24
Т 62

H.S. TOJIMUXAMEDOV

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHI VA REAKSIYAGA KIRISHISH QOBILIYATI



O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI

H.S. TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHI VA REAKSIYAGA KIRISHISH QOBILIYATI

Universitetlarning magistratura talabalari uchun
o‘quv qo‘llanma
Ikkinchi to‘ldirilgan nashri

Cho‘lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent – 2019

UO'K 547.(075)
KBK 24.2ya721
T 62

Mas'ul muharrir:
A. Karimov *– Toshkent Farmatsevtika instituti professori, kimyo fanlari doktori*

Taqrizchilar:
I. Abdug'afurov *– O'zbekiston milliy universiteti professori, kimyo fanlari doktori;*
T. Sodiqov *– O'zRFA o'simlik moddalari kimyosi instituti professori, kimyo fanlari doktori.*

Tojimuhamedov H.S.

T 60 Organik birikmalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish qobiliyati [Matn]: o'quv qo'llanma/ H.S. Tojimuhamedov / Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. – T.: Cho'lpon nomidagi NMIU, 2019. – 256 b.
ISBN 978-9943-6134-8-5

O'quv qo'llanmada organik birikmalar tabiatining zamonaviy ta'rifi, molekuladagi atomlarning sifat va miqdor jihatdan o'zaro ta'siri hamda bu ta'sirning modda xossalarida aks etishi, organik birikmalarning kislotali va asosli xossalari, organik reaksiyalarning mexanizmlari to'g'risidagi materiallar sodda va tushunarli tarzda bayon qilingan.

O'quv qo'llanma respublika universitetlari kimyo fakultetining magistratura talabalariga mo'ljallangan. Qo'llanmadan kimyoni chuqur o'rganuvchi yuqori sinf o'quvchilari, yosh o'qituvchilar va ilmiy tadqiqotchilar ham foydalanishlari mumkin.



UO'K: 547.(075)
KBK 24.2ya721

ISBN 978-9943-6134-8-5

© H.S. Tojimuhamedov, 2019
© Cho'lpon nomidagi NMIU, 2019

SO‘ZBOSHI

Organik birikmalarning tuzilish bilan ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati o‘rtasidagi bog‘lanish bir tomondan, molekulaning tarkibi, kimyoviy, elektron, fazoviy tuzilishi, undagi atomlarning o‘zaro ta’siri, kislotali, asosli, amfoter xossalari to‘g‘risidagi ma’lumotlarni, ikkinchi tomondan, organik reaksiyalarning mexanizmlari to‘g‘risidagi tushunchalarni o‘z ichiga oladi.

O‘quvchiga taqdim qilinayotgan o‘quv qo‘llanma ilgari chop etilan (H.S.Tojimuhamedov. Organik birikmalarning tuzilishi va reaksion qobiliyati. I qism: Molekulada atomlarning o‘zaro ta’siri. Toshkent, “Universitet”, 1997-yil hamda H.S.Tojimuhamedov, H.M. Shohidoyatov. Organik birikmalarning tuzilishi va reaksion qobiliyati, II qism. Organik reaksiyalarning mexanizmlari. Toshkent, “Abu Ali ibn Sino”, 2001-yil) o‘quv qo‘llanmalarning to‘ldirilgan va qayta ishlangan nashridir.

Qo‘llanmada organik birikmalar tabiatiga ta’sir qiluvchi omillar, organik birikmalar tarkibidagi kimyoviy bog‘lar, ularning hosil bo‘lishi, xarakteristikalari, molekulada atomlarning o‘zaro sifat va miqdor jihatdan ko‘rsatadigan ta’sirlari, bu ta’sirlarning birikma xossalarida aks etishi, organik birikmalarning kislotalilik va asoslilik xossalari kabi masalalar sodda va tushunarli bayon qilingan.

Qo‘llanma materiallari organik kimyo fanini yanada chuqur va keng tushunishda yordam berishiga ishonamiz.

Qo‘llanmaning bu nashrida organik birikmalar tabiatiga yangi va zamonaviy ta’rif berilgan. Olefinlarga birikish, aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyalari yangi materiallar bilan to‘ldirilgan. Har bir bo‘lim oxirida tegishli misollar hamda ularning yechimlari berilgan.

Qo‘llanma Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy universieti kimyo yo‘nalishi magistratura talabalari uchun o‘qiladigan

"Organik birikmalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish qobiliyati" fanining o'quv dasturi asosida tayyorlandi. Uni tayyorlashda falsafa va kimyo fani doktori ilmiy darajasini oluvchi mutaxassislar uchun zarur bo'lgan adabiyotlardan foydalanildi.

Qo'llanma organik birikmalarning tuzilishi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni hamda organik reaksiyalarning mexanizmlari to'g'risida o'zbek tilida yozilgan birinchi kitobdir. Kitob to'g'risidagi fikr va mulohazalar mamnuniyat bilan qabul qilinadi.

Muallif

1. ORGANIK BIRIKMALARNING XOSSALARIGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR

Rus olimi A.M. Butlerov organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi deb ataluvchi o'z nazariyasida organik birikmalar xossalariga birikma tarkibi va kimyoviy tuzilishi ta'sir qilishini ko'rsatgan.

➢ **A.M. Butlerov organik birikma tabiatiga quyidagicha ta'rif bergan (1861-yil):**

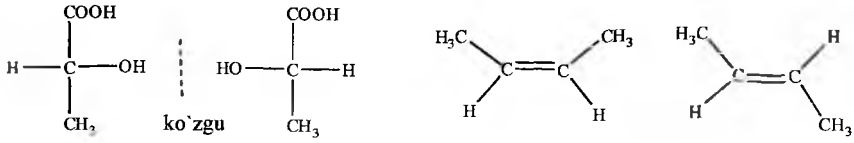
Murakkab zarrachaning kimyoviy tabiati uning tarkibiga kiruvchi elementlar zarrachalarining tabiati, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

Bu ta'rifdagi asosiy fikr moddaning kimyoviy tuzilishi bo'lib, u molekuladagi atomlar bir-biri bilan qanday tartibda bog'langaniga e'tibor beradi. Molekula tarkibidagi atomlar xili va ularning soni bir xil, ammo bir-biri bilan turli tartibda bog'langan bo'lsa-da, ularning xossalari ham har xil bo'ladi. Ma'lumki, bunday moddalar ***izomerlar*** deb ataladi. Modda tarkibidagi atomlar bir-biri bilan qanday bog'langanligidan qat'i nazar, ular bir-biriga ta'sir ko'rsatib turadi, shu ta'sir tufayli moddaning xossalari shakllanadi va bu bilan u atomlarning oddiy mexanik aralashmasidan farq qiladi.

A.M. Butlerov ta'rifi organik birikmaning xossalariga uning elektron va fazoviy tuzilishi hamda boshqa omillarning ta'sir qilishini hisobga olmaydi.

1874-yilda Le-Bel va Vant-Gofflar tomonidan organik birikmalardagi uglerod atomi bilan birikkan to'rt xil atom yoki atom guruhlarining fazoda tetraedr uchlariga tomon yo'nalganliklari to'g'risidagi fikrlari asosida sut va vino kislotalarining fazoviy izomerlar shaklida bo'lishi tushuntirildi. Organik birikma molekula-

larining fazoviy tuzilishi to‘g‘risidagi tushunchalarning rivojlanishi natijasida qo‘sh bog‘li yoki halqasimon birikmalarning geometrik (sis-, trans-) izomeriyasi tushuntirildi. Shunday qilib, organik birikma tabiatiga berilgan A.M. Butlerov ta’rifiga birikma fazoviy tuzilishini hisobga oluvchi qo‘shimcha kiritiladi.



D - sut kislota L - sut kislota sis- Buten-2 trans - Buten-2

Endi organik birikma tabiatiga quyidagicha ta’rif beriladi:

Organik birikma molekulasining fizik va kimyoviy xossalari uning tarkibi, kimyoviy va fazoviy tuzilishiga bog‘liq.

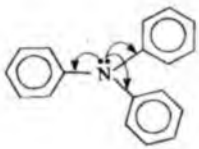
1899-yili elektronning kashf etilishi, atom tuzilish nazariyasining paydo bo‘lishi natijasida organik birikmalarning elektron tuzilishi to‘g‘risidagi tushunchalar vujudga keldi va organik birikmaning elektron tuzilishi uning xossalariga ta’sir qilishi isbotlandi. Masalan, etilbromidning qaynash harorati (38^0C) vinilbromidnikidan (16^0C) keskin farq qiladi. Propilbromid (71^0C) allilbromid (72^0C)lar esa deyarli bir xil temperaturada qaynaydi. Bunga ikki juft birikmalardagi elektronlarning turlicha taqsimlanishi sababdir.



Qutblilik va qaynash temperaturasining pasayishi

Qutblilik va qaynash temperaturasining ortishi

Trifenilamin o‘zining elektron va fazoviy tuzilishi tufayli asos xossasiga ega emas:



Shunday qilib, organik birikma tabiatiga berilgan ta'rif ham o'zgarib quyidagicha bo'ldi:

Organik birikmaning fizik va kimyoviy xossalari uning tarkibi hamda kimyoviy, fazoviy, elektron tuzilishiga bog'liq.

Spirtlar, karbon kislotalar, hatto uglevodorodlarning ham kuchli ishqoriy yoki kuchli kislotali muhitlarda xossalari o'zgaradi. To'yingan uglevodorodlar esa elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishadi. Suv, spirt va boshqa birikmalar sub- va yuqori kritik holatda o'zining zichligi, dielektrik o'tkazuvchanligi, ion ko'paytmasi, vodorod bog'lari, erituvchanligini temperatura va bosimga bog'liq ravishda keng oraliqda o'zgartiradi.

Shuni hisobga olgan holda hozirda organik birikma tabiatiga quyidagicha ta'rif berish mumkin:

Organik birikmaning tabiati uning tarkibi, kimyoviy, fazoviy, elektron tuzilishi, muhit va sharoitga bog'liq.

(H.S. Tojimuhamedov, 2010-y.)

Bu ta'rif moddaning xossalari bog'liq bo'lgan hamma faktorlarni hisobga oladi. Quyida keltirilgan misollar fikrimizni tasdiqlaydi.

Misollar

1. Metan bilan n-geksanning xossalarini solishtiring.

Yechish: metan CH_4 ham, geksan C_6H_{14} ham faqat uglerod va vodoroddan tashkil topgan ulgerovodoroddir. Ular bir-biridan tarkibidagi uglerod va vodorod atomlarining soni bilangina farq qiladi. Shuning uchun ular bir-biridan, avvalo, fizik xossalari bilan keskin farq qiladi. Metan odatdagi sharoitda gaz, geksan esa suyuqlikdir. Ularning kimyoviy xossalarida ham farq bor. Masalan, termik kreking vaqtida geksan metanga nisbatan oson parchalanadi, xlorlash, nitrolash va oksidlash reaksiyalari ham geksanda osonroq ketadi.

2. Etil spirti bilan dimetil efirning xossalarini solishtiring.

Yechish: etil spirti ham, dimetil efiri ham bir xil tarkib C_2H_6O ga ega. Ulardagi atomlar soni ham, turi ham bir xil. Ammo bu birikmalar bir-biridan tarkibidagi atomlarning o'zaro bog'lanish tartibi bilan farq qiladi:

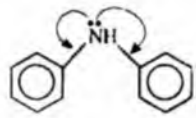
$CH_3 - CH_2 - O - H$	etil spirti
$CH_3 - O - CH_3$	dimetil efiri

Shuning uchun ularning xossalari ham har xildir. Masalan, oddiy sharoitda etil spirti suyuqlik, dimetil efiri esa gazdir. Etil spirti natriy metali bilan reaksiyaga kirishadi, dimetil efiri esa reaksiyaga kirishmaydi va h.k.

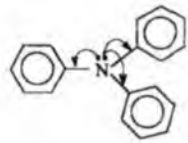
3. Ammiak bilan trifenilaminning xossalarini solishtiring.

Yechish: ammiakda ham, trifenilaminda ham markaziy atom azot bo'lib, ammiak va unga o'xshash birikmalarning asosli xossasini shu atomdagi bo'linmagan bir juft elektron belgilaydi. Shu elektron hisobiga u suvdan yoki kislotalardan o'ziga proton biriktirib ammoniy birikmalarini hosil qiladi. Agar azot atomi atrofidagi elektron zichlik vodorodlar o'rniga biror guruh kiritilishi natijasida ortsa, bu moddaning asosligi ortadi; agar elektron zichlik kamaysa, asoslik ham kamayadi. Ammiakdagi bitta vodorod o'rniga fenil guruhi kiritilsa, asoslik ancha kamayadi. Ma'lumki, ammiakka nisbatan anilin $C_6H_5 - NH_2$ kuchsiz asosdir. Ammiakdagi ikkinchi vodorod fenil guruhiga almashtirilsa, difenilamin hosil bo'ladi, uning asosligi anilinning asosligidan ham kichik. Bu birikmalardagi asoslikning ammiak asosligiga nisbatan kamayishi azot atrofida elektron zichlikning fenil guruhlar ta'sirida kamayishi bilan tushuntiriladi.



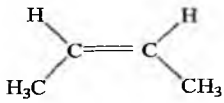


Bunday ta'sir natijasida azot atomining o'ziga proton biriktirish xususiyati kamayadi. Trifenilaminda esa uchta fenil guruhi azot atrofidagi elektron zichlikni shunchalik kamaytirib yuboradiki, natijada trifenilamin asoslik xususiyatini yo'qotadi.

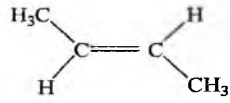


4. Sis- va trans buten-2 larning xossalarini solishtiring.

Yechish: buten-2 ikkita fazoviy (geometrik) izomerlar shaklida bo'ladi. Ular sis- va trans-izomerlardir:



sis-buten-2

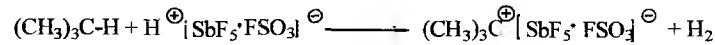


trans-buten-2

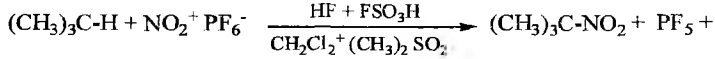
Ularning fazoviy tuzilishi har xil bo'lgani uchun tarkibi va kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lishiga qaramasdan, xossalari har xildir. Masalan, ular suyuqlanish va qaynash temperaturalari, gidrogenlash issiqligi, birikish reaksiyalaridagi reaksion qobiliyati bilan bir-biridan farq qiladi.

5. Izobutanni kislotali muhitda nitrolash reaksiya sxemasini tuzing.

Yechish: izobutan o'ta kislotali muhitda, masalan. ftorsulfon kislotasi va surma (V) ftorid aralashmasida gidrid ionini chiqarib, uchlamchi butil kationini hosil qiladi:



Shunday kislotali sharoitda izobutanga nitroniy fosforgeksaftorid tuzi ta'sir ettirilsa, nitroizobutan hosil bo'ladi:



6. Turli sharoitlardagi suvning xossalarini solishtiring.

Yechish: suvning zichligi oddiy sharoitda 1 g/sm^3, yuqori kritik sharoitda esa 0,128 g/sm^3, dielektrik o'tkazuvchanligi oddiy sharoitda – 78, yuqori kritik sharoitda – 1,8. Oddiy sharoitda taxminan 100 ta suv molekulasi vodorod bog' bilan bog'langan, 723 K temperatura va 27,2 Mpa bosimda taxminan 50 ta suv molekulasi vodorod bog' bilan bog'langan.

2. ORGANIK BIRIKMALARDAGI KIMYOVIY BOG'LAR VA ULARNING TURLARI

Organik birikmalarda biz kimyoviy bog'larning kovalent, vodorod va ion bog'lariga duch kelamiz. Organik birikmalarda kovalent bog' asosiy o'rin tutadi. Kovalent bog' atomlarning qarama-qarshi spinli juftlashmagan valent elektronlarining umumlashi natijasida yoki bir atomga tegishli elektron juft hisobiga hosil bo'ladi. Kovalent bog', odatda, elektronga moyilligi bir-biriga yaqin bo'lgan atomlar o'rtasida hosil bo'ladi. Kovalent bog' ikkita elektron yoki chiziqcha bilan ifodalanadi. Masalan;

$H : H$ yoki $H - H$ $\qquad$ $H_3C : CH_3$ yoki $H_3C - CH_3$

$H_3C : H$ yoki $H_3C - H$

Organik birikmalarda kovalent bog'ning σ- va π- ko'rinishlari mavjud.

σ-Bog'. Agar kovalent bog' s-, p-, sp^3-, sp^2- va sp-elektronlarning (atom orbitallarining) asosiy o'qi bo'yicha tutashishi natijasida hosil bo'lsa, bu bog' *σ-bog'* deyiladi.

π-Bog'. Agar kovalent bog' p-elektronlarning (atom orbitallarining) yonlama tutashishi natijasida hosil bo'lsa, bu bog' *π-bog'* deyiladi.

Kovalent bog' qutbli va qutbsiz bo'lishi mumkin.

Qutbsiz kovalent bog'. Agar kovalent bog' (umumlashgan elektron juftlar) bir xil atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, bunday bog' *qutbsiz kovalent bog'* deyiladi.

Qutbli kovalent bog'. Agar kovalent bog' (umumlashgan elektron juftlar) turli atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, bunday bog' *qutbli kovalent bog'* deyiladi.

Qutbli kovalent bog'ning koordinatsion va yarim qutbli (semipolyar) turlari mavjud.

Koordinatsion bog' – bir atomning elektron jufti hisobiga hosil bo'lgan kovalent bog'.

Yarim qutbli kovalent bog‘ – koordinatsion va ion bog‘lar kombinatsiyasidan tashkil topgan kovalent bog‘dir. Bu bog‘ strelka (→) bilan ifodalanadi.

Ion bog‘ – bir atomdan ikkinchi atomga bir yoki bir nechta elektronning batamom ko‘chib o‘tishi natijasida ionlarning hosil bo‘lishi va bu qarama-qarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortilishi natijasida hosil bo‘ladigan bog‘dir.

Ionlanish energiyasi. Neytral atomdan bitta elektronni tortib olishga ketgan energiyaga ionlanish energiyasi deyiladi.

Elektronga moyillik. Neytral atomga bitta elektronning birikishi natijasida ajralib chiqqan energiya elektronga moyillik deyiladi.

Elektromanfiylik – molekuladagi atomning bog‘ elektronlarini o‘ziga tortish xususiyatidir. Element atomining elektromanfiyligi elementlarning davriy sistemasida davrlarda chapdan o‘ngga, guruhlarda pastdan yuqoriga qarab ortib boradi.

Vodorod bog‘ – bir molekuladigi elektromanfiyligi katta bo‘lgan azot, kislorod, oltingugurt, ftor (galogen) elementlari bilan bevosita qutbli kovalent bog‘ hosil qilgan vodorod atomining ikkinchi yoki shu molekuladagi azot, kislorod va ftor atomlari bilan hosil qilgan kuchsiz bog‘i.

Misollar

1. *H_2, CH_4 va CH_3-Cl molekulalarida kimyoviy bog‘ning qanday turlari mavjud?*

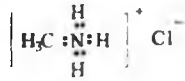
Yechish: Vodorod H : H (H–H, H_2) molekulasida vodorod atomlari o‘rtasidagi bog‘ qutbsiz kovalent bog‘dir. Chunki bog‘ni bir xil atomlar hosil qilgan.

Metan CH_4 () molekulasidagi uglerod-vodorod bog‘lari kuchsiz qutbli bog‘. Chunki bu bog‘ni turli xil atomlar hosil qiladi. Bog‘ning qutbliligi juda kichik bo‘lgani uchun, odatda, bu bog‘ni qutbsiz deb (shartli ravishda) qabul qilinadi.

Metilxlorid molekulasidagi  uglerod-xlor bog‘i qutbli kovalent bog‘dir, chunki bu bog‘ni elektronga moyilligi bir-biridan farq qiluvchi

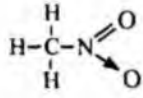
atomlar hosil qilgan. Xlor atomining ta'siri ostida uglerod-vodorod bog'larining ham qutbliligi ortib, metandagi bog'lardan farq qiladi.

2. *Metilammoniy xlorid, nitrometan va trimetilamin oksidlaridagi bog'lar qanday bog'lar?*

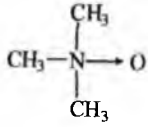


Yechish: metilammoniy xlorid molekulasida ion (metilammoniy ioni bilan xlor ioni o'rtasida) va kovalent (azot bilan vodorodlar va metil guruhi o'rtasida) bog'lar mavjud. Kovalent bog'larning biri koordinatsion bog'dir, chunki u metilamin azotidagi bo'linmagan bir juft elektron va HCl dagi vodorod kationi hisobiga hosil bo'lgan. Kovalent bog'larning har biri qutblidir.

Nitrometan molekulasida qutbli kovalent (yarim qutbli, semipolyar) bog', N→O qutbli σ- va π-kovalent bog'lar N=O hamda NO_2 guruhining elektron akseptor (elektronni o'ziga tortish)lik ta'siri ostida qutbliligi ortgan C–H kovalent bog'lar mavjud.



Trimetilamin oksidi molekulasida uglerod-azot va azot-kislorod bog'lari qutbli kovalent bog'lar bo'lib, N→O bog'i yarim qutbli (semipolyar) kovalent bog'dir. Uglerod-vodorod bog'lari esa qutbliligi kichik bo'lgan qutbli kovalent bog'lardir.

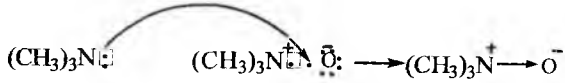


Koordinatsion, semipolyar, σ- va π-kovalent bog'larning hosil bo'lish sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

Koordinatsion bog'ning hosil bo'lish sxemasi:



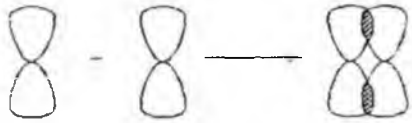
Semipolyar bog'ining hosil bo'lish sxemasi:



σ - bog'ning hosil bo'lish sxemasi (yotiq struktura):

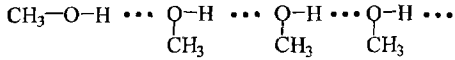


π- bog'ning hosil bo'lish sxemasi (tik struktura):

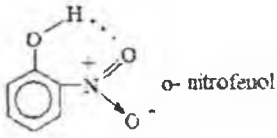


3. Metil spirtidagi bog' turlarini tavsiflang.

Yechish: metil spirti $CH_3 - O - H$ da C – O va O – H qutbli hamda C – H qutbliligi kichik bo'lgan kovalent bog'lar mavjud. Bundan tashqari, metil spirtida molekulalararo vodorod bog'lari ham bor:



Umuman, ichki molekulyar vodorod bog'i ham bo'lishi mumkin, masalan, o-nitrofenolda:



3. KIMYOVIY BOG'LARNING XARAKTERISTIKALARI

Kimyoviy bog'lar uzunligi, fazodagi yo'nalganligi (valent burchagi), qutbliligi, qutblanuvchanligi va energiyasi bilan xarakterlanadi.

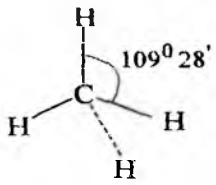
Bog'ning uzunligi bog'ni hosil qiluvchi atomlar markazi yoki yadrolar orasidagi masofadir. Bog'ning uzunligi bog'ni hosil qiluvchi atomlar kovalent radiuslari yig'indisiga teng. Bog'ning uzun-

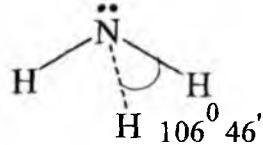
ligi angestrem, Å (1Å=10^{-10} sm yoki 10^{-8} m) yoki nanometr, nm (1 nm=10^{-9} m)larda o'lchanadi. Quyida ba'zi kimyoviy bog'lar va ularning uzunliklari (nm) keltirilgan:

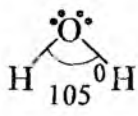
-C – C-	0,154 nm	=	0,147 nm	=	0,034 nm
-C =	0,134 nm	≡ C–C ≡	0,138 nm	≡ C–H	0,033 nm
-C ≡ C-	0,120 nm	-C – H	0,036 nm	H–H	0,037 nm

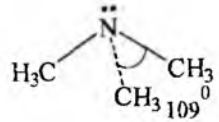
Bog'larning uzunligi elektron, neytron va rentgen nurlarining interferensiyasi yordamida aniqlanadi va ma'lumotnomalarda beriladi.

Bog'larning fazodagi yo'nalganligi (valent burchagi). Ikki va undan ortiq atom bilan kovalent bog' hosil qilgan atom bog'larining yo'nalishlari orasidagi burchak *bog'lar orasidagi burchak* yoki *valent burchak* deyiladi. Valent burchaklari rentgenografik, elektronografik, spektroskopik usullar bilan aniqlanadi va graduslarda o'lchanadi. Valent burchaklar ham ma'lumotnomalarda beriladi. Quyida ba'zi molekulalardagi valent burchaklar berilgan:









Bog'larning qutbliligi. Qutbli bog' deb undagi musbat zaryadlarning markazi manfiy zaryadlarning markaziga to'g'ri kelmaydigan bog'ga aytiladi. Masalan, N – N, CH3 – CH_3, Cl – Cl kabi bog'lar qutbsiz, H – Cl, CH_3 – F, CH_3 – NO_2 bog'lar esa qutblidir. Bog'ning qutbliligi miqdoriy jihatdan dipol momenti (μ) bilan xarakterlanadi va μ= l ·e bilan ifodalanadi. Bunda l – musbat va manfiy zaryadlar markazlari orasidagi masofa (sm), e – elementar zaryad. Dipol momenti Debay (D)larda o'lchanadi.

1D = 1sm·10-18 elektrostatik birlik. Agar molekula ikki atomdan iborat bo'lsa, molekulaning dipol momenti bog'ning dipol momentiga teng bo'ladi. Molekula uchta atomdan iborat bo'lsa, bog'ning dipol momenti quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\mu' = \frac{\mu}{\sqrt{2(1+\cos\alpha)}}$$

bunda, μ' – bog'ning dipol momenti;
μ – moddaning dipol momenti;
α – valent burchak

Murakkab birikmalar dipol momentlari barcha bog'lar dipol momentlariga mos keluvchi vektorlarni qo'shish bilan aniqlanishi mumkin. Bog'ning qutbliligi bog'dagi atomning elektromanfiyligi ortishi bilan ortib boradi.

Bog'ning qutblanuvchanligi. Bog'ning qutblanuvchanligi deb bog'dagi elektronlarning tashqi elektr maydoni ta'sirida siljib, undagi atomlarning qutblanishiga aytiladi. Bunday qutblanish natijasida bog'da yoki molekulada dipol momenti vujudga keladi (μ_α). Bu dipol momentining miqdori tashqi elektr maydonining kuchlanganligiga va molekula strukturasiga bog'liq bo'lgan qutblanuvchanlik koeffitsiyentiga bog'liq:

$$\mu_\alpha = E\,\alpha$$

bunda,
E – maydon kuchlanganligi;
α – qutblanuvchanlik koeffitsiyenti

Qutblanuvchanlik koeffitsiyenti moddaning sindirish ko'rsatkichi bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d}$$

bunda, n – moddaning sindirish ko'rsatkichi;
N – Avagadro soni;
M – modda molekulyar massasi;
d – modda zichligi

Moddaning qutblanuvchanlik koeffitsiyenti uning molekulyar refraksiyasi bilan proporsional bo'lib, quyidagicha bog'langan:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} M_R \qquad \text{chunki} \qquad M_R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d}$$

Bog'ning qutblanuvchanligi bog'dagi elektron zichlik yoki bog'ni hosil qiluvchi atomning elektron qavatlari qancha ko'p bo'lsa, shuncha katta bo'ladi. Bog'ning qutblanuvchanligi bog'ni hosil qiluvchi element atomining davriy sistemadagi o'rniga qarab davrlarda o'ngdan chapga, guruhlarda esa yuqoridan pastga qarab hamda bog'ning karraligi ortib borishi bilan ortadi. σ-bog'larning qutblanuvchanligiga nisbatan π-bog'larning qutblanuvchanligi kattadir. Molekulyar refraksiya additiv xossaga ega bo'lgani uchun ko'pgina moddalarning refraksiyalarini undagi atomlar refraksiyalarining yig'indisi shaklida hisoblab chiqarish va tajribada topilgan refraksiya bilan taqqoslash mumkin.

Bog'ning energiyasi. Bog'ning energiyasi deb uni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanadigan energiyaga aytiladi. U bog'ning hosil bo'lish energiyasiga tengdir. Energiya kkal/mol yoki kJ/mollarda o'lchanadi. Bog'ning hosil bo'lish energiyasi moddalarning hosil bo'lish energiyalari asosida aniqlanadi. Moddaning hosil bo'lish energiyasi esa bu birikmalarning yonish issiqligi asosida aniqlanadi. Quyida ba'zi kimyoviy bog'lar va ularning energiyalari keltirilgan:

C– C	83 kkal/mol	birlamchi C – H	96-101 kkal/mol
C =	143 kkal/mol	ikkilamchi C – H	94 kkal/mol
C ≡ C	194 kkal/mol	uchlamchi C– H	89 kkal/mol

4. UGLEROD ATOMINING TUZILISHI. s- va p- ELEKTRONLAR (ATOM ORBITALLAR)

Uglerod atomi elementlar davriy sistemasida II davrda, IV guruhda 6-o'rinda joylashgan elementdir. 6 ta protoni bor uglerod yadrosi atrofida 6 ta elektron harakatlanadi. Bu elektronlardan 4 tasi 2-elektron qavatda joylashgan bo'lib, ularning 2 tasi s, 2 tasi p pog'onachalarda harakatlanadi. N.Borning korpuskulyar modeli

bo'yicha elektronlar doiraviy va elliptik orbitalarda harakatlanadi. Bu orbitalar bilan yadro orasidagi masofa qat'iy chegaralangan. Elektron bir orbitadan ikkinchisiga o'tishi uchun nur ko'rinishidagi energiya yutilishi yoki ajralib chiqishi kerak.

$$E_m - E_n = h\nu$$

Yadro bilan orbitalar orasidagi masofa oddiy butun sonlar kvadratiga proporsional ravishda ortib boradi. Bu sonlar kvant sonlar deb ataladi. Orbitada harakatlanayotgan elektron holati 4 ta kvant son bilan harakterlanadi: n, l, m, s.

n – bosh kvant son, u elektron qavatning yadrodan qanday uzoqligini bildiradi va 1 dan n gacha bo'lgan sonlar qiymatiga ega bo'ladi: *n* =1, 2, 3... *n*. Bu elektron qobiqlar yana K, L, M, N, ... kabi harflar bilan ham ko'rsatiladi.

Elliptik orbitani xarakterlash uchun yon (*l*) va magnit (*m*) kvant sonlar qo'llaniladi.

l – yon kvant son elliptik orbitaning kichik o'qini xarakterlaydi. Elliptik orbitaning katta o'qi bosh kvant son n bilan xarakterlanadi. Yon kvant son *0* dan *n – 1* gacha bo'lgan butun sonlar bilan ifodalanadi. *l = 0, 1, 2, 3, . . . n – 1.*

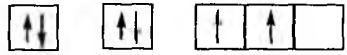
m – magnit kvant son elliptik orbitaning fazoda qanday joylashganini belgilaydi. U – l dan ...0...+l gacha bo'lgan qiymatlarga ega bo'ladi.

s – spin kvant son elektronning o'z o'qi atrofida aylanish impulsini ko'rsatadi va –1/2, +1/2 qiymatlarga ega bo'ladi. Bu qiymatlar uning chapga va o'ngga aylanishini ko'rsatadi. Pauli prinsipiga ko'ra, orbitada harakatlanayotgan elektronlar bir-biridan kamida 1 ta kvant son bilan farq qilishi kerak. Shuning uchun pog'onada bo'lishi mumkin bo'lgan elektronlarning maksimal soni *N=2n2* ga teng bo'ladi, bunda n – bosh kvant son. Shunday qilib, *n=1* bo'lganda (I qavat, K qavat), *l=0; m=0; s=±1/2* bo'ladi, ya'ni 1-elektron qavatda 2 tagina elektron bo'ladi, xolos. *N=2* bo'lganda (II qavat, L qavat), *l=0, 1; m=–1, 0, +1; s=±1/2* qiymatlarga ega bo'ladi, ya'ni II qavatda ko'pi bilan 8 ta elektron bo'lishi mumkin va h.k. Elektronning

inv. № 24585/1

l=0 bo'lgan hamma holatlari shar simmetriyasiga ega bo'lib, elektronning bu holati s holat (s-elektronlar) deb ataladi. Uglerod atomida 1-elektron qavatda 2 ta *(n=1; l=0)*, II qavatda ham 2 ta *(n=2; l=0, 1)* s-elektronlar bor. Elektronning *l=1* bo'lgan holati p-holat (p-elektronlar), *l=2* bo'lgan holati d-holat (d-elektronlar) deyiladi va h.k. Uglerod atomining 2-elektron qavatida 2 ta p-elektron mavjud.

Shunday qilib, uglerod atomining elektron tuzilishi quyidagicha:



$1s^2$ $2s^2$ $2p_x$ $2p_y$

Atomning to'lqin-mexanik modeliga ko'ra elektron zarracha emas, balki to'lqin tabiatga ega deb qaraladi. Shuning uchun De-Broyl tenglamasiga ko'ra, m massali υ tezlikda harakatlanayotgan zarracha to'lqin tabiatiga ega bo'ladi:

$$m\upsilon = \frac{h}{\lambda}, \quad \text{bunda} \quad \begin{array}{l} h - \text{Plank doimiysi} \\ \lambda - \text{to'lqin uzunligi} \end{array}$$

Yadro atrofida aylanayotgan elektron sinusoidal harakatga ega deb qaraladi va uning harakati Shredinger tenglamasi bilan ifodalanadi:

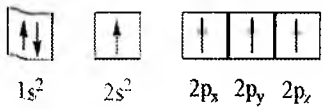
$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

bunda, $\Delta\psi$ – Laplas operatori; ψ – tebranish amplitudasi; E – umumiy energiya; V – potensial energiya. Endi borning orbitalari elektronlarning bo'lishi mumkin bo'lgan oblastga aylanadi. U atom orbitallari (AO) deyiladi. Masalan: s-orbital, p-orbitallar atom orbitallardir. Bu orbitallar mos ravishda shar simmetriyasi va gantel formasiga ega.



5. GIBRIDLANISH. sp3-, sp2- va sp-ELEKTRONLAR (ATOM ORBITALLARI – AO). UGLEROD ATOMINING VALENT HOLATLARI. MOLEKULYAR ORBITALLAR (MO)

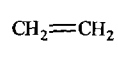
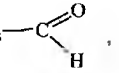
Yuqorida ko'rganimizdek, uglerod atomining elektron tuzilishi unda 2 ta juftlanmagan toq elektron borligini ko'rsatadi. Shuning uchun uglerod atomi faqat ikki valentli bo'lishi kerakdek ko'rinadi. Haqiqatda esa uglerodning ikki valentli birikmalari kam va qarorsiz bo'lib, uglerod asosan to'rt valentlidir. Bu holat shu bilan tushuntiriladiki, $2s^2$ orbitaldagi elektron juft bir-biridan ajralib, ulardan biri $2p_z$ orbitalni egallaydi va uglerod atomi qo'zg'algan holatga o'tadi. Bu holatda to'rtta toq elektron mavjud bo'lib, ular uglerodning to'rt valentli birikmalar hosil qilishini ta'minlaydi.



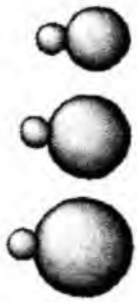
Qo'zg'algan uglerod atomining elektron tuzilishi

Bu elektronlar hisobiga kimyoviy bog'lar hosil bo'lganda ma'lum energiya ajralib chiqadi. Bu energiya $2s^2$ orbital elektronlarini ajratishga sarf bo'lgan energiyadan ancha ko'pdir. Qo'zg'algan uglerod atomining elektron tuzilishiga qaralganda hosil bo'ladigan bog'lar ikki xil bo'lishi kerak, ya'ni bog'lar s- va p-elektronlar hisobiga ikki xil bo'lishi kerak. Amalda esa to'rttala elektron hisobiga hosil bo'ladigan to'rtta bog' bir xildir. Masalan, metan CH_4 da hamma bog'lar teng qiymatli bo'lib, muntazam tetraedrning uchlariga yo'nalgan bo'ladi, bu bog'lar orasidagi valent burchak esa 109028' ga teng. To'rtala bog'ning bunday teng qiymatli bo'lishiga 2s orbital bilan $2p^3$ orbitallar qo'shilib, to'rtta yangi orbitallarni hosil qilishi sababdir. Bu orbitallar gibrid orbitallari deyiladi va sp^3 gibrid orbitallari deb ifodalanadi. Gibrid orbitallarning hosil bo'lish jarayoni esa gibridlanish deb ataladi. Elektronlari sp^3-gibridlanishiga ega bo'lgan uglerod atomi boshqa atomlar (masalan, uglerod, kislorod, azot va h.k.) bilan oddiy (σ-sigma) bog'lar hosil qiladi.

Uglerod atomining bunday valent holati uning birinchi valent holati deb ataladi. Masalan, CH_4, CH_3-CH_3, CH_3-OH, CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3 kabi birikmalarda uglerod birinchi valent holatdadir.

Gibridlanishda uglerod atomining faqat 2s va 2p2 orbitallari ishtirok etishi ham mumkin. Bunda uchta yangi sp2-gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Bunday gibridlanish sp2-gibridlanish deb ataladi. Bunday gibrid elektronlarga ega bo'lgan uglerod yassi deb ataladi va u boshqa atomlar bilan qo'sh bog' orqali bog'langan bo'ladi. Bunday uglerod atomi ikkinchi valent holatidagi uglerod deb ataladi. Masalan, $CH_2{=}CH_2$,  ,  ,  kabi birikmalardagi qo'sh bog' tutgan uglerod atomlari ikkinchi valent holatidadir.

Gibridlanishda faqat 2s va 2p orbitallar ham ishtirok etishi mumkin. Bunda yangi ikkita sp gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Gibridlanishning bu turi sp-gibridlanish deb ataladi. sp-gibrid elektronli uglerod uch bog' yoki ikkita qo'sh bog' tutgan uglerod atomi bo'lgan birikmalarda bo'ladi. Uglerod atomining bu valent holati uchinchi valent holat deb ataladi. Masalan,
$CH{\equiv}CH$, $CH_2{=}C{=}CH_2$, $CH_3{-}C{\equiv}CN$ kabi birikmalardagi uch bog' yoki ikkita qo'sh bog' tutuvchi uglerod atomlari uchinchi valent holatdadir. Quyida turli xildagi gibrid elektronlarning (atom orbitallarning) sferik ko'rinishi keltirilgan:



sp^3 - gibrid orbitalining sferik tuzilishi

sp^2 - gibrid orbitalining sferik tuzilishi

sp - gibrid orbitalining sferik tuzilishi

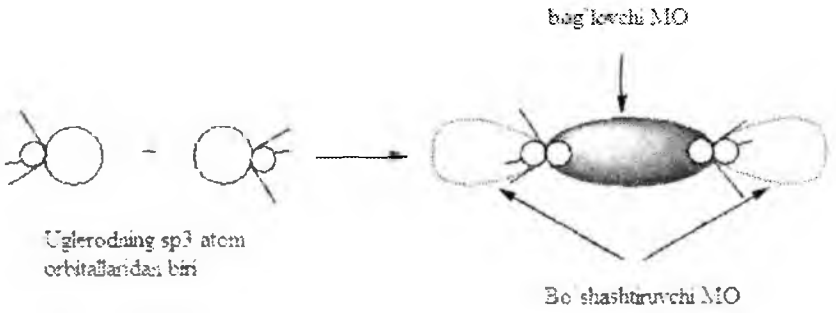
Keltirilgan sp^3, sp^2 va sp gibrid atom orbitallarining sferik tuzilishidan ko'rinib turubdiki, yuqoridan pastga qarab gibrid orbitallar

tarkibida s-orbitalning ulushi ortib bormoqda (ikkinchi doira kattalashib bormoqda). Bu holat turli valent holatidagi uglerod birikmalarining xossalarida o'z aksini topadi.

Shuni ta'kidlash kerakki, gibridlanish fizik hodisa sifatida amalda yo'q. U molekuladagi elektronlarning haqiqiy taqsimlanish modelini, biz qo'llaydigan usulini aks ettiradi, xolos.

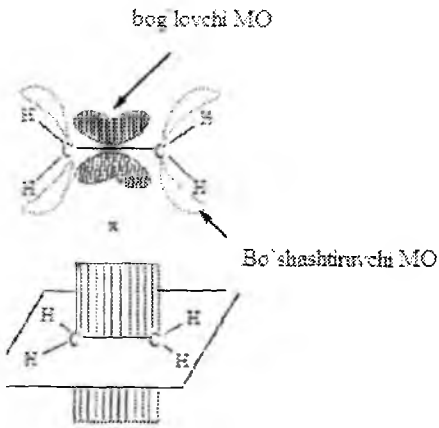
Molekulyar orbitallar

Organik birikmalarda biz uch xil uglerod-uglerod kovalent bog'iga duch kelamiz. Bular oddiy (C-C), qo'sh (C=C) va uch (CπC) uglerod-uglerod bog'lardir. Bu bog'larni p, sp3, sp^2 va sp-atom orbitallari hosil qiladi. Bog' hosil bo'lishida ikkita atom orbitallari (AO) ikkita molekulyar orbital (MO)ga aylanadi. Bu molekulyar orbitallardan biri bog'lovchi, ikkinchisi esa bo'shashtiruvchi molekulyar orbitallardir. Bog'lar hosil bo'lishini tushuntiruvchi metodlardan biri – molekulyar orbitallar metodi bo'yicha bog'lovchi molekulyar orbital hosil bo'lishi uchun atom orbitallar funksiyalarining ishorasi bir xil bo'lishi kerak. Turli ishoraga ega bo'lgan atom orbitallari esa bo'shashtiruvchi molekulyar orbital hosil qiladi. Masalan, C-C oddiy uglerod-uglerod σ-bog'ining hosil bo'lish sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



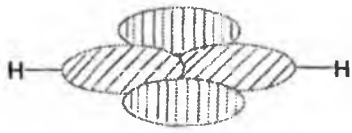
Uglerod-uglerod qo'sh bog' hosil bo'lganda bog'larning biri σ-, ikkinchisi esa π-bog' bo'ladi. σ- bog'ni ikkita uglerod atomiga tegishli 2 ta sp^2-gibrid atom orbitallari yuqoridagi sxemadagi

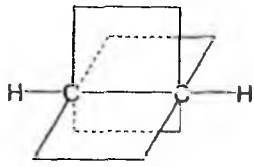
kabi hosil qiladi. p-atom orbitallarining ta'sirlashuvi natijasida π-bog'ning hosil bo'lish sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



π-bog'lovchi MO elektronlari o'qi yotuvchi tekislik molekula atomlari yotuvchi tekislikka perpendikulyar bo'ladi. π-bog'ning bunday tuzilishi α,β-almashingan olefinlarda geometrik (sis-trans) izomerlarning paydo bo'lishiga sabab bo'ladi.

Uglerod-uglerod uch bog'idagi bog'lardan biri σ-bog' bo'lib, bu bog'ni uglerodlarning sp-gibrid atom orbitallari hosil qiladi. Qolgan ikkita bog' π-bog' bo'lib, ular p-atom orbitallarining juft-juft bo'lib ta'sirlashuvidan yuqorida keltirilgan sxemadagi kabi hosil bo'ladi. Atsetilen molekulasidagi π-bog'lovchi MO larni quyidagicha tasvirlash mumkin:





Misollar

1. CHNO tarkibli hamma ochiq zanjirli birikmalar struktura va elektron formulalarini yozing.

***Yechish*:** 1) sian kislotasi erkin va tuz holida uchraydi.

H—O—C≡N , H:Ö:C⋮⋮N:

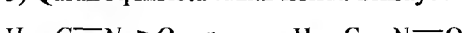
2) Izotsian kislota

H—N=C=O , H:N⋮⋮C⋮⋮Ö:

Efirlar holida uchraydi.



3) Qaldiroq kislota tuzlar holida uchraydi

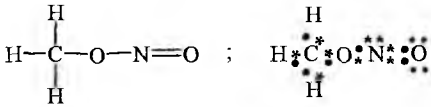


4) Nitril oksidi

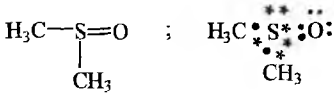


2. Metilnitrit, dimetilsulfoksid, dimetil efirning uch ftorli bor bilan hosil qilgan birikmasining struktura va elektron formulalarini yozing.

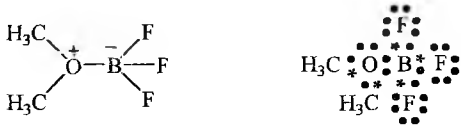
Yechish: metil nitrit



Dimetilsulfoksid



Dimetil efirining bor uchftorid bilan hosil qilgan birikmasi



3. *Fenilizotsianatning* (C_6H_5—N=C=O, *μ=2,29) dipol momentiga nisbatan fenilizotiotsianatning* C_6H_5—N=C=S, *μ=2,85) dipol momentining katta bo'lishiga sabab nima?*

Yechish: ma'lumki, birikmaning dipol momenti, ya'ni uning qutbligi qutblar orasidagi masofa hamda qutblar zaryadiga bog'liq. Shu munosabat bilan fenilizotiotsianatdagi dipol momentning kattaligi –C=O bog'ning uzunligiga nisbatan C=S bog'ning uzunroq ekani bilan tushuntirish mumkin.

4. Metilazid CH_3N_3 molekulasidagi uchala azot atomi, diazometan molekulasidagi uglerod va azot atomlari bitta to'g'ri chiziqda joylashishi ma'lum bo'lsa, ularning struktura formulalarini yozing.

Yechish: oktet qoidasiga amal qilgan holda metilazid molekulasi uchun quyidagi ikki strukturani yozish mumkin:

1) $H_3C—\overset{+}{N}=\overset{-}{N}=N$ 2) $H_3C—\overset{-}{N}—\overset{+}{N}\equiv N$

Amalda metilazid molekulasidagi elektronlarning (yoki zaryadlarning) taqsimlanishi shu ikki struktura oralig'ida bo'ladi:

$$H_3C—\overset{0.5-}{N}=\overset{+}{N}=\overset{0.5-}{N}$$

2) Diazometan uchun ham shunga o'xshash strukturalarni yozish mumkin.

1) $H_2C—\overset{-}{N}\equiv\overset{+}{N}$ 2) $H_2C=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$ yoki $H_2\overset{0.5-}{C}=\overset{+}{N}=\overset{0.5-}{N}$

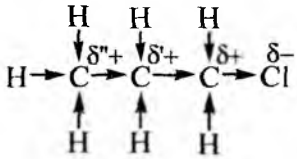
6. ORGANIK BIRIKMA MOLEKULASIDAGI ATOMLARNING O'ZARO TA'SIRI

Ma'lumki, organik birikma molekulasidagi atomlar bir-biriga ta'sir ko'rsatib turadi va shu tufayli organik birikmaning xossalari shakllanadi. Atomlar bir-biriga bevosita birikkan holda yoki uzoqdan, ma'lum masofadan turib (bevosita birikmagan holda) ta'sir ko'rsatishi mumkin. Bu ta'sir asosan ikki xil bo'ladi.

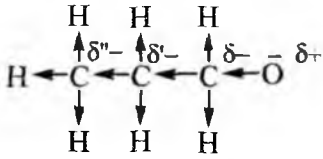
1) induksion ta'sir; 2) mezomer ta'sir.

Induksion ta'sir va uning o'ziga xos xususiyatlari

Organik birikmadagi kimyoviy bog'ning elektronlari uglerod atomi (yoki boshqa atom)dan elektromanfiyligi undan katta bo'lgan atom tomon siljiydi. Buning natijasida atomlar qisman qutblanadi, bu esa o'z navbatida qo'shni bog' elektronlarining siljishiga va atomlarning qutblanishiga sabab bo'ladi. Ta'sirning oddiy (σ-bog'lar) bog'larning ketma-ket qutblanishi orqali uzatilishi induksion ta'sir deb ataladi. Induksion ta'sir J harfi bilan belgilanadi va o'z yo'nalishiga ko'ra musbat (+J) va manfiy (-J) bo'lishi mumkin. Masalan:



Cl atomining -J ta'siri



Kislorod anionining +J ta'siri

Bunda qisman hosil bo'lgan zaryadlar ta'sir ko'rsatayotgan atomdan uzoqlashgan sari kamayib boradi, ya'ni δ+>δ'+>δ"+ yoki δ->δ'->δ"-.

Induksion ta'sir natijasida bog' yoki molekula qutblanib, dipol momentga ega bo'lib qoladi. Ta'sir qiluvchi atom o'ziga elektronlarni tortsa, uning induksion ta'siri manfiy (-J), elektronlarni o'zidan itarsa musbat (+J) bo'ladi. Vodorod atomining ta'siri shartli ravishda 0 deb olinadi. Induksion ta'sirning yo'nalishi σ-bog' bo'ylab chizilgan strelka bilan ko'rsatiladi.

Induksion ta'sirning o'ziga xos xususiyatlari quyidagilardan iborat:

1. Induksion ta'sirning kuchi ta'sir ko'rsatayotgan atom yoki atomlar guruhining zaryadi ortishi bilan ortadi. Ion shaklidagi atom yoki atomlar guruhi kuchli va uzoq masofaga ta'sir ko'rsatadi.

$$-J:\quad -\overset{+}{S}R_2 < -\overset{+}{N}R_3 < -\overset{+}{O}R_2 \qquad\qquad +J:\quad -\overset{-}{O} < -\overset{-}{S}$$

2. Ta'sir ko'rsatuvchi atomning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa, uning manfiy induksion ta'siri -J shuncha kuchli bo'ladi.

$$-J:\ -NR_2 < -OR < -F \quad ; \quad -I < -Br < -Cl < -F \quad ; \quad -CR{=}NR < -CR{=}O$$

3. Barcha to'yinmagan guruhlar -J manfiy induksion ta'sir ko'rsatadi va u guruhning to'yinmaganlik darajasi ortishi bilan kuchayadi.

$$-J:\ -CR{=}CR_2 < -CR{=}CR{-}CR{=}CR_2 < C_6H_5- < -CR{=}C{=}CR_2 < -C{\equiv}CR$$
$$-J:\ -CR{=}NR < -C{\equiv}N < -SO_2R < -NO_2$$

4) $H-C$ bog'ining qutbliligi oz bo'lsada borligi uchun alkil guruhlar +J musbat induksion ta'sir ko'rsatadi.

+*J:* -CH3 < -C2H5 < -CH(CH3)2 < -C(CH3)3

5) Ta'sir ko'rsatuvchi atomning elektromanfiyligi qancha kichik bo'lsa, uning musbat induksion ta'siri shuncha kuchli bo'ladi.

+*J:* -Li > -BeR > -BR2 ; -Na > -MgR > -AlR2 > -SiR3

Misollar

1. Ta'sir ko'rsatuvchi guruhlar X = CH_3-, H-, CH_2=CH-, C_6H_5-, CH_3O-, F-, -CN bo'lganda X-CH_2COOH tarkibli bir vodorodi almashgan sirka kislotalarning suvli eritmadagi dissotsiatsiya konstantalari qanday o'zgaradi?

Yechish: kislotalarning dissotsiatsiya tenglamasini yozamiz:

$$X—CH_2—COOH \rightleftharpoons X—CH_2—COO^- + H^+$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, X guruhining manfiy induksion ta'siri -J qancha kuchli bo'lsa, kislota anioni shuncha barqaror va kislotaning dissotsiatsiya konstantasi shuncha katta (ya'ni, kislota shuncha kuchli) bo'ladi. X guruhlarning induksion ta'sirlarini hisobga olgan holda kislotalarning dissotsiatsiya konstantalarining ortib borish qatorini quyidagicha yozish mumkin (X-CH_2-COOH dagi X va dissotsialanish konstantasi berilgan):

X-:	CH3- <	H- <	CH_2=CH- <	C_6H_5- <	CH_3O- <	F- <	-CN
K·105:	1.34	1.76	4.52	4.88	29.4	259	359

Qatorning tagida keltirilgan dissotsiatsiya konstantalarining sonli ifodasi fikrimizni tasdiqlaydi.

2. Ta'sir ko'rsatuvchi atomlar X = F-, Cl-, Br-, I- bo'lganda X-CH_2-COOH tarkibli galogensirka kislotalarining suvdagi dissotsiatsiya konstantalari qanday o'zgaradi?

Yechish: bu misol ham yuqoridagidek mulohaza bilan yechiladi. Galogen atomlarining manfiy induksion ta'siri -J yoddan ftorga tomon ortib boradi, chunki shu qatorda ularning elektromanfiyligi ortib boradi. Shuning uchun kislotalarning dissotsiatsiya konstantalari (kuchi) quyidagi qatorda ortib boradi. (X-CH_2-COOH dagi X berilgan):

X-:	-J <	-Br <	-Cl <	-F
K·105:	67	128	140	259

3. Ta'sir etuvchi guruhlar X = F-, - NO_2, CH_3O-, -$N(CH_3)_2$, CH_3S-, Cl-, Br-, I-, H-, CH_3- bo'lganda CH_3-X tarkibli birikmalar PMR (proton magnit rezonans) spektrlaridagi proton signallarining kimyoviy siljishi qanday o'zgaradi?

Yechish: CH_3-X tarkibli birikmadagi vodorodning PMR spektridagi signallari qancha kuchsiz maydonga surilgan bo'lsa, uning yadrosi shuncha ochilgan, elektronlar yadrodan uzoqlashgan, ta'sir qiluvchi X guruhi tomon siljigan bo'ladi va bu guruhning manfiy induksion ta'siri –J shuncha katta bo'ladi va u quyidagi qatorda ortib boradi (CH3-X dagi X guruhi keltirilgan):

X-: CH_3- < H- < J- < CH_3S- < -$N(CH_3)_2$ < -Br < -Cl < -CH_3O- <-NO_2 < -F

τ, mln^{-1}: 0.75 -1.35 -1.30 -2.03 -2.52 -2.32 -2.71 -3.10 -3.61 -4.0

4. Ta'sir qiluvchi guruhlar R = CH_3-, C_2H_5-, $(CH_3)_2CH$-, $(CH_3)_3C$- bo'lganda R-OH tarkibli spirtlarni suvli eritmadagi va bug' holdagi kislotaliligining ortib borishi qatoriga joylashtiring.

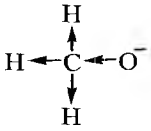
Yechish: alkil guruhlarining musbat induksion ta'siri -CH_3 < -C_2H_5 < -$CH(CH_3)_2$ < -$C(CH_3)_3$ qatorda ortib borgani uchun R-OH tarkibli spirtlarning suvli eritmadagi dissotsiatsiya konstantasi (kislotaligi) yuqoridagi qatorga teskari qatorda ortib boradi.

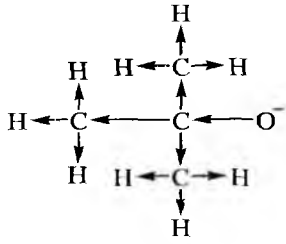
$(CH_3)_3C$-OH < $(CH_3)_2CH$-OH < CH_3-CH_2-OH < CH_3-OH

Suv proton erituvchi bo'lgani uchun dissotsiatsiya natijasida hosil bo'ladigan R-O- anionlarini stabillaydi va bu stabillashish CH_3O- anionida fazoviy jihatdan tez va oson sodir bo'ladi. Shuning uchun metanol CH_3OH bu qatorda eng kuchli kislotadir. Bug' holda spirtlarning kislotalilik qatori teskarisiga almashinadi:

CH_3OH < -C_2H_5OH < $(CH_3)_2CH$-OH < $(CH_3)_3C$-OH

Chunki bug' holatida RO- anion C-C va C-N bog'larining qutblanishi bilan qarorligini oshiradi. Bunday bog'lar uchlamchi butil spirtida eng ko'p:





Shuning uchun bug' holatida berilgan spirtlarning ichida eng kuchli kislotali spirt uchlamchi butil spirtidir.

5. Ta'sir qiluvchi guruhlari X= -OH, -NO_2, -F, -Cl, -Br, -I bo'lgan CH_3-X tarkibli birikmalarning bug' holatida dipol momentlari mos ravishda 3,94D.

8,48D, 1,81D, 1,83D, 1,79D, 1,64D bo'lsa bu guruhlarning induksion ta'siri to'g'risida xulosa chiqaring.

Yechish: X guruhining CH_3-X birikmasidagi qutblantiruvchi ta'siri qancha kuchli bo'lsa, bu birikmaning dipol momenti shuncha katta bo'ladi. Qutblantiruvchi ta'sir o'ziga elektronlarni tortish bilan sodir bo'lgani uchun (ya'ni, manfiy induksion ta'sir -J ro'y bergani uchun) X guruhlarining -J ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi (CH_3-X dagi X guruh berilgan):

$$-I < -Br < -F < -Cl < -NO_2 < -OH$$

CH_3-F dipol momentining CH_3-Cl dipol momentidan kichikligi ftor radiusining kichikligi bilan tushuntiriladi.

7. INDUKSION TA'SIRNING ISHORASI (YO'NALISHI) VA KUCHINI ANIQLASH USULLARI

1. Turli atom yoki atomlar guruhini tutuvchi bir sinfga mansub organik birikmalarning xossalarini taqqoslash usuli. Misol tariqasida karbon kislotlarning dissotsiatsiya konstantalarini aniqlashni keltirish mumkin. Yuqoridagi misollarga qarang.

2. Metil yoki etil guruhi tutgan turli birikmalar PMR spektridagi protonlar signalining kimyoviy siljishi to'g'risidagi ma'lumotlarni taqqoslash usuli. Bunday usulga mos misol ham yuqorida berilgan.

3. Bir moddaning, masalan, metanning hosilalari bo'lgan turli moddalar dipol momentlarini taqqoslash usuli. Bu usulga mos misol ham yuqorida keltirilgan.

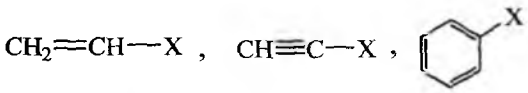
4. Erkin energiyaning chiziqli korrelyatsiyasidan (Gammet tenglamasidan) kelib chiqadigan o'rinbosarlarning konstantalarini (σ) taqqoslash usuli.

Keltirilgan bu usullar yordamida ta'sir ko'rsatayotgan atom yoki atomlar guruhining induksion ta'sir yo'nalishi (+ va -J) va kuchi aniqlanadi.

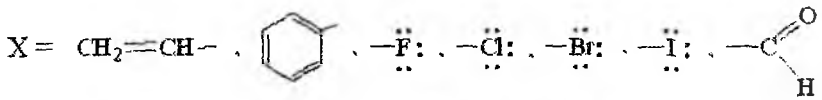
8. MEZOMER TA'SIR VA UNING O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI. MEZOMERIYA MOMENTI

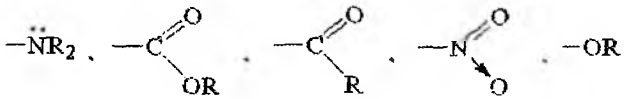
Mezomer (yoki rezonans) ta'sir deb, ta'sirning konyugirlangan π-sistemalardagi elektronlarning π-π tutashishi yoki π-sistema elektronlarining o'rinbosar tarkibidagi atomning bo'linmagan elektron jufti bilan tutashishi orqali uzatilishiga aytiladi.

X guruhning mezomer ta'siri bu guruhning sp^2- yoki sp-gibridlangan elektronli uglerod atomi bilan birikkan vaqtdagina kuzatiladi. X guruh yo bo'linmagan elektron jufti bo'lgan atom, yo sp^2-, yoki sp-gibridlangan elektronli uglerod (yoki boshqa atom) bo'lishi kerak. Masalan,

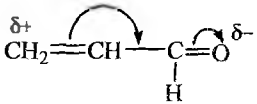


bunda





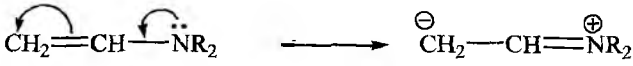
Konkret misol sifatida akrolein molekulasini olaylik – $CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H$. Bu molekuladagi elektromanfiyligi katta bo'lgan kislorodda manfiy mezomer ta'sir tufayli (-M) qisman manfiy zaryad hosil bo'ladi. Bu ta'sir egilgan strelkalar bilan ko'rsatilgan:

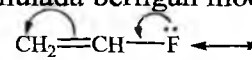


Agar bog'dagi ikkita elektron kislorod atomiga batamom ko'chib o'tsa, unda quyidagicha strukturali bipolyar ion hosil bo'ladi:



Akrolein molekulasida σ-elektronlarning holati aslida shu ikki struktura oralig'ida bo'ladi. Mezomeriya so'zi ham "qismlar orasi" ma'nosini bildiradi. Yuqoridagi ikki uchli strelka bilan ko'rsatilgan formulalar *chegaraviy strukturalar* deyiladi. Ayni molekuladagi  guruhining ta'siri mezomer ta'sir deb ataladi va "M" bilan ifodalanadi. Agar ta'sir ko'rsatuvchi guruh elektronlarni o'ziga tortsa manfiy (-M), o'zidan itarsa (+M) mezomer ta'sirga ega bo'ladi. Masalan,



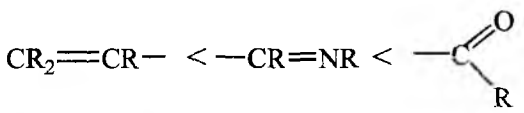
Formulada berilgan moddada $-\ddot{N}R_2$ guruhi +M ta'sir ko'rsatmoqda.  molekulasida ham $-\ddot{F}:$ atomi +M ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir doimiy ta'sirdir. Molekulalarning real energiyasi chegaraviy formulaga mos keluvchi energiyadan kichik, chunki molekuladagi elektronlar kengroq tarqalgan. Molekula real holati energiyasi bilan klassik formulalar bilan ifodalangan holat energiyalari o'rtasidagi farq *mezomeriya energiyasi* deb ataladi. Yuqorida keltirilgan $CH_2{=}CH{-}\underset{H}{C{=}O}$ molekulasidagi mezomeriya *π-π mezomeriya*, $CH_2{=}CH{-}\ddot{N}R_2$ va $CH_2{=}CH{-}\ddot{F}$ molekulalaridagi mezomeriya esa *p-π mezomeriya* deb ataladi. Bu birikmalardagi , $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{F}$ kabi o'rinbosarlar $CH_2{=}CH-$ qoldiqqa ham, induksion ham mezomer ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sirlar bir yo'nalishda (masalan, $CH_2{=}CH{-}\underset{H}{C{=}O}$ da -J va –M-ta'sirlar) yoki qarama-qarshi yo'nalishda (masalan, $CH_2{=}CH{-}\ddot{N}R_2$ va $CH_2{=}CH{-}\ddot{F}$ da -J va +M ta'sirlar) bo'lishi mumkin. Har ikkala holda ham mezomer ta'sir ham, induksion ta'sir ham molekulaning qutblanishiga o'zining hissasini qo'shadi. Mezomer ta'sirning

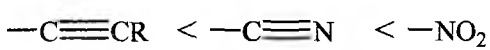
molekulaning qutblanishiga qo'shgan hissasi *mezomeriya momenti* deb ataladi.

Mezomer ta'sirning o'ziga xos xususiyatlari

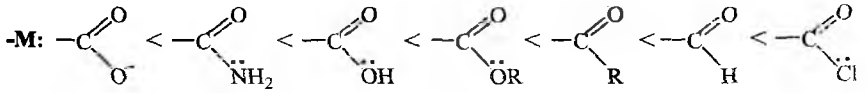
1. Ta'sir qiluvchi guruhdagi zaryadning ortishi bilan M-mezomer ta'sirning kuchi ortadi, shuning uchun ionlar juda kuchli mezomer ta'sir ko'rsatadi. Masalan, $-CH=\overset{+}{N}R_2$ -M: $-\bar{O}$, $-\bar{S}$; +M:,. O'rinbosarning M-mezomer ta'siri – C=C-C=C- C=C-C=C-... konyugirlangan qo'shbog'lar sistemasi vositasida uzoq masofaga deyarli so'nmasdan uzatiladi. Bu hodisa *vinilogiya* deb ataladi.

2. O'rinbosar (yoki uning tarkibidagi geteroelement)ning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa, uning manfiy mezomer ta'siri -M shuncha kuchli bo'ladi. Masalan,





3. O'rinbosar tarkibidagi ichki musbat mezomeriya qancha kichik bo'lsa, bu o'rinbosarning manfiy mezomer ta'siri shuncha kuchli bo'ladi. Masalan,



4. O'rinbosar (yoki uning tarkibidagi geteroelement) ning elektronmanfiyligi qancha kichik bo'lsa, uning musbat mezomer ta'siri +M shuncha kuchli bo'ladi. Masalan, + M:

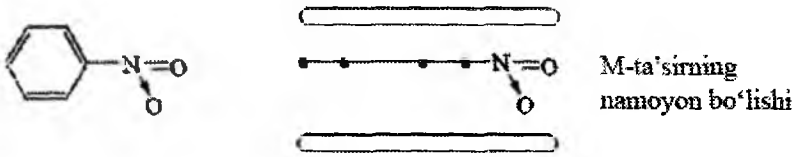
$-\ddot{N}R_2 > -\ddot{O}R_2 > -\ddot{F}:$ $\qquad -\ddot{P}R_2 > -\ddot{S}R_2$

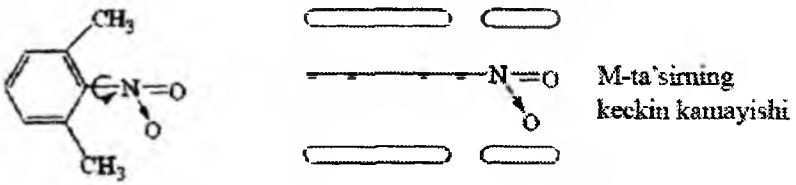
Galogen o'rinbosarlar bundan mustasno.

-M: $-\ddot{F}: > -\ddot{Cl}: > -\ddot{Br}: > -\ddot{I}:$

Chunki elektronlari sp^2-gibridlangan uglerod atomining 2p atom orbitali bilan ftorning 2p-atom orbitalining tutashishi xlordagi 3p-, bromdagi 4p- va yoddagi 5p-orbitallar bilan tutashishiga nisbatan qulaydir. Galogenlarda +M ta'sirga nisbatan -J ta'sir kuchli (+M"-J), $-NR_2$ va -OR guruhlarda esa -J ta'sirlarga nisbatan +M ta'sir kuchlidir (+M"-J).

Mezomer ta'sir elektronlari tutashuvi π-orbitallar o'qi (π-orbital bilan p-atom orbitali) bitta tekislikda joylashgan (koplanar) bo'lsagina namoyon bo'ladi. Masalan:

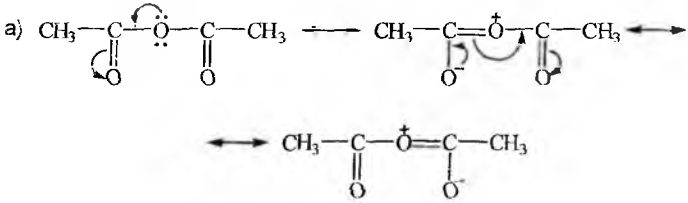


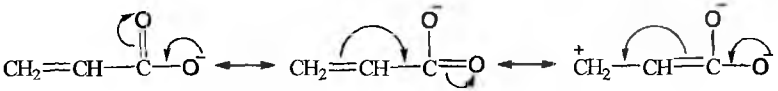


Misollar

a) sirka angidridi; b) akrilat anioni; d) metilallil kationlarining mezomer (rezonans) strukturalarini yozing.

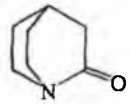
Yechish:

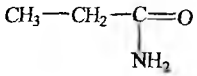
a) 

б) 

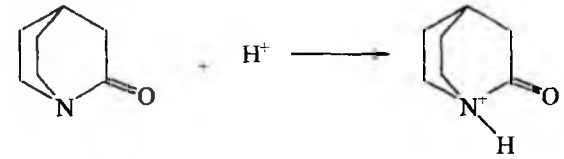
в) 

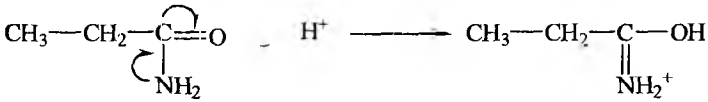
2. Quyidagi ikki birikmaga protonning birikish joyini ko'rsating:

а) 

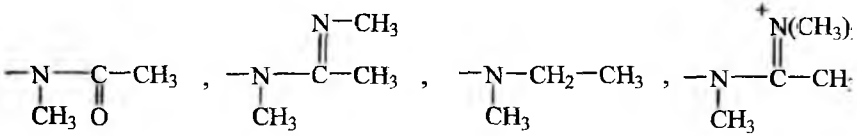
б) 

Yechish:

а) 

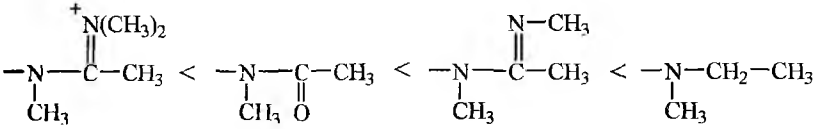
б) 

3. Molekula tarkibidagi ta'sir ko'rsatuvchi quyidagi guruhlarni (+) mezomer ta'sirining ortib borish qatoriga joylashtiring.



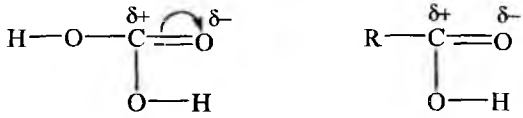
Yechish:

+M:

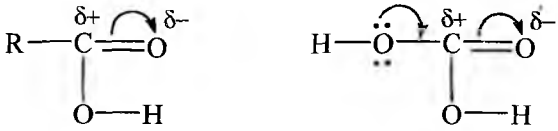


4. Nima uchun karbonat kislota har qanday karbon kislotasidan ham kuchsiz?

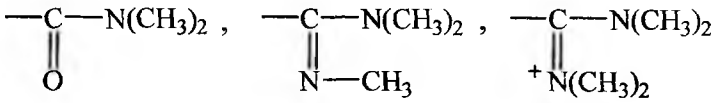
Yechish: kislotalarning kuchi (dissotsiatsiya konstantasining kattaligi) karbonil ugleroddagi musbat zaryadning kuchli yoki kuchsizligiga bog'liq.



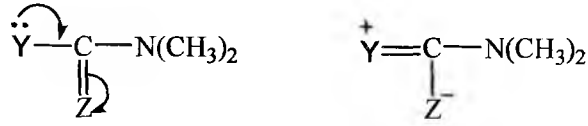
Bu zaryad qancha katta bo'lsa, kislorod-vodorod bog'i shuncha oson uziladi va kislota kuchli bo'ladi. Zaryad karbon kislotasida kuchlidir, chunki karbon kislotada bu zaryadni alkil guruhi musbat induksion ta'sir tufayli qisman kamaytirsa, karbonat kislotada H-O – guruh mezomer ta'sir bilan kuchli kamaytiradi va uni juda kuchsiz qilib qo'yadi:



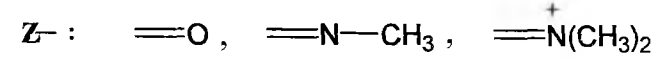
5. *Ta'sir ko'rsatuvchi guruhlarning manfiy mezomer ta'siri (-M) ortib borish qatoriga joylashtiring:*



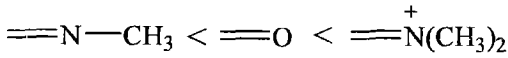
Yechish: keltirilgan guruhlarning manfiy mezomer ta'sirini quyidagicha tasvirlash mumkin:



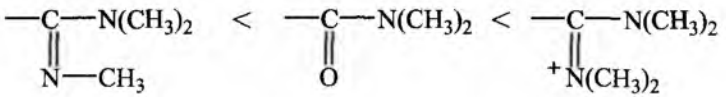
Bu yerda Y – molekulaning berilgan guruhlar ta'sir qilayotgan qismi.



Z – guruhning elektronakseptorlik xususiyati



qatorida ortib borgani uchun berilgan guruhlarning manfiy mezomer ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi:



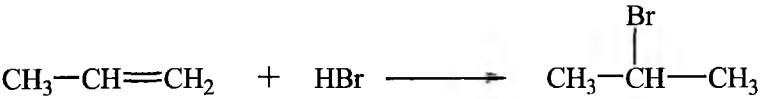
9. MEZOMER TA'SIRNING BOSHQA TURLARI

Mezomer ta'sirning yuqorida ko'rib o'tilgan turlari π-π- va p-π- turidir.

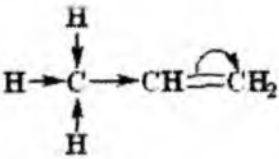
Mezomer ta'sirning oddiy bog' elektronlari bilan qo'sh bog' elektronlarining (σ, π-) yoki ikkita oddiy bog' (σ, σ) elektronlarining tutashishi natijasida uzatilishi ham ma'lum. Bu ta'sirlarni o'rganishga rus olimi A.N. Nesmeyanov katta hissa qo'shgan.

σ, π - Mezomer ta'sir

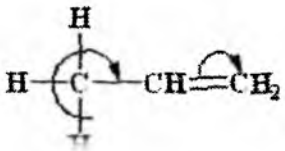
Bu ta'sir birinchi bor propilenga vodorod bromid birikish reaksiyasida V.V. Markovnikov tomonidan o'rganilgan.



Propilen molekulasining qutblanishiga (μ=0,35D) metil guruhning faqatgina induksion ta'siri emas (+J), balki bog'lardagi elektronlarning ham siljishi o'z ta'sirini ko'rsatadi.



Metil guruhining +J musbat induksiyon ta'siri



Metil guruhdagi C-H bog'larining mezomer (sigma, pi) ta'siri

Bu ta'sir natijasida metil guruhidagi vodorodlarning harakatchanligi (protonli xususiyati) ortadi va kondensatlanish reaksiyasiga kirishish qobiliyatiga ega bo'lib qoladi:

$$H{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \ + \ CH_2O \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Alkil guruhlar σ, π- mezomer ta'sirining quyidagi qatorda kamayib borishini 1935-yilda Bekker va Natanlar aniqlaganlar:

σ,π- : -CH3 > -CH2-CH3 > -CH(CH3)2 > -C(CH3)3

Shuning uchun bu ta'sir (σ, π- mezomer ta'sir) giperkon'yugatsiya yoki **Natan-Bekker effekti** deb ham yuritiladi.

σ,π- mezomer ta'sir π,π- va p, π- ta'sirlardan farqli ravishda birikmaning fizik xossalariga ta'sir qilmaydi, ya'ni bu ta'sir kuchsiz ta'sirdir.

σ,σ -Mezomer ta'sir

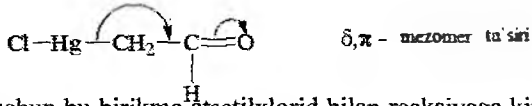
Og'ir metall tuzlarining ($HgCl_2$, $SbCl_3$, $AsCl_3$) etilen va atsetilenga birikish mahsulotlari Me-CH_2-CH_2-X va Me-CH=CH-X da ikkita oddiy bog': C–Me va C–X bog'lari elektronlarining tutashishi sodir bo'ladi, birikmalarning reaksiyalari (masalan, X guruhning almashinishi reaksiyalari)da juda osonlik bilan etilen va atsetilen ajralib chiqadi. Bu ta'sir σ,σ – mezomer ta'sir bo'lib, u ham kuchsiz va moddaning fizik xossalariga ta'sir qilmaydi.

Misollar

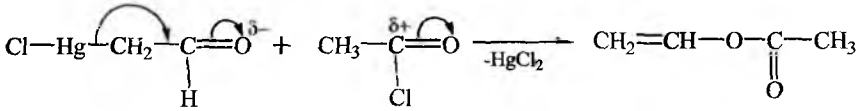
1. Quyidagi birikmalar orasidagi reaksiya tenglamsini yozing.

$$Cl{-}Hg{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}O \ + \ CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}O \longrightarrow \ ?$$

Yechish: simoborganik birikma Cl-Hg-CH_2-CH=O molekulasida C-Hg va C=O bog'lar elektronlarining tutashishi natijasida molekula kuchli qutblanadi:



Shuning uchun bu birikma atsetilxlorid bilan reaksiyaga kirishganda reaksion markaz C-Hg – uglerod-atomidan –C =O kislorod atomiga ko'chadi:

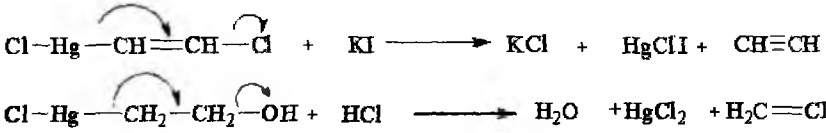


2. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang:

1) Cl-Hg-CH=CH-Cl + KI →?

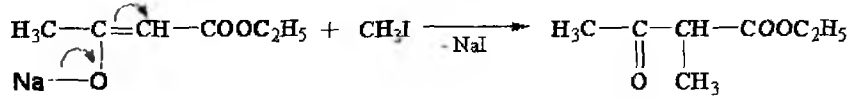
2) Cl-Hg-CH2-CH2-OH + HCl →?

Yechish: berilgan simoborganik birikmalarida σ,σ – mezomer ta'sir mavjud bo'lgani uchun (C-Hg va C-Cl yoki C-Hg va C-OH), bu birikmalardagi Cl va –OH guruhlarning almashinish reaksiyasi atsetilen va etilen gazlarining osonlik bilan ajralib chiqishi bilan boradi:



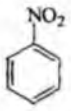
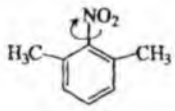
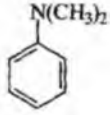
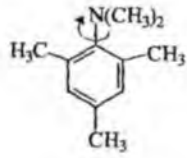
3. Natriyatsetosirka efiri bilan metiliodid orasidagi reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish: natriyatsetosirka efiri molekulasida ham σ,π- mezomer ta'sir borligi tufayli reaksiya, asosan, reaksion markazning kislorod atomidan uglerod atomiga ko'chishi bilan boradi:



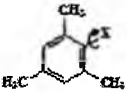
10. MEZOMERIYA VA FAZOVIY TA'SIR

Fazoviy qarshilik tufayli ta'sir qiluvchi guruhlarning mezomer ta'siri kamayadi, chunki elektronlarning tutashish tekisliklari (koplanarligi) o'zgaradi. Bu esa molekulaning qutblanishiga va boshqa fizik, kimyoviy xossalariga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Masalan, nitrobenzol va dimetilanilin hosilalarining dipol momentlari quyidagi qatorda kamayib boradi:

3.95 D 3.64 D 1.58 D 1.03 D

Koplanarlikning buzilishi fazoviy qarshilik tufayli C-N bog'i atrofida burilish bilan sodir bo'ladi. X= $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$ va $-NO_2$

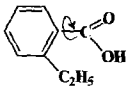


bo'lganda birikmalardagi bunday burilish mos ravishda 65^o, 49^o va 54^o ni tashkil qiladi. Bunday burilish natijasida mezomer ta'sir 58%, 35% va 41%ga kamayadi. Burilishni rentgenstruktura analizi hamda UB-spektrlari tasdiqlaydi.

Misollar

1. o- va p-etilbenzoy kislotalarining kuchini taqqoslang.

Yechish: fazoviy qiyinchilik tufayli o-etilbenzoy kislotasi molekulasida benzol yadrosi bilan karboksil guruhining koplanarligi buziladi, yadroning +M

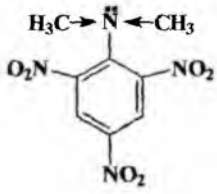


ta'siri keskin kamayadi va kislotaning kuchi ortadi. Shuning uchun o-etilbenzoy kislota p-etilbenzoy kislotasidan kuchlidir.

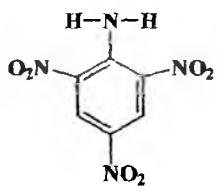
2. 2,4,6-uchnitroanilin kuchli asosmi yoki 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilin kuchli asosmi?

Yechish: 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilinning asosliligi 2,4,6-uchnitroanilinning asosliligidan katta. Buning ikki sababi bor.

Birinchi sabab: 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilinning azot atomida joylashgan ikkita metil guruhining musbat induksion +I ta'siri tufayli azot atomi atrofidagi elektron zichlik ortganligi uchun bu birikmadagi asoslik ham 2,4,6-uchnitroanilinning asosliligidan katta bo'ladi.

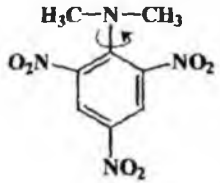


$pK_a = 9,3$

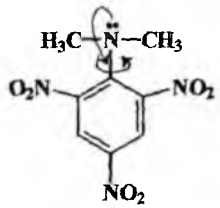


$pK_a = 4,7$

Ikkinchi sabab: fazoviy qiyinchilik tufayli 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilindagi benzol yadrosi bilan N,N-dimetilamino guruhining koplanarligi ko'proq buziladi:



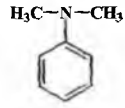
Buning natijasida asoslikning kamayishiga sabab bo'luvchi N,N-dimetilamin guruhi azot atomining musbat mezomer ta'siri ham kamayadi, azot atomining asosligi ortadi:

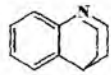


Bu 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilin asosligining 2,4,6-uchnitroanilinning asosliligidan katta bo'lishining asosiy sababidir.

3. Quyidagi birikmalarning asosligi qaysi tartibda ortadi:

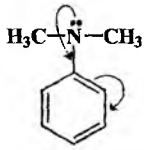
1. N,N-dimetilanilin



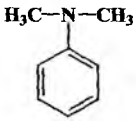
2. Benzxinuklidin 

3. Xinuklidin 

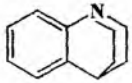
Yechish: azot atomining benzol yadrosiga nisbatan ko'rsatadigan musbat mezomer ta'siri +M tufayli N,N-dimetilanilinning asosligi alifatik aminlar yoki bizning misolimizdagi benzxinuklidin va xinuklidin asosliligidan kichik bo'ladi:



Benzxinuklidin molekulasida fazoviy qiyinchilik tufayli bu ta'sir keskin kamayadi, asoslik esa ortadi. Xinuklidin molekulasidagi azotning asosliligi eng katta bo'ladi.



$pK_a = 5,06$



$pK_a = 7,79$



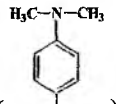
$pK_a = 10,58$

11. MEZOMERIYA VA REAKSION MARKAZNING KO'CHISHI

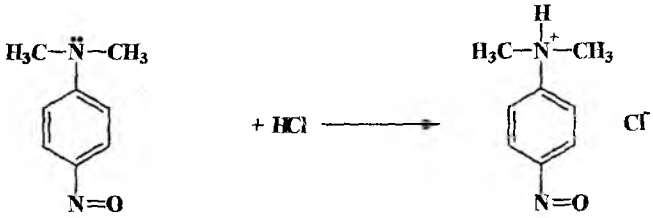
Molekulada atomlar yoki guruhlarning bir-biriga mezomer ta'siri tufayli reaksiyaga kirishayotgan molekula tarkibidagi faol reaksion markazning ko'chishi sodir bo'ladi. Boshqacha so'z bilan aytganda, reaksiyaga kirishishi kerak bo'lgan markaz mezomeriya tufayli reaksiyaga kirishmay, molekulaning boshqa qismida reaksion markaz paydo bo'ladi va reaksiyaga kirishadi. Kutilgan reaksiya o'rniga boshqa reaksiya sodir bo'ladi.

Misollar

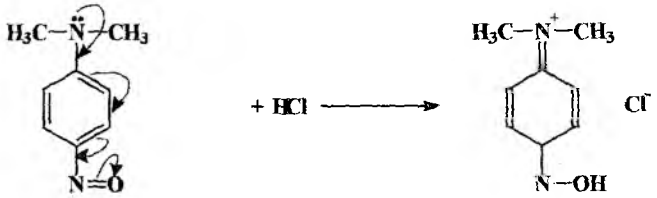
1. p-nitrozo-N,N-dimetilanilinga xlorid kislota ta'sir ettirilsa, qanday mahsulot hosil bo'ladi?



Yechish: bu reaksiya kislota bilan (HCl) asosning ( ) o'zaro ta'sir reaksiyasidir. Bu reaksiya natijasida, odatda, quydagicha mahsulot hosil bo'lishi kerak edi:

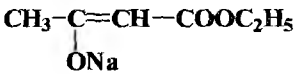


Ammo reaksiya shu tarzda sodir bo'lmaydi, molekulada atomlarning uzoq masofaga ta'sir etuvchi mezomer ta'siri tufayli reaksion markaz ko'chadi va proton kislorod atomiga birikadi:



2. Natriyatsetosirka efirini metilyodid bilan metillash reaksiyasi tenglamasini yozing.

Yechish: natriyatsetosirka efiri enol tuzilishga ega:

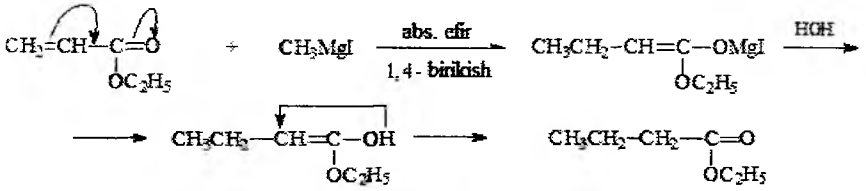


Uning metilyodid bilan reaksiyasi enolyat kislorod atomi hisobiga borishi kerak edi. Ammo mezomeriya tufayli reaksion markaz kislorod atomidan uglerod atomiga ko'chadi va reaksiya uglerod atomi hisobiga ketadi:

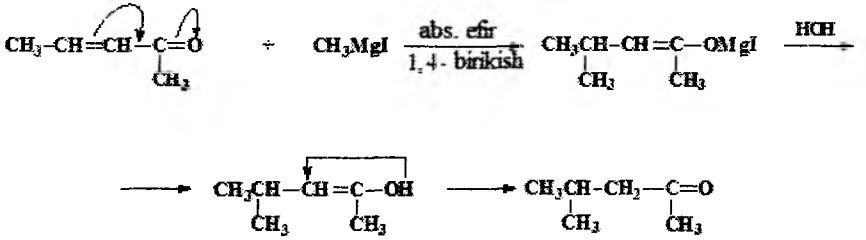


3. Etilakrilat va penten-3-on-2 larning metilmagniy yodid bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

Yechish: murakkab efirlar, aldegid yoki ketonlar Grinyar reaksiyasi bilan reaksiyaga kirishganda, odatda, karbonil guruhga magniy organik birikmaning birikishi sodir bo'ladi. Ammo karbonil guruhining molekuladagi C=C bog'i elektronlari bilan mezomer ta'sirlashuvi mavjud bo'lsa, bu reaksiya karbonil guruhiga emas, balki C=C qo'sh bog' hisobiga ketadi, reaksion markaz ko'chadi:

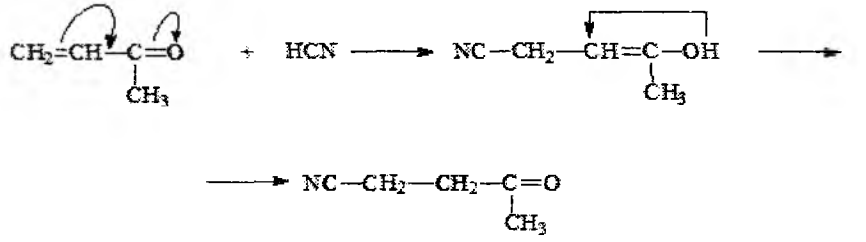


Penten-3-on-2 ham, asosan, 1,4-birikish hisobiga reaksiyaga kirishadi:



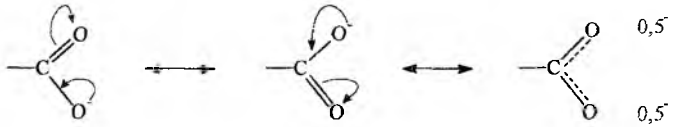
4. Metilvinil ketonga vodorod sianidning birikish reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish: bu reaksiya ham yuqoridagi misolga o'xshash bo'lib, molekuladagi atomlarning mezomer ta'siri tufayli reaksiya 1,2-(ya'ni karbonil guruh hisobiga) emas, balki 1,4-holatda sodir bo'ladi:

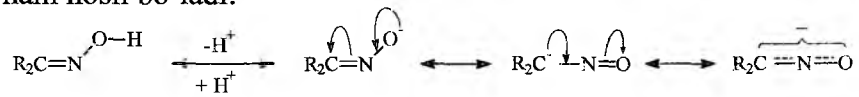


12. ION VA RADIKALLARDAGI HAMDA UCH A'ZOLI HALQA TUTGAN TO'YINMAGAN BIRIKMALARDAGI MEZOMERIYA

Organik reaksiyalar vaqtida ko'pincha karboniy ionlar: karbokationlar yoki karboanionlar hosil bo'ladi. Ularning ichki barqarorligi ionlarning elektron tuzilishiga bog'liq. Masalan, karboksilat anionining barqarorligi ionlarning kislorod anioni bilan karbonil guruhning o'zaro mezomer ta'siri bilan tushuntiriladi:

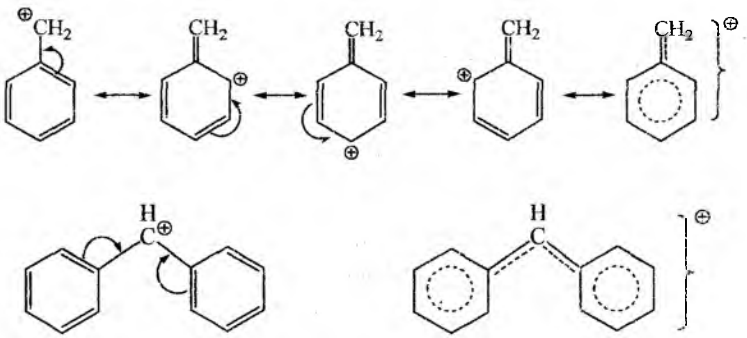


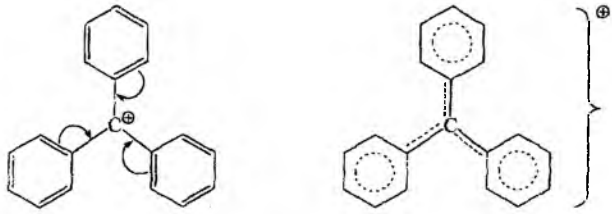
Shunga o'xshash anion keton oksimlarining dissotsiatsiyasida ham hosil bo'ladi:



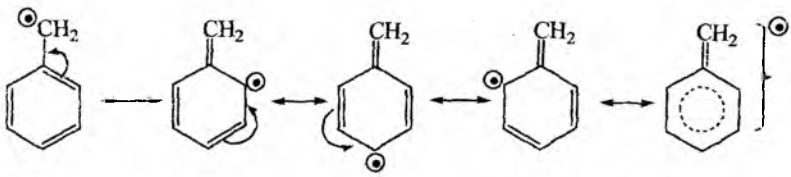
Alkil guruhlar tarkibidagi elektronoakseptor atomlar bunday manfiy zarrachalar barqarorligining oshishiga yordam beradi.

Mono-, di- va ucharilmetil karboniy ionlari (karbokationlar) birinchi navbatda aromatik yadrodagi π-elektronlar vositasida (ularning +M musbat mezomer ta'siri tufayli) barqarorlashadi. Natijada musbat zaryad barcha aromatik yadrolar o'rtasida bir tekis taqsimlanadi:

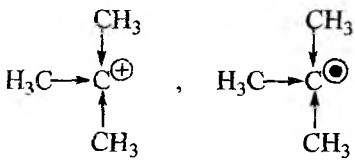




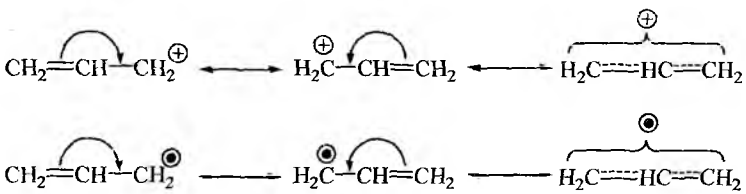
Agar aromatik yadrolarning o- va p- holatlarida elektronodonor guruhlar mavjud bo'lsa, ular ham musbat zaryadning delokallanishiga yordam beradi. Shu xildagi radikallar (toq elektronli zarrachalar)ning stabillashuvi ham o'xshashdir, chunki erkin radikallar ham elektrofil tabiatga ega:



Alifatik qatordagi ionlar va radikallarning barqarorlashuvi yuqoridagiga o'xshash:



Uchlamchi butil kationi va radikalining metil guruhlarning musbat induksion ta'siri tufayli barqarorlashishi.

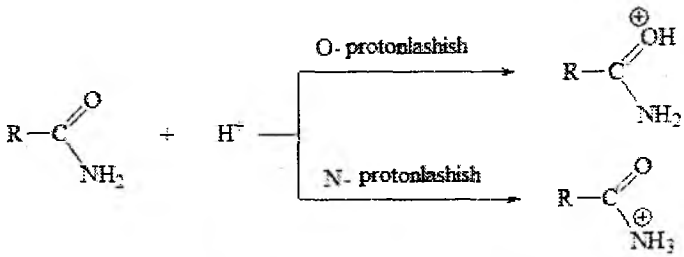


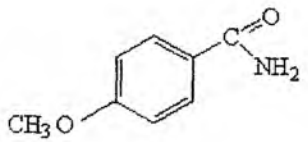
Allil kationi va radikali vinil guruhining musbat mezomer +M ta'siri tufayli barqarorlashadi. Shu sababli uchlamchi butil, allil kation va radikallari barqaror zarrachalardir.

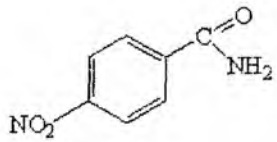
Uch a'zoli halqa tutgan vinilsiklopropan kabi birikmalarda siklopropan halqasi va vinil guruhi o'zaro mezomer ta'sirida bo'ladi. Bunga sabab siklopropan halqasidagi uglerod atomining valent burchaklari tetraedrik burchakli holatdan chetlashganligida. Bunday chetlanish uch a'zoli siklopropan halqasining elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Bu tushuntirish siklopropan halqasidagi uglerod atomlari sp2-gibrid elektronlarga ega degan taxminga asoslanadi. Siklopropan halqasida σ-, π- yoki τ- (tau "banan") bog'lar mavjud deb taxmin qilinadi. Amalda siklopropan halqasidagi bog'lar oddiy σ-bog' bilan π-bog' o'rtasidagi oraliq holatni egallaydi. Shuning uchun vinilsiklopropan molekulasidagi halqa birikish reaksiyalarida alkilsiklopropanga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi.

Misollar

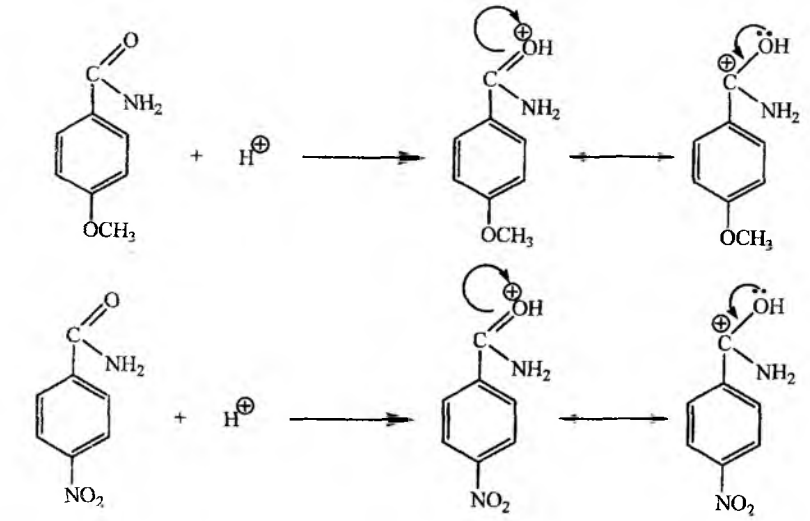
1. Kislota amidlari tuzilishiga qarab kislotalar ta'sirida kislorod O-atomi bo'yicha ham, azot N-atomi bo'yicha ham protonlanishi mumkin. Quyidagi amidlarning qaysi birida o-protonlanish ehtimoli ko'proq:



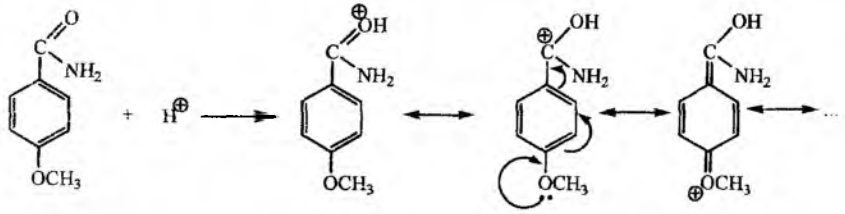




Yechish: ma'lumki, qaysi amidning O-protonlanishi natijasida hosil bo'lgan ionning barqarorligi katta bo'lsa, shu amidga ko'proq O-protonlanish sodir bo'ladi. Ikkala amidning O-protonlanish mahsulotlarini yozib ko'raylik:

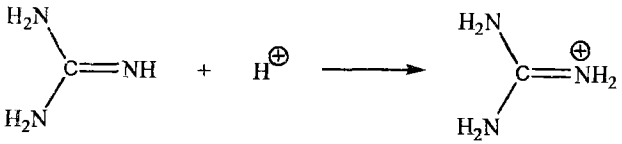


O-protonlanish natijasida hosil bo'lgan karbokation benzol halqasining p-holatida turgan elektronodonor guruh ($-OCH_3$) vositasida barqarorlashadi, elektronoakseptor guruh ($-NO_2$) vositasida esa qarorsizlanadi. Demak, p-metoksibenzamidda O-protonlanish ehtimolligi ko'pdir:

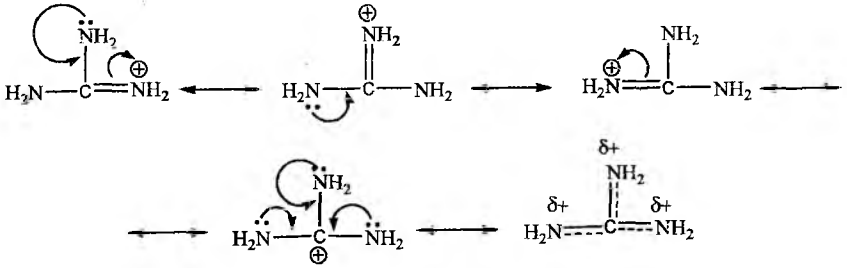


2. Guanidin $(NH_2)_2C{=}NH$ ga proton birikkanda hosil bo'ladigan kationning mezomer (rezonans) formulalarini yozing.

Yechish: guanidinga proton birikish sxemasini yozamiz:

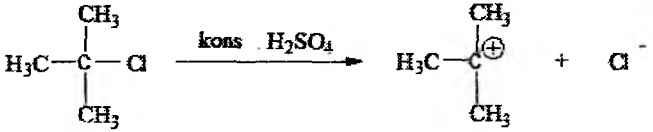


Bu ion ichki mezomeriya tufayli barqarorlashadi:

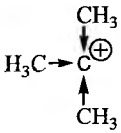


3. Konsentrlangan sulfat kislotasida eritilgan uchlamchi butil xlorid is gazi bilan to'yintirilgan va suvga qo'yilgan. Bunda uchmetil sirka kislotasi hosil bo'lgan. Bunga sabab nima?

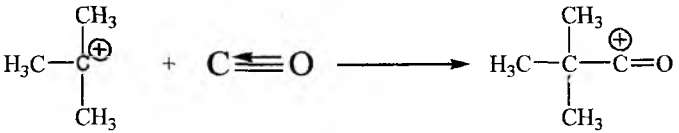
Yechish: uchlamchi butilxlorid konsentrlangan sulfat kislota eritmasida dissotsilanadi va uchlamchi butil kationi hosil bo'ladi:



Bu kation metil guruhlarning induksion (+I) ta'siri tufayli barqarorlashadi:



Bu kation is gazi bilan quydagicha reaksiyaga kirishib yangi kation hosil qiladi:

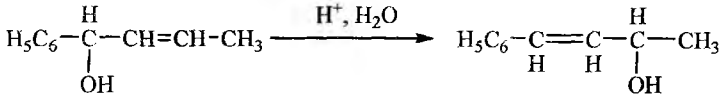


Yangi kation esa suv bilan reaksiyaga kirishib uchmetilsirka kislotasini hosil qiladi:

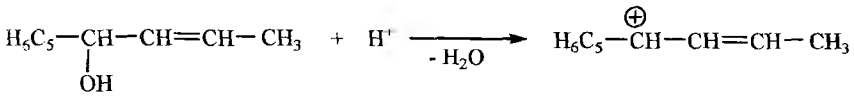


4. 4-fenil-buten-2-ol-4 kislotali suv eritmasida qizdirilganda oson izomerlanib 4-fenil-buten-3-ol-2 ga aylanadi. Bunga sabab nima?

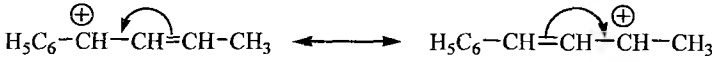
Yechish: 4-fenil-buten-2-ol-4 ning izomerlanib 4-fenil-buten-3-ol-2 ga aylanish reaksiya tenglamasini yozamiz:



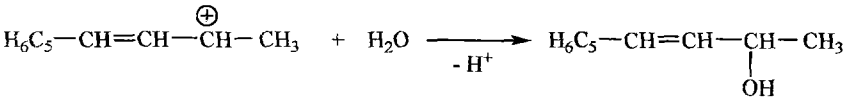
Bu izomerlanishning sababi reaksiya vaqtida oraliq mahsulot (zarracha) sifatida karboniy ion (karbokation) hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan bu karbokation qo'sh bog'dagi elektronlarning musbat mezomer ta'siri tufayli barqarorlashadi va buning natijasida yangi mezomer karbokation hosil bo'ladi:



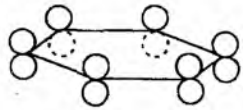
Bu karbokation esa suv bilan reaksiyaga kirishib, reaksiyaga olingan spirtga izomer bo'lgan spirtga aylanadi:



13. AROMATIK HOLAT. XYUKKEL QOIDASI

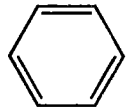
Organik kimyoning asosiy muammolaridan biri benzol va uning tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan. Bu muammoni 1931-yilda E.Xyukkel to'lqin mexanikasi yordamida hal qildi.

C_6H_6 – benzol molekulasining yassi (tekis) tuzilishi uglerod atomlari elektronlarining sp^2-gibridlanishiga ega ekanini ko'rsatadi. Har bir uglerod p-atom orbitallarining o'qlari halqa tekisligiga perpendikulyar joylashgan:

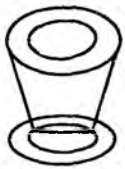


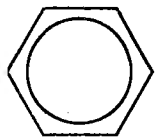
Tushunarliki, bunda 1,2- ,3,4- va 5,6- uglerod atomlarining p-atom orbitallari yonlama tutashishi mumkin va natijada lokallangan molekulyar orbitallar yoki Kekule strukturasi hosil bo'ladi.





Haqiqatda esa har bir p-orbital ikki tomonlama tutashadi va bunda delokallashgan molekulyar orbitallar hosil bo'ladi:





Bunda halqa tekisligining past va yuqori qismida manfiy zaryadli ikkita halqa vujudga keladi. Elektronlarning bunday taqsimlanishi shu bilan isbot qilinadiki, benzol molekulasidagi uglerod-uglerod bog'lar bir xil 1,40 Å (0,140 nm) uzunlikka ega. Bu uzunlik oddiy 1,54 Å va qo'sh 1,34 Å bog'lar uzunligining o'rtacha qiymatidir. Molekula muntazam oltiburchakdan iborat bo'lib, unda oddiy bog' ham, qo'sh bog' ham amalda yo'q.

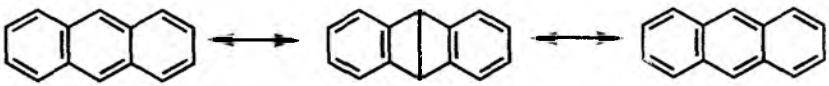
Benzol yuqori barqarorlikka ega bo'lgan molekuladir. Bu barqarorlikning sabablari quydagilardan iborat:

1. Har bir uglerod atomidagi uchta σ-bog' bitta tekislikda yotadi va bir-biriga nisbatan 120^0 li optimal burchakda joylashadi.

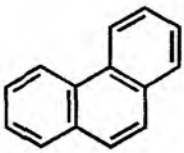
2. Barcha oltita p-elektron siklik delokallangan molekulyar orbitallar hosil qilishda ishtirok etadi. Elektronlarning bunday taqsimlanishi ularning uchta lokallangan π-orbitallarda taqsimlanishidan energetik jihatdan qulayroqdir. Benzol gidrogenlanganda uch mol

siklogeksen gidrogenlangandagiga nisbatan 36 kkal/mol kam energiya ajralib chiqadi. Bu energiya stabillanish yoki delokallanish energiyasi deb ataladi. Siklik delokallanish tufayli molekulaning barqarorlashishi benzol uchun birikish reaksiyasi emas, balki almashinish reaksiyasi xarakterli ekanini tushuntiradi. Almashinish reaksiyalarida aromatiklik to'liq saqlanadi, birikish reaksiyasida esa u buziladi.

Xyukkel qoidasi bo'yicha aromatik birikmalardagi delokallangan π-elektronlarning umumiy soni (N) N=4n+2 qiymatga ega bo'ladi. Bunday n = 0,1,2, ...n natural sonlardir. Demak, aromatik birikmalardagi delokallangan elektronlarning soni 2,6,10,14,18 va h.k. bo'lishi mumkin. Molekula aromatik holatda bo'lishi uchun 6 ta π-elektronni Kekule formulasidek 3 ta qo'sh bog'ga guruhlash mumkin bo'lishi kerak. Bu shart chiziqli kondensirlangan aromatik birikmalarda (atsenlarda) bajarilmaydi. Masalan, antratsen uchun faqat 2 ta yadro uchun bunday formula yozish mumkin, uchinchi yadro esa uchta qo'sh bog' bilan yozilmaydi:



Fenantrenda esa shart bajariladi:

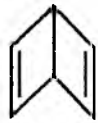


Shuning uchun antratsenning aromatik xarakteri fenantrennikidan kamroq va u 9,10-holatlarida olefinlar kabi birikish reaksiyasiga kirishadi. Yuqori molekulyar atsenlarda diyenli xarakter yanada kuchlidir.

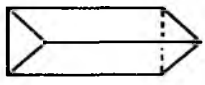
Yuqorida keltirilgan antratsen formulalarning ikkinchisidagi o'rta halqa 1867-yilda Dyuar tomonidan benzol uchun taklif qilingan formulaga mos keladi:

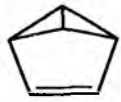


yoki



Dyuar benzoli deb ataluvchi moddaning molekulasi tekis bo'lmagan tuzilishga ega. Benzol uchun taklif qilingan prizman (Ladenburg), benzvalen (Xyukkel)lar ham tekis tuzilishga ega emas:

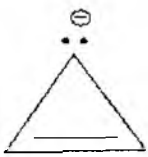




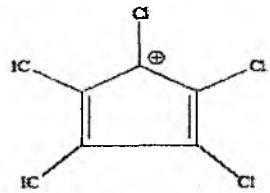
Benzolning valent izomerlari deb ataluvchi bu moddalar aromatik birikmalar emas, ular ultrabinafsha nurlar ta'siri ostida bir-biriga, shu jumladan, aromatik benzolga aylanadi.

Antiaromatiklik

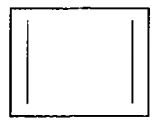
N=4n n = 0,1,2, ...n formulaga mos keladigan, kon'yugirlangan π-elektronlar sistemasiga ega bo'lgan siklik birikmalar antiaromatik birikmalar deyiladi. Masalan, siklopropenil anioni, pentaxlorsiklopentadiyenil kationi, siklobutadiyen-1,3 kabilar antiaromatik birikmalar:



siklopropenil anioni



pentaxlorsiklopentadiyenil kation

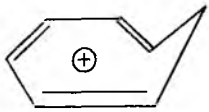


siklobutadiyen-1.3

Gomoaromatiklik

Notekis tuzilishga ega bo'lgan, kon'yugirlangan qo'shbog' elektronlarining fazoda yaqinlashib o'zaro ta'sirlashishi natijasida

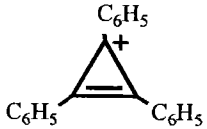
vujudga keladigan siklik sistemalar gomoaromatik sistemalar deyiladi. Bunday birikmaga gomotropiliy kationi misol bo'ladi.



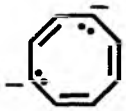
Misol va masalalar

1. Quyida keltirilgan birikmalardan qaysilari aromatik birikmalar?

a) 1,2,3-uchfenilsiklopropeniliy kationi



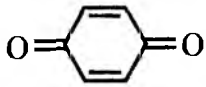
b) Siklooktatriyen dianioni



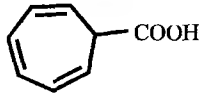
v) Siklobutadiyen



g) p-benzoxinon



d) 2,4,6 - siklogeptatriyen-1-karbon kislota



Yechish: bu misollarni yechish uchun Xyukkelning aromatiklik qoidasini qo'llaymiz.

a) 1,2,3-trifenilsiklopropenil kationi uchun Xyukkel qoidasi N=4n+2 ni

qo'llash mumkin. Bu formulada n=0, N=2. Shuning uchun bu kation aromatik modda, uning formulasini quydagicha yozish mumkin:



b) Siklooktatetraen dianioni ham Xyukkel qoidasiga bo'ysunadi n=2. N=10. Dianion 10 ta delokallashgan π-elektron sistemasiga ega. Shuning uchun u aromatik xarakterga ega.



v) Xyukkel qoidasi buziladi, chunki N = 2, 6, 10... bo'lishi kerak. Siklobutadiyen aromatik modda emas.

g) p-Benzoxinon molekulasi yopiq π-elekron sistemasiga ega emas, Xyukkel qoidasiga bo'ysunmaydi. Shuning uchun u aromatik xossaga ega emas, balki u siklik to'yinmagan keton, xolos.

d) 2,4,6-siklogeptatriyen-1-karbon kislotasi yadrosidagi elektronlar yopiq, tutashgan sistemani tashkil qilmaydi, π-elektronlar soni N=6 bo'lishiga qaramay bu modda aromatik emas.

14. MOLEKULADAGI ATOMLAR TA'SIRINI MIQDORIY JIHATDAN ANIQLASH. KORRELYATSION TENGLAMALAR. O'RINBOSARLAR VA REAKSIYALARNING KONSTANTALARI

O'rinbosarlar ta'siri hozirgi vaqtda ko'pincha yarim-emperik usul bilan hisobga olinadi. Bu usul reaksiyaning muvozanat yoki tezlik konstantasini asos qilib olishi mumkin:

$\Delta G^0 = -2{,}3\ RT\ lgK_{muv}$ – muvozanatdagi reaksiyalar uchun.

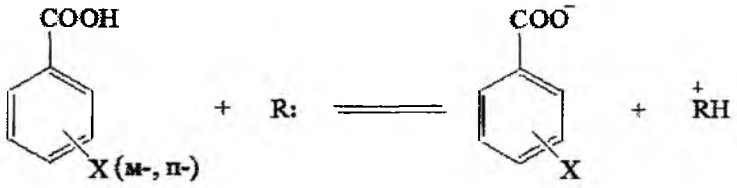
$\Delta G^{\neq} = -2{,}3\ RT\ lgK_{tez}$ – reaksiya tezligi uchun.

Bunda ΔG0 – standart erkin energiyaning o'zgarishi;

$\Delta G^{\neq}$ – standart aktivlanish energiyasining o‘zgarishi;

T – absolyut temperatura; R – universal gaz doimiysi.

Muvozanatdagi reaksiyaga misol qilib m- va p-holatlarida o‘rinbosarlar tutgan benzoy kislotalarining dissotsiatsiyasini olish mumkin:



Bunda X-o‘rinbosarning induksion va mezomer ta’siri birgalikda olib qaraladi. O‘rinbosarlar m- va p- holatlarda bo‘lgani uchun ularning dissotsiatsiyaga fazoviy ta’siri bo‘lmaydi.

X-o‘rinbosar ta’sirini shartli ravishda ta’sirni uzatish mexanizmi va reaksion markazning elektron ta’siriga sezgirligini hisobga oluvchi α faktorga ko‘paytirilgan S harfi bilan ifodalaymiz (Sα).

Erituvchi-reagentning ta’sirini erkin energiya tarkibiga kiruvchi β-sezgirlik faktoriga ko‘paytirilgan r harfi bilan ifodalaymiz (rβ).

Vodorodi almashingan va almashinmagan kislotalar uchun dissotsiatsiya konstantalarini mos ravishda quydagicha ifodalash mumkin:

$$\lg K_X = S\alpha \cdot r\beta \qquad \text{va} \qquad \lg K_0 = S_0\alpha \cdot r\beta$$

Bu konstantalar ayirmasi yoki farqi esa quydagicha topiladi:

$$\lg K_X - \lg K_0 = \lg \frac{K_X}{K_0} = \rho\beta\,(S - S_0)\alpha$$

Agar vodorodni o‘rinbosar sifatidagi ta’siri hisobga olinmasa, ya’ni $S_0=0$ bo‘lsa va $S\alpha=\sigma$, $r\beta=\rho$ deb olinsa, tenglama quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho\sigma$$

Bu tenglama emperik jihatdan Gammet tomonidan keltirib chiqarilgan bo'lib, uning nomi bilan yuritiladi. Tenglama o'rinbosarlar ta'sirini erkin energiya bilan bog'lagani uchun, u erkin energiyaning chiziqli bog'lanishi (korrelyasiyasi) deb ataladi. Shuning uchun bu tenglama korrelyatsion tenglama deb ataladi. Bu tenglamadagi σ – o'rinbosarning konstantasi deb ataladi. ρ – erituvchi, temperatura va reagent xarakteri bilan bog'liq bo'lgan faktorlarni o'z ichiga oluvchi reaksiya konstantasi deb ataladi.

Bunday tenglamalar o'rinbosarlar ta'sirini moddaning fizik xossalari bilan bog'lash uchun ham ishlatilishi mumkin. Bunday xossalar sifatida UB- va IQ-spektrlardagi yutilish chizig'ining o'rni va intensivligi, YAMR spektrlaridagi kimyoviy siljish, dipol momenti, polyarografik yarim to'lqin potensiallari olinishi mumkin.

M- va p-holatlardagi vodorodi almashingan benzoy kislotalarining suvdagi va 25^{0}C dagi dissotsiatsiyasi uchun reaksion konstanta shartli ravishda ρ=1 deb olinadi. Bunda IgK_X-IgK_H yoki pK_H-pK_X ayirma bevosita o'rinbosar X ning konstantasini beradi, ularni esa boshqa reaksiyalarning ρ konstantalarini hisoblash uchun ishlatish mumkin.

σ-konstanta musbat ishoraga ega bo'lsa (+), o'rinbosar reaksion markazdagi musbat (+) zaryadni oshiradi, ya'ni o'rinbosar –I va –M ta'sirlarga ega bo'ladi, vodorodi almashingan benzoy kislotasining kuchi benzoy kislotaning kuchidan katta bo'ladi.

σ-konstanta manfiy ishoraga ega bo'lsa (-), o'rinbosar reaksion markazdagi manfiy (-) zaryadni oshiradi, ya'ni u +I va +M ta'sirlarga ega bo'ladi, bunda vodorodi almashingan kislota benzoy kislotaning o'ziga qaraganda kuchsiz bo'ladi.

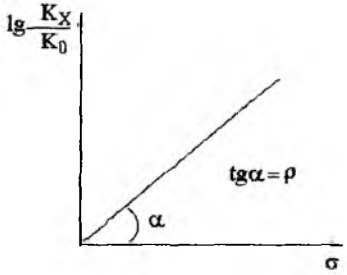
ρ-konstanta (+) musbat ishorali bo'lsa, bu nukleofil reaksiyaning belgisidir.

ρ-konstanta (-) manfiy ishorali bo'lsa, bu elektrofil reaksiyaning belgisidir.

ρ-konstantaning absolyut qiymati /ρ/ kichik bo'lsa, u reagentlar reaksion qobiliyatining katta ekanini bildiradi.

ρ-konstantaning absolyut qiymati /ρ/ katta bo'lsa, reagentlarning reaksion qobiliyati past bo'ladi. ρ – tegishli reaksiyaning elektronga bo'lgan ehtiyojining o'lchovidir.

Gammet tenglamasi va boshqa korrelyatsion tenglamalar grafik tarzda to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Odatda, lgK_X/K_H ning σ-ga bog'liqlik grafigi chiziladi. Bunda ordinata o'qiga tajribada topilgan lgK ning qiymatlari, abssissa o'qiga esa σX qiymatlari qo'yiladi. Olingan to'g'ri chiziqning yotiqligi (tgα) ρ-konstantasini beradi.



Gammet tenglamasi grafigi

Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ-(Gammet) konstantalari keltirilgan.

X	H	O^-	COO^-	CH_3	Uchlamchi C_4H_9-	C_6H_5	OH	OCH_3	NH_2
σ_m	0	-0,7	-0,1	-0,07	-0,1	+0,06	+0,12	+0,11	-0,16
σ_p	0	-0,52	0	-0,17	-0,2	-0,01	-0,37	-0,27	-0,66

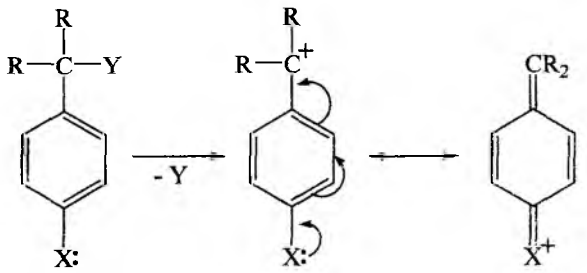
F	Cl	CN	NO_2	$^+NH_3$
+ 0.33	+ 0.37	+ 0.56	+ 0.71	+ 0.63
+ 0.06	+ 0.23	+ 0.65	+ 0.78	-

O'rinbosarlarning boshqa konstantalari

σ^+- *Braun konstantalari*

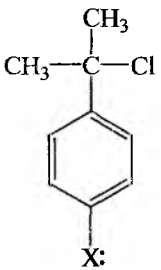
O'rinbosarning reaksion markazdan uzoqligi va dipol oriyentatsiyasining turlicha bo'lganligi uchun m- va p-holatda joylashgan

bir xil o‘rinbosar uchun turli konstanta ishlatishga to‘g‘ri keladi. Masalan, benzil turdagi birikmalarda reaksiya vaqtida hosil bo‘ladigan elektron taqchillik (kation yoki radikalning hosil bo‘lishi) tegishli p-holatdagi o‘rinbosarning mezomer ta’siri tufayli ma’lum darajada kamayishi mumkin:



Buning natijasida, mezomeriyaga layoqatli bo‘lgan sistemaning uzayishi kuzatiladi, bu esa o‘rinbosarning σ-konstantasiga ta’sir qiladi. Bu holda o‘rinbosar ta’siri mezomer +M ulushining ko‘payishini hisobga olish kerak. Bu ta’sir maxsus konstanta ***σ⁺-o‘rinbosarning elektrofil konstantasi*** – Braun konstantasi yordamida ifodalanadi. Ular odatdagi σ-(Gammet) konstantalarga nisbatan manfiyroq qiymatlarga ega. σ⁺-konstantalar p-holatda joylashgan +M ta’sirga ega bo‘lgan o‘rinbosarlarga taalluqli, xolos. m- holatdagi va –M ta’sirga ega bo‘lgan p- holatdagi barcha o‘rinbosarlar uchun odatdagi σ-(Gammet) konstantalar o‘z kuchida qoladi.

σ⁺-konstantalar uchlamchi-kumilxloridlarning 25°C da 90% li suvli atsetondagi gidrolizi tezligi konstantalari asosida aniqlangan.

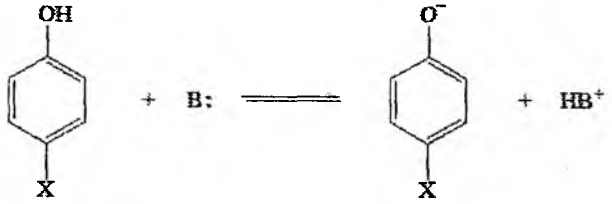


Uchlamchi kumilxlorid

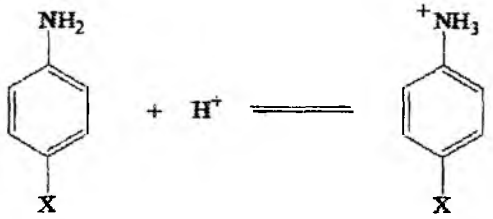
O‘rinbosarlarning elektrofil konstantalari aromatik qatordagi elektrofil almashinish reaksiyalarini o‘rganishda ayniqsa muhimdir. Odatdagi σ-konstantalar (Gammet konstantalari) bilan korrelyatsiya (chiziqli bog‘lanish) bo‘lmaydi. Quyida ba’zi o‘rinbosarlarning σ^+-Braun konstantalari keltirilgan. Taqqoslash uchun Gammet σ-konstantalar ham berilgan:

X	H	CH_3	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	OH	OCH_3	NH_2	$N(CH_3)_2$	F	Cl
σ^+	0	-0.31	-0.25	-0.18	-0.92	-0.75	-1.3	-1.7	-0.07	+0.1
σ	0	-0.17	-0.20	-0.01	-0.37	-0.27	-0.56	-	+0.06	+0.23

Fenollarning deprotonlanishi:



Anilinlarning protonlanishi:



kabi reaksiyalarida p-holatda joylashgan o‘rinbosarlarning kuchli manfiy mezomer -M ta’sirini hisobga olgan nukleofil σ^- konstantalar ishlatilgandagina yaxshi korrelyatsiya olinadi, chunki ularda mezomeriyaning kuchli ta’siri hisobiga olingan bo‘ladi. σ^- konstantalarning qiymati odatdagi σ-konstantalar (Gammet konstantalari) ga nisbatan musbatroq qiymatga ega bo‘ladi. Masalan:

X	$-NO_2$	-CHO	-CN	$-COCH_3$
σ^-_p	+1,27	+1,03	+0,88	+0,84
σ_m	+0,43	+0,43	+0,60	+0,50

σ^- konstantalari amalda σ^+-Braun konstantalariga nisbatan kamroq ishlatiladi.

Shunday qilib, elektronga bo'lgan talabi turlicha bo'lgan turli reaksiyalarda o'rinbosarning induksion va mezomer ta'sirlarining hissasi turlicha bo'ladi. Shuning uchun har bir o'rganilayotgan yangi reaksiya uchun o'rinbosarning yangi konstantalarini qo'llashga to'g'ri keladi, chunki ayni shu holdagina korrelyatsiya yaxshi bo'ladi. Hozirgi vaqtda bunday konstantalarning soni 40 tadan ko'p.

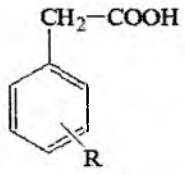
Agar p-holatdagi o'rinbosarning ta'siri faqat induksion (I) va mezomer (M) ta'sirlardan iborat deb olinsa, quyidagi tenglamalar to'g'ri bo'ladi.

$$\sigma_{p-} = \sigma_I + \sigma_M ; \textit{bundan } \sigma_M = \sigma_{p-} - \sigma_I \textit{ yoki } \sigma_I = \sigma_{p-} - \sigma_M$$

O'rinbosarlarning p- va m- holatdagi σ-konstantalaridan foydalanib quyidagi tenglamalar yordamida o'rinbosarning induksion σ_I va mezomer σ_M ta'sirlarini hisoblash mumkin:

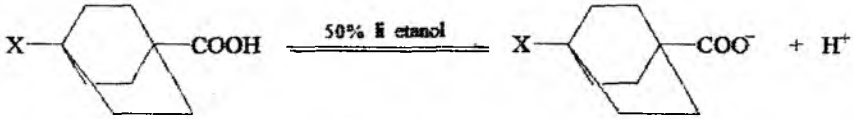
$$\sigma_I = \frac{3\sigma_{<-} - \sigma_{?-}}{2} \quad ; \quad \sigma_M = \frac{3(\sigma_{?-} - \sigma_{<-})}{2}$$

O'rinbosar induksion ta'sirini uning mezomer ta'siridan ajratish uchun reaksion markaz bilan aromatik yadro orasiga mezomer ta'sirini yo'qotuvchi sp^3-gibridlangan uglerod atomi kiritiladi.



Induksion konstantalar - σ_I

4-holatda almashingan bitsiklo [2,2,2] oktankarbon kislotalar o'zining tuzilishiga ko'ra benzoy kislotalariga o'xshash bo'lgani uchun ularning dissotsilanish konstantalari uchun o'shanday munosabatlardan foydalanish mumkin:



Reaksiya suvda emas, 50% li suvli etanolda o'tkazilgani uchun ρ=1 emas, balki ρ=1,52 ga teng. Shuning uchun $\sigma_I = \frac{1}{1.52} \lg \frac{K_X}{K_0}$ bo'ladi. Topilgan σ_I konstantalar o'rinbosarning faqat induksion ta'sirini ifodalaydi. Bu qiymatlar boshqa usullar bilan topilgan σ_I ning qiymatlariga to'liq mos tushadi.

Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ_I konstantalari keltirilgan:

X	H	CH_3	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	OH	OCH_3	NH_2	$N(CH_3)_2$	F	Cl
σ_I	0	-0.5	-0.07	+0.10	+0.25	+0.26	+0.10	+0.10	+0.52	+0.47

Taft konstantalari – σ*

Taft α-holatda turli o'rinbosarlari bo'lgan sirka kislota efirlarini kislotali va ishqoriy muhitda suvli spirt yoki suvli atseton eritmalaridagi gidroliz reaksiyalarini o'rganib hamda reaksiyalarning nisbiy tezliklari orasidagi farqdan foydalanib, yangi tenglama tuzdi:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho^* \sigma^*$$

bu yerda σ*-o'rinbosarning Taft konstantasi.

Taft konstantasini aniqlashda standart sifatida sirka kislota olingan. Bu konstanta σ* ni emperik asosda σ_I konstantasi bilan taqqoslash mumkin.

Taft X CH_2 –COOR dagi X o'rinbosar ta'sirini induksion va fazoviy ta'sirlardan iborat deb qabul qildi:

$$\sigma_I = 0.16\, \sigma^*$$

bu yerda δ – X o'rinbosarning fazoviy konstantasi.

X CH_2 –COOR ning kislotali gidrolizida ham, ishqoriy gidrolizida ham oraliq mahsulot sifatida tetraedrik uglerodli

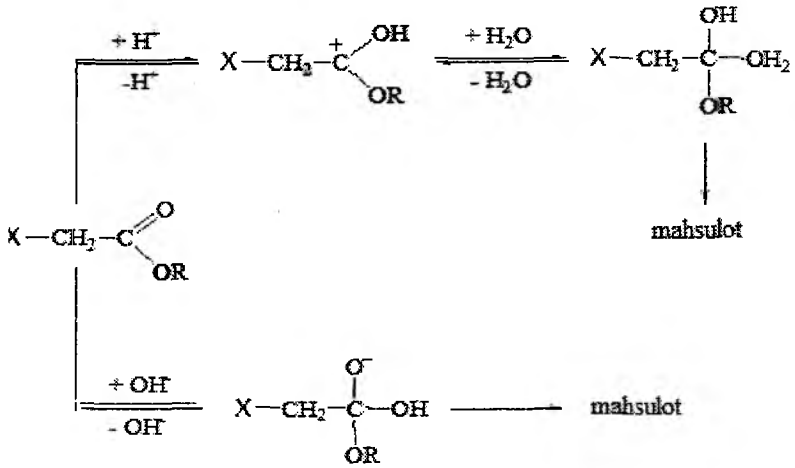
birikma hosil bo'lgani uchun X o'rinbosarning mezomer ta'siri kuzatilmaydi.

Kislotali gidrolizda avval proton, keyin suv birikadi va suvning birikishi reaksiya tezligini belgilaydi. Reaksiyaning birinchi bosqichini X-o'rinbosardagi elektronodonor o'rinbosarlar, ikkinchi bosqichini – elektronoakseptor o'rinbosarlar tezlatadi. O'rinbosar X ga bo'lgan bunday qarama-qarshi talab uning ta'sirini yo'qqa chiqaradi va shuning uchun reaksiyaning tezligi o'rinbosarning qutblantiruvchi ta'siriga emas, balki uning fazoviy ta'siriga bog'liq bo'lib qoladi.

$$\lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_A = \delta E_s$$

Shunday qilib, almashingan sirka kislota X CH_2–COOR efirlarining kislotali muhitda gidrolizi reaksiyalarini o'rganib, X-o'rinbosarning fazoviy konstantalarini aniqlash mumkin δ.

Almashingan sirka kislota efirlarining kislotali (A) va ishqoriy (V) muhitdagi gidrolizlarining sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Efirlarning kislotali va ishqoriy muhitda gidrolizidagi X-o'rinbosarga nisbatan bir xil fazoviy talab qo'yilgani uchun

o‘rinbosarning bunday ta’sirini yo‘qqa chiqaruvchi tenglama tuzish mumkin:

$$\lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_A = (\rho_B - \rho_A)\,\sigma^*$$

$(\rho_V-\rho_A)$ suvli spirt yoki atseton eritmasida 2,48 ga teng. Shuning uchun yangi konstanta Taft σ* konstantasi quyidagicha aniqlanadi:

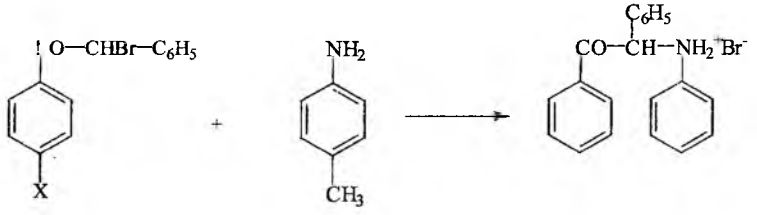
$$\sigma^* = \frac{1}{2{,}48}\left[\lg\left(\frac{K}{K_{CH3}}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_{CH3}}\right)_A\right]$$

Taft tenglamasi korrelyatsion tenglamalarni qo‘llash imkoniyatlarini kengaytiradi. Quyida ba’zi o‘rinbosarlarning σ* Taft konstantalari keltirilgan:

X	H	CH_3	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	OH	OCH_3	F	Cl	Br	NO_2
σ*	+0.49	0	-0.30	+0.60	1.55	+1.45	+3.1	+2.9	+3.6	+3.9

Misollar

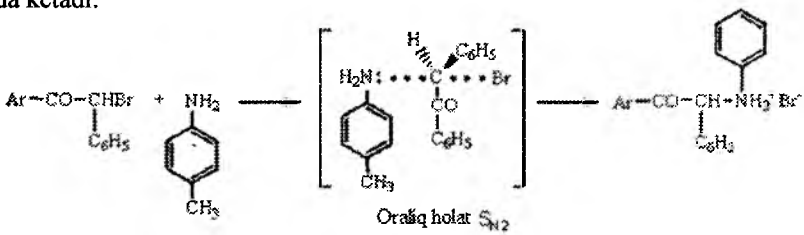
1. Quyidagi reaksiya tezligi Gammet konstantalari σ- bilan yaxshi korrelyasiya beradi va reaksion konstanta ρ musbat qiymatga ega:



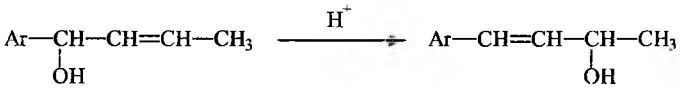
Berilgan ma’lumotlar asosida reaksiyaning mexanizmini taklif qiling.

Yechish: mazkur reaksiya to‘yingan (sp^3) uglerod atomidagi galogen atomining (bromning) aminoguruhga nukleofil almashnishidir. Reaksiya konstantasining musbat ishorasi ham uning nukleofil almashinish reaksiyasi ekanini tasdiqlaydi. σ^+ yoki σ^- konstantalar bilan emas, balki tezlikning oddiy σ-Gammet

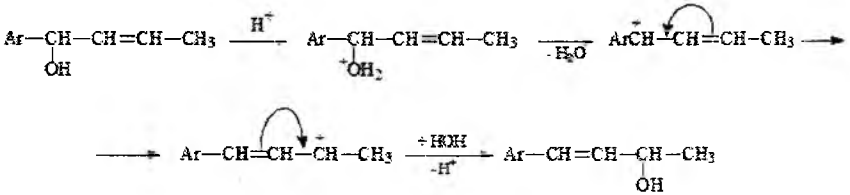
konstantalari bilan yaxshi chiziqli bog'lanishda bo'lishi reaksion markazda musbat yoki manfiy ion hosil bo'lmasligini ko'rsatadi. Shuning uchun reaksiya C-Br bog'i bo'yicha dissotsilanish sodir bo'lmasdan, S_{N2} –sinxron jarayon tarzida ketadi:



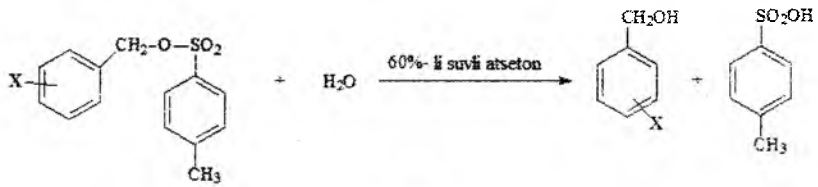
2. Arilpropenilkarbinollarning kislota katalizatorligida boradigan izomerlanish reaksiyasidagi Gammet tenglamasining reaksion konstantasi ρ = - 6,08 qiymatga ega ekanligi ma'lum bo'lsa, u reaksiya mexanizmining qanday ekanligidan darak beradi?



Yechish: ma'lumki, ρ ning absolyut qiymati katta va uning manfiy ishoraga ega ekani reaksion markazdagi elektron zichlikda katta o'zgarish bo'lganidan va reaksiyaning oraliq modda sifatida karbokation hosil bo'lishi bilan ketishini ko'rsatadi:



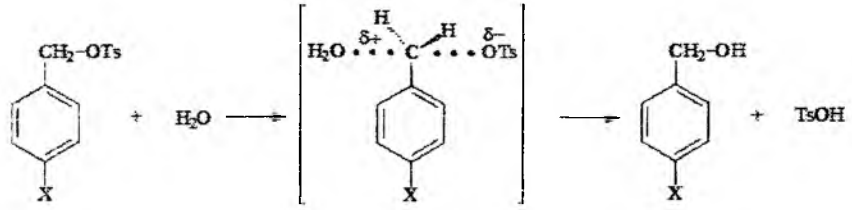
3. Quyidagi sxema bo'yicha boradigan, almashingan benziltozilatlarning 60% li suvli atsetondagi solvoliz reaksiyasi uchun chiziqli bog'lanishning mavjud emaslik sababini tushuntiring:

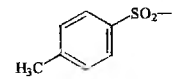


Yechish: ikkita bir-biri bilan raqobat qiluvchi mexanizmlar bir xil ishorali turli qiymatdagi ρ bilan xarakterlanganda, to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetlanish sodir bo'ladi. Benziltozilat yadrosidagi o'rinbosarlar (X) elektronodonor bo'lsa, 60% li suvli atseton eritmasidagi solvoliz reaksiyasi S_N1 mexanizmi bo'yicha karbakation hosil bo'lish orqali ketadi:

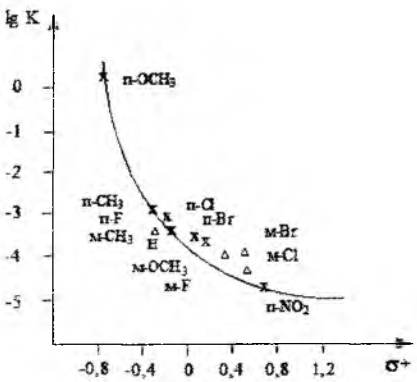
$$X{-}C_6H_4{-}CH_2{-}OTs \longrightarrow X{-}C_6H_4{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} X{-}C_6H_4{-}CH_2{-}OH$$

Bu reaksiya ρ ning manfiy ishorali katta qiymati bilan xarakterlanishi kerak, chunki oraliq holatda reaksion markazda ancha katta qiymatli musbat zaryad hosil bo'ladi. Elektroakseptor tabiatli o'rinbosarlar (X) bo'lganda reaksiya S_N2 mexanizm bo'yicha boradi:



bu yerda Ts = 

Bunda ρ ning ishorasi o'zgarmaydi, ammo uning absolyut qiymati ancha kichik bo'lib qoladi. Shunday qilib, to'g'ri chiziqli bog'lanishning yo'qligi reaksiya mexanizmining yoki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichning o'zgarishidan darak beradi.



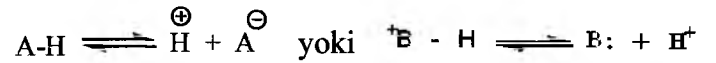
Almashingan benziltozilatlarning solvoliz reaksiyasi uchun bog'lanish egri chizig'i.

15. ORGANIK BIRIKMALARNING KISLOTALI VA ASOSLI XUSUSIYATLARI

Anorganik kimyoda bo'lgani kabi organik kimyoda ham kislotalar va asoslar tushunchalari mavjud. Organik moddalarning kislotali yoki asosli xossalari to'g'risida ikkita nazariya mavjud:

1. Louri-Brensted nazariyasi;
2. Lyuis nazariyasi.

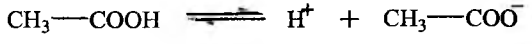
Louri-Brensted nazariyasi bo'yicha kislotalar deb proton beruvchi, asoslar deb esa proton biriktirib oluvchi moddalarga aytiladi, ya'ni:



bu yerda, $^{+}B\text{-}H$ – protonlangan asos (kislota)

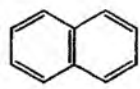
Louri-Brensted nazariyasi asosidagi bu tenglamalardan quyidagicha juda muhim xulosa kelib chiqadi:

Kuchli kislotaga kuchsiz asos mos keladi va aksincha, kuchsiz kislotaga kuchli asos mos keladi. Masalan, sirka va xlorsirka kislotalar solishtirilganda xlorsirka kislota sirka kislotaga nisbatan taxminan 100 barobar kuchli ekani aniqlanadi.



Ularga mos keluvchi anionlarning asosli xususiyati solishtirilganda esa atsetat anioni xloratsetat anioniga nisbatan taxminan 100 barobar kuchli asosdir. Bunga sabab xlor atomining kuchli elektronoakseptorlik xossaga ega ekanidir.

Lyuis nazariyasiga muvofiq kislotalar elektronga taqchil bo'lgan, asoslar elektronga boy bo'lgan, bo'linmagan elektron juftli, qo'sh bog'li va aromatik yadrosi bo'lgan moddalardir. Masalan, Lyuis kislotalari: H^{+}, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $^{+}CR_3$ Lyuis asoslari:

OH^-, CH_3COO^-, CH_3O^-, $\ddot{N}R_3$, $CR_2{=}CR_2$, , 

BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlBr_3$ kabi elektroneytral birikmalarning markaziy atomlari (B, Al, Zn, Fe)dagi elektronga taqchillik shundan iboratki, bu atomlar atrofidagi sakkizta barqaror (oktet) elektron qobiq o'rniga oltita (sekstet) elektron qobiq mavjuddir. Shuning uchun bu moddalar elektroneytral bo'lsa ham o'ziga yana ikkita elektron (asos) biriktirib olishga va elektronlarni sakkistaga yetkazishga harakat qiladi, shuning uchun ular kislotali xususiyat namoyon qiladi. Bu tuzlar *Lyuis kislotalari* deyiladi.

Organik moddalarning kislotali yoki asosli xususiyatlari to'g'risida gap ketganda ularga Lyuis nazariyasi ko'proq mos tushadi va shuning uchun bu nazariyadan keng foydalaniladi.

Kislotalilik yoki asoslilik nisbiy tushunchalardir. Moddaning kislotali xossasi asos ishtirokida, asosli xossasi esa kislota ishtirokida namoyon bo'ladi. Masalan, gaz holdagi HCl kislota emas, lekin u asos ishtirokida (suv) kislotaga aylanadi.

Demak, moddaning kislota yoki asos bo'lishi uni o'rab turuvchi moddalar xarakteriga bog'liq.

Amfoter xossaga ega bo'lgan suv kuchli asoslarga nisbatan (masalan, ammiak) kislotali, kuchli kislotalar (masalan, sulfat kislota)ga nisbatan asosli xossa namoyon qiladi:

$$H{-}OH + \ddot{N}H_3 \longrightarrow NH_4^+ OH^-$$

$$H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H + H_2SO_4 \longrightarrow H_3\overset{+}{O}\,HSO_4^-$$

Umuman, H-R ko'rinishidagi har qanday organik modda, shu jumladan, uglevodorodlar ham kislotali xossaga ega bo'lishi mumkin, bunda faqat protoni R qoldiqqa nisbatan kuchliroq bog'lovchi asos bo'lsa bas.

Suvga o'xshagan amfoter xossaga ega bo'lgan moddalar o'z protonini o'zi biriktirib oluvchi akseptorga ham ega:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O}\,\overset{-}{OH}$$

Bu jarayon ***avtoprotoliz*** deyiladi.

Birikmaning kislotali yoki asosliligi erituvchining asosligi (mos ravishda kislotaliligi)ga bog'liq. Shuning uchun moddalarning tegishli konstantalari solishtirilganda hamma vaqt erituvchi ko'rsatiladi. Asosliligi katta bo'lgan erituvchida kuchli kislotalar ham, kuchsiz kislotalar ham chuqur va farqi kam dissotsiyalanishga uchraydi. Bunday erituvchilarni kislota kuchini tenglashtiruvchi erituvchilar deyiladi. Shu sabab kuchsiz kislotalar o'rganilganda suvga nisbatan asosliroq erituvchi, masalan, suyuq ammiak yoki aminlar qo'llaniladi. Kuchsiz asoslar tadqiq qilinganda esa suvga nisbatan kislotaliroq erituvchi, masalan, suvsiz sirka kislota, sulfat kislotalardan foydalaniladi. Kuchli kislotalar o'rganilganda kuchsiz kislota, masalan, suvsiz sirka kislota ishlatiladi.

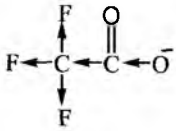
Moddaning yuqori kislotaliligi kerak bo'lsa kislota kuchini farqlaydigan, kislota kuchini tenglashtirish darajasi kam bo'lgan erituvchi olinadi. Masalan, vodorod xlorid asosli xossaga ega bo'lgan moddani suvga nisbatan benzolda kuchliroq protonlaydi. Shunday qilib, benzol suvga qaraganda kislota kuchini kam tenglashtiruvchi erituvchidir.

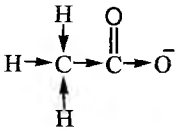
Kislotalilik yoki asoslilikning son qiymatlardagi farqqa qaramasdan birikmalarning suvsiz-erituvchilardagi kislotalik yoki asoslik bo'yicha joylashish tartibi o'zgarmaydi.

Misollar

1. *Kislota yoki u bilan mezomer bog'langan asos strukturasi birikma kislotaliligi yoki asosliligiga qanday ta'sir qiladi?*

Yechish: kislotalilik yoki asoslilikning Louri-Brensted ta'rifiga ko'ra, asos qancha kuchsiz (ya'ni barqaror) bo'lsa, unga mos keluvchi yoki u bilan mezomer bog'langan kislota shuncha kuchli bo'ladi va aksincha. Asosning barqarorligi manfiy zaryadning mezomer yoki induksion ta'sir tufayli delokallanishi qancha yuqori bo'lsa, shuncha katta bo'ladi. Masalan, $F\text{-}CH_2\text{-}COO^-$ anion asos sifatida ftorning manfiy induksion ta'siri (-J) tufayli CH_3COO^- anioniga nisbatan ancha kuchsiz. Shu sabab uchftorsirka kislota sirka kislotaga nisbatan ancha kuchli.





2. Quyidagi birikmalarni ularning kislotaliligi ortib borish qatoriga joylashtiring: fenol, etilenglikol, glitserin, izopropil spirt, p-nitrofenol, p-metoksibenzoy kislota.

Yechish: karboksilat $R\text{-}COO^-$ anionidagi manfiy zaryadning delokallanish darajasi fenolyat anioni ArO^- yoki alkogolyat anioni RO^- dagi manfiy zaryadlarning delokallanish darajasidan yuqori bo'lganiligi uchun, ularga mos keluvchi kislotalilik spirtlarga nisbatan fenollarda, fenollarga nisbatan karbon kislotalarida kuchli bo'ladi, ya'ni kislotalilik spirtlardan fenollarga, fenollardan karbon kislotalariga o'tganda ortib boradi.

Demak, kislotalilik quyidagi qatorda ortib boradi:

Spirt < fenol < karbon kislota

Misolda berilgan uchta spirtdan, molekuladagi atomlarning induksion ta'sirini hisobga olganda, eng kuchli kislota xossasiga glitserin, eng kuchsiz kislota xossasiga esa izopropil spirti ega.

Spirtlarning kislotali xossasi quyidagi qatorda ortib boradi:

Izopropil spirti < etilenglikol < glitserin

Berilgan ikkita fenoldan, xuddi shunday mulohaza asosida p-nitrofenolning kislotalilik xossasi fenolnikidan kattaligi kelib chiqadi:

Fenol < p-nitrofenol

Hamma moddalar solishtirilganda kislotalilik quyidagi qatorda ortib boradi:

Izopropil spirt < etilenglikol < glitserin < fenol <
<p-nitrofenol < p-metoksibenzoy kislota

3. Sirka kislotasining kuchi quyidagi erituvchilarda qanday o'zgaradi: suv, benzol, dietilamin?

Yechish: ma'lumki, erituvchining asosliligi qancha kichik bo'lsa, u kislotalarning kuchini ko'proq farqlaydi, ya'ni ularning kislotalilik xossasini tenglashtirish darajasi shuncha kam bo'ladi. Shuning uchun sirka kislotaning kuchi (dissotsialanishi) quyidagi qatorda ortib boradi:

Benzol < suv < dietilamin

16. SPIRTLAR, FENOLLAR VA KARBON KISLOTALARINING KISLOTALI XUSUSIYATLARI

Kislotalar kuchining xarakteristikasi sifatida ularning suvdagi dissotsialanish konstantasi (K_a) qo'llaniladi, bunda suv deyarli o'zgarmas miqdorda – 55 mol/l olinadi:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- ; \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} ; \quad -\lg K_a = pK_a = \frac{\Delta G^0}{2{,}3\ RT}$$

bu yerda, ΔG^0 – erkin entalpiyaning o'zgarishi.

pKa ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kislotaning kuchi shuncha katta bo'ladi. Asoslarning protonlanishi uchun pK_a ga o'xshash pK_b kattaligi qo'llaniladi. $pK_b = 14 - pK_a$ yoki $pK_a = 14 - pK_b$. Odatda, asoslilik ham pKa qiymatlari orqali ifodalaniladi, ya'ni tegishli protonlangan asosning dissotsialanishi ko'rsatiladi. pK potensiometriya va spektrofotometriya metodlari bilan aniqlanadi. Karbon kislotalarning pKa qiymatlari solishtirilganda shuni ko'rish mumkinki, to'yinmagan yoki aromatik kislotalar (masalan, akril yoki benzoy kislotalari) alkilkarbon kislotalariga nisbatan kuchlidir. Bunga sabab qo'sh bog' tutuvchi guruh manfiy induksion (-J) ta'sir ko'rsatadi. $X\text{-}CH_2\text{-}COOH$ ko'rinishidagi almashingan sirka kislotalarning kuchi σ_I – konstantasi asosida aniqlanishi mumkin. Bu kislotalar uchun Taft tenglamasini qo'llash yaxshi natija beradi. Agar o'rinbosarlar bir nechta bo'lsa, ularning ta'siri, taxminan ta'sirlar yig'indisidan iborat bo'ladi:

$Cl{-}CH_2{-}COOH \qquad Cl_2CH{-}COOH \qquad Cl_3C{-}COOH$

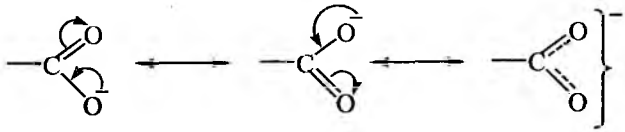
Kislota kuchining ortishi

O'rinbosarlar reaksion markazdan (bizning misollarimizda – COOH guruhidan) uzoqlashgan sari ularning ta'siri keskin kamayib boradi. O'rinbosarlarning bunday ta'siri almashingan benzoy kislotalarida ham kuzatiladi. Misol tariqasida quyida ba'zi kislotalarning pKa kattaliklari keltirilgan:

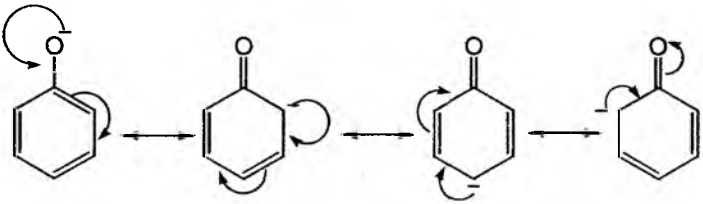
Ba'zi kislotalarning pK_a kattaliklari

Kislota	pK_a
H-COOH	3,77
CH_3-COOH	4,76
$(CH_3)_3C$-COOH	5,05
Cl-CH_2-COOH	2,86
CH_2=CH-COOH	4,25
C_6H_5-COOH	4,20
CH_3-C≡C-COOH	2,65
o-CH_3-C_6H_4-COOH	3,91
m-CH_3-C_6H_4-COOH	4,24
p-CH_3-C_6H_4-COOH	4,34
o-HO-C_6H_4-COOH	2,98
m-HO-C_6H_4-COOH	4,08
p-HO-C_6H_4-COOH	4,58
o-NO_2-C_6H_4-COOH	2,17
m-NO_2-C_6H_4-COOH	3,45
p-NO_2-C_6H_4-COOH	3,44

Biz yuqorida karboksilat anionining ichki mezomeriya tufayli barqarorlashishini ko'rdik:



Fenolyat anionida manfiy zaryadning delokallanishi tufayli barqarorlashuv bunchalik yuqori darajada emas:



Shuning uchun fenolyat anion karboksilat anioniga nisbatan kuchli asos, fenollar esa karbon kislotalariga nisbatan kuchsiz kislotalardir. (Brensted-Louri ta'rifidan kelib chiqadigan xulosani eslang).

Alkogolyat anionlarida manfiy zaryadning mezomer mexanizm bo'yicha delokallanishi mutlaqo mumkin emas, balki alkil guruhning musbat induksion (+J) ta'siri ostida manfiy zaryad kislorod atomida yanada lokallanadi: σ. Buning natijasida alkogolyat anion juda kuchli asos, spirtlar esa juda kuchsiz kislota xossasiga ega bo'ladi.

Merkaptanlar (tiospirtlar) spirtlarga nisbatan kuchliroq kislotalardir. Bunga sabab oltingugurt atomining kislorod atomiga nisbatan katta qutblanuvchanlikka ega ekani va shuning uchun manfiy zaryadning ko'proq yoyilishi (tarqalishi, delokallanishi) mumkinligidir, π. Bunday delokallanishda oltingugurt atomi elektron qobiqlarining ko'pligi ham katta rol o'ynaydi. Quyida ba'zi spirt va tiospirtlarning pK_a qiymatlari keltirilgan.

Ba'zi spirt, tiospirt va fenollarning pK_a qiymatlari

Spirt (tiospirt, fenol)	pK_a
CH_3-OH	15,22
CH_3-CH_2-OH	15,84
$(CH_3)_3$C-OH	19,2
CCl_3-CH_2-OH	12,24
$C_6H_5CH_2$-OH	15,24
C_6H_5-OH	9,95
CH_3-CH_2-SH	10,50

Spirtlarning kislotali xususiyati (K_a yoki pK_a) Taft tenglamasi bilan hisoblanishi mumkin. Fenollarning kislotaligi esa o'rinbosarlarning nukleofil konstantalari σ^- yordamida Gammet tenglamasi bilan aniqlanadi.

Misollar

1. Monogaloidsirka kislota X-CH_2-COOH larning kuchi quyidagi qatorda ortib boradi (X-CH_2-COOH dagi X lar berilgan):

$$-I < -Br < -Cl < -F$$

p-Galoidbenzoy kislotalarining kuchi esa bunga teskari bo'lgan qatorda o'zgaradi (X-C_6H_5-COOH dagi X lar keltirilgan):

$$-F < -Cl < -Br < -I$$

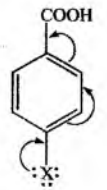
Buni qanday izohlash mumkin?

Yechish: X-CH_2-COOH tarkibli kislotalarning kuchiga X-galoidlarning faqat manfiy induksion (-J) ta'siri kuzatiladi, mezomer ta'siri esa bo'lmaydi. Galoidlarning manfiy induksion ta'siri (-J) -I < -Br < -Cl < -F qatorida ortib borgani uchun kislotalarning kuchi ham shu qatorda ortib boradi. Shunday qilib, galoidsirka kislotalarining eng kuchlisi ftorsirka kislotasidir. Fikrimizni galoidsirka kislotalarining rK_a qiymatlari tasdiqlaydi.

Monogaloidsirka kislotalarining pKa qiymatlari

Kislota	pK_a
F-CH_2-COOH	2,59
Cl-CH_2-COOH	2,87
Br-CH_2-COOH	2,90
I-CH_2-COOH	3,17

p-Galoidbenzoy kislotalarida galoid atomining manfiy induksion (-J) va musbat mezomer (+M) ta'sirlarini hisobga olish kerak.



Galoid atomlarining musbat mezomer (+M) ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi:

$$-I < -Br < -Cl < -F$$

Shuning uchun p-galoidbenzoy kislotalar qatorida p-ftorbenzoy kislota eng kuchsiz kislotadir. Kislotalarning kuchi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$-F < -Cl < -Br < -I$$

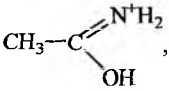
p-Galoidbenzoy kislotalarining dissotsialanish konstanatalari ham shu qatorda ortib boradi.

p-Galoidbenzoy kislotalarning dissotsialanish konstantalari

X-C_6H_4-COOH dagi X	$K_a \cdot 10^5$
F-	7,32
Cl-	10,3
Br-	11,0
I-	12,0

2. *Quyidagi kislotalarga mos bo'lgan mezomer asoslarni keltiring:*

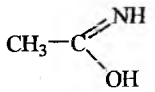
H_2O, CH_3NH_2, CH_2NO_2, $CH_2(C_6H_5)_2$, CH_2CN, C_2H_5OH, H_3O^+, $(H_2N)_3C^+$



, $C_6H_5NH_3^+$

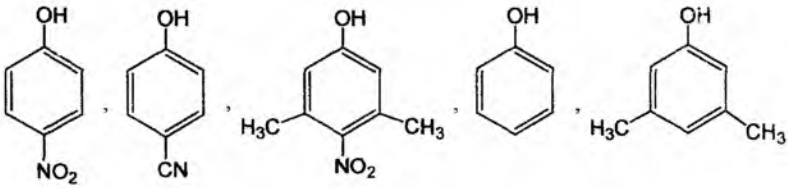
Yechish: *kislota* ↔ H^+ + *Asos* tenglamasi bilan bog'langan kislota va asoslar mezomer kislota va asoslar deb ataladi. Shunga binoan yuqoridagi kislotalarga mos asoslar quyidagilar:

OH^-, $CH_3\bar{N}H$, $\bar{C}H_2NO_2$, $\bar{C}H(C_6H_5)_2$, $\bar{C}H_2CN$, $C_2H_5O^-$, H_2O, $(H_2N)_2C{=}NH$,

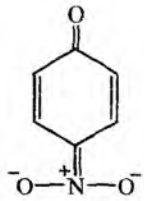


, $C_5H_5NH_2$

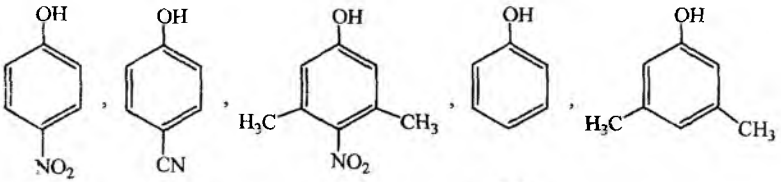
3. *Quyidagi fenollarni pKa qiymatlarining ortib borish (kislotaligining kamayishi) qatoriga joylashtiring:*



Yechish: fenollarning kislotaliligi fenolyat ionidagi manfiy zaryadning o'rinbosarlar ta'siri ostida qanday taqsimlanishiga bog'liq. Fenol yadrosining p-holatiga elektronoakseptor o'rinbosarlarning kiritilishi zaryadning taqsimlanish darajasini oshiradi va uni barqarorlashtiradi. Natijada fenolning dissotsialanishi va kislotaligi ortadi. p-holatda $-NO_2$ guruhining bo'lishi kislotalilikni ayniqsa oshiradi, chunki uning ta'siri ostida qo'shimcha rezonans struktura vujudga kelishi mumkin:



Elektronodonor (metil) guruhlar halqadagi elektron zichlikni oshiradi, manfiy zaryadning barqarorligini va fenolning kislotaliligini kamaytiradi. Shu mulohazalarni hisobga olganda yuqorida keltirilgan fenollarning kislotaliligi quyidagi qatorda kamayib boradi (taqqoslash uchun pK_a qiymatlar ham keltirilgan):

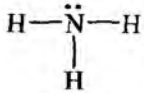


7,16 7,95 8,25 9,95 10,18

17. AMINOBIRIKMALARNING ASOSLI XUSUSIYATLARI

Aminobirikmalar organik asoslardir. Masalan, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $C_6H_5NH_2$,  kabi birikmalar kuchi turlicha bo'lgan asoslardir. Asoslilik molekulaning tuzilishi va turli guruhlarning ta'siriga bog'liq ravishda katta yoki kichik bo'lishi mumkin.

Aminobirikmalar ammiakning hosilalari deb qaralishi mumkin. Ma'lumki, ammiak ham asos. Uning asos bo'lishiga asosiy sabab azot atomidagi bir juft bo'linmagan elektronning mavjudligidir:



Mana shu elektronlarning borligi tufayli ammiak o'ziga proton biriktirib olish xossasiga ega:

$$H_3N: \quad + \quad H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

Ammiak molekulasidagi bitta, ikkita va uchta vodorodni alkil guruhlariga almashtirish natijasida alkilaminlar hosil bo'ladi. Alkil guruhlar musbat indukksion (+J) ta'sir ko'rsatgani uchun alkilaminlar ammiakka nisbatan kuchli asoslardir:

$$H_3C \longrightarrow \ddot{N}H_2$$

Alkilaminlarning asosligi birlamchi amindan ikkilamchi aminga tomon ortib boradi, uchlamchi aminga o'tganda esa kamayadi:

Amin	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
pKa	10.62	10.71	9.76

Bu hodisa fazoviy ta'sir bilan tushuntiriladi. Ma'lumki, ammoniy ioni kislota bo'lib, suvning kislorod atomlari bilan vodorod bog'lari hosil qiladi va uning hisobiga barqarorlashadi.

Vodorod bog'ining hosil bo'lishi fazoviy jiqatdan quyidagi qatorda osonlashib boradi.

$$R_3NH^+ \rightarrow R_2NH_2^+ \rightarrow RNH_3^+ \rightarrow NH_4^+$$

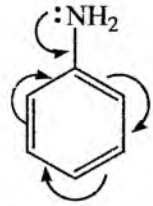
Shuning uchun uchlamchi aminlarning proton biriktirish xususiyati yoki asoslik xossasi kichik bo'ladi.

To'yinmagan uglevodorod qoldig'i tutgan aminlarning asosliligi birlamchi aminlardan uchlamchi tomon kamayib boradi. Bunga sabab to'ynmagan uglevodorod qoldig'ining manfiy induksion (-J) ta'siridir:

$$H_2C{=}CH \leftarrow CH_2 \leftarrow NH_2$$

Amin	$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$	$(CH_2{=}CH\text{-}CH_2)_2NH$	$(CH_2{=}CH\text{-}CH_2)_3N$
pK_{BH^+}	9.49	9.29	8.31

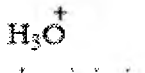
Aromatik aminlar alifatik to'yingan aminlarga nisbatan ancha kuchsiz asoslardir. Bunga sabab benzol yadrosining manfiy induksion (-J) va manfiy mezomer (-M) ta'siridir:



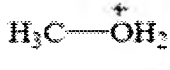
Bu ta'sirlar azot atomidagi elektron zichlikni keskin kamaytirib yuboradi va natjada asoslik ham kamayadi.

Piridin va piridinga o'xshash tuzilishli geterotsiklik asoslar (xinolin, pirimidin va h.k.)ning kuchsiz asoslar ekani azot atomi elektronlarining sp^2-gibridlanishga egaligi bilan tushuntiriladi.

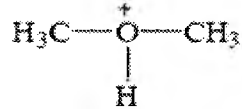
Kislorodli birikmalar – suv, spirtlar, oddiy efirlarning asosliligi aminlar asosligidan juda kam. Bunga sabab uning elektronmanfiyligi davriy sistemadagi joyiga qarab, azotnikidan katta, asosligi esa kichik. Shunga qaramasdan ular kuchli kislotalar bilan oksoniy birikmalarini hosil qiladi:



oksoniy ioni



metiloksoniy ioni



dimetiloksoniy ioni

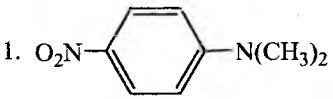
π-elektronlari bo'lgan olefinlar va aromatik uglevodorodlar ham asoslardir. Ammo ular juda kuchsiz asoslardir. Ularning ichida tetrametiletilen, geksametilbenzol va antratsen nisbatan kuchli asoslardir.

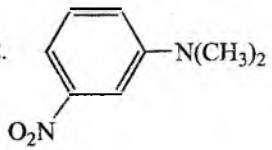
Misollar

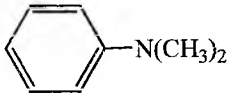
1. Dimetilanilin, m- va p-nitrodimetilanilinsulfatlar aralashmasining eritmasi neytrallaganda aminlar qanday tartibda ajralib chiqadi?

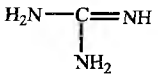
Yechish: berilgan aminlarning sulfatlari ishqor eritmasi ta'sirida neytrallanib erkin aminlarga aylanadi. Aminlarning ajralib chiqishi ularning asosliligiga teskari tartibda sodir bo'ladi. Nitroguruh, elektronoakseptor o'rinbosar bo'lib, u ayniqsa p-holatdan kuchli ta'sir qiladi. Bunda uning ham manfiy induksion (-J), ham manfiy mezomer (-M) ta'siri amin asosliligini kamaytiradi. Shuning

uchun p-nitrodimetilanilin eng kuchsiz, dimetilanilin esa eng kuchli asos bo'ladi. Aminlar esa quyidagi tartibda ajralib chiqadi:

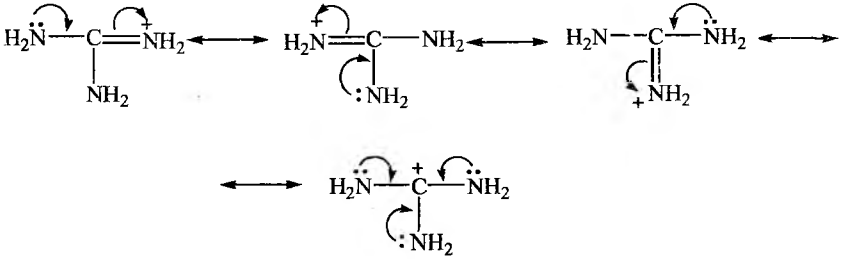
1. 

2. 

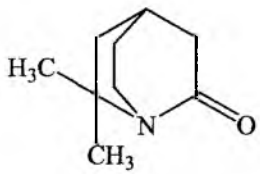
3. 

2. *Nima uchun guanidin*  *kuchli asosli xossani namoyon qiladi?*

Yechish: haqiqatan ham, guanidin asosli xususiyati ishqorlarning asosli xossasiga yaqinlashadi. Uning kuchli asos bo'lishiga unga mezomer bo'lgan, unga mos keluvchi kislota kuchsizdir. Uning kuchsizligi sabab musbat zaryadning delokallanish darajasi yuqoridir:



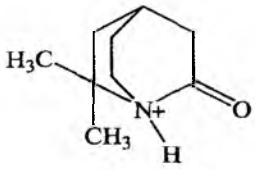
3. *Tuzilishi quyida keltirilgan bitsiklik laktamning qaysi atomiga proton birikishini aniqlang:*



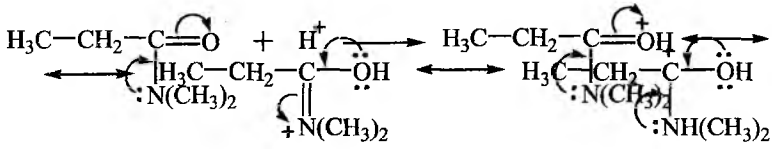
Bu laktamning asosliligini propion kislotasining N,N-dimetilamidi asosliligi bilan taqqoslang.

Yechish: berilgan laktam strukturasidan ko'rinib turibdiki, azot atomi ikkita halqani birlashtirib turuvchi nuqtada joylashgan. Uning bunday joylash-

ishi karbonil  guruh bilan koplanar holda bo'lishiga imkon bermaydi. Natijada azotning bo'linmagan bir juft elektroni o'zida qoladi va uning asosliligi uchlamchi aminlