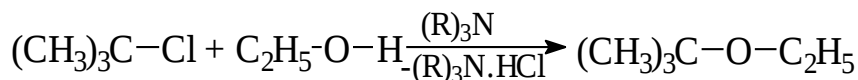
2. Спиртларни алкенлар билан алкиллашни минераль кислоталар иштирокида олиб бориш мумкин:



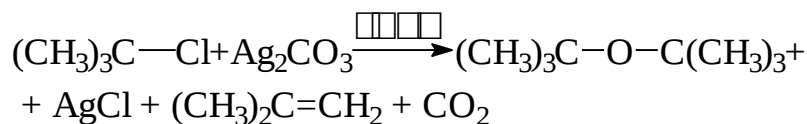
3. Учламчи спиртларнинг алкоголятларидан ва бирламчи галогеналканлардан қиздириш орқали оддий эфирлар синтез қилинади:



4. Учламчи галогеналканлардан ва спиртлардан учламчи аминлар таъсирида оддий эфирлар олиш мумкин:

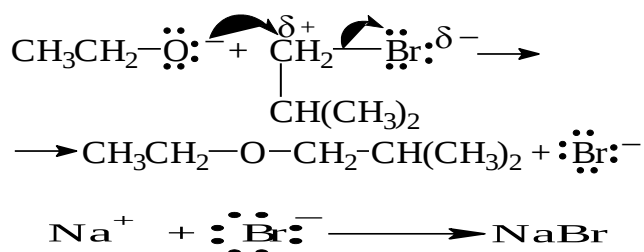
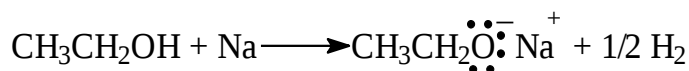


5. Учламчи галогеналканларнинг эфирдаги эритмасига Ag_2CO_3 таъсир эттириб олиш:

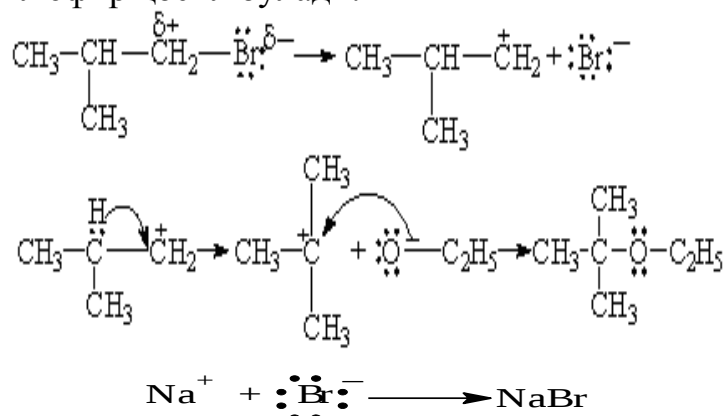


Бу усул билан олинган эфирнинг унуми 30-40% атрофида бўлади.

Галогеналканлардан алкоголятлар, фенолятлар ва енолятлар таъсирида оддий эфирлар олиш $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда борадиган реакцияларда кўп ҳолларда алкил радикалнинг изомерланиши кузатилади. Масалан, изобутилбромиднинг натрий этилат билан реакциясида, реакциянинг қайси мезанизмда боришига қараб, икки хил оддий эфир ҳосил бўлади. Реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм бўйича борса, этилизобутил эфир ҳосил бўлади:



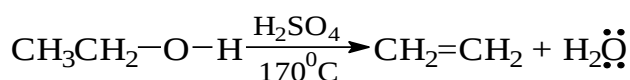
Агар реакция S_N1 механизм бўйича борса ҳосил бўлган оралик бирламчи карбокатион барқарор учламчи карбокатионга айланади ва этилuchламчибутил эфир ҳосил бўлади:



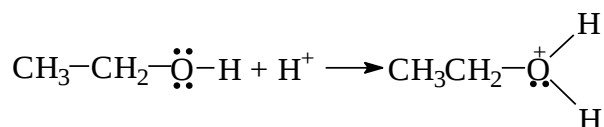
Оддий эфирларни тўғридан-тўғри спиртлардан олиш мумкин. Бунинг учун спиртларга юқори ҳароратда сув тортиб олувчи турли катализаторлар- H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 таъсир эттирилади:



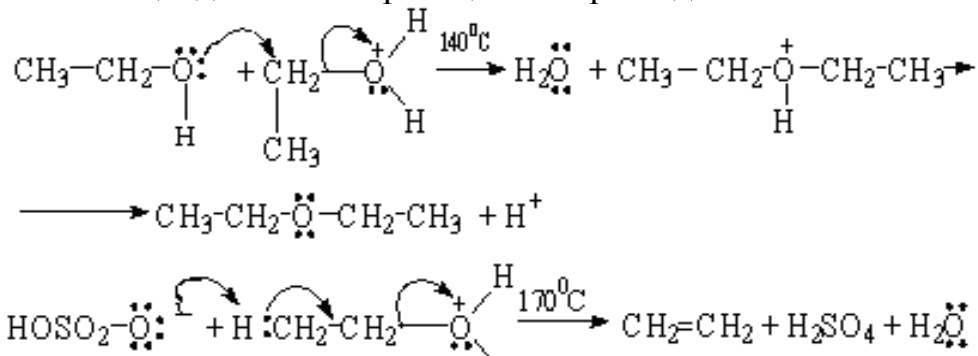
Бу усул бўйича симметрик тузилишга эга бўлган оддий эфирлар синтез қилинди. Аммо реакциянинг олиб бориш ҳароратига ва муҳитига қараб, асосий маҳсулотлар сифатида оддий эфирлар ёки алкенлар ҳосил бўлади. Масалан,



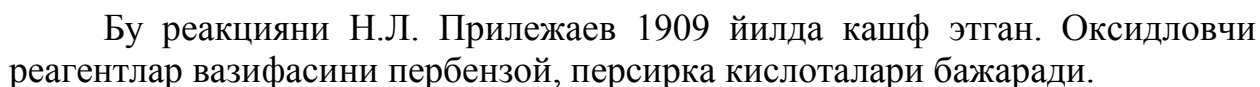
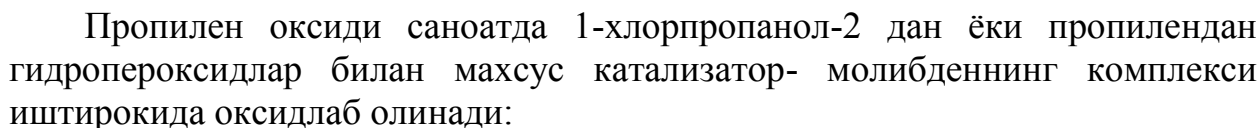
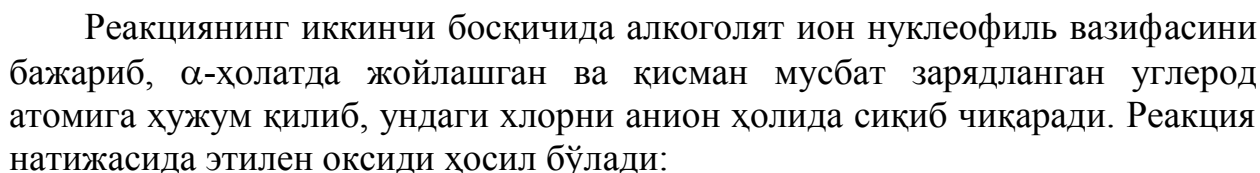
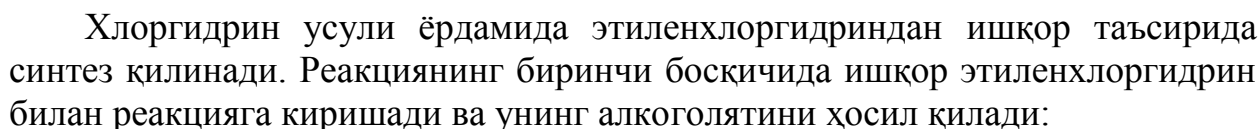
Дастлаб, этил спирти сульфат кислота протонини бириктириб олиб, этилоксоний ионини ҳосил қилади:



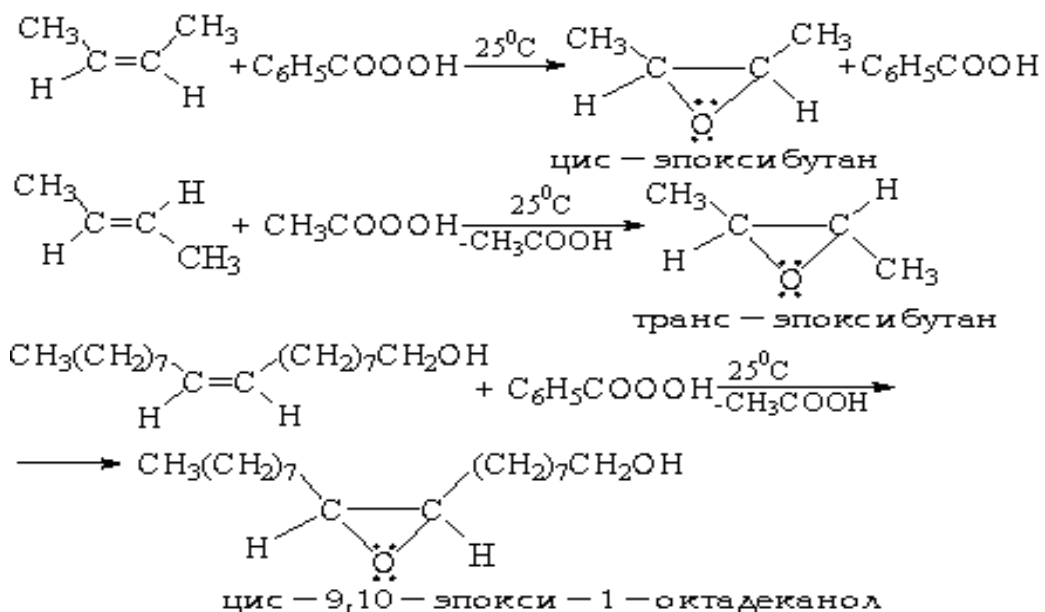
Кейинги босқичда оксоний иони ҳароратга қараб спирт молекуласи ёки сульфат кислота қолдиғи билан реакцияга киришади:



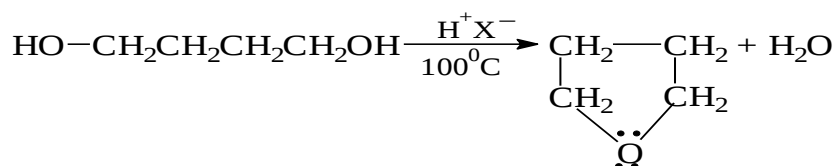
Этилен оксиди эпоксидларга киради, уни саноатда жуда кўплаб синтез қилинади. Бунинг учун этилен кумуш катализатори иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланади:



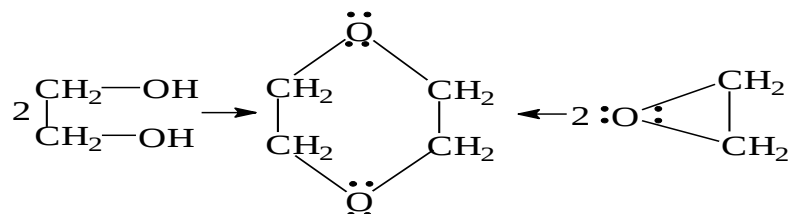
Реакциянинг бориши алкен ва пероксикислотанинг табиатига боғлиқ. Масалан, цис-алкенлардан цис-оксидлар, транс-алкенлардан транс-оксидлар олинади. Демак, оксидлаш фазовий жиҳатдан ўзига ҳос селектив реакциядир:



Тўрт ва беш аъзоли ҳалқали эфирларни синтез қилиш учун икки атомли спиртлар галогенид кислоталар иштирокида юқори ҳароратда ($>100^\circ\text{C}$) қиздирилади:

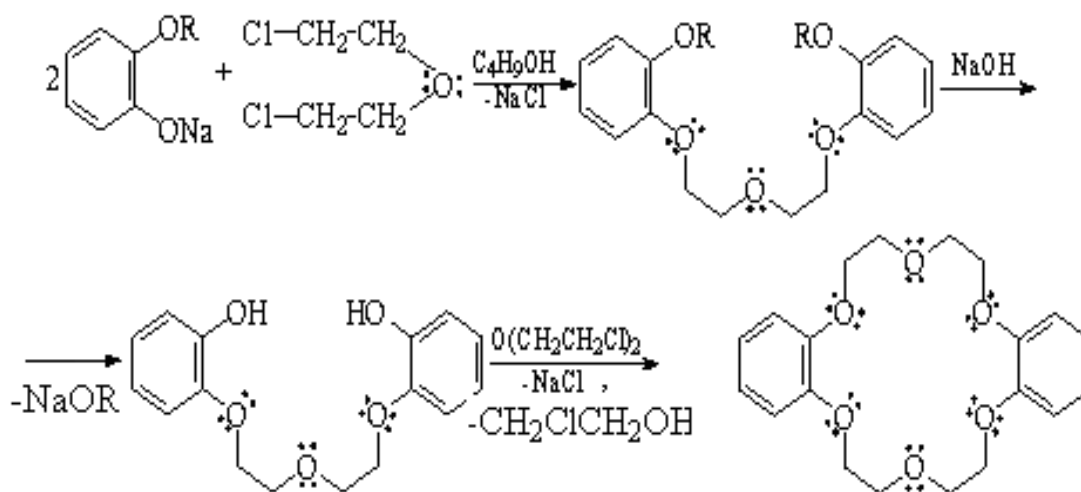


Диоксан эса этиленгликолдан ёки этилен оксиддан H^+X^- кислоталар катализаторлигида синтез қилинади:



Краун-эфирлар молекула ҳалқасида тўрт ва ундан ортиқ кислород атоми тутган макроҳалқали полиэфирлардир. Краун-эфирларни синтез қилиш учун этиленгликоль маълум бир шароитда 2,2¹-дихлордиэтил эфири билан алкилланади.

Биринчи краун-эфир- дибензо-18-краун-6 1966 йилда Америка олими Ч. Дж. Педерсен томонидан синтез қилинган. У пирокатехиннинг моноэфири фенолятини 2,2¹-дихлордиэтил эфир билан алкиллаб, краун-эфири синтез қилган:



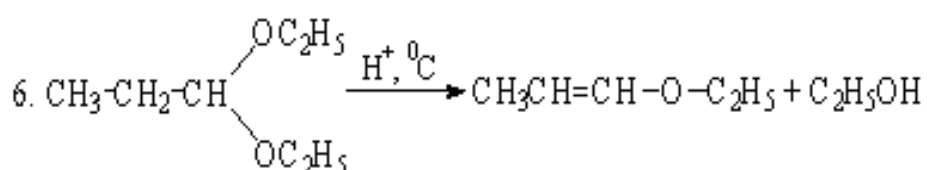
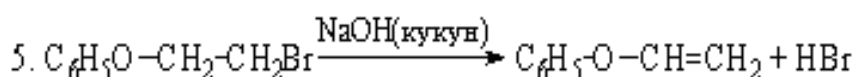
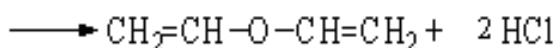
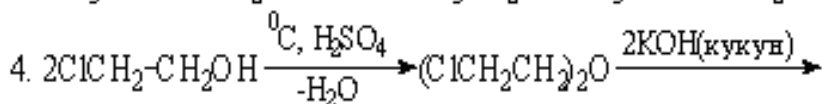
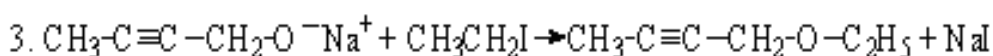
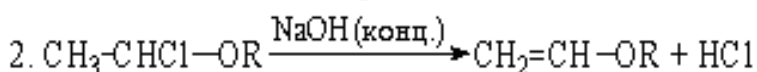
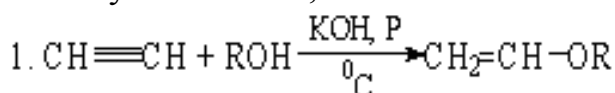
Дибензо – 18 – краун – 6

Краун-эфирлари анорганик бирикмаларнинг органик эритувчилардаги эрувчанлигини оширади ва улар асосан фазалараро катализатор сифатида ишлатилади.

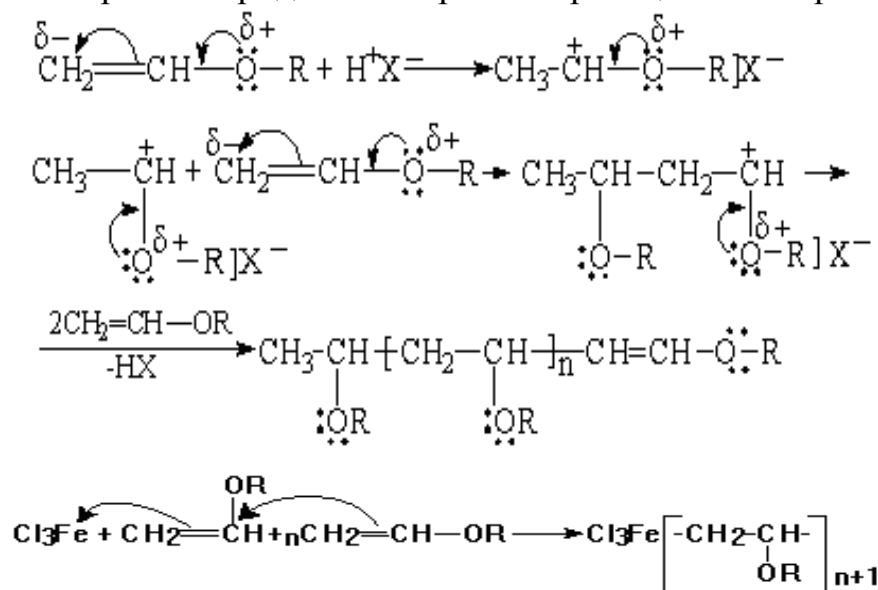
Краун-эфирлар металлларнинг ионлари билан комплекслар беради. Металл иони макроҳалқанинг бўшлиғига кириб жойлашган бўлиб, донор-акцептор боғ ҳисобига $R_2\ddot{O} \rightarrow Me^+$ маҳкам ушланиб қолади. Макроҳалқа бўшлиғининг диаметри краун-эфирининг тузилишига боғлиқ. Масалан, [15]-краун –7 эфир бўшлиғининг 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 орқали ионларни ташийди.

Қўш боғ ва уч боғ тутган оддий эфирларни синтез қилишнинг турли усуллари маълум. Масалан,

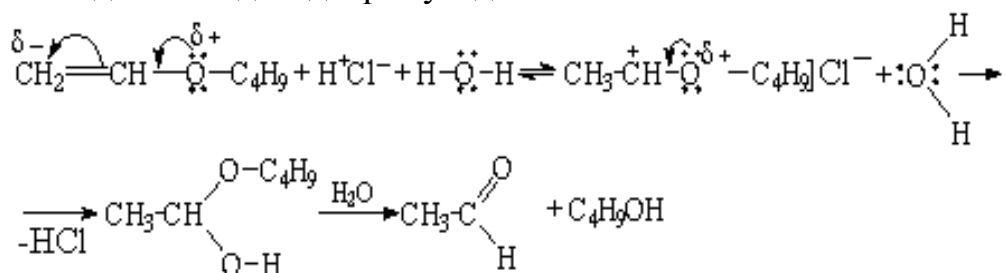


Винил эфирлари бошқа оддий эфирлардан фарқ қилиб, кислоталар ва Льюис кислоталари таъсирида полимерланиш реакциясига киришади:

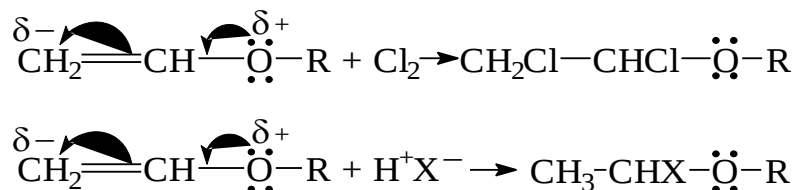


Саноатда винил эфирларидан полимер материаллари тайёрланади.

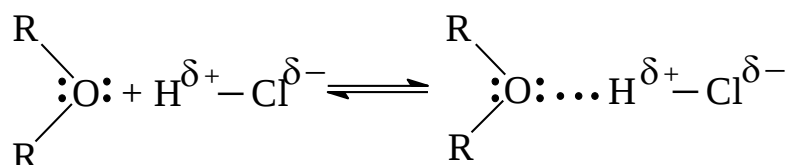
Винил эфирлари кислотали муҳитда сув билан реакцияга киришиб, альдегидларнинг ҳосиласи- полуацетатларни беради. Улар осон гидролизланади ва альдегидларга ўтади:



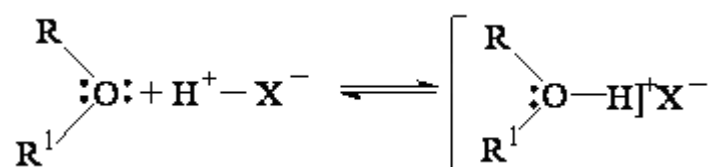
Винил эфирлари электрофилъ бирикиш реакциясига осон киришади, чунки электронодонор алкокси гуруҳ кўш боғнинг реакцияга киришиш қобилиятини оширади:



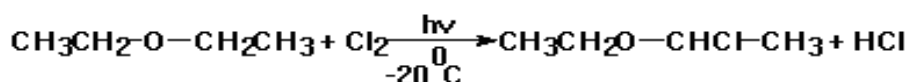
Оддий эфирлар кислоталарни водород боғи ҳосил қилиш ҳисобига бириктиради:



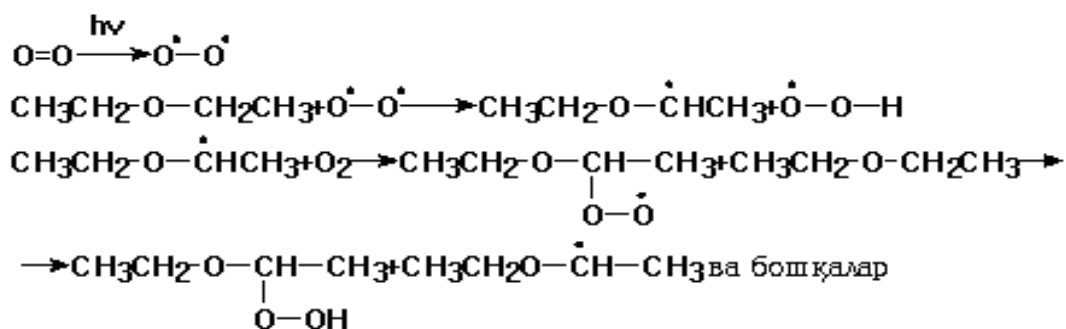
Кучли килоталар билан таъсирлашиб, диалкилоксоний катионини ҳосил қилади:



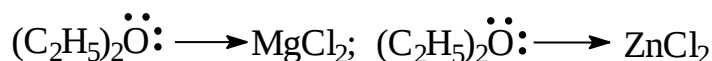
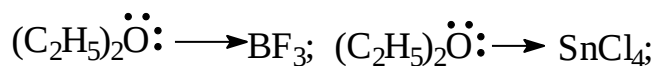
Оддий эфирларнинг С-Н боғи эса осон реакцияга киришади. Оддий эфирларни -20°C да ёруғлик таъсирида хлорлаш мумкин:



Улар ҳаво кислороди билан оксидланади ва гидропероксидларни ҳосил қилади:

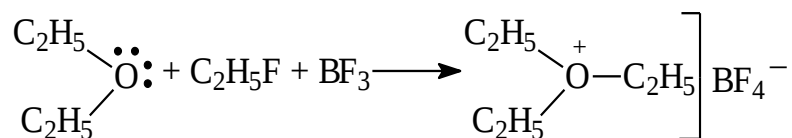


Оддий эфирлар кимёвий жиҳатдан жуда барқарор моддалардир. Эфирлар Льюис кислоталари билан жуда барқарор оксоний бирикмаларини ҳосил қилади:

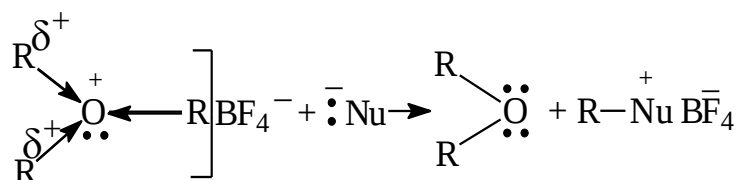


Оддий эфирларни турли металлларнинг катионлари (катионларни сольватлаш) билан таъсирлашиш қобилияти металлорганик бирикмаларни диалкил эфирларда ёки тетрагидрофуран эритмасида олишда катта аҳамиятга эга.

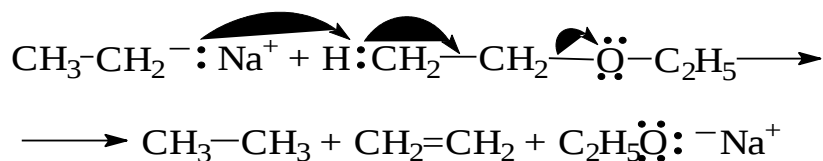
Махсус шароитда эфирларнинг кислород атоми карбокатионни бириктиради ва триалкилоксоний тузларини ҳосил қилади:



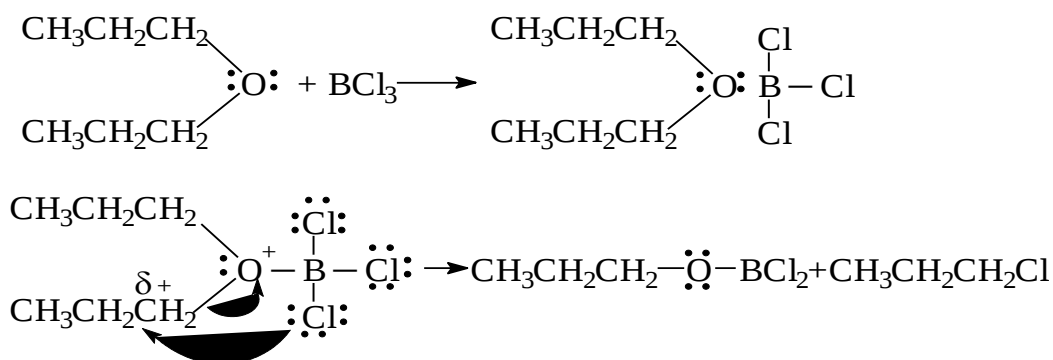
Бундай тузлар кристалл моддалар бўлиб, ҳаводан намни тортиб олиб парчаланади. Бу тузлар кучсиз нуклеофиллар билан ҳам реакцияга осон киришади. Шунинг учун улар алкилловчи реагентлар сифатида ишлатилади:



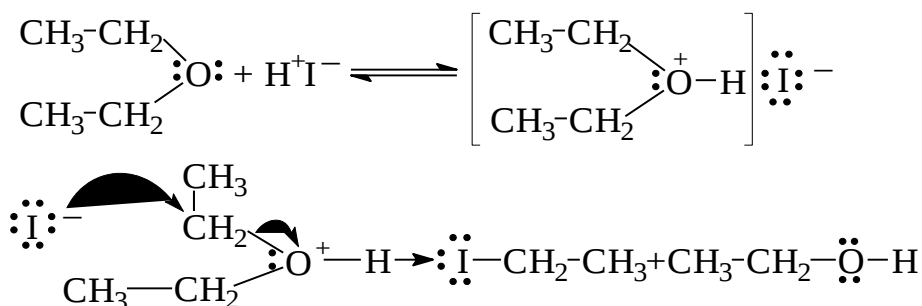
Оддий эфирлардаги C-O боғни узиш учун кучли асослар, кислоталар ёки натрийорганик бирикмалар иштирокида қиздириш керак. Масалан,



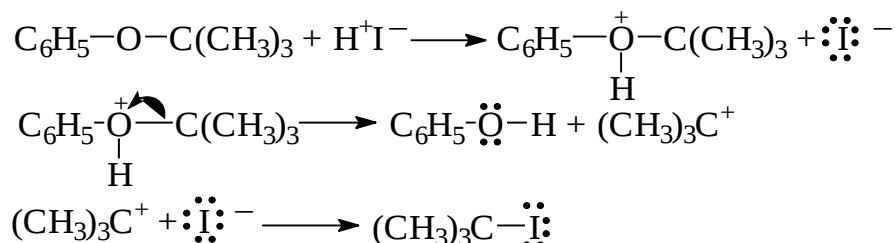
Амалиётда эса асосан HI ва Льюис кислоталаридан AlCl_3 , AlBr_3 , BCl_3 , BBr_3 , SiCl_2I ҳамда $(\text{CH}_3)_2\text{SiI}$ ишлатилади. Булардан $(\text{SiCl}_4+\text{NaI}$ аралашмаси) нисбатан кучли реагентлар ҳисобланади. BCl_3 ёки SiCl_2I ишлатилса оралик маҳсулотлар- эфиратлар ҳосил бўлади ва улар ички молекуляр нуклеофил алмашилиш орқали парчаланади:



Парчаланиш реакцияси эфирнинг тузилишига қараб, реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ ёки $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм бўйича боради. Агар диэтил эфирни парчалашни HI иштирокида олиб борилса реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм бўйича кетади.

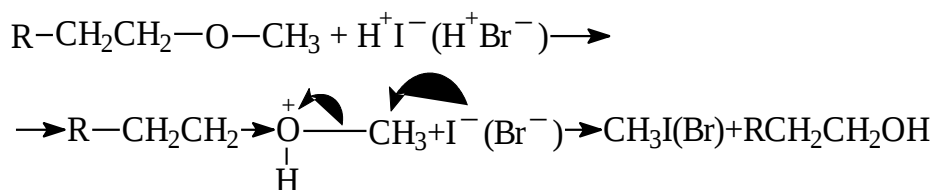


Эфирдаги радикаллардан бири тармоқланган занжир бўлса, реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича боради:

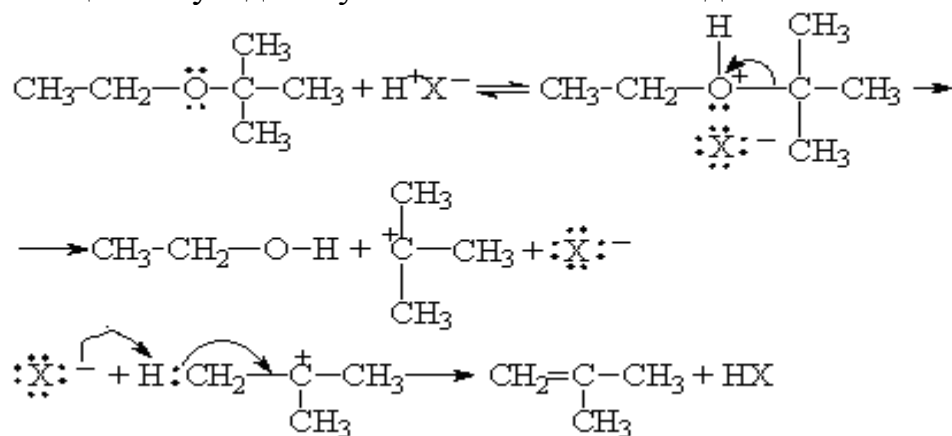


Метилалкил эфирларнинг HI, HBr билан парчалаш реакциясидан ҳар доим метил йодид (бромид) ва спирт ҳосил бўлади. Метилалкил эфирларнинг метил радикали фазовий жиҳатдан тўсилган эмас ва унинг мусбат заряд қиймати алкил радикалларнинг $+\text{I}$ таъсирида камаймайди. Шунинг учун йод

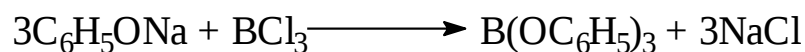
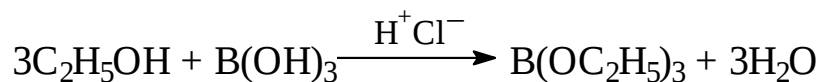
ва бром анионларининг хужуми протонлашган эфирнинг метил радикалига йўналган бўлади:



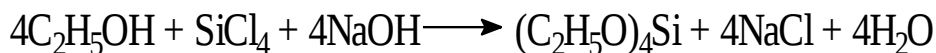
Ўта кучли кислоталар иштирокида оддий эфирлар парчаланишидан карбокатион ҳосил бўлади ва у алкенга айланиб кетади:



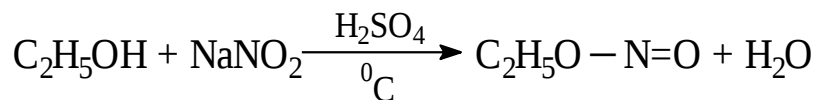
Анорганик ва элементарорганик кислоталарнинг эфирларини ҳам спиртларнинг ва фенолларнинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Улар спирт ва фенол гидроксил гуруҳи водородини анорганик ва элементарорганик кислоталарнинг қолдиғига алмашинишидан ҳосил бўлади. Масалан, $\text{Ar(R)-O-}\ddot{\text{X}}_n$. Бунда $\ddot{\text{X}}_n$ кислота қолдиғи бўлиб, X-галоген, олтингугурт, кислород, углеводороднинг радикаллари, Э эса бор, азот, кислород, кремний, фосфор, олтингугурт каби элементлардир. Бу эфирларни олиш учун спиртларга ва фенолятларга шу элементларнинг бирикмалари таъсир эттирилади:



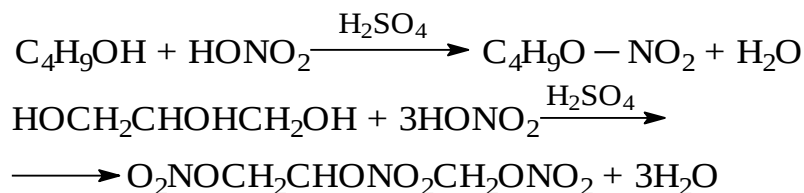
Силикат кислота эфирларини синтез қилиш учун кремний галогенид, спирт ва асос реакцияга киритилади:



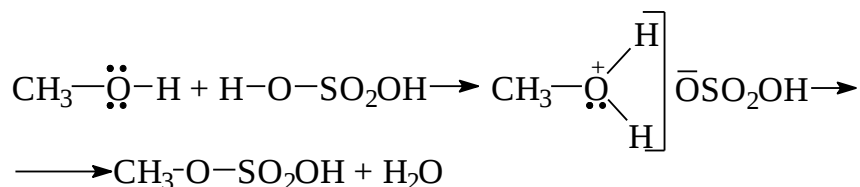
Спиртларга натрий нитрит ва сульфат кислота таъсир эттирилса, нитрозэфирлар ҳосил бўлади:



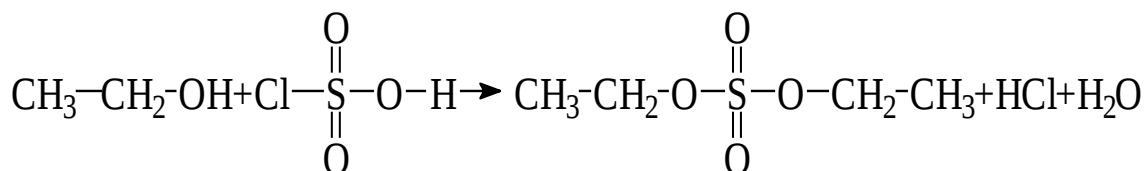
Спирт ва нитрат кислота сульфат кислота иштирокида нитрат эфирларини беради:



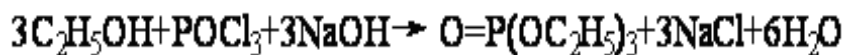
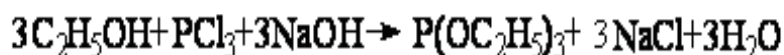
Сульфат кислота спиртлар билан реакцияга киришиб, гидросульфатлар ва сульфатларни ҳосил қилади:



Спиртлар хлорсульфон 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 эритмасидан фойдаланилади:

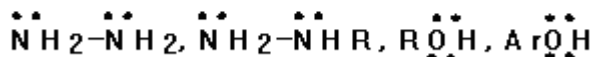
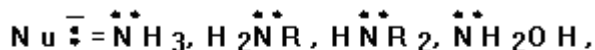
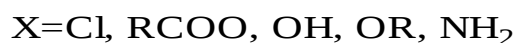
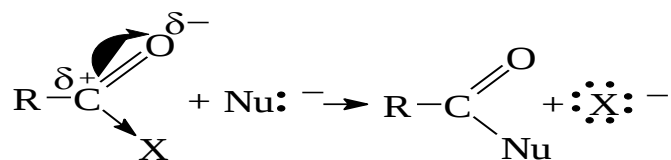


Шундай қилиб, бу қисмда биз турли эфирларни олиш усуллари ва уларнинг кимёвий хоссалари билан танишиб чикдик.

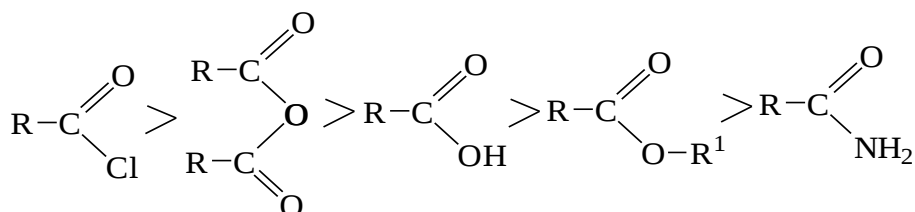
2. АЦИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик молекула таркибига ацил гуруҳини киритиш билан борадиган реакциялар ациллаш реакциялари деб аталади. Одатда кислотанинг ацил гуруҳи спиртлар, феноллар, аммиак, аминлар, гидразинлар, аминокислоталар, кислота тузлари, енолятлар каби нуклеофиль реагентлар молекуласи таркибига киритилади.

Умуман, карбонил гуруҳидаги углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашилиш реакцияларига карбон кислоталари ва улар ҳосилаларининг турли нуклеофиль реагентлар билан борадиган реакциялари мисол бўлади. Масалан,



Реакциянинг осон бориши карбонил углерод атомидаги X ўринбосарнинг электроноакцепторлигининг қанчалик кучлироқ таъсир қилишига, яъни мусбат заряд қийматининг катталигига боғлиқ. Шундай қийматлар ҳисобга олинса ацилловчи реагентларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:

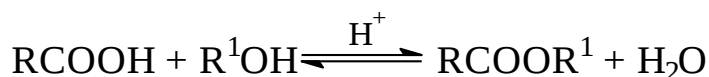


Ациллаш реакциясининг тезлигига катализаторлар кучли таъсир қилади.

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 , $\text{H}_3\text{PO}_4 \bullet \text{BF}_3$ 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.

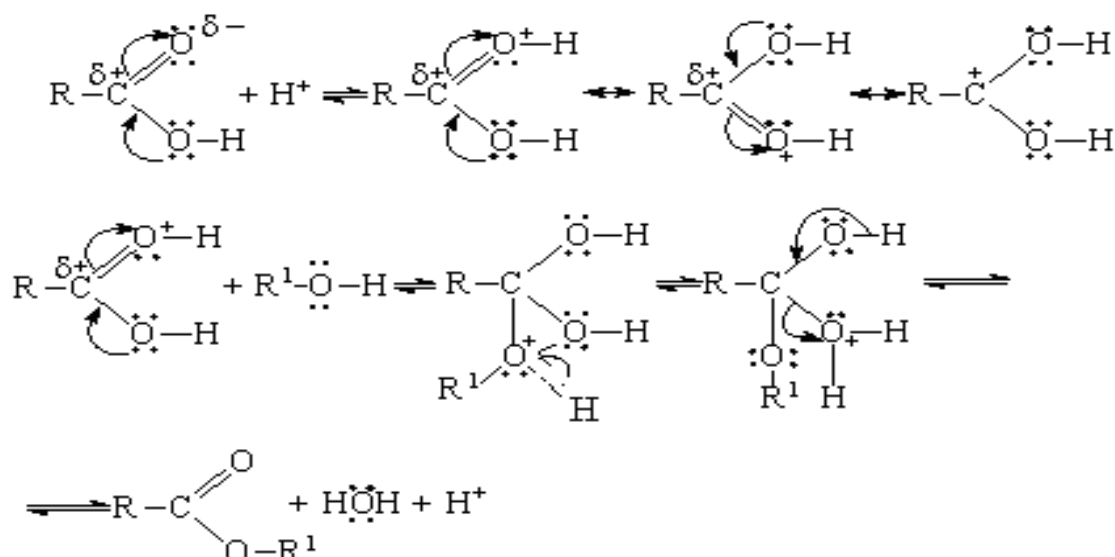
Умумий ҳолда этерификация реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



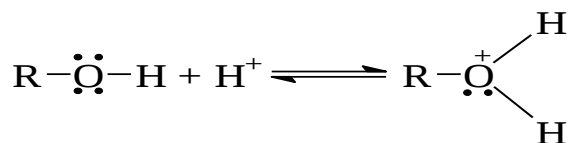
Бу реакция секин боради, чунки спирт нейтраль О-нуклеофил реагент бўлса, карбон кислота кучсиз электрофилдир. Кислота билан спирт орасидаги кимёвий реакция мувозанати 20°C да 18 йил ичида қарор топади.

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 қуйидагича ёзиш мумкин:



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

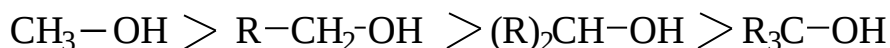


Этерификация реакцияси қайтар реакция. Реакция мувозанати ўнг томонга силжитиш учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин:

1. Биринчидан, реакцияга киришаётган дастлабки моддалардан бирининг миқдорини 3-10 баробар ортиқ олиш керак.
2. Реакция маҳсулотларидан бири-ни (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.

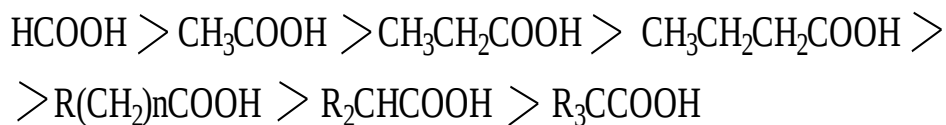
Умуман, этерификация реакциясининг тезлиги ва унуми карбон кислота ҳамда спиртнинг тузилишига, хоссасига, катализаторга ва ҳароратга боғлиқ.

Этерификация реакциясида спиртнинг реакцияга киришиш қобиляти 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

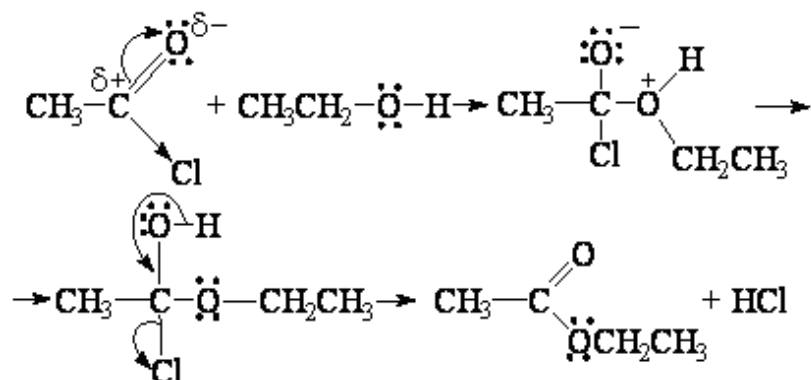
Этерификация реакциясида бир асосли карбон кислоталарнинг реакцияга киришиш қобилияти углеводород радикали занжири узунлигининг ортиши ва тармоқланиши билан камаяди:



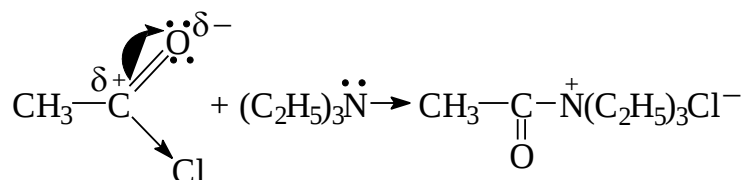
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$

$$\begin{array}{c}
 (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\overset{+}{\text{O}}}} \rightleftharpoons \\
 \xrightleftharpoons{-\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{C}^+(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \\
 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\overset{+}{\text{C}}}}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{-\text{H}^+} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}}
 \end{array}$$
$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array} + [\text{H}]-\text{O}^{18}\text{-R}^1 \rightleftharpoons \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^{18}\text{-R}^1 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$

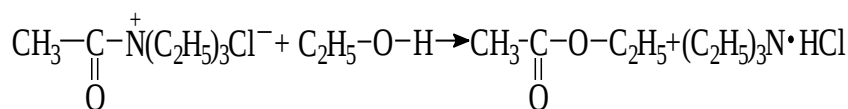
Спиртларни хлорангидридлар ва ангидридлар билан ациллаш, карбон кислоталарга қараганда осонроқ боради. Бу реакция нуклеофиль бирикиш орқали боради:



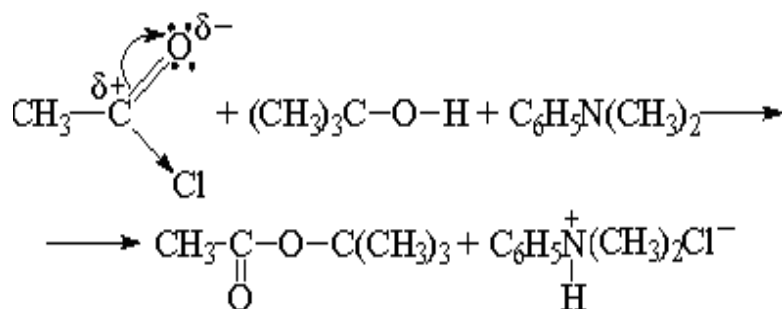
Реакция натижасида ажралиб чиқадиган HCl ни боғлаш учун натрий гидроксид ёки учламчи аминлардан диметиланилин, пиридин, триэтиламин ва магний метали ишлатилади. Дастлаб хлорангидрид учламчи амин билан реакцияга киришиб туз беради:



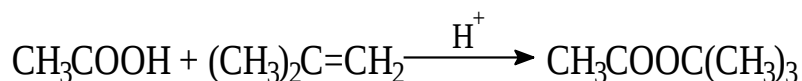
Ҳосил бўлган туз спирт билан осон реакцияга киришади:



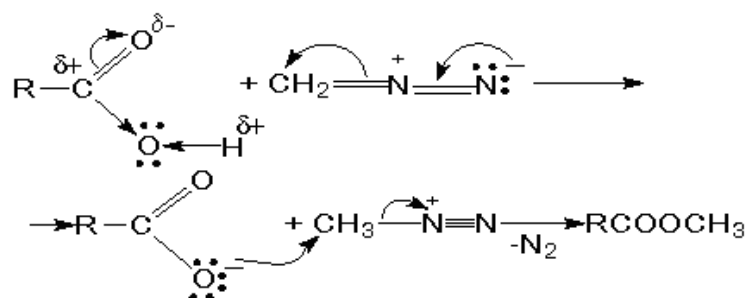
Учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини шу усулдан фойдаланиб олиш мумкин:



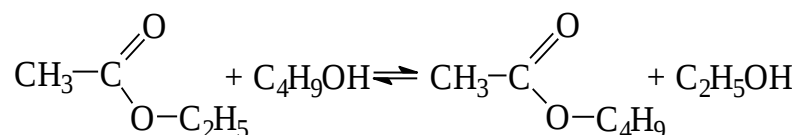
Ҳозирги даврда учламчи радикал тутган эфирларни карбон кислоталардан ва алкенлардан минераль кислоталар катализаторлигида синтез қилинади:



Қўш боғ тутган мураккаб эфир олишнинг янги саноат усули таклиф этилди. Винацетат этилендан ва кислороддан метилхлорид ва литий ацетат иштирокида 160⁰С 0,5 МПа босимда 90% унум билан олинди:



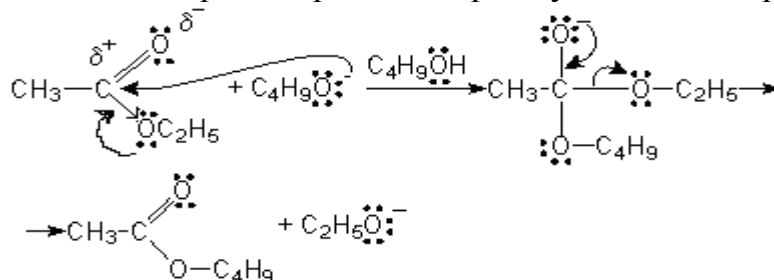
Переэтерификация реакцияси билан ҳам мураккаб эфирларни синтез қилинади. Бунинг учун мураккаб эфирга молекуляр массаси каттароқ бўлган спирт ва катализатор қўшиб қиздирилади:



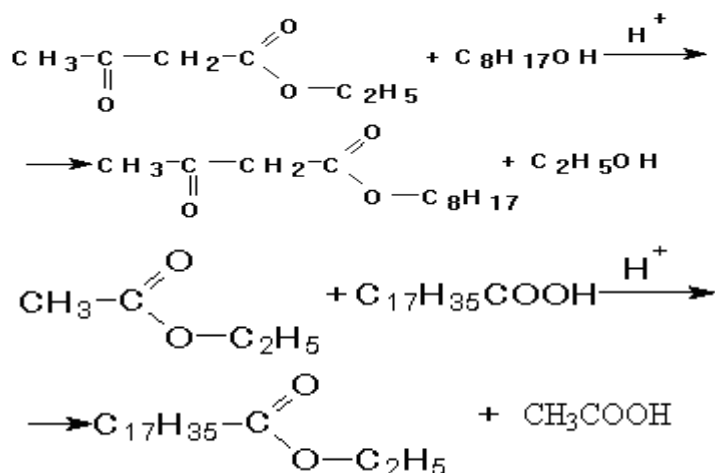
Переэтерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, мувозанатни янги эфир ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун, реакция аралашмасидаги реагентлардан бирини ортиқча олинади ёки реакция маҳсулотларидан бири ҳайдаб турилади.

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

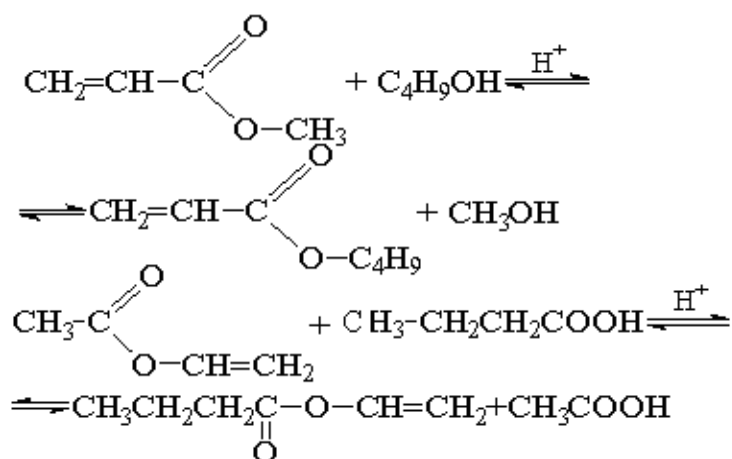
Реакция алкоголятлар иштирокида борса қуйидагича боради:



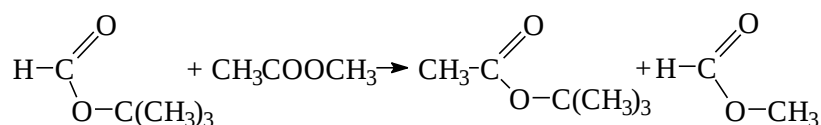
Переэтерификация реакцияси билан қарорсиз кислоталарнинг ва юқори молекулали карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади:



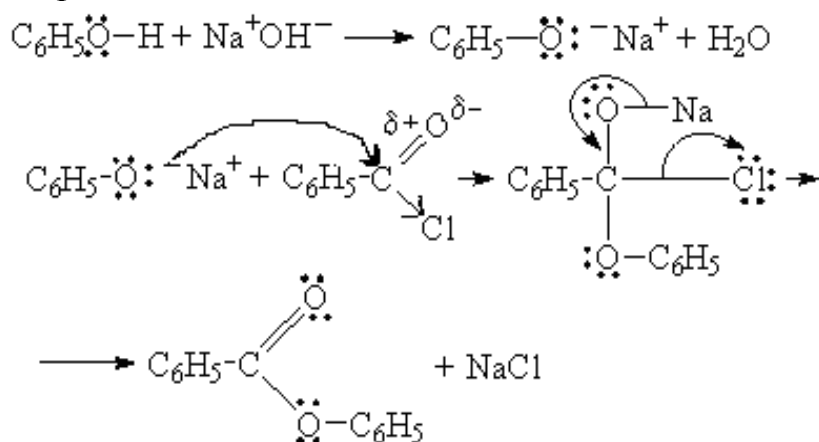
Переэтерификация реакцияси ёрдамида қўш боғли мураккаб эфирларни олиш мумкин:



Переэтерификация реакцияси дан фойдаланиб, учламчи спиртларнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади. Бунинг учун иккита ҳар хил мураккаб эфирлар реакцияга киритилади.

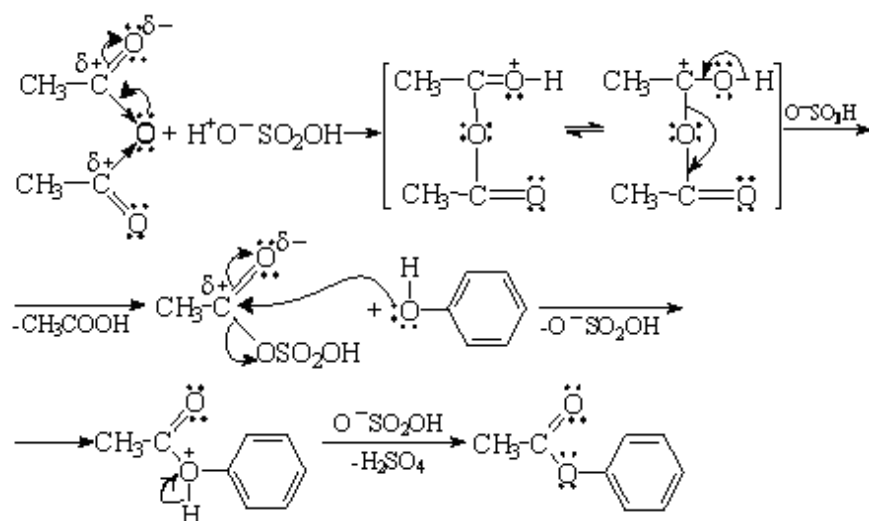


Спиртларга ўхшаш феноллар ҳам мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Аммо феноллар кислоталик хусусиятни намоён қилганлиги учун тўғридан-тўғри карбон кислоталар билан ациллаб бўлмайди. Феноллардан мураккаб эфирлар олиш учун ишқорий муҳитда хлорангидридлар таъсир эттирилади. Шоттен-Бауман реакцияси:

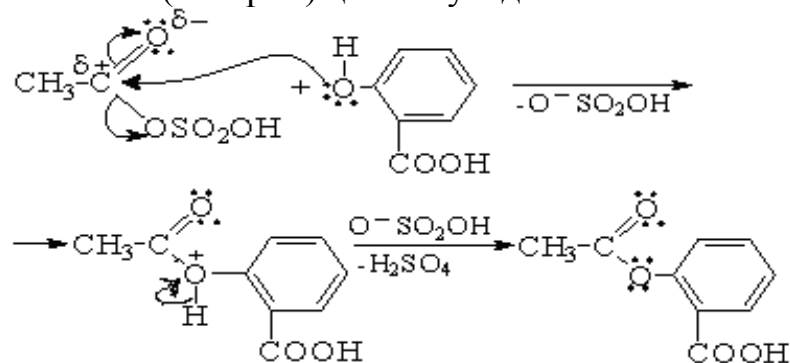


Ацетил хлорид билан реакция олиб бориб бўлмайди, чунки у сувда тезда гидролизга учрайди.

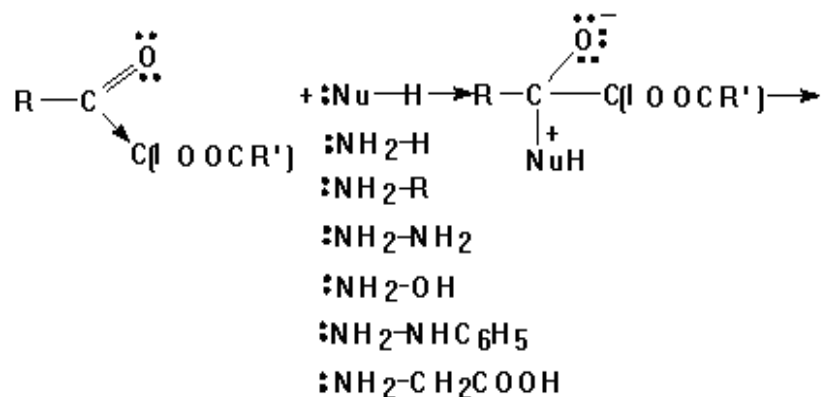
Фенолларни ациллашни ангидридлар билан олиб борилса, катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилади. Сульфат кислота ангидридни фаоллаштириб беради ва уни ацетилсульфатга айлантиради. Масалан,

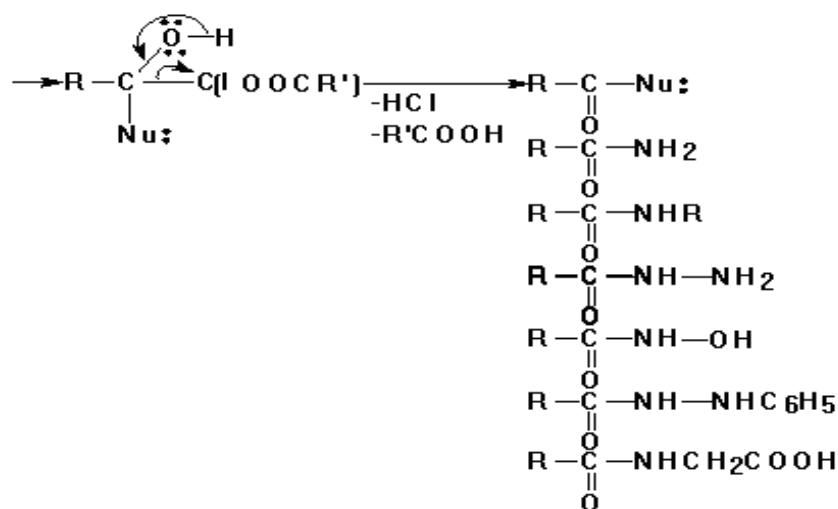


Агар нуклеофил реagent сифатида салицил кислота олинса, ацетилсалицил кислота (аспирин) ҳосил булади:

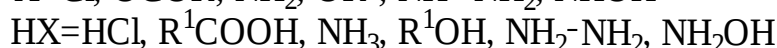
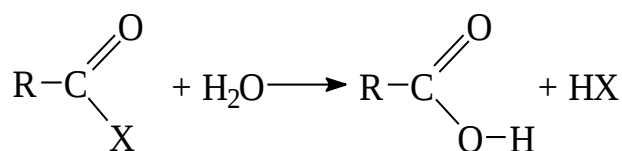


Аммиак, аминлар, гидразин, фенилгидразин, гидроксиламин, аминокислоталарни хлорангидридлар, ангидриллар билан ациллаб, кислоталарнинг ҳосилаларини олиш мумкин. Умумий ҳолда реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:

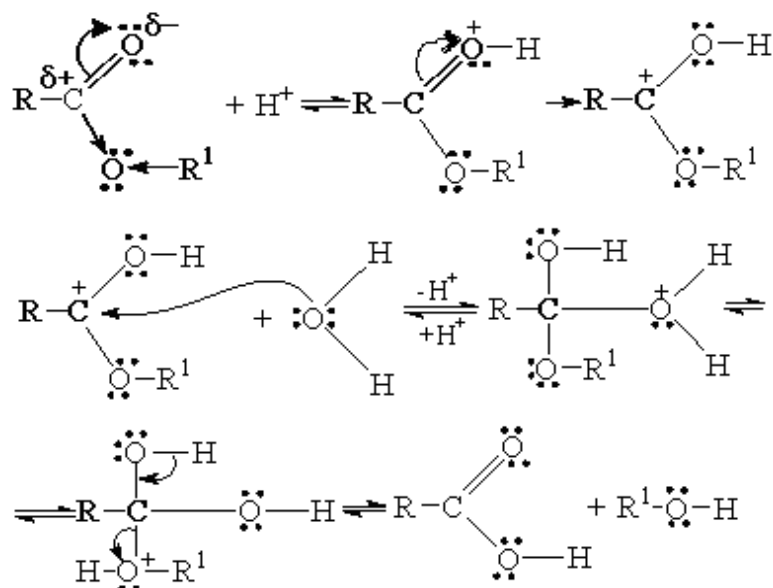




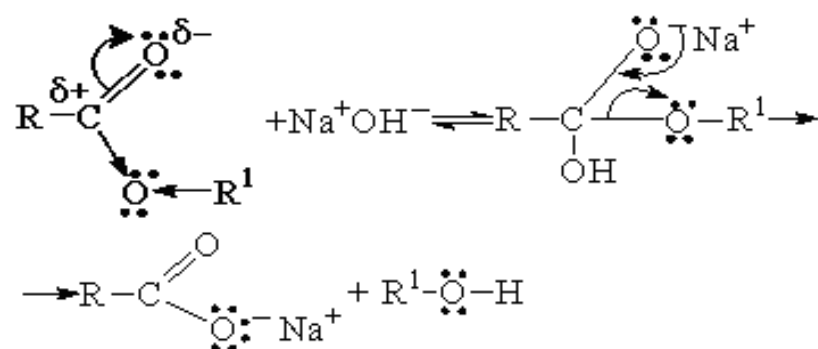
Карбон кислота ҳосилалари учун умумий реакция гидролиздир. Гидролиз реакциясига галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар, гидразидлар ва бошқалар киришади:



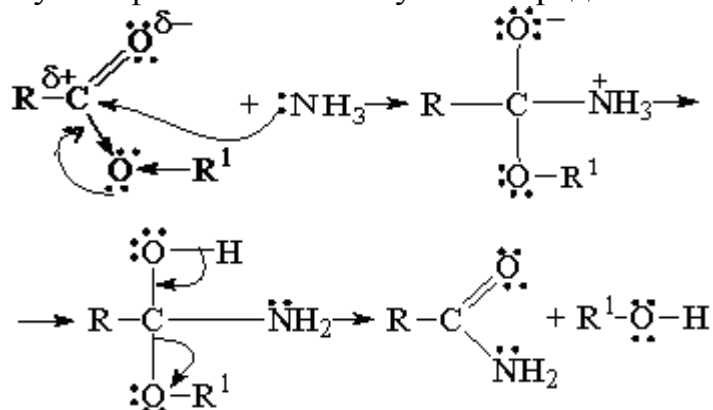
Галогенангидридлар, ангидридлар нисбатан осонроқ, мураккаб эфирлар, амидлар, гидразидлар эса қийинроқ гидролизланади. Мураккаб эфирларнинг гидролизи яхши ўрганилган бўлиб, реакция кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Кислотали муҳитдаги гидролиз қуйидагича боради:



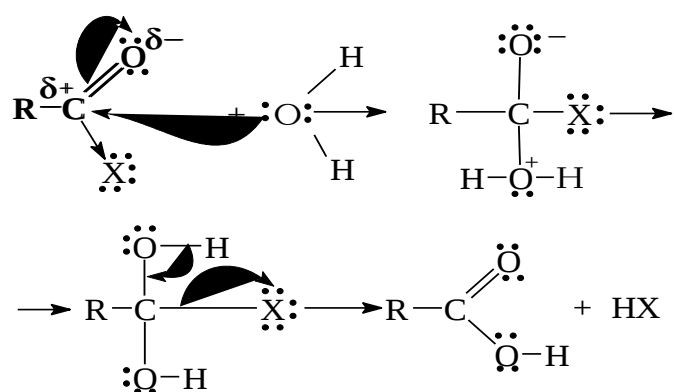
Кислотали муҳитдаги гидролиз қайтар реакциядир. Ишқорий муҳитда борадиган мураккаб эфир гидролизи қайтмас реакция бўлиб қуйидагича боради:



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

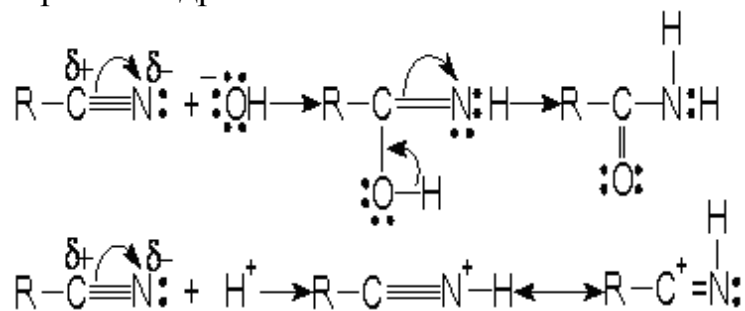


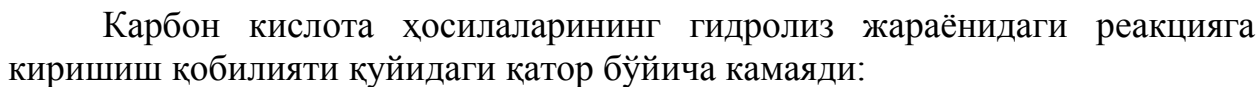
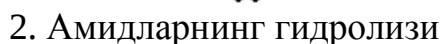
Кислота галогенангидридлари мураккаб эфирларга қараганда осон гидролизга учрайди:



Аммо кислота нитриллари ва амидлари қийинрок гидролизланади:

1. Нитрилларнинг гидролизи



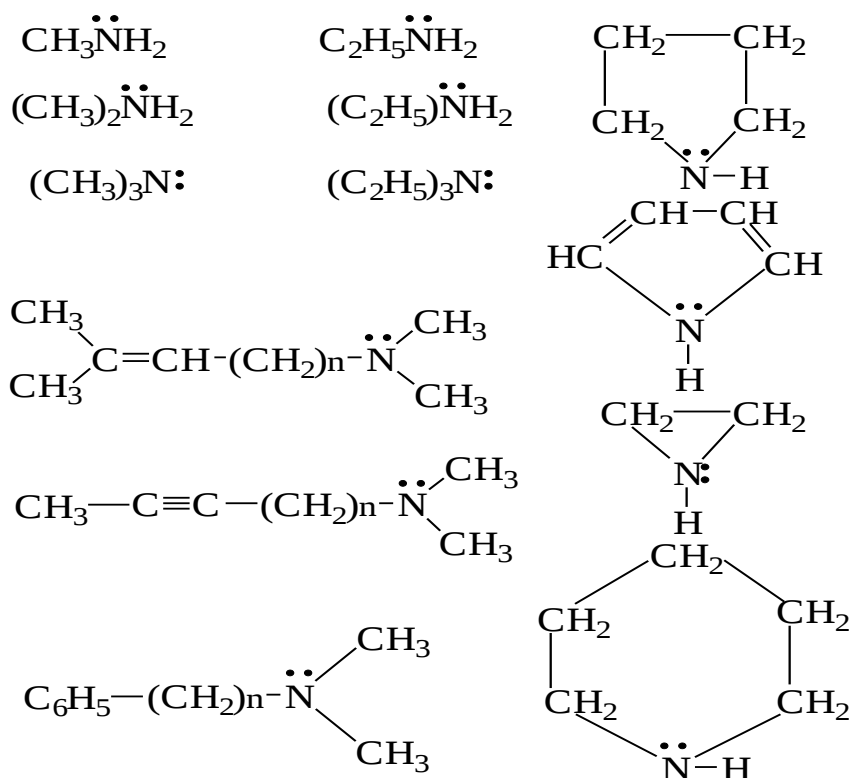


3. АМИНЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

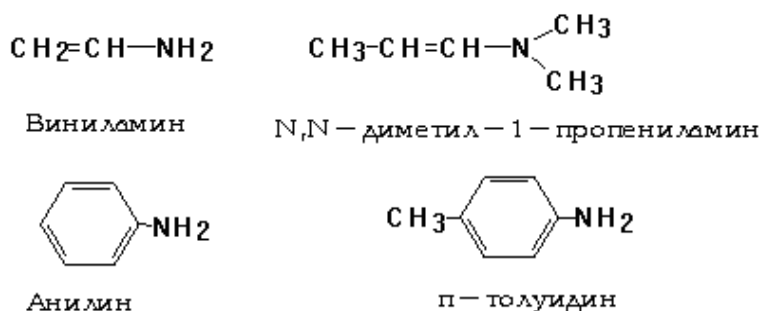
Бу фикрни бошқачароқ айтадиган бўлсак, бирор органик молекула таркибига аминокислоталарни киритиш ёки таркибида азот тутган ўринбосарларни шундай гуруҳларга айлантириш жараёнига аминлаш реакцияси дейилади. Аминларни углерод атомининг гибридланиш турига қараб, қуйидагича классификация қилиш мумкин:

1. **C_(sp3)-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 кирази.

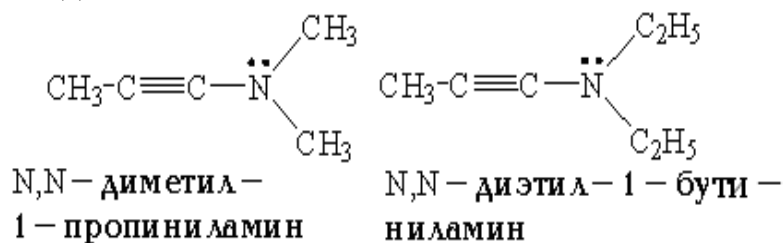
Гетероҳалқали бирикмаларни ҳам шў тур аминларига киритиш мумкин:



2. **$\text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{-N}$ боғи тутган амин-бирикмалар.** Бу қатор аминларида қўш боғ тутган углерод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, уларга виниламинлар ва ариламинлар деб аталади:



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

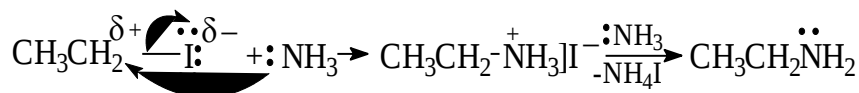


Ҳозир аминобирикмалар олишнинг турли усуллари маълум.

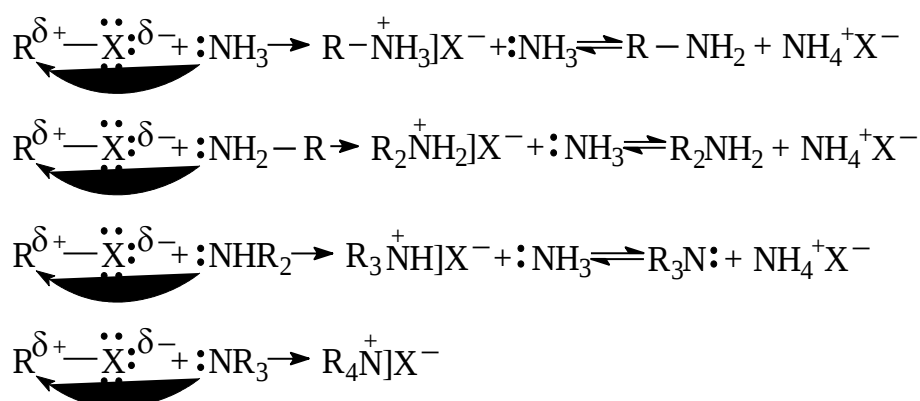
Алкиламинлар ва уларнинг аналогларини олиш учун аммиакни ва аминларни алкиллаш, азотнинг кислород тутган бирикмаларини қайтариш ва махсус усуллар қўлланилади.

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:

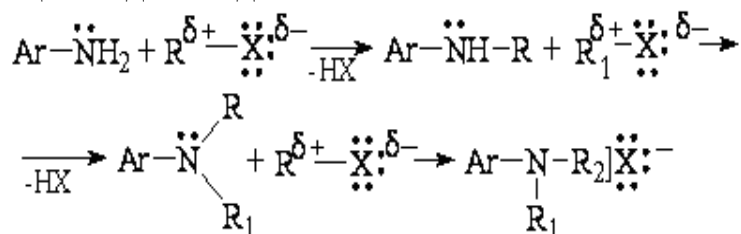


Бу аминобирикмалар олишнинг энг муҳим ва умумий усули ҳисобланади. Реакцияни олиб бориш учун аммиакнинг сувли (спиртли) эритмаси ёки суюқ аммиак ишлатилади. Бирламчи ва иккиламчи галогеналканлардаги галоген атомини аминогуруҳга алмашиниши тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакцияси 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:

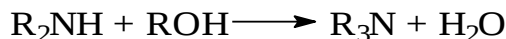
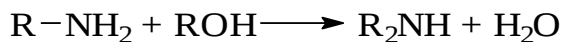
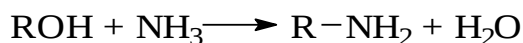


Бу реакцияда аммиак ортиқча миқдорда олинса, асосан бирламчи амин ҳосил бўлади. Агар галогеналкан ортиқча миқдорда олинса, учламчи амин ва тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади.

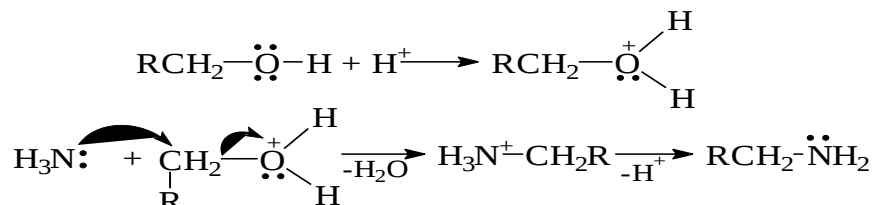
Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни галогеналканлар билан алкиллаб, ҳар хил радикаллар тутган аминларни олиш мумкин. Бу реакция Меншуткин реакцияси дейилади:



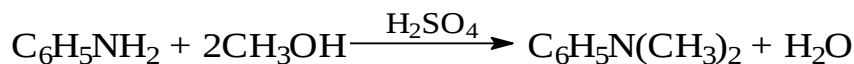
Галогеналканлар ўрнига спиртларнинг диалкил ёки ҳалқали эфирларини ҳам алкилловчи реагентлар сифатида ишлатиш мумкин. Реакция 250-300⁰С да, 25 атм. босимда ва катализатор иштирокида боради. Катализаторлар вазифасини Al₂O₃, ThO₂, ZnCl₂·2NH₃, H₂SO₄ ёки HCl бажаради. Бу реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



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

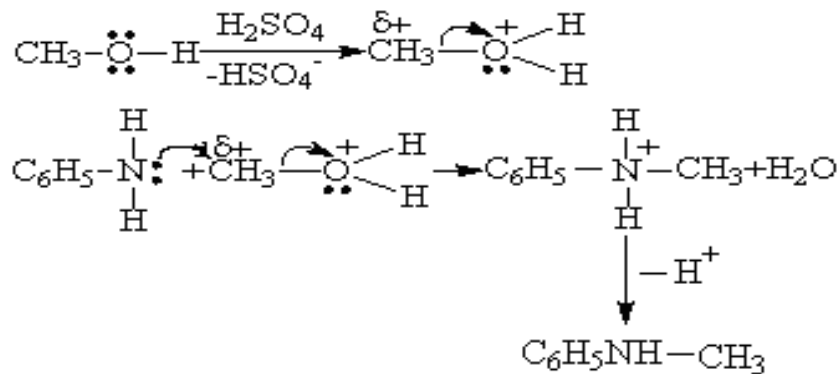


Саноатда учламчи диалкиламинларни синтез қилишда катализатор вазифасини оз миқдордаги сульфат кислота бажаради. Бунинг учун анилин ва спирт аралашмаси сульфат кислота билан автоклавда қиздирилади:

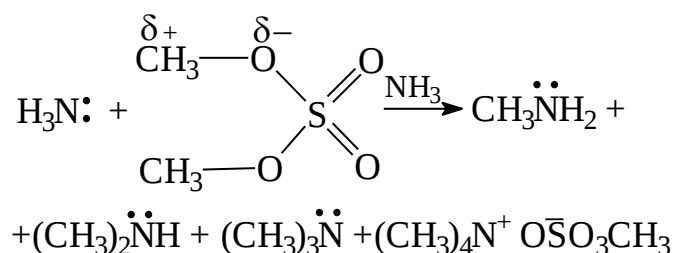


Метил спирти кислота протони билан оксоний бирикма ҳосил қилади. Унга анилин молекуласи азотининг тақсимланмаган электрон жуфти ҳужум қилади. Ҳосил бўлган метилфениламмоний- катион водород ажратиб метиланилинга айланади:

Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

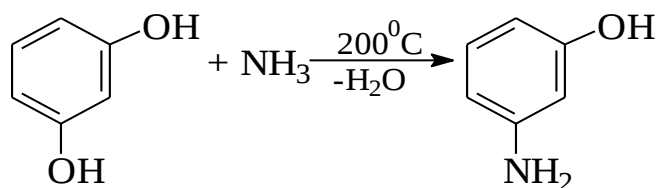


Аммиак ва анилинларни диалкилсульфатлар таъсирида алкиллаб, бирламчи, иккиламчи, учламчи ҳамда тўртламчи аммоний тузларини олиш мумкин:

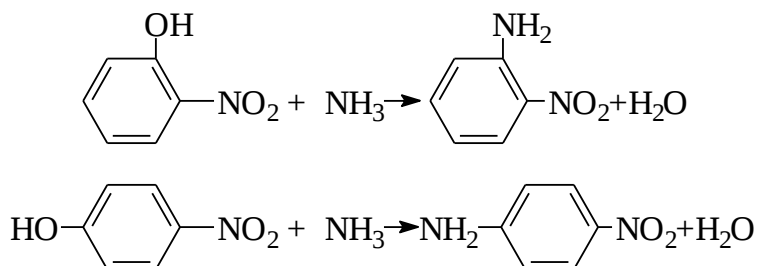


Фенол гидроксилини аминогуруҳга алмаштириш қийин боради. Аммо бензол ҳалқасида иккита гидроксил гуруҳ бўлса реакция 200⁰С да аммиак

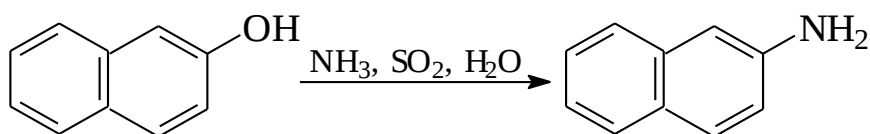
билан автоклавда аммоний фосфат иштирокида боради ва битта гидроксил гуруҳи амина гуруҳга алмашади:



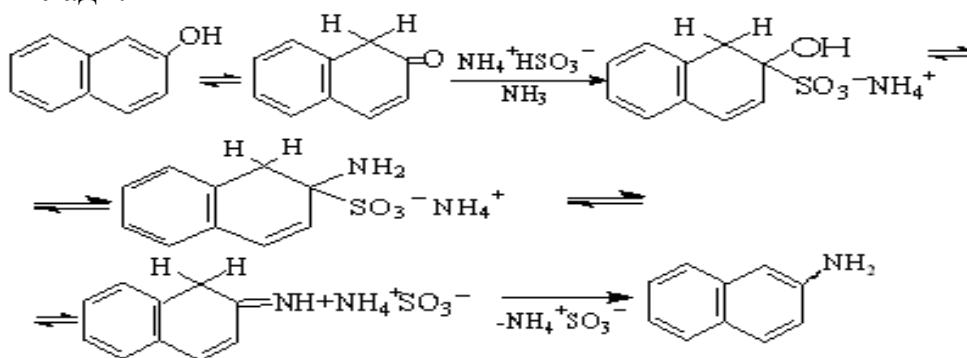
Худди шундай шароитда о-ва-п-нитрофеноллардан о-нитроанилин ва п-нитроанилин синтез қилинади:



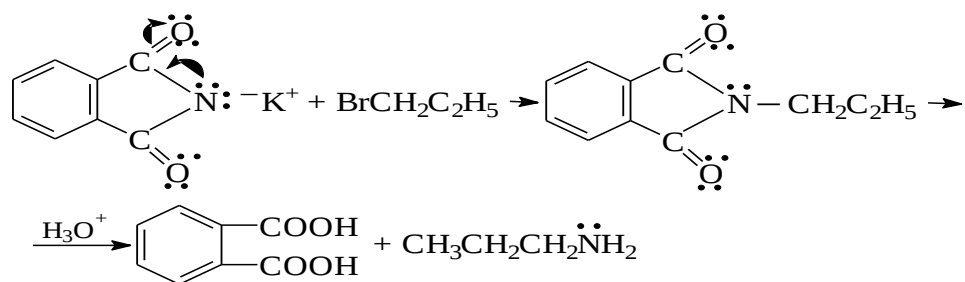
Нафтолдаги гидроксил гуруҳни аминогуруҳга алмаштириш учун β-нафтол, аммиак, олтингугурт (IV)-оксиди ва сув аралашмаси 140-150⁰С да ва 15 атм. босимда автоклавда қиздирилади:



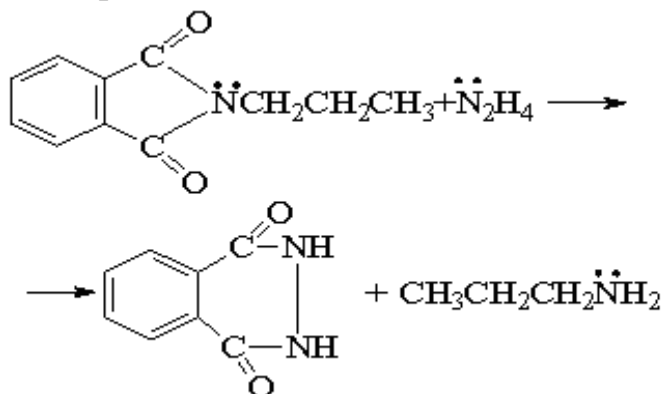
Реакция 1903-1904 йили Х. Бухерер томонидан очилган бўлиб, β-нафтол таутомер шаклида аммоний гидросульфит билан таъсирлашади деб тахмин этилади:



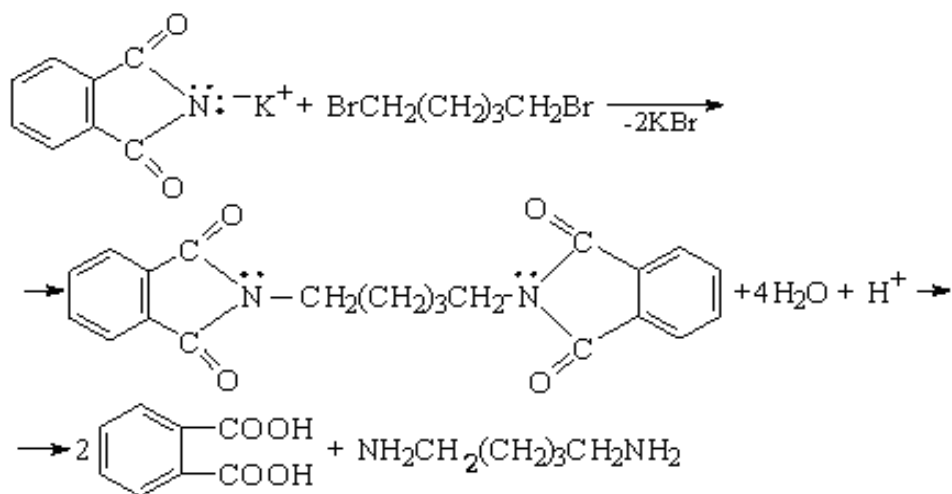
Алкиламинлар олишнинг кўпдан кўп махсус усуллари ишлаб чиқилган. Тоза ҳолдаги бирламчи аминларни олишни асосий усули Габриэль (1887 й) томонидан кашф этилган. Бу усулда калий фталиимидга галогеналкан таъсир этилади ва ҳосил бўлган N-алкилфталиимид гидролизга учратилади:



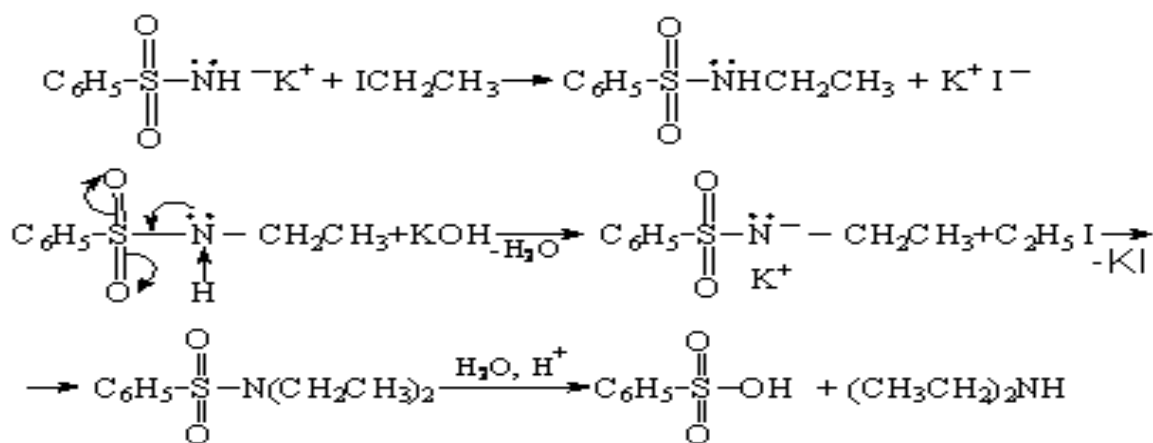
Агар N-пропилфталиимидни гидразингидрат билан реакцияга киритилса, реакция оддий шароитда боради ва ҳосил бўлган фталилгидразид пропиламиндан осон ажратилади:



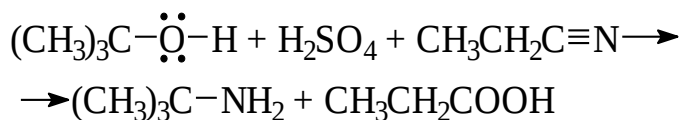
Габриэль усули умумий усул бўлиб, ундан фойдаланиб диаминлар, аминокислоталар синтез қилинади:



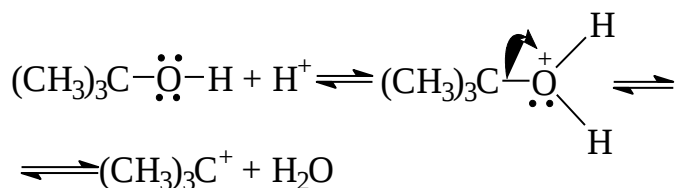
Габриэль реакциясига ўхшаш бензосульфонамид ва ацетамидларнинг калийли ёки натрийли тузларидан бирламчи ва иккиламчи аминлар синтез қилинади:



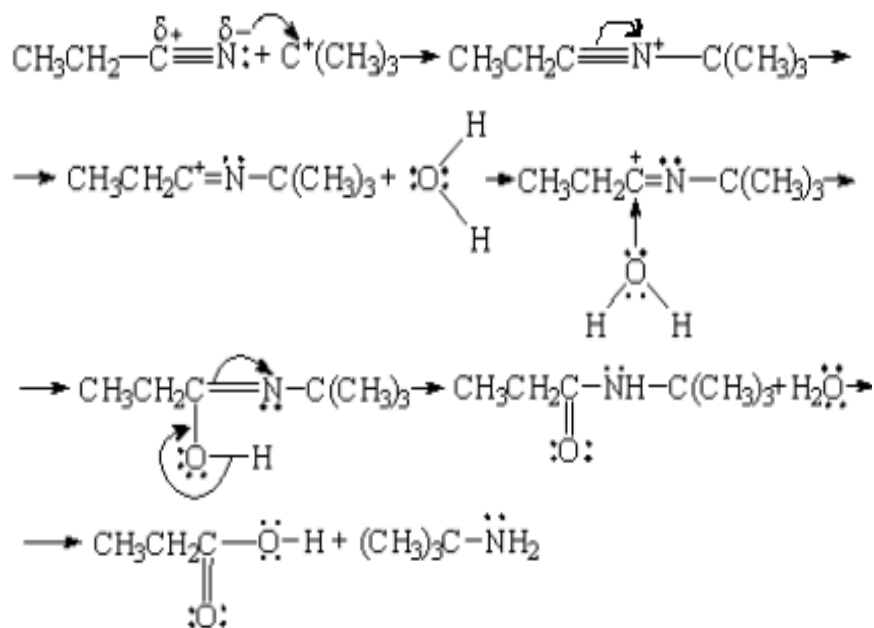
Учламчи радикал тутган аминларни олиш учун Риттер (1948 й) реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учун спиртларга сульфат кислота ва кислота нитрили таъсир эттирилади:



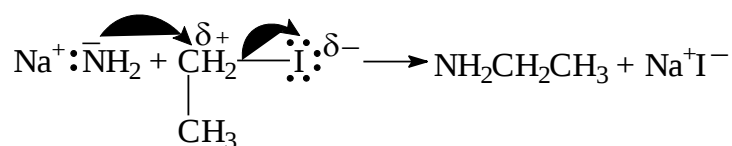
Реакциянинг биринчи босқичида спирт сульфат кислота билан таъсирлашиб, учламчи бутилкарбокатионни ҳосил қилади:



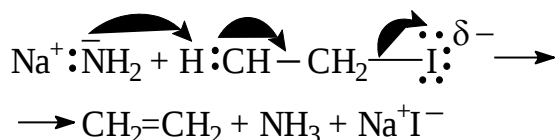
Реакциянинг иккинчи босқичида кислотанинг нитрили карбокатионга хужум қилади ва реакция қуйидагича давом этади:



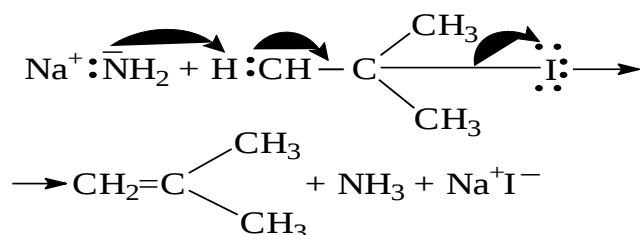
Галогеналканларнинг натрий амид билан таъсирлашуви S_N2 механизм бўйича боради ва аминобирикмаларни беради:



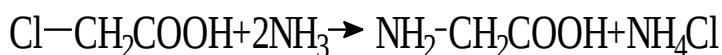
Аммо реакцияда E2 ажралиш ҳам кетади ва қўшимча маҳсулот сифатида этилен (6%) ҳосил бўлади:



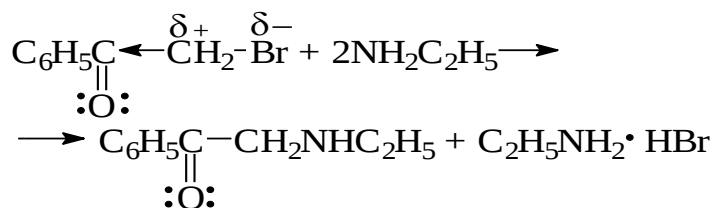
Агар галогеналкандаги углеводород радикали тармоқланган бўлса асосан алкен ҳосил бўлади:



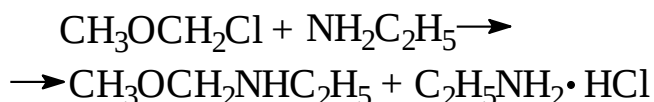
α-Галогенкислоталардаги галоген атоми галогеналканлардагига нисбатан ҳаракатчан бўлганлиги учун амин- гуруҳга осон алмашади. Реакция натижасида α-аминокислота ҳосил бўлади:



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



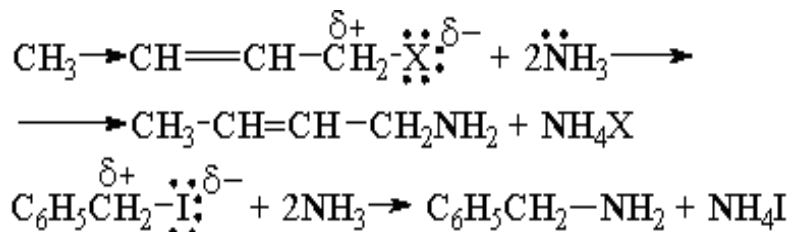
α-Галогенэфирдаги галоген атоми эса α-галогенкетонлардаги галогенга нисбатан нуклеофил алмашиниш реакциясига яна ҳам осонроқ киришади:



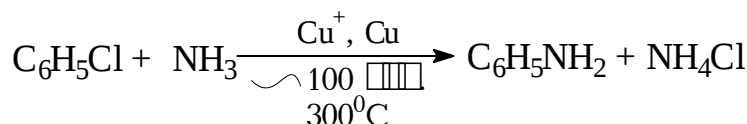
Этилхлорметил эфир учламчи бутил хлоридга нисбатан $1 \cdot 10^9$ марта тезроқ S_N1 механизм бўйича нуклеофил алмашиниш реакциясига киришади. Бу эфир этилхлоридга нисбатан 400 баробар тезроқ S_N2 механизмда реакцияга киришади.

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

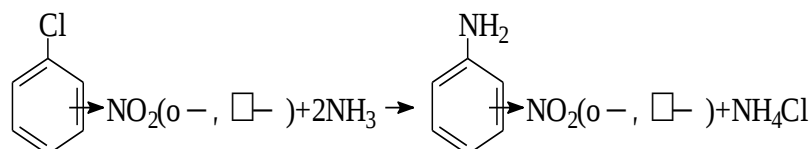
Биз олдинги қисмларда галоидбирикмалар орасида бензилгалогенидлар ва аллилгалогенидлар жуда ҳаракатчан галоген тутганлиги билан ажралиб туриши ва осон реакцияга кириши ҳақида фикр юритган эдик. Шунинг учун уларнинг аммиак, аминлар билан реакциялари ҳам осон ва юқори унум билан боради:



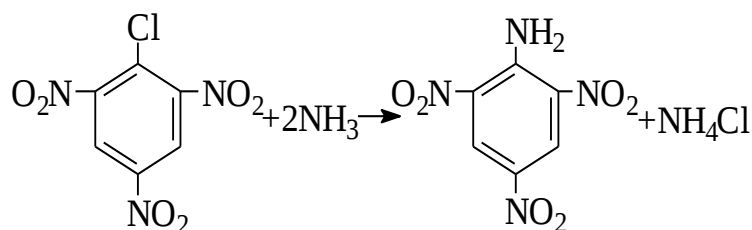
Галоген атоми ароматик ҳалқада жойлашган бўлса нуклеофиль алмашиниш реакциясига ёмон киришади. Реакцияни олиб бориш учун катализатор, босим ва қиздириш талаб этилади:



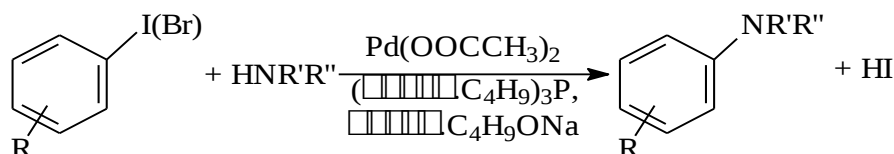
Ароматик ҳалқада галоген атомига нисбатан о-ва п-ҳолатларда электроноакцептор- нитрогуруҳ бўлса галоген атоми аминагурухга осон алмашади:

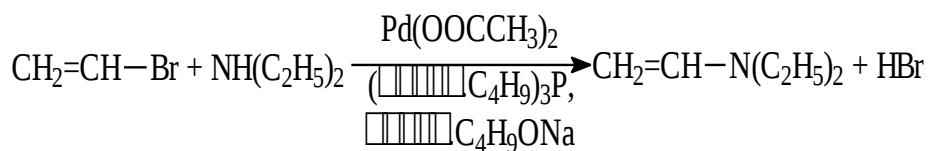


Масалан, 2,4,6-тринитрохлорбензол аммиак билан оддий шароитда реакцияга киришиб, 2,4,6-тринитроанилинни беради:



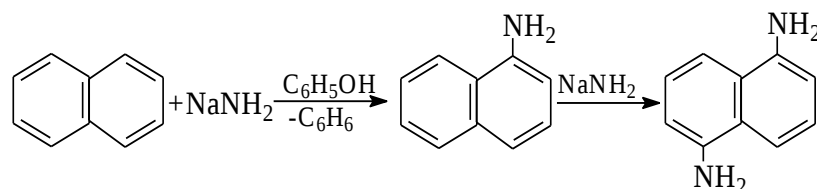
1990 йилларда бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар олишнинг умумий усули (Бухвальд-Хартвич) кросс-бирикиш реакцияси ишлаб чиқилди. Галогеналкен ёки галогенаренларнинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар билан реакцияси палладий ацетат, трис(учламчи-бутил)фосфин ва учламчибутилат натрий иштирокида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



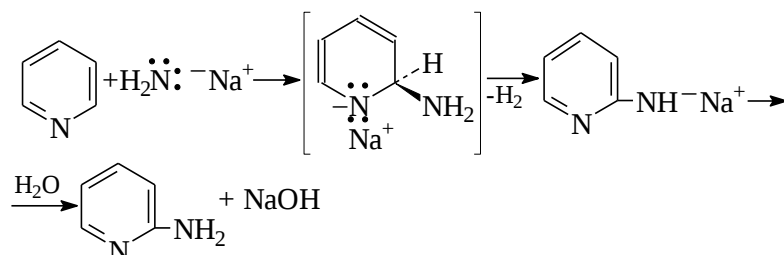


Алифатик ва ароматик углеводородларнинг водородини тўғридан-тўғри аминогуруҳга алмаштириш қийин борадиган жараён. Аммо шунга қарамасдан айрим конденсирланган ҳалқали ароматик бирикмалар-нафталин, антрахинон ва гетероҳалқали бирикмалар- пиридин ҳамда унинг гомологларининг водородини натрий амиди таъсирида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

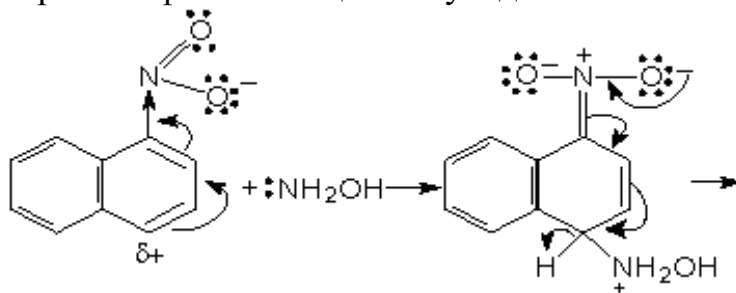
Нафталин ва натрий амид фенол иштирокида қиздирилса, нафталин ҳалқасининг битта ёки иккита водороди аминогуруҳга алмашади ва I-нафтиламин, 1,5-нафтилендиаминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади (фенол эса бензолгача қайтарилади):

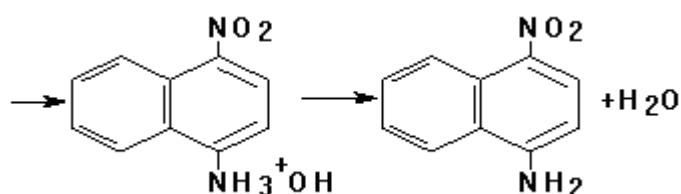


Пиридин ва унинг гомологари натрий амид билан ксилол эритмасида 110-150⁰С да қиздирилса, реакцияга киришиб аминобирикмаларни беради. Масалан,

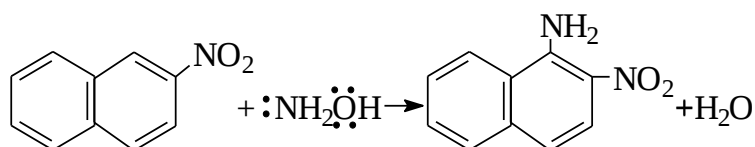


Бу реакцияни А.Е. Чичибабин 1914 йилда очган. Молекула таркибида электроноакцептор ўринбосар тутган айрим ароматик бирикмаларни гидроксиламин таъсирида аминлаш мумкин. Масалан, молекуласи битта нитрогуруҳ тутган α-нитронафталин ва гидроксиламиннинг ўзаро реакциясида 1-нитро-4-нафтиламин ҳосил бўлади:

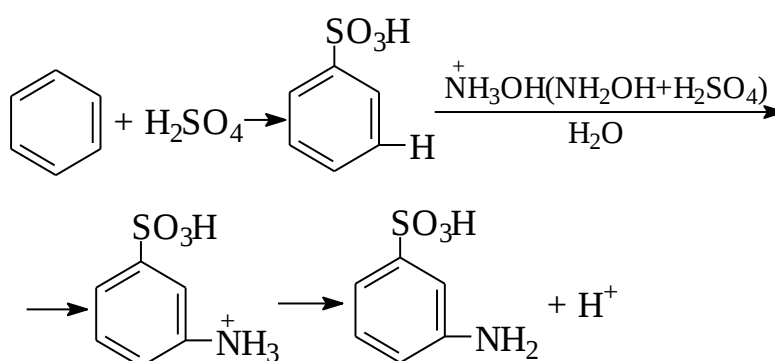




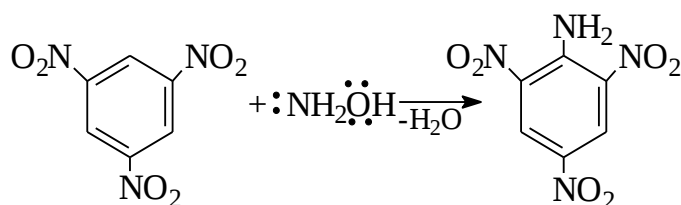
Агар реакция учун 2-нитронафталин олинса, 2-нитро-1-нафтиламин ҳосил бўлади:



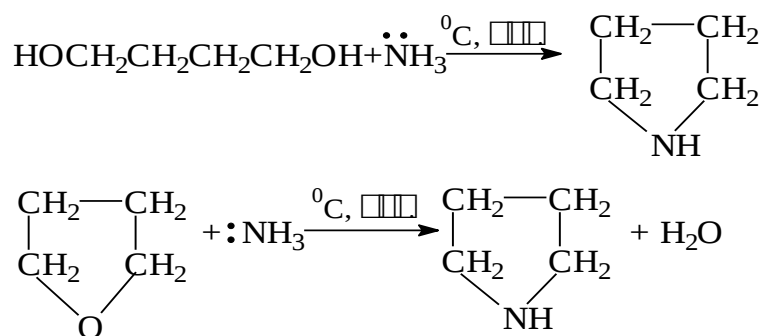
Нитрогуруҳ тутмаган ароматик бирикмаларнинг гидроксилламин билан аминлаш реакцияси фақат кучли сульфат кислота эритмасида темир, титан, ванадий ва молибденнинг сульфат тузлари иштирокида боради. Даставвал бензол сульфат кислота билан реакцияга киришди ва бензолсульфокислотага айланади. Унинг электрофилъ реагент NH_3OH^+ билан таъсирлшуви натижасида метанил кислота ҳосил бўлади:



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



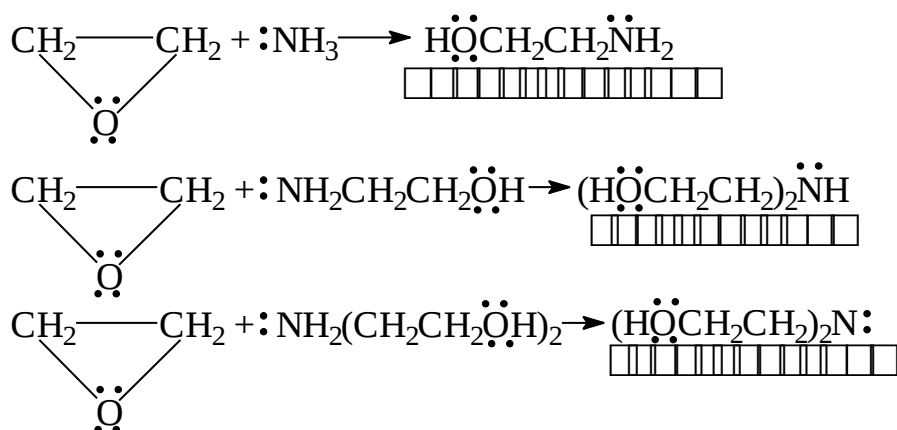
Ҳалқа тутган аминларни олиш учун икки атомли спиртларни аммиак билан реакцияга киритиш керак:



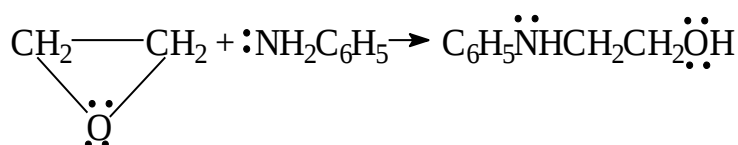
α -Оксидларга ва сульфидларга, аммиак, аминлар таъсир эттирилса β -амино-спиртлар ва β -этантiaoаминлар ҳосил бўлади.

Этилен оксиди аммиак ёки аминлар билан реакцияга киришганда ҳалқанинг очилиши ва кислород-углерод боғининг узилиши ҳисобига бирикиш содир бўлади.

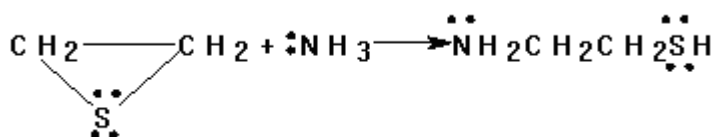
Реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминоспиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Реакция маълум ҳароратда ва реагентлар нисбатида ўтказилса, асосан битта модда ҳосил бўлади:



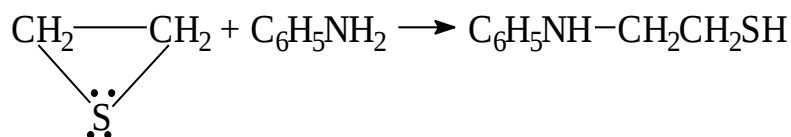
Этилен оксидига бирламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, β -гидроксиэтиланилин юкори унум билан ҳосил бўлади:



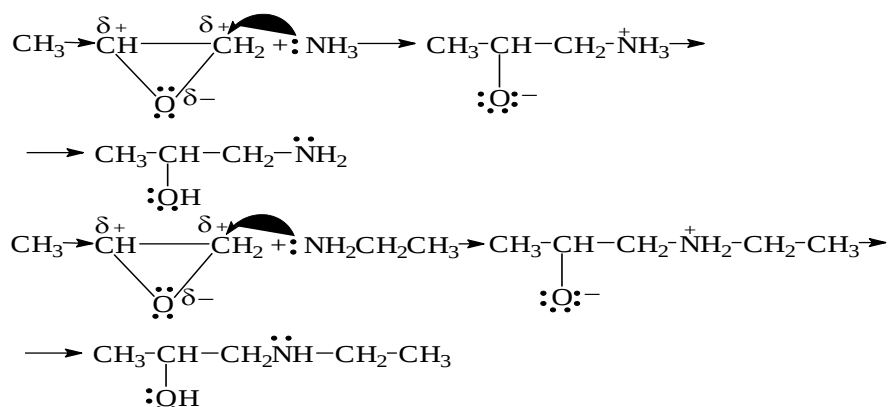
Аммо этиленсульфидни аммиак билан реакцияси махсус шароитда олиб боришни талаб этади ва фақат битта маҳсулот- β -меркаптоэтиламин ҳосил бўлади:



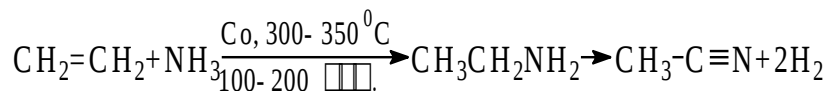
Этиленсульфиднинг кучсиз асос хоссасига эга бўлган анилин билан реакцияси нисбатан яхшироқ боради ва юқори унум билан N-(-β-меркаптоэтил) ариламинни беради:



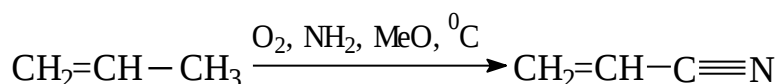
Симметрик бўлмаган оксидлар аммиак, аминлар билан реакцияга киришганда углерод-кислород боғининг узилиши ҳисобига ҳалқанинг очилиши содир бўлади ва аминогуруҳ водороди кўп углерод атомига бирикади (Красуский қоидаси):



Аммиак оддий шароитда этен ва унинг гомологларига 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:

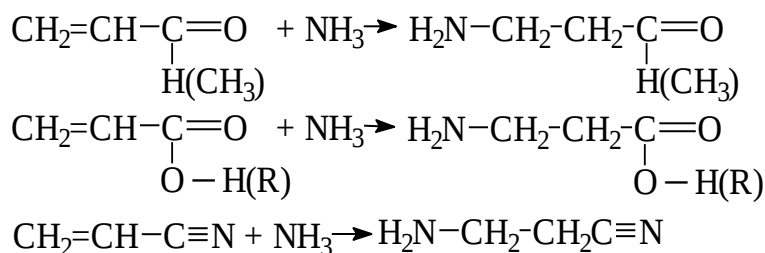


Пропен ва аммиак орасида борадиган реакциянинг органик саноат учун аҳамияти катта. Реакция сув буғи, кислород, Co, Sn, Sb оксидлари ёки Mo, Bi ва P оксидларининг аралашмасида боради ва акрилнитрилни беради:

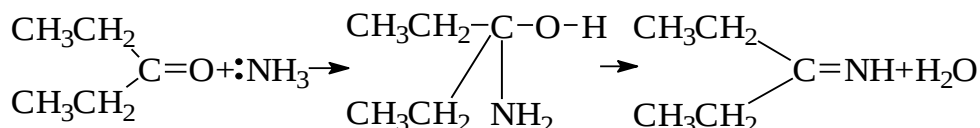
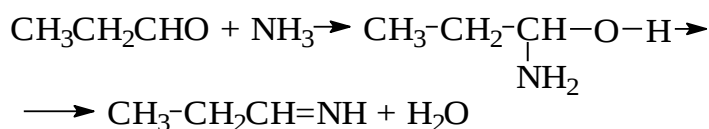


Реакция юқори унум билан боради (70%).

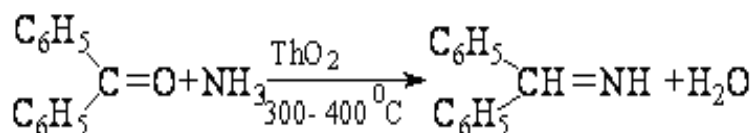
Агар молекуланинг қўш боғи турли электроноакцептор гуруҳлар таъсирида фаоллашган бўлса, бирикиш реакцияси осон боради. Шунинг учун тўйинмаган альдегид ва кетонлар, кислоталар, мураккаб эфирлар, нитрилларнинг аммиак билан реакцияси тез боради ва маҳсулот юқори унум билан ҳосил бўлади:



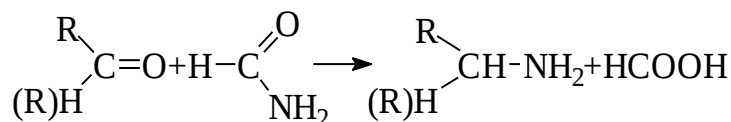
Альдегид ва кетонларни аммиак ва аминлар билан реакцияси орқали иминогуруҳ тутган бирикмалар олинади. Реакция углерод кислород қўш боғини узилиши ҳисобига боради ва гидроксиаминобирикмани ҳосил қилади. Бу бирикмадан сувнинг ажралиши ҳисобига эса иминобирикма ҳосил бўлади:



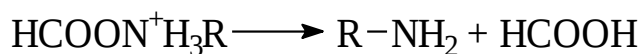
Аралаш ва айниқса ароматик кетонларнинг аммиак билан реакцияси юқори унум билан боради. Бензофенон ва аммиакдан дифенилкетимин ҳосил бўлади:



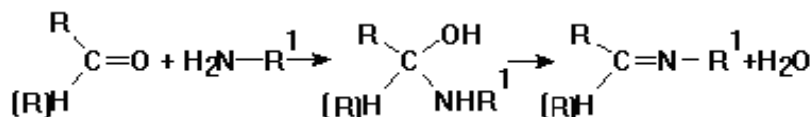
Аминобирикмалар олишнинг асосий усулларида бири альдегид ва кетонларни қайтариш билан аминлаш ҳисобланади. Лейкарт (1885 й)-Валлах (1905 й) томонидан реакция очилган бўлиб, альдегид ёки кетон аммоний формиат ёки формамид ёки чумоли кислотанинг бирламчи ҳамда иккиламчи аминлар билан ҳосил қилган тузи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



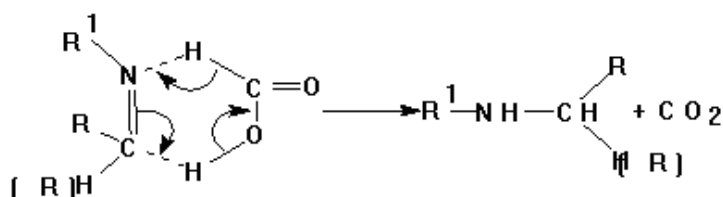
Лейкарт-Валлах реакциясининг механизми ҳозирги вақтда унчалик аниқ эмас. Аммо аммоний формиат ҳарорат таъсирида қуйидагича парчаланади деб тахмин қилинади:



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

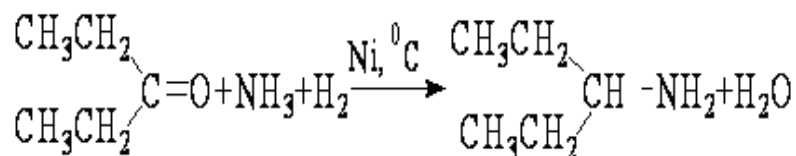


Сўнгра алдимин ёки кетимин чумоли кислота билан қуйидагича таъсирлашиб аминаминобирикмага қайтарилади:

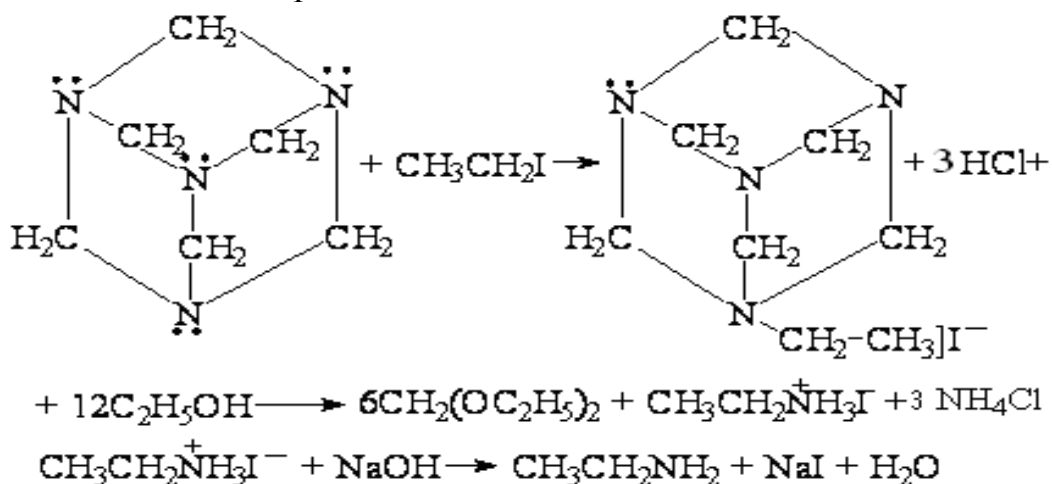


Лейкарт-Валлах реакцияси бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади

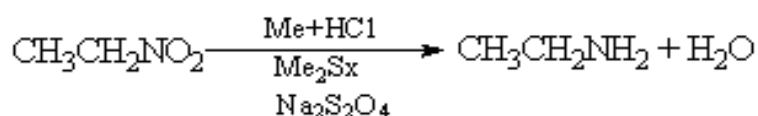
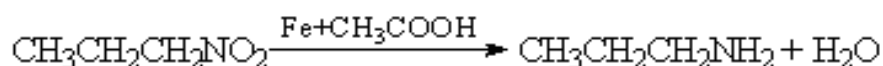
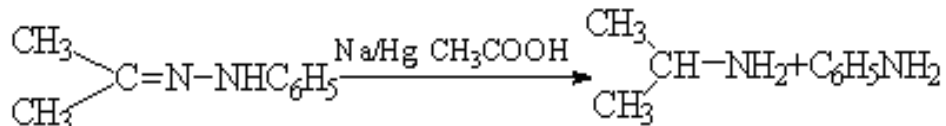
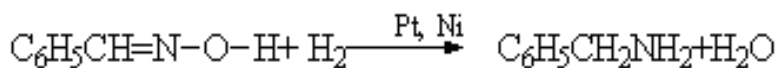
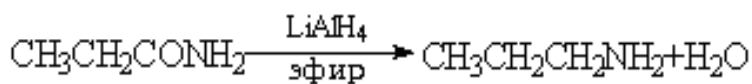
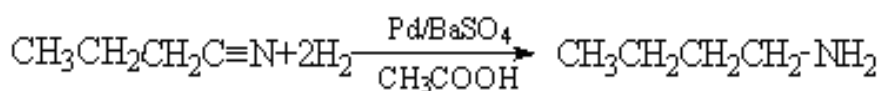
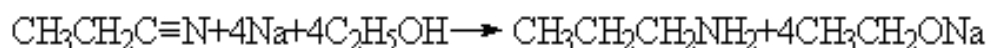
Альдегид ва кетонлардан аммиак, водород ва никель катализатори иштирокида қайтариб аминлар олиш мумкин:



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

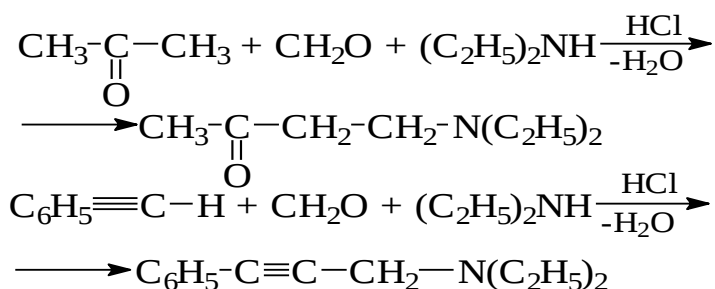


Молекуласи таркибида азот атоми тутган бирикмалар- нитриллар, изонитриллар, амидлар, иминлар, оксимлар, гидразонлар, нитро- ва нитрозобирикмаларни турли усуллар билан қайтариб аминобирикмалар олиш мумкин:

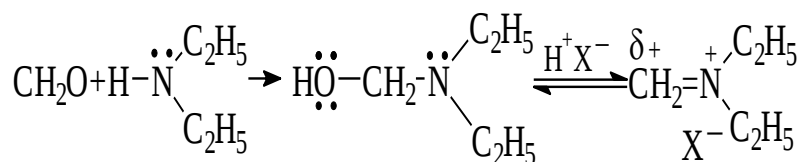


Аминларни аминометиллаш реакцияси (Манних К., 1912 й.) ёрдамида синтез қилиш мумкин. Манних реакциясида аммиак, бирламчи ёки

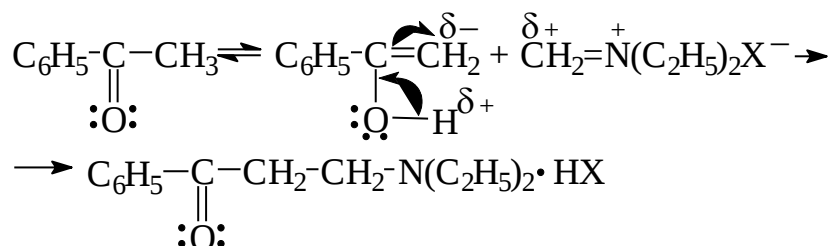
иккиламчи аминлар ҳамда формальдегид фаол водород атоми тутган органик моддалар билан реакцияга киритилади. Реакция кислота иштирокида яхши боради:



Таркибида фаол водород тутган моддаларга альдегидлар, кетонлар, нитроалканлар, кислоталар, ацетилен бирикмалари мисол бўлади. Аминометиллаш реакцияси қуйидагича механизмда боради, деб тахмин қилинади:

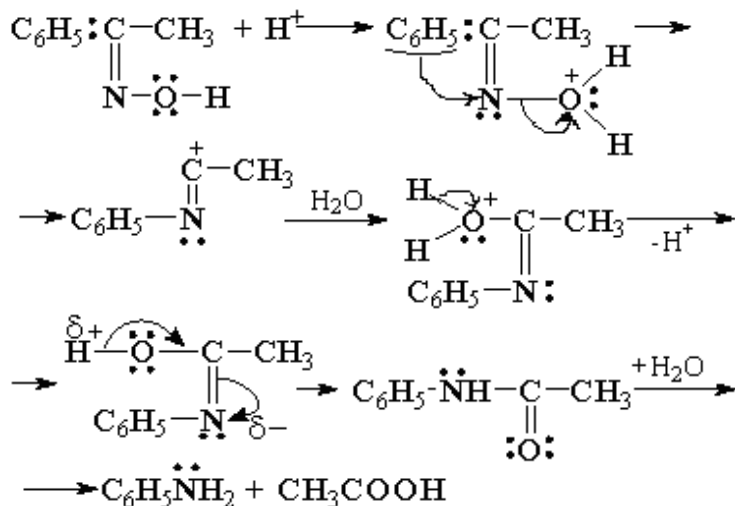


Карбонил бирикма эса енол шаклида реакцияга киришади:

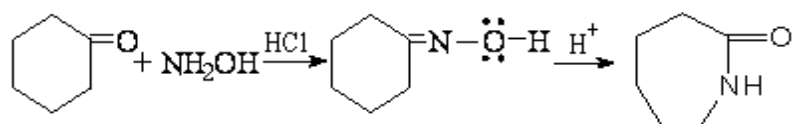


Аминобирикмалар турли хил қайта гуруҳланиш реакциялари ёрдамида ҳам олинади. Булардан Бекман, Гофман ва Курциус қайта гуруҳланишлари катта аҳамиятга эгадир:

а) Кетон оксимларини кучли кислота таъсирида аминларга айланишини
Э. Бекман аниқлаган (1886 й):

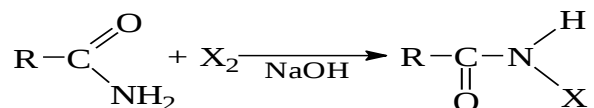


Бекман қайта гурухланиши ёрдамида саноатда циклогексанон оксимидан капролактамлини олиниди:

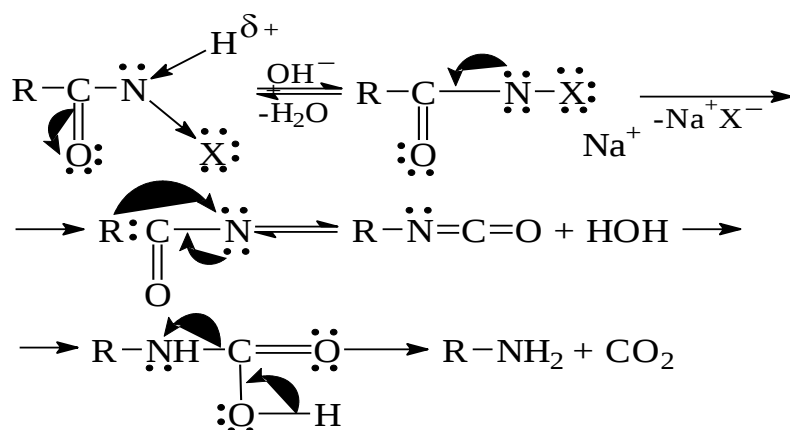


Маълумки, капролактамли капрон толаси олиш учун хом ашёдир.

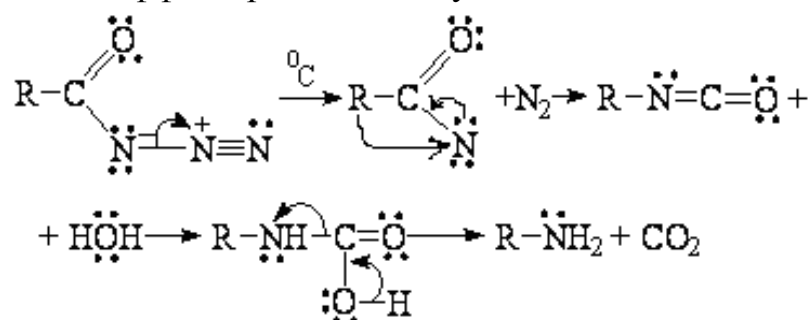
б) Кислота амидларидан бирламчи амин олишни 1881 йилда Гофман топган. Бу реакция галоген ва ишқор иштирокида боради. Даставвал, амид N-галогенамидга ўтади:



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



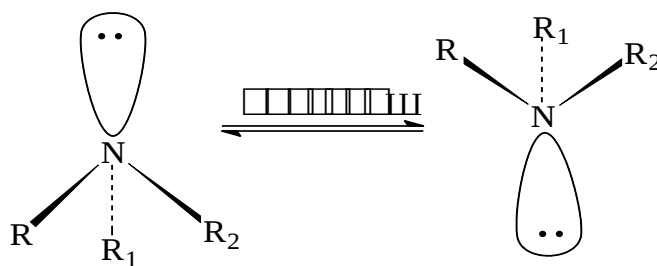
в) Кислота азидлари юқори ҳароратда парчаланиб, изоцианатга ўтишини Т. Курциус (1890 й.) аниқлаган. Бу қайта гурухланиш реакция-сининг механизми Гоффман реакциясига ўхшайди:



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

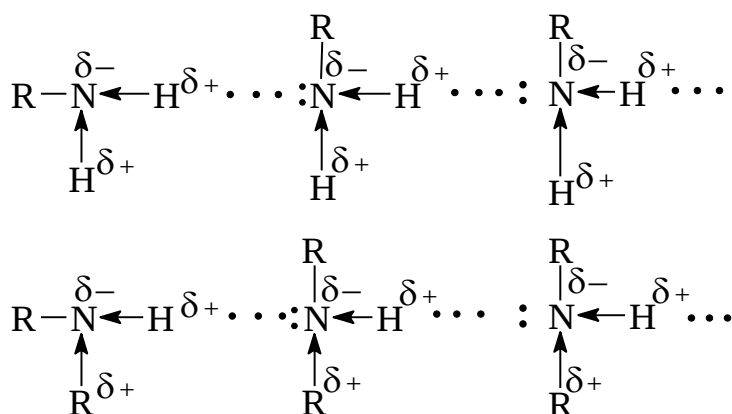
Аминлар молекуласидаги азот ато-мининг электрон орбиталлари sp^3 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг тақсимланмаган электронлар жуфти фазовий жиҳатдан йўналтирилган sp^3 типдаги орбиталда жойлашган. C-N боғнинг узунлиги 0.145 нм, N-H ники эса 0.1 нм га тенг.

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



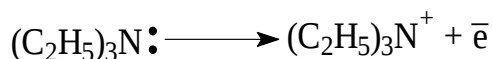
Аммо жуда тез борадиган инверсия туфайли бир конфигурация иккинчисига осон ўтиб туради. Шунинг учун оптик фаол антиподларни ажртиб олиш мумкин эмас.

Молекуляр массаси бир хил бўлган алифатик қатор аминобирималарда қуйидаги 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:

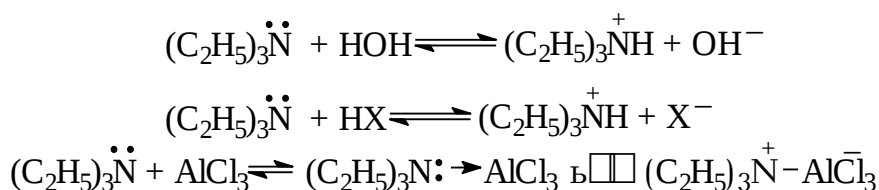


Учламчи аминларда бундай водород боғлари йўқ.

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:



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



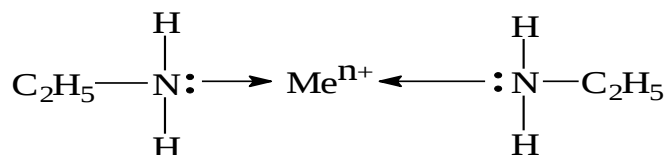
Аминларнинг асослик хоссасини характерлаш учун аммоний ионларининг кислоталик константасидан фойдаланиш мумкин:

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

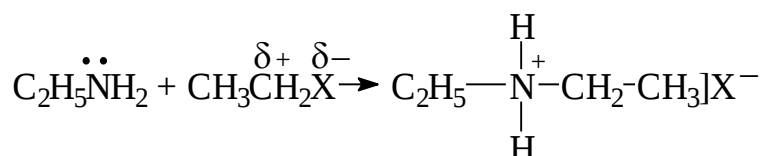
Бу қийматларни таққослаш, аминларнинг асос хоссасига эга эканлигидан ва айниқса, диалкиламинларни кучли асос эканлигидан дарак беради.

Аминлар кучли нуклеофиллар бўлиб, турли электрофиллар билан осон таъсирлашади.

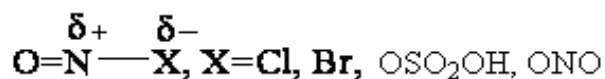
Аминлар металл ионлари билан реакцияга киришиб, доноракцептор комплексларини беради. Аминлар донор, металл ионлари эса акцептор вазифасини бажаради. Масалан,



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

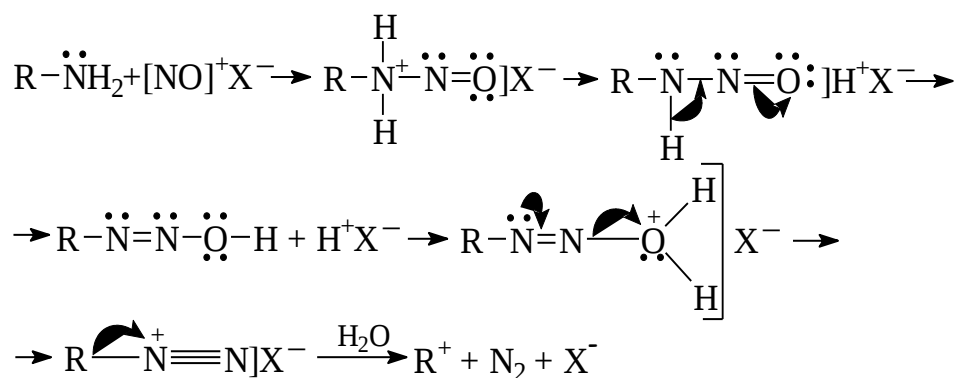


Аминларнинг N-электрофиллар билан реакцияси натижасида N-N боғи тутган органик бирикмалар ҳосил бўлади. Бу реакцияларни олиб бориш учун нитрозирловчи агентлар нитрит кислота ва нитрозил ҳосилаларидан фойдаланилади:

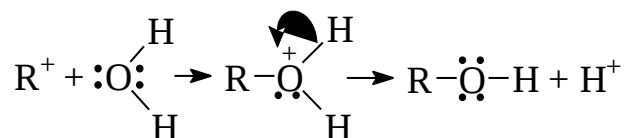


Реакция эркин нитрозоний катиони $[NO]^+X^-$ ҳосил бўлиши билан боради деб тахмин қилинади.

Бирламчи аминлар қуйидагича реакцияга киришади:

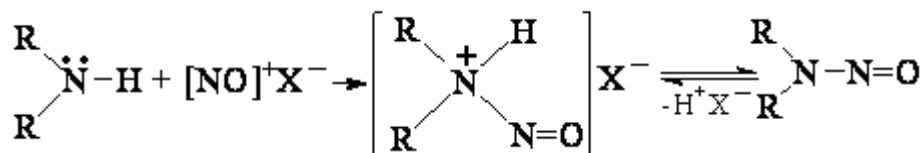


Карбокатион сув билан реакцияга киришиб спиртни беради:

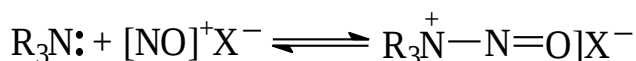


Аммо углерод занжирининг узунлиги катталашган сари кўшимча маҳсулот алкен ҳосил бўлиши осонлашади.

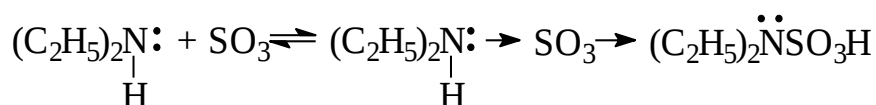
Иккиламчи аминлар нитрозирловчи агент билан реакцияга киришиб N-нитрозоаминларга айланади:



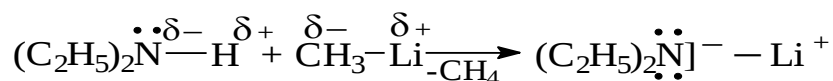
Нитрозоаминлар бирор эритувчида эритилса ёки қиздирилса характерли кўк ранг беради. Учламчи аминлар эса юқоридаги реагентлар билан тузлар ҳосил қилади:



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



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



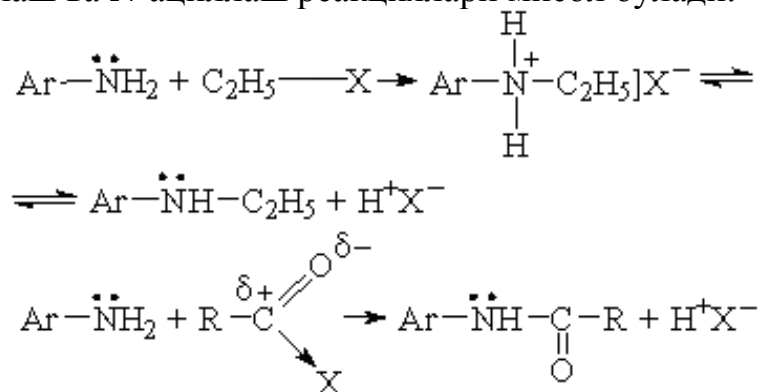
Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда кучсиз асослардир. Алифатик ва ароматик аминларнинг аммоний ионларнинг кислоталик константасини солиштирсак буни яққол кўриш мумкин.

Аминлар	$pK_{BH} + (H_2O)$
CH_3-NH_2	10.6
$C_6H_5-NH_2$	4.6
$(C_6H_5)_2NH$	0.78
$(C_6H_5)_3N$	0

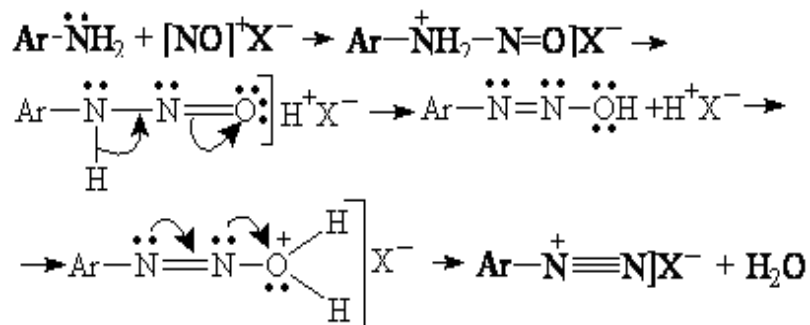
Демак, анилиннинг асослик хоссаси метиламинга нисбатан миллион марта кичик. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти бензол ҳалқасининг π -электронлари билан таъсирлашганлиги сабабли делокаллашгандир. Аминогуруҳ кучли электронодонор бўлганлиги учун +М-эффектга эга. Шунинг айтиш лозимки, молекулада фенил радикали ва аминогуруҳ сони ортса, азотнинг электронодонорлик хоссаси ортади. Агар турли ароматик аминларнинг ионланиш энергиясини солиштирсак буни кузатиш мумкин:

$\Delta \square \square \square$	$\square \text{й}, \square \text{е}$
$C_6H_5-NH_2$	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

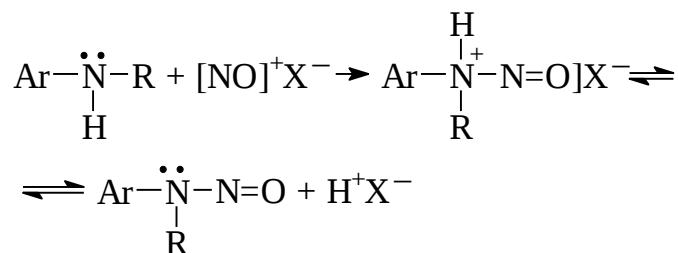
Алифатик аминларга ўхшаш, ароматик аминлар ҳам С-электрофиллар билан реакцияларга киришади ва С-N боғли бирикмаларни ҳосил қилади. Бунга N-алкиллаш ва N-ациллаш реакциялари мисол бўлади:



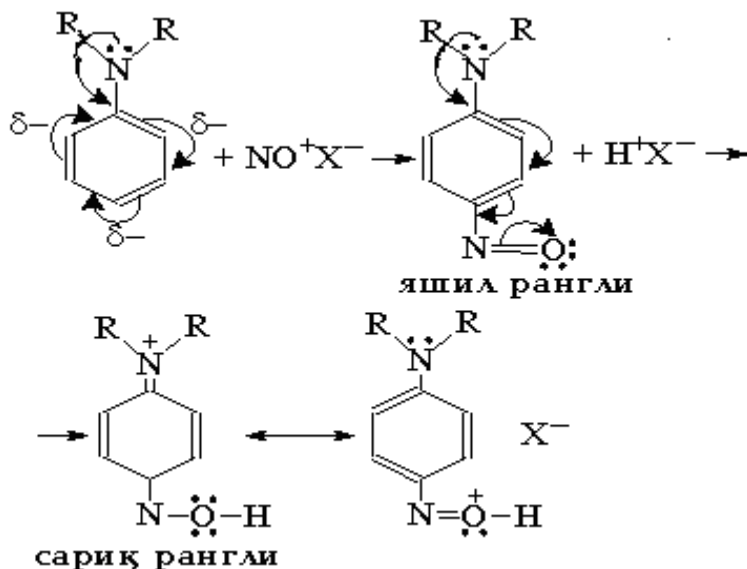
Ароматик бирламчи аминлар N-электрофиллар билан реакцияга киришиб, диазоний тузларини ҳосил қилади. Умумий ҳолда,



Иккиламчи ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаб N-нитрозоаминларга ўтади:

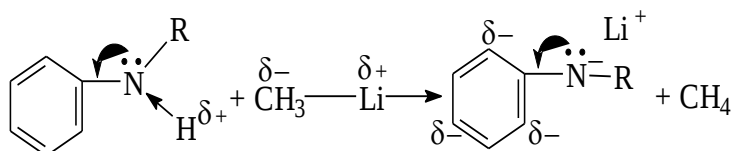


Учламчи ариламинлар эса С-нитрозобирикмалар ҳосил қилади:



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

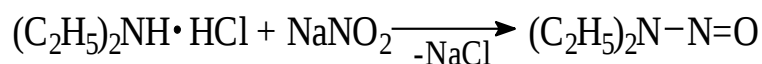
Аралаш аминларнинг ариламидлари қуйидаги реакция билан олинади:



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

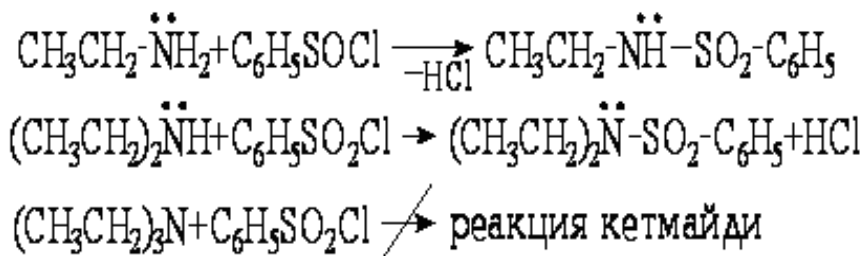
1. Бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик аминларнинг хлоргидратларини ва аммоний хлоридни бир-биридан ажратиш учун аралашмага абсолют спирт таъсир эттирилади. Бунда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузлари спиртта эрийди, аммоний хлорид эримайди, уни филтрлаб ажратиб олинади. Бирламчи, иккиламчи 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:

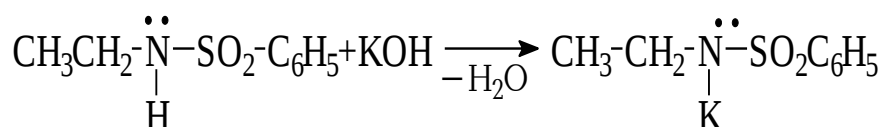


Учламчи аминнинг тузига ишқор қўшиб, тоза амин ажратиб олинади.

2. Аминлар аралашмасини ажратиш учун арилсульфохлорид таъсир этти-рилади:

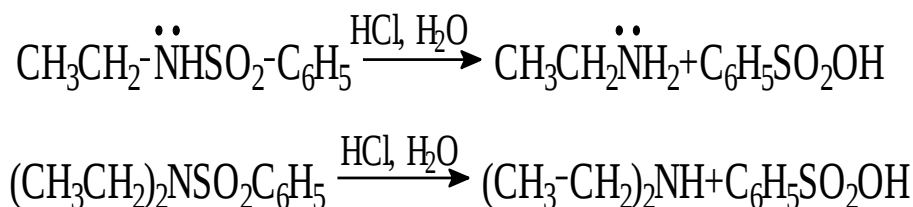


Аралашмага ишқор таъсир этилади, бунда бирламчи аминнинг амиди туз беради ва эрийди:

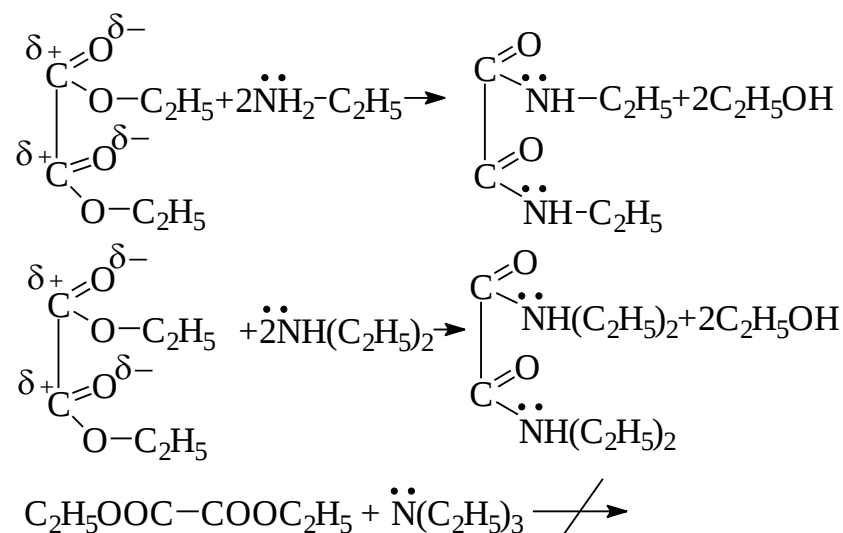


Иккиламчи аминдан ҳосил бўлган сульфонамид ва учламчи амин эса ишқорларда эримади. Агар шу аралашмани эфирда эритса, иккиламчи сульфонамид ва учламчи амин эрийди. Кейин эса эфирли эритмага суюлтирилган HCl қўшилса, учламчи амин туз беради ва сувда эрийди, иккиламчи аминнинг сульфонамиди эфирда қолади.

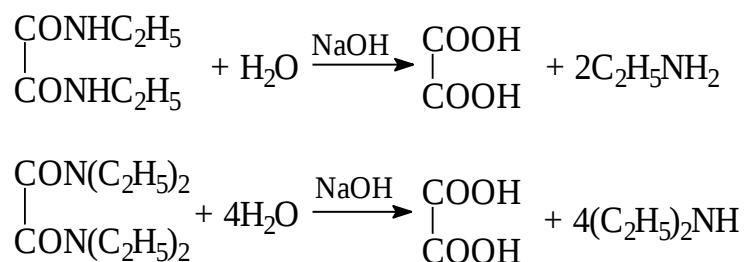
Бирламчи ва иккиламчи аминларнинг сульфонамидларидан гидролиз қилиб аминлар ажратиб олинади:



3. Диэтиоксалат бирламчи аминлар билан N,N-диалкилоксамидни, иккиламчи амин эса N,N,N¹,N¹-тетраалкилоксамидни ҳосил қилади. Учламчи амин диэтилоксалат билан реакцияга киришмайди:



Учламчи амин эфирда эрийди. N,N-Диалкилоксамид ва N,N,N¹,N¹-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. МЕТАЛЛООРГАНИК 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-Si), селенорганик ҳамда теллурорганик бирикмалар (C-Se, C-Te) ва ҳ-золар мисол бўлади.

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

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

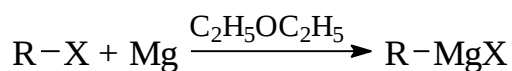
Айрим симоборганик бирикмалар уруғларни дорилашда ишлатилади. Триэтилалюминий полимерлар синтезида қўлланилади. Триэтилалюминий иштирокида олинган полиэтиленнинг занжири нормаль тузилишга эга бўлади.

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 ва 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:



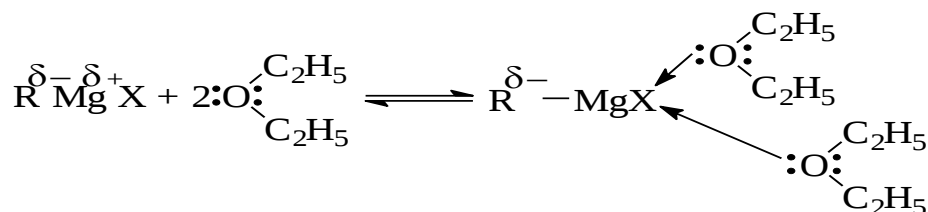
C-Cl 80,91 ккал/моль C-I 50,84 ккал/моль

Булардан иодалканлар реакцияга яхшироқ киришади. Арилмагнийгалогенидлар бром-ёки иодаренлардан синтез қилинди. Эфир иштирокисиз оддий шароитда магний метали галогеналкан ва галогенарен билан реакцияга киришмайди. Аммо реакцини босим остида ва қиздириш билан олиб борилса магнийорганик бирикма ҳосил бўлади. Хлорбензол магний метали билан автоклавда қиздирилса фенилмагнийхлорид ҳосил бўлади (П. П. Шоригин). Ҳозир фтороалканларни 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 нуклеофил хоссани намоён қилади. Бундай эритувчиларни қўллаб, 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 бўлади, 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.

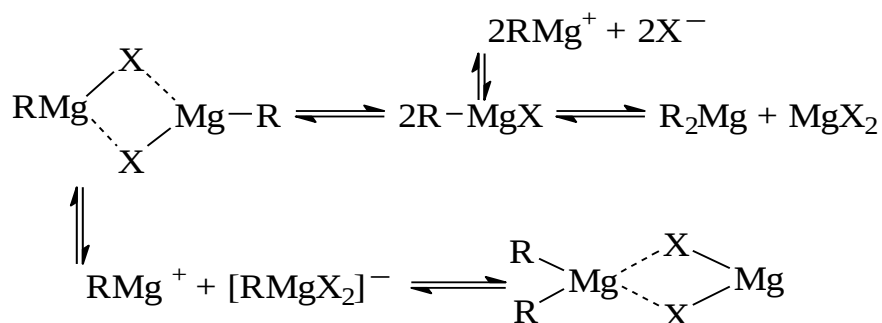
Углерод магнийга нисбатан электроманфий элемент бўлганлиги учун магнийорганик бирикмалардаги C-Mg боғи кутбланган бўлади. Углерод атомида электронларнинг зичлиги каттароқ мужассамланган. Шунинг учун магнийорганик бирикмалардаги R радикал анион характериға эга бўлади. Магнийорганик бирикмаларда Mg метали билан углерод боғи орасидаги

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 ҳоссага эга бўлган эритувчи молекулалари билан таъсирлашишини ва иккинчидан, димерлар ҳосил бўлишини таъминлайди.

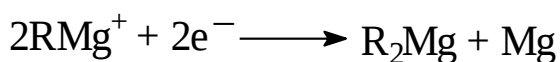
Эфир эритмасидан каттиқ ҳолатда ажратиб олинган Гриньяр реактиви молекуласини рентгенографик усулда текшириш шуни кўрсатдики, у диэфиратдан иборат бўлиб номунтазам тетраэдр тузилишга эга ва унинг марказида Mg атоми ётади. Масалан, этилмагнийбромид диэфират молекуласи чизикли бўлмаган тузилишга эга бўлиб, C-Mg ва Mg-Br боғлари орасидаги бурчак 124° га тенг. 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 каттиқ 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 миқдорда 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 эквимольяр миқдорда аралаштирилса, вақтнинг ўтиши билан нишон $(C_2H_5)_2Mg^*$ ва $MgBr_2^*$ лар орасида баробар тақсимланади.

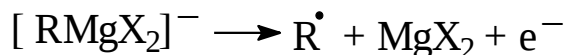
Демак, Гриньяр реактиви эритмада турли тузилишга эга бўлган мономерлар ва димерлар аралашмасининг мувозанатидан иборат:



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

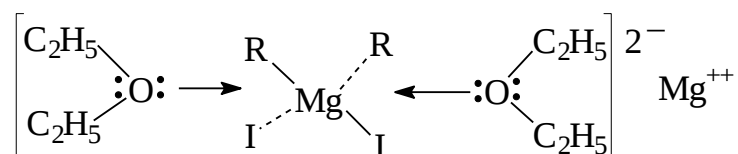


RMg^+ ионлари катодга томон ҳаракат қилади ва ундан электронларни бириктириб магнийгача қайтарилади. $[\text{RMgX}_2]^-$ ион анодга томон ҳаракат қилади ва электронларни беради:

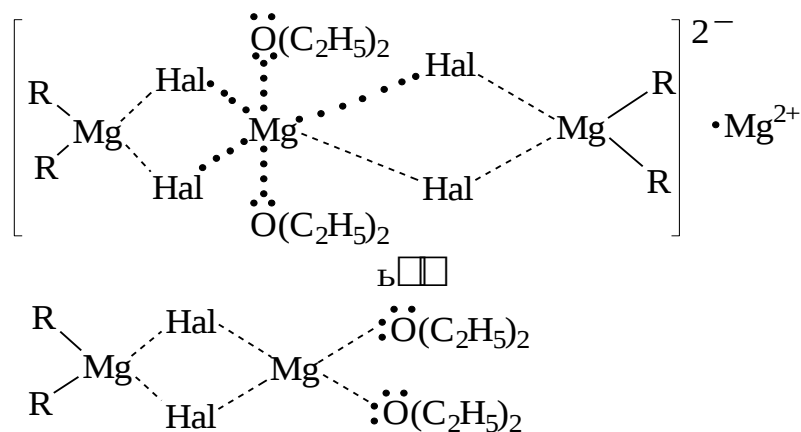


Юқорида келтирилган схемада эритувчи молекуласининг Гриньяр реактивидаги вазифаси кўрсатилмаган. Гриньяр реактивини тайёрлашда ва ундан фойдаланишда эритувчининг вазифаси катта. Магний атомининг мусбат заряди кислород атомларининг электронларини қисман тортиши натижасида кислородлар оксоний харақитерини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

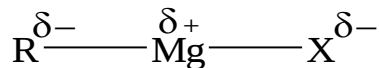
Л.П. Терентьев магнийорганик бирикмани электролиз қилиб, магний металининг фақат тенг ярми катодда ажралиб чиқишига асосланиб, Гриньяр реактиви диэфирати учун координацион формулани таклиф этган, унда магний атомларида бирининг координацион сони олтига тенг:



Умумун, 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 молекуларининг ҳосил бўлишини кичик концентрациясига ва кучли донор хоссага эга бўлган эритувчилар осонлаштиради. Алкилмагнийхлоридлар эса кучлироқ концентрацияга ва кучсиз донор хоссасига эга бўлган эритувчиларда асосан ассоциацияга учраган молекулалар ҳолида бўлади. Паст ҳароратда ва асосан кучли электронодонор эритувчиларда турли молекулалар орасидаги алмашилиш тезлиги кескин камаёди ва уларни ЯМР спектри ёрдамида айрим-айрим аниқлаш мумкин бўлади. Юқорида айтилганларни ҳисобга олиб, магнийорганик бирикмаларнинг эфир эритмасидаги тузилишларини қуйидагича ёзиш мумкин:



Аммо эритувчиларда уларнинг қандай тузилишга эга бўлишидан қатъий назар, кимёвий реакцияларда магнийорганик бирикмаларни иштирок этишини оддий формула RMgX орқали ифодалаш мумкин. Бу формулада кучли қутбланган боғлар ва углерод атомининг карбанион табиати мужассамлангандир:



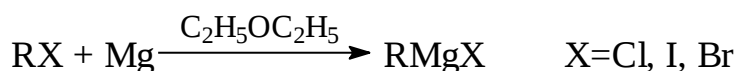
Магнийорганик бирикмалар кучли асос ва кучли нуклеофил хоссасига эга бўлган реагентлар бўлиб, турли органик ва анорганик бирикмалар билан реакцияга киришади.

$\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ боғи тутган винилгалогенидлардан магний органик бирикмалар олишда тетрогидрофуран (ТГФ) ишлатилса, реакция унуми юқори унум билан боради. ТГФ эфирга нисбатан кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган эритувчи.

ТГФ молекуласидаги эфир қолдиғи бўлган алкил гуруҳининг ҳалқа холида бўлиши кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашишига қулайлик яратади ва тетрогидрофурандаги магнийнинг қарорлиги ошади.

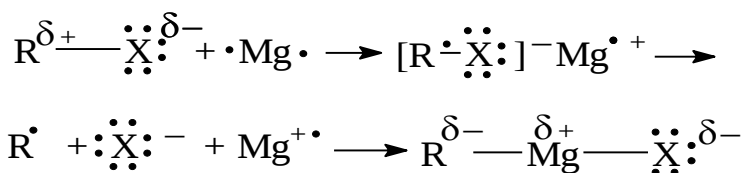
Ҳозирги даврда магнийорганик бирикмаларни учта катта турга-Гриньяр, Норман ва Иоцич реактивларига бўлиш мумкин.

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

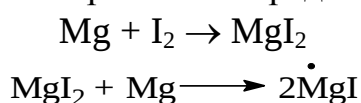


Реакция металл юзасида боради, у электронодонор, углерод-галоген боғи эса электроноакцептор вазифасини ўтайди.

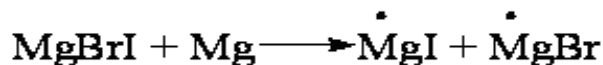
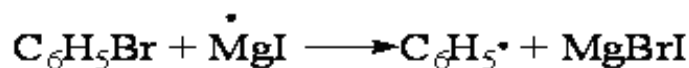
Оралиқ заррачалар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади:



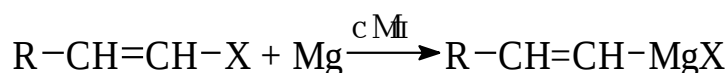
Кўпинча галогенаренлар билан реакция олиб борилганда магний металини фаоллаштириш зарур бўлади. Бунинг учун магний метали кириндиси устига 2-3 бўлак йод қўшилди ва аста-секин бинофша рангли буғ ҳосил бўлгунча қиздирилади. Йоднинг буғлари магний метали билан таъсирлашиб, электрон ташувчи бир валентли радикал ҳосил қилади:



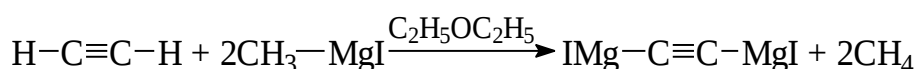
У эса галогенарен билан қуйидагича реакцияга киришади:



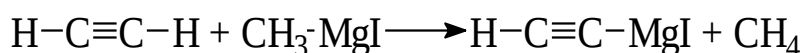
Норман реактиви 1954 йилда очилган бўлиб, $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ боғи тутган тўйинмаган галогенбирикмалар ва магний металидан ТГФ эритмасида олинади:



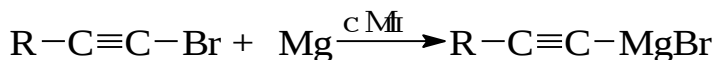
Иоич реактивини олиш учун Гриньяр реактивидан ва ацетилен углеводородларидан фойдаланиш мумкин:



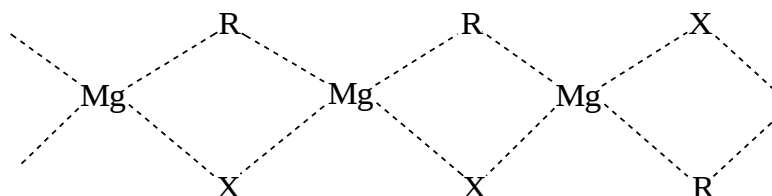
Агар эритувчи сифатида ТГФ ишлатилса, ацетилен молекуласидаги битта водород реакцияга киришади:



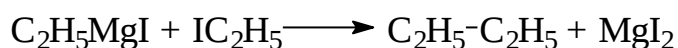
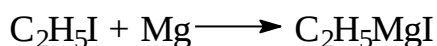
ТГФ дан фойдаланиб, хатто $\text{C}(\text{sp})\text{-X}$ боғи тутган α -бромацетилен бирикмаларидан ҳам Иоич реактивларини олиш мумкин:



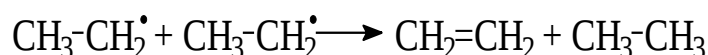
Умуман, эритувчи ишлатмасдан олинadиган магний органик бирикмалар рангсиз, аморф эримайдиган кукун моддалар бўлиб, кислород билан осон реакцияга киришади. Улар қаттиқ ҳолда полиассоциатлардан иборат бўлади:



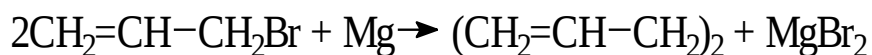
Магнийорганик бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнида турли қўшимча реакциялар натижасида тўйинган ва тўйинмаган бирикмалар чиқади. Агар магний метали устига галоганалкан тезроқ қўшилса қўшимча маҳсулот сифатида тўйинган углеводородлар ҳосил балади. Демак, Вюрц реакциясига ўхшаш реакция кетади:



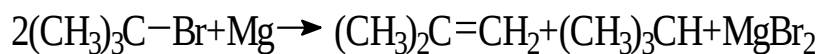
Шу реакция билан бир вақтда радикалларнинг қайта гуруҳланиши содир бўлади:



Аллил типидagi галогенбирикмаларда асосан қўшимча реакция боради:

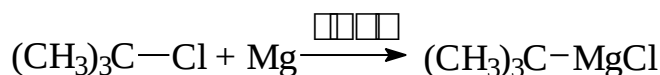


Иккиламчи ва айниқса, учламчи радикал тутган бром ва йодалканлар магний таъсирида углеводородларга айланади:



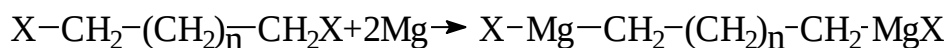
Алкилмагнийгалогениднинг унуми галогеннинг табиатига ва унинг занжирдаги ўрнига боғлиқ. Бирламчи галогеналканлардан магнийорганик бирикмалар энг юқори унум билан олинади. Масалан, пропибромиддан 92%, изопропибромиддан эса 83% унум билан магнийорганик бирикмалар олиш мумкин. Изопропилийодиддан эса фақат 60% унум билан изопропилмагниййодид олинади.

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

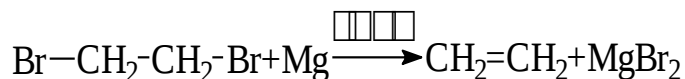


Дигалогеналканлар галоген атомларининг бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлигига қараб, реакцияга ҳар хил тезликда киришади.

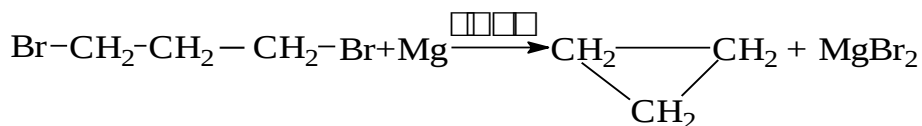
Агар дигалогеналканларда $n \geq 2$ дан катта бўлса, бисмагнийорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



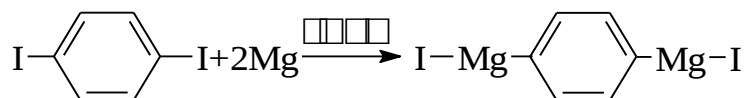
Иккала бром атомлари углерод атомларида ёнма-ён (вициналь) ҳолатда жойлашган бўлса, доимо тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади:



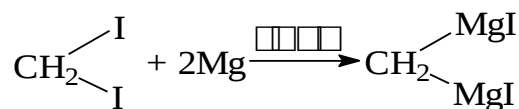
Агар реакцияга 1,3-бромпропан олинса, магнийорганик бирикма ўрнига циклопропан ҳосил бўлади:



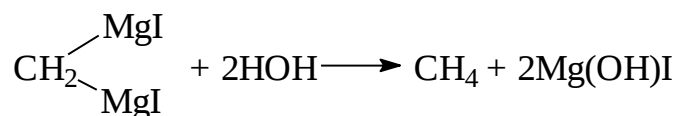
1,4-Дибромбензол ва 1,4-дибромнафталинларда фақат битта бром ҳисобига магнийорганик бирикмалар ҳосил бўладиган бўлса, 1,4-дийодбензолда эса иккала йод ҳисобига реакция боради:



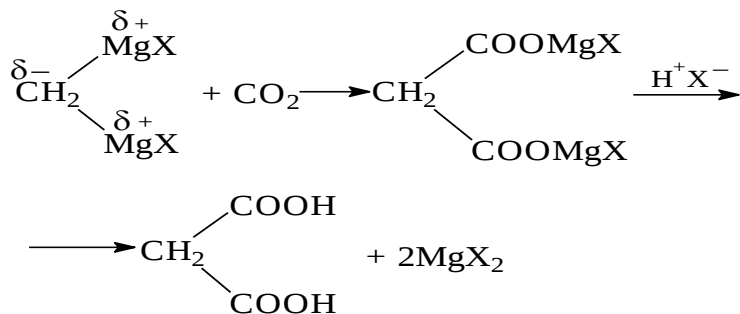
Галоген атомлари битта углерод атомида жойлашган бўлса биметалорганик бирикма олиш мумкин. Бунинг учун магнийга ёки унинг амальгамасига дийодометаннинг эфирдаги эритмаси таъсир эттирилади:



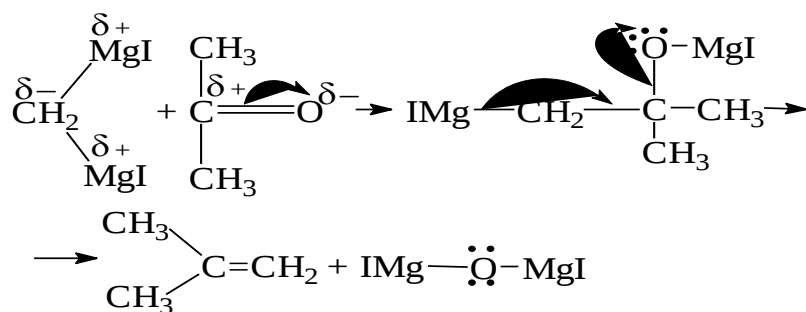
У сув билан реакцияга киришса метанни ҳосил қилади:



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



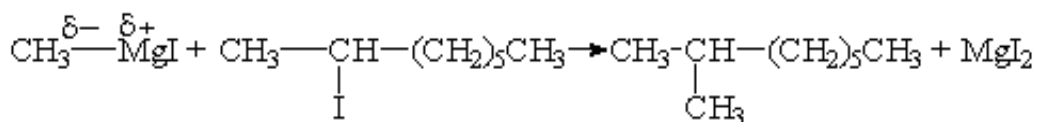
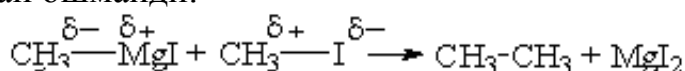
Биметалорганик бирикма кетон билан реакцияга киришиб тўйинмаган углеводородга айланади:



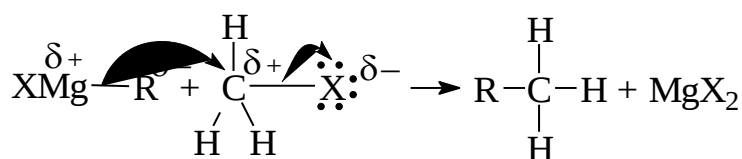
Демак, реакция натижасида кетоннинг кислород атоми метилен гуруҳга алмашади.

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.

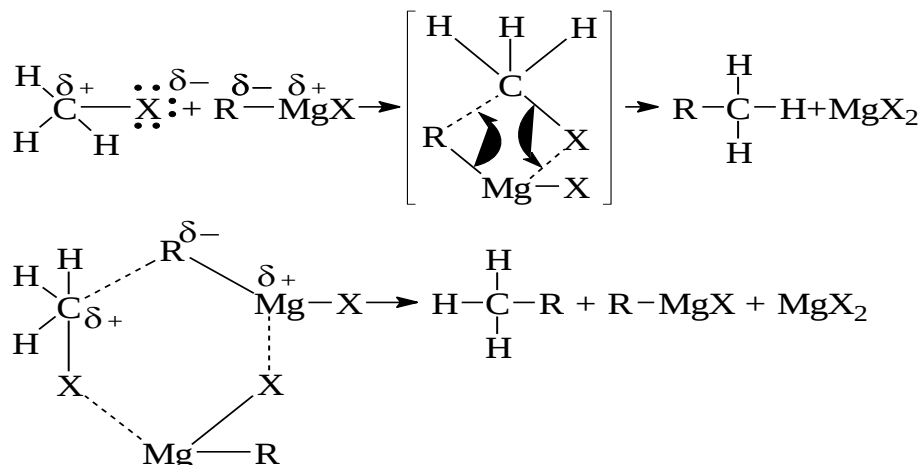
Магнийорганик бирикмалар нуклеофил сифатида галогеналканлар билан таъсирлашиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, метилмагниййодид ва метилйодиддан юқори унум билан этан олиш мумкин бўлса, унинг 2-йодоктан билан реакциясида эса 2-метилоктаннинг унуми 37% дан ошмайди:



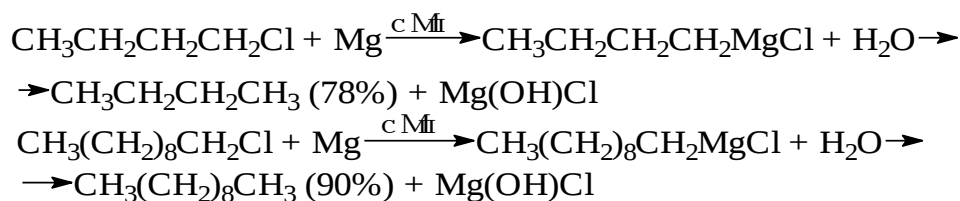
Бу реакцияларни қуйидаги умумий схема орқали боради деб қараш мумкин:



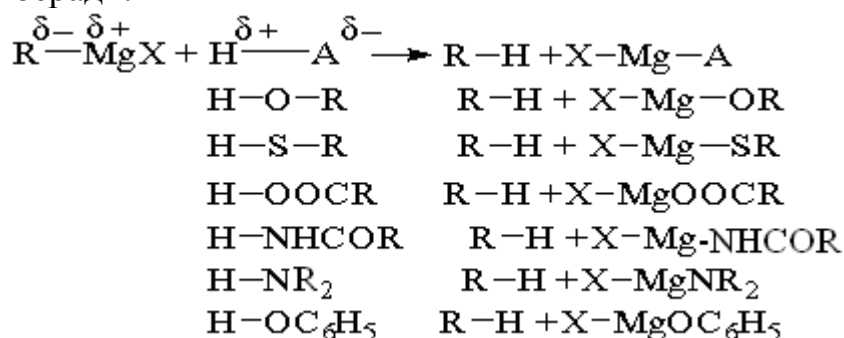
Аммо магнийорганик бирикмалар эфир эритмасида мономер, димер шаклида бўлади. Шунинг учун галоген атомининг нуклеофилъ алмашилиш реакцияларида уларнинг қатнашиши эҳтимоли юқорироқ бўлади:



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 орқали юқори унум билан бутан ва декан синтез қилинади:

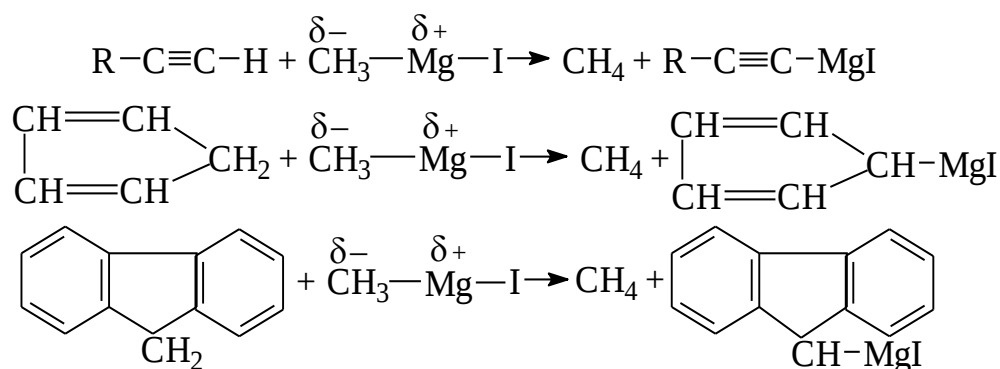


Умуман, магнийорганик бирикмалар ҳисобига турли-туман реакциялар олиб борилади. Улар таркибида фаол водород атоми тутган органик бирикмалар реакцияга киришиб, тўйинган углеводородларни ва магний ҳосилаларни беради:

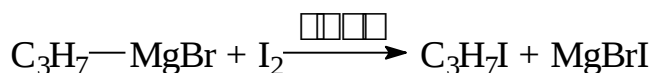


Агар реакцияга метилмагниййодид олинса, у фаол водород атоми тутган моддалар реакцияга киришади ва метанга айланади. Ҳосил бўлган метаннинг ҳажмини ўлчаб, водород тутган моддаларни миқдор жиҳатдан аниқлаш мумкин. Бу Чугаев, Церевитинов, Терентьев усули деб аталади. Фаол модда тутган моддаларга сув, спирт,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

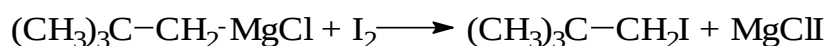
Ацетилен, циклопентадиен ва флуорен молекуласидаги водородлар ҳам магнийорганик бирикма билан осон реакцияга киришади ҳамда магнийорганик бирикма ҳамда янги магнийорганик бирикма ва CH_4 ҳосил бўлади:



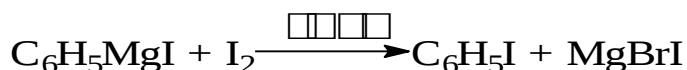
Гриньяр реактивлари кислород, галогенлар, олтингугурт билан реакцияга киришиб янги бирикмаларни ҳосил қилади. Бундай реакция ёрдамида бромалканлардан йодалканлар синтез қилинади:



Айниқса, неопентилхлориддан неопентилйодид олиш реакцияси юқори унум билан боради:



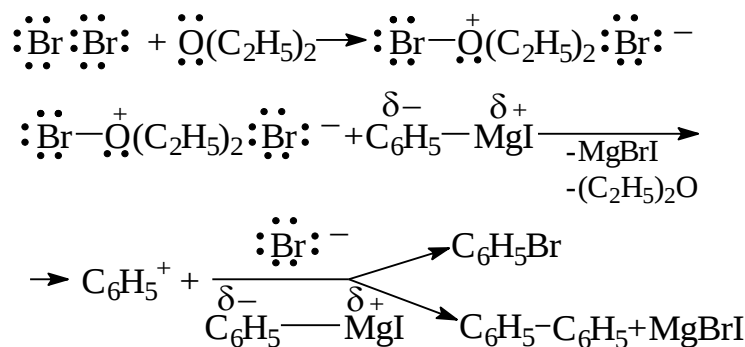
Фенилмагнийбромид ва йоддан 80% унум билан йодбензол олинади:



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

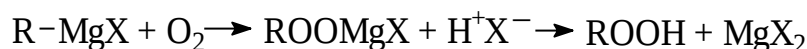


Дифенил ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Бром молекуласи эфир билан комплекс ҳосил қилади, у фенилмагниййодидга таъсир этиб фенилкарбокатионни беради. Фенил- карбокатион эса бром аниони ёки фенилмагниййодид билан реакцияга киришади:



Натижада бромбензол билан дифенил ҳосил бўлади.

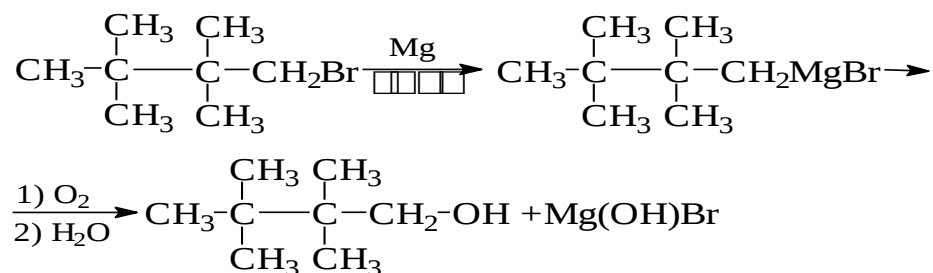
Паст ҳароратда Гриньяр реактивлари ҳаво кислородини ютади ва гидропероксидларни ҳосил қилади:



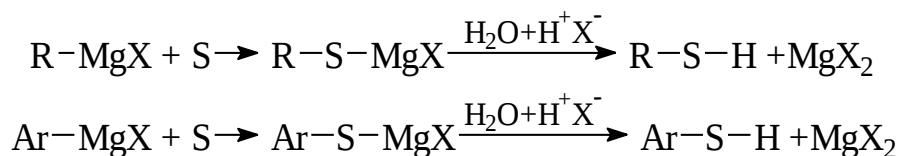
Агар магнийорганик бирикма ортиқча миқдорда олинса спирт ҳосил бўлади:



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



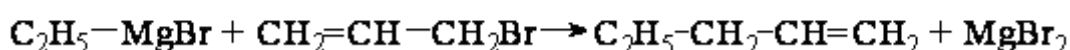
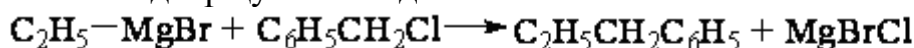
Олтингугурт ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади ва меркаптанларни ҳамда тиофенолларни ҳосил қилади:



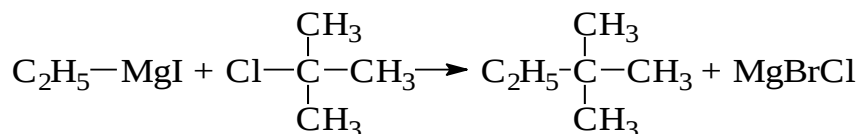
Аммо, бу реакциялар синтетик аҳамиятга эга эмас, чунки бу бирикмалар бошқа оддий ва арзон усуллар билан олинади.

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

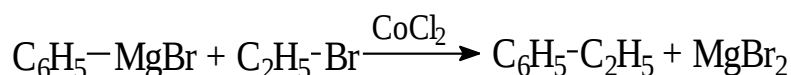
Гриньяр реактивидан фойдаланиб, юқори унум билан углеводородлар олиш учун реакцияга фаол галоген атоми тутган бензилхлорид ва аллилгалогенидлар қўлланилади:



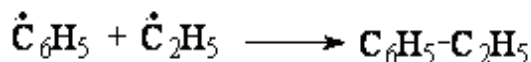
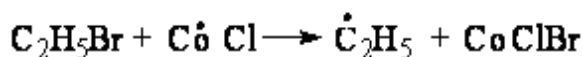
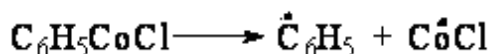
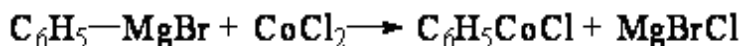
Бундай реакцияларга бирламчи ва иккиламчи галогенлаканлар олинса углеводородлар ҳосил бўлмайди. Аммо иккинчи реагент учламчи бутилхлорид бўлса реакция нормаль боради:



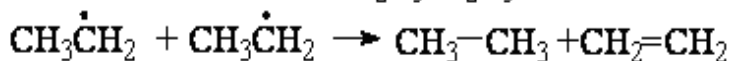
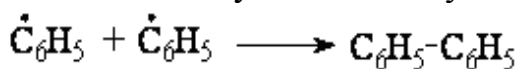
Бирламчи ва иккиламчи галогеналканларни магнийорганик бирикма билан реакцияга киритиш учун катализатор сифатида оз миқдордаги CoCl_2 ишлатилади. Бунда реакция яхши унум билан боради ва углеводородларни ҳосил қилади:



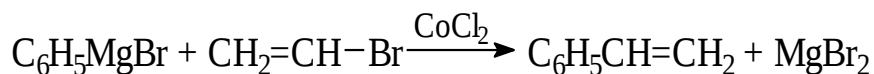
Реакция радикал механизмда боради деб тахмин қилинади:



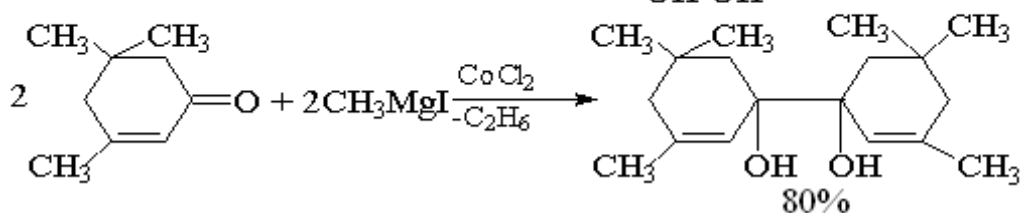
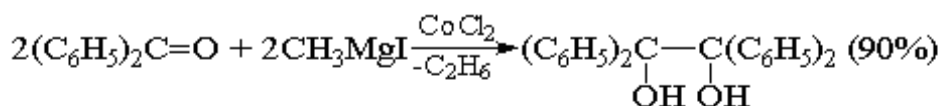
Реакция натижасида яна қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади:



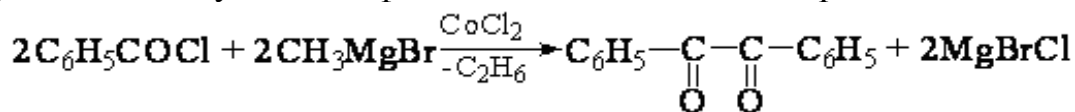
1-5 моль сувсиз кобальт хлорид тузи ишлатилса, ҳатто реакцияга ёмон киришадиган винилбромид ҳам фенилмагнийбромид билан таъсирлашиб, 50-70% унум билан стирол ҳосил қилади:



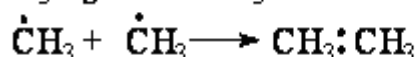
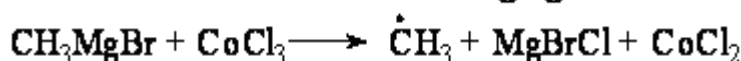
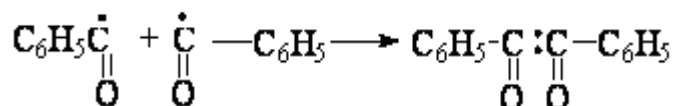
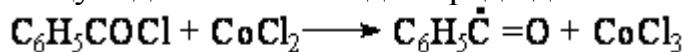
Магнийорганик бирикмаларнинг кетонлар билан реакцияси кобальт хлорид иштирокида олиб борилса, спиртлар ўрнига пинаконлар ҳосил бўлади:



Бензоилхлориднинг метилмагнийбромид билан реакцияси шу катализатор иштирокида олиб борилганда ҳам нуклеофил бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлмасдан фақат дикетон- бензилни беради:

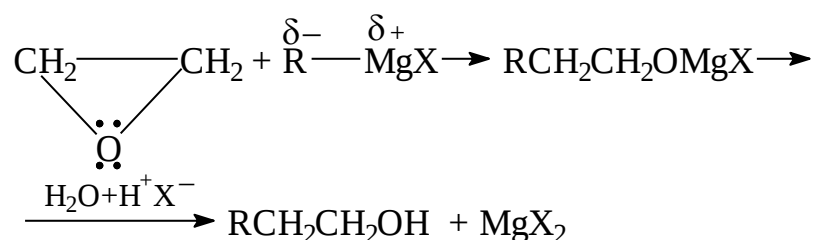


Бу реакцияни куйидаги механизмда боради деб тахмин этилади:

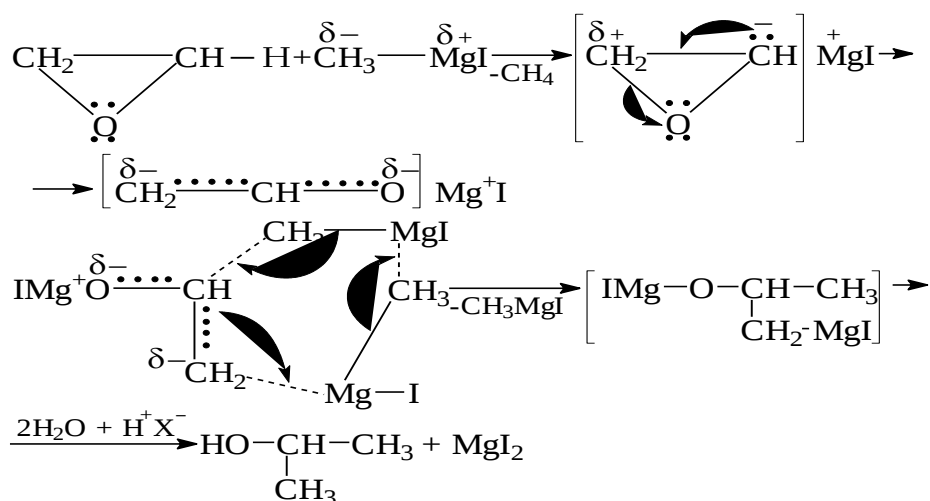


Магнийорганик бирикмалар чумоли альдегиди билан реакцияга киришиб бирламчи спиртларни ҳосил қилади, кўпинча альдегид параформ шаклида ишлатилади.

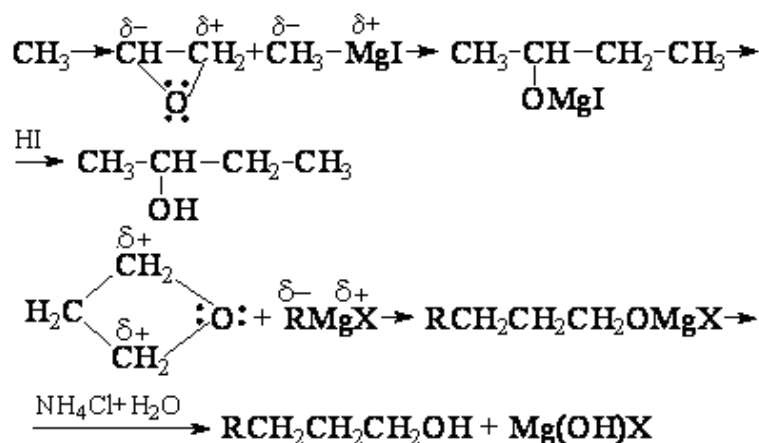
Уч ва тўрт аъзоли ҳалқа тутган оддий эфирлардан ҳам осонгина спиртлар олиш мумкин:



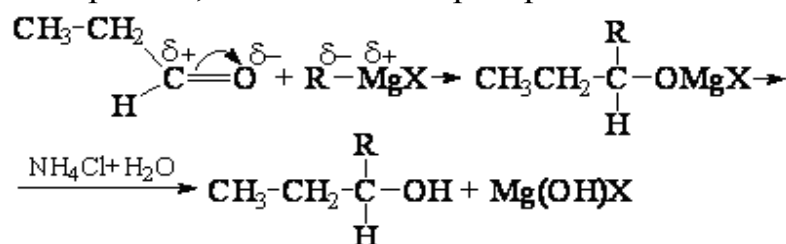
Қўшимча маҳсулот сифатида иккиламчи спирт ҳосил бўлади. Реакция шароитида этилен оксиди қисман изомеризацияга учраб ацетальдегидга ўтади. Магнийорганик бирикма этилен оксиди билан фақат нуклеофил реагент бўлиб эмас, балки асос сифатида ҳам реакцияга киришади:



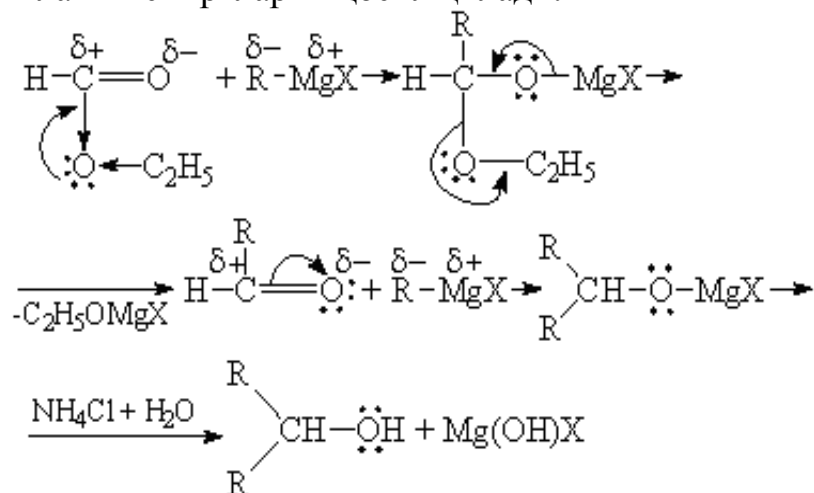
Пропилен оксидининг магнийорганик бирикма билан реакцияси натижасида спиртлар аралашмаси ҳосил бўлади ва реакцияда иккиламчи спиртнинг миқдори кўпроқ ҳосил бўлади:



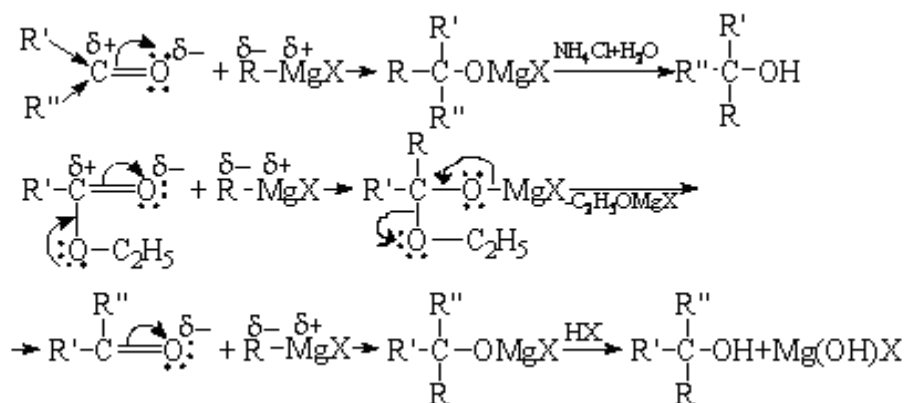
Сирка альдегидидан бошлаб, ҳамма альдегидлар Гриньяр реактиви билан реакцияга киришиб, иккиламчи спиртларни ҳосил қилади:



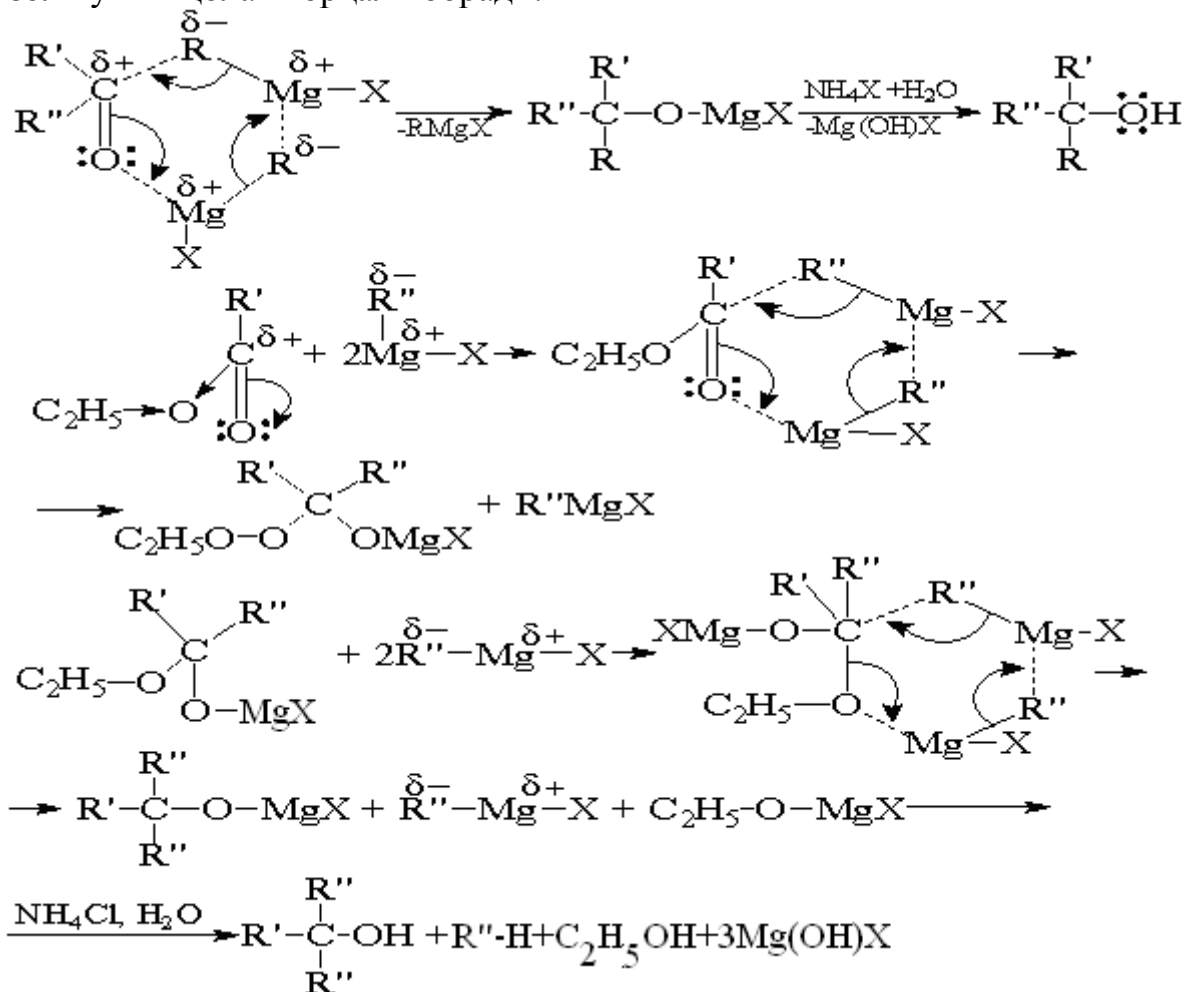
Чумоли кислотанинг мураккаб эфири 2 моль магнийорганик бирикма таъсирида иккиламчи спиртларни ҳосил қилади:



Кетонлар ҳамда чумоли кислотадан бошқа ҳамма карбон кислоталар мураккаб эфирлари R-MgX таъсирида учламчи спиртларни беради:

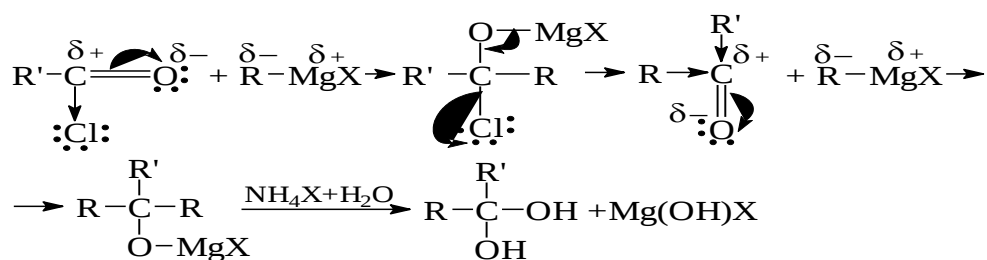


Шу реакциянинг механизми нуклеофил бирикиш бўлиб, реакция олти аъзоли ўтиш ҳолати оркали боради:

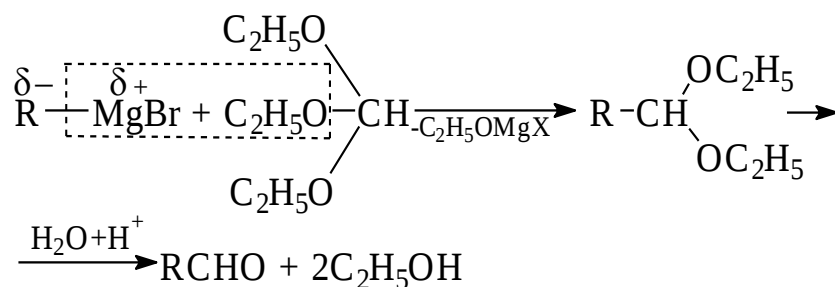


Юқорида реакцияларни биринчи босқичда тўхтатиб, альдегид ёки кетонни ажратиш олиш мумкин.

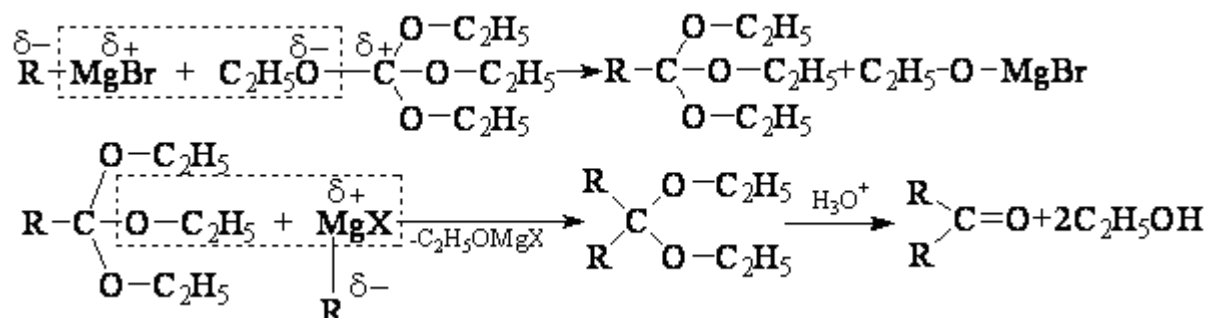
Агар кислота хлорангидридларига 2 моль Гриньяр реактиви таъсир эттирилса учламчи спирт ҳосил бўлади:



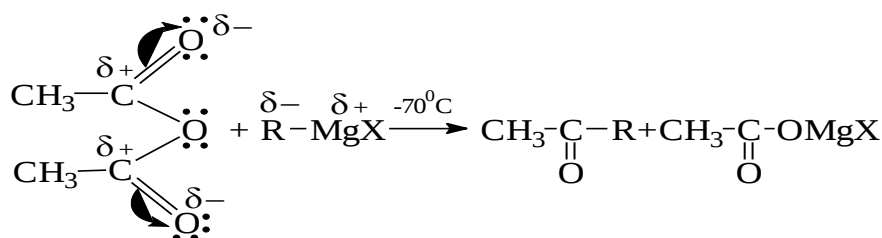
Альдегидлар олиш учун орточумоли эфирларига магнийорганик бирикма томчилатиб қўшилади:



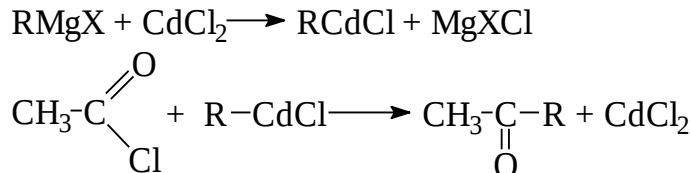
Кетонлар олиш учун кислоталарнинг ҳосилаларига Гриньяр реактиви қўшилади. Айниқса, ортокўмир эфирларига магнийорганик бирикма қўшиб, ҳосил бўлган моддаларни гидролизга учратилса кетонларга ўтилади:



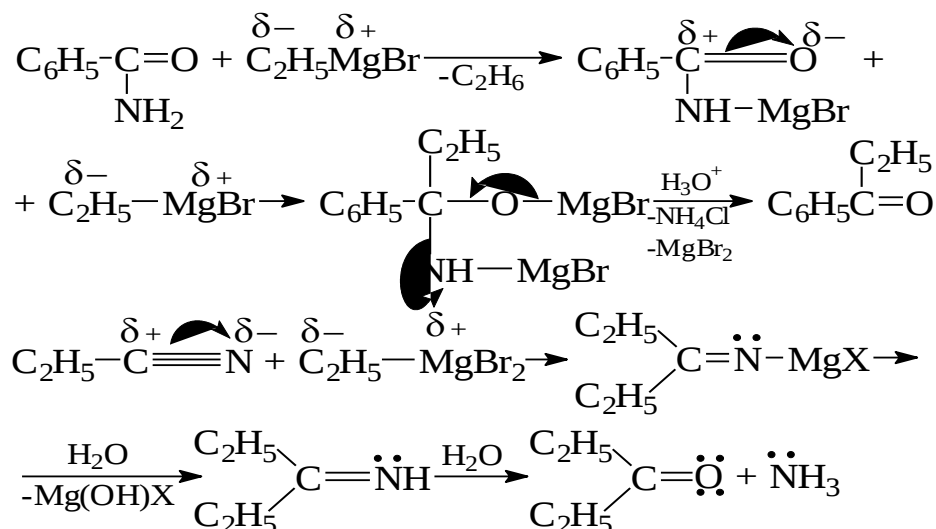
Кислота ангидриди магнийорганик бирикма билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



Кислотанинг хлорангидридларидан кетонга ўтиш учун магнийорганик бирикмага CdCl_2 қўшилади ва кадмийорганик бирикма ҳосил қилинади, у эса хлорангидрид билан кетон беради:



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

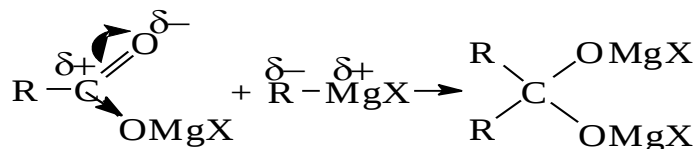


Умуман, магнийорганик бирикма карбон кислоталарнинг ҳосилалари билан реакцияга киришади. Кислота ҳосилаларининг реакцияга киришиш

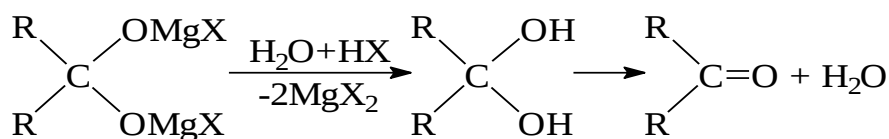
қобилияти карбонил гуруҳ углерод атомининг мусбат заряди қийматига боғлиқ ва қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



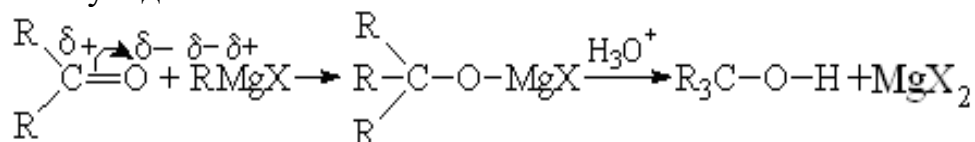
Шу қаторнинг охирида карбон кислоталарнинг тузлари ётади. Аммо улар ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади:



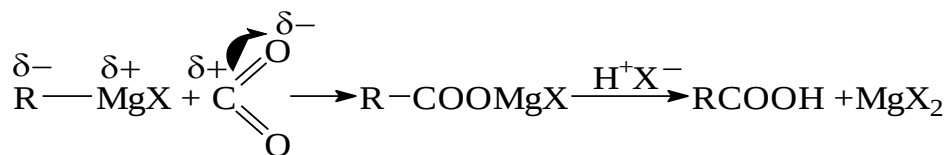
Бу бирикмани гидролиз қилинса кетон ҳосил бўлади:



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



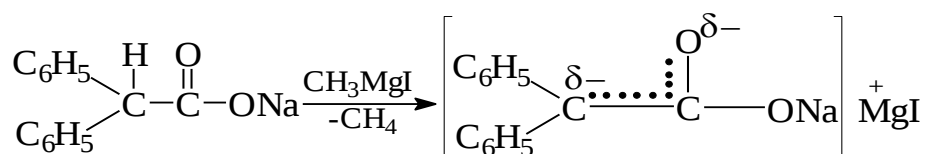
Магнийорганик бирикмалардан карбон кислоталар синтез қилинади. Бунинг учун магнийорганик бирикманинг эфирдаги эритмасига ортиқча миқдордаги қаттиқ CO_2 қўшилади ёки аксинча Гриньяр реактивининг эфирли эритмаси ортиқча миқдордаги CO_2 қўшиш керак:



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

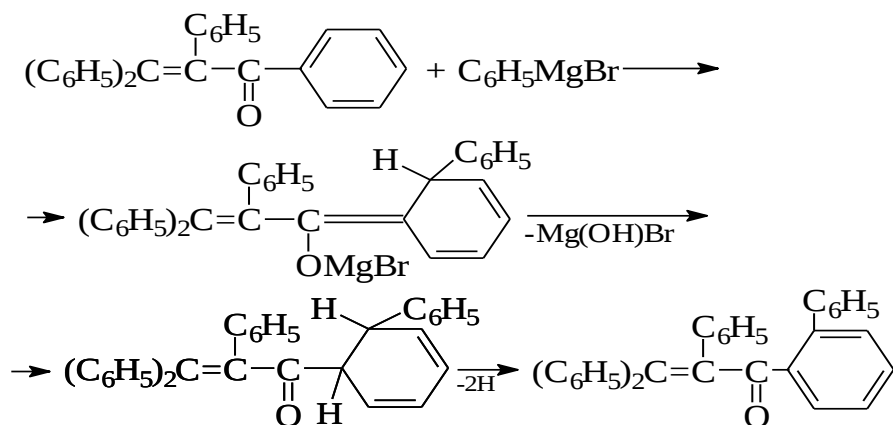


Агар карбон кислоталарнинг α -ҳолатида метин водород атоми бўлса, магнийорганик бирикма шу водородни тортиб олади ва қуйидаги тузни беради:

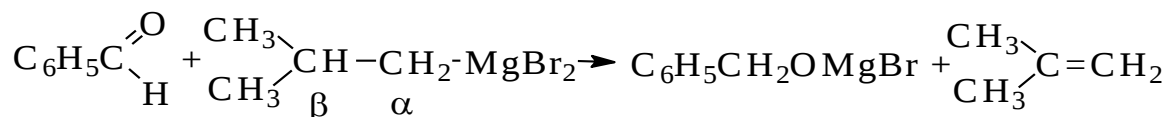


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{\delta+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \left[\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\delta-}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-\overset{\delta-}{\text{C}}(\text{O})-\text{ONa} \right] + \text{MgI} \rightarrow \\ \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}-\text{MgI}}{\text{CH}_3}}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COONa} \xrightarrow[\text{-NaI, MgI}_2]{\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+\text{I}^-} \text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3}}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH} \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \delta+ \qquad \qquad \delta- \qquad \qquad \delta+ \\
 \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr} \rightarrow \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{MgX} + \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{MgX} \rightarrow \\
 \xrightarrow[\text{-2MgX}_2]{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{X}^-} \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH} \quad 25\% \\
 \qquad \qquad \qquad \updownarrow \\
 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{O} \quad 75\%
 \end{array}$$
$$\begin{aligned} &\text{CH}_3\text{-CH=CH}-\overset{\delta+}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta-}{\text{C}_2\text{H}_5}-\overset{\delta+}{\text{MgBr}} \longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{MgBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+} \\ &\longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH} + \text{Mg(OH)Br} \end{aligned}$$

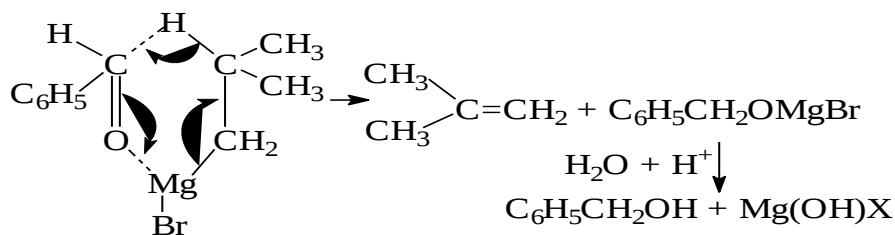
169



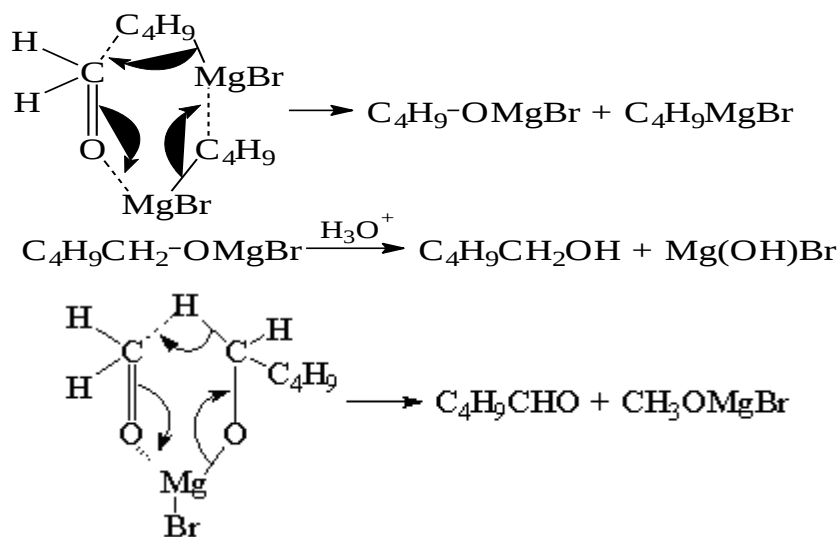
Магнийорганик бирикмаларда айрим қўшимча реакциялар ҳам кетади. Айниқса, учламчи спиртлар олишда дегидрогенланиш реакцияси натижасида тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади. Бунда Гриньяр реактивлари қайтарувчи вазифани бажаради:

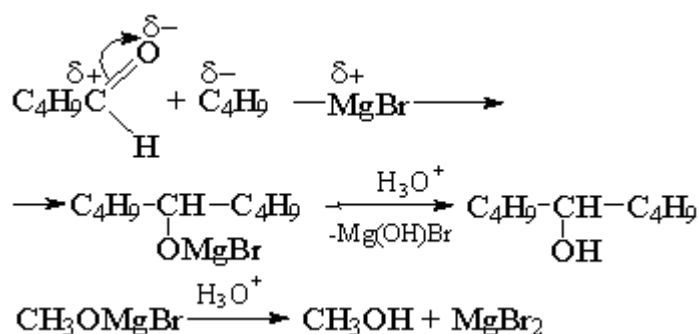


Бу реакциянинг кетиши учун Гриньяр реактивининг β-ҳолатида водород бўлиши керак. Реакция гидрид ўтиш билан қуйидагича боради:

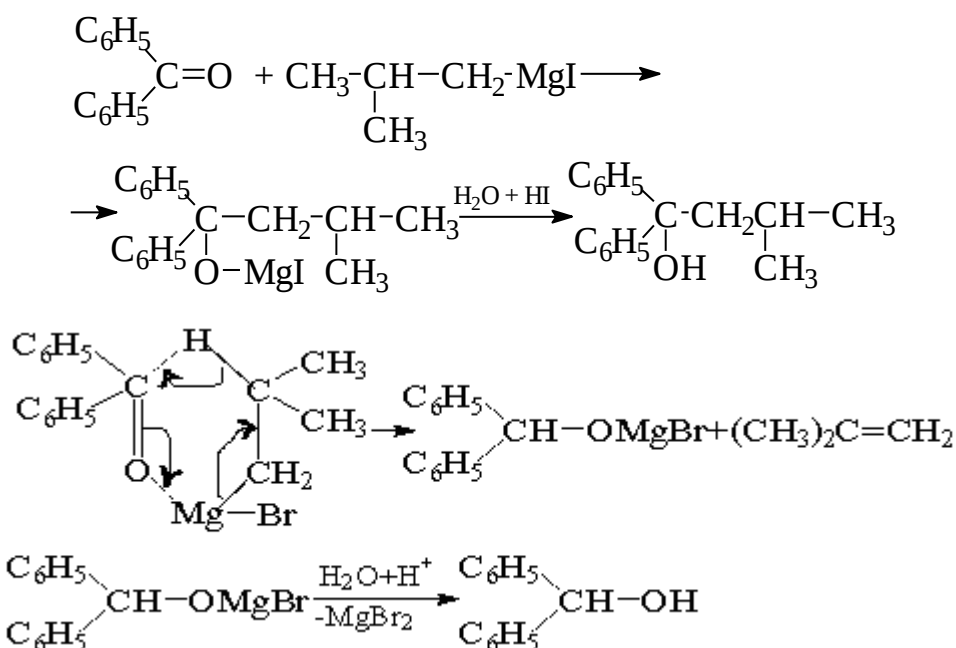


Шунга ўхшаш гидрид ўтиш бутилмагнийбромид билан формальдегид орасидаги реакцияда боради ва асосий маҳсулот пентанол-1 билан бирга нонанол-5 ҳосил бўлади:

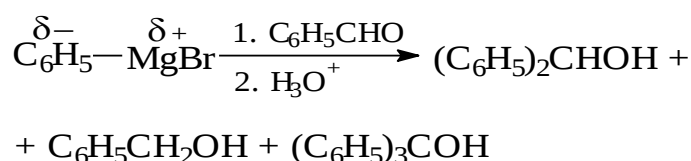




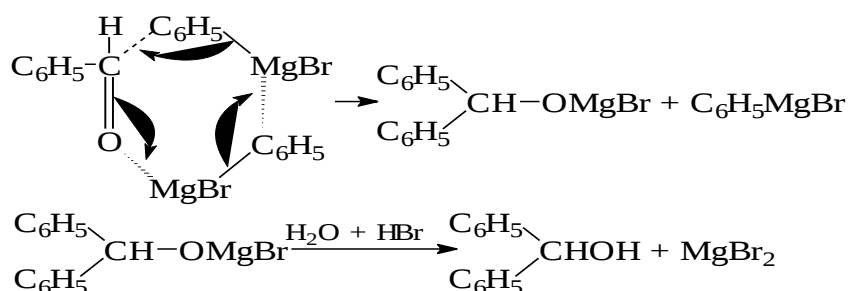
Учламчи спиртларни кетонлардан ва магнийорганик бирикмалардан олиш жараёнида асосий маҳсулот билан бирга иккиламчи спирт ҳосил бўлади:



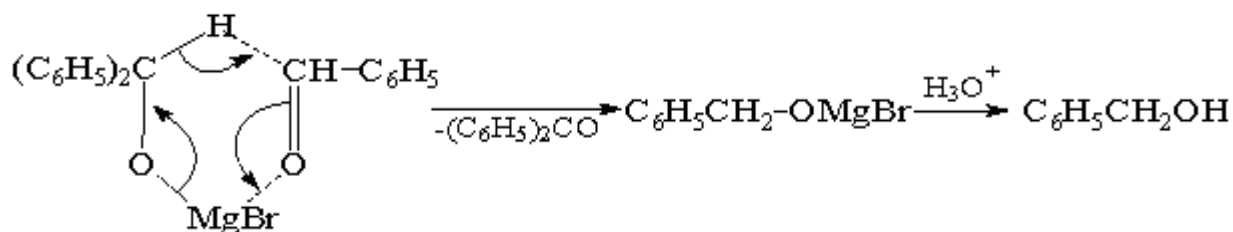
Иккиламчи спиртларни синтез қилиш жараёнида ҳам асосий маҳсулот билан бир қаторда бирламчи ва ҳаттоки учламчи спиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



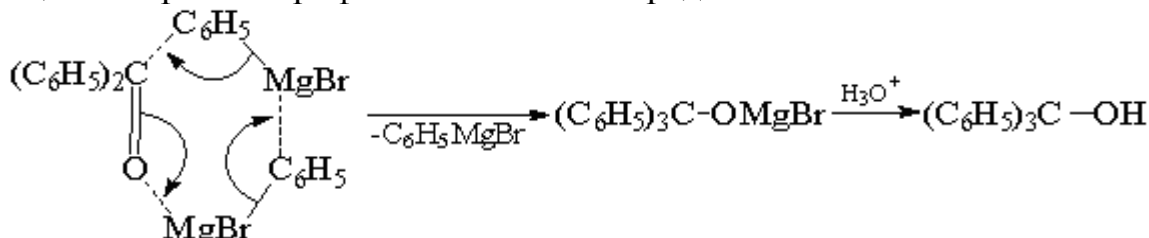
Реакциянинг биринчи босқичида бензальдегидга фенилмагнийбромид нуклеофил бирикади:



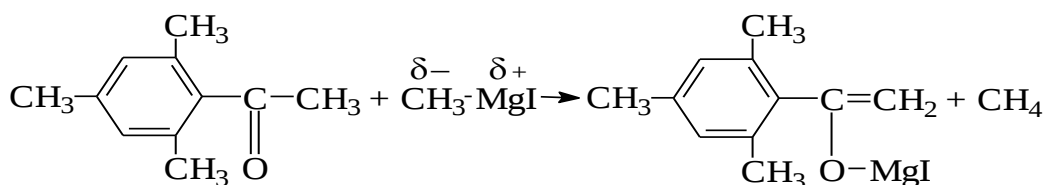
Аммо реакциянинг иккинчи босқичида ҳосил бўлган алкогольят ортиқча бензальдегидни бензил спиртигача қайтаради:



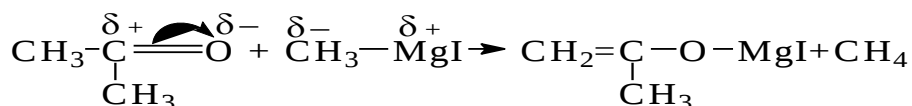
Реакцияда ҳосил бўлган бензофенон ортиқча фенилмагнийбромид билан реакцияга киришиб трифенилметанолни беради:



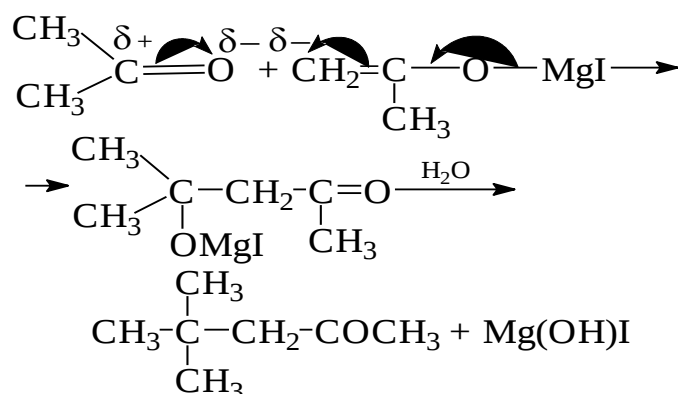
Айрим ҳажми катта радикал тутган кетонлар магнийорганик бирикма таъсирида тўла енол шаклга ўтади:



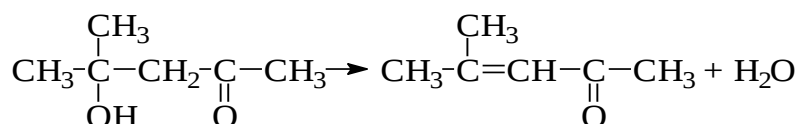
Кетон ёки айрим альдегидлар Гриньяр реактиви таъсирида асосан спиртларни ҳосил қилади. Аммо қўшимча бирикма тариқасида альдол-кротон конденсация маҳсулотини ҳам берди. Магнийорганик бирикма таъсирида кетон енол шаклга ўтади:



Бу бирикма иккинчи молекула кетонга нуклеофил сифатида ҳужум қилади ва реакция натижасида альдол-кротон конденсация маҳсулоти- 4-гидрокси-2-метилпентанон-2 ни беради:

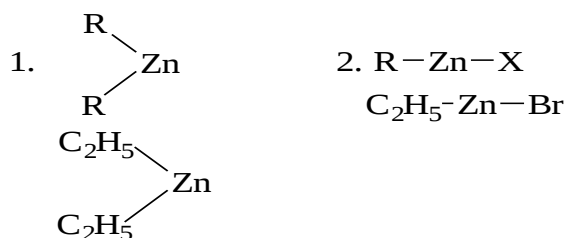


У эса осон дегидратланишга учраб, 4-метилпентен-3-он-2 га ўтади:

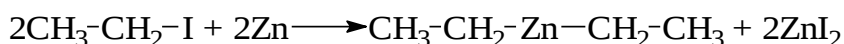


2. РУХОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Рухорганик бирикмалар икки хил бўлади. Масалан,



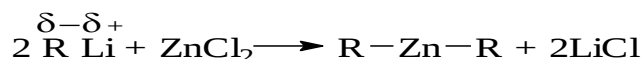
Рухорганик бирикмалар биринчи марта Э. Франкланд томонидан 1849 йилда рух металига иодэтан таъсир этиб синтез қилинган:



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

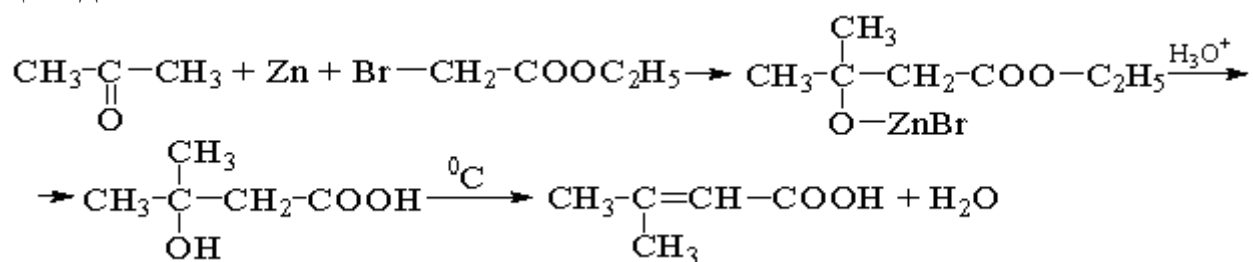
$\text{C}_{(\text{sp})}^2\text{-X}$ боғи тутган винилгалогенидлар ва галогенаренлар рух метали билан реакцияга киришмайди.

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



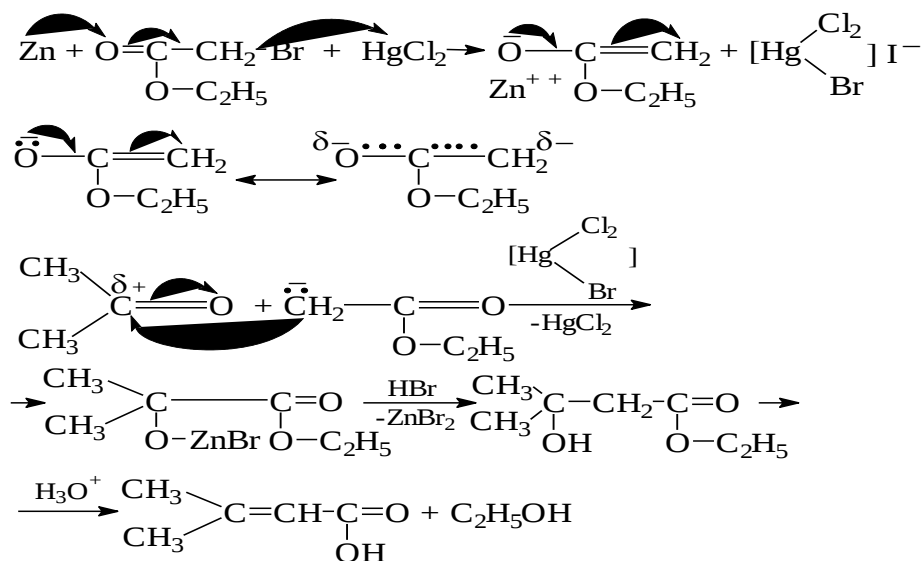
Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмалардан ассоциацияга учрамаслиги билан фарқ қилади. Рухорганик бирикмалар кислород билан осон реакцияга киришади ва ҳавода ёниб кетади. Шунинг учун рухорганик бирикмалар билан қилинадиган барча синтезлар куруқ CO_2 , H_2 ёки N_2 атмосферасида олиб борилади. Шу 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:

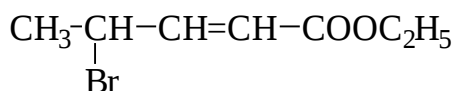


Агар бу реакцияда рух ўрнига магний қўлланилса, турли хил қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Рух метали иштирокида реакция бир йўналишда

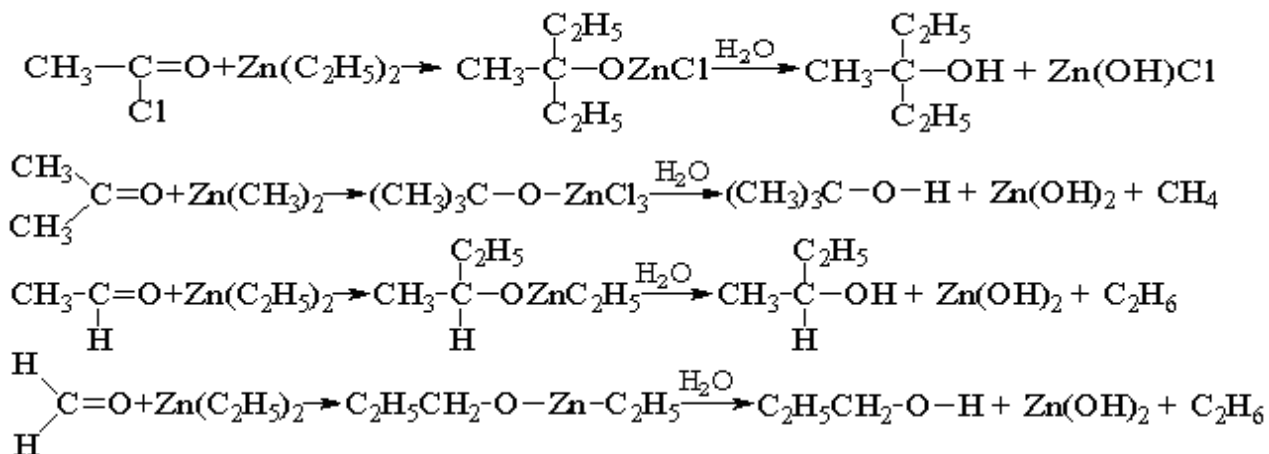
боради. Реакция 90—100°C да жуда секин боради, шунинг учун катализатор I_2 ва $HgCl_2$ ишлатилади. Катализатор эфирдаги галогенни жуда ҳаракатчан қилиб қўяди:



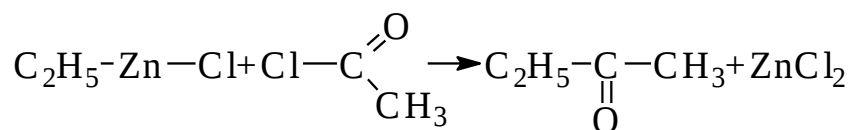
Кўпинча, кислота эфирларининг бромли ҳосилалари олинади. Шундай реакцияга бромкродон кислотанинг эфири ҳам осон киришади. Масалан,



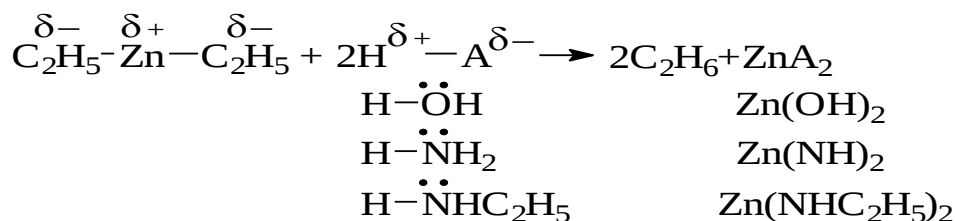
Рухорганик бирикмалар ёрдамида спиртлар, альдегид ва кетонларни синтез қилиш мумкин. Рухорганик бирикмалардан фойдаланиб, А.М. Бутлеров, А.М. Зайцев, Е.Е. Вагнер, В.Е. Тишченколар бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни синтез қилишган:



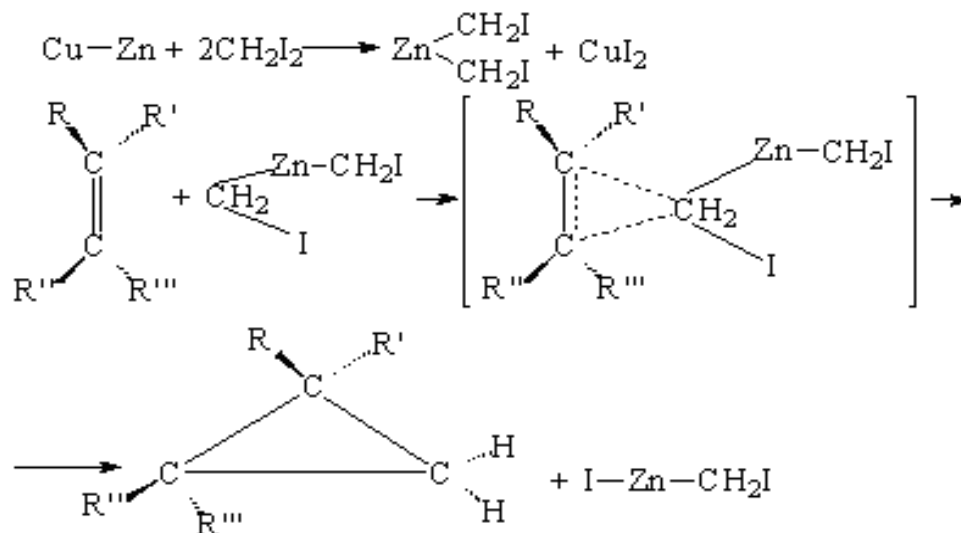
Рухорганик бирикмалар оддий шароитда карбонат ангидрид билан реакцияга киришмайди. Аралаш рухорганик бирикмалардан ва кислота хлорангидридларидан юқори унум билан кетонлар синтез қилинади:



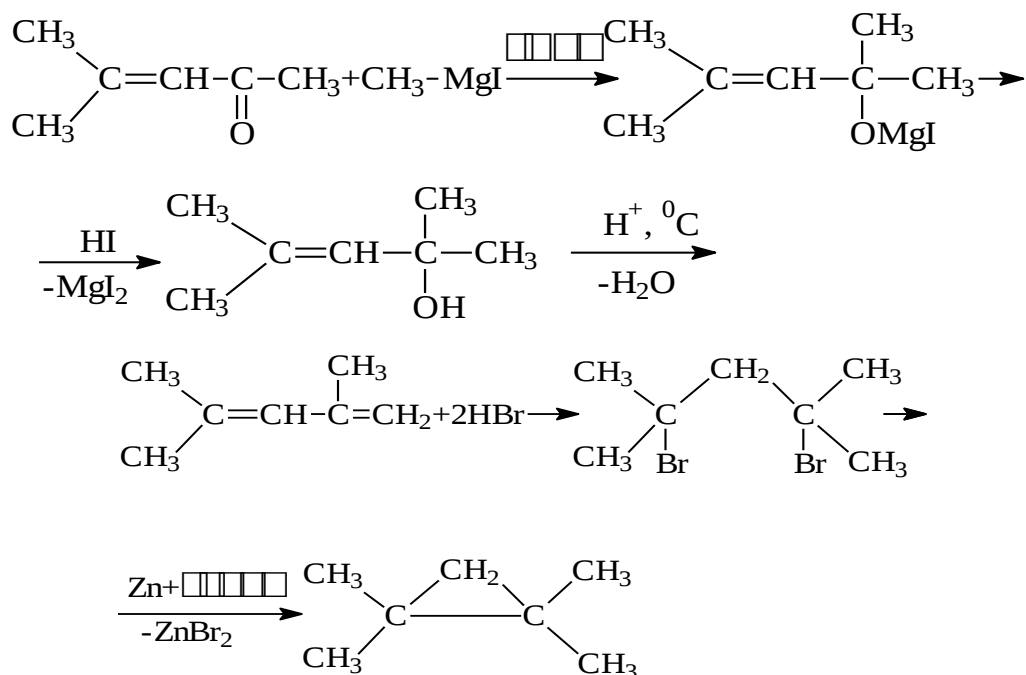
Рухорганик бирикмалар сув, кислота ва аминлар билан реакцияга киришади ҳамда углеводород ва рух метали ҳосилаларини беради:



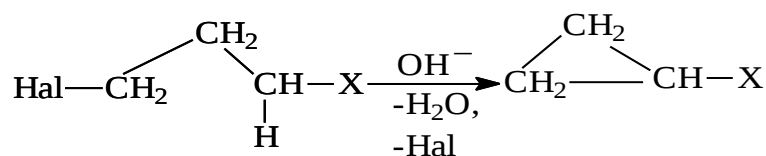
Айрим рухорганик бирикмалар халқа тутган углеводородларни олишда ишлатилади. Симонс-Смит мис-рух қотишмаси ва дииодметандан рухнинг рухиодидини- $(\text{CH}_2\text{I})_2\text{Zn} \bullet \text{ZnI}_2$ олиб, уни алкенларга синхрон цис-бирикишидан циклопропанлар синтез қилишган:



Ҳозирги вақтда тўйинмаган оксобирикмалардан магнийорганик бирикма таъсирида алкилциклопарафинлар олинади:



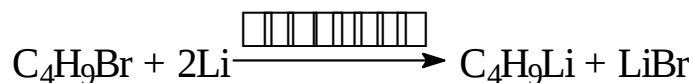
Циклопарафинлар ҳосиласи галоген атомига нисбатан γ-ҳолатда электроноакцептор ўринбосар тутган бирикмалардан фазалараро катализ шароитида синтез қилинади:



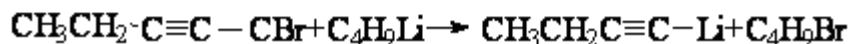
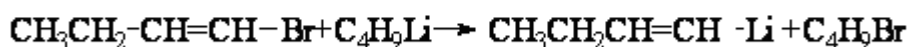
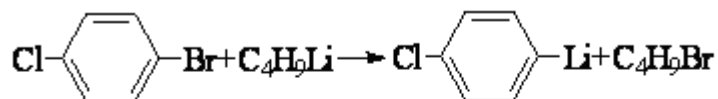
3. ЛИТИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

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:



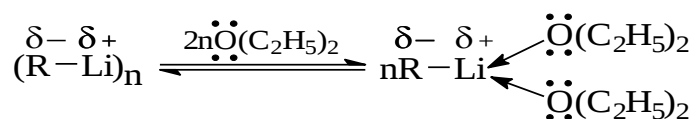
Галоген атоми алмашилиш реакцияларига ёмон киришадиган галогеналкенлар, галогенаренлар ва галогенэтинлардан литийорганик бирикмалар олиш учун уларнинг бутиллитий билан реакциясидан фойдаланилади:



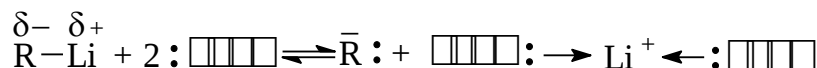
Эритувчилар сифатида диэтил эфири, ТГФ ва углеводородлар (бензол, пентан, гексан, циклогексан) ишлатилади. Литийорганик бирикмалар кутбсиз ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Реакция инерт ва қуруқ N_2 , Ar атмосферасида олиб борилади.

Литийорганик бирикмалар рангсиз суюқлик ёки кристалл моддалар бўлиб, органик эритувчиларда яхши эрийди. Тоза ҳолда ва концентрантланган 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.

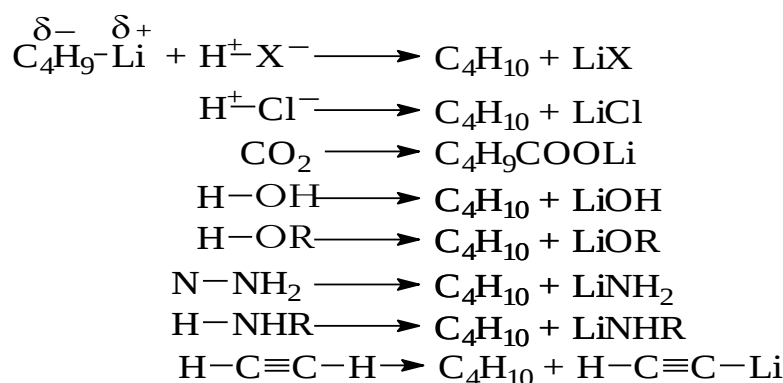
Литийорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан жуда фаолдир. Аммо литийорганик бирикмаларда қайтариш, дегидрогенлаш каби қўшимча реакциялар ёмон боради. Литийорганик бирикмаларнинг эритувчидаги олигомерлари сольватланган мономерлар билан мувозанатда бўлади:



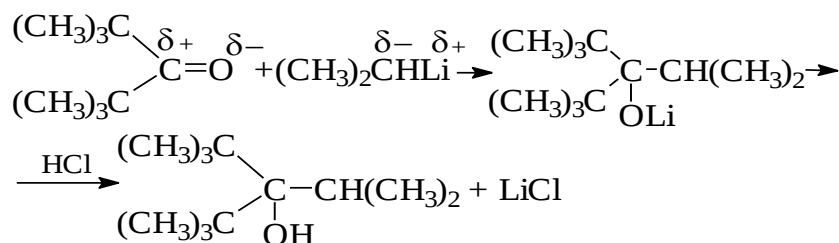
Кучли сольватлантирувчи эритувчиларда эса ионланиш содир бўлади ва карбанион ҳосил бўлади:



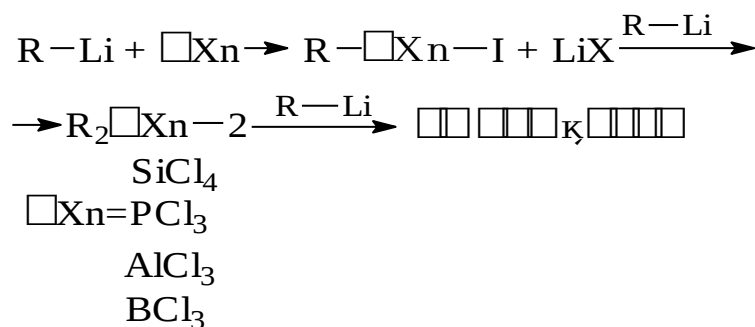
Литийорганик бирикмалар сув, спиртлар, аммиак, аминлар, ацетилен билан жуда осон реакцияга киришади:



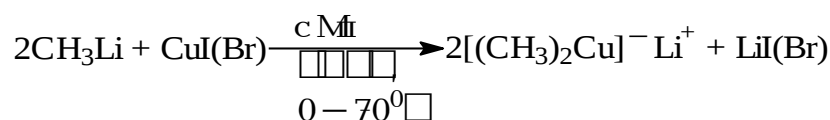
Литийорганик бирикмалар фаол бўлганлиги сабабли айрим Гриньяр реактиви ёрдамида олиш мумкин бўлмаган бирикмаларни, улар ёрдамида синтез қилинади:



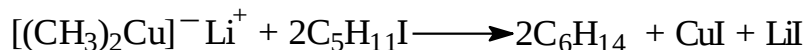
Литийорганик бирикмалар металлнинг ва металмасларнинг галогенидлари билан реакцияга киришиб турли элементорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



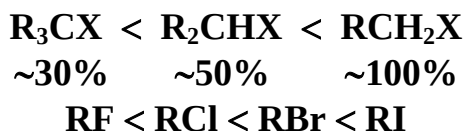
Литийорганик бирикма мис-(I)иодид ёки бромид билан реакцияга киришиб, комплекс металлорганик бирикмани ҳосил қилади:



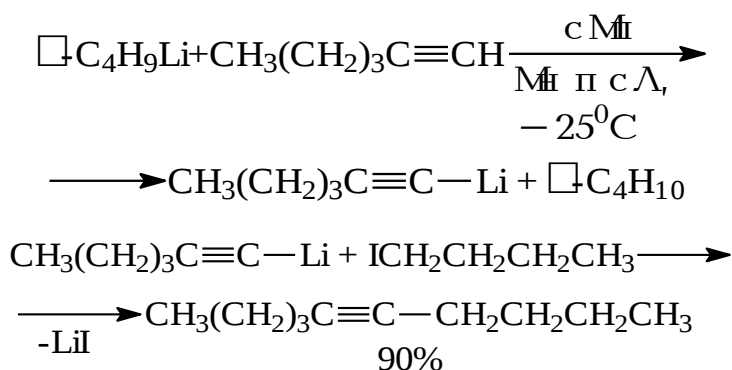
У 1-иодпентан билан реакцияга киритилса 100% унум билан н-гексанни ҳосил қилади:



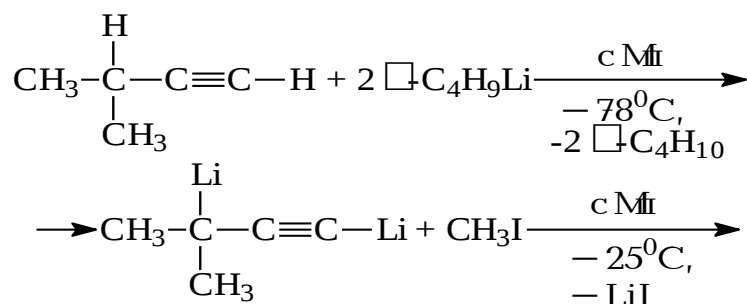
Бу Кори-Хаус реакцияси деб аталади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи галогеналканларни Кори-Хаус реакциясига киришиш қобилияти қуйидаги қаторда ортиб боради:

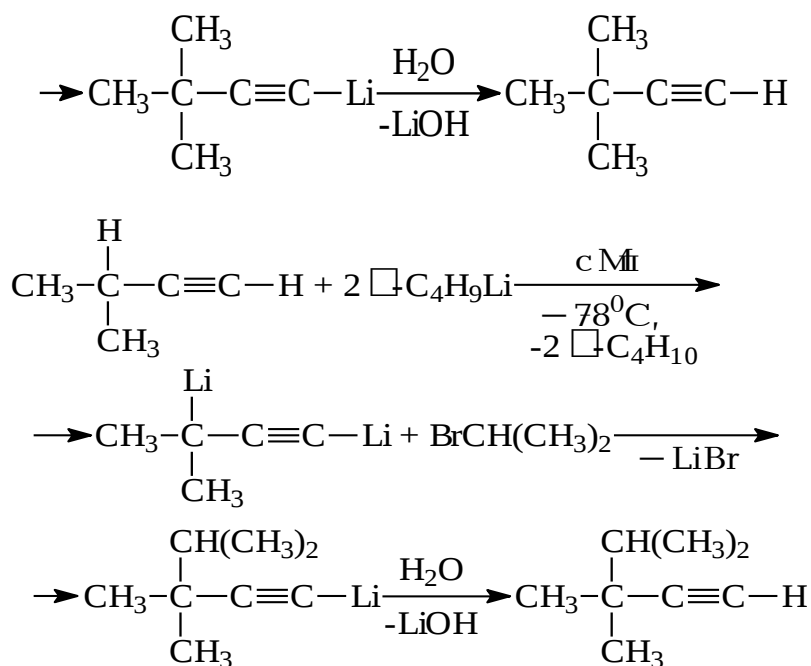


Ацетилен ва терминаль ацетиленларнинг литий метали билан берган металлорганик бирикмалари бирикмалари бирламчи иодалканлар билан биполяр эритувчиларда реакцияга киришиб, юқори унум билан уларнинг диалкилгомолгларини беради:



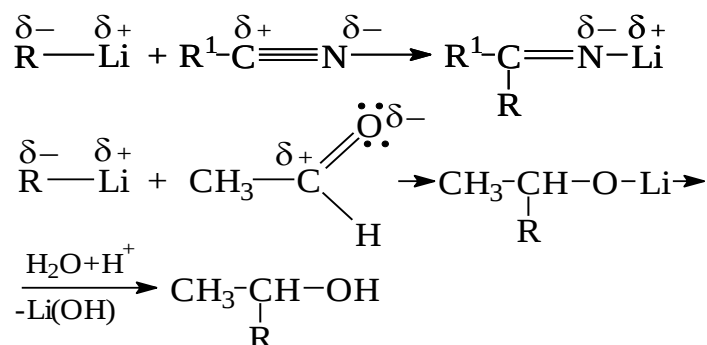
Аммо ацетилен ва терминаль ацетиленнинг литий метали берган ҳосилалари иккиламчи ва учламчи бром- ёки иодалканлар билан реакцияга ёмон киришади ва фақат 6-10% унум билан реакция маҳсулотини беради. Шу сабабли иккиламчи ва учламчи радикал тутган ацетилен гомолгларини олиш учун терминаль алкин 2 моль кучли асос- н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, литий диизопропиламид билан паст ҳароратда реакцияга киритилади ва дианион ҳосил қилинади. Бу анионга 1 моль иод- ёки бромалкан таъсир қилинса ацетиленнинг гомологи ҳосил бўлади:



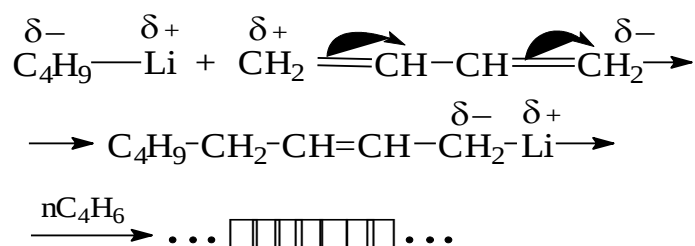


Демак, пропаргил дианиони бирламчи ва иккиламчи иод- ва бромалканлар билан фақат пропаргил углерод атоми бўйича реакцияга киришади. Реакция қобилияти паст бўлган sp-гибридланган ацетиленнинг карбанион маркази реакцияга киришмайди.

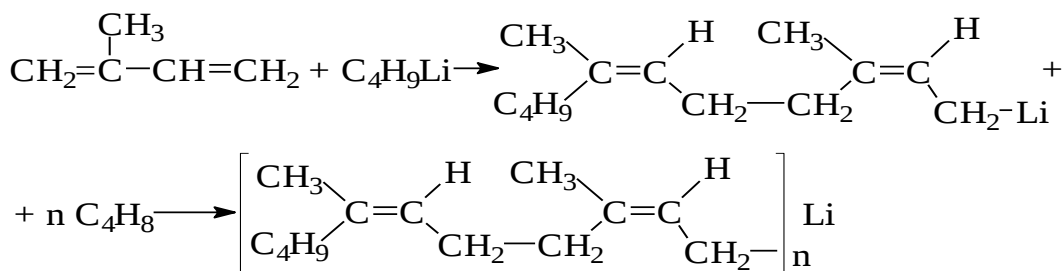
Литийорганик бирикмалар қўш боғ ва уч боғ тутган бирикмаларга осон бирикади:



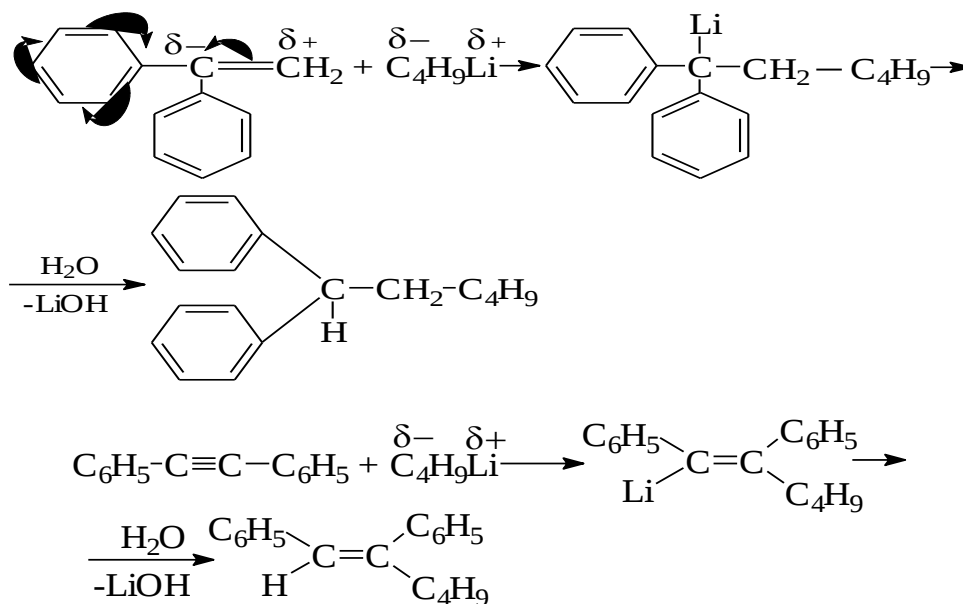
Литийорганик бирикмалар қутбланмаган ёки кам қутбланган $>\text{C}=\text{C}<$ боғига бирикади. Айниқса, бутадиеен ва унинг гомологларига бирикса полимерланиш содир бўлади:



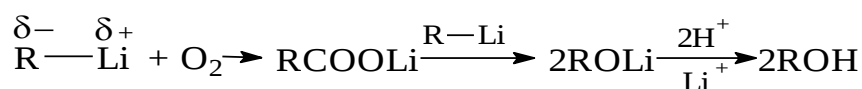
Изопрен ҳам литийорганик бирикма таъсирида полимеризацияга учраб, фазовий жиҳатдан ўзига хос цис-стереорегуляр-полиизопренни ҳосил қилади:



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



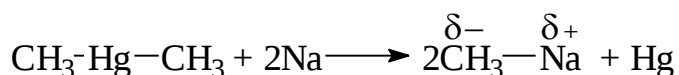
Литийорганик бирикмалар ҳаво кислороди билан реакцияга киришиб спиртларни ҳосил қилади:



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

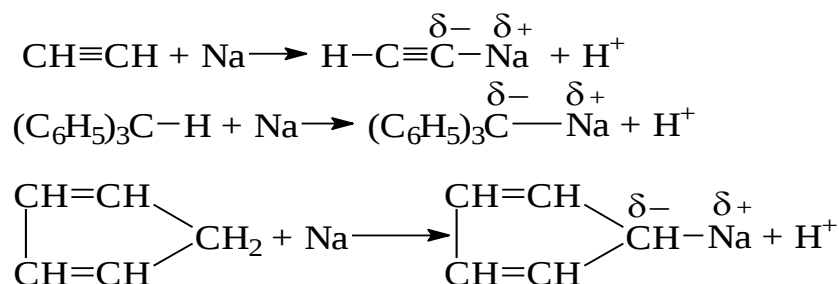
4. НАТРИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

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



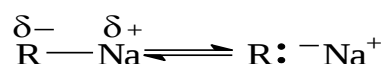
Натрийорганик бирикмаларни фаол С-Н боғи тутган углеводородлардан ҳам олиш мумкин. Масалан, ацетилен, трифенилметан,

циклопентадиенларга натрий метали таъсир этилса қуйидаги реакциялар боради:

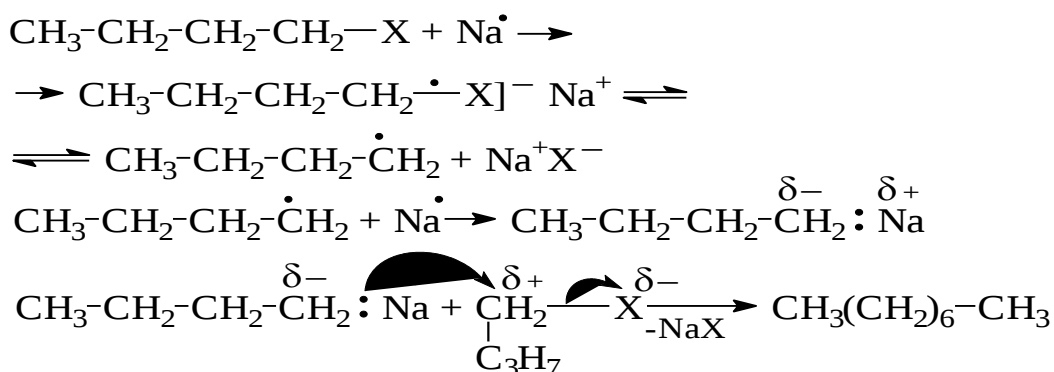


Натрийорганик бирикмалар, кўпинча рангсиз ва айрим ҳолларда рангли кристалл моддалардир. Рангининг пайдо бўлиши карбанионнинг табиатига боғлиқдир.

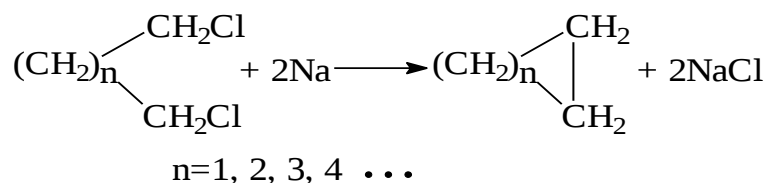
Натрийорганик бирикмалар кутбланган бўлганлиги сабабли, уларни кўпинча ионли бирикмалар дейилади:



Шуни айтиш керакки, натрийорганик бирикмалар углеводородларни олишда оралиқ 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. Оралиқ маҳсулотлар сифатида эркин радикаллар ва натрийорганик бирикмалар ҳосил бўлади (Шоригин П.П.):

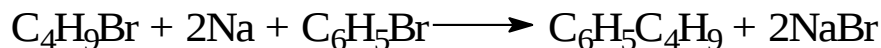


Оралиқ маҳсулот сифатида натрийорганик бирикма ҳосил бўлишини билиш учун реакция аралашмасига CO_2 юборилса, карбон кислота чиқади. Вюрц реакцияси асосан, симметрик углеводородлар олишда қўлланилади. Бу реакция ёрдамида халқа тутган углеводородларни ҳам олиш мумкин:



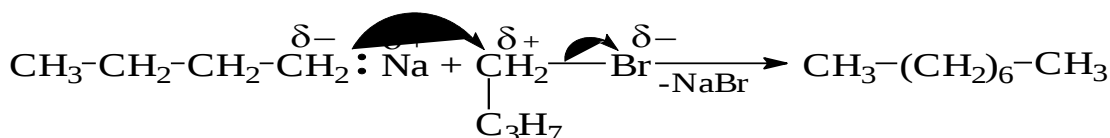
Фиттиг-Вюрц реакциясида галогенаренларга натрий метали таъсир этилади. Аммо реакция одатдаги йўналишда яхши бормайди. Масалан, бромбензолга натрий таъсир этганда фақатгина 5% унум билан дифенил

ҳосил бўлади. Агар ҳар турли галоид бирикмалар олинса реакция яхши унум билан боради. 1-Бромбутан ва бромобензолнинг эфирдаги аралашмасига натрий метали қўшилса 70% унум билан бутилбензол олинади:

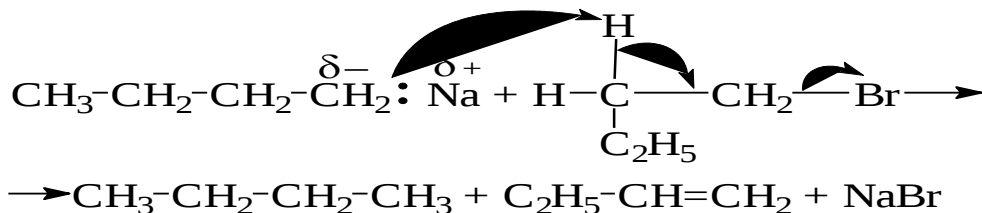


Бундай реакция Вюрц-Фиттиг номи билан боғлиқ бўлиб, унинг ёрдамида ҳохлаган углеводородни синтез қилиш мумкин. Аммо реакцияларда асосий маҳсулотдан ташқари қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, юқоридаги реакцияда бутилбензолдан ташқари октан, бутилен ва бутан ҳам чиқади. Бунинг сабаби, реакциялар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

$\text{S}_{\text{N}}2$ алмашиниш:



E2-парчаланиш:



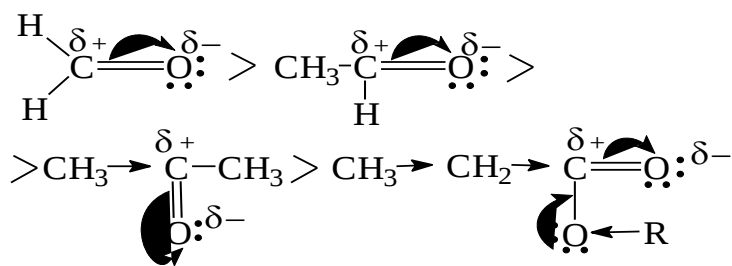
Бу реакцияга E2 — парчаланиш деб аталади.

V Б О Б. КОНДЕНСАЦИЯ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ ТАУТОМЕРИЯСИ

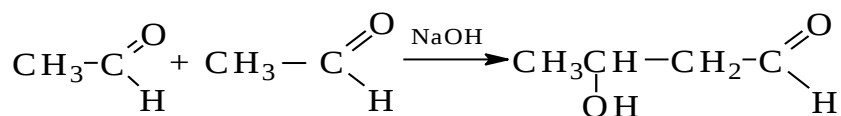
1. Альдол—кродон конденсацияси

Конденсация реакциялари деб, янги углерод-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. Қутбланган карбонил гуруҳ таъсирида α -ҳолатдаги водород атоми фаоллашади.

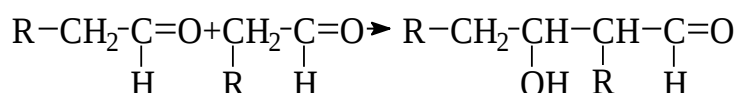
Конденсация реакциясига альдегидлар, кетонлар, нитробирикмалар, мураккаб эфирлар, нитриллар, амидлар киришади. Мана шу бирикмаларни α -ҳолатида фаол водород атоми бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги тартибда камайиб боради:



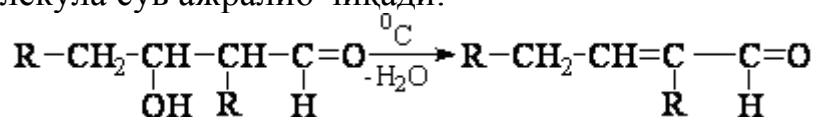
Алкил радикали занжирининг узунлиги ва тармоқланиши ортган сари карбонил гуруҳ мусбат зарядининг қиймати камаёди, натижада α -ҳолатдаги водород атомининг ҳаракатчанлиги нисбатан камаёди. Аммо органик молекула таркибида иккита карбонил гуруҳ ўртасида метилен радикали жойлашган бўлса, унинг водородларининг 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 эришади:



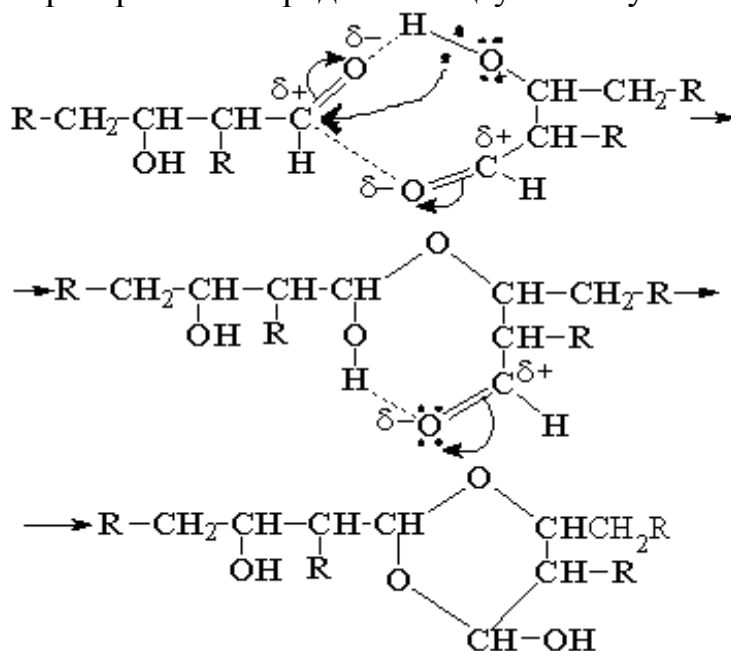
Бу реакция натижасида таркибида альдегид ва гидроксил гуруҳлари тутган модда- 3-гидроксибутаналь, яъни альдол ҳосил бўлгани учун бундай жараёни альдол конденсацияси (бирикиши) дейилади. Альдол конденсациясини олиб бориш учун 1 моль альдегидга 0,02 моль ишқорнинг 15% эритмаси таъсир эттирилади. Агар ишқор 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:



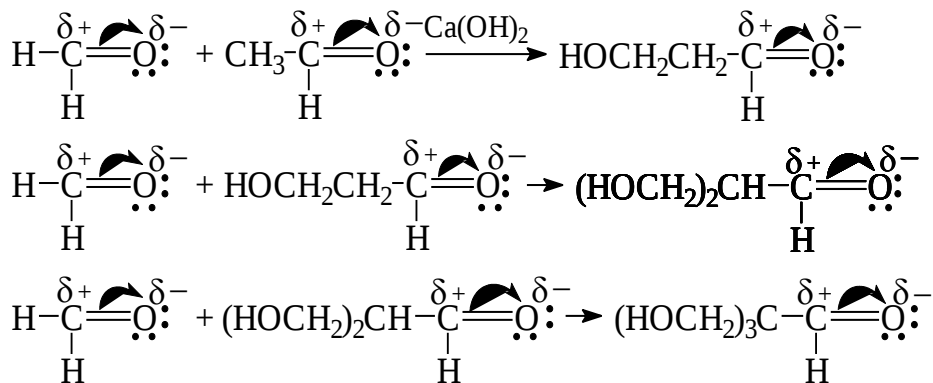
Альдол анча бекарор модда бўлганлиги сабабли ҳарорат таъсирида ундан бир молекула сув ажралиб чиқади:



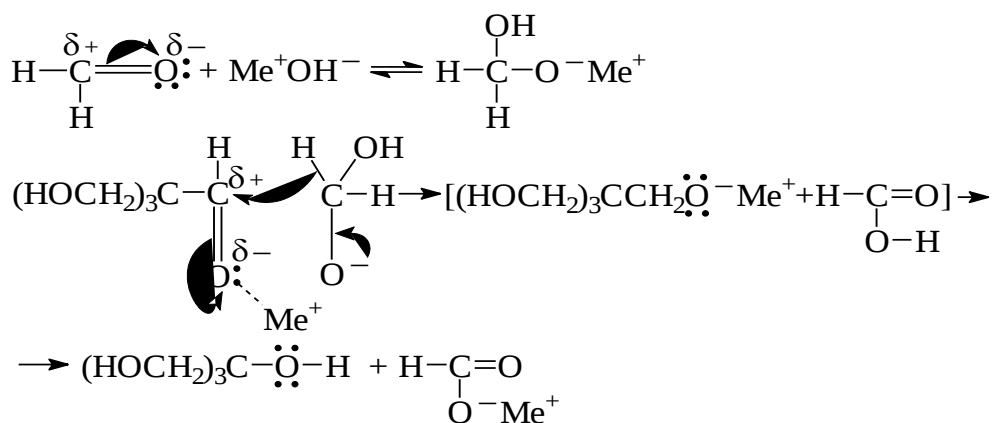
Умуман, альдол молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида кротон альдегиди ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакция кротон конденсацияси деб аталади. Аммо шуни айтиш лозимки, реакция натижасида ҳосил бўлган альдол димерланишга учрайди. Бу эса альдегидларни спиртлар билан берадиган маҳсулотига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



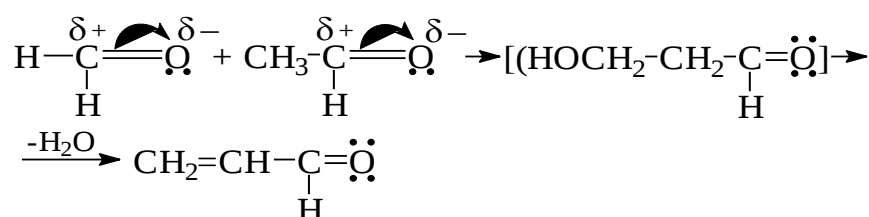
Барча альдегидлар ҳам конденсация реакциясига киришади. Айниқса, чумоли альдегиди жуда фаол бирикма бўлганлиги учун конденсация реакциясига осон киришади:



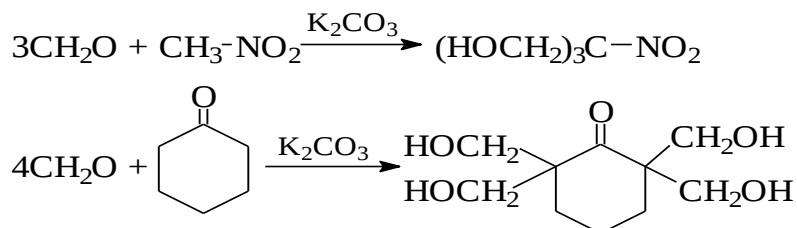
Реакциянинг охирги босқичида тригидроксиметилсирка альдегид чумоли альдегиди ҳисобига қайтариледи:



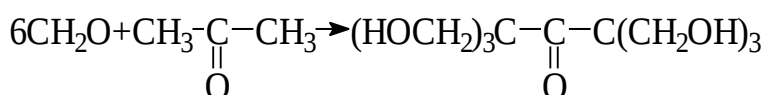
Агар шу реакция 300°C да ва ишқор билан ишлов берилган силикагель катализатори иштирокида олиб борилса фақат акролеин чиқади:



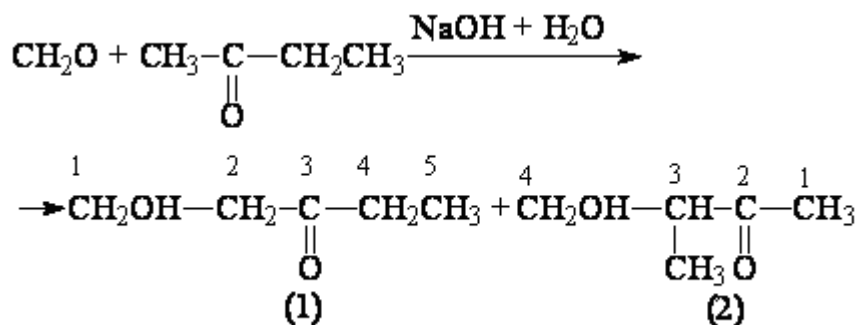
Нитрометан уч молекула чумоли альдегиди билан, циклогексанон эса тўрт молекуласи билан поташ таъсирида реакцияга киришади:



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



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

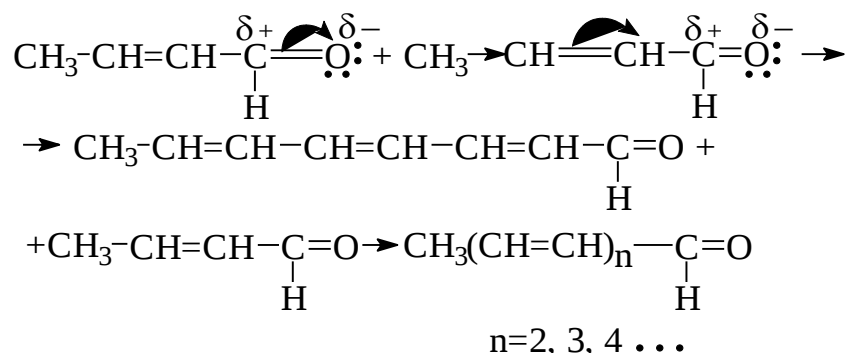


1-гидроксипентанон-3 4-гидрокси-2-метилбутанон-2

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:

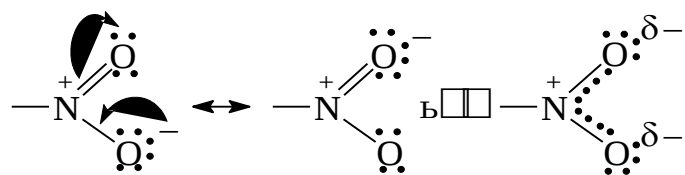


Конденсация реакцияларининг боришида метилен ва карбонил компонентларнинг роли катта. Конденсация реакциясида метилен компонент ролини карбонил бирикмалар ҳамда $\text{C}-\text{H}$ кислоталик хоссасини намоён қиладиган бирикмалар бажаради. Бу бирикмалардаги углерод атоми билан боғланган водород атомларини ишқор таъсирида протон сифатида тортиб олиш мумкин.

Қуйида айрим метилен компонентлар ва уларга мос келадиган pK_a қийматлари келтирилган:

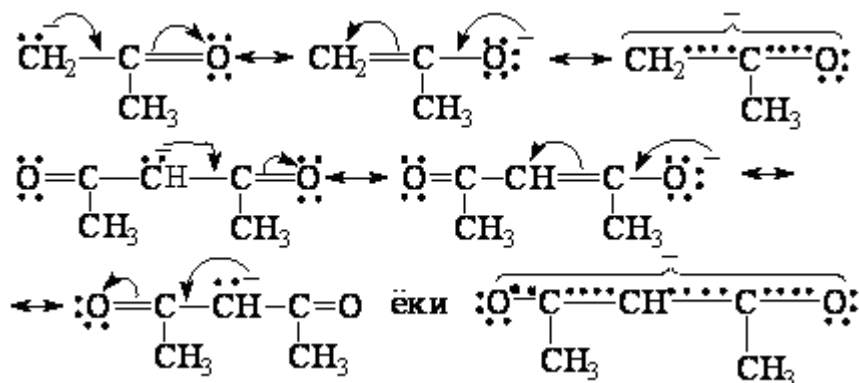
$\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	10.2	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	20.0
$\text{H}-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	4.0	$\text{H}-\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$	9.0
$\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	1.0	$\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$	25.0
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CHO}$	13.0	$\text{H}-\text{CH}_2(\text{CN})_2$	10.4
$\text{H}-\text{CH}(\text{CHO})_2$	5.0	$\text{H}-\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	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. Нитрогуруҳнинг кислород атомлари электроманфий элемент бўлганлиги сабабли $\text{N}-\text{O}$ боғининг электрон булутининг зичлиги кислород томонга силжиганлиги учун азот мусбат зарядланади, манфий заряд эса иккала кислород атомлари орасида бир текис тақсимланади:



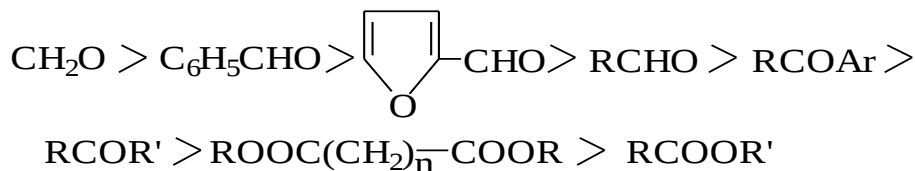
CN гуруҳ ҳам электроноакцептор хусусиятни намоён этади, чунки $\text{C}\equiv\text{N}$ боғ электрон булутининг зичлиги азот томонга кучлироқ силжиган бўлади. Аммо азотнинг электроманфийлиги (3.0) карбонил гуруҳ кислородининг электроманфийлигидан (3.5) кичик. Шу айтилганлардан ташқари, метилен

компонентнинг СН—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 булади. Масалан, ацетондан ҳосил бўладиган анион манфий заряд қийматининг учта ва ацетилацетондан осон ҳосил бўладиган анионда заряд тўртта атомлар орасида бир текис тақсимланади:



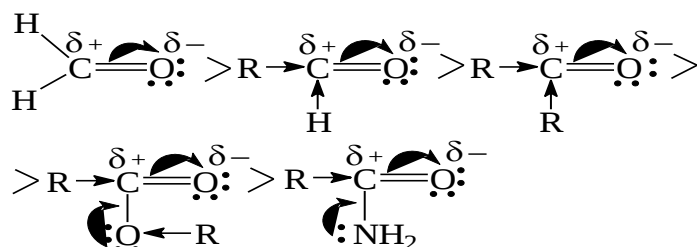
Ацетилен, цикlopentadiен, инден, флуорен, толуол каби углеводородлар ҳам метилен компонентлар бўла олади.

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:

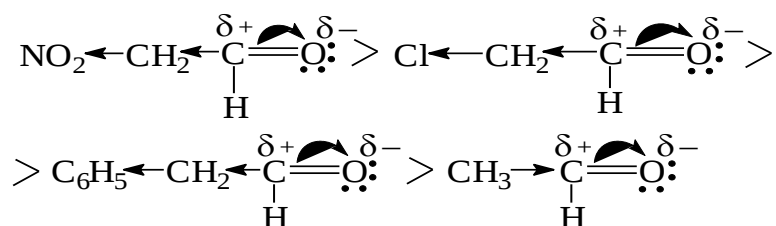


Конденсация реакциясининг тезлиги карбонил гуруҳдаги углерод атоми электрон булутининг зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча кўп мужассамланган бўлса, реакция тезлиги шунча катта бўлади.

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

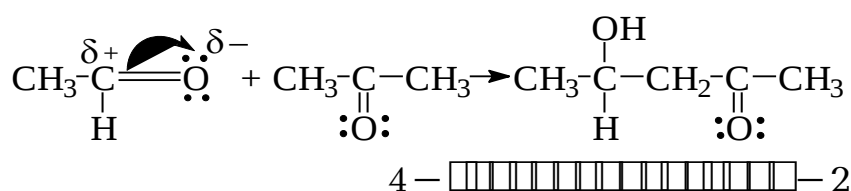


Агар карбонил компонент тутган бирикмада электроноакцептор ўринбосар (I—эффект) бўлса карбонил гуруҳ углерод атомининг реакцияга киришиш қобилияти ўринбосар тутмаган компонентга нисбатан юқори бўлади:

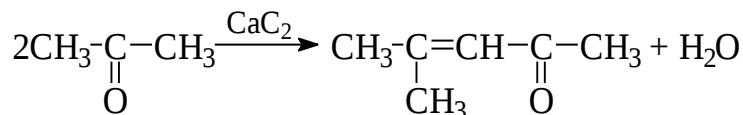


Альдол-кродон конденсация реакциясига альдегидлар билан кетонлар, нитробирикмалар, кетонлар билан кетонлар киришади.

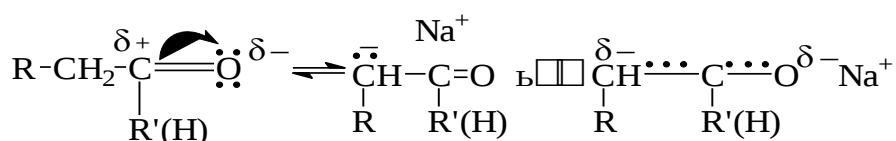
Альдегидлар билан кетонлар реакциясида альдегидлар карбонил компонент вазифасини бажаради, чунки улар нисбатан фаол бирикмалардир:



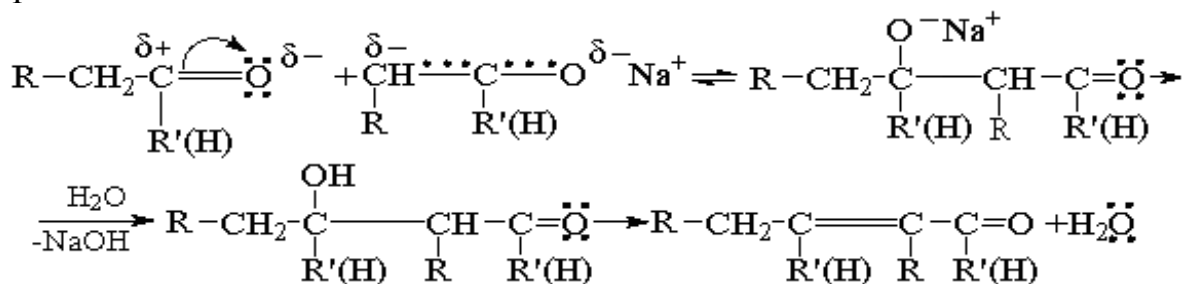
Кетонларнинг кетонлар билан конденсацияси юкори ҳароратда ва $\text{Ba}(\text{OH})_2$ иштирокида боради, аммо реакция унуми 5% дан ошмайди. Агар ацетоннинг реакцияси гильзаси $\text{Ba}(\text{OH})_2$ билан тўлдирилган соксет экстракторида олиб борилса 4-гидроксипентанон-2 нинг унуми 75% етади. Аммо кучлироқ катализатор таъсирида кродон конденсацияси боради ва натижада мезитил оксидини беради:



Альдол конденсация ишқорий муҳитда боради ва дастлаб альдегид ёки кетондан C—нуклеофиль карбанион ҳосил бўлади:

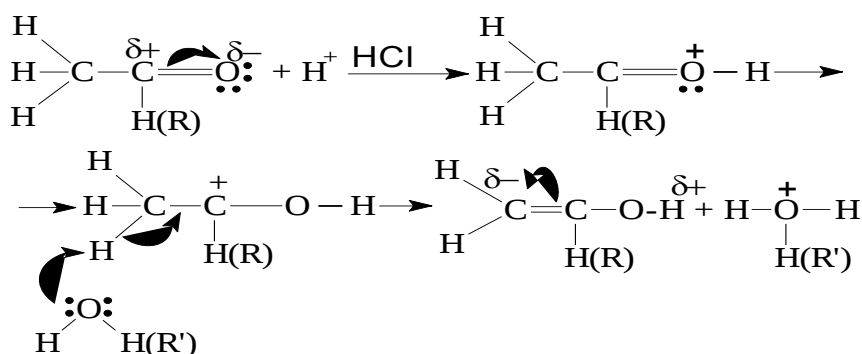


Бу карбанионнинг манфий заряди (электрон булути зичлиги) бутун молекула бўйича тақсимланган бўлади ва унинг ҳосил бўлиши энергетик жихатдан қулай. Карбанион карбонил бирикмага нуклеофиль сифатида бирикади:

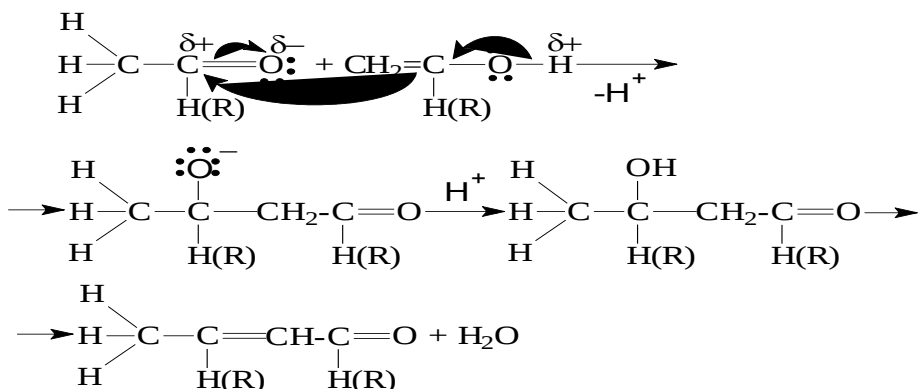


Кислотали муҳитда оксобирикмалардаги карбонил углерод атомининг электрофиль хоссаси ортади. Кислота протони карбонил гуруҳининг

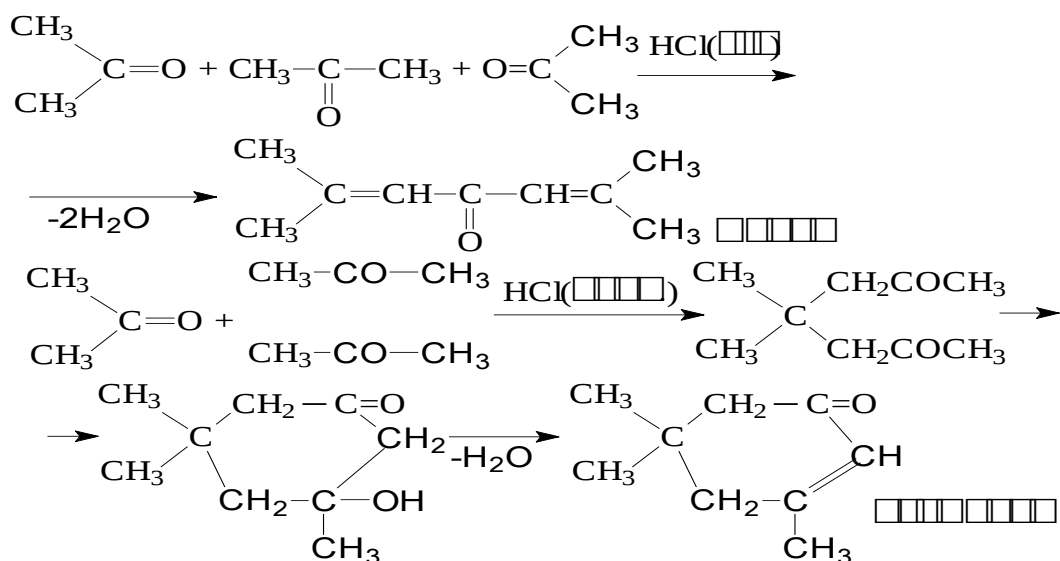
кислороди билан таъсирлашади ва α -углерод атомидаги водороднинг ҳаракатчанлигини ва ажралиб чиқишини оширади. Шунинг учун кучсиз асос хоссасини намоён қиладиган сув ёки спирт α -водородни тартиб олади ва оксобирикмани енол шаклга ўтказиши:



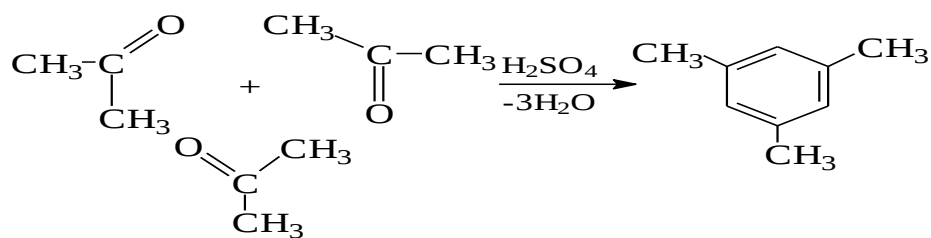
Енол шаклининг миқдори альдегид ва кетоннинг тузилишига боғлиқ бўлиб жуда оз миқдорни ташкил этади. Ҳосил бўлган енол нуклеофил вазифани ўтайди ва карбонил гуруҳга бирикади. Ҳужум карбонил гуруҳини мусбат зарядланган углерод атомига йўналган бўлади:



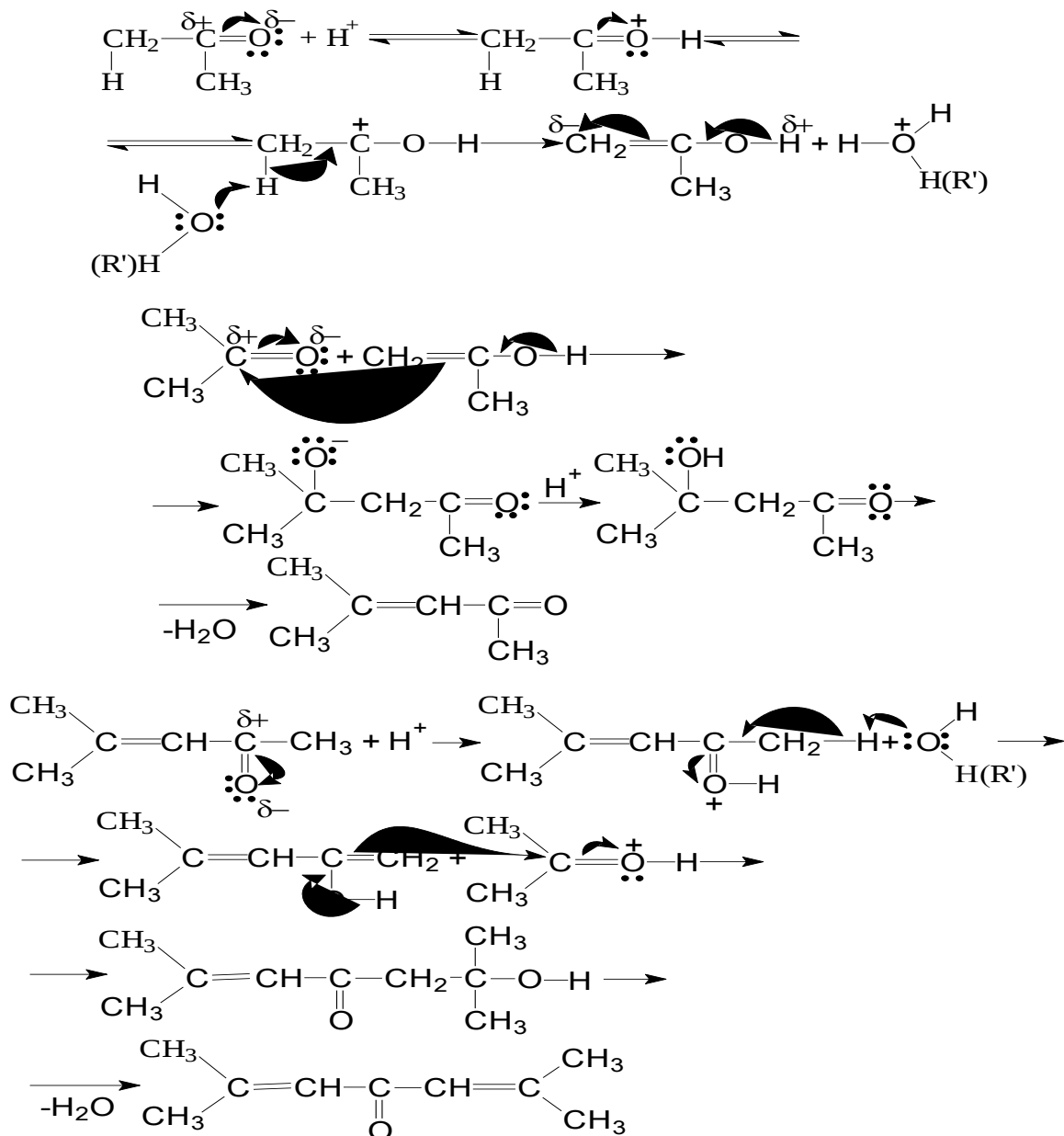
Кетонларда борадиган альдол-кродон конденсация кислотали муҳитда осон боради. Ушта молекула ацетоннинг конденсацияси натижасида фрон ва изофрон ҳосил бўлади:



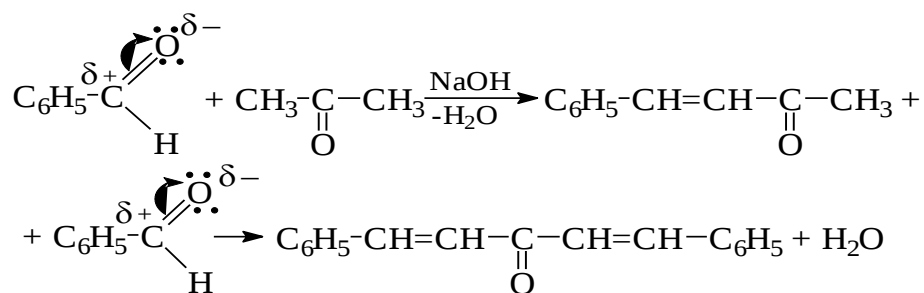
Агар ацетон конц. H_2SO_4 иштирокида киздирилса, ароматик бирикма-1,3,5-триметилбензол (мезитилен) ҳосил бўлади:



Минерал кислоталар ёрдамида борадиган ацетоннинг конденсация реакциялари қуйидагича кетади:



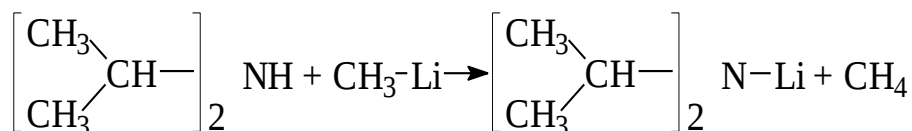
Ароматик альдегидлар алифатик альдегидлар ва кетонлар билан альдол ҳосил қилмасдан тўғридан-тўғри кротон конденсацияга киришиб, α,β -тўйинмаган бирикмаларни беради. Масалан, бензальдегид ва ацетон, бензальацетон ёки дибензальацетонни ҳосил қилади:



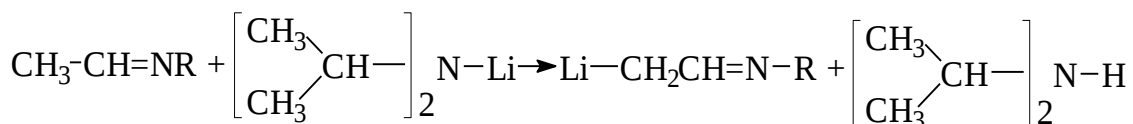
Ароматик кетонлардан бензофенон алифатик карбонил бирикмалар билан конденсация реакциясига киришмайди. Аммо ҳозир бензофенонни реакцияга киритиш усули топилган. Бунинг учун альдегид ёки кетон бирламчи амин билан реакцияга киритилиб, Шифф асосларига айлантиради:



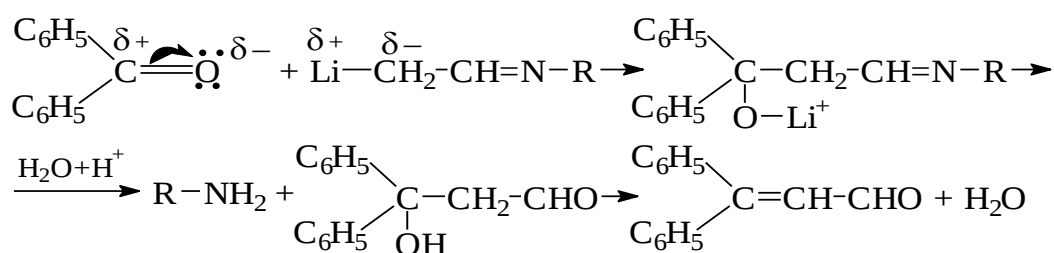
Кейинги босқичда диизопропиламин билан метиллитий реакцияси натижасида супер асос диизопропиламинолитий олинади:



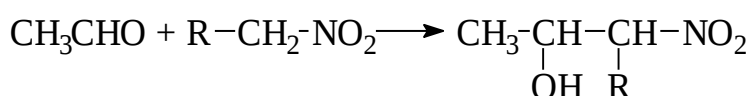
Сўнгра у Шифф асослари билан реакцияга киритилса, метил гуруҳнинг водороди литий металига алмашади:

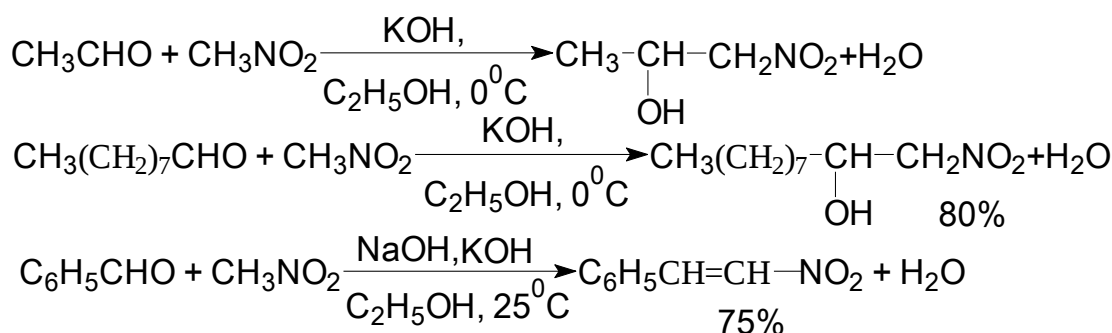


Литийорганик бирикма бензофенонга нуклеофил ҳужум қилиб қуйидагича бирикади:



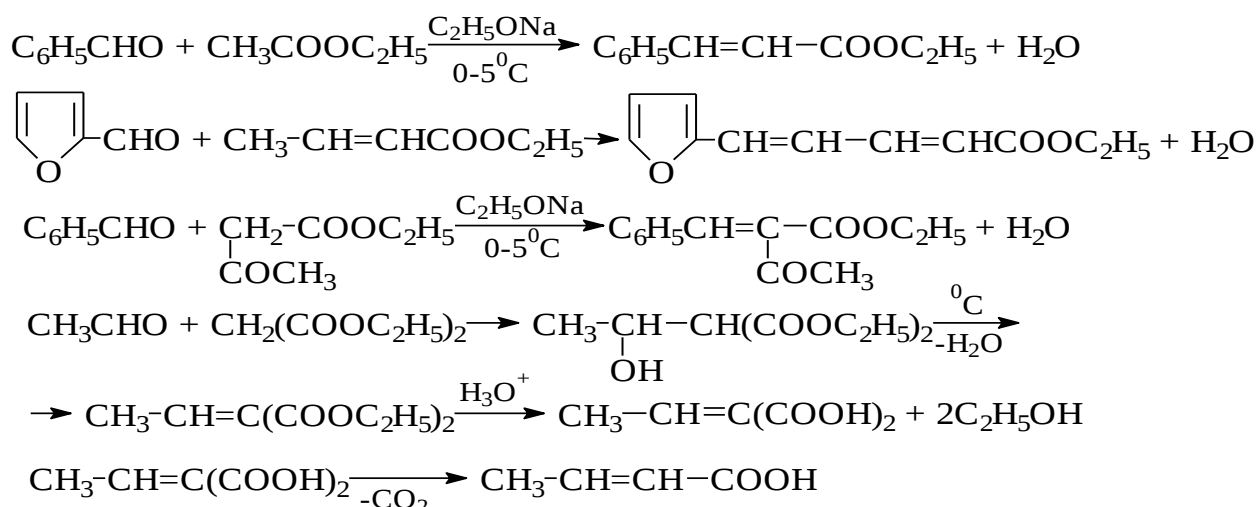
Альдегид ва кетонлар таркибида α-водород тутган бошқа бирикмалар билан ҳам конденсация реакцияларига кириша олади. Масалан, нитроалканлар молекуласидаги α-водород ҳисобига альдегидлар билан қуйидагича реакцияга киришади (Л. Анри, 1895 й.):



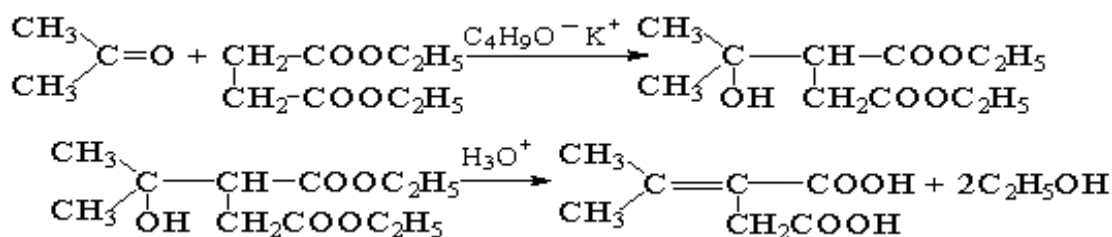


Шундай реакциялар ёрдамида турли хил нитроспиртлар олинади.

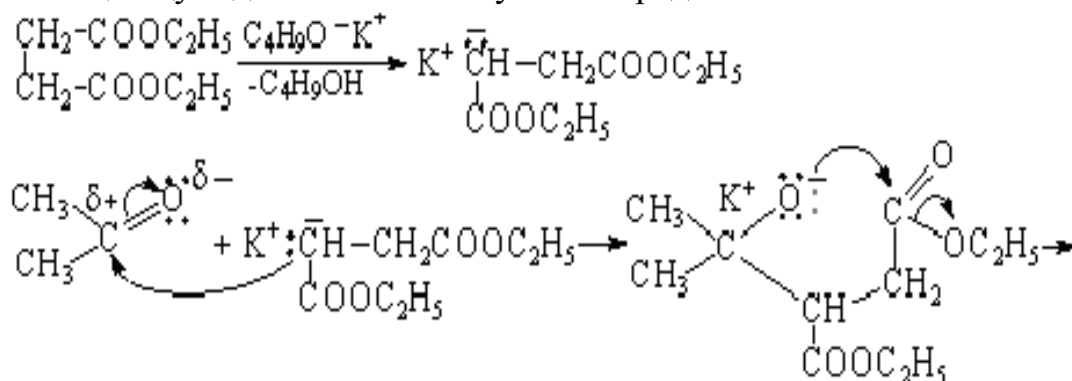
Альдегидлар малон кислота диэтил эфири, ацетосирка кислота эфири, кислота эфирлари билан кротон конденсацияга киришади:

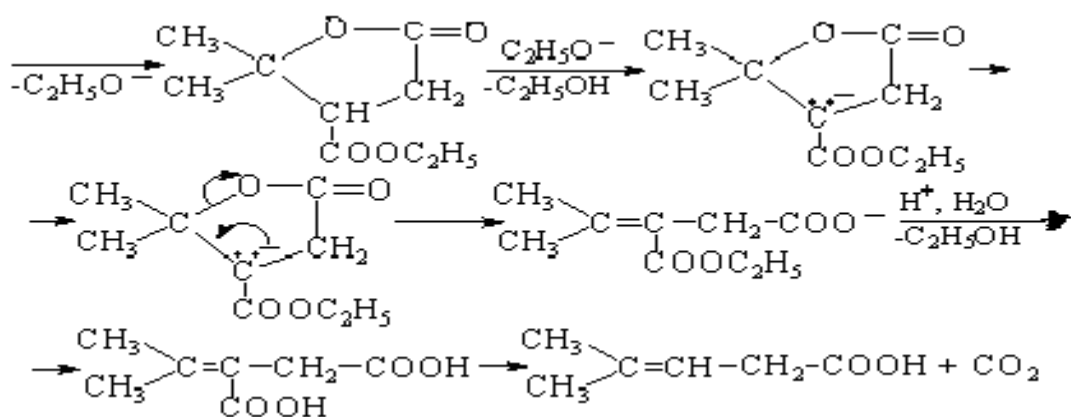


Тўйинган, α,β -тўйинмаган ва ароматик альдегидлар ҳамда кетонлар кахрабо кислотанинг диэтил эфири билан натрий этилат ёки калий бутилат иштирокида абсолют эфирда реакцияга киришади ва юқори унум билан тўйинмаган бир ёки икки асосли кислоталарни беради (С. Штоббе конденсацияси, 1893 й.). Масалан,

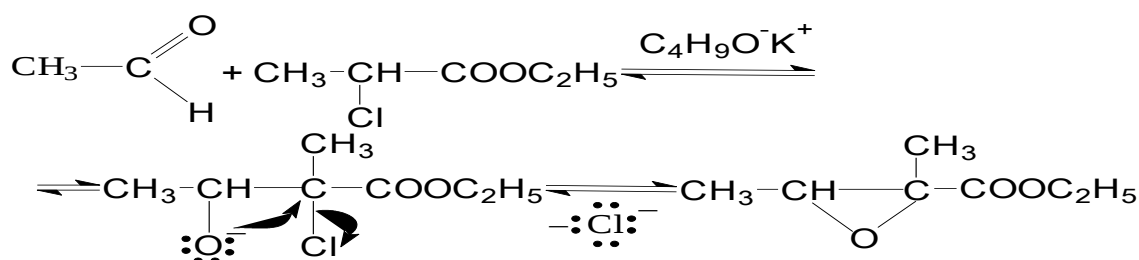


Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

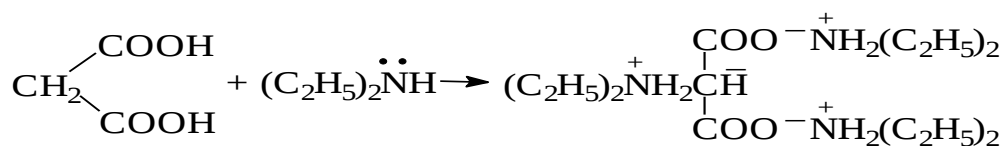




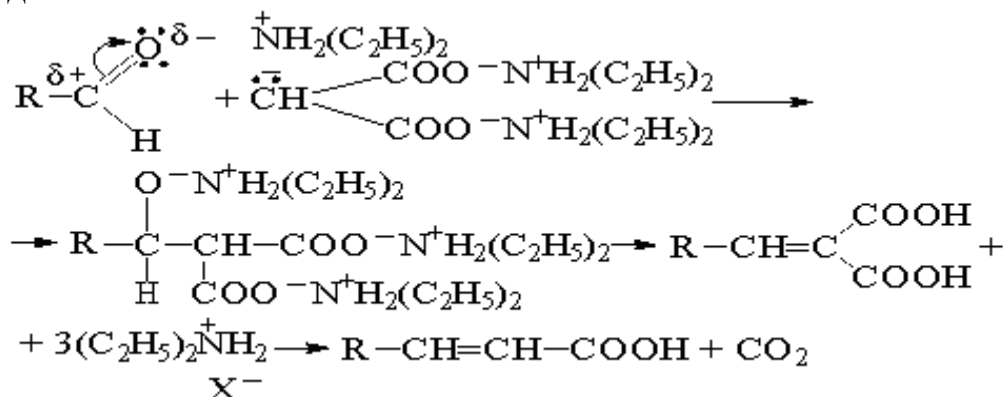
Альдегид ва кетонлар α -галогенкислотанинг мураккаб эфирлари билан калий бутилат катализаторлигида глицид эфирларини беради (Дарзан конденсацияси):



Малон кислота асослар иштирокида иккита ёки қисман учта анион беради:

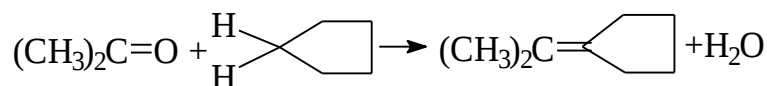


Анион эса альдегидлар ва кетонлар билан альдол конденсацияга киришади:



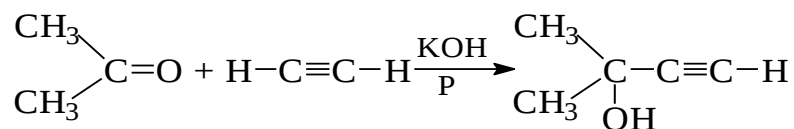
Реакция 1896 йилда Э. Кневенагель томонидан очилган бўлиб, тўйинмаган карбон кислоталар олишнинг асосий усули ҳисобланади.

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



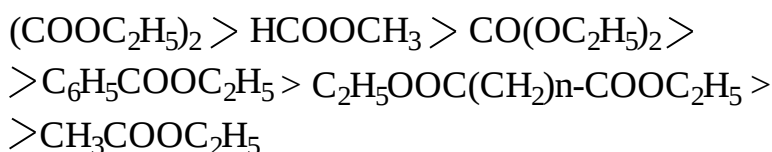
Худди шундай реакцияга инден, флуорен каби углеводородлар ҳам киришади.

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

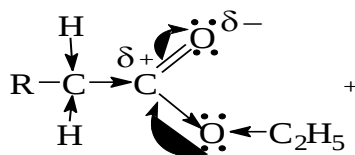


2. МУРАККАБ ЭФИРЛАР КОНДЕНСАЦИЯСИ

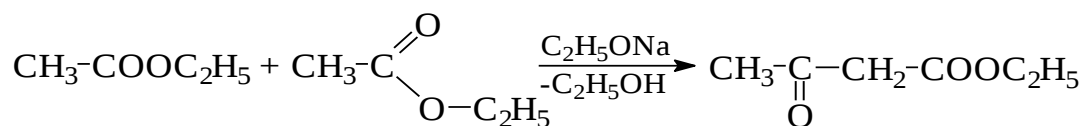
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари кучли асослар иштирокида конденсация реакцияларига киришади. Битта мураккаб эфир карбонил компонент, иккинчиси эса метилен компонент вазифасини бажаради. Карбонил компонент вазифасини бир-, икки асосли кислоталарнинг эфирлари бажаради ва уларнинг реакция қобилияти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



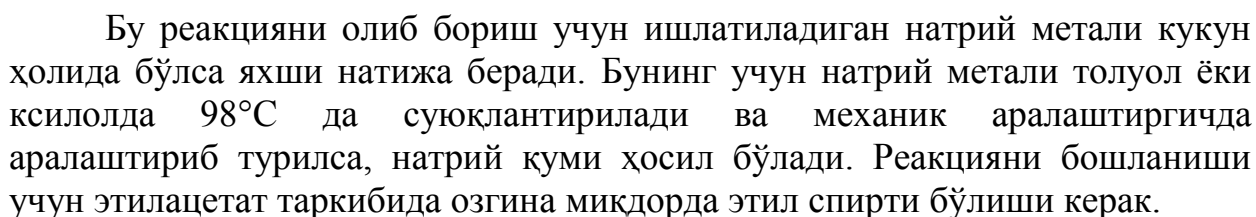
Бу конденсация реакцияларда метилен компонент вазифасини карбоксилат гуруҳга нисбатан α-ҳолатда жойлашган ва фаол водородга эга бўлган метил ва метилен гуруҳлар бажаради:



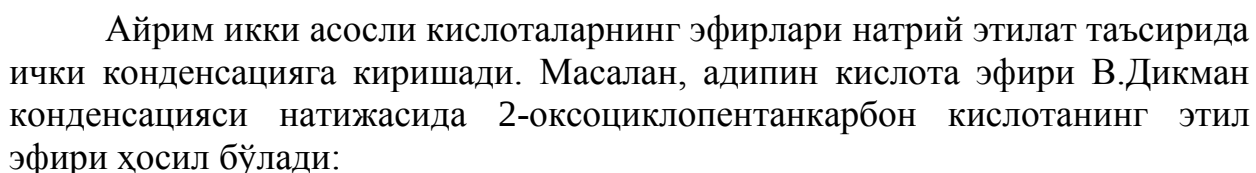
Сирка кислотанинг этил эфири натрий этилат иштирокида ўзаро конденсацияга киришиб, ацетосирка кислотанинг этил эфирини ҳосил қилишини 1874 йилда Кляйзен очган:

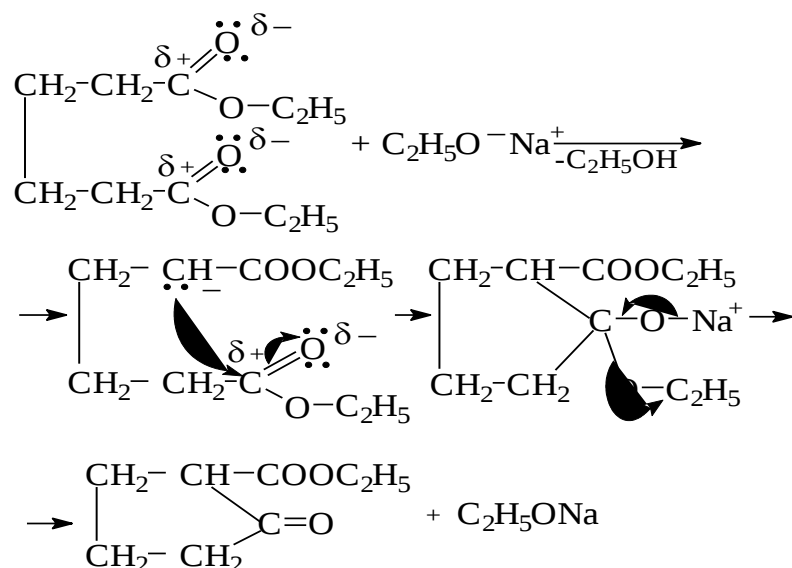


Мураккаб эфир конденсацияси нуклеофил бирикиш механизми орқали боради:

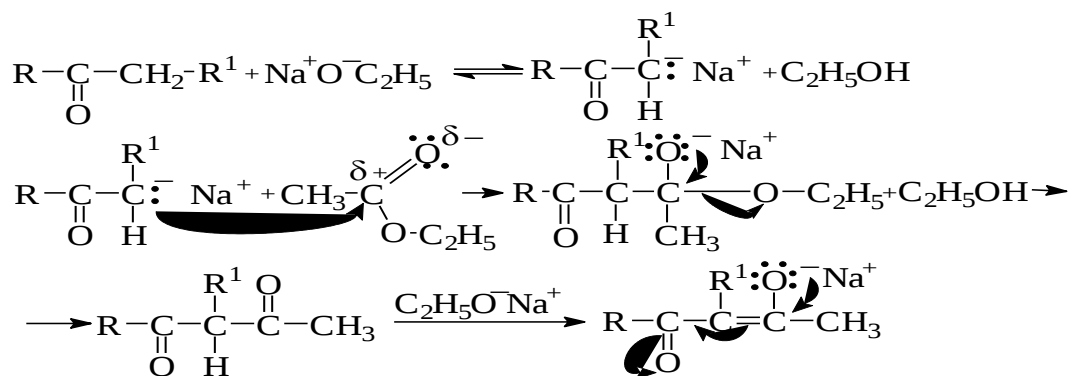

$$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow[\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$$

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

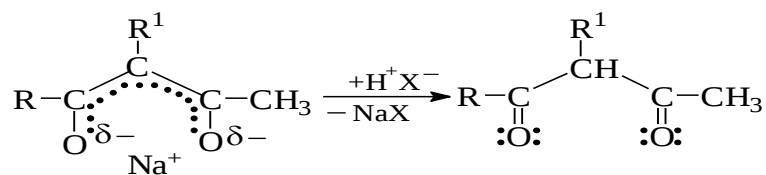




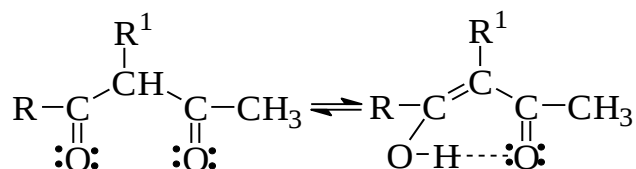
Умуман, Кляйзен конденсациясини амалга ошиши учун таркибида карбонил гуруҳ (карбонил компонент) тутган бирикмаларни олиш мумкин:



Реакция натижасида β-дикарбонил бирикманинг натрийли тузи ҳосил бўлади. Ундаги манфий заряд қуйидагича тақсимлангандир:

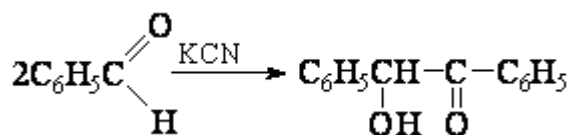


У НХ кислота таъсирида β-дикарбонил бирикмага ўтади. Бу бирикма икки шаклда- енол ва кетон кўринишда бўлиши мумкин:

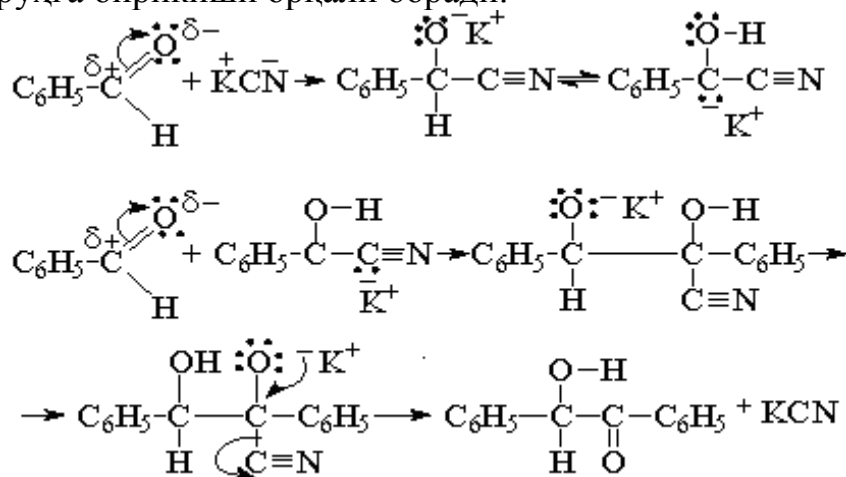


2а. БЕНЗОИН КОНДЕНСАЦИЯСИ

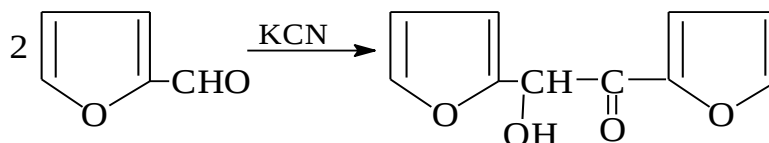
α-Ҳолатда фаол водороди бўлмаган арен карбальдегидлар калий цианид таъсирида қуйидагича реакцияга киришади:



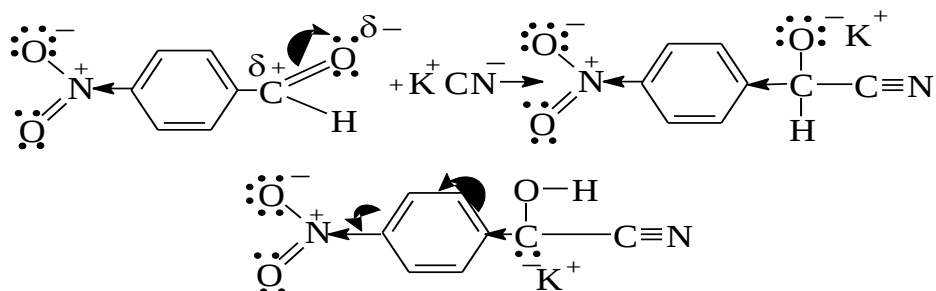
Бу реакция 1834 йилда Ю. Либих ва Ф. Вёлер томонидан очилган бўлиб, реакция натижасида ҳосил бўлган модда номи асосида бензоин конденсация дейилади. Бензоин конденсацияси С-нуклеофил анионнинг карбонил гуруҳга бирикиши орқали боради:



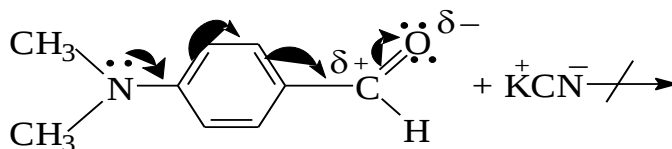
Худди шу турдаги реакцияга фурфурол ҳам киришади ва фуруинни ҳосил қилади:



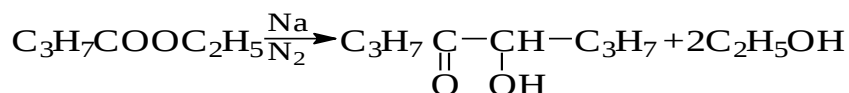
Бензоин конденсацияга аренкарбальдегиддаги электроноакцептор ёки электронодонор ўринбосарлар қандай таъсир қилади?. Агар 4-нитробензальдегид олинса, цианид ионнинг бирикишидан оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади, унинг нуклеофиллиги жуда кучсиз бўлгани учун кейинги босқич бормайди:



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

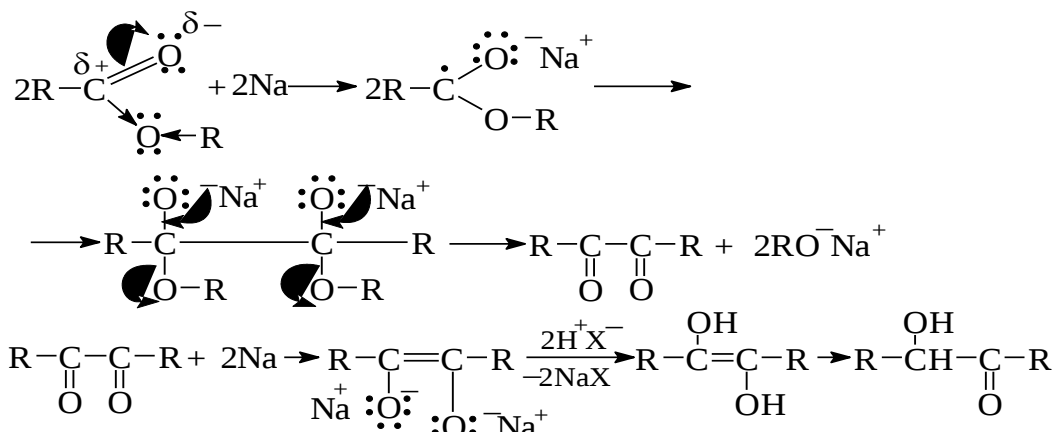


Мураккаб эфир майдаланган натрий метали билан инерт атмосферада реакцияга киришиб, α -гидроксикетонларни беради:

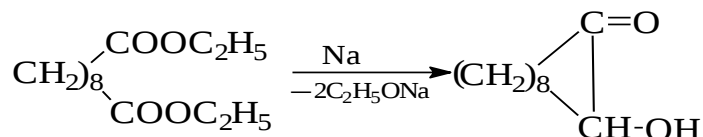


Шундай бирикмаларнинг тузилиши бензоинга ўхшаш бўлгани учун ацилоин конденсацияси деб аталади.

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

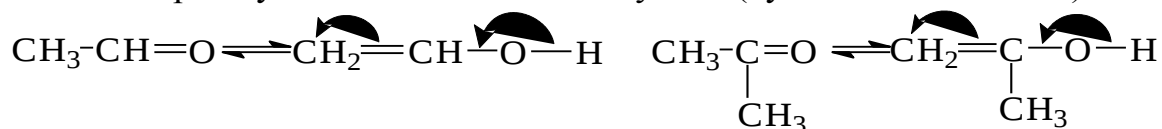


Бу конденсация ёрдамида макроҳалқа тутган бирикмалар синтез қилинади. Масалан, себадин кислотанинг этил эфери натрий метали таъсирида ўн аъзоли ҳалқа ҳосил қилади:



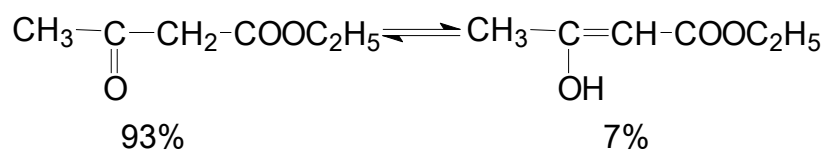
26. КЕТО-ЕНОЛ ТАУТОМЕРЛАНИШ

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 тутган бирикмаларга хос. Масалан, альдегидлар, кетонлар, дикетонлар ва мураккаб эфирлар таутомерия ҳодисасига учраши мумкин. Ҳарқандай альдегид ёки кетон жуда озгина миқдорда бўлса ҳам енол шаклни тутади (кўпинча 1% дан кам):

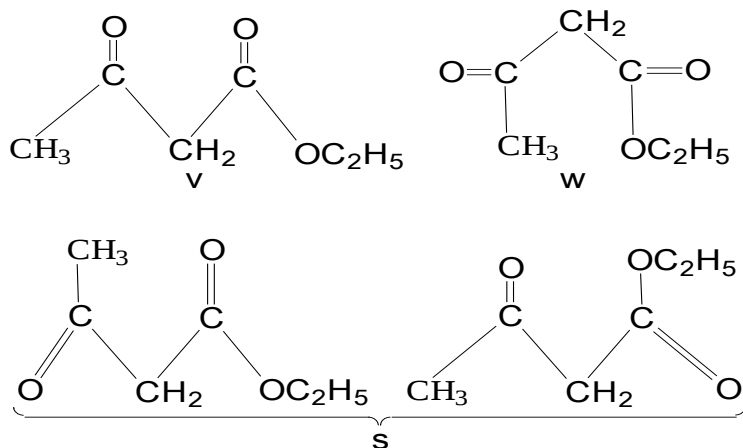


Кетон гуруҳи тутган моддалар енол шакллари билан ўзаро мувозанатда бўлса, бундай таутомерия кето-енол таутомерия деб аталади. Демак, кето- ва енол шакллари ўртасида мувозанат ҳосил бўлиши таутомерияга яхши мисол бўла олади. Бундай кето-енол таутомерия

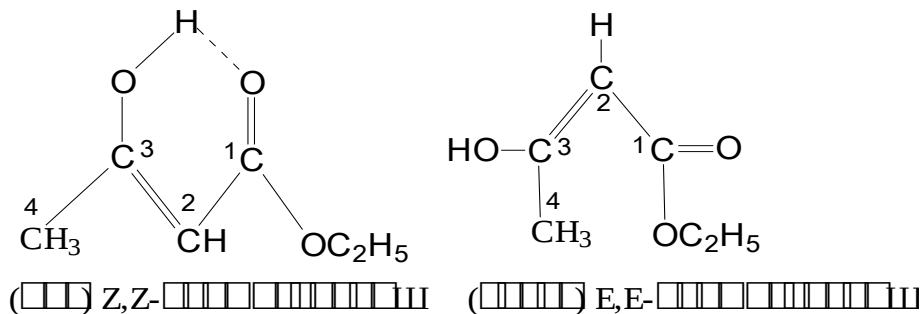
ацетосирка кислотанинг эфирида ҳам мавжуд бўлиб, унда енол шаклининг миқдори 7%, кетон шаклиники эса 93% га тенг:



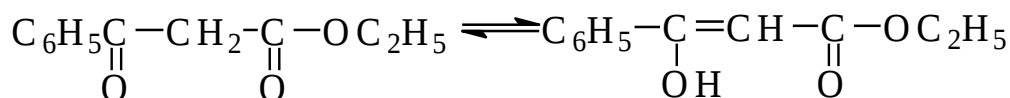
Ацетосирка кислота эфирининг кетон ва енол шакллариининг ҳам турли конформерлари бор. Кетон шаклининг 4 хил конформерлари мавжуд:



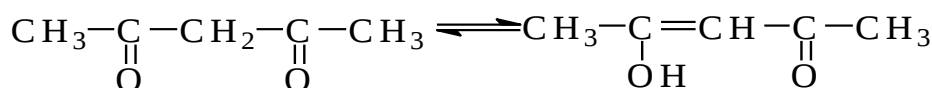
v конформер энг кутбсиз шакл бўлса, s шакллар энг кутбли конформерлардир. Ацетосирка кислота эфири енол шаклининг Z, Z ва E, E-конформерлари бор.



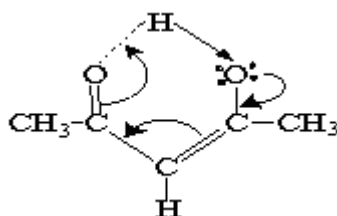
Худди шундай таутомерланиш бензоил сирка кислота эфирида ҳам кузатилади:



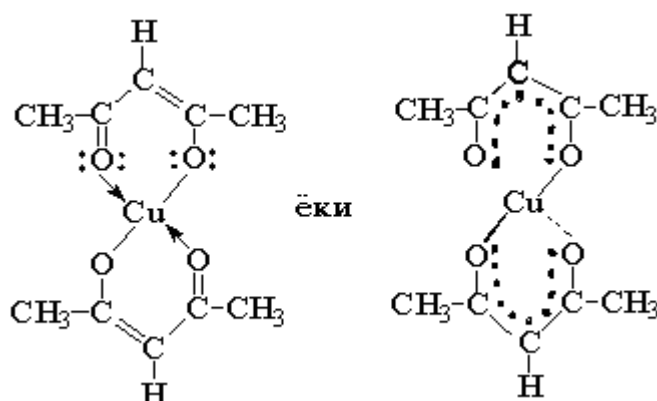
Таутомерия ҳодисани β-дикетонларда ҳам кузатишимиз мумкин. Масалан, ацетилацетон молекуласининг 80% оддий шароитда енол шакли ҳолида бўлади:



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

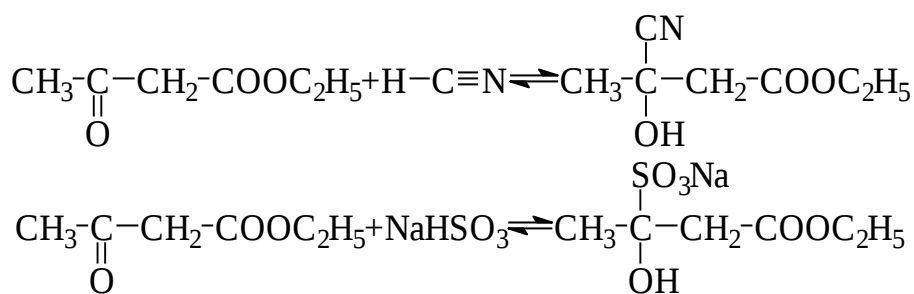


β -Дикарбонил бирикмаларнинг цис-енол шакли туз беради, ундаги метал ион иккита кислород атомлари билан боғланган бўлади. Айниқса, оғир металлларнинг тузлари эримайдиган хусусиятга эга. Металл ион ички комплекс ҳосил қилиб боғлангани учун хелат бирикма дейилади. Хелатлар сувда эримайди, органик эритувчиларда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

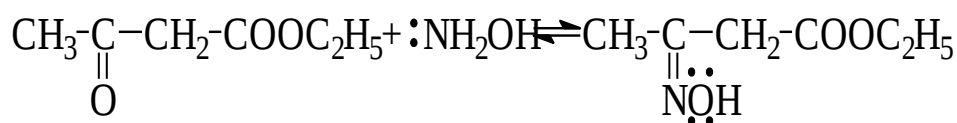


Таутомер шаклда учрайдиган барча бирикмалар кетон ва енолга хос реакцияларга кириша оладилар. Бундай реакцияларни ацетосирка кислота эфири мисолида кўриш мумкин. Ацетосирка кислота эфири кетонларга хос ҳамма реакцияларни беради.

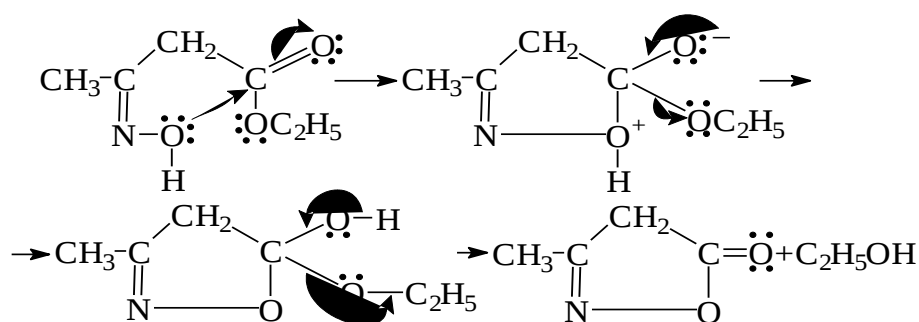
Ацетосирка кислота эфирининг карбонил гуруҳига С-нуклеофиллардан HCN ва натрий бисульфит бирикишини айтиш мумкин:



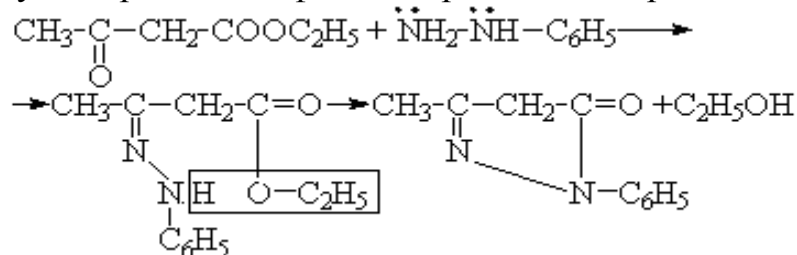
Унинг гидроксиламин билан реакцияси ҳам даставвал карбонил гуруҳ ҳисобига боради:



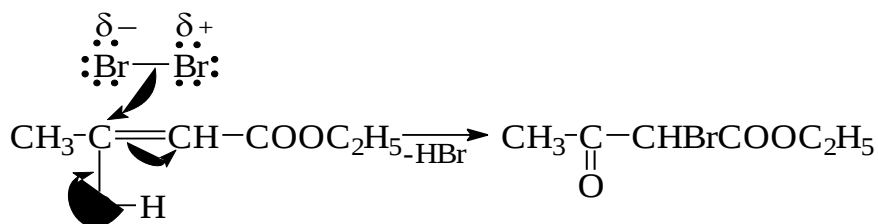
Кейин эса гетероҳалқа ҳосил қилиш билан реакция тугайди:



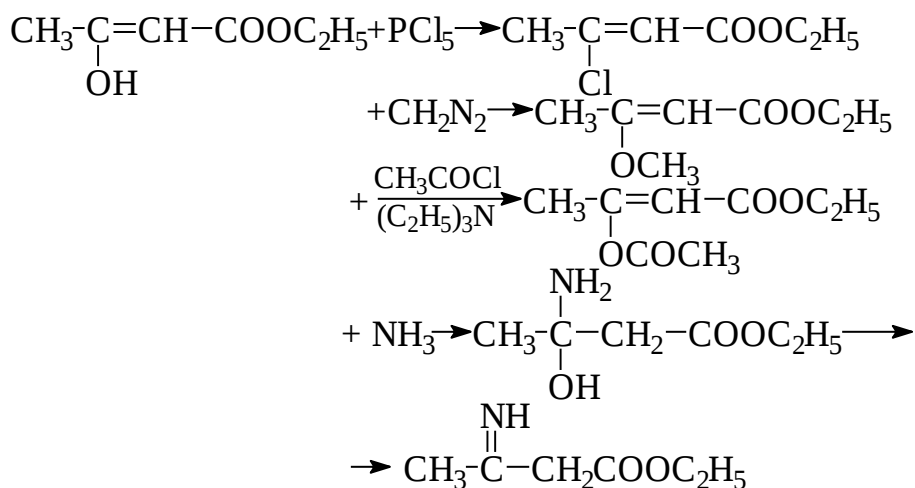
Худди шундай реакцияга фенилгидразин ҳам киришади:



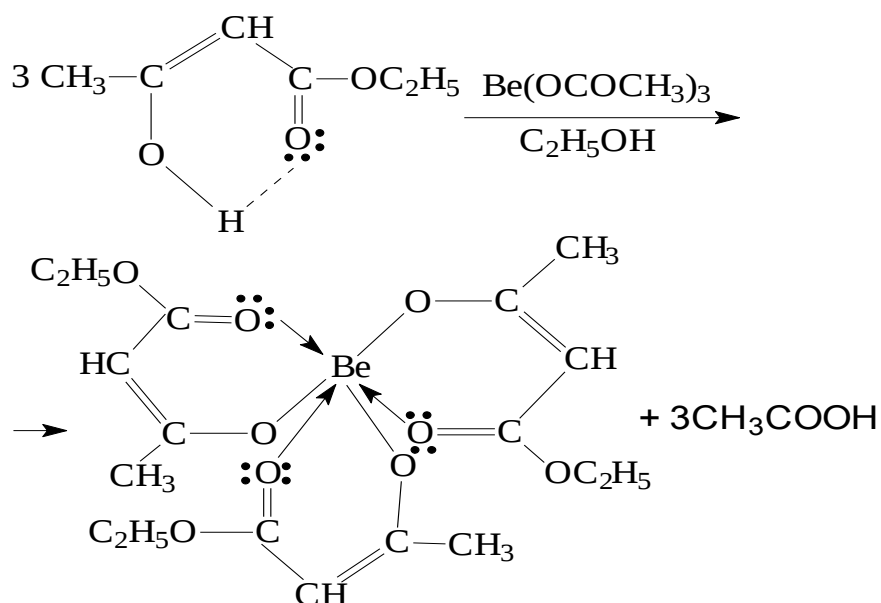
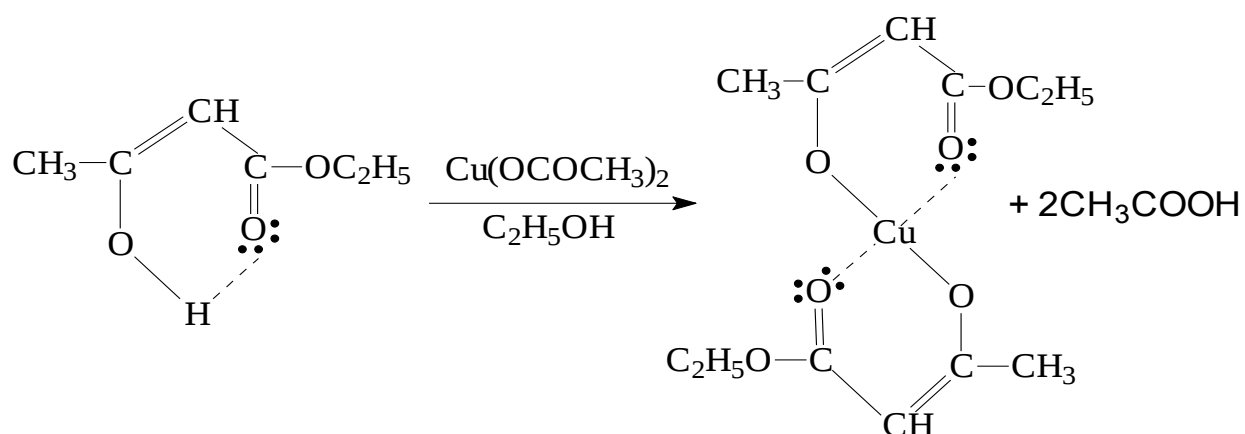
Ацетосирка кислота эфирини бромлаш ҳам енол шакли орқали боради:



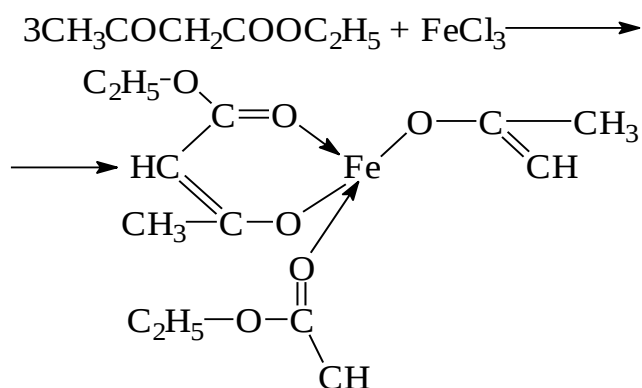
Ацетосирка кислота эфирининг енол шакли фосфор-(V) хлорид, ацетилхлорид, бензоилхлорид, diazometan, NH_3 билан реакцияга киришади:



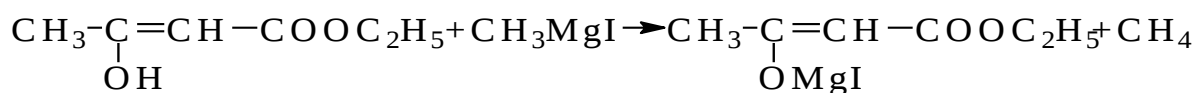
Ацетосирка эфири кислоталик хоссасини намоён қилади. Унинг pK_a қиймати 11 га тенг. Шу сабабга кўра у металл ҳосилаларни кўп беради ва уларга енолятлар деб аталади. Ишқорий ва ишқорий-ер металллар, натрий гидрид, металлоорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб енолятларни ҳосил қилади. Ацетосирка кислота эфири мис, бериллий 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 оғир металлларнинг ионлари билан ички-молекуляр хелатларни беради. У темир-(III) хлорид эритмаси билан қизғиш бинафша ранг ҳосил қилади:



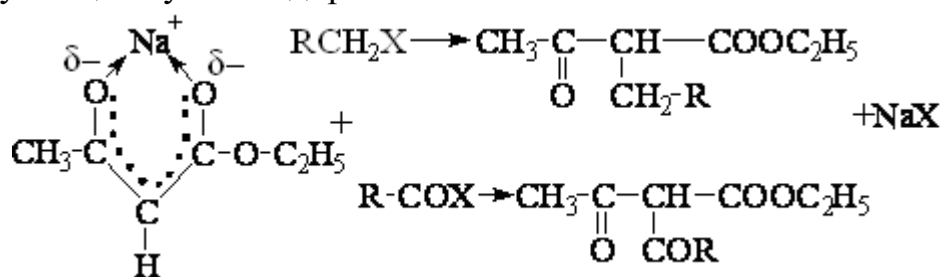
Ацетосирка эфери кето-енол шаклида магнийорганик бирикма билан реакцияга киришади:



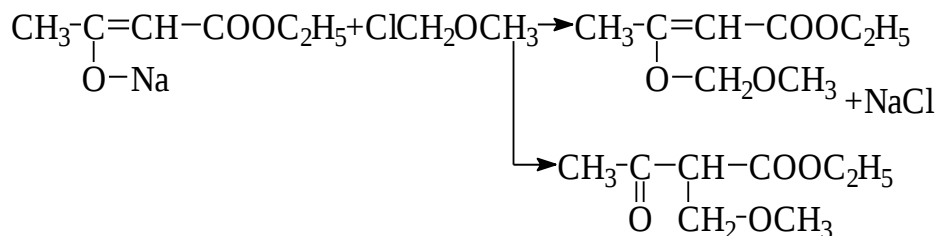
3. АЦЕТОСИРКА КИСЛОТА ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

Ацетосирка кислота эфери асосида турли хил бирикмалар бир ва кўп асосли кислоталар, моно-, дикетонлар синтез қилинади. Бу синтезлар эфирнинг натрийли тузи орқали олиб борилади.

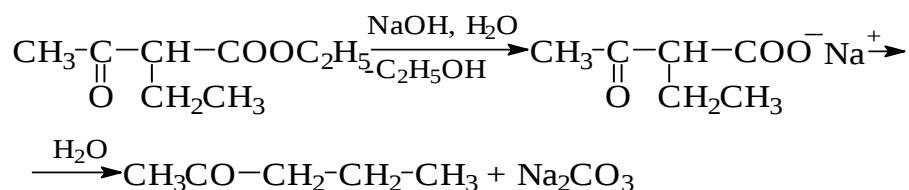
Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи тўла ионланган бирикма, унинг ионланиш даражаси 82% ташкил этади. У сувда яхши эрийди ва электр токини яхши ўтказидади. Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи амбидент ион бўлганлиги сабабли, жараён реакция марказнинг кўчиши билан боради. Унинг натрийли тузи алкилланса ёки ацилланса, асосан реакция углерод атомига боради, чунки кислород атоми натрий иони билан қисман бўлса ҳам тўсилгандир:



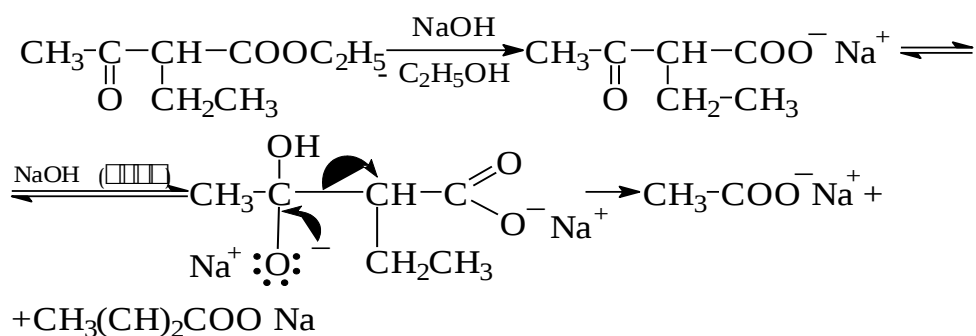
Бу реакциялар S_N2 механизмда кетади, бирламчи алкил радикаллардан иккита, иккиламчи ва учламчи алкил радикаллардан биттадан ацетосирка эфир молекуласига киритиш мумкин. Ацетосирка кислота эфирининг тузи амбидент ион бўлгани учун реакция электрон зичлиги нисбатан юқори бўлган углерод атомида боради. Аммо айрим реакциялар иккала йўналишда боради:



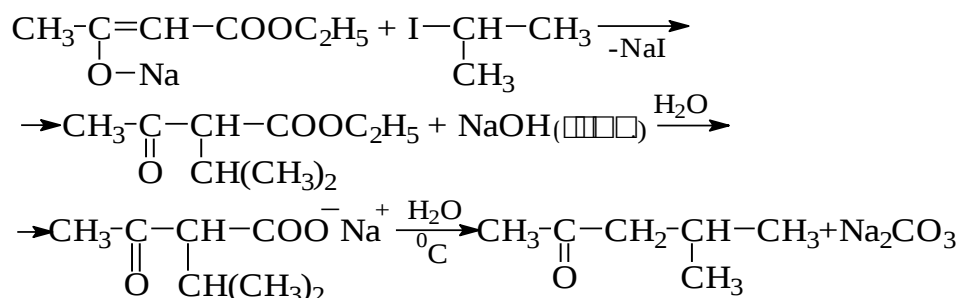
Демак, юқоридаги реакциялар натижасида ацетосирка эфирнинг гомологлари ҳосил бўлади. Улар суюлтирилган ишқор билан гидролиз қилинса, кетонларга айланади:



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

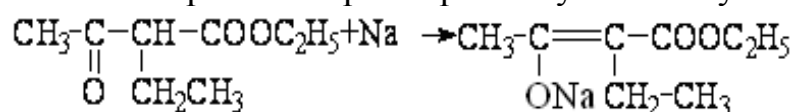


Ана шу реакциялардан фойдаланиб, ҳар турли кетон ва кислоталар синтез қилинади. Масалан, метилизобутилкетон куйидагича олинади:

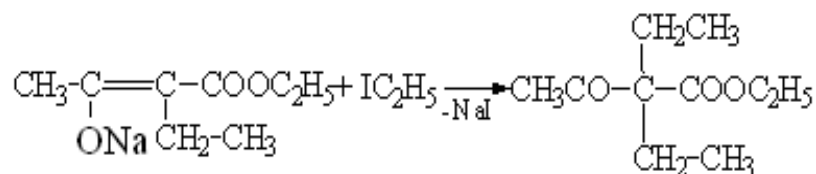


Ҳосил бўлган β-кетокислота тузи беқарор бўлиб, қиздирилса ўзидан Na₂CO₃ ажратиб, метилизобутилкетонга айланади.

Натрий ацетосирка кислота эфирдан алкиллаш натижасида ҳосил бўлган бирикмага яна натрий таъсир эттирилса туз олиш мумкин:

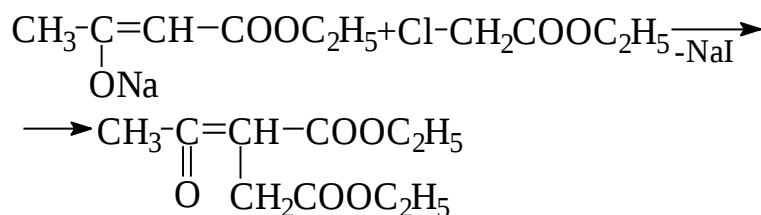


Бу тузга иодэтан қўшиб, ацетосирка эфирнинг янги гомологини синтез қилинади:

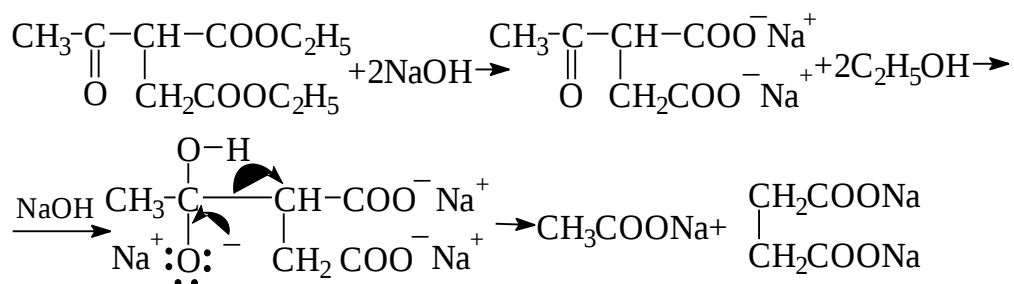


Бу эфирни, юқорида баён этилганидек, кетонларга ва кислоталарга айлантириш мумкин.

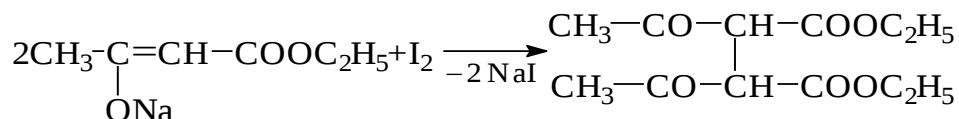
Натрий ацетосирка эфиридан икки асосли кислота олиш учун унга монохлорсирка кислотанинг этил эфири таъсир қилинади:



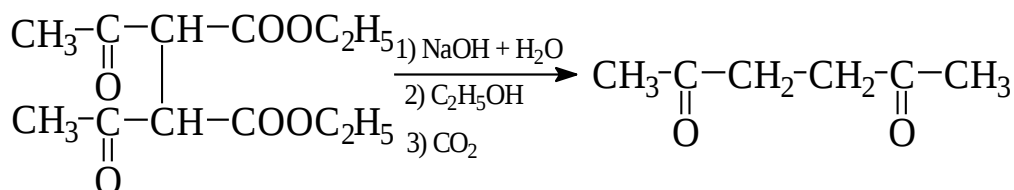
Сўнгра бу бирикма кислотали парчаланишга учратилади:



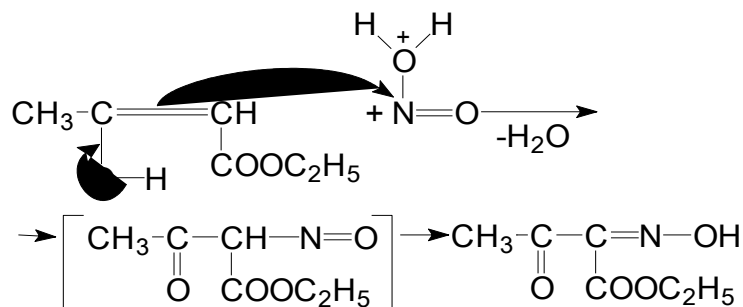
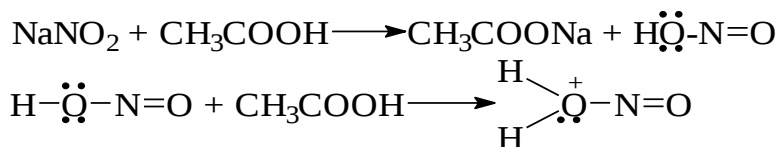
Натрий ацетосирка эфирга иод таъсир этсак, куйидагича реакция боради:



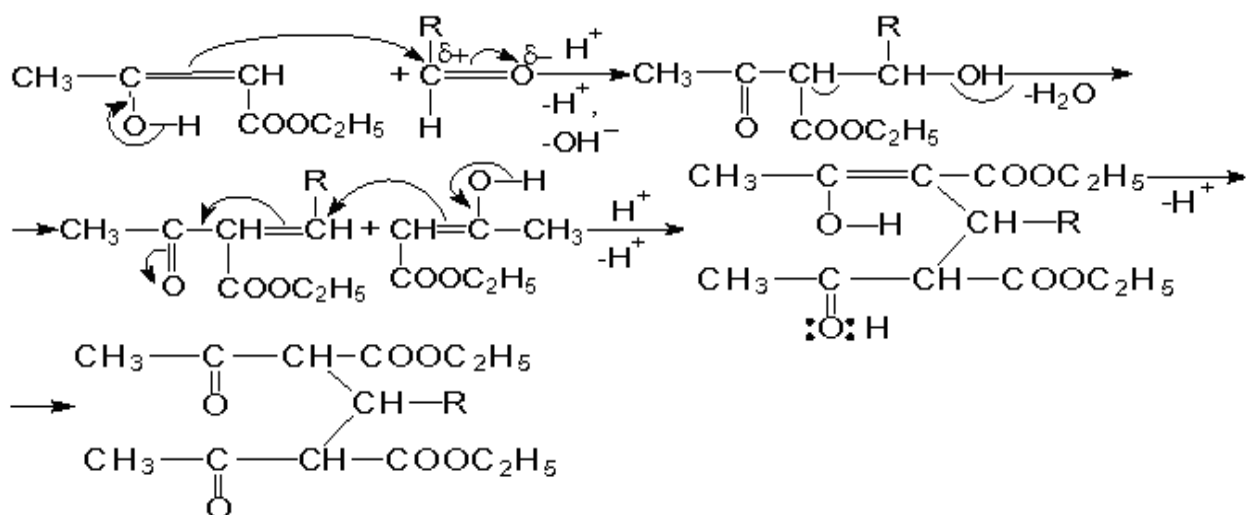
Бу бирикмадан кетонли парчалаш билан ацетонилацетон олинади:



Ацетосирка кислота эфирининг сирка кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилса нитрозирлаш реакцияси боради:

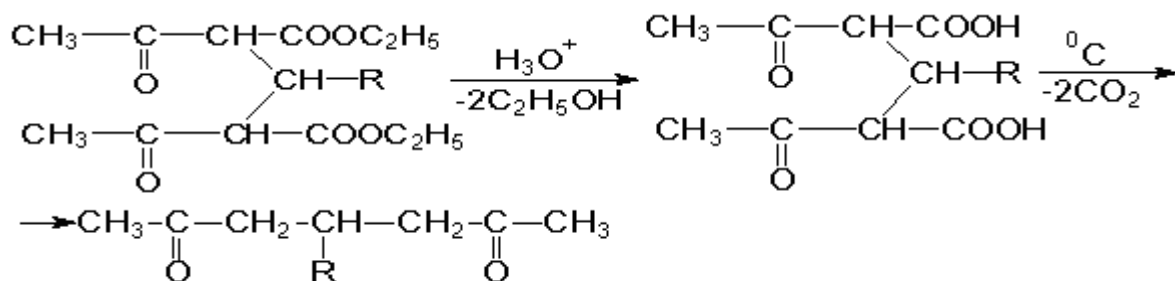


Ацетосирка кислота эфири билан альдегидларнинг конденсацияси каталитик миқдордаги асослар (иккиламчи ёки учламчи аминлар, пиперидин) таъсирида боради. Реагентларнинг моллар нисбатига қараб, алкилиден-ацетосирка ёки алкилиденбисацетосирка кислота эфирлари ҳосил бўлади:



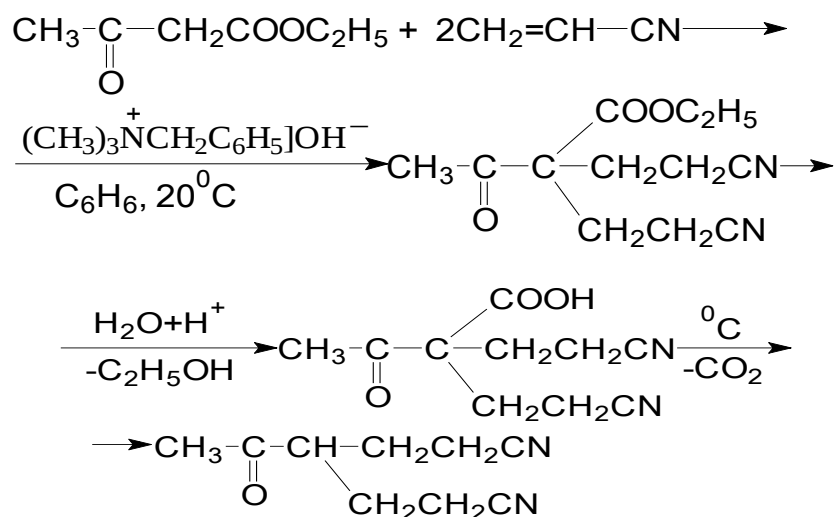
алкилдeнбис –
ацетосирка эфери

Бу кетонли парчаланишга учратиб 2,6-дикетон олинади:

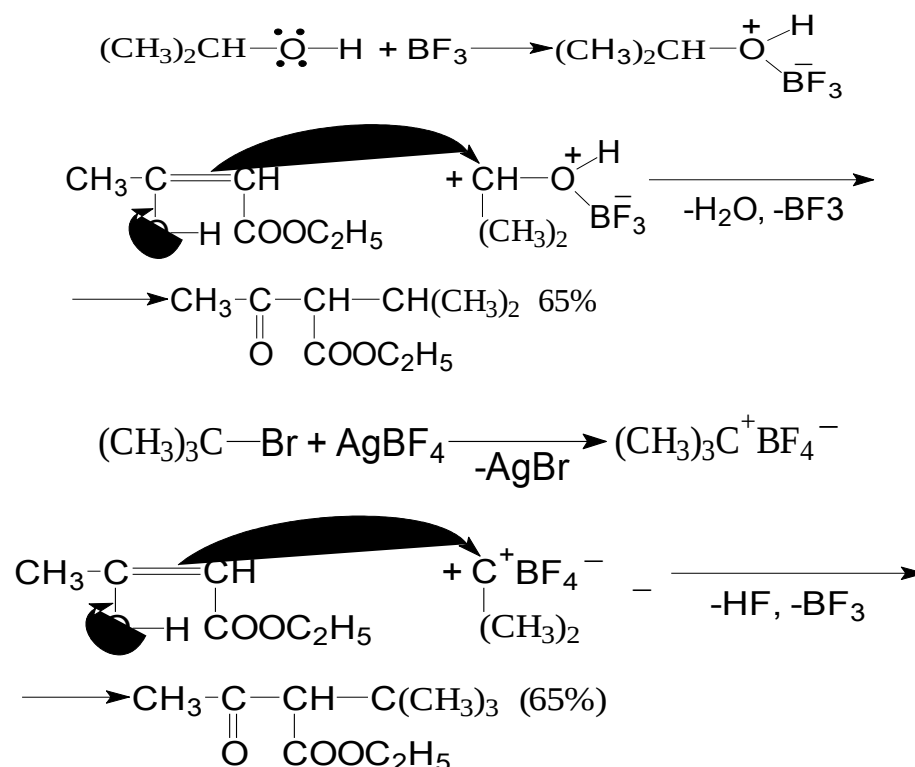


2,6-дикетон

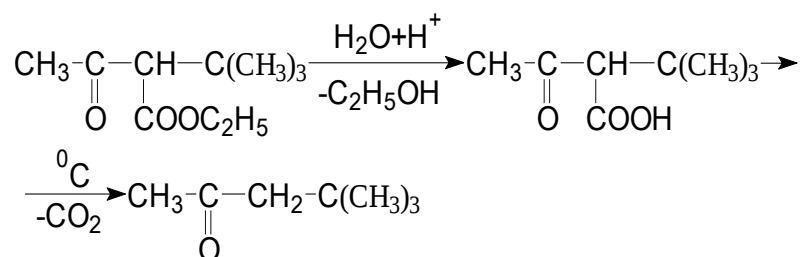
Ацетосирка кислота эфери акрилнитрил билан реакцияга киришади ва ҳосил бўлган бирикма кучли асос таъсирида кетон парчаланишга учратилса 3-ацетил-1,5-дицианопентан ҳосил бўлади:



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:



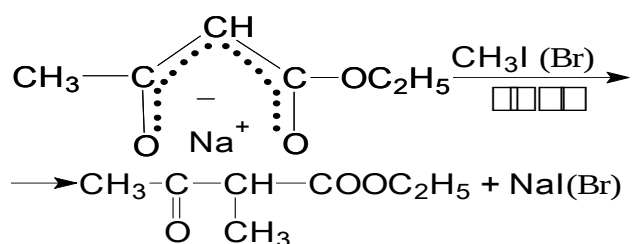
Шундай усул билан олинган алкилмашинган ацетосирка кислота эфирларидан кетон парчалаш орқали тармоқланган алкил радикали тутган метилкетонлар синтез қилинади:



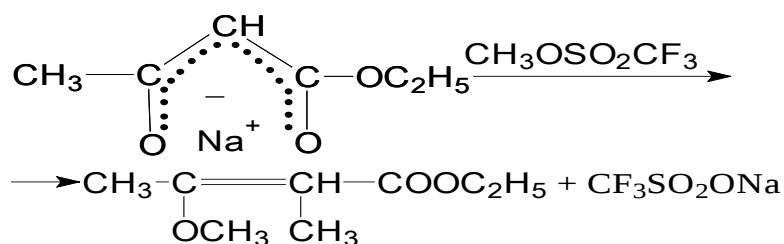
Ацетосирка кислотанинг эфирини алкиллаш алкилловчи реагентнинг тузилишига, эритувчининг ва металл атомининг табиатига боғлиқ бўлади. Алкиллаш реакциясининг йўналиши чиқиб кетувчи гуруҳ X^- ва R-радикалнинг тузилига боғлиқ бўлади.

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.

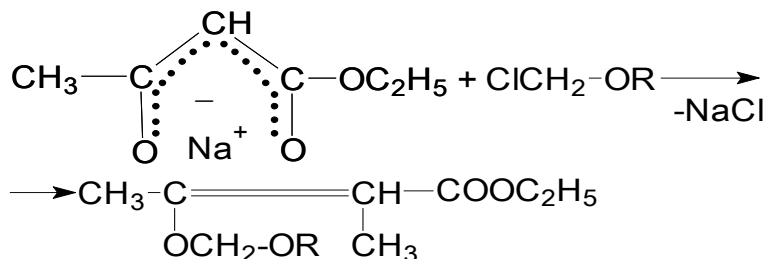
Алкилловчи реагент радикали қанча қаттиқ кислота бўлса ёки чиқиб кетувчи X^- гуруҳ қанча электрманфий ва барқарор анион бўлса ҳамда R-радикал электроноакцептор хоссани намоён қилса реакция натижасида эфир ҳосил бўлади. Агар X^- гуруҳ электрманфий хоссага эга бўлмаса ва радикал юмшоқ кислота бўлса, реакция углерод атоми бўйича боради. Натрий ацетосирка кислотанинг эфирини RI ёки RBr билан алкилланса реакция углерод атоми бўйича боради:



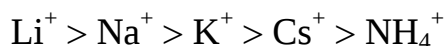
Алкилловчи реагентдаги галоген атоми кучли электрманфий элемент бўлса, эфир ҳосил бўлади:



Алкилловчи реагент R-электроноакцептор гуруҳ тутган бўлса, реакция каттик кислород атоми бўйича боради:



Металл ва эритувчи табиатининг таъсири. Металл катионлар қаттик кислоталарга киради:

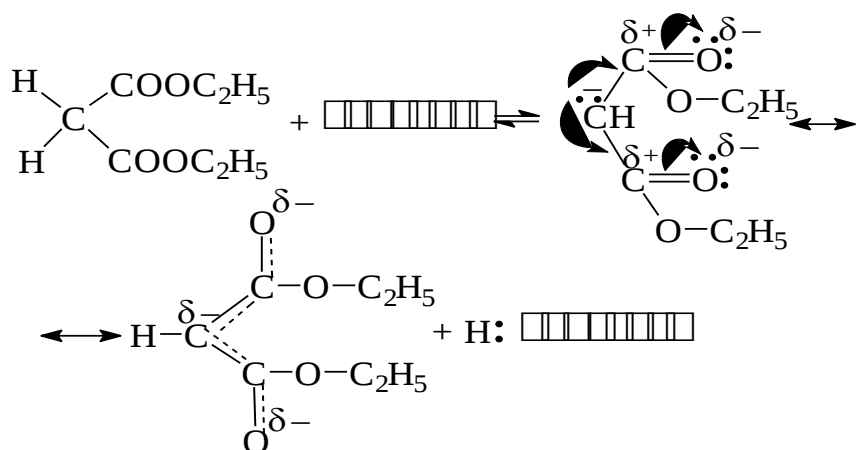


Литий ацетосирка кислотанинг галогеналкан билан реакцияси углерод атоми бўйича боради ва эритувчининг табиатига қараб О- ва С-алкиллаш боради:

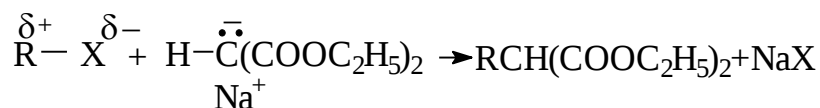
	О-алкиллаш	С-алкиллаш
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	100
CH_3COCH_3	10	90
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	47	53
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	48	52

4. МАЛОН ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

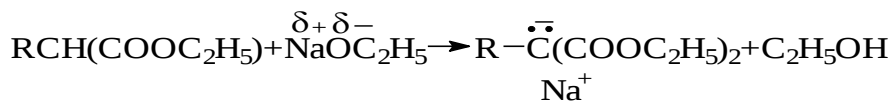
Малон кислота таркибидаги метилен гуруҳнинг водородлари иккита электроноакцептор карбэтокси- гуруҳлар таъсирида фаоллашгандир. Шунинг учун у С-Н кислота бўлиб, у карбанион ҳосил қилиш қобилиятига эга:



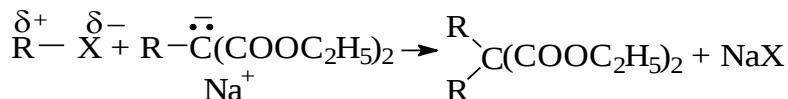
Айниқса, этанол эритмасида натрий этилат иштирокида малон эфири ион ҳосил қилади ва натрий диэтилмалонатга айланади. Бу бирикма осон алкилланади, ацилланади ва бошқа электрофилъ реагентлар билан реакцияга киришади:



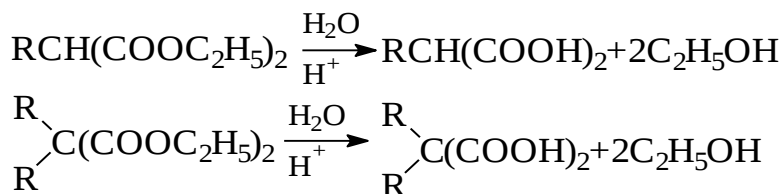
Малон эфирининг ҳосил бўлган гомологи яна натрий этилат билан реакцияга киришади:



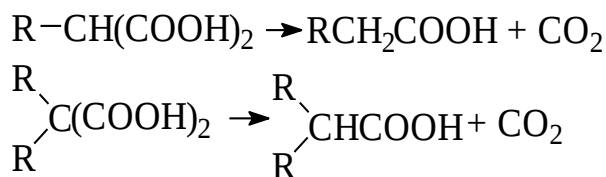
У эса яна галогеналкан таъсирида диалкилмалон эфирга ўтади:



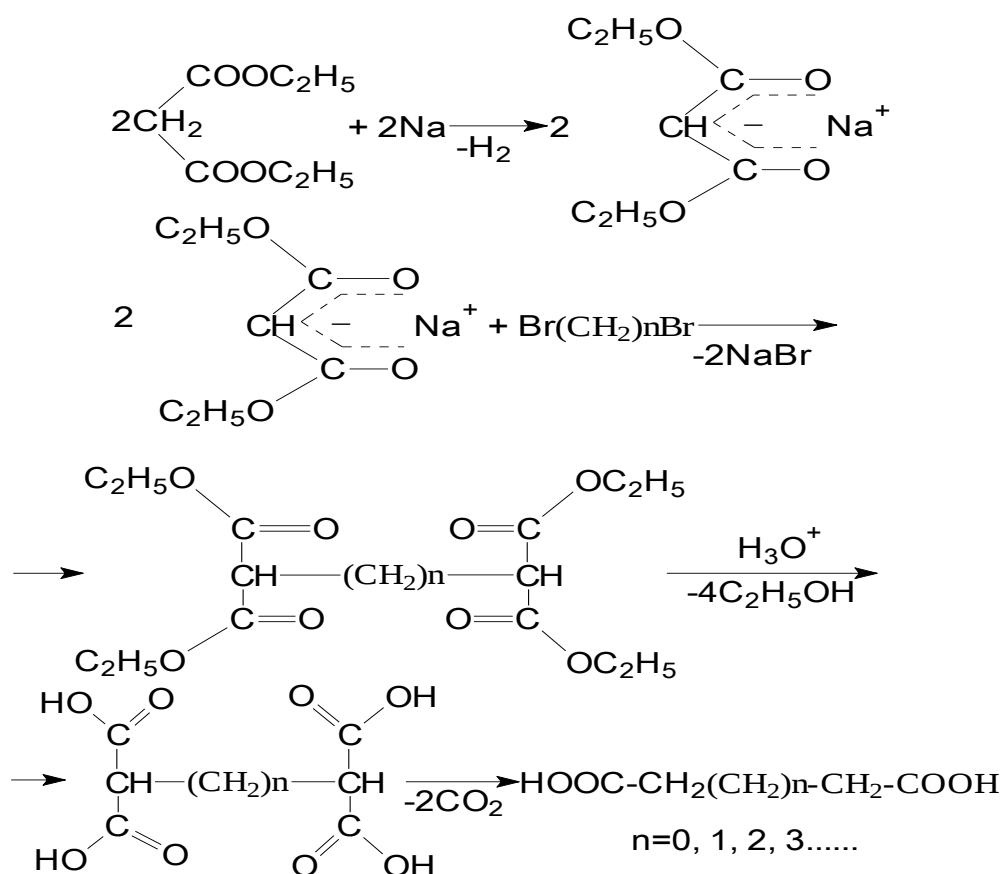
Алкилмалон ва диалкилмалон эфирлар ишқорли ёки кислотали муҳитда гидролизланса, алкилмалон кислоталар чиқади:



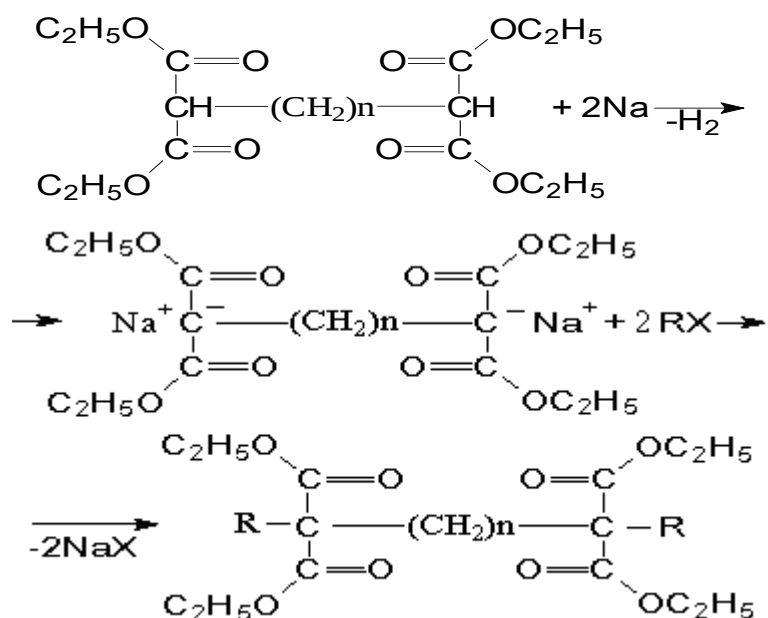
Бу карбон кислота қиздирилса осон декарбоксиллашга учрайди ва бир асосли кислотага айланади:



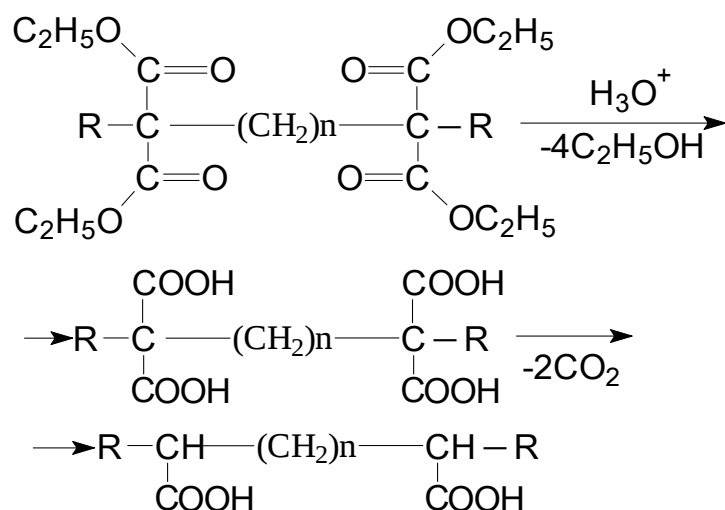
Малон эфири икки асосли кислоталар олиш учун ишлатилади:



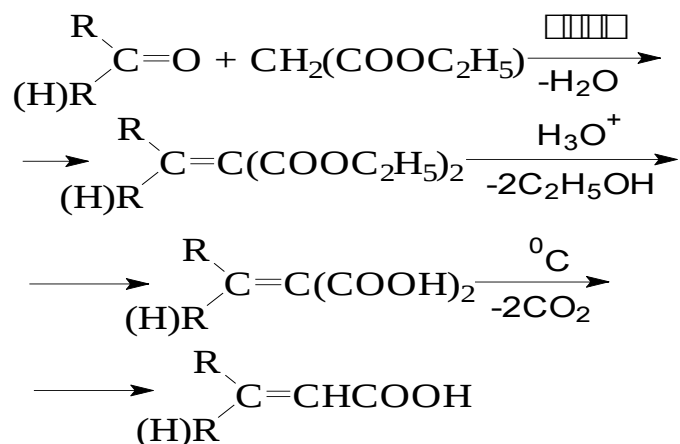
Агар тетракарбон кислотанинг эфирига натрий метали таъсир этилса, иккита метил гуруҳининг водородлари натрий металига алмашади. У 2 моль галогеналкан билан қуйидагича реакцияга киришади:



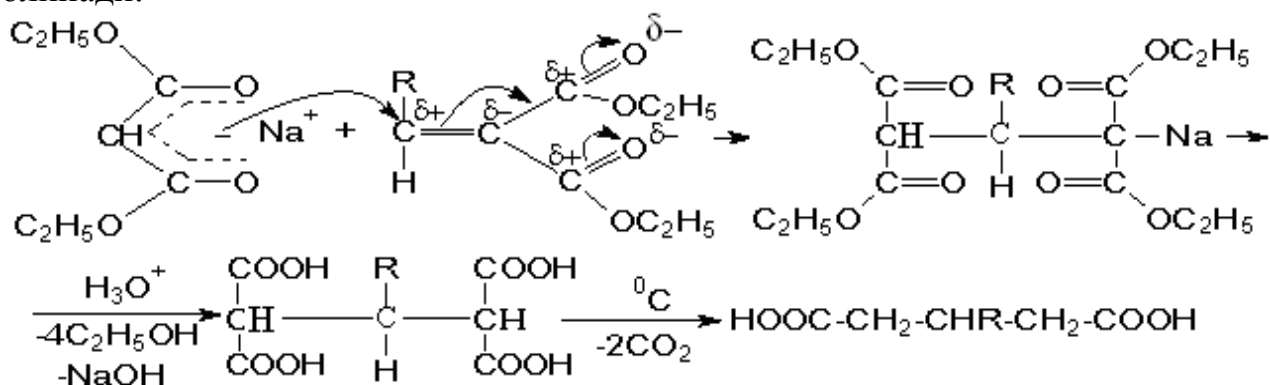
Бу маҳсулот гидролиз қилинса диалкилтетракарбон кислота ҳосил бўлади. У қиздирилса декарбоксиллаш кетади ва икки асосли кислотага ўтади:



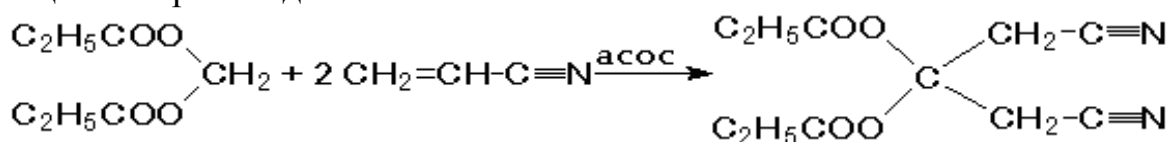
Малон эфири альдегид ва кетонлар билан асос таъсирида реакцияга киришади ва тўйинмаган кислоталарни беради:



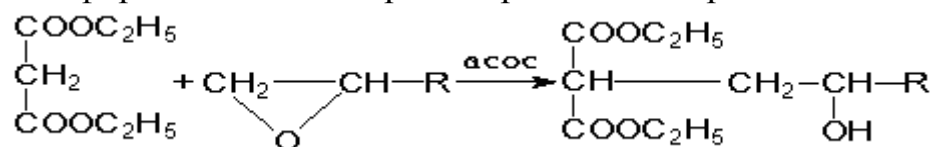
Алкилмалон эфирлари нуклеофил реагентларни осон бириктиради. Натрий малон эфири нуклеофил вазифасини ўтайди. Реакция натижасида алкилиден-бисмалон кислота эфири ҳосил бўлади, ундан икки асосли кислота олинади:



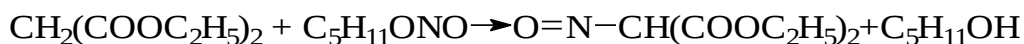
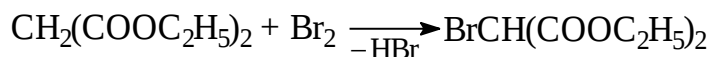
Мураккаб тузилишга эга бўлган моддалар олиш учун натрий малон эфири қўш боғ ва электроноакцептор ўринбосарлар тутган бирикмалар билан реакцияга киритилади.



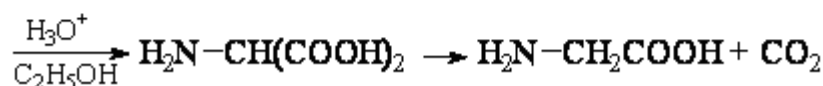
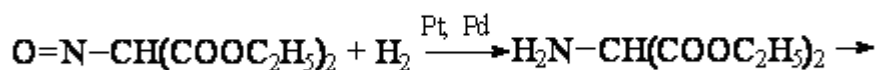
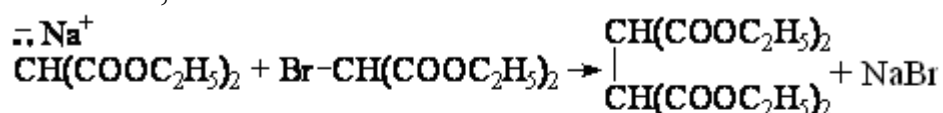
Малон эфири алкеноксидлари ҳам реакцияга киришади:



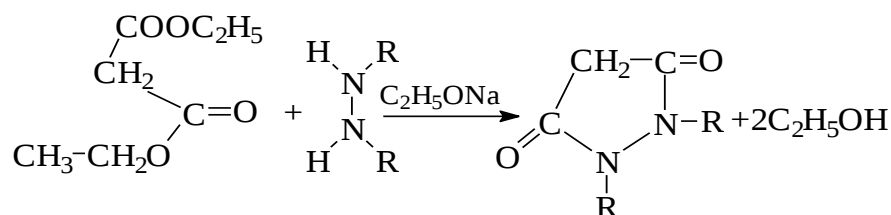
Малон эфирини галогенлаш ва нитрозирлаш мумкин:



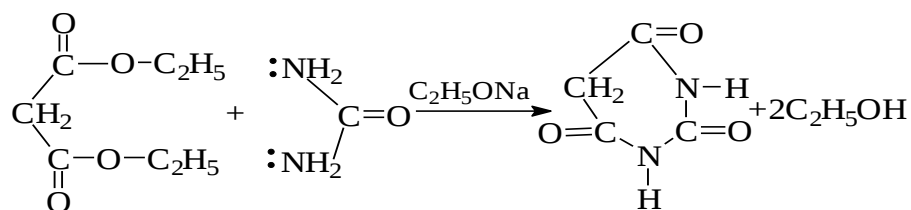
Бу бирикмалардан аминокислоталар ва кўп асосли кислоталар синтез қилинади. Масалан,



Малон эфирнинг гидразинлар билан реакцияси натижасида гетероҳалқали бирикмалар—пиразолидиндионлар ҳосил бўлади:

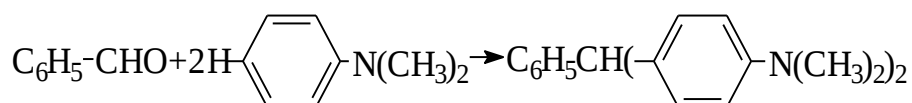


Малон эфир мочевина билан барбитур кислотани беради:

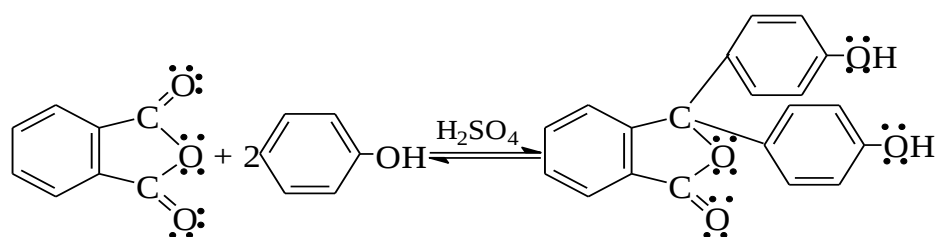
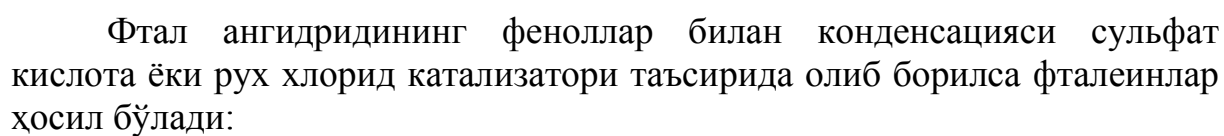


Ароматик альдегидлар, кетонлар ва кислота ангидридлари, учламчи ароматик аминлар ва феноллар билан реакцияси трифенилметан бўёқларини олиш учун ишлатилади. Реакция протон (H_2SO_4) ва апротон кислоталар таъсирида олиб борилади.

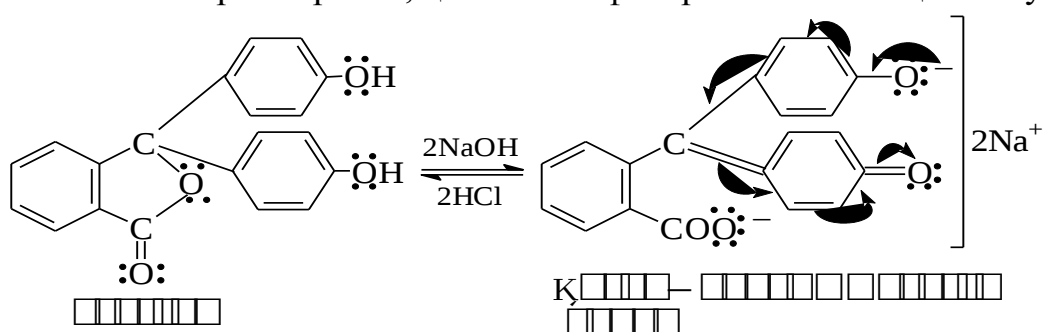
Бензальдегид ва диметиланилиннинг ZnCl_2 таъсиридаги реакция-сидан малахит кўкининг рангсиз лейкоасоси ҳосил қилинади:



Лейкоасосини кўрғошин-(IV) оксиди билан оксидланса рангсиз карбинолга айланади. Карбинолга хлорид кислота қўшилса малахит кўки ҳосил бўлади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот фенолфталеин деб аталади ва унга NaOH таъсир эттирилса, қизил-бинафша рангли анион ҳосил бўлади:

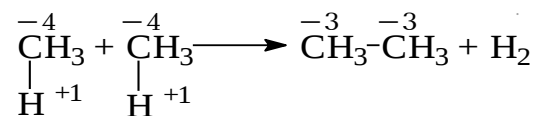


VI БОБ. ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

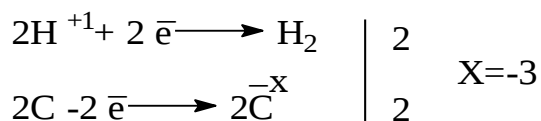
Органик кимёда органик бирикмаларни оксидлаш деганда молекула таркибига кислород атоми киришига ёки водород атоми тортиб олишга ва қайтариш деганда эса молекулага водород атомининг бирикишига айтилади. Органик кимёдаги оксидланиш-қайтариш реакцияларини электрон назарияси асосида тўлароқ тушунтириш мумкин. 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 усуллари 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 формуладан фойдаланиш тўғри келмайди деган хулосага келинади (Курбатов Ю.В.).

Этан молекуласини икки молекула метан оксидланиб метил радикалларнинг бирикишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин:

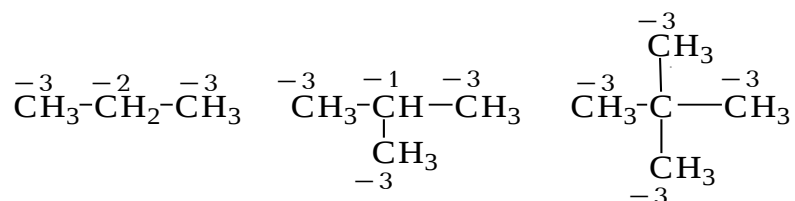


Иккала водород атомлари иккита электрон бириктириб водород молекуласигача қайтарилади:

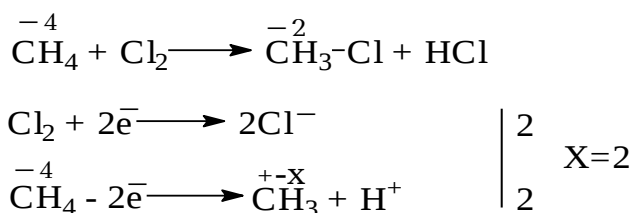


Иккала углерод атоми иккита электрон бериб, оксидланиш даражасини -4 дан -3 га оширади.

Пропан, изобутан, неопентандаги углерод атомларининг оксидланиш даражаларининг реал қийматлари қуйидагича бўлади:

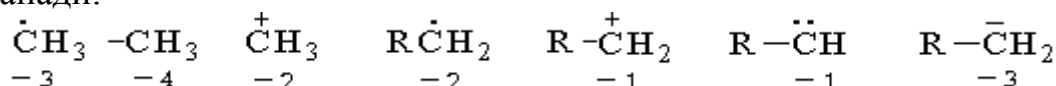


Углеводород водород атоми электроноакцептор ўринбосарга алмаштирилса углерод атомининг оксидланиш даражаси икки бирликка ортади. Бундай ҳолатни реакциянинг электрон баланс тенгламасидан кўриш мумкин:



Электронодонор ўринбосарлар (металлар, электромусбат металлоидлар- В, Р, Si) ва анионнинг заряди углероднинг оксидланиш даражасини ўзгартирмайди.

Радикалларнинг ва ионларнинг оксидланиш даражаси қуйидагича аниқланади:



Атомлар ёки атомлар гуруҳининг валент ҳолатлари ўзгарганда углероднинг оксидланиш сонлари ўзгаради. Ҳисоблаш кўрсатадики, молекулада битта π-боғ ҳосил бўлганда углероднинг оксидланиш даражаси бир бирликка ортади:



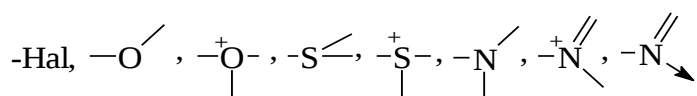
Органик бирикмалардаги углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда юқорида айтилганларга ва анорганик элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлаш қондасига риоя қилиб, қуйидагиларга амал қилиш зарур:

1. Доимий оксидланиш сонларига эга бўлган атомларга (водород, металлар, галоген, кислород ва бошқаларга эътибор бериб, органик бирикмаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак;

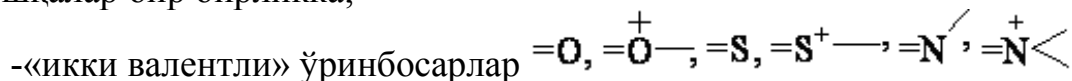
2. Электроманфийлиги $\chi < 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электромусбат атомлари (водород, металлар, электромусбат металлоидлар- В, Р, Si) углерод атомларининг оксидланиш даражаси манфий қийматини аниқлайди;

3. Электроманфийлиги $\chi > 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электроманфий атомлари оксидланиш даражасини ошишини ёки сонларнинг мусбат қийматини аниқлайди, шулар жумласидан,

-«бир валентли» ўринбосарлар

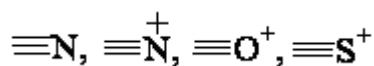


ва бошқалар бир бирликка;



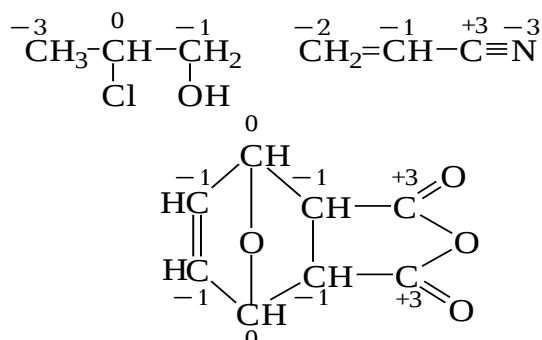
ва бошқалар икки бирликка;

— «уч валентли» ўринбосарлар

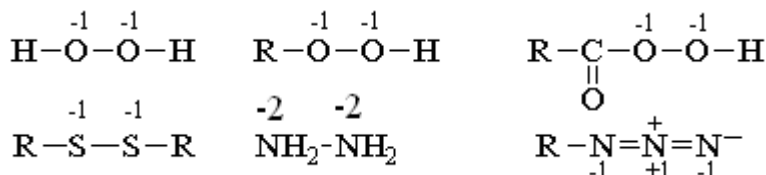


ва бошқалар уч бирликка оширади.

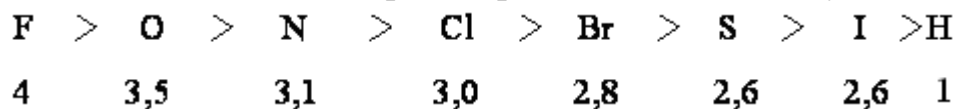
- углерод атоми ($\chi=2,5$) ўринбосар сифатида оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



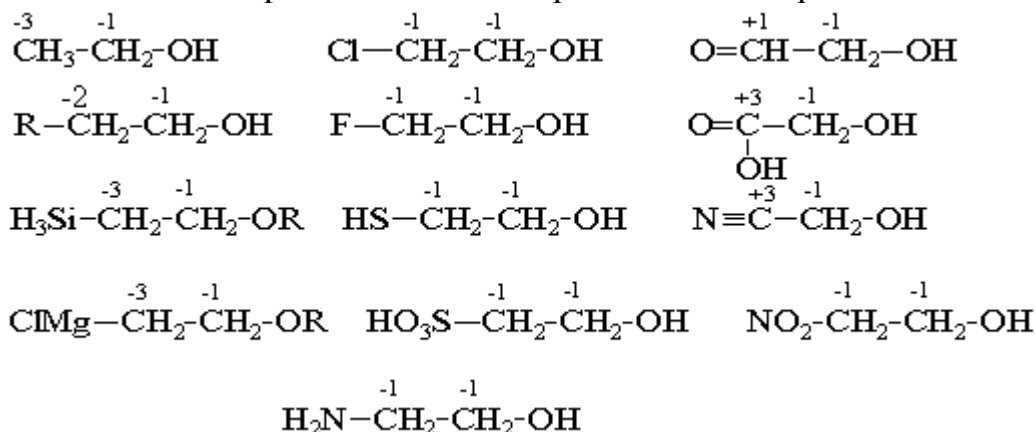
4. Углерод атомига ўхшаш бир хил гетероатомлар ҳам оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар ўзаро оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



5. Турли гетероатомлар бўлганда Полингги элементларнинг электроманфийлик шкаласи χ қийматларидан фойдаланиш лозим бўлади:

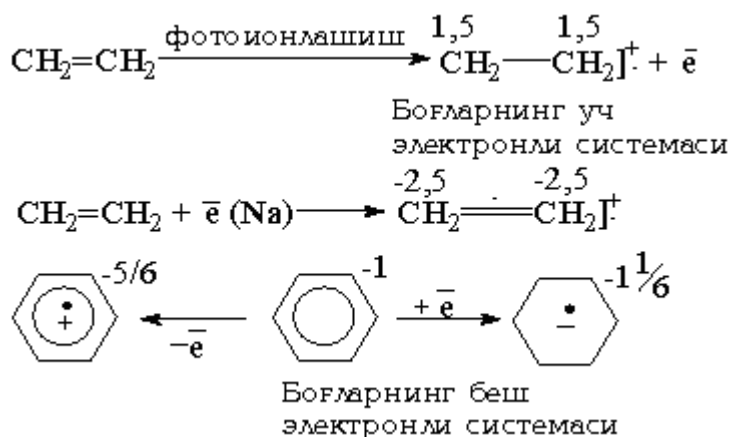


Углероднинг оксидланиш даражасини электрон баланс тенгламалари асосидаги ҳисоблашлар кўрсатадики, кутбли ўринбосарлар (электроноцептор, электронодонор, «электронейтраль», шунга мос равишда электроанфий, электромусбат ёки С-атоми) қўшни (β -) ва ундан узоқроқда (γ -, δ - ва бошқа) жойлашган атомларнинг индуктив, мезомер ва бошқа таъсирларнинг йўналиши ва қийматлари оксидланиш даражасига таъсир қилмайди:



Бундай ифодалашда углерод атомининг оксидланиш даражаси касрли сон бўлиши мумкин, ҳаттоки у ноклассик локаллашган боғларга эга бўлиб,

тоқ электронлар сонига ёки шунга ўхшаш делокаллашган боғлари бўлиши мумкин:



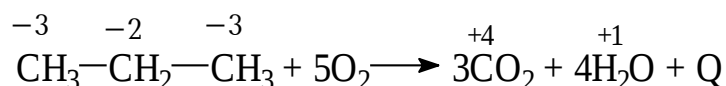
Проф. Ю.В. Курбатовнинг фикрича, органик бирикмалар молекуласидаги углерод атомининг реал оксидланиш даражаси қийматини аниқлаш учун қуйидаги қоидаларга амал қилиш зарур:

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, қўрғошин оксиди, қўрғошин тетраацетат, металлларнинг оксидлари ва бошқалар қўлланилади.

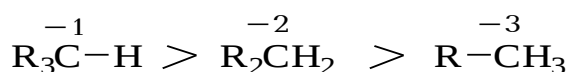
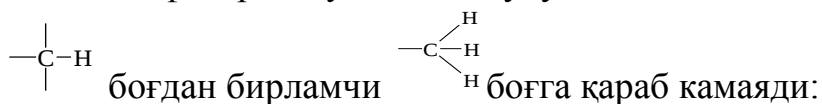
Органик бирикмаларнинг тузилишига қараб, оксидланиш реакциялари осон ёки қийин боради. Айниқса, алканлар оксидловчилар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади. Умуман, алканларнинг оксидланиши турли йўналиш бўйича боради. Алканлар кислородда тўла ёниб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Реакция жуда катта иссиқлик 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:



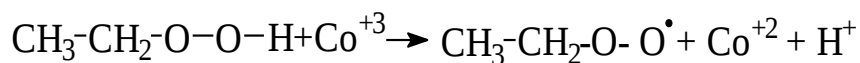
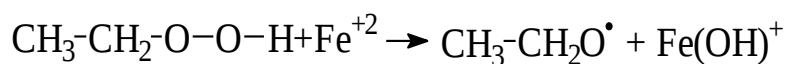
Оксидловчи сифатида молекуляр кислород қўлланилганда, углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни гидропероксидларгача (аутооксидлаш) оксидлаш мумкин. Улардан спиртлар ва кислоталарнинг аралашмаси олинади. Учламчи углерод атомидаги С-Н боғ бирламчига нисбатан фаолроқ бўлганлиги учун осон оксидланади. Оксидланиш тезлиги



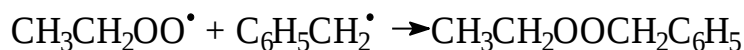
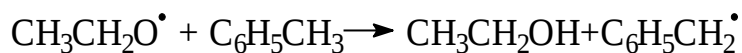
Эҳтимол, углерод водород боғларининг турлича қутбланганлигига сабаб углерод атомлари ҳар хил электроманфийлик қийматига эга. Углерод атомларининг оксидланиш даражаси ҳам ҳар хил ва оксидланиш жараёнида ҳосил бўладиган учламчи радикаллар иккиламчи ва бирламчи радикалларга нисбатан барқарордир. Аммо шунга 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:

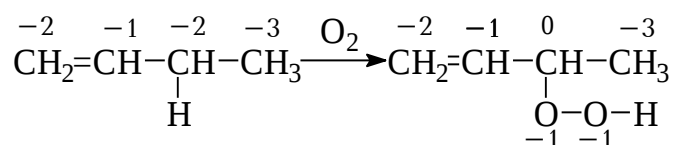
Реакциянинг биринчи босқичида $RO\cdot$ ёки $R-OO\cdot$ ларнинг ҳосил бўлиши бошлаб берувчининг табиатиға боғлиқ:



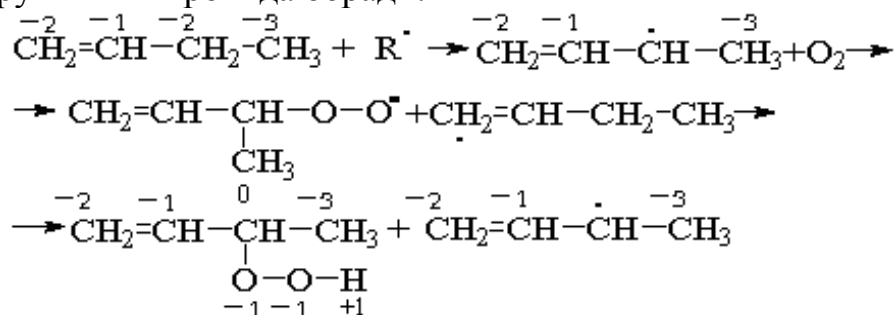
Реакциянинг кейинги босқичида ҳосил бўлган радикаллар углеводородлар билан реакцияға киришади:



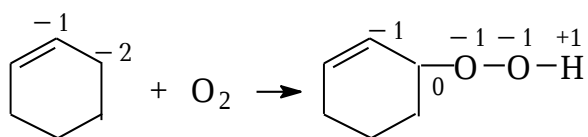
Алкенларнинг аутооксидланиши натижасида аллил ҳолатдаги водород атоми оксидланади ва гидропероксидларни беради:



Реакция жараёни занжирли бўлиб, эркин радикал механизмда ва бошлаб берувчи иштирокида боради:

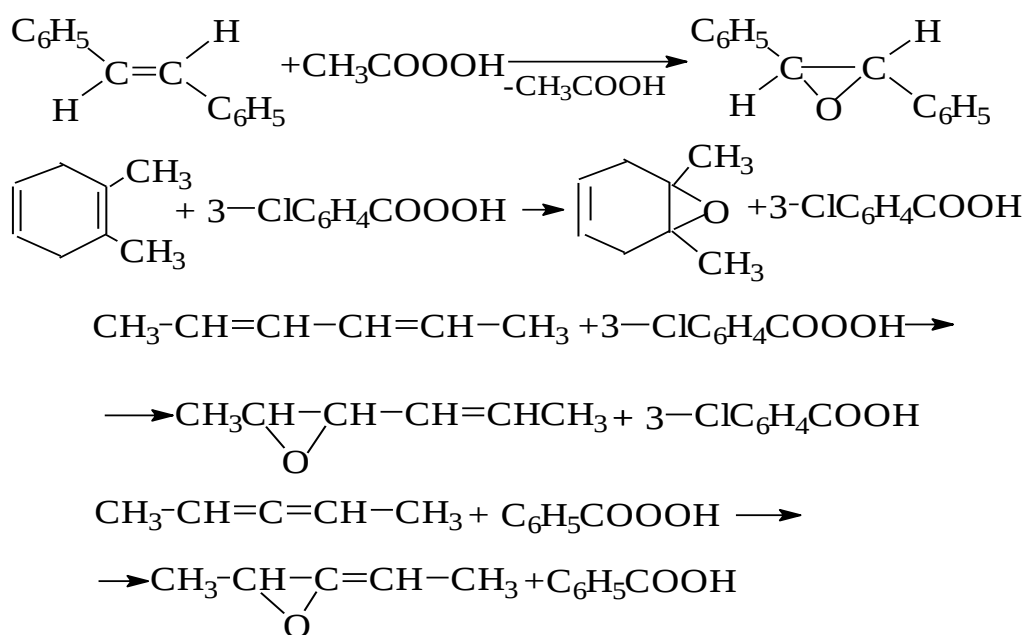


Циклогексен ҳам аутооксидланиш реакциясига киришиб циклогексенил- гидропероксидни ҳосил қилади:

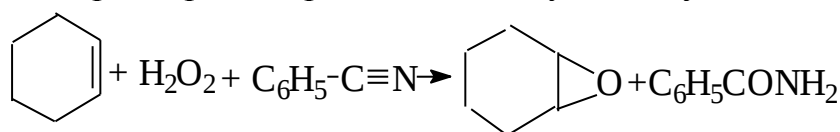


Аутооксидланиш реакцияси ёрдамида саноатда изопропилбензолдан фенол ва ацетон олинади. Реакциянинг дастлабки босқичида катализатор таъсирида селектив оксидланиш ҳисобига кумилгидропероксид ҳосил бўлади. Бу гидропероксид сульфат кислота таъсирида қайта гуруҳланади:

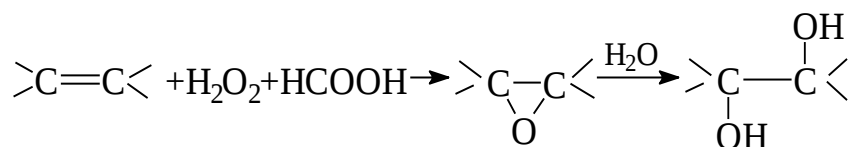
диенлар, α,β -тўйинмаган мураккаб эфирлар оксидланади ва бу бирикмаларнинг оксидлари олинади:



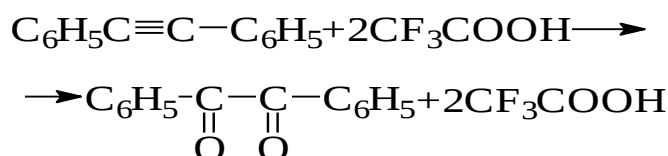
Бу усулни такомиллаштирилган шаклида гидропероксидлар ўрнига пергидроль билан кислоталар ёки уларга мос келадиган ангидридлар ёки пергидроль ва нитрилларнинг аралашмасини қўллаш мумкин:



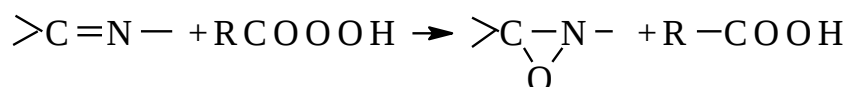
Алкенларни водород пероксид билан чуқури ёки каҳрабо кислоталари иштирокидаги реакциясида оксидлар ҳосил бўлади, аммо улар осон гидролизланиб транс- дигидроксиллаш маҳсулотларини беради:



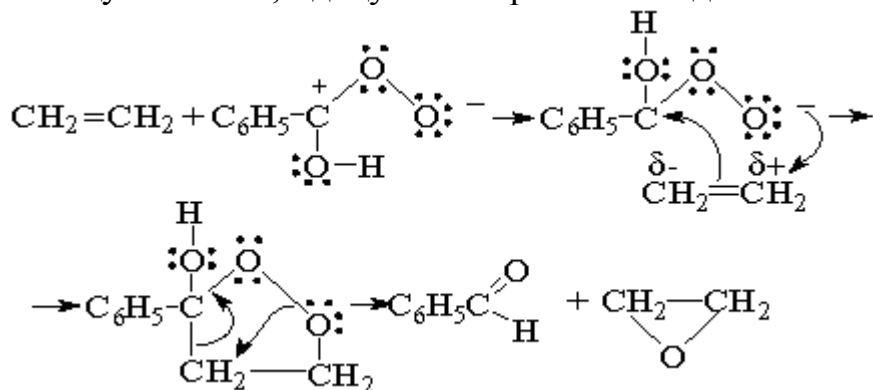
Н.А. Прилежаев реакцияси ёрдамида уч боғ тутган бирикмаларни ҳам α -дикетонларгача оксидлаш мумкин:



Гидропероксидлар $\text{C}=\text{N}$ боғ тутган иминлар ва Шифф асосларини ҳам оксидлайди ва оксазиридинларни ҳосил қилади:



Н.А. Прилежаев реакцияси асосан бирикиш орқали боради:

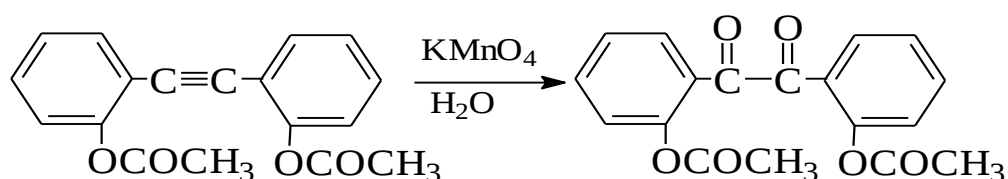

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[300-400^\circ\text{C}]{\text{Ag/Al}_2\text{O}_3} 2\text{CH}_2-\text{CH}_2$$



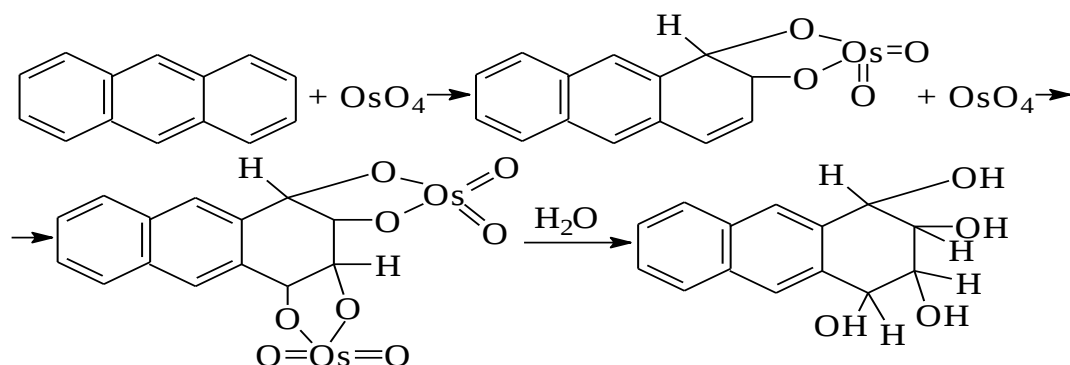
$$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} \xrightarrow{\text{[]}} \text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \\
 \text{C} \cdots \text{H} \\
 \parallel \\
 \text{C} \\
 \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{CH}_3
 \end{array}
 + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Mn} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \text{K}^+ \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \\
 \text{C} - \text{O} \\
 \parallel \quad \diagdown \\
 \text{C} - \text{O} \quad \text{Mn} = \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O}^- \text{K}^+
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \\
 \text{C} - \text{OH} \\
 \parallel \\
 \text{C} - \text{OH} \\
 \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{CH}_3
 \end{array}
 + \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Mn} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \text{K}^+ \end{array}$$

$$2 \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Mn} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \text{K}^+ \end{array}
 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2$$

Ацетилен боғини калий перманганатнинг сувли эритмаси билан оксидланса дикетон ҳосил бўлади:

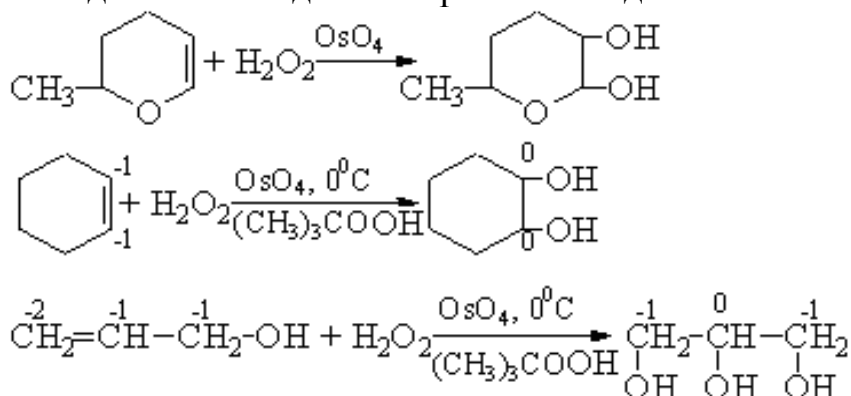


Оксидлаш осмий тўрт оксиди билан олиб борилганда ҳам реакция фазовий жиҳатдан селектив кетади ва цис-гликоль ҳосил бўлади. Шу усулдан фойдаланиб антрацен молекуласининг α,β -ҳолатларини ҳам гидроксиллаш мумкин.



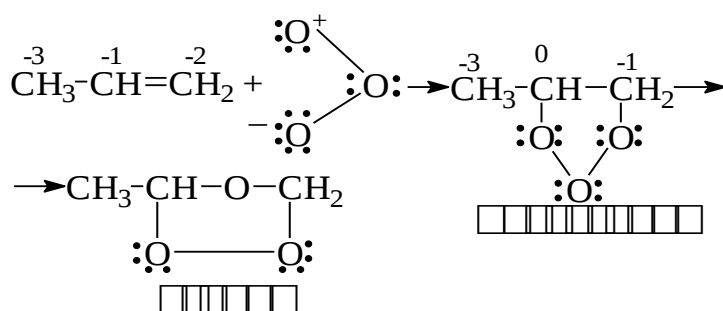
Бу усулда ишлатиладиган осмий тўрт оксиди кучли захар ҳисобланади ва қиймат туради.

Цис-дигидроксиллашнинг ўзгартирилган усулини қўллаб, алкенларни оксидлаш мумкин. Бунинг учун кам миқдордаги осмий оксиди катализатор сифатида қўшилади ва уни оксидлаб турадиган H_2O_2 , учламчи $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$, морфолин N-оксиди каби оксидловчилар ишлатилади:

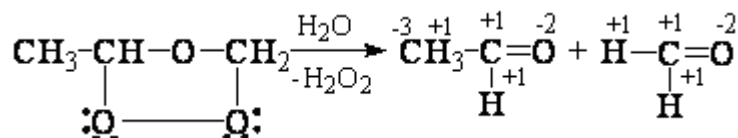


Осмий оксидининг азотли аналоглари OsO_4 ($\text{R}_2\text{NO}_5\text{O}_2$ ёки $\text{R}_3\text{NO}_5\text{O}$) ёрдамида ҳам алкенларни оксидлаб диаминбирикмаларни олиш мумкин.

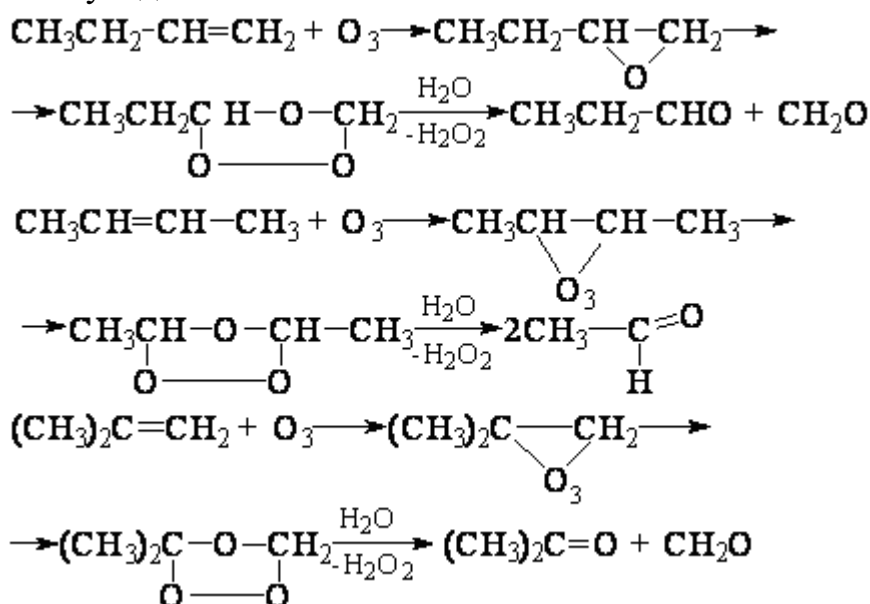
Алкенлар озон билан осон реакцияга киришади ва портлаш хусусиятига эга бўлган мольозонидлар ва озонидларни ҳосил қилади. Реакцияда дастлаб қарорсиз оралиқ маҳсулот мольозонид ҳосил бўлади ва у қайта гуруҳланиш натижасида озонидга айланади:



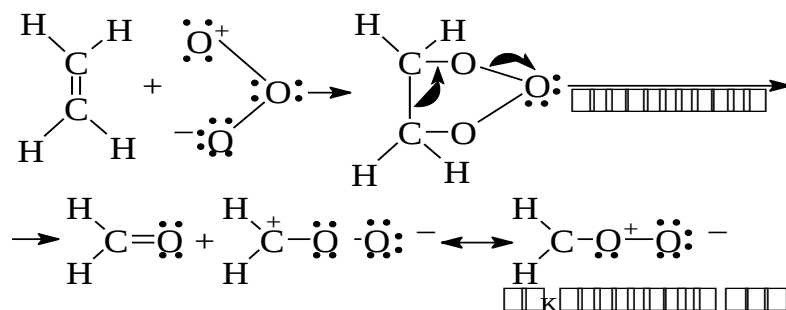
Озонидлар сув билан гидролизга учраб, альдегид, кетон ва водород пероксидни ҳосил қилади:



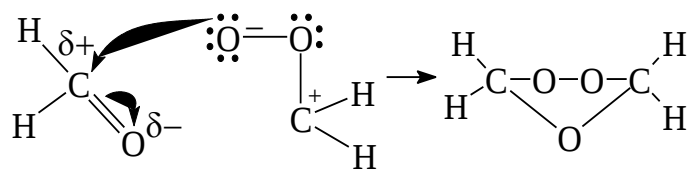
Озонлаш реакцияси алкенларни тузилишини аниқлаш учун ишлатилади, чунки оксидланиш қўш боғнинг узилиши ҳисобига боради. Шунинг учун бутеннинг изомерлари оксидланса турли альдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади:



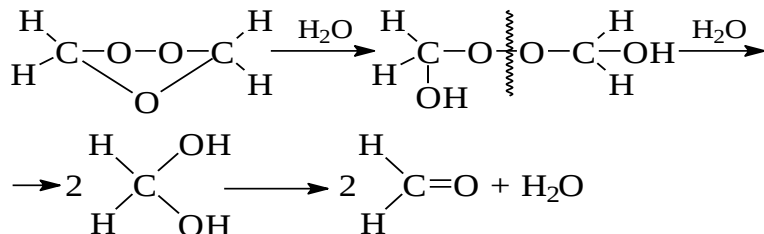
Озонолиз реакцияси қуйидагича боради деб тахмин этилади:



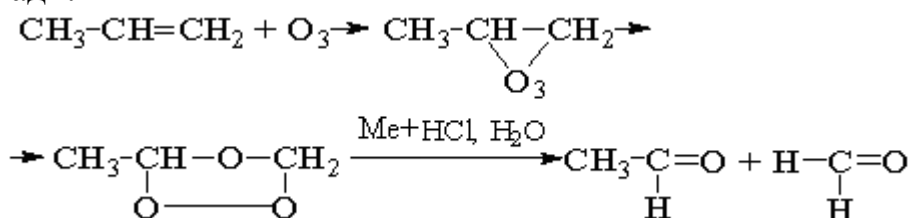
Бу ҳосил бўлган заррачалар бир-бири билан реакцияга киришиб озонидга айланади:



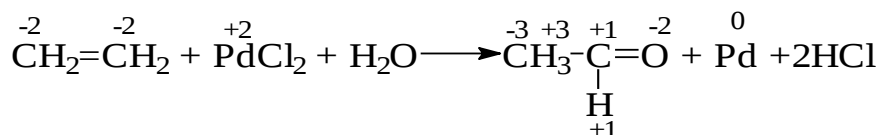
Озонид эса сув билан ёки қайтариш билан парчаланади:



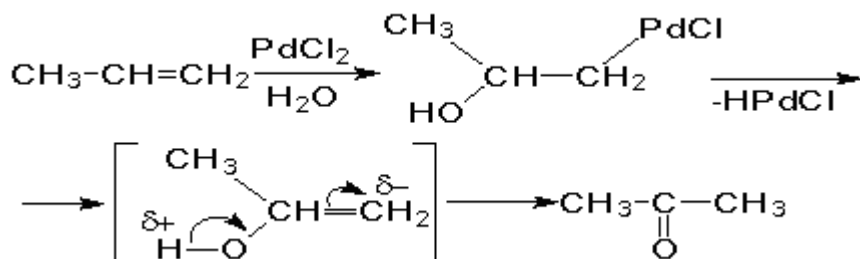
Озонолиз реакциясида альдегид ҳосил бўлса, у водород пероксид ҳисобига оксидланиб кислотага ўтади. Альдегид олиш учун гидролиз реакцияси Zn, Na/Al ва сирка кислота ёки HCl иштирокида қайтариш билан олиб борилади:



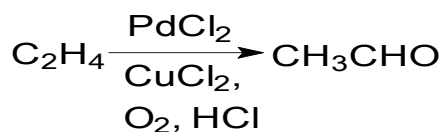
Алкенларни оксидлаш палладий тузлари иштирокида олиб борилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:

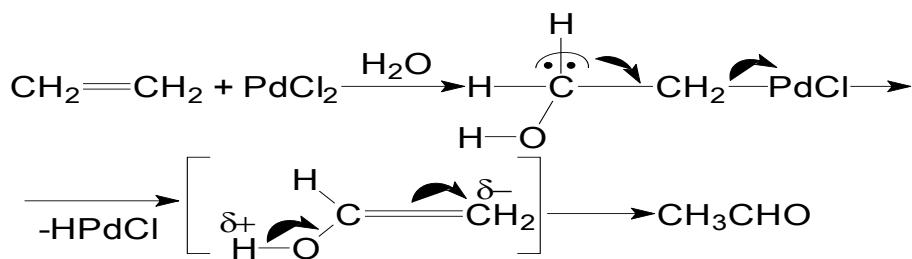


Алкенларнинг H_2O билан реакцияси PdCl_2 катализаторлигида боради. Бу катализатор электрофилъ ва оксидловчи вазифасини ўтайди. Алкенга электрофилъ ва нуклеофилъ синхрон бирикади ҳам палладий гидриди ажралади ва енол қайта гуруҳланади.

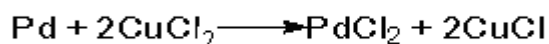


Саноатда бу реакция ёрдамида сирка альдегиди олинади:



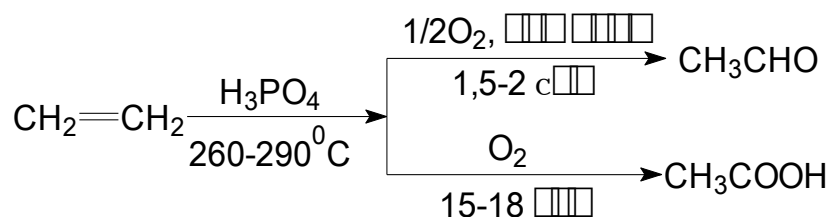


Палладий хлорид мис тузи, O_2 ва HCl ҳисобига қайта ҳосил бўлади:

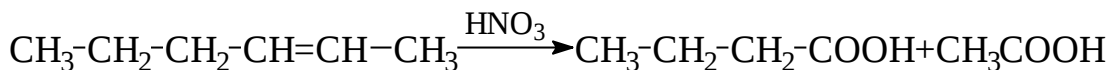
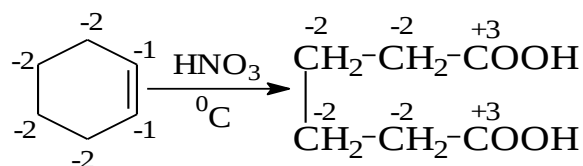


Сирка альдегиди олишнинг янги усулида яъни этилендан этилен оксиди ҳосил бўлиши жараёнида чиқади. Этилен ва O_2 аралашмаси ортофосфат кислота шимдирилган молибден уч оксиди юзасидан ўтказилади. Реакция натижасида этилен оксиди ҳосил бўлади. У ортофосфат кислота таъсирида сирка альдегидига изомеризация орқали ўтади.

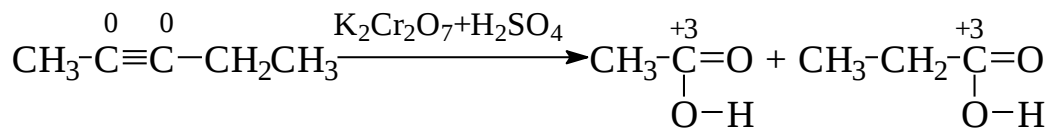
Боғланиш вақтини қисқартириш ва альдегидни оксидланиши тўхтатиш учун аралашмага сув пари юборилади. Агар реакциянинг боғланиш вақти 1,5-2 секунддан 15-18 секундгача ва O_2 беришнинг тезлиги орттирилса CH_3COOH ҳосил бўлади:



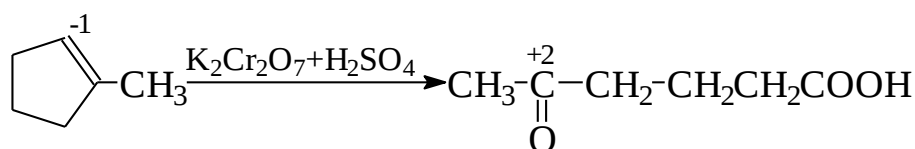
Кучли оксидловчи нитрат кислота ($\rho=1,4$) таъсирида алкен молекуласининг қўш боғи узилади ва карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексен нитрат кислота билан қиздирилса адипин кислота ҳосил бўлади:



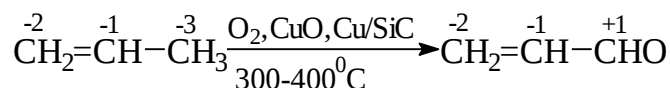
Алкенларни калий перманганат, бихромат ва сульфат кислота таъсирида карбон кислоталаргача оксидланади:



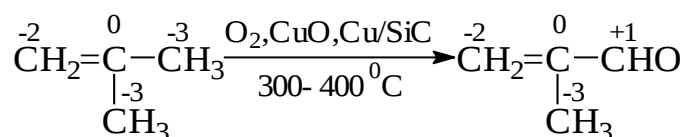
Бихромат ва сульфат кислота билан метилциклопентенни γ -ацетилмой кислотагача оксидлаш мумкин:



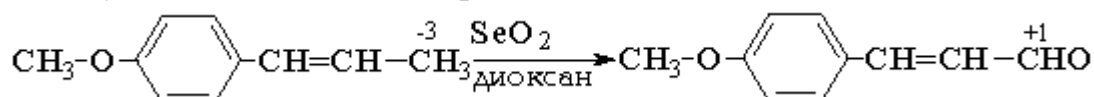
Аммо айрим оксидловчилар таъсирида ва реакция шароитига қараб қўш боғнинг α-ҳолатидаги метилен ёки метил гуруҳларни ҳам оксидлаш мумкин. Масалан, саноатда аралаш катализаторларни қўллаб, пропен ҳаво кислороди билан акролеингача оксидланади:



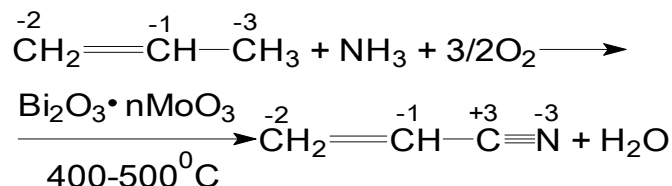
Шунга ўхшаш 2-метилпропендан α-метилакролеин олинади:



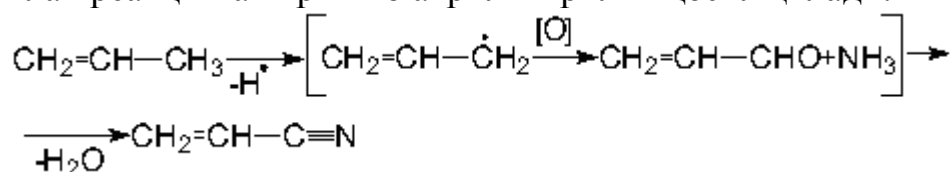
Айрим β-метилстиролларнинг метил гуруҳини селен оксиди таъсирида оксидлаб тўйинмаган альдегидлар синтез қилинади:



Акрилнитрил саноатда аммонолизли-оксидлаш орқали синтез қилинади. Реакциянинг унуми 65% ни ташкил қилади:

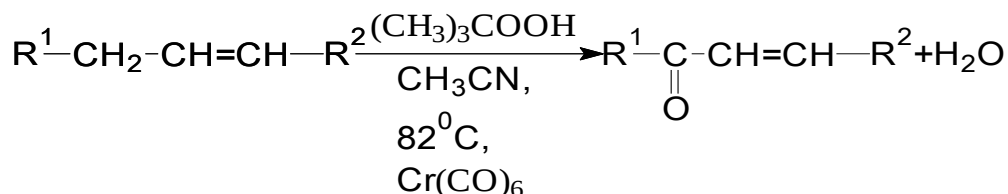


Патент маълумотларига қараганда, дастлаб пропендан аллил радикали ҳосил бўлади, у оксидланиб ўзгаришга учраб акролеинга ўтади. Акролеин аммиак билан реакцияга киришиб акрилнитрилни ҳосил қилади:



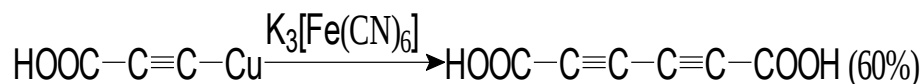
Реакцияни бундай бориши алкен молекуласи “аллил” ҳолатидаги углерод атомини оксидлаб кетон олиш билан исботланган.

Алкенларни аллил ҳолатини оксидлаш учламчи бутил гидропероксид билан CH₃CN эритмасида Cr(CO)₆ катализатори иштирокида олиб борилади:

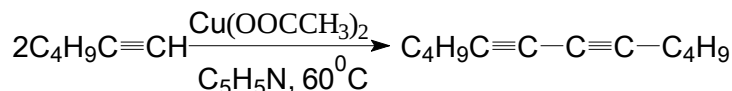


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{O}_2]{\text{NH}_3, \text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{O}_C]{\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{кат.}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}]{\text{O}_2} \overset{-2}{\text{CH}_2}=\overset{-1}{\text{CH}}-\overset{0}{\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}}-\overset{-3}{\text{CH}_3}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}-\text{COCH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$$
$$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{pH 7,5, } ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{CH}_3$$
$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}, 0^\circ\text{C}} \text{RCOOH} + \text{R}^1\text{COOH}$$
$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},]{\text{NH}_3} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu} \\ -2\text{HCl} \\ 2\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},]{+1/2\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ -\text{Cu}_2\text{O} \qquad\qquad\qquad 90\% \end{array}$$

Калий гексацианоферратнинг ДМЭ ДМФА эритмаси билан мис-(I) ацетиленидларни самарали оксидловчиси ҳисобланади:



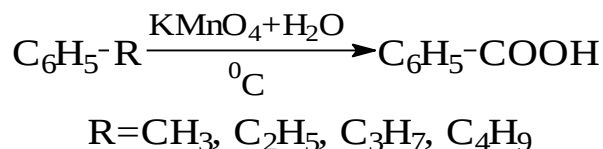
1959 йилда Эгlington мисацетат билан пиридин эритмасида 60-70°C да оксидлашни таклиф этди:



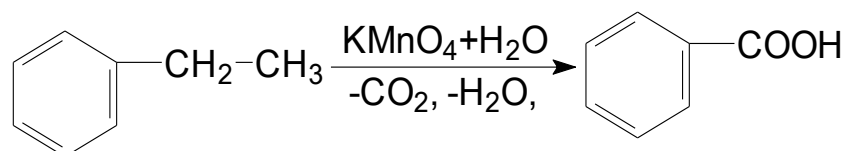
Эгlington таклиф қилган усул макроҳалқали полиинларни олишда қўлланилади.

Алкилбензолларни оксидлаш шароитга ва оксидловчи реагентнинг фаоллигига қараб спиртлар, альдегидлар ва кислоталарни беради.

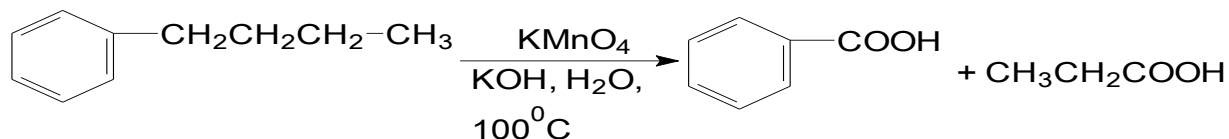
Ҳар қандай алкилбензолни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси ёки калий перманганат ёки нитрат кислотанинг сувли эритмаси билан оксидланса бензой кислота ҳосил бўлади:



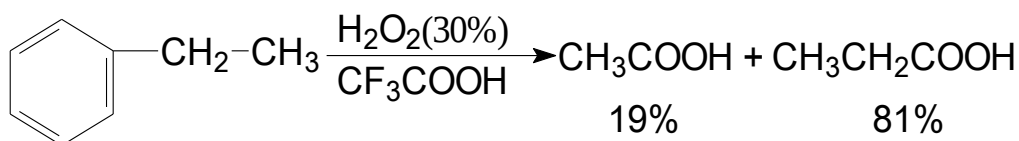
Ҳозир бензол гомологлари оксидлашнинг янги усули таклиф этилган. Бунинг учун бензол ҳалқасини ёки ён занжирини оксидлаш учун оксидловчи танлаб олинади. Агар этилбензол KMnO_4 нинг сувли эритмаси билан оксидланса бензой кислота ҳосил бўлади:



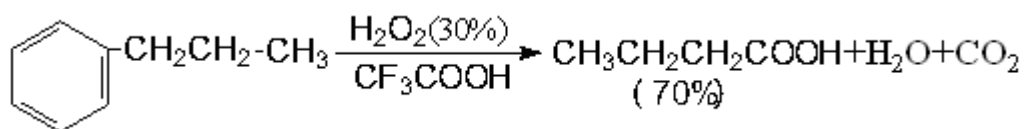
Аммо бутилбензол KMnO_4 нинг ишқорли эритмаси билан 100°C да оксидланса бензой кислота (46%) ва пропион кислота ҳосил бўлади:



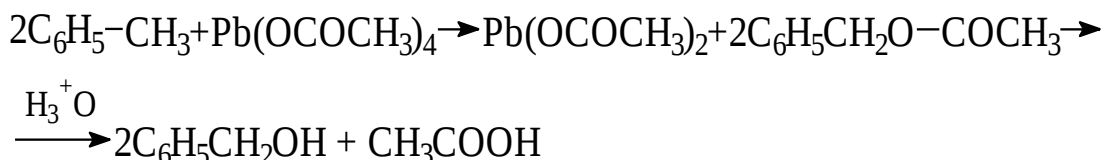
Этилбензол 30% H_2O_2 нинг CF_3COOH даги эритмаси билан оксидланса сирка ва пропион кислота аралашмаси 1:4 нисбатда ҳосил бўлади:



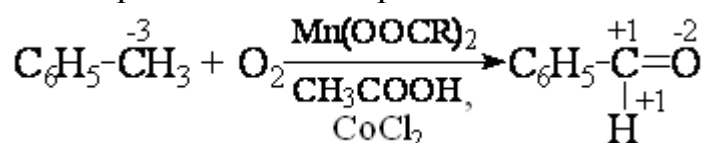
Шундай шароитда н-пропилбензолдан 70% унум билан мой кислота олинади:



Айрим ҳолларда оксидловчиларни ўзгартириб оралиқ маҳсулотларини ажратиш олиш мумкин. Масалан, толуол ёки дифенилметанни кўрғошин тетраацетат таъсирида оксидлаб ва ҳосил бўлган ацетатларни гидролиз қилинса спиртлар олинади:

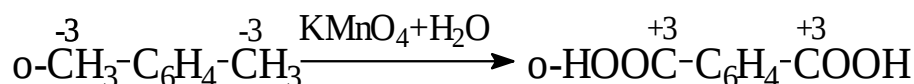


Агар оксидлаш ҳаво кислороди билан марганец, кобальт тузлари ёки хром оксиди катализаторлигида олиб борилса бензой альдегид ҳосил бўлади:

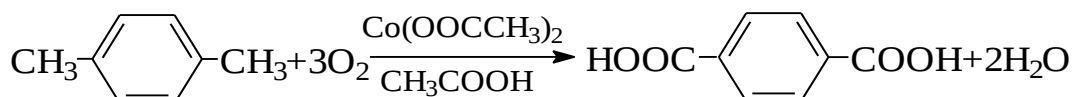


Реакция суюқ, фазада эритувчисиз ёки сирка кислотада ўтказилади.

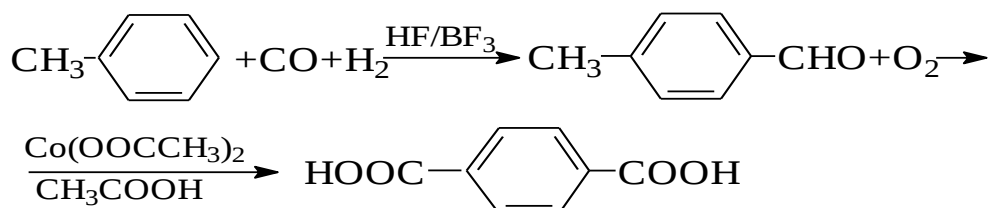
Диалкилбензоллар KMnO_4 нинг сувли эритмасида оксидланса фтал кислоталар ҳосил булади. Масалан, о-ксилолдан фтал кислота олинади:



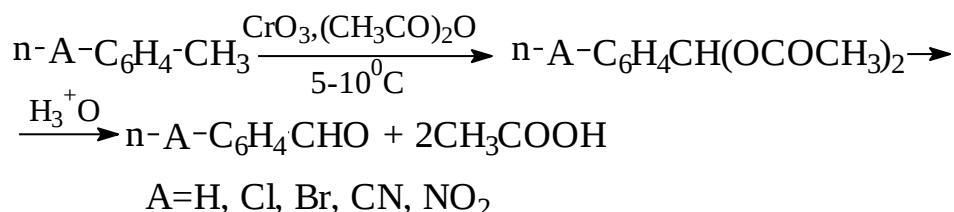
Агар п-ксилолни кислород билан кобальт ацетат иштирокида сирка кислота эритмасида оксидланса терефтал кислота ҳосил бўлади:



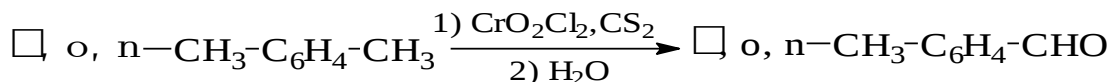
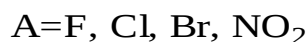
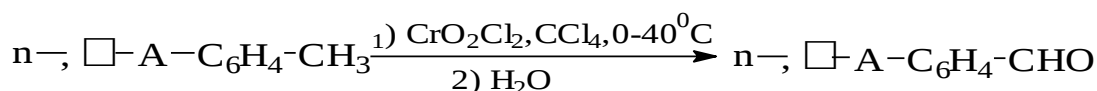
Яқинда толуол ва углерод оксиди (синтез-газ)дан икки босқичда терефтал кислота олиш усули ишлаб чиқилди:



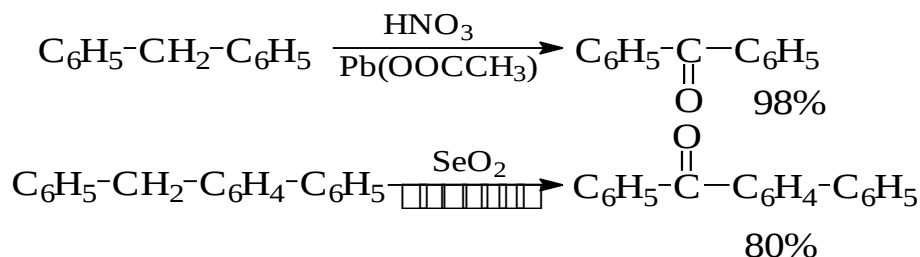
Бензол гомологлари анилин ва кетонларгача оксидлаш мумкин. Алкилбензолларни хром оксиди ва сирка ангидриди аралашмасида оксидланса альдегидларни беради:



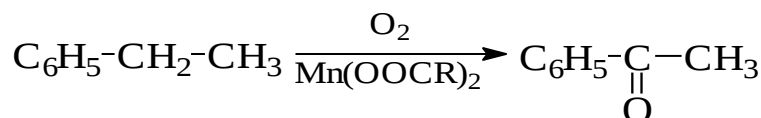
Агар оксидланишни хромилхлорид билан CCl_4 ёки CS_2 эритмасида олиб борилса альдегиднинг унуми юкори булади:



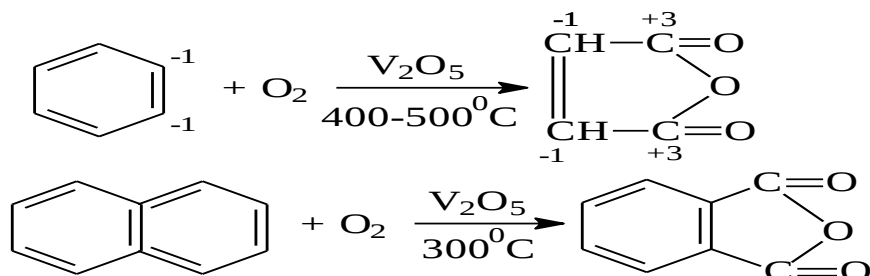
Диарилметан бирикмаларини суьултирилган нитрат кислота ёки селен оксиди таъсирида оксидлаб, саноатда дифенилкетонлар олинади:



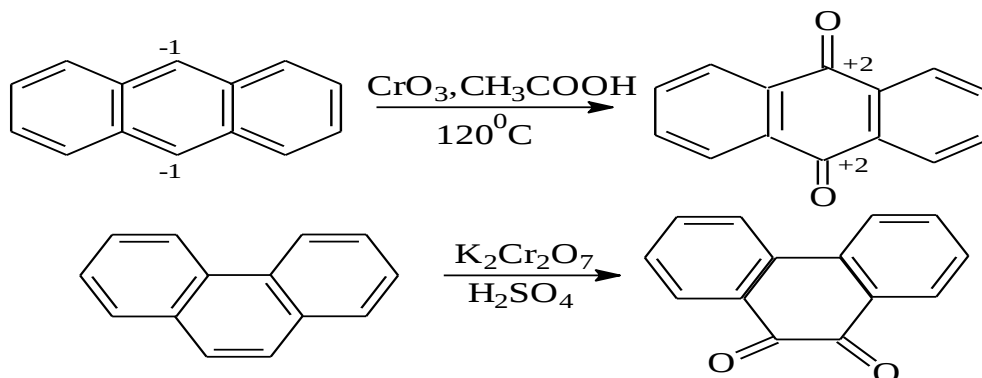
Этилбензол ха̀во кислороди ва марганец тузлари катализаторлигида оксидланса ацетофенон ҳосил булади:



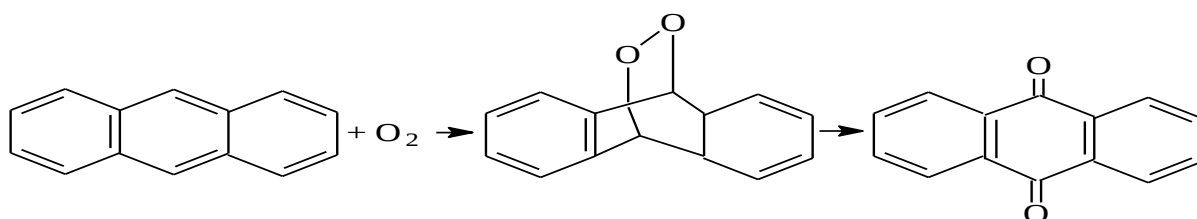
Бензол ва нафталин ха̀во кислороди ва ванадий-(V) оксиди иштирокида оксидланса малеин ва фтал ангидридларини беради:



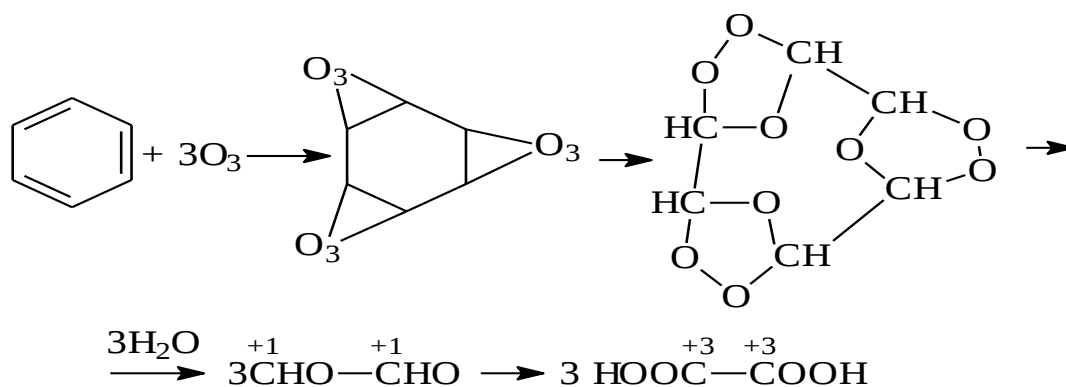
Конденсирланган ароматик бирикмалардан антрацен ва фенантрен нафталинга нисбатан осон оксидланади ва антрахинон ва фенантрен-хинонларни ҳосил қилади:



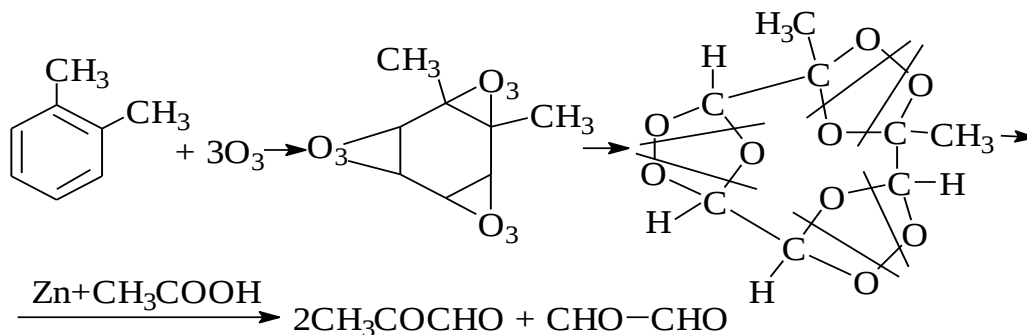
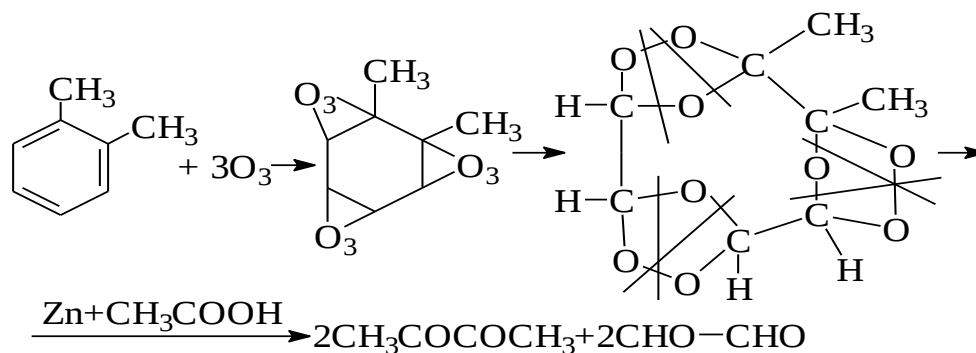
Антрацен ҳаво кислороди ва ультрабинафша нур таъсирида дастлаб фотооксидга ва охири антрахинонга айланади:



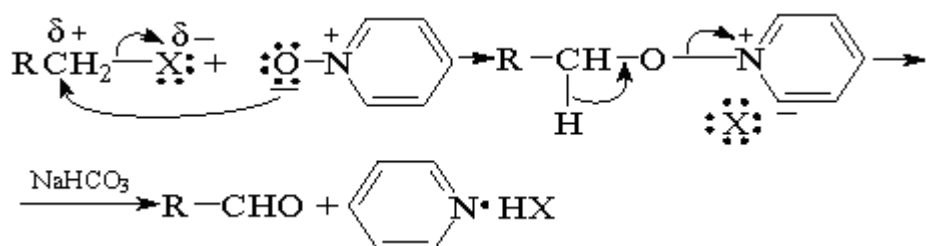
Бензол ва унинг гомологлари озон билан реакцияга иришиб триозонидларни беради. Уларни парчалаш эса диальдегидларни ёки карбон кислоталарни беради:



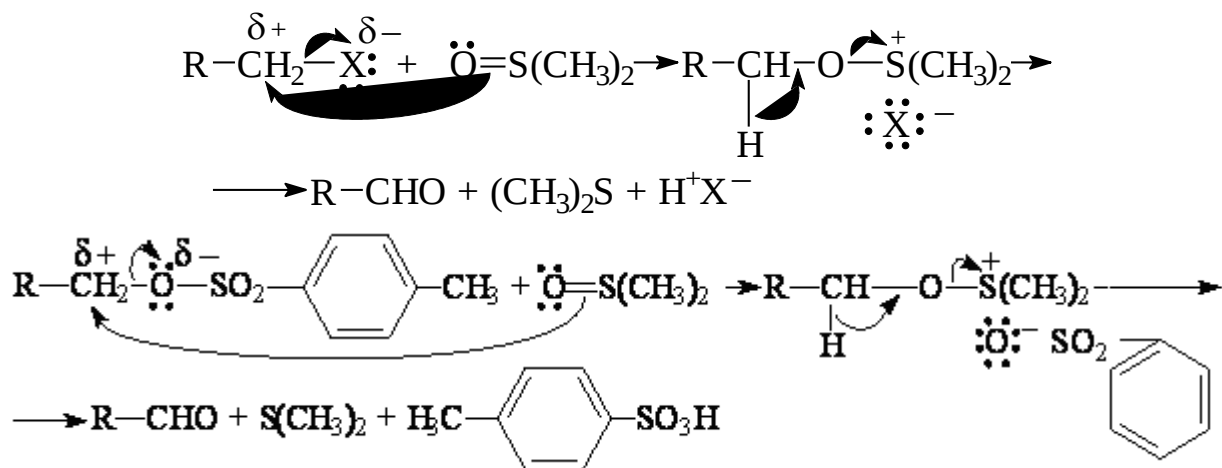
о-Ксилолни озонлаш уч хил дикарбонил бирикмаларни беради:



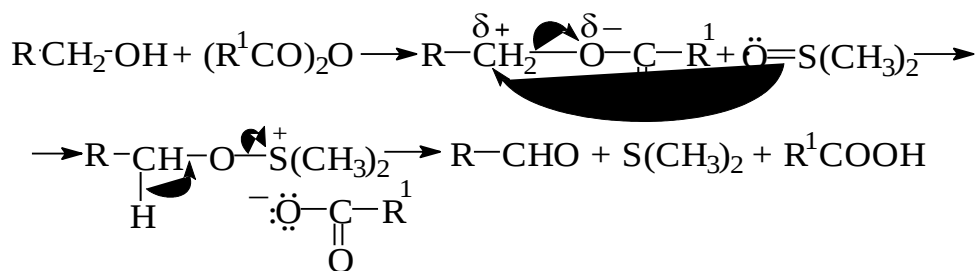
Бирламчи галогеналканларни ёки бирламчи спиртларнинг тозилатларини пиридин-N-оксид билан оксидлаб ва хосил булган N-алкоксипиридин тузларини ишқорий парчалаш билан альдегидлар синтез қилинади:



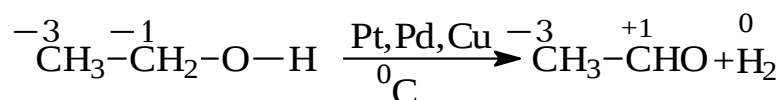
Амалиётда галогеналканларни триметиламин-N-оксид ёки диметил-сульфоксид таъсирида оксидланишнинг аҳамияти катта:



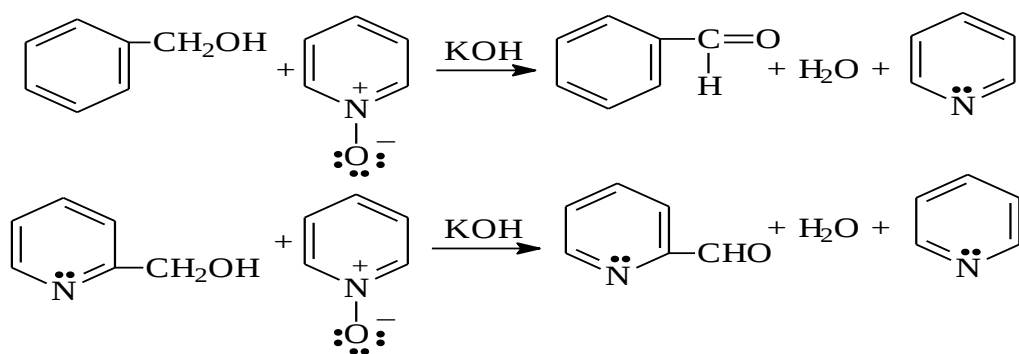
Бошқа бирикмаларга нисбатан спиртлар осон оксидланади. Оксидлаш кислород ва мис, мис оксиди ҳамда турли оксидловчилар- KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ билан олиб борилади. Диметил-сульфоксид ёрдамида спиртларни оксидланганда сирка, трифторсирка, метансульфон, трифторметансульфон кислоталарнинг ангидридлари, оксалат ва п-толуосульфокислоталарнинг хлорангидридлари қўшилади. Реакциянинг дастлабки босқичида мураккаб эфир ҳосил бўлади, у диметилсульфоксид билан реакцияга киришади:



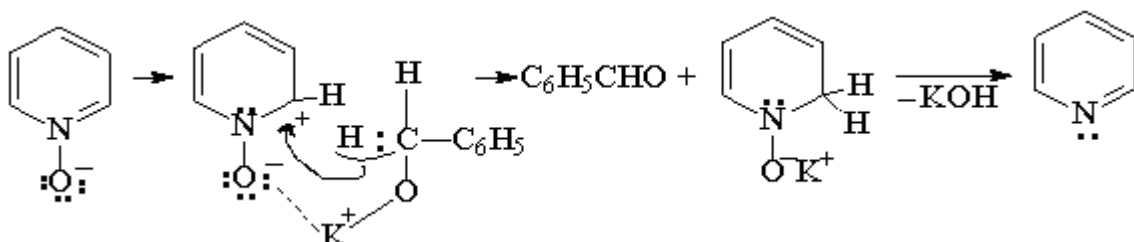
Спиртларни таркибидаги водородни дегидрогенлаш йўли билан чиқариб юбориш мумкин:



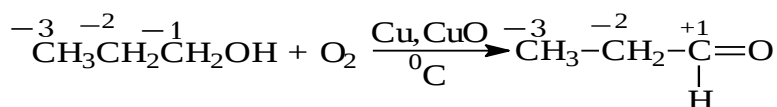
Айрим ароматик ва гетероароматик спиртларнинг алкоголятлари пиридин N-оксиди таъсирида дегидрогенлаш реакциясига киришади:



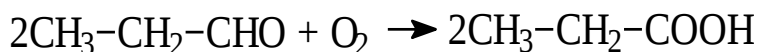
Пиридиннинг N-оксиди 1,3-диполь сифатида α -карбокатион маркази билан алкогоятдан гидрид ионни тортиб олади ва бензил спиртни бензальдегидга айлантиради:



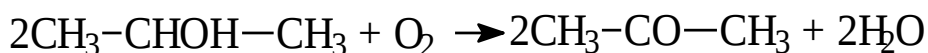
Бирламчи спиртлар кислород ёрдамида оксидланганда дастлаб альдегидлар ҳосил бўлади:



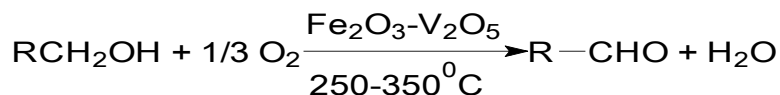
Альдегиднинг қайнаш ҳарорати доимо спиртнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади, шунинг учун реакция вақтида ҳосил бўлган альдегид хайдаб турилади. Акс ҳолда альдегид осон оксидланиб карбон кислотага айланади:



Иккиламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, пропанол-2 оксидланса ацетон ҳосил бўлади:

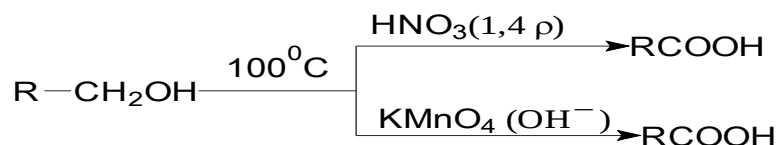


Бирламчи спиртларни ҳаво кислороди ва аралаш катализаторлар Fe_2O_3 - V_2O_5 (1:3 нисбатда) юзасида 250-350⁰С да оксидланса юқори унум билан альдегидлар ҳосил бўлади:



Чумоли ва сирка альдегидларини олиш учун эса температура 500-600⁰С бўлиши керак.

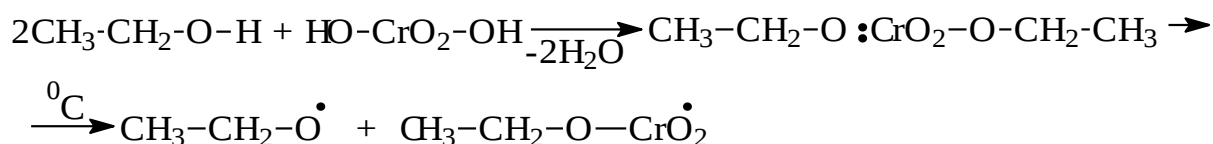
Бирламчи спиртларни конц. HNO_3 (унум 60-70%) ёки KMnO_4 нинг ишқорли эритмаси билан 100⁰С да оксидланса карбон кислоталар ҳосил бўлади:



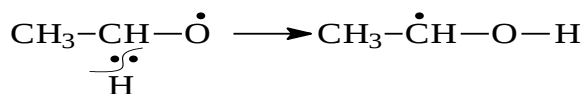
Бирламчи ва иккиламчи спиртларни оксидлаш учун натрий бихромат +H₂SO₄ (Килиани), калий бихромат+ H₂SO₄ (Бекман) аралашмалари, хром оксиди, калий перманганат, марганец-(IV) оксиди ишлатилади.

Бирламчи спиртларни хром оксиди билан қуруқ пиридин эритмасида оксидланса альдегид юқори унум билан ҳосил бўлади.

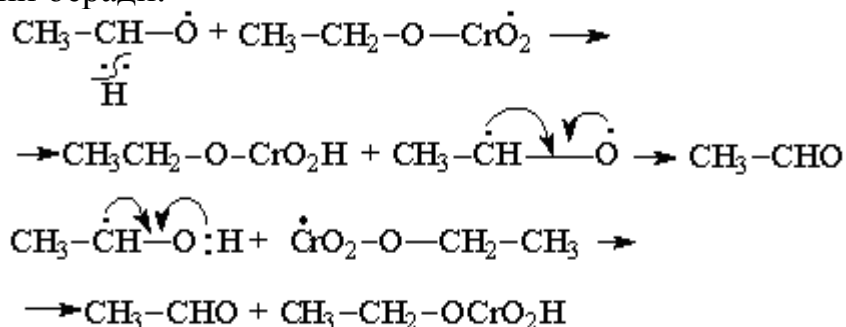
Оксидлаш гомолитик жараён бўлиб, реакция эркин радикал ҳосил қилиб кетади. Шу оксидловчилар ишлатилганда кислотали муҳитда оралик маҳсулотлар- мураккаб эфирлар ҳосил бўлади ва улар гомолитик парчаланади ва оксидлаш жараёни занжирли давом этади:



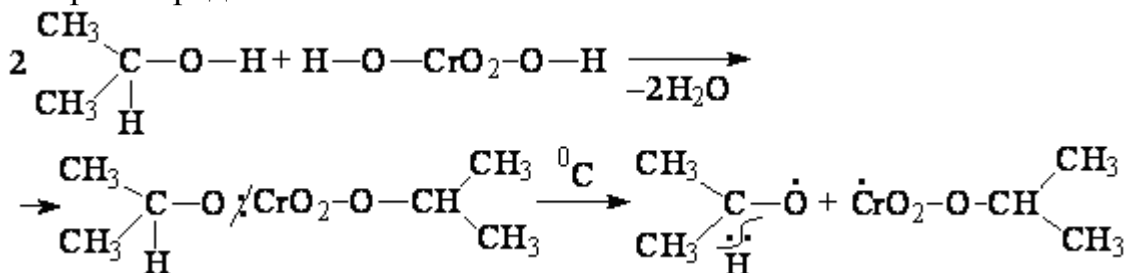
Эркин этокси радикал қайта гуруҳланиши натижасида гидроксиалкил радикалга айланади:



Бу радикаллар бошқа эркин радикаллар билан таъсирлашиб альдегидларни беради:

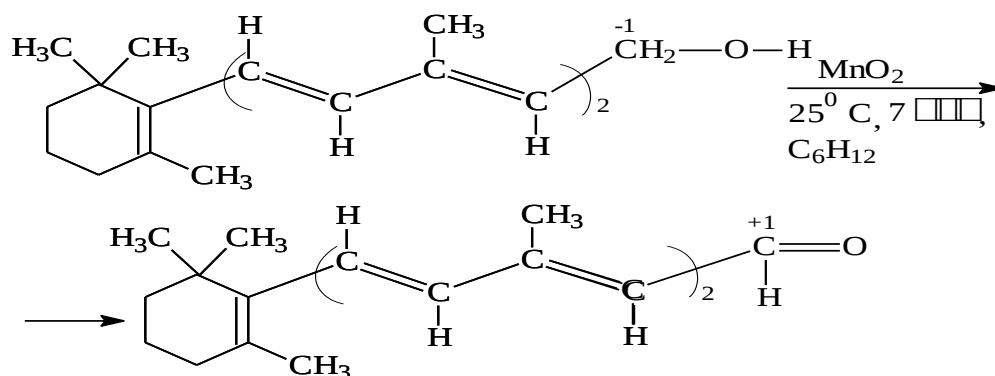


Иккиламчи спиртлар ҳам худди шундай тартибда оксидланиб кетонларни беради:

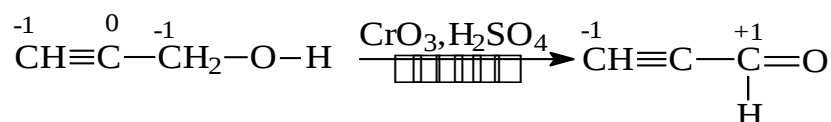


Ҳосил бўлган пропокси радикал ҳам қайта гуруҳланиб гидроксиизо-пропил радикалга ўтади:

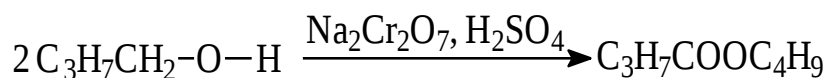
Айниқса, витамин А марганец-(IV) оксид билан оксидланса, қўш боғлар сақланиб қолади ва фақат спиртнинг гидроксиметил гурухи альдегидгача оксидланади:



Тўйинмаган спиртларни хемоселектив оксидлаш учун хром оксидининг ацетондаги эритмаси ишлатилади:

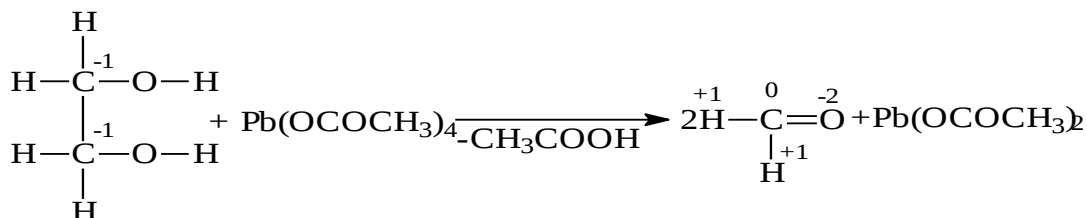


Хром оксидининг сульфат кислота билан аралашмасининг пиридиндаги эритмаси бирламчи ва иккиламчи спиртларни карбон кислоталаргача оксидлайди. Бирламчи спиртларни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса карбон кислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:

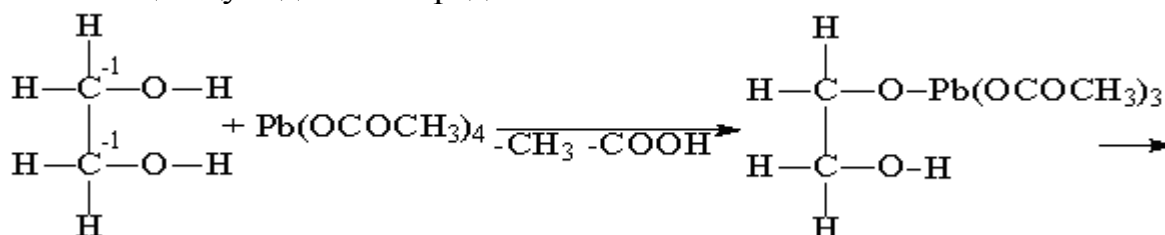


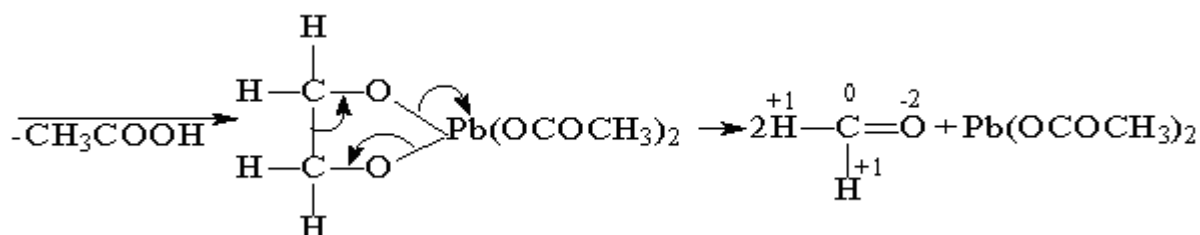
Икки атомли спиртлар- гликолар ва умуман кўп атомли спиртлар кўрғошин тетраацетат ёки периодат кислота билан оксидланганда углерод-углерод боғининг узилиши рўй беради ва карбонил бирикмалар ҳосил бўлади.

Цис- ва транс- гликоларни оксидлаш учун кўрғошин тетраацетат қўлланилади:

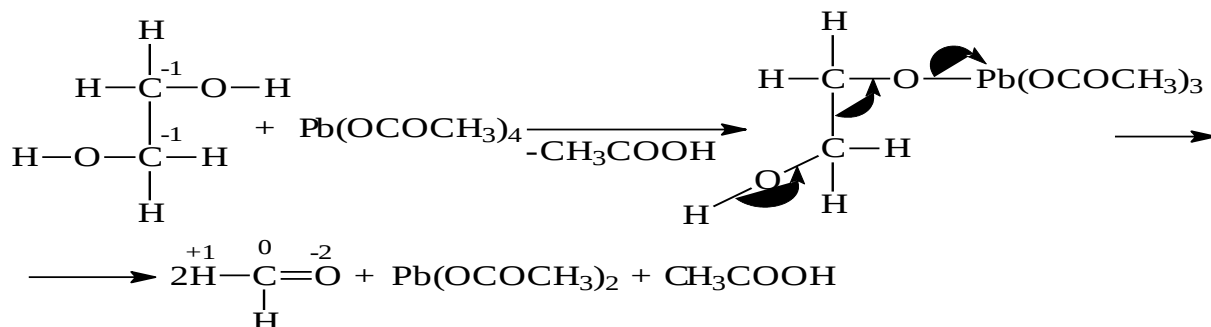


Реакция қуйидагича боради:

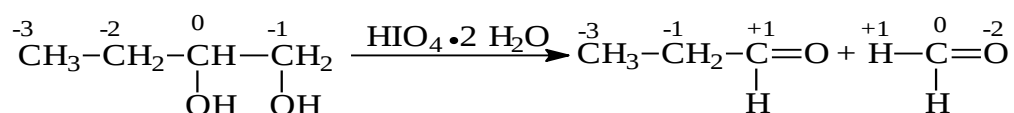




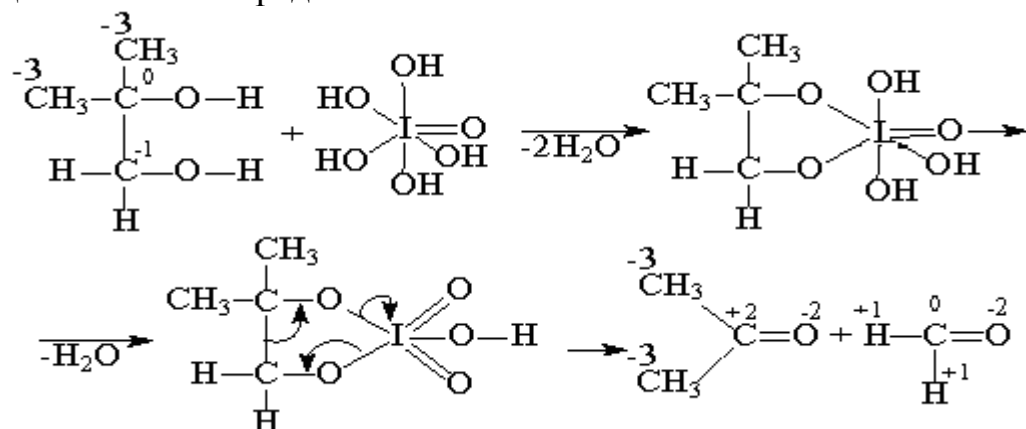
Цис-гликолламга нисбатан транс-гликоллам қийинроқ оксидланади ва реакциянинг бориш тартиби қуйидагича бўлади:



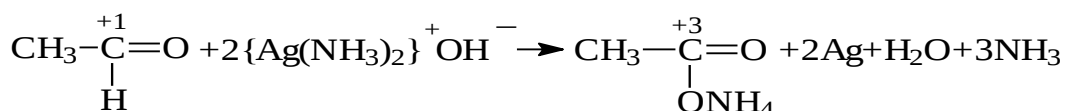
Периодат кислота гликолламни оксидлашда жуда яхши оксидловчи ҳисобланади:



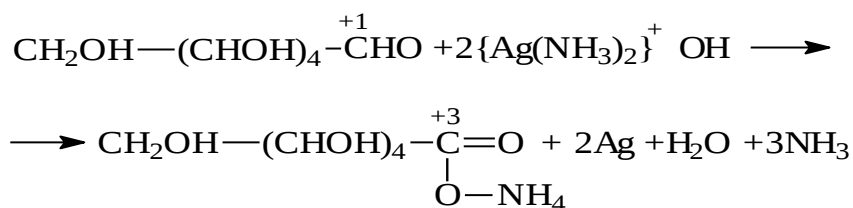
Кейинги текширишларнинг кўрсатишича периодат кислотанинг брутто формуласи H_5IO_6 экан. Бу кислотанинг $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ тузи синтез қилинган. Периодат кислотанинг сувли эритмаси жуда юмшоқ оксидловчи ҳисобланади. Икки атомли спиртни оксидлаш реакцияси оралиқ маҳсулот ҳосил қилиш билан боради:



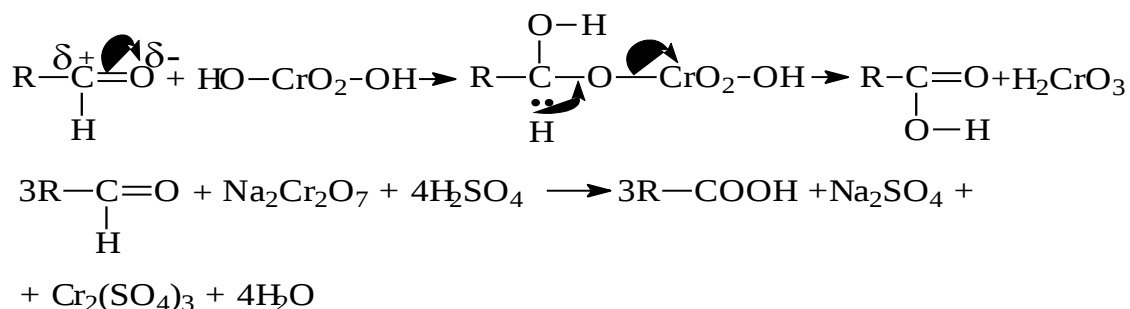
Альдегидлар кетонларга нисбатан кучсиз оксидловчилар таъсирида ҳам осон оксидланиб кислоталарни ҳосил қилади. Кумуш оксидининг аммиакли эритмасининг альдегидга таъсири характерли реакция ҳисобланади. Бу реакцияда кумуш метали эркин ҳолда ажралиб чиқади ва кўзгу ҳосил қилади:



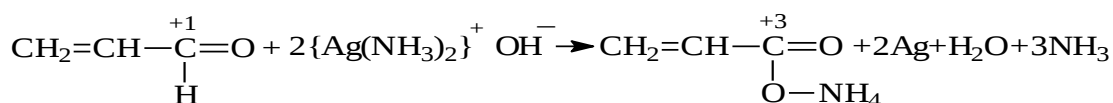
Кумуш кузгу реакцияси ёрдамида альдегид гуруҳининг борлиги аниқланади. Кумуш кўзгу реакциясининг боришига молекуладаги гидроксил гуруҳ таъсир этмайди. Шунинг учун бу усул ёрдамида углеводларнинг альдегид гуруҳини оксидлаб қанд кислоталар олинади:



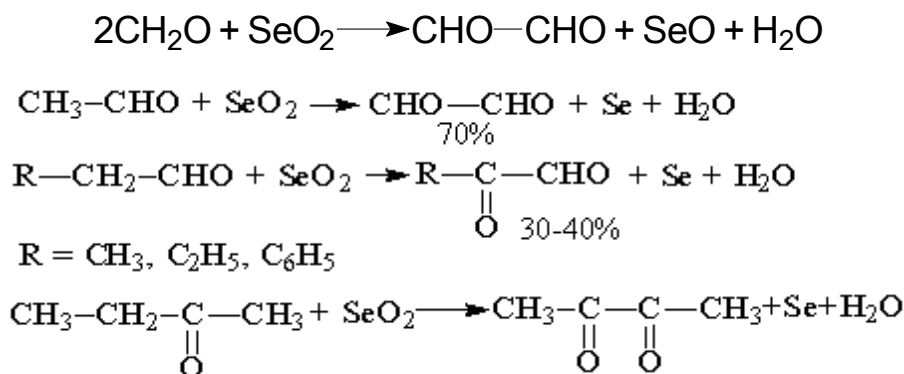
Альдегидларни хром кислота ёки натрий бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса ҳам кислоталар ҳосил бўлади:



Тўйинмаган альдегидларни хемоселектив оксидлаш кумуш оксиди билан олиб борилса қўш боғ реакцияга киришмайди:

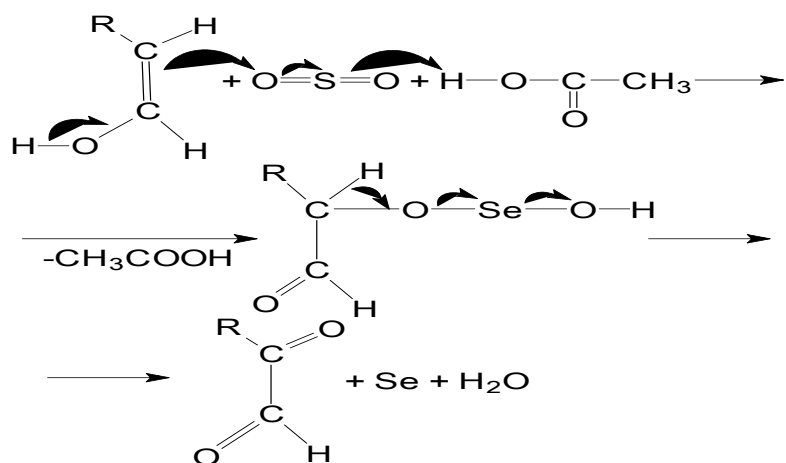


Альдегид ва кетонлар селен оксиди билан оксидланса оксидланиш карбонил гуруҳга нисбатан α-ҳолатда жойлашган метил- ёки метиленгуруҳлар ҳисобига боради ва α-дикарбонил бирикмалар ҳосил бўлади:

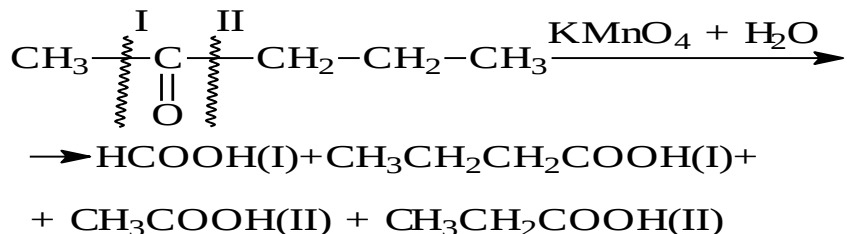


Реакция 0°C да муз сирка кислотада боради.

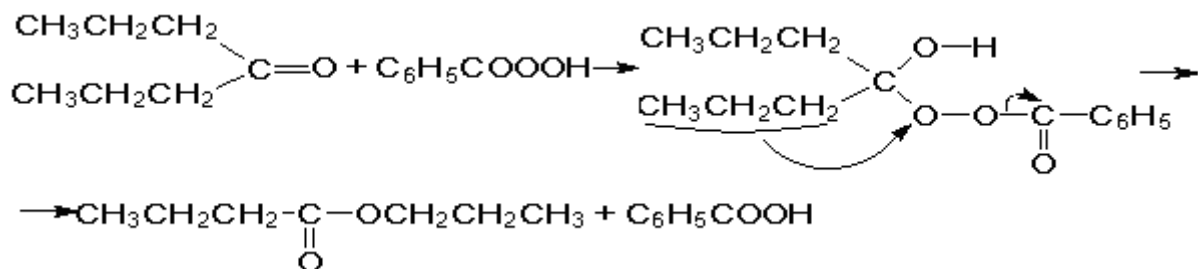
Бу реакцияга қуйидаги механизм таклиф этилган:



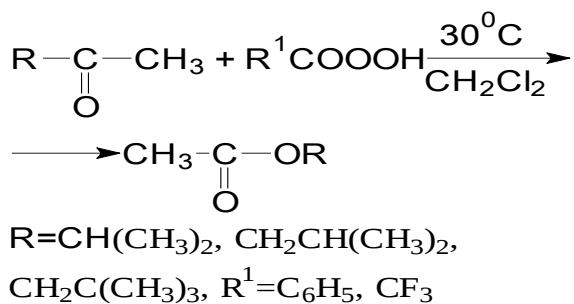
Кетонлар альдегидларга нисбатан анча кийин оксидланади ва оксидланиш карбонил гуруҳнинг икки ёнида боради ҳамда углерод-углерод боғининг узилиши ҳисобига тўртта кислотанинг аралашмаси ҳосил бўлади (Попов қоида). Масалан, метилпропилкетон оксидланганда қуйидаги кислоталар ҳосил бўлади:



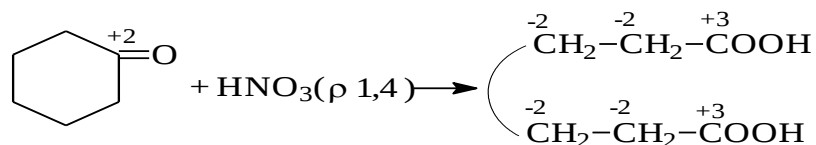
Кетонларни надкислоталар билан оксидланса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакция учун таклиф этилган механизм бўйича кетон ва надкислотадан аддукт ҳосил бўлади ва кетон алкил радикалининг кислородга қўчиб ўтиши содир бўлади:



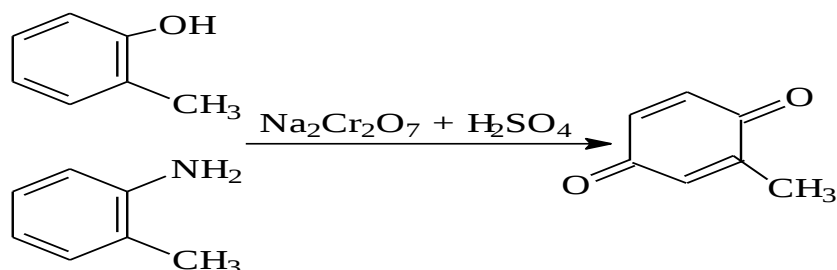
Реакциянинг қизиқарли томони шундаки, кетон молекуласидаги метил гуруҳ реакция шароитида кислородга қўчиб ўтмайди. Шу сабабли фақат симметрик кетонлар эмас балки алкилметилкетонлар ҳам оксидлаш реакциясига киришади:



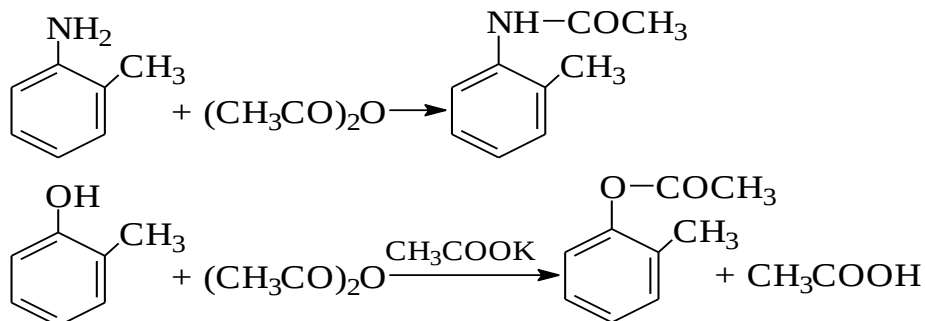
Халқа тутган кетонлар оксидланганда икки асосли карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексанон концентрланган нитрат кислота билан оксидланса адипин кислота ҳосил бўлади:



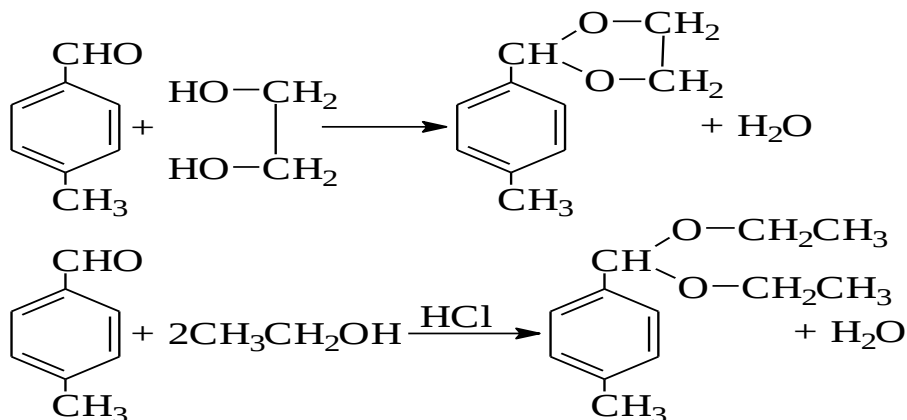
Айрим ҳолларда осон оксидланувчи функциональ гуруҳларни (масалан, гидроксил, альдегид, амина гуруҳлар) оксидланишдан кимёвий жихатдан химоя қилиш зарурати пайдо бўлади. Шундай ҳолларда функциональ гуруҳларни сирка ангидриди ёки спиртлар билан реакцияга киритилиб, оксидланишга барқарор бўлган ҳолатларига ўтказилади. Масалан, феноллар, аминларни тўғридан-тўғри оксидланса хинонлар ҳосил булади:



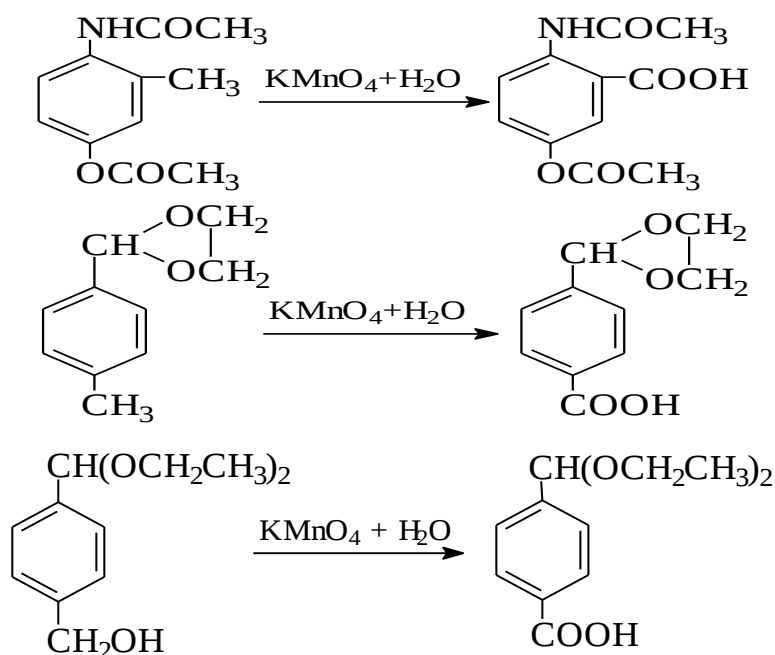
Ароматик халқадаги амина- ва гидроксил гуруҳни сақлаб қолган ҳолда метил гуруҳни карбоксил гуруҳгача оксидлаш лозим бўлса, дастлаб амина- ва гидроксил гуруҳ сирка ангидриди таъсирида химоя этилади:



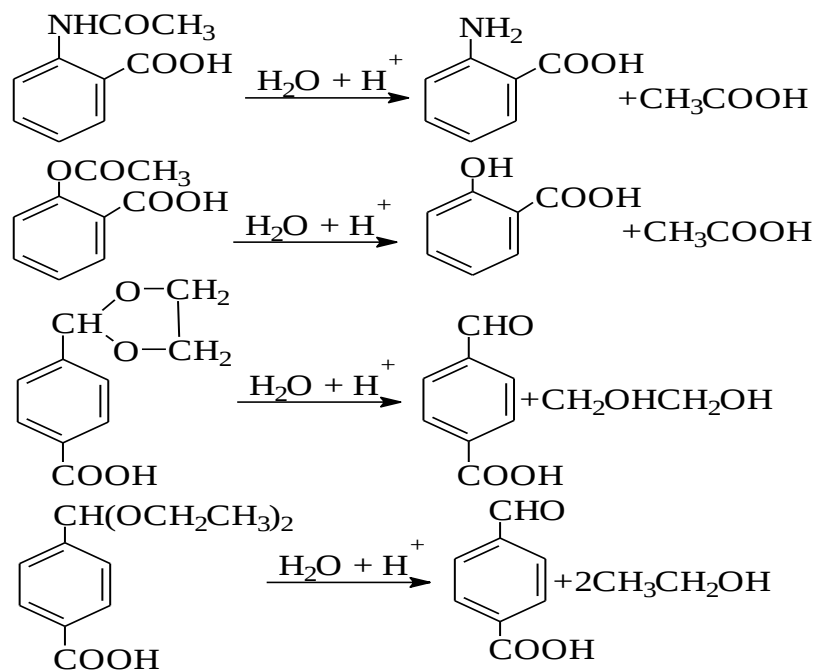
Толуил альдегиддаги ёки формилбензил спиртидаги альдегид гуруҳларни оксидлашдан сақлаш учун улардан ацеталлар олинади:



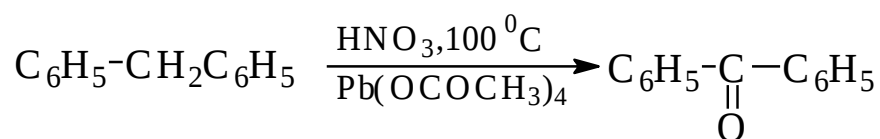
Бу бирикмалар оксидланса метил- ва гидроксиметил гуруҳлар карбоксилгача оксидланади:



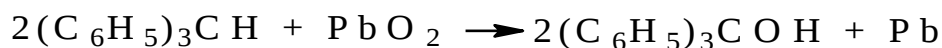
Сўнгра химояловчи гуруҳлар гидролиз қилиб, чиқариб ташланади:



Бир неча фенил гуруҳи тутган ароматик бирикмаларни ҳам оксидлаш мумкин. Дифенилметан султирилган нитрат кислота ва озгина миқдордаги 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 маҳсулотларини тайёрлаш, доривор моддаларнинг синтези ҳамда аъло навли мотор ёқилғиси- изооктанни- 2,2,4-триметилпентенни гидрогенлаш 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, металларнинг амальгамаси ва калай кислотали муҳитда, темир нейтраль ёки кислотали шароитда, рух ва алюминий ишқорий ва кислотали муҳитда, литий алюмогидрид, литий ёки натрий боргидридлар, калай (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 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 аноорганик реагентларни органик фазага ўтказди ва реакция шу фазада боради.

Фазалараро катализда ишлатиладиган тузлар : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+]\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+(\text{CH}_3)]\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+]\text{Cl}^-$, полиэфирлар, криптандлар 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 шаклининг микдори гидроксоний иони концентрациясининг ортиши билан камаяди. Ўзига хос кислотали катализ реакциясининг тезлиги муҳитнинг рН га 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 на фақат гидроксоний H_3O^+ иони, балки эритмадаги ҳамма протонодонор 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.

Электрофилъ ва нуклеофилъ катализ. Электрофилъ катализда Льюис кислоталари- AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 қўлланилади. Фридель-Крафтс реакцияси электрофилъ катализга мисол бўлади. Нуклеофилъ катализаторларга- пиридин, ароматик ва алифатик аминлар ва гетероҳалкали аминлар киради.

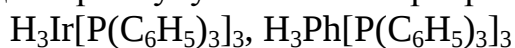
Органик кимёда оксидланиш-қайтарилиш билан борадиган катализ валент ҳолатини ўзгартириши мумкин бўладиган металлларнинг ионлари иштирокида боради. Ион-катализатор қайтарилган шаклда бўлса, у оксидловчи билан агар у оксидланган шаклда бўлса, қайтарувчи билан таъсирлашади ва реакция тезлигини оширади. Ёғларни оғир металллар тузларининг таъсирида кўриши ва мис, марганец, кобальт, темир тузлари иштирокида спиртларни, аминларни, аутооксидланиши мисол бўлади.

Металлокомплекс катализда турли оралиқ 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.

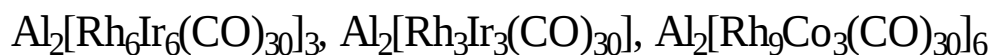
Металлокомплекс катализнинг афзаллиги шундан иборатки, улар юқори селективликка эга, реакция паст ҳароратда боради. Агар унинг оптик жихатдан фаол лигандлар билан комплекси катализатор сифатида ишлатилса, фазовий изомерлардан бири ҳосил бўлади, яъни асимметрик синтез амалга ошади. Металлокомплекс катализаторларга аноорганик ва органик кислоталарнинг тузлари ва комплекслари киради: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ph}_6(\text{CO})_5$, $(\text{RCOO})\text{Me}$.

Оралик металлларнинг азот ва фосфор органик бирикмалар билан ҳосил қилган комплекслари қайтариш учун катализаторлар вазифасини ўтайди:



Триалкил- ёки триарилфосфинлар яа фосфитлар лигандлар сифатида жуда кўп қўлланилади.

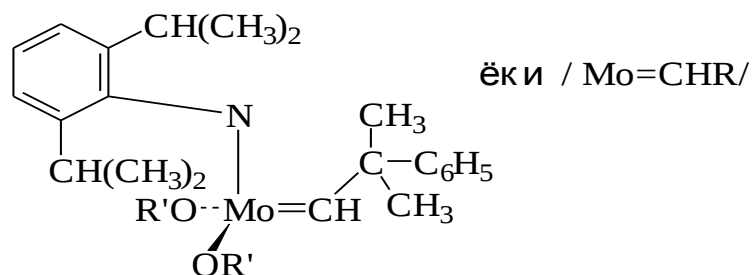
Хелат тузилишга эга бўлган 1,3-дикетонларнинг металл ҳосилалари органик эритувчиларда эрийди ва яхши катализаторлар ҳисобланади. Ферроцен- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ва унинг аналоглари $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ ни органик π -лигандлар билан комплекслари, оралик металлларнинг аллил 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 оралик метал атомларини тутган ва бир-бирлари билан ўзаро боғланган ўнлаб бирикмалар- мураккаб системалар гомоген катализаторлар сифатида ишлатилади:



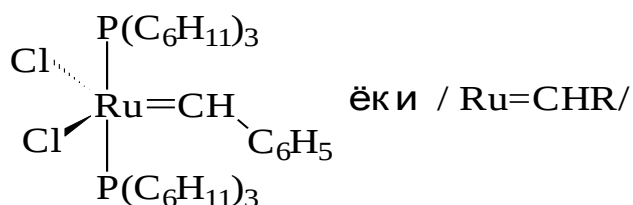
Ҳозир оралик металлларнинг комплекслари катализаторлар сифатида ишлатилмоқда. Бунинг натижасида илгари препаратив аҳамиятга эга бўлмаган ва номаълум реакцияларни олиб бориш имконияти яратилди. Органик кимёнинг бу соҳаси амалий аҳамиятга эга бўлиб, металлокомплекс катализ (МКК) деб аталади.

Алкенларни айрим реакциялари оралик металлларнинг комплекслари катализаторлигида боради. 2005 йилда Америкалик 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 оралик 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.

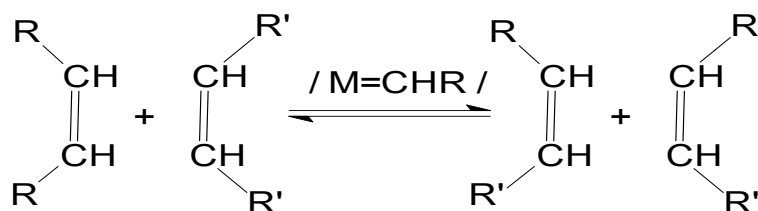
Шрокнинг карбен комплекслари $\text{Mo}(6+)$ ва қўшимча лиганддан иборат:



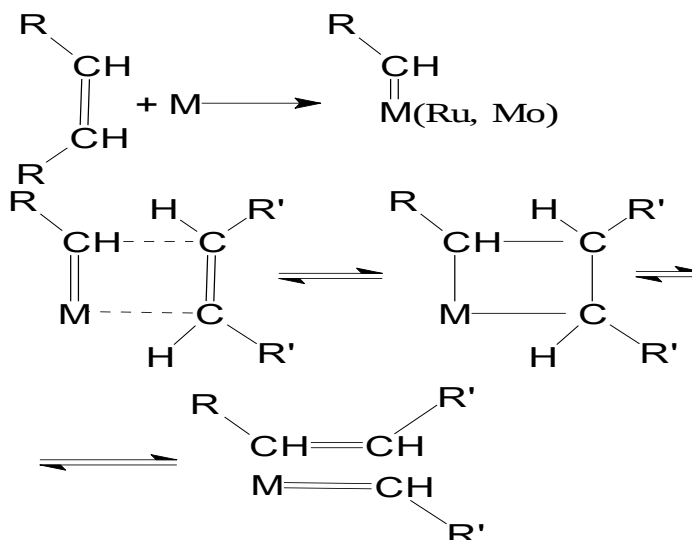
Граббснинг комплекси $\text{Ru}(2+)$ дан карбен лигандидан ва қўшимча трициклогексилфосфин ва хлориддан иборат:



Метатезис реакцияси мувозанат ўзгаришидан иборат:



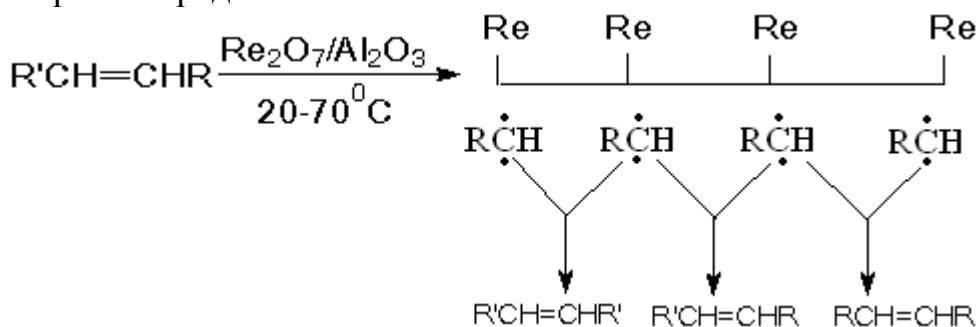
Шовен механизмида тўрт аъзоли металл ҳалқа ҳосил бўлади ва парчаланadi:



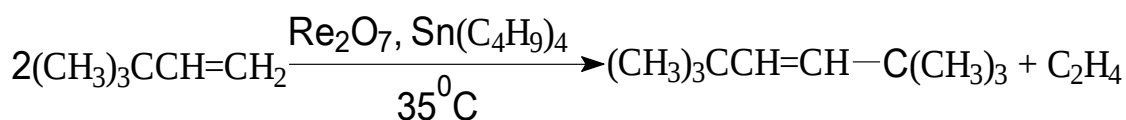
Реакция босқичлари қайтар. Реакцияни қандай бориши алкеннинг нисбий барқарорлигига боғлиқ.

Бундай катализаторларнинг юзасига алкен молекуласи ютилади ва винил фрагментининг иккала $>\text{C}=\text{C}<$ боғлари гомолитик узилади.

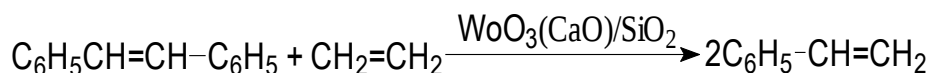
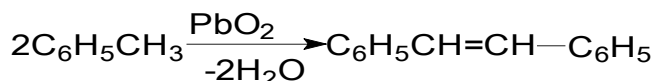
Эҳтимол, бундай ўзгаришлар углерод атомлари орбиталларининг ўзгарувчан валентли металлларнинг бўш орбиталлари билан таъсирлашиши ҳисобига содир бўлади. Ҳосил бўлган заррачалар зарядланмаган углерод атомлари тутган бўлиб, уларнинг ташқи электронлар қобиғи секстет электронларни тутди. Бундай заррачаларга *карбенлар* дейилади. Бу заррачалар катализатор юзасидаги тегишли металлларнинг атомлари билан боғланган бўлади. Заррачалар ўзаро тўқнашиб, диспропорционирлаш маҳсулотларини беради:



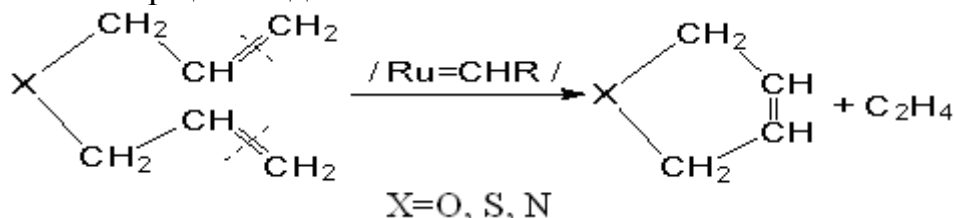
Агар ҳосил бўладиган алкенлар ёки улардан бири ноёб модда бўлса ва улар бир-биридан қайнаш ҳарорати билан фарқ қилса, уларни ажратиш осон бўлади. Шу сабабли α -алкенларни диспропорционирланиш яхши натижа беради:



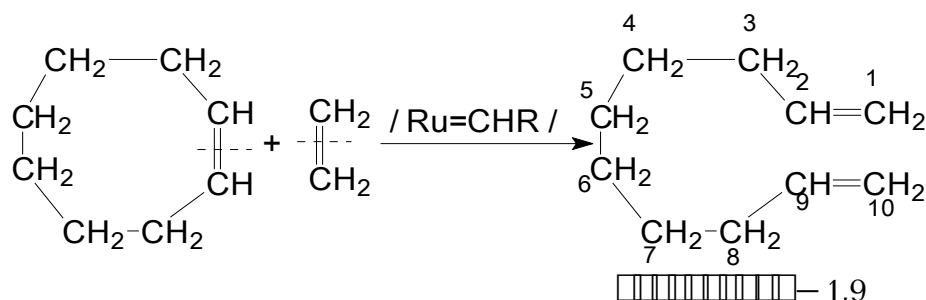
Метатезис реакциясида фойдаланиб саноатда стирол синтез қилинади. Бунинг учун толуол PbO_2 , билан оксидланади ва симм. дифенилэтилен олинади ва уни этилен билан реакцияси $\text{WO}_3/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ иштирокида олиб борилади:



Метатезис реакциясида фойдаланиб ҳалқали ва гетероҳалқали алкенлар синтезлар 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, суюқ ёки газ фазада катализатор юзасида борадиган жараёнга айтилади. Кимёвий саноатда ишлаб чиқариладиган маҳсулотларнинг 70% 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 қараганда 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— C_{12} - C_{16} ларни крекинг қилиб, бензин реакциясига мос келадиган C_7 - C_9 углеводородларни олиш.

2. Каталитик риформинг- бир вақтнинг ўзида C_6-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. Саноатда дегидрогенлаш билан этилбензолдан стирол, алканлардан алкенлар ва алкенлардан диен углеводородлар синтез қилиш.

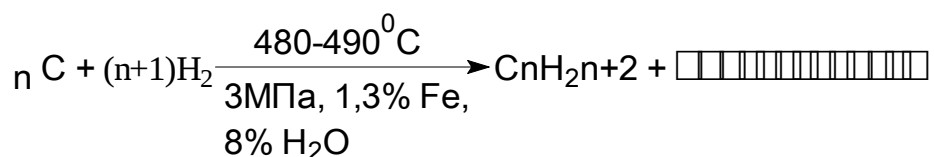
6. Оксидлаш ва оксидлаш алмашилиши орқали бензолдан малеин ангидриди, нафталин ва о-ксилолдан фтал ангидриди олиш. Этандан этилен оксиди, пропендан акролеин, метанолдан чумоли альдегиди синтез қилиш саноат микёсида олиб бориладиган жараёнлардир.

7. Таркибида $C=O$, 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.

Тошкўмир, кўнғир кўмир, кўш 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 олиши қайтаришга мисол бўлади.

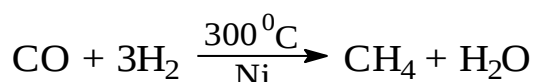
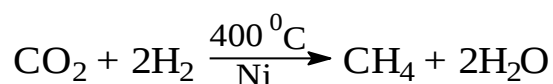
Тошкўмир ва бошқа турли кўмирларни қайтариб углеводородлар олинади. Бунинг учун тошкўмир ёки кўнғир кўмир майдаланиб оғир ёғлар билан аралаштирилади ва темир, молибден, вольфрам, никель оксидлари ва сульфидлари иштирокида водород билан $450-500^\circ C$ да ва 20-30 МПа босим остида қайтарилади.

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 махсус 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 ёқилғиси сифатида ишлатилади.

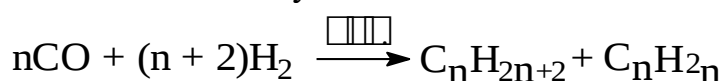
Кўмирни чала ёқишдан ис газини ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Шунинг учун ис газини ва карбонат ангидридни гидрогенлаш ёки уларни қайта ишлашнинг турли усуллари пайдо бўлган. Ис газини ва карбонат ангидрид гидрогенланса метан ҳосил бўлади. Катализатор сифатида никель метали ишлатилади (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1905):



Ис газини каталитик гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторнинг табиатига ва ҳароратга қараб ҳар турли маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Ис газини 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. 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:



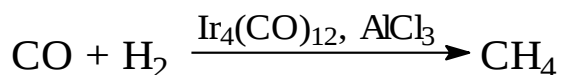
Агар катализатор махсус тайёрланган бўлса ҳосил бўладиган бирикмаларнинг нисбатини ўзгартириш мумкин. Масалан, кобальт металининг торий ва магний билан биргаликда кизельгурда чўктирилган аралашмаси жуда яхши катализатор вазифасини ўтайди. Реакция нормаль ёки қисман босим остида (1,0—1,5 МПа) ва юқори ҳароратда (200°C) ўтказилганда, 80% нормаль ва 5% изо тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлади. Агар реакция босими 10МПа бўлса асосан юқори молекулали алканлар ҳосил бўлади.

Реакция маҳсулотларининг таркибига катализаторнинг табиатидан ташқари яна CO+H₂ нисбати ҳам таъсир қилади. Агар бу нисбат 6:1 бўлса, паст ҳароратда қайнайдиган углеводлар ҳосил бўлади. Бу нисбат 2:1 бўлганда эса юқори ҳароратда қайнайдиган нормаль тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлади. Агар ис газининг H₂ 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.

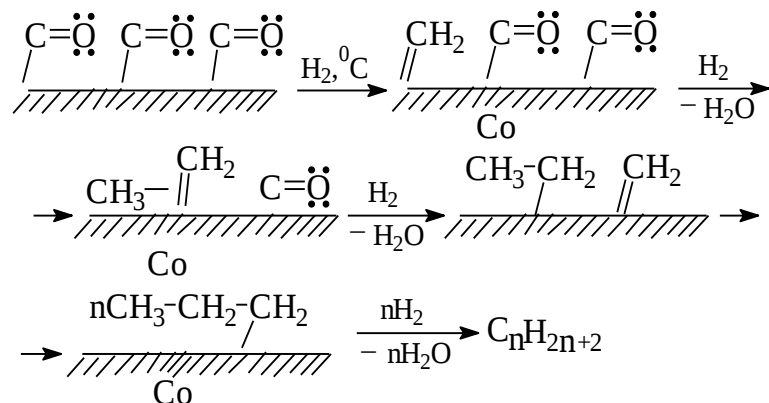
Ҳозирги даврда Фишер-Тропш усулидан фойдаланиб, мотор ёқилғилари ва айрим углеводородлар олинади.

Реакция учун турли каталитик системалар таклиф этилган ва амалиётда синаб кўрилган. Аммо шуни айтиш лозимки, энг самарали катализатор қаттиқ 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:

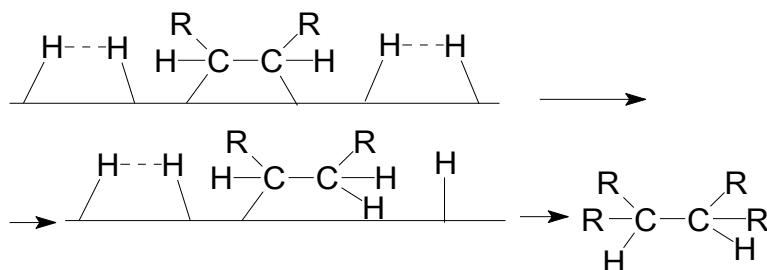


Реакция механизми жуда мураккаб бўлиб, жараён катализатор юзасида CO нинг сорбцияси билан боради. Катализатор юзасида кобальт металининг

карбонил бирикмаси ҳосил бўлади. Водород эса сорбцияланган углерод оксидига бирикади ва катализатор юзаси билан боғланган карбен- $\text{CH}_2\cdot$ ва $\text{CH}_3\cdot$ радикаларини ҳосил қилади. Карбен эса Co-CH_3 боғини узиб, углерод занжирини ўсишини таъминлайди. Бу жараёни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



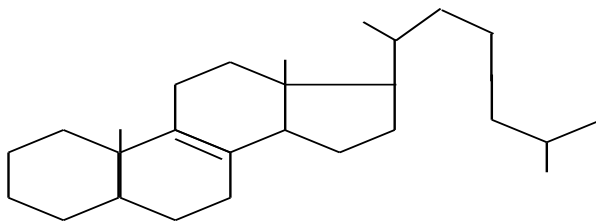
Қайтариш реакцияларининг орасида қўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтариш алоҳида аҳамиятга эга. Гидрогенлаш молекуляр водород ҳисобига ва айрим ҳолларда водородини осон берадиган бирикмалар ҳисобига боради. Гетероген гидрогенлашда катализатор вазифасини майда дисперс металллар: Pt, Pd, Ro, Ru бажаради. Улар водород молекулаларини яхши адсорбциялайди ва фаоллаштиради. Аммо ҳозирги давргача гетероген-каталитик гидрогенлашнинг механизми охиригача аниқланган бўлмаса ҳам метал 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.

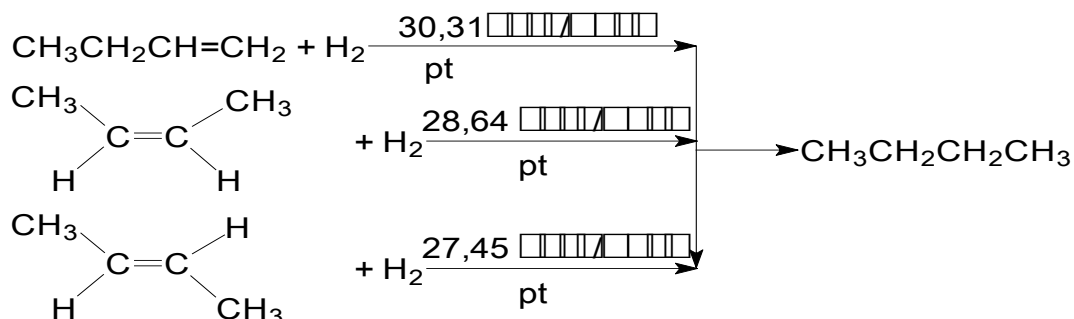
Алкенларни нормал шароитда қайтариб юқори унум билан маҳсулотларни олиш мумкин. Аммо молекуласи фазовий жиҳатдан етишиш

кийин бўлган кўш боғ тутган бирикмалар бундан мустасно бўлади. Масалан, циклогексан-халқаларининг уланган жойида кўш боғ тутган бўлса, уни қайтариш мушкул бўлади:

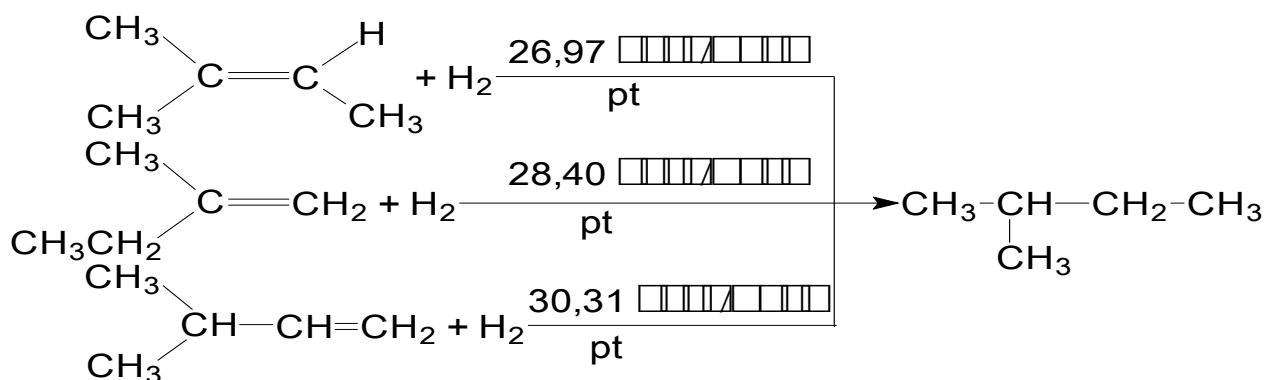


Алкенларни гидрогенлаш иссиқлик чиқиши билан боради. 1 моль алкен гидрогенланганда ажралиб чиқадиган иссиқликга гидрогенлаш иссиқлиги деб аталади.

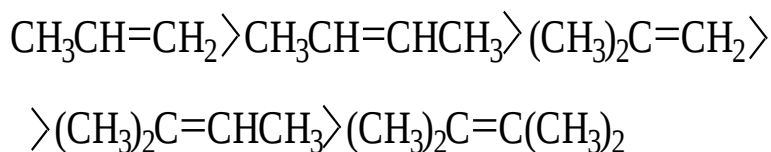
Алкен изомерларини гидрогенлаш иссиқликларининг фарқи уларнинг нисбий гидрогенлаш барқарорлигини аниқлашда қўлланилади. Бунга бутен изомерларини каталитик гидрогенлаш мисол бўлади:



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. Буни пентен мисолида кўриш мумкин:

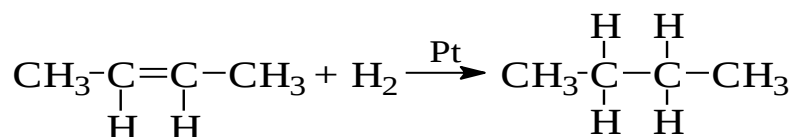


Қўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил гуруҳларнинг сони ортган сари алкенларнинг гидрогенлаш реакциясига киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:

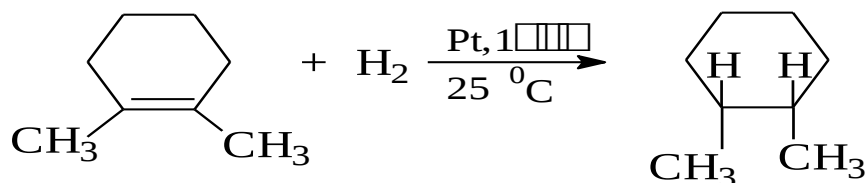


Триалкилалкенларни ва айниқса, тетраалкилалкенларни гидрогенлаш юқори ҳароратда ва босим остида боради.

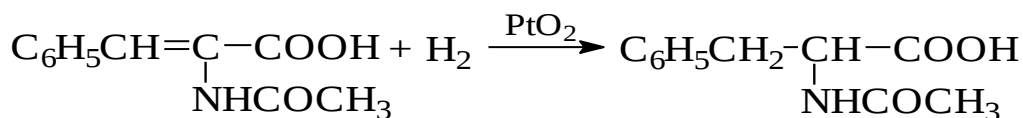
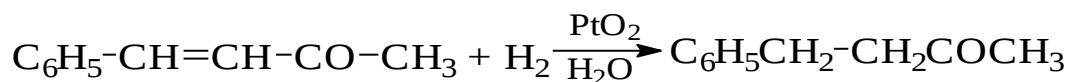
Геометрик изомерлар ичида цис-изомер транс-изомерга қараганда осон гидрогенланади. Масалан, цис-бутен-2 транс-бутен-2 га нисбатан осон гидрогенланади:



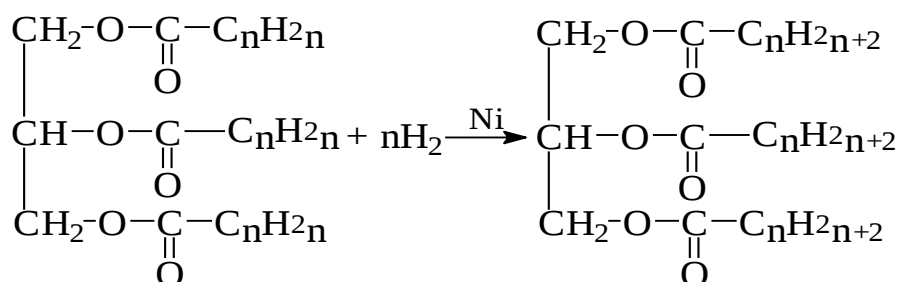
Циклогексен ҳалқаси тутган бирикмаларни ҳам гидрогенлаш цис-бирикишдан иборат. Масалан, 2,4-диметилциклогексен каталитик қайтарилса, цис-1,2-диметилциклогексан ҳосил бўлади:



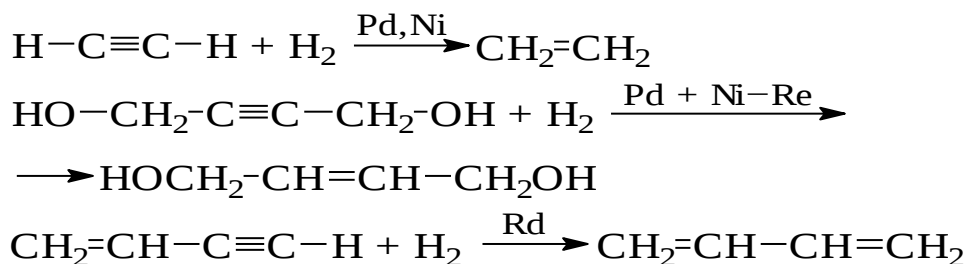
Алкен молекуласида турли функциональ гуруҳлар- OH, -OR, >C=O, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONR₂-C≡N, -NH₂, -NO₂, -NO мавжуд бўлса, улар қўш боғни гидрогенлашга ҳалақит бермайди, аммо OH, COOH, NH₂ дан бошқа гуруҳлар ҳам қайтарилади:



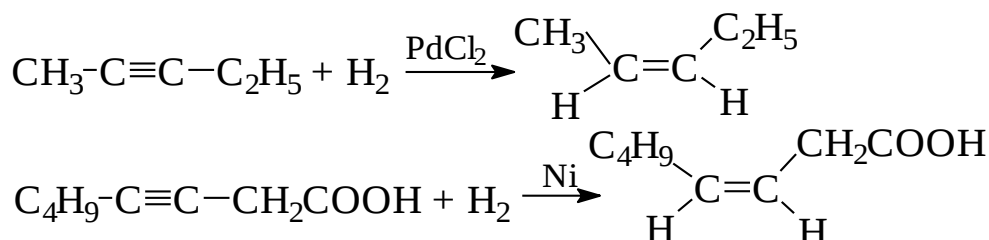
Тўйинмаган карбон кислоталарнинг триглицеридларини водород билан никель катализатори таъсирида селектив гидрогенлаб, саноатда шуларга муносиб тўйинган эфирлар олинади:



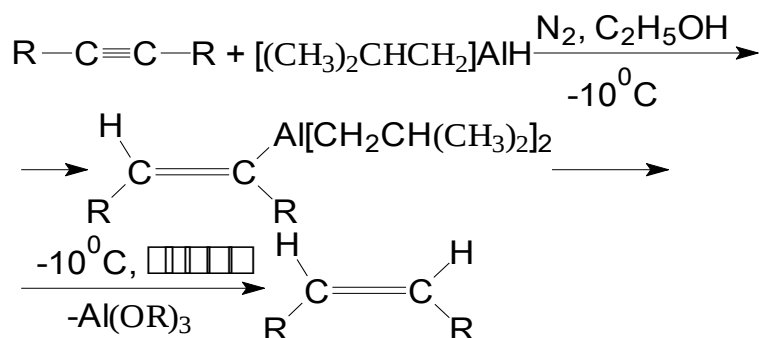
Уч боғ тутган бирикмаларни гетероген-каталитик гидрогенлаш ўзининг моҳияти билан қўш боғни гидрогенлашга ўхшаб кетади. Биринчи босқичда гидрогенлаш ўзига хос цис-бирикиш бўлиб, худди шундай қўш боғни гидрогенлашга нисбатан осонроқ боради. Шунга мувофиқ алкинларни гидрогенлашни алкен ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин бўлса, уч боғни қўш боғ бўлган ҳолда ҳам селектив гидрогенлаш мумкин. Бунинг учун фаоллиги нисбатан пастроқ бўлган ва таркиби мураккаб катализаторлар қўлланилади



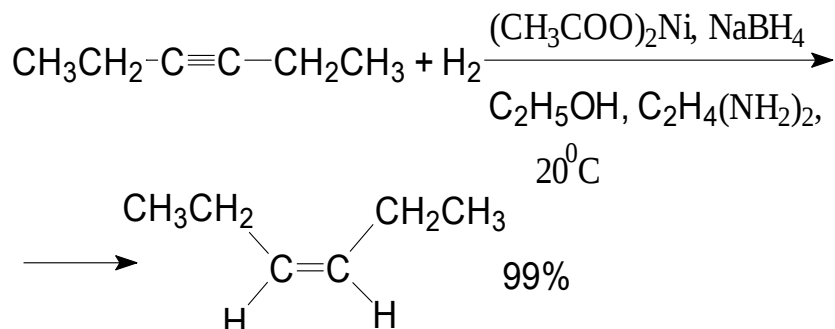
Алкинларни гидрогенлаш натижасида цис-алкенлар ҳосил бўлади:

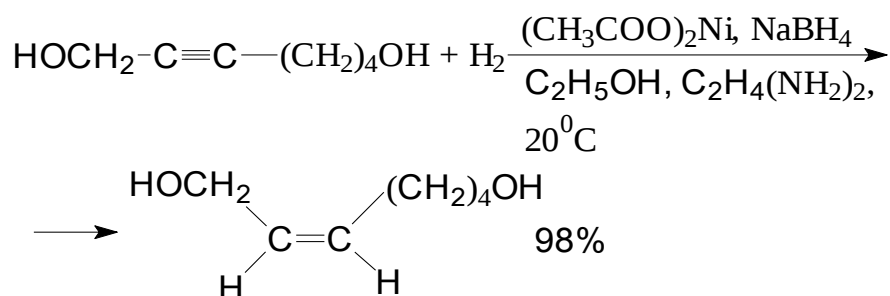


Диалкилацетиленларни цис-алкенларгача қайтариш учун стереоспецифик қайтарувчи диизобутилалюминий гидрид ($-\text{i-C}_4\text{H}_9$)₂AlH ДИБАЛ-Н дан фойдаланиш мумкин:

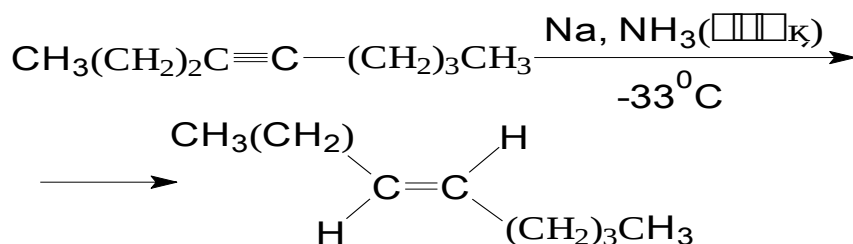


98-99% стереокимёвий тоза цис-алкенларни олиш учун махсус коллоид никелдан тайёрланган никел ацетат катализатори қўлланилади:

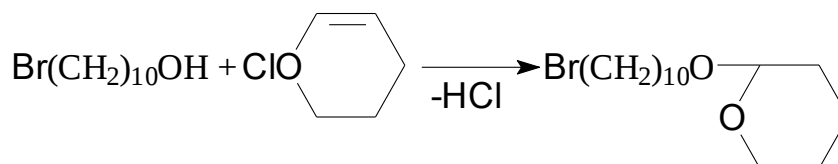




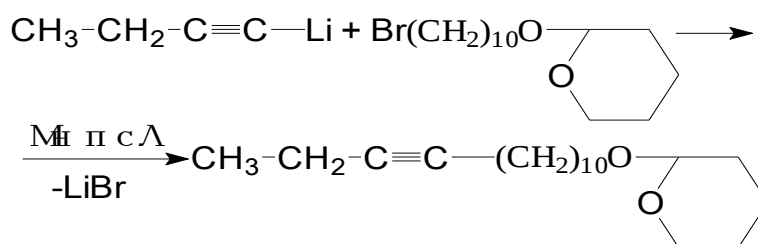
транс-Алкенларни олиш учун алкинлар натрий ёки литий метали билан сууюқ аммиакда -33°C да қайтарилади:



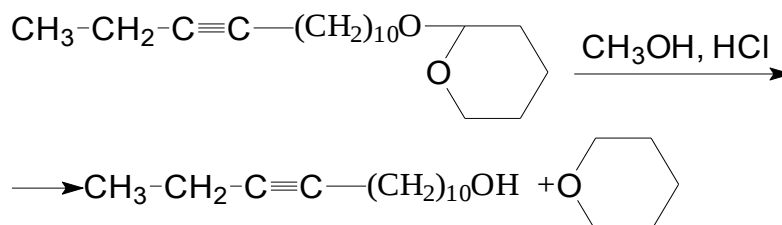
Бу усулдан фойдаланиб биологик фаол бирикмалар олинади. Канада арчаси зараркундасининг жинсий феромони шу усулда синтез қилинади. 10-Бромгексанол-1 нинг гидроксил гуруҳи дигидропиран билан ҳимоя қилинади ва тетрагидропираннинг оддий эфири олинади:



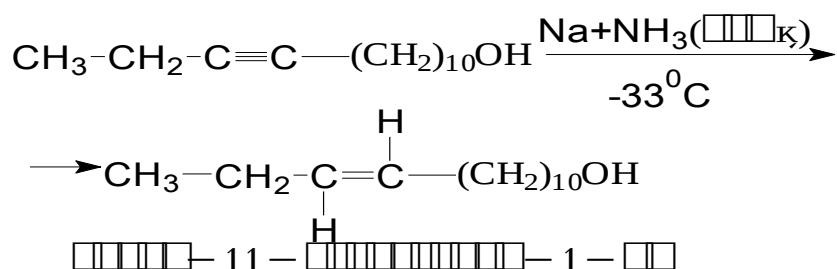
Ҳосил бўлган оддий эфир 1-бутиниллитий билан ГМФТА эритмасида реакцияга киритилади:



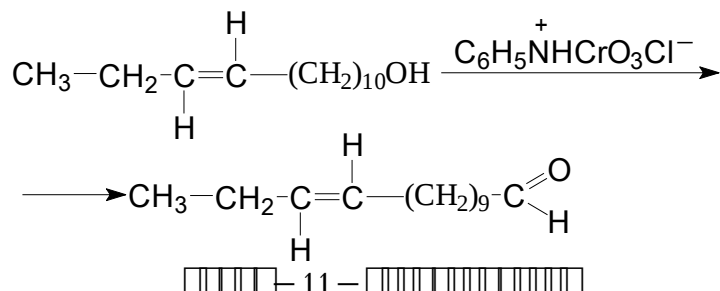
Ҳосил бўлган диалкилацетилен спиртининг ҳимоя гуруҳи $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCl}$ таъсирида олиб ташланади:



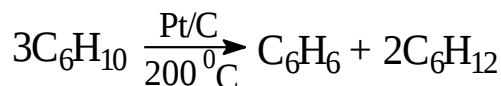
Алкинол натрий ва аммиак билан транс-алкенолгача қайтарилади:



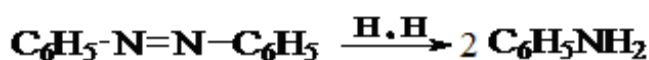
Бу спирт пиридиний хлорхромат билан оксидланади:



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, камроқ эса 1,4-дигидронафталин, тетралин, циклогексанол қўлланилади. Айниқса, самарали катализатор вазифасини кўмирдаги палладий бажаради. Шу турдаги реакцияларнинг энг оддийси циклогексенни циклогексан ва бензолга айланишидир:

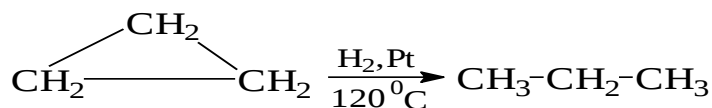


Бир молекула циклогексендан ажралиб чиққан водород унинг икки молекуласини циклогексанга қайтаради. Бундай жараён Зелинскийнинг «қайтмас катализи» номи билан маълумдир. Водород кўчиши билан ажратилган ёки фаоллашган (ароматик ҳалқа ёки карбоксил гуруҳи ҳисобига) C=C боғни, C=N ва N=N боғларни гидрогенлаш мумкин:

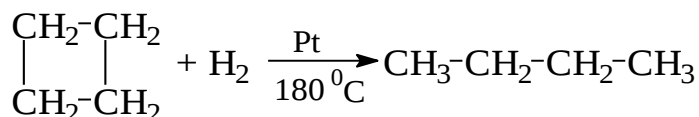


Циклоалканлар ҳам водород билан катализаторлар иштирокида реакцияга киришиб алканларни беради. Реакциянинг осон ёки қийин бориши ҳалқанинг тузилишига ва энергиясига боғлиқ. Умуман, углерод-углероднинг сигма боғи π-боғга нисбатан катта энергияга эга бўлиб, гидрогенолизи қаттиқ

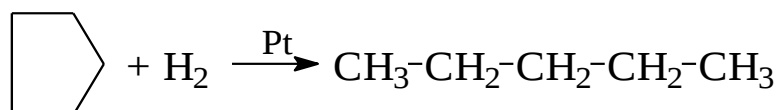
шароитда боради. Циклопропаннинг С-С боғи ўзининг энергияси ва тузилиши жиҳатдан алкенларнинг π боғига жуда яқин бўлиб, Pt, Pd, Ni катализаторлигида гидрогенлашга осон киришади ва пропанни ҳосил қилади:



Циклобутан нисбатан камроқ кучланган бўлиб, унинг углерод-углерод боғини узиш учун каталитик гидрогенлашни 180°C да олиб бориш керак:



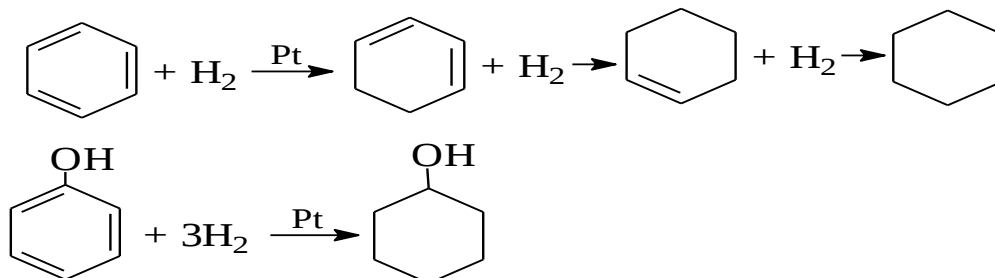
Циклопентанни гидрогенлаш 300—310°C да боради:



Циклогексанни шундай шароитда гидрогенлаш мумкин эмас.

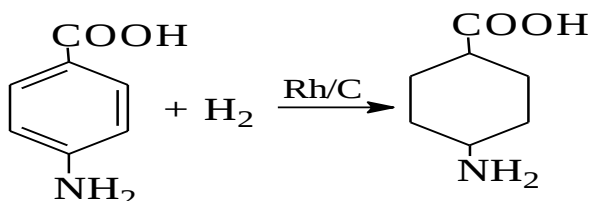
Ароматик углеводородларни гидрогенлашнинг биринчи боскичида битта қўш боғни қайтариш учун қўшимча энергия талаб этилади, чунки резонанс энергиясининг активацион қаршилигини енгиш зарур бўлади.

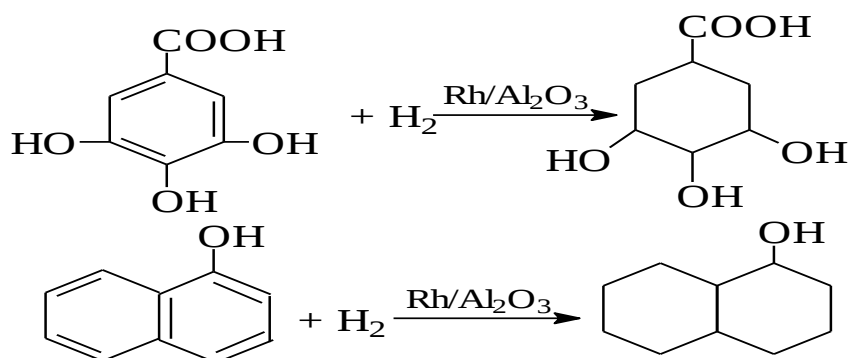
Шу сабабга кўра ароматик углеводородларни гидрогенлаш юқори босим ва юқори ҳароратда 150—160°C да платина ёки никель катализаторлигида боради. Шундай усул билан фенолларни ва нафтолларни ҳам гидрогенлаш мумкин:



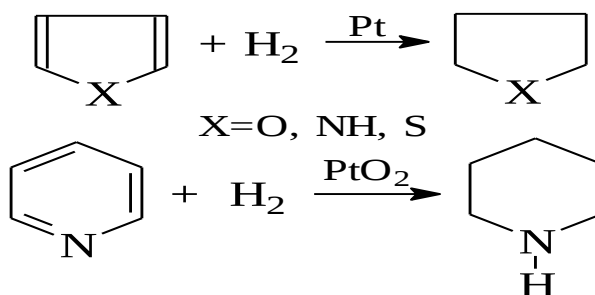
Нафталин ва унинг гомологларини нисбатан селектив гидрогенлаш мумкин, уларни шароитга қараб, тетралингача ёки декалингача қайтариш мумкин. Антрацен ва фенантрен гидрогенланса дастлаб мезо-дигидро, аста-секин эса тетра-, окта- ва пергидро ҳосилаларни беради.

Ароматик карбон кислоталарнинг ядросини гидрогенлаш учун фаолроқ аммо селективлиги пастроқ родий катализаторлари қўлланилади:

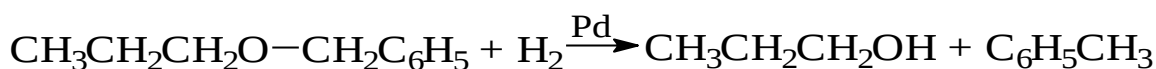




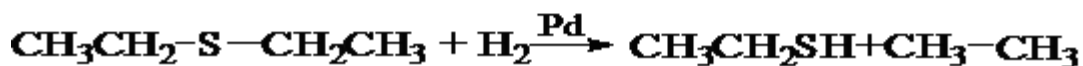
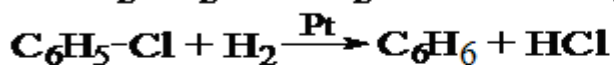
Ароматик бирикмаларга ўхшаб, О- ва N-атоми тутган гетероҳалқали бирикмаларни ҳам тўйинган гетероҳалқали бирикмаларгача гидрогенлаш мумкин:



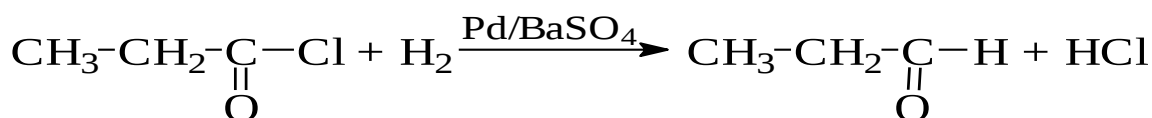
Бензил эфирларини қайтариш билан спиртларнинг ҳимоя гуруҳи олиб ташланади:



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:

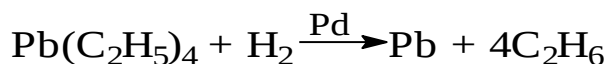
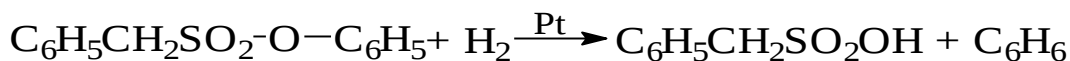
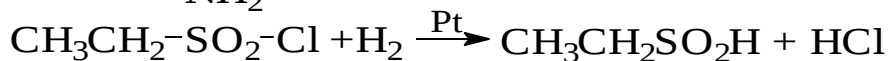
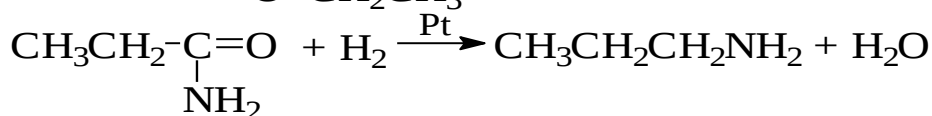
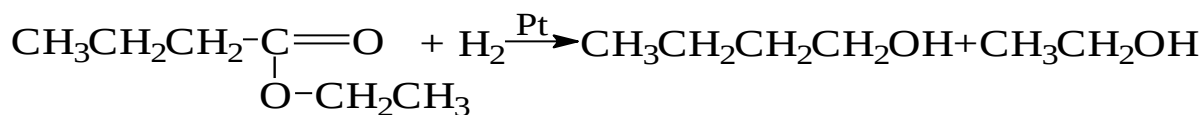


Карбон кислотага нисбатан унинг ҳосилалари осон қайтарилади. Айниқса, хлорангидридлар палладий иштирокича водород билан альдегидгача қайтарилади:

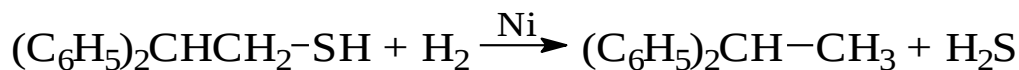


Бу реакцияни Розенмунд очган. Палладий катализаторининг фаоллигини пасайтириш учун у олтингугурт тутган тузлар билан ишланади.

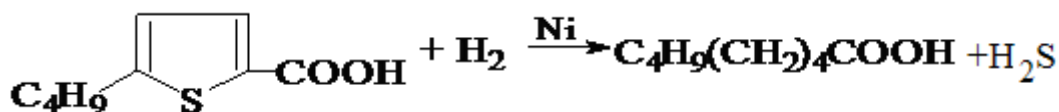
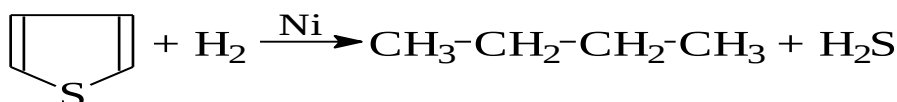
Кўпинча бундай катализатор ўзининг таркибида 5% палладий ва 95% барий сульфат тутади:



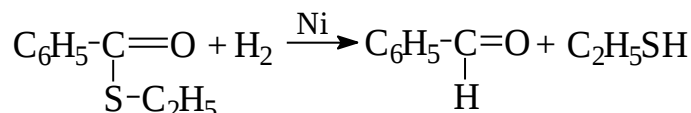
Қайтариш реакциясидан фойдаланиб, олтингугурт тутган органик бирикмаларни десульфидлаш катта аҳамиятга эга:



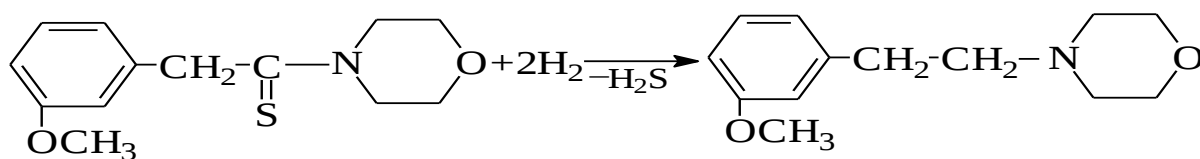
Тиофен бирикмаларини ҳам десульфидлаш мумкин:



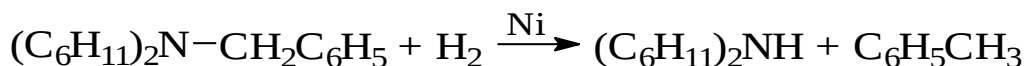
Тиоэфирларни альдегидларгача қайтариш учун Реней катализатори иштирокида водород билан гидрогенланади:



Вильгеродт-Киндлер реакцияси ёрдамида олинадиган тιοамидлар десульфидлашга учратилса аминларни беради:



Айрим азот тутган бирикмаларни қайтариб, N-бензил ҳимоячиси олиб ташланади ва гетероҳалкали бирикмалар олинади:



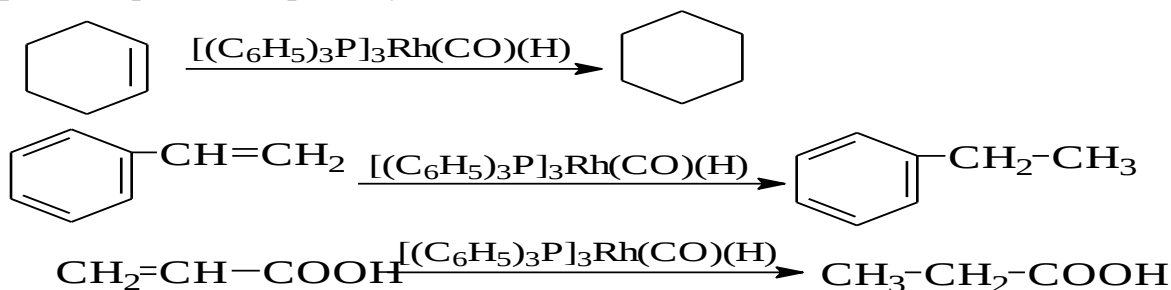
Умуман, метал катализаторлар иштирокида гидрогенлаш айрим камчиликларга эга. қайтариш жараёнида алкенлардаги углерод-углерод боғининг узилиши ёки алкенларни изомеризацияга учраши кузатилади.

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- $[(C_6H_5)_3P]_2PtCl_2$, $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl$, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, бис-циклопентадиенилванадий, 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.

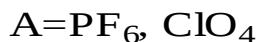
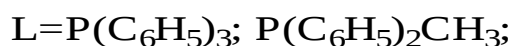
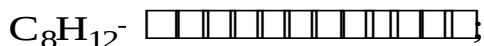
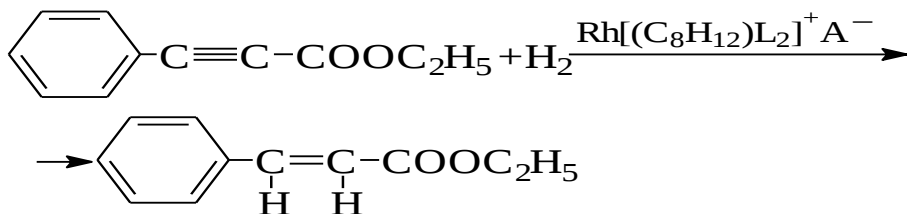
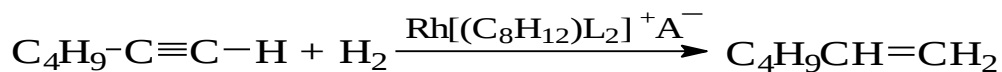
Гомоген каталитик гидрогенлаш гетероген гидрогенлашдан юқори танловчанлиги яъни ўринбосарларнинг фазовий жиҳатдан қўш боғни тўсиши, катализаторнинг фазовий тузилиши ва умуман, ҳосил бўладиган комплекснинг тузилиши билан фарқ қилади. Аммо гомоген катализ учун катализаторнинг заҳарланиши хос эмас.

Гомоген каталитик гидрогенлаш усули билан турли органик синф бирикмаларни қайтариш мумкин:

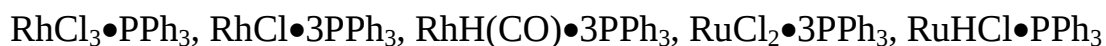


Этилен боғининг sp^2 -гибридланган углерод атомида электроноакцептор ўринбосарлар— $C=O$, $COOR$, $COOH$, CN бўлса, улар қўш боғнинг фаоллигини оширади.

Алкинларнинг sp -гибридланган углерод атомининг бири- OR , $-COOH$ ва $-COOR$ гуруҳлар билан боғланган бўлса гомоген каталитик гидрогенлашда $C\equiv C$ боғ қўш боғгача селектив қайтарилади ва цис-алкенларни юқори унум билан беради:



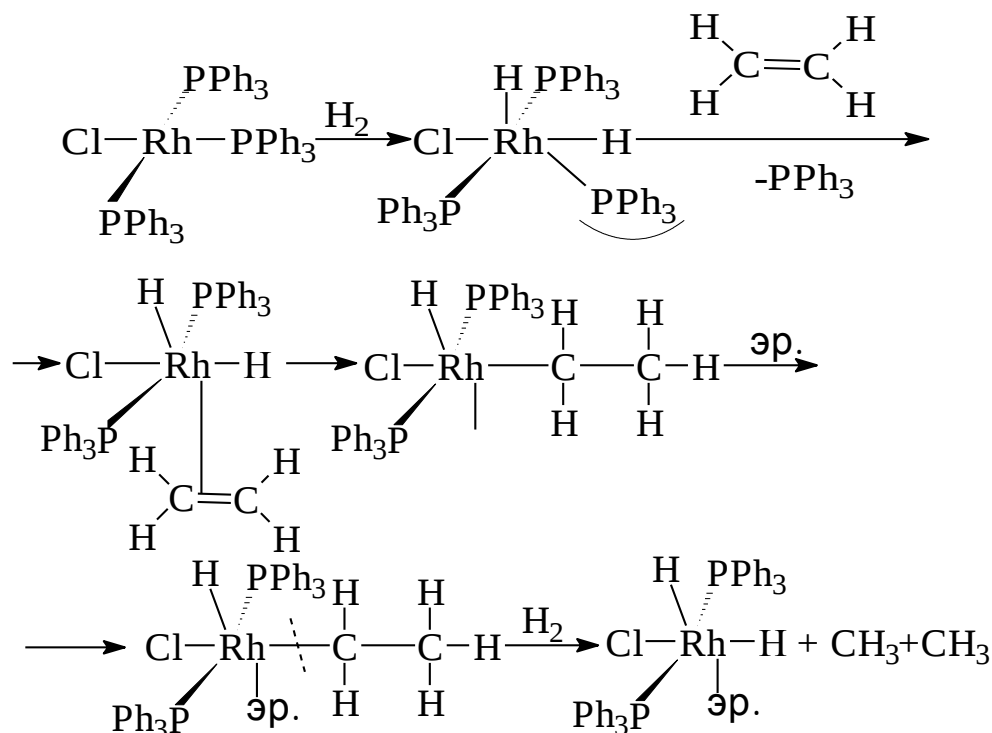
Демак, металлокомплекс катализда родий, рутений ва бошқа металлларнинг турли комплекслари қўлланилади:



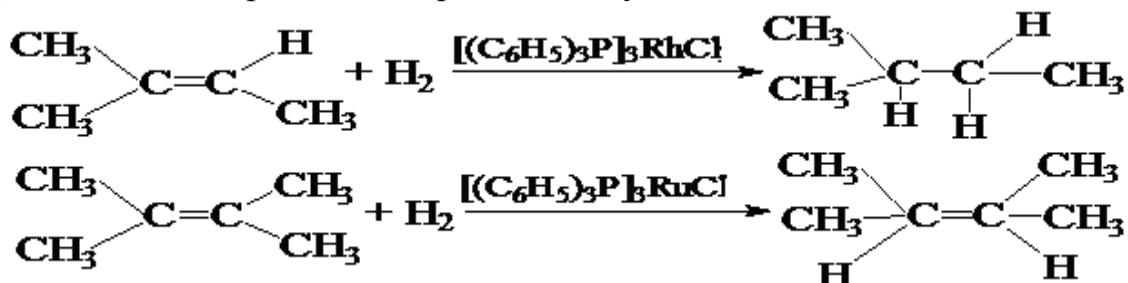
Бунга алкенларни $\text{RhCl} \bullet 3\text{PPh}_3$ иштирокида водород билан қайтариш мисол бўлади.

Дастлаб, қуйи валентли металл атомининг бўш орбиталига водород молекуласи бирикади. Сўнгра ҳосил бўлган комплексида водород атомига нисбатан транс- ҳолатда жойлашган фосфин лиганд алкенга алмашади. Ҳосил бўлган бирикма беқарор 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-C боғининг гидрогенолизи ва алкан молекуласининг ҳосил бўлиши билан тугайди:

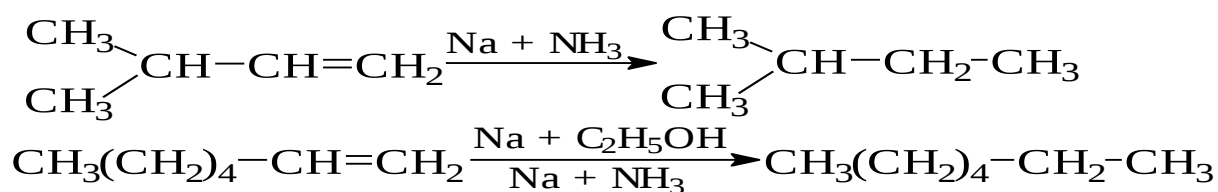


Гомоген катализаторлар таъсирида оддий ҳароратда ва босимда три- ва тетраметилалкенларни ҳам гидрогенилаш мумкин:

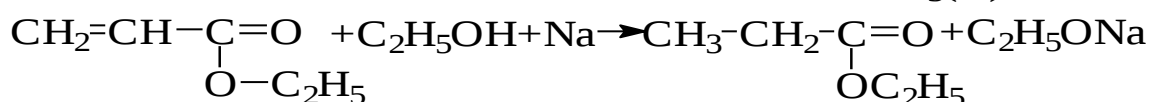
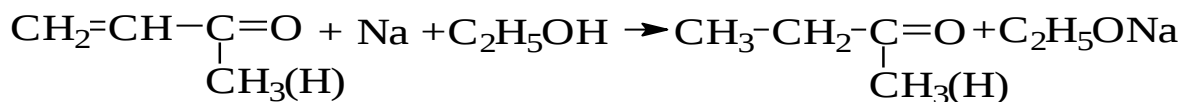


Мана шундай алкенларни қисман бўлса ҳам (11—20%) натрий билан суяқ аммиакда қайтариш мумкин. Реакцияни метил ва этил спиртлари эритмасида олиб борса бўлади.

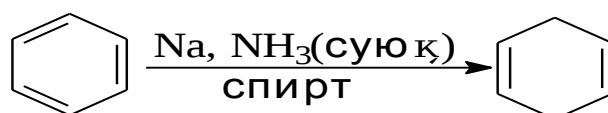
Аммо три- ва тетраалкенларга нисбатан моноалкилалкенлар осонроқ қайтарилади:



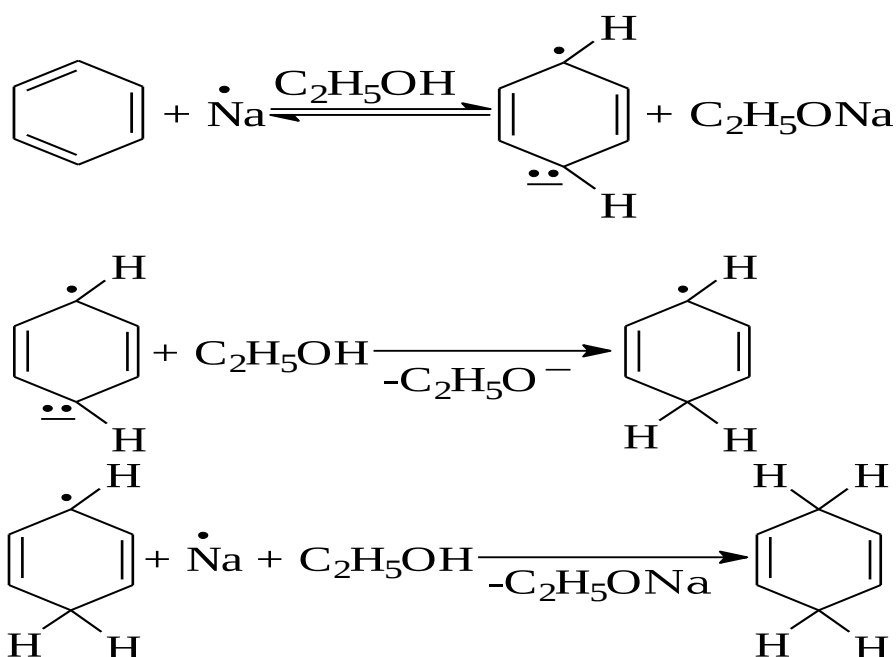
Агар кўш боғ тутган углерод атоми электроноакцептор гуруҳлар-карбонил ёки карбоксил билан боғланган бўлса гидрогенлаш нисбатан енгил боради:



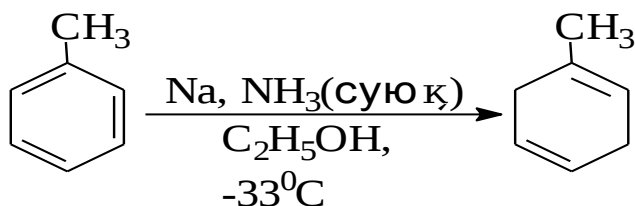
1944 йилда А. Бёрг ароматик ҳалқа тутган бирикмаларни паст ҳароратда, ишқорий-ер металллар билан суюқ аммиакда, спирт эритмасида қайтариб ҳалқали диен бирикмаларни олган. Бу усул бўйича бензол циклогексадиен-1,4 гача қайтарилади:



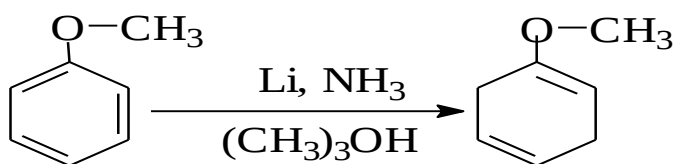
Реакция қуйидагича боради деб тахмин қилинади. Реакция биринчи босқичида натрий металининг битта электрони бензол ҳалқасининг бўш орбиталига кўчади ва бензол анион-радикали ҳосил бўлади. Сўнгра анион-радикал спирт молекуласидаги протон ҳисобига протонланади ва 1,4-циклогексадиенил радикалини беради. 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:



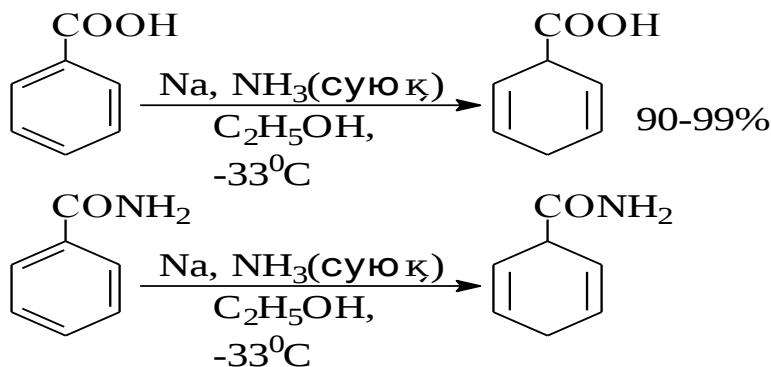
Анизол Бёрч усули бўйича литий метали билан аммиакнинг учламчи бутил спиртидаги эритмасида қайтарилса юқори унум билан 1-метоксициклогексадиен-1,4 ҳосил бўлади:



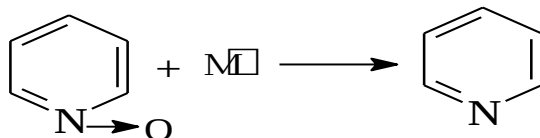
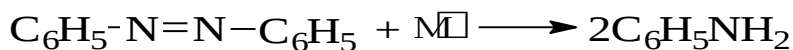
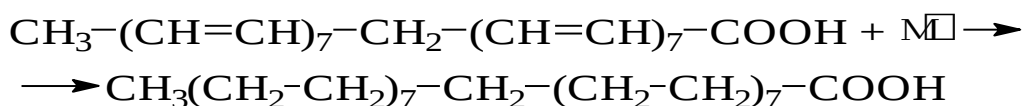
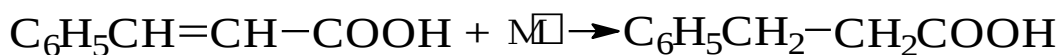
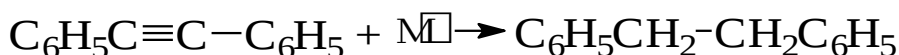
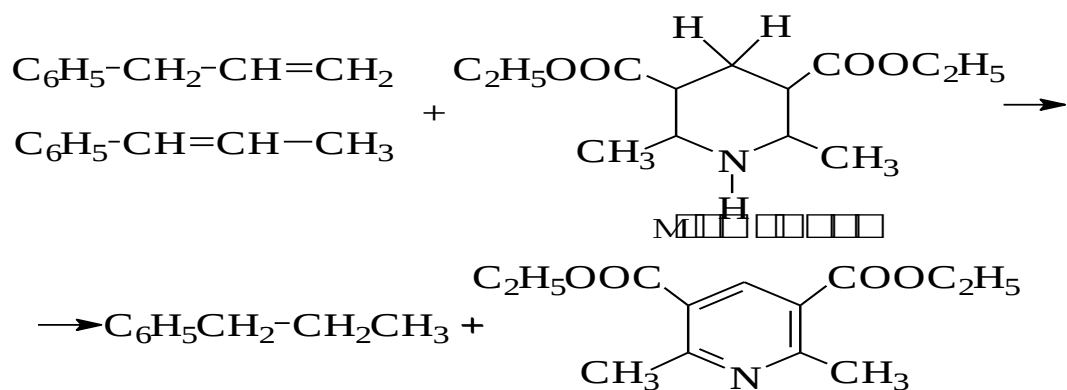
1 — метоксицикло
гексадиен — 1,4(84%)

Агар ҳалқада электроноакцептор ўринбосар бўлса қайтаришнинг тезлиги ортади ва протонлашиш ҳалқанинг 1 ва 4 ҳалотларида боради.

Шундай усул билан бензой кислота ёки бензамид қайтарилса 2,5-циклогексадиен-1 карбон кислота ёки унинг амиди ҳосил бўлади:

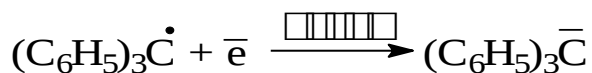


Айрим органик бирикмаларни ҳам қайтарувчи сифатида ишлатиш мумкин. Бу бирикмалар осон дегидрогенлашга учраб, самарали гидрид донор вазифани ўтайди. Мана шуларга дегидроароматик гетероҳалкали бирикмалар 1,2-дигидрохинолинлар ва айниқса, Ганч эфири (ГЭ)-1,4-дигидро-2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбон кислотанинг диэтил эфири киради. Пропенил-ва аллилбензолларни, инден, транс-стильбен, толан, аценафтилен, 1,2-дифенилацетилен, бутен-3 кислота, кротон, олеин, сорбин, малеин, музон 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.

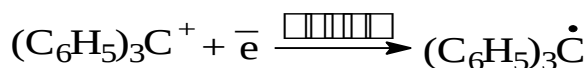
Барқарор радикал ва карбокатионларни электрокимёвий усулда қайтариш мумкин. Трифенилметил радикали суюлтирилган сульфат кислотада электрокимёвий қайтарилса углерод атомининг битта электрон тутган орбитали битта электрон бириктириб трифенилметил анионга айланади:



Бу радикални натрий метали билан кимёвий қайтаришда ҳам худди шундай натижа олинади:

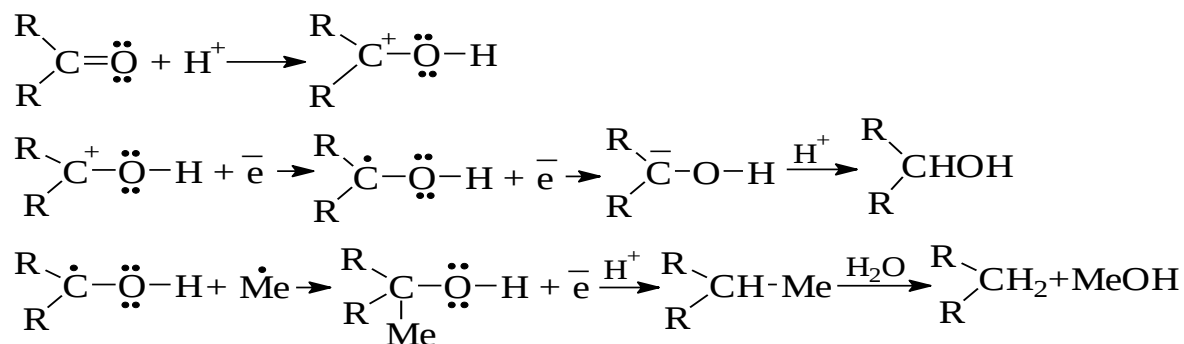


Барқарор трифенилметил карбокатион радикалга ўхшаб, суюлтирилган сульфат кислота эритмасида маълум бир потенциалда қайтарилса трифенилметил радикали ҳосил бўлади:



Айниқса, альдегид ва кетонлардан кислотали муҳитда осон ҳосил бўладиган карбокатионларни металл катодда битта электрон билан қайтариш катта синтетик аҳамиятга эга.

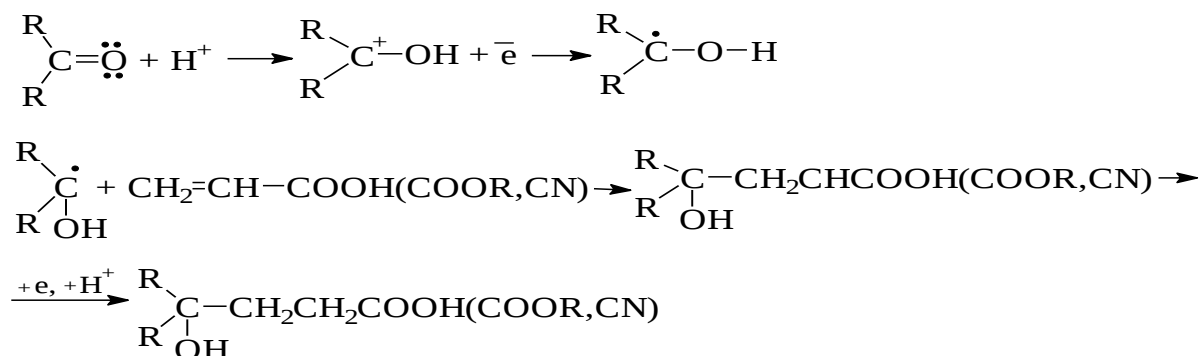
Бу усулда қайтариш билан металлорганик бирикмалар, углеводородлар ва спиртлар олинади. Реакциянинг биринчи босқичида альдегид ва кетонлар кислотадан протонни бириктириб олади ва ҳосил бўлган карбокатион битта электрон бириктириб радикалларга айланади. Бу радикалларни бир электрон билан қайтариш натижасида 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.

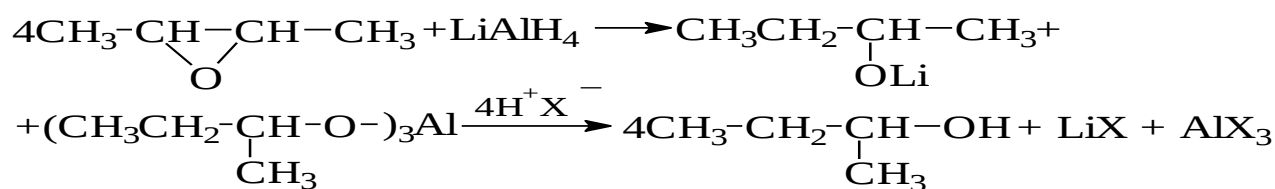
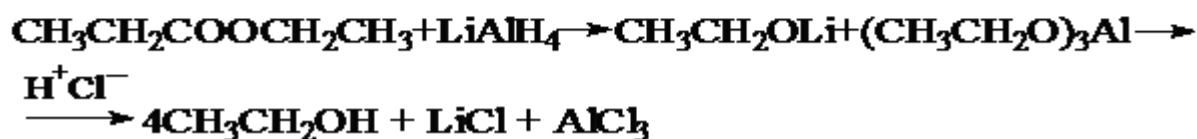
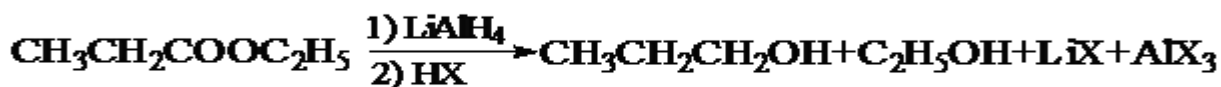
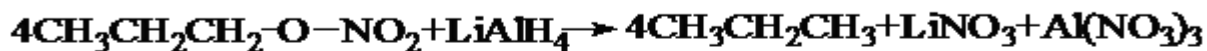
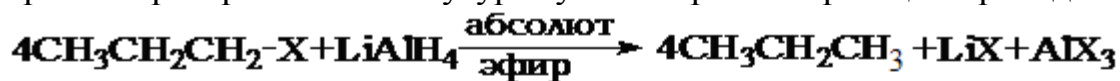
Карбонил бирикмаларни қайтариш жараёнининг биринчи босқичида ҳосил бўладиган радикаллар, реакция аралашмасидан фаол алкен бирикмалар билан реакцияга киришади. Бундай фаол бирикмаларга- тўйинмаган кислоталар, эфирлар ва нитриллар киради. Улар радикаллар билан реакцияга киришиб γ -гидроксикислоталар (ёки лактонлар), уларнинг эфирлари ёки нитриллари ҳосил бўлади:



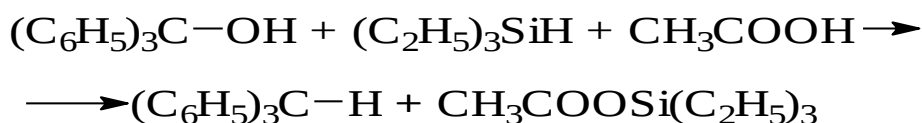
Ҳар турли органик синф бирикмаларни қайтариб, углеводородлар, спиртлар, аминлар олинади. Бунинг учун турли катализаторлар ишлатилади. қутбланган сигма боғлар тутган углерод атомида гетеролитик қайтариш металлларнинг гидридлари ҳисобига бимолекуляр нуклеофил алмашилиш

бўйича боради. Қайтарувчи реагентлар ролини литий алюмогидрид ва натрий боргидридлар ўйнайди.

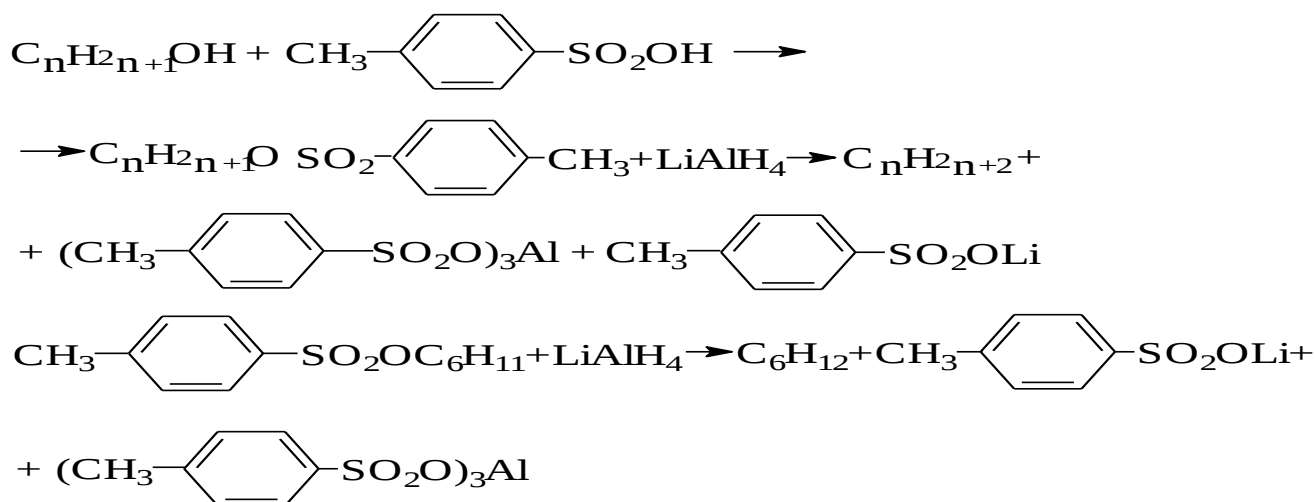
Металларнинг гидридлари билан галогеналканларни, мураккаб эфирларни, гидропероксидларни, диалкилпероксидларни, α-оксидларни, айрим спиртларни ва олтингурут тутган бирикмаларни қайтарилади:



Спиртдан фақат трифенилметанол триэтилсилан билан сирка кислотада қайтарилади:

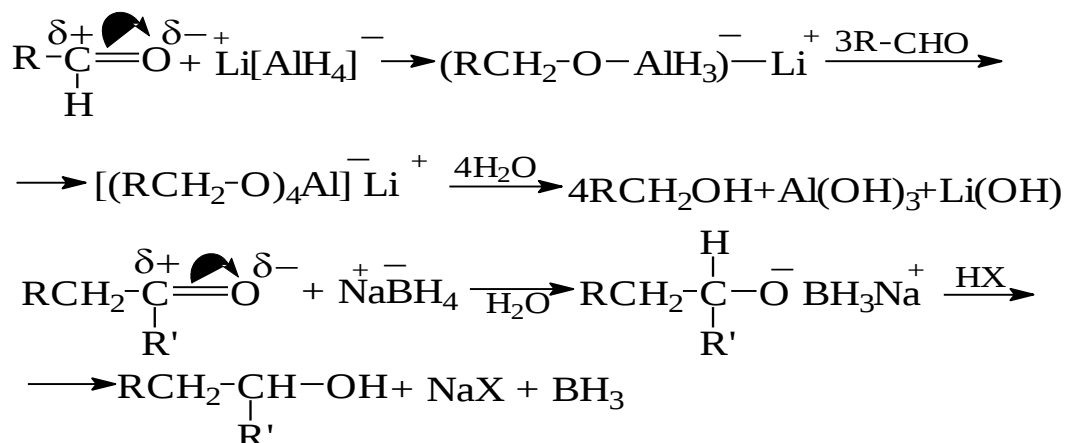


Умуман, спиртларни қайтариш учун уларни сульфон ва фосфор кислоталарнинг эфирларига ўтказилади ва кейин литий алюмогидрид билан қайтарилади:

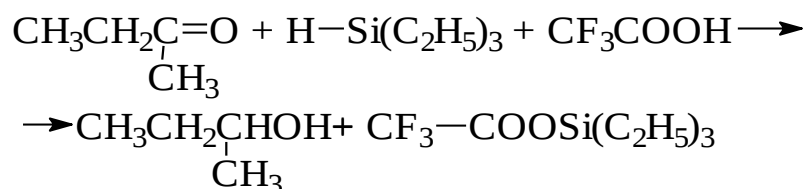


Литий алюмогидрид ва унинг алкил- ва алкоксиалмашганлари, литий боргидрид, натрий боргидридлар қайтарувчи реагентлар сифатида ишлатилади. Бу қайтарувчилар таъсирида альдегидлардан ва кетонлардан

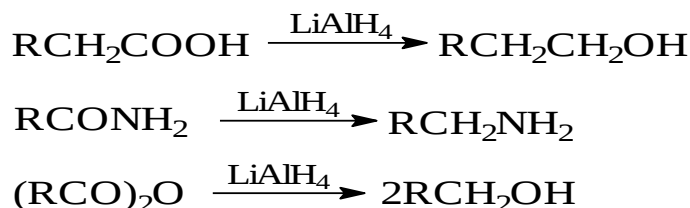
спиртлар олинади. Қайтаришда карбонил гуруҳга Н-нуклеофилнинг, яъни донор гидрид-ион (:H^-) нинг бирикиши содир бўлади:



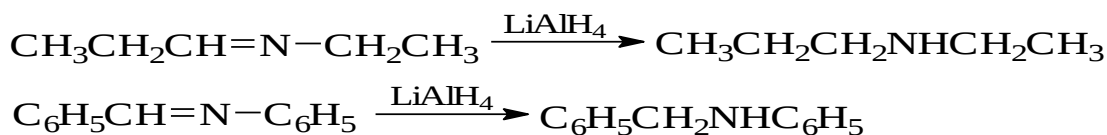
Триэтилсилан ҳам донор-гидрид вазифасини бажаради. Альдегид ва кетонларни қайтариш кучли трифторсирка кислота эритмасида олиб борилади:



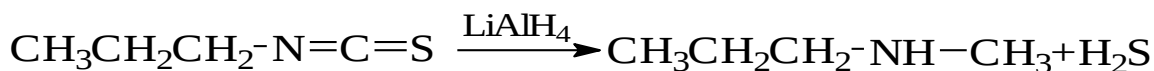
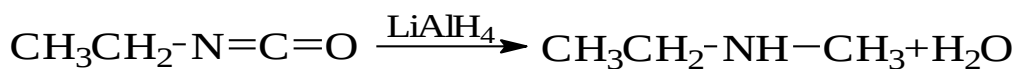
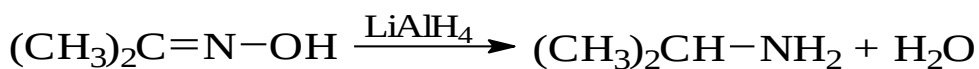
Литий алюмогидрид ёрдамида альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар, ангидридлар, мураккаб эфирларни, галогенангидридларни спиртларгача, хинонларни гидрохинонларгача, халқали ангидридларни лактонларгача қайтарилади:



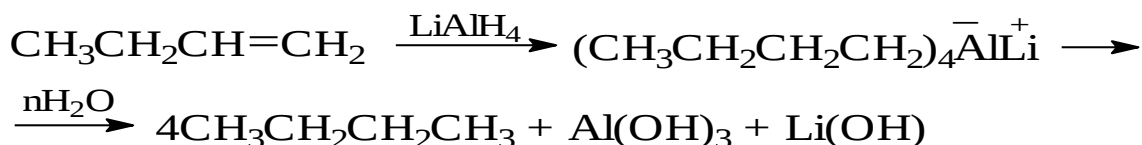
Шунга ўхшаш $\text{C}=\text{N}$ боғи тутган иминлар, Шифф асослари, гидразонлар, гетерохалқали бирикмаларни қайтариш мумкин:



Кетонларнинг оксимлари, изоцианатлар, изотиоцианатлар анча чуқурроқ қайтарилади:



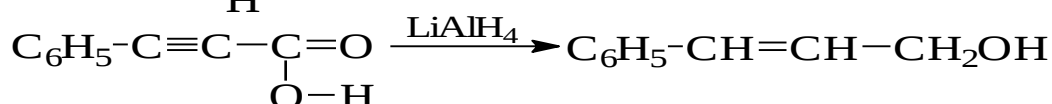
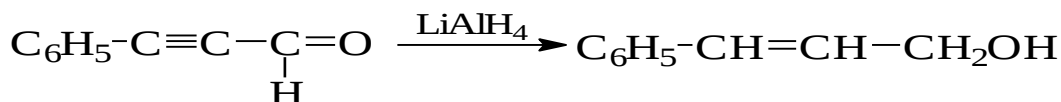
Моно- ва диалмашган носимметрик алкенларни ва циклоалкенларни 110—120°C да қайтариш мумкин:



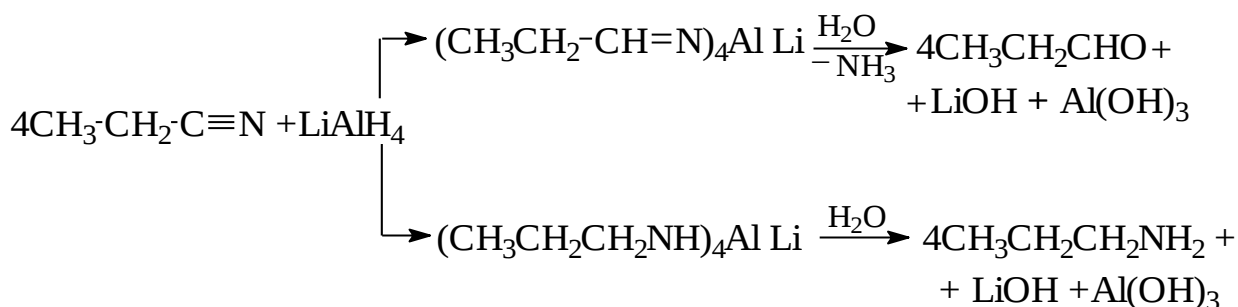
Алоҳида олинган уч боғли бирикмалар литий алюмогидриднинг таъсирига жуда чидамли. Алмашган пропаргил спиртини литий алюмогидрид билан қайтарилса транс-бирикиш содир бўлади:



Конъюгерланган 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:

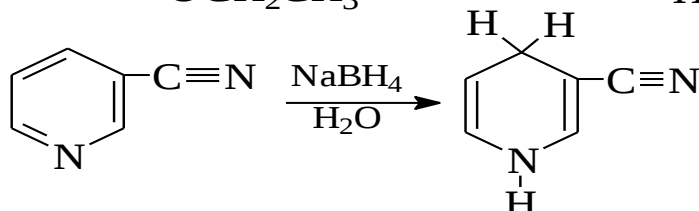
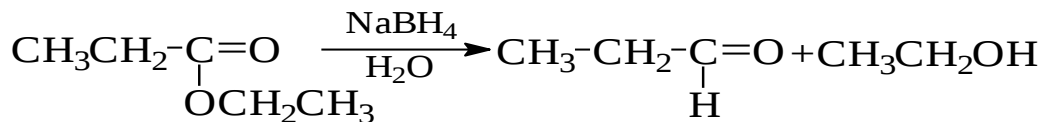
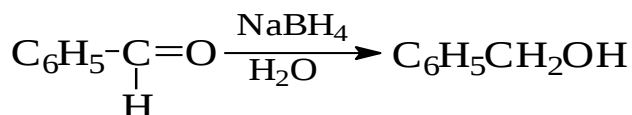


Нитрилларнинг уч боғи нисбатан қутбланган боғ бўлганлиги учун литий алюмогидриднинг микдорига ва реакциянинг шароитига қараб, иминогуруҳгача ёки аминогуруҳгача қайтарилади:



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 (Al, B) мувофиқлаштирувчи хусусиятига;
- гидрид комплекснинг катионига- LiAlH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$;
- 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 қутбли ёки ҳажми катта алкокси-, изоалкил-, арил- ва ҳалқали гуруҳлар туркуми каби ўринбосарлар киритилади.

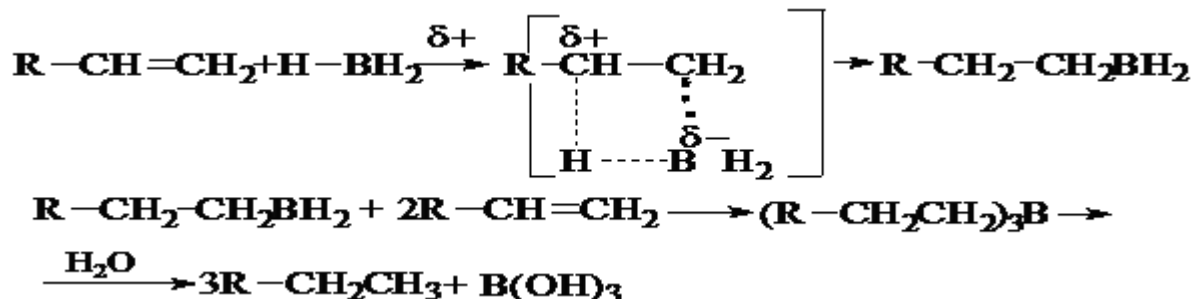
Альдегидларни кетонлар иштирокида $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{AlH}]$, $\text{Li}[\text{((C}_2\text{H}_5)_3\text{CO)}_3\text{AlH}]$, $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{BH}]$ катализаторларни қўллаб, ҳамда кетонларни эса альдегидлар бўлганда $\text{Na}[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OAlH}_2]$ 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 три-иккиламчи-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 электрофилъ реагентлар ҳисобланади.

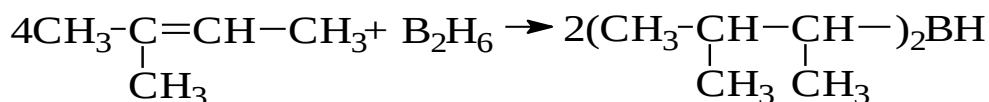
Симметрик бўлмаган алкенларга алюминий ва боргидридлар бирикканда водород кўп углерод атомига бор ёки алюминий кам жойга эса водород бирикади. Алюминий ва бор алкен қўш боғининг камроқ алмашган углерод атоми билан боғланади. Буни пропен ва B_2H_6 мисолида кўриш мумкин:



Алюминий ва боргидридларнинг алкен молекуласига бирикиши электрофиль ҳалқали механизмда боради. Реакция водород атомига нисбатан ҳажми катта алюминий ва бор атомлари фазовий қаршилиги кам углерод атомига боғланади. Масалан,

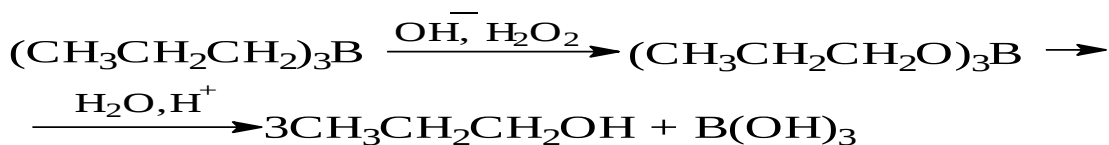


Алкенларни гидроборлаш реакциясининг боришига ўринбосарларнинг ҳажми катта таъсир қилади ва ди- ёки фақат монобор бирикмаларни беради:

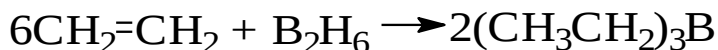


Гидроборлаш реакцияси ёрдамида цис-алкенларни транс-алкенлардан ажратиш мумкин, чунки боргидрид фақат цис-изомерлар билан реакцияга киришади.

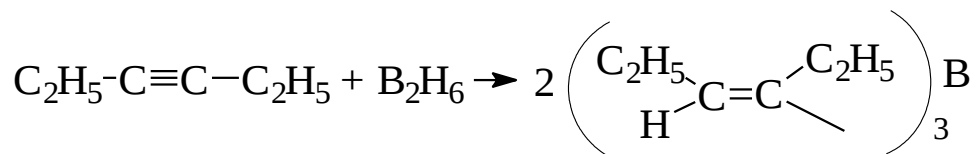
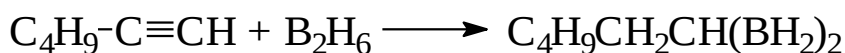
Триалкилборларни ишкорий шароитда водород пероксид билан оксидаб ва кислота ёрдамида парчаланса бирламчи спиртлар ҳосил бўлади:



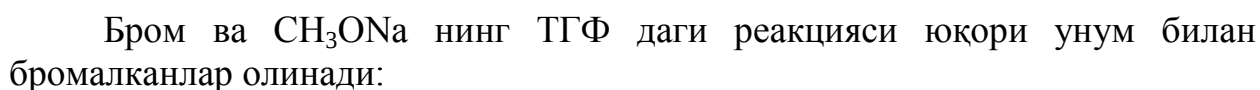
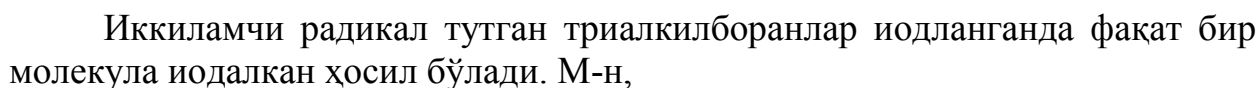
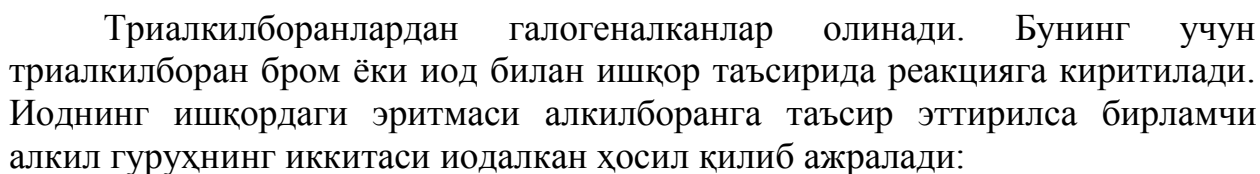
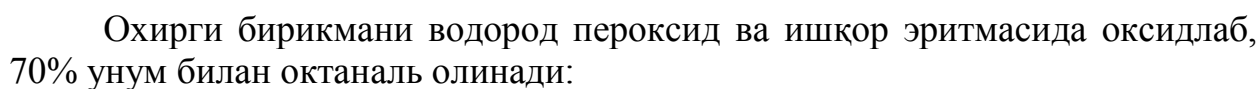
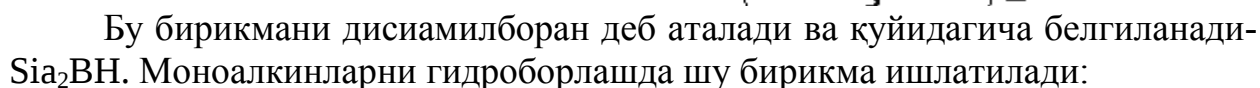
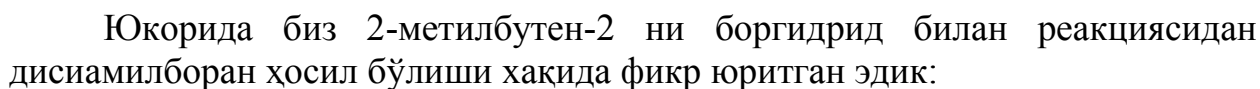
Қўш ва уч боғ тутган бирикмаларни қайтаришда диборан ва алкилборгидридлардан фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади. Бу реакцияни гидроборлаш деб аталади ва у Липскомб томонидан очилган:



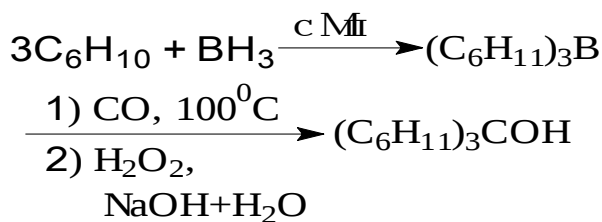
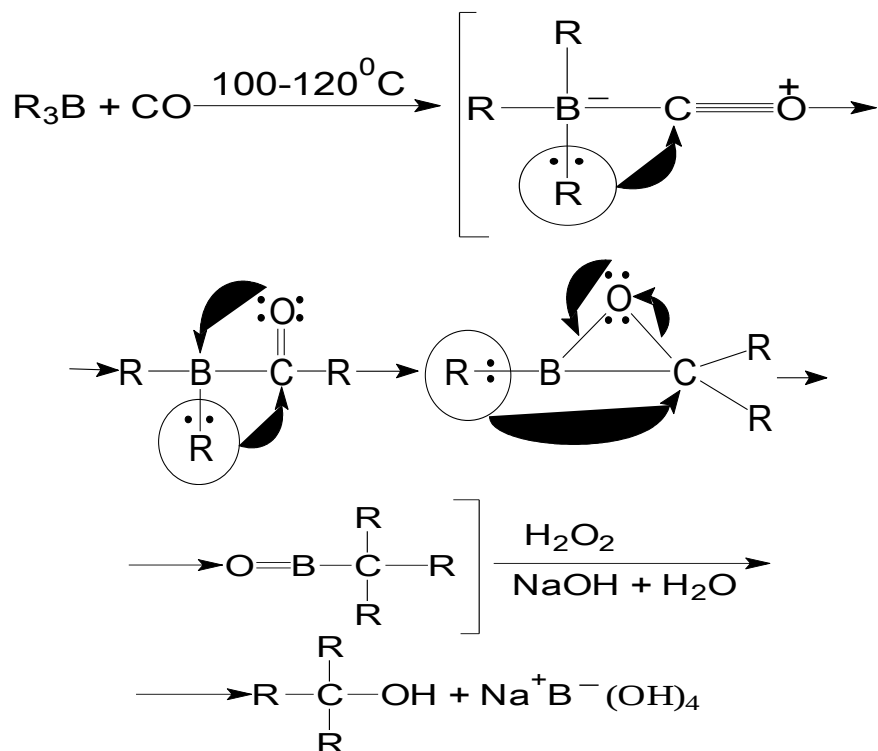
Алкинлар ҳам алкенларга ухшаш углерод-углерод уч борининг ҳисобига боргидридлар билан реакцияга киришиб борнинг бирикмаларини беради:



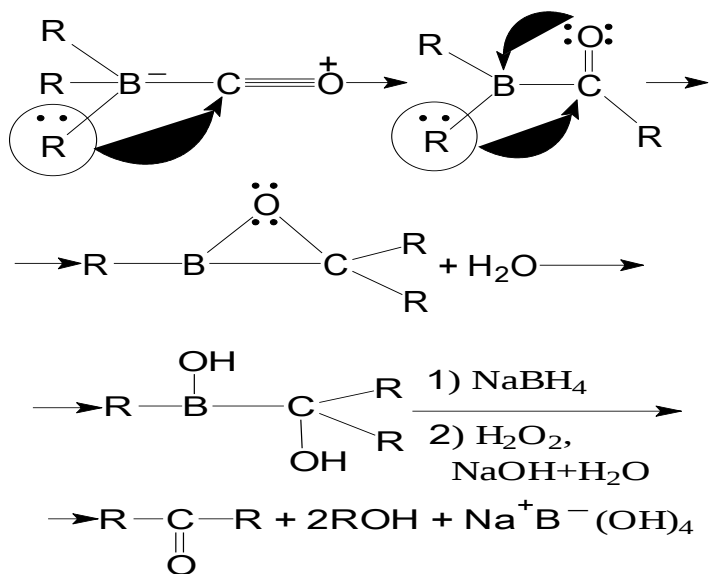
Агар охирги бирикмага паст ҳароратда сирка кислота таъсир эттирилса, 90% унум билан цис-гексен-3 ҳосил бўлади:

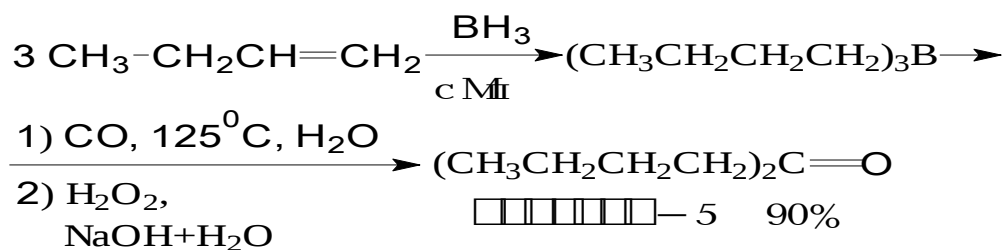


Борорганик бирикмаларни CO билан 100-120°C реакциясида алкилгуруҳларнинг кўчиши натижасида учламчи спиртлар ҳосил бўлади. Реакция қуйидагича боради:

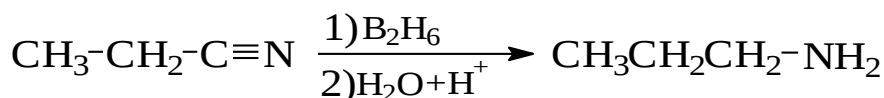
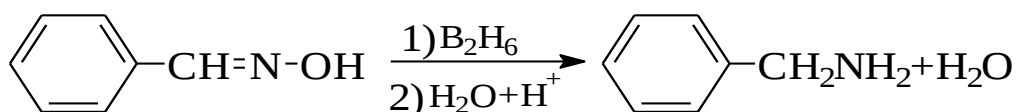
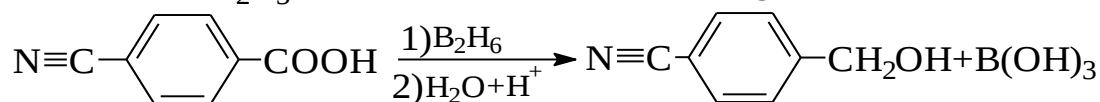
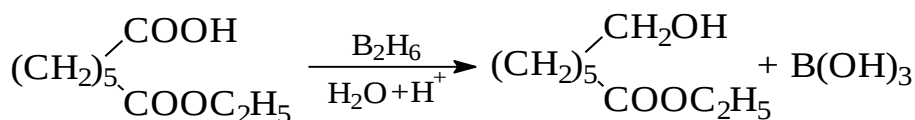
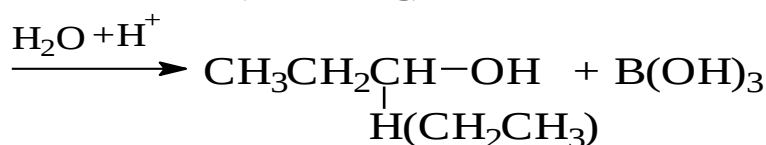
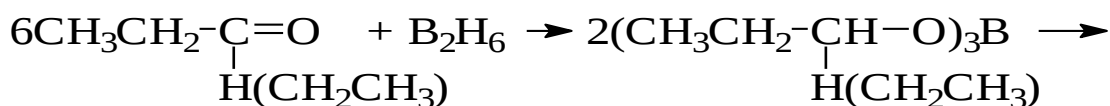


Агар реакцияга 1 моль сув қўшилса фақат иккита алкил радикал кўчади ва борэтоксид ҳосил бўлади, уни ишқор ва H₂O₂ билан парчаланса симметрик кетон чиқади:

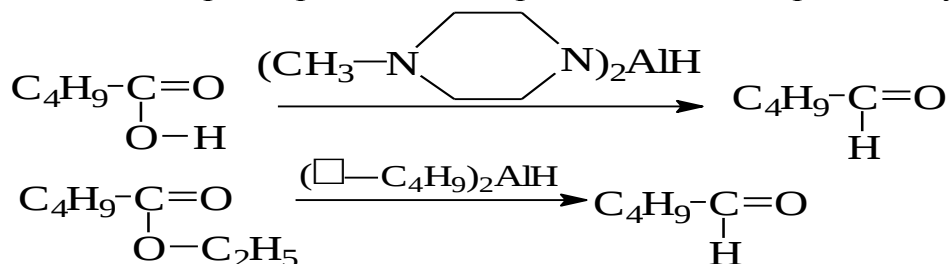




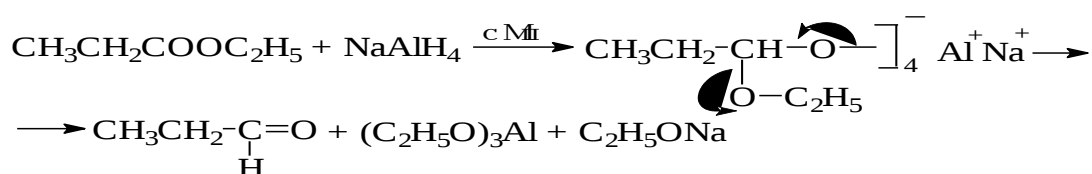
Боргидрид таъсирида альдегидларни, кетонларни, карбон кислоталарни ва ҳатто C=N боғи тутган бирикмаларни қайтариш мумкин:



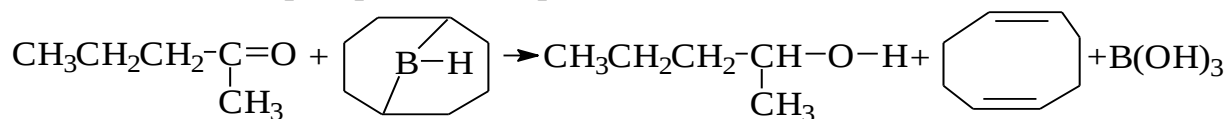
Кислота ва унинг мураккаб эфирларини фаоллиги нисбатан пастроқ, бўлган алюминий гидридлар билан қайтарилса альдегидлар ҳосил бўлади:



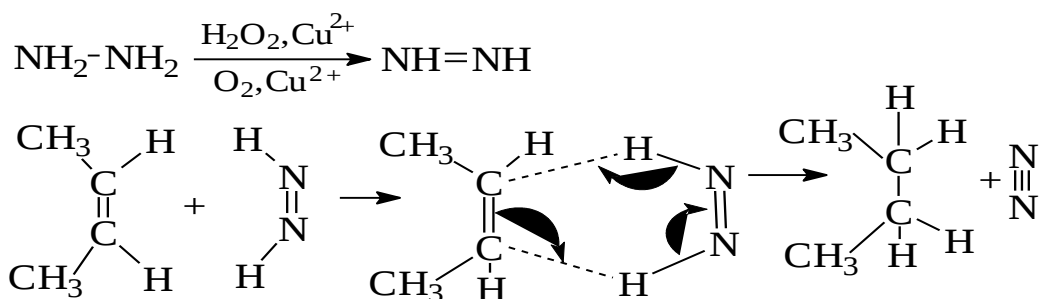
Агар мураккаб эфирларни қайтаришда натрий алюмогидрид қўлланилса, реакцияни альдегид ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин:



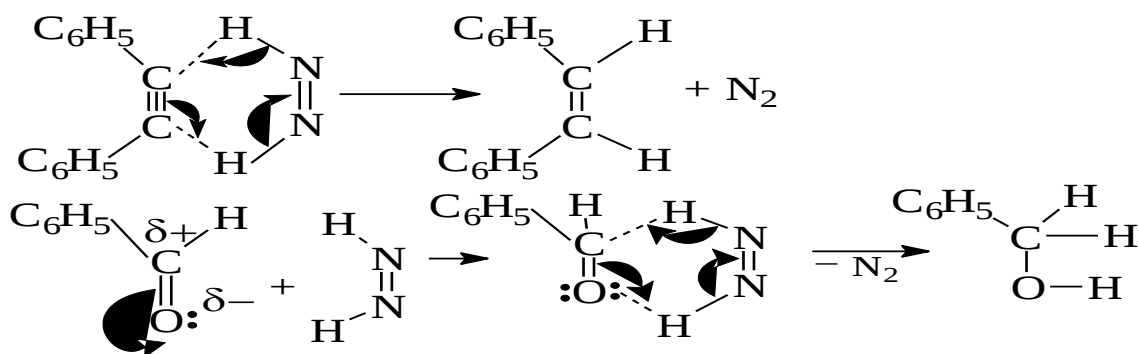
Боргидриднинг таркибига ҳажми катга радикаллар киритилса унинг хемо- ва фазовий селективлиги ортади. Эндоциклик иккиламчи боран-9-ББН(В-(3-пинанил-9-борбицикло[3, 3,1]нонан) тўйинмаган карбонил бирикмаларнинг галоген, эпокси-, карбокси-, эфир, сульфид, дисульфид ва нитрогуруҳларга тегмасдан карбонил гуруҳни селектив қайтаради. Бундай реагент носимметрик кетонларни юқори, альдегидларни эса 100% оптик тозалик билан спиртларгача 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 халқа ҳосил қилиш орқали беради:

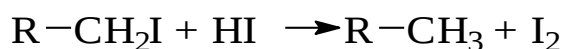
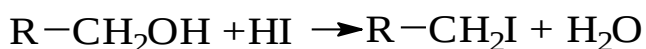


Диимид $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ боғи тутган бирикмаларни ҳам қайтаради:



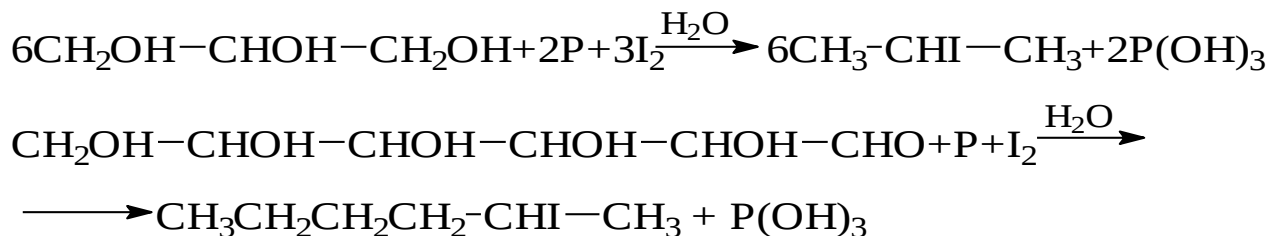
Спиртларнинг гидроксил гуруҳини қайтариш учун HI, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{Na}$ ва рух кукунининг сув ёки сирка кислота билан реакциясидан фойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади.

Алифатик қаторнинг бирламчи спиртларини HI билан қайтарилса яхши натижа беради. Реакциянинг биринчи босқичида, спирт билан 1HI таъсирлашиб иодалкан ҳосил булади. Иккинчи босқичда иодалкан HI таъсирида қайтарилади:

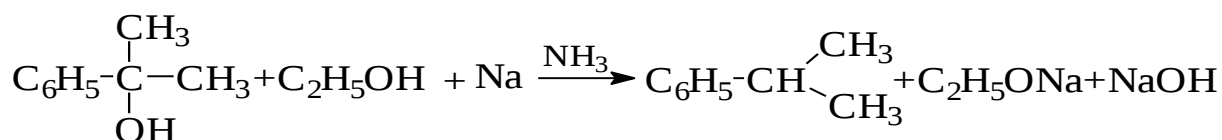
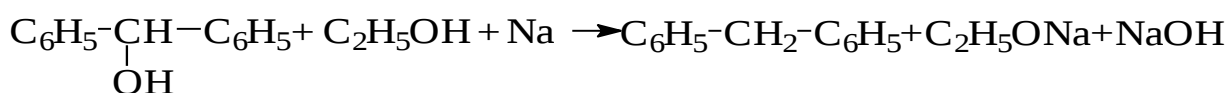
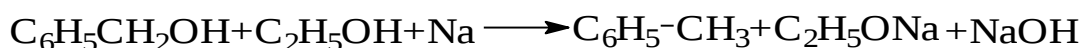


Иодни боғлаш учун реакция аралашмасига қизил фосфор қўшилади ва PI_3 ҳосил қилинади. Агар шу аралашмага сув қўшилса HI ажралиб чиқади ва яна спирт билан реакцияга киришади.

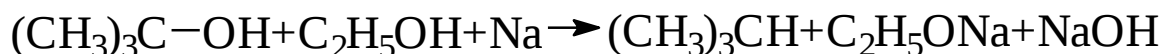
Кўп атомли спиртлар иод ва фосфор иштирокида қайтарилса иккиламчи иодалканлар ҳосил бўлади:



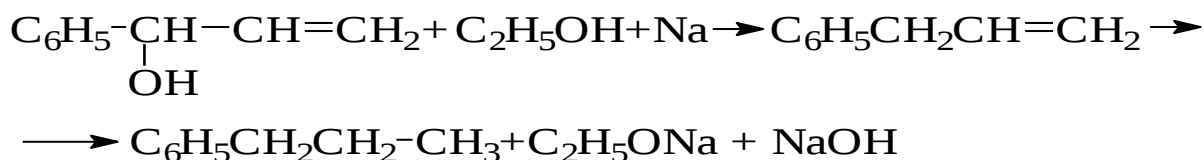
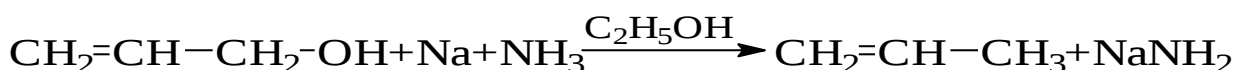
Кўпгина органик бирикмаларни Буво ва Блан усули бўйича ишқорий металллар билан спиртда аммиак эритмасида қайтарилади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи ароматик қатор спиртларини натрий билан спиртда қайтарилганда углеводородлар ҳосил бўлади:



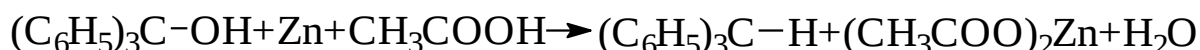
Шу усул билан алифатик қатор спиртларини ҳам қайтариш мумкин:



Агар спирт молекуласи таркибида қўш боғ бўлса қайтариш жуда осон боради:



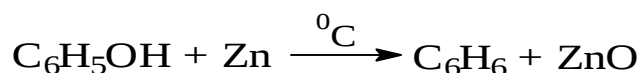
Учламчи ароматик спирт- трифенилметанол рух ва сирка кислота ёрдамида қайтарилса, юқори унум билан трифенилметан ҳосил бўлади:



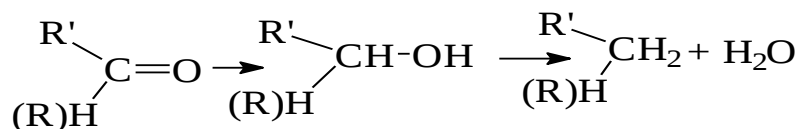
Кислота мураккаб эфирларини Буво ва Блан (1903 й.) бўйича этил спиртда натрий метали билан қайтарилганда спирт ҳосил бўлади:



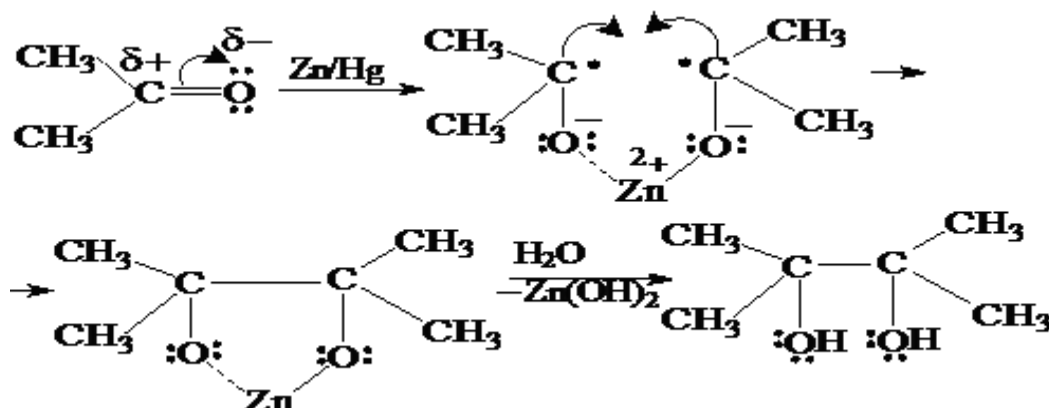
Рух метали билан фенолни бензолгача қайтариш мумкин. Бунинг учун фенолнинг буғлари қиздирилган рух метали юзасидан ўтказилади:



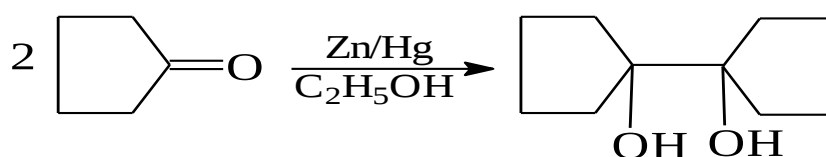
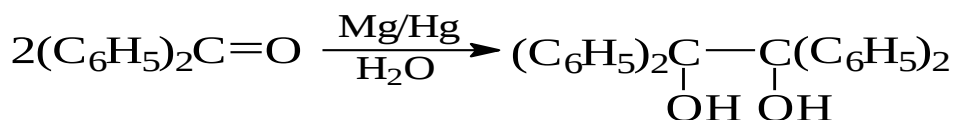
Альдегидларни ва кетонларни шароитга ва қайтарувчи реагентнинг табиатига қараб спиртларгача ёки алканларгача қайтариш мумкин:



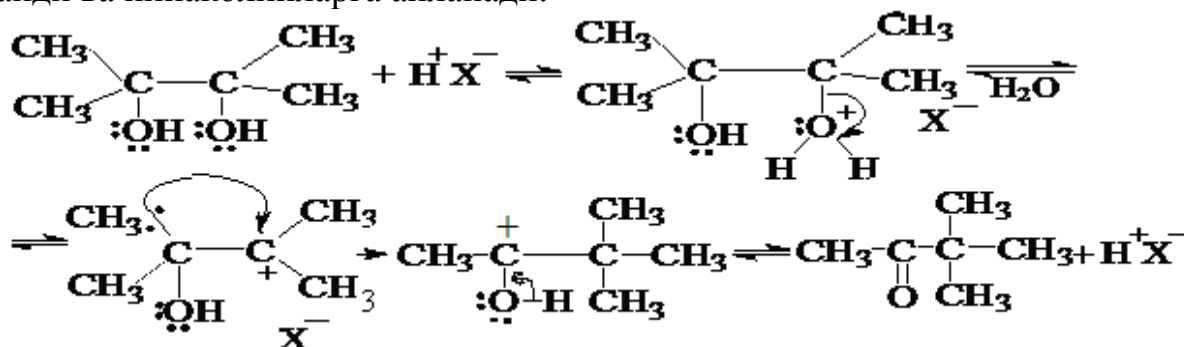
Альдегид ва кетонларни спиртда натрий метали ёки унинг амальгамаси таъсирида қайтарилса спиртлар ҳосил бўлишини юқорида кўрдик. Аммо қайтариш магний, алюминий, рух металлари ва уларнинг амальгамаси билан олиб борилса икки атомли спиртлар - пинаконлар ҳосил бўлади. Реакциянинг биринчи боскичида карбонил гуруҳга металдан электроннинг ўтиши содир бўлади ва анион-радикал ҳосил бўлади. Анион-радикал эса осон димерга ўтади:



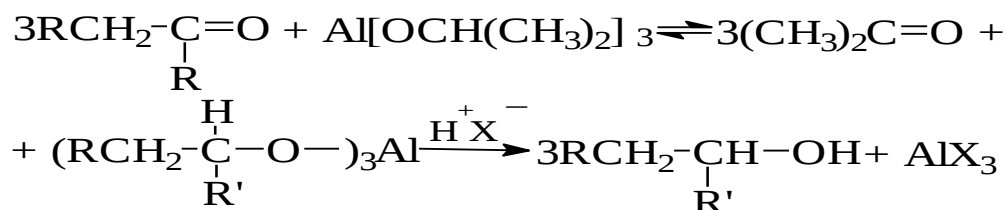
Шундай усул билан кетонларни пинаконларгача қайтариш мумкин:



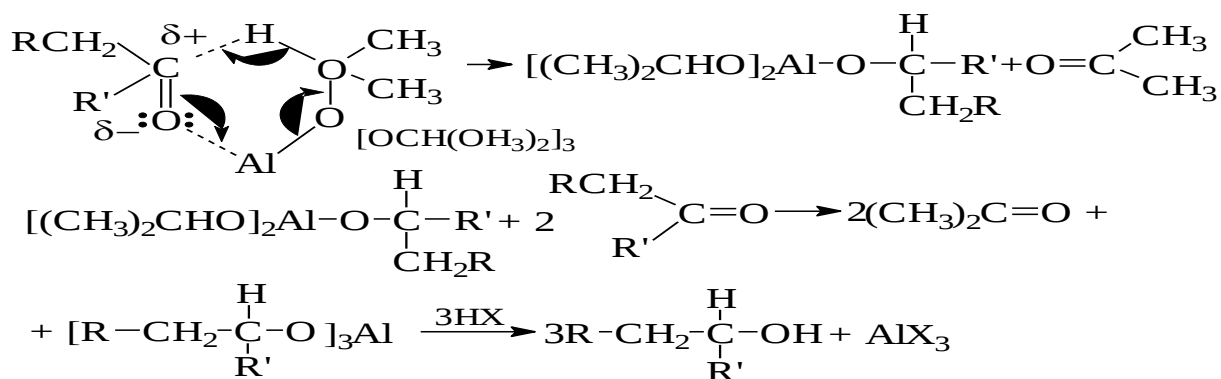
Пинаконлар кислотали муҳитда пинаколин қайта гуруҳланишига учрайди ва пинаколинларга айланади:



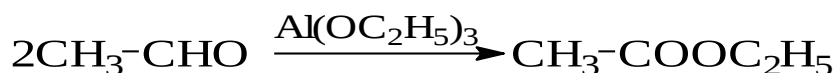
Кетонларни спиртларга қайтариш учун алюминий металининг пропанол-2 ёки циклогексанол билан берадиган алкоголятларидан фойдаланилади. Бу реакцияни Х. Меервейн ва Верлей (1929 йилда) ва улардан илгари В. Понндорф (1926 йилда) очишган:



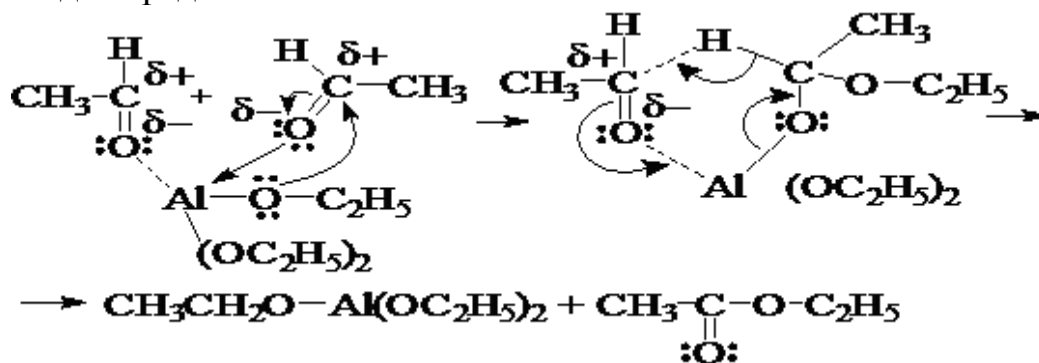
Реакция қайтар бўлганлиги учун ҳосил бўлган ацетон реакция аралашмасидан хайдаб турилади. Реакция гидрид-ион (H^-) ўтиши билан боради:



Катализатор-алюминий алкоголят кўпроқ миқдорда 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:

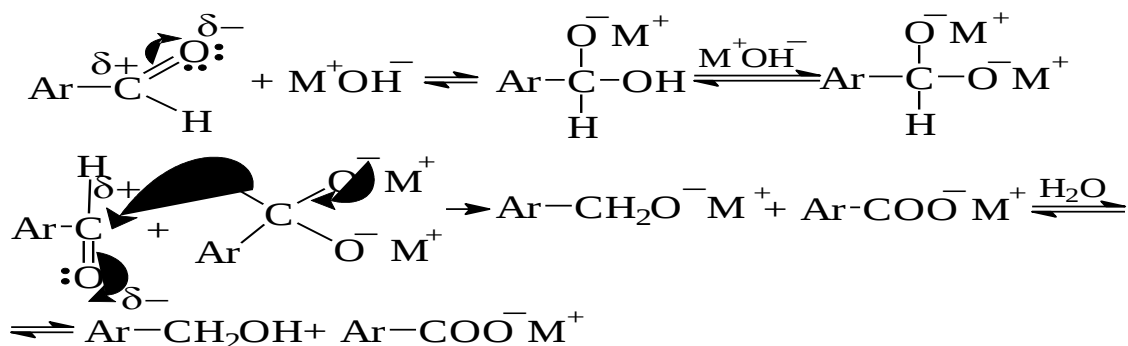


Шу усул билан саноатда сирка этил эфири олинади. Бу турдаги реакцияларни В.Е.Тишченко 1906 йилда ўрганган. Реакция қуйидаги механизмда боради:

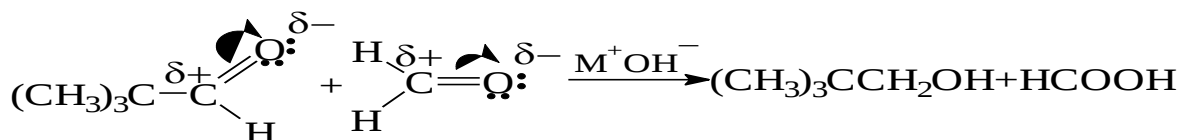


Ароматик, гетероҳалкали ва енол- шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ишқор ва ишқорий-ер металллар таъсирида оксидланиш ва қайтариш реакциясига киришади. Альдегидларнинг шундай реакцияга киришини Канницаро 1853 йилда очган. Бу реакцияда ҳам бир молекула

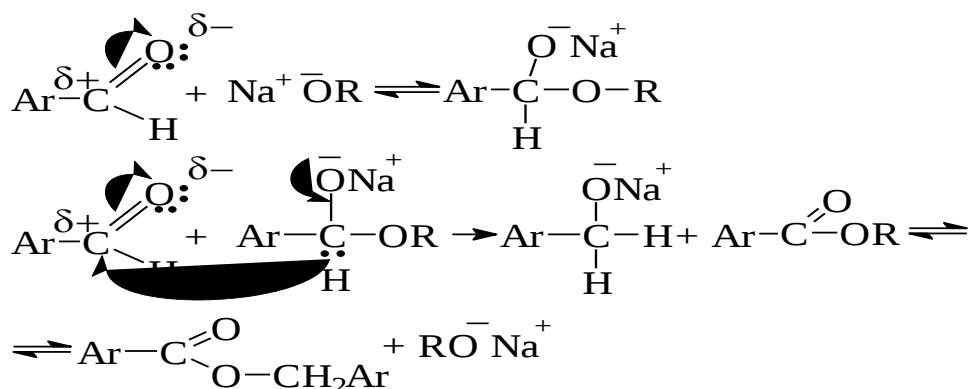
альдегид қайтарилса, иккинчиси оксидланади. Реакция гидрид-ион (:H^-) ўтиши билан боради:



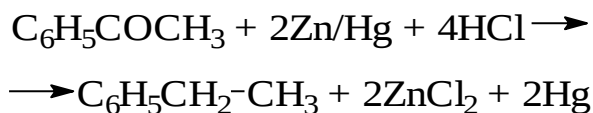
Енол-шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ҳам худди шундай реакцияга киришади. Мана шундай альдегидларга формальдегид ва учламчи радикал тутган оксобирикмалар киради:



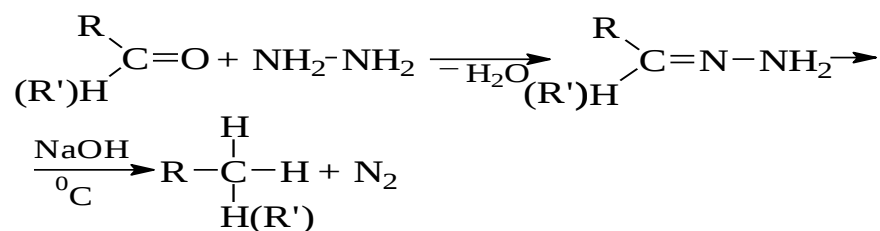
Ароматик альдегидларга алкоholesлар таъсир эттирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакцияни Л. Кляйзен 1887 йилда кашф этган. Алкоholesнинг концентрацияси эквимольяр микдорининг 10—20% ташкил этса, фақат диспропорцияланиш реакциясидан ташқари перэтерификация реакцияси ҳам кетади:



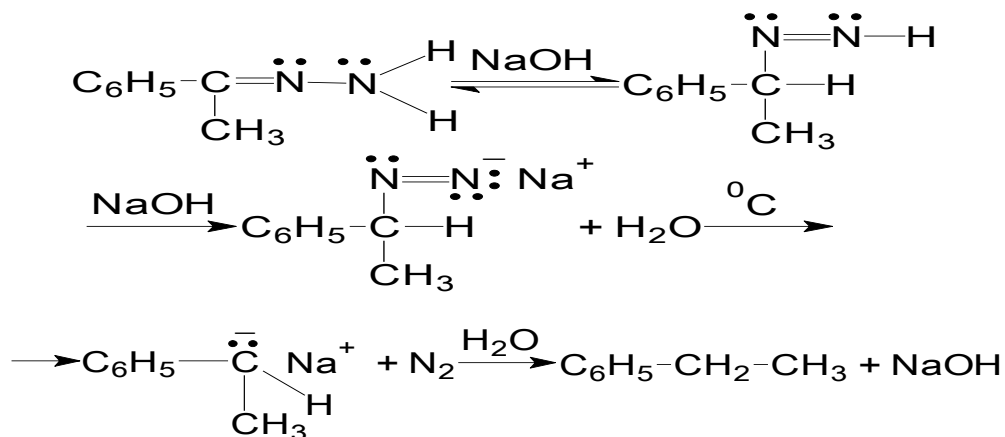
Карбонил бирикмаларни рух амальгамаси билан кислотали муҳитда қайтарилса асосан алканлар ҳосил бўлади:



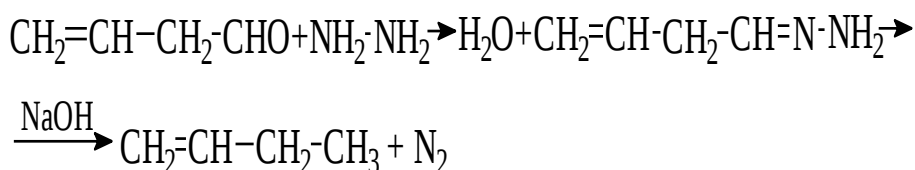
Альдегид ва кетонларни рух амальгамаси таъсирида қайтаришни Клеменсен очган. Бундан ташқари карбонил гуруҳли бирикмаларни Кижнер-Вольф усули билан қайтариш мумкин. Кижнер (1910 йилда), Вольф эса 1912 йилда бу реакцияни очишган. Бунинг учун альдегид ёки кетон гидразонга айлантирилади ва 150-200°C да ишқор ёки алкоholes иштирокида қиздирилади:



Реакция қуйдаги механизм бўйича боради:

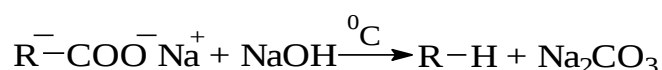


Шу усул билан тўйинмаган оксобирикмаларнинг қўш боғига таъсир этмасдан селектив қайтариш мумкин:



Карбон кислота ва унинг ҳосилаларини қайтариш билан альдегид, спирт ёки алкан олиш мумкин.

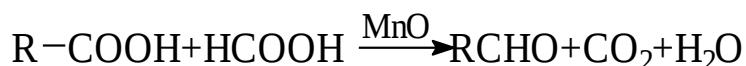
Карбон кислота тузларини ишқорлар иштирокида 250-300°C қиздирилса, парчаланиш кетади ва алкан ҳосил бўлади:



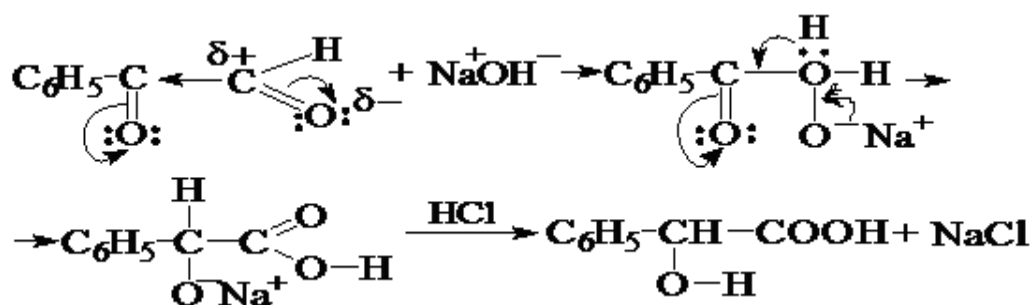
Карбон кислоталарнинг кальцийли, барийли, торийли, церийли тузлари қиздирилганда кетонларга ўтади:



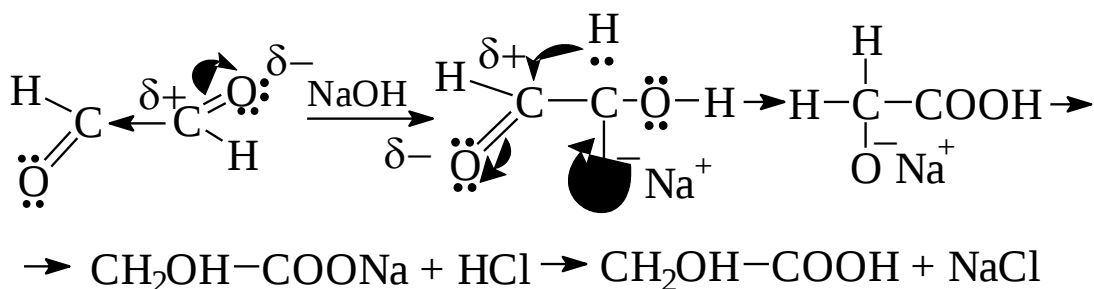
Агар қайтариладиган кислота ортикча миқдордаги чумоли кислота аралашмаси билан MnO катализатор юзасидан 300-400°C да ўтказилса (юқори унум билан) альдегид олинади:



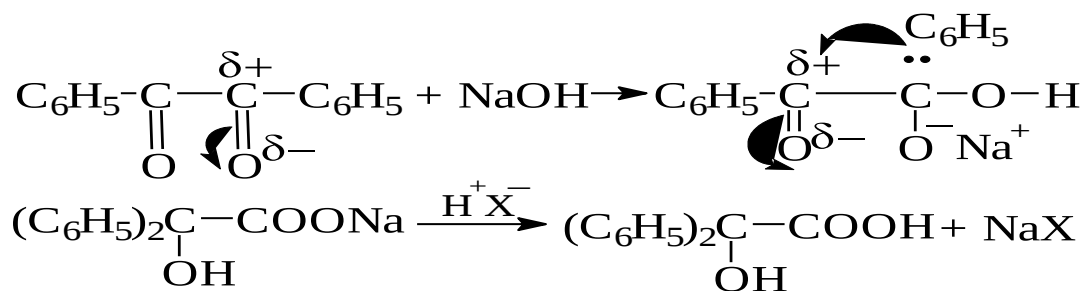
Айрим ичкимолекуляр қайтариш реакцияларини кўриб чиқамиз. Иккита карбонил гуруҳи тутган бирикмаларда ичкимолекуляр қайтариш кетади. Масалан, фенилглиоксаль ишқор эритмасида ичкимолекуляр қайтаришга киришади:



Худди шундай реакцияга глиоксаль ҳам киришади:



Айрим реакцияларда гидрид ўтиш бўлмасдан фенил гуруҳ ўтади. Бунга 1838-39 йилда Б. Либих ва Н. Зинин томонидан кашф этилган бензилни ишқор эритмасида бензил кислотасига ўтиши мисол бўлади:



ФҲЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. 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.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Учебник для вузов. М.: «Химия». 2002 г. 846 с.
3. Травен В.Ю. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004 г. Т.1. 727 с. Т.2. 582 с.
4. Артёменко А.Н. Органическая химия. М.: «Химия». 2002 г. 848 с.
5. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: «Высшая школа», 1990 г. 750 с.
6. 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.
7. Гауптман З., Грeфе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Перевод с нем. под ред. проф. В. М. Потапова. М.: «Химия». 1979 г. 832 с.
8. 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.
9. 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.
10. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: «Химия», 1990 г. 560 с.
11. 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.
12. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Перевод с англ. под ред. д-ра хим. наук Л.А. Яновской. М.: «Мир». 1987 г. 485 с.
13. 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 алмашилиш реакциялари.....	3
II Боб. Туйинган углерод атомида борадиган нуклеофилъ алмашилиш реакциялари.....	28
III Боб. Электрофилъ бирикиш реакциялари.....	73
1. Алкиллаш реакциялари	101
2. Ациллаш реакциялари	114
3. Аминлаш реакциялари.....	125
IV Боб. Металлорганик бирикмалар ёрдамида синтезлар.....	149
1. Магнийорганик бирикмалар	149
2. Рухорганик бирикмалар	170
3. Литийорганик бирикмалар.....	173
4. Натрийорганик бирикмалар	177
V Боб. Конденсация реакциялари ва карбонил бирикмаларнинг таутомерияси.....	180
1. Альдол-кродон конденсацияси.....	180
2. Мураккаб эфирлар конденсацияси	192
2а. Бензоин конденсацияси.....	194
2б. Кето-енол таутомерланиш.....	196
3. Ацетосирка кислота эфири асосида синтезлар.....	201
4. Малон эфири асосида синтезлар	206
VI Боб. Оксидланиш реакциялари.....	212
VII Боб. Қайтариш реакциялари	244
Фойдаланилган адабиётлар.....	281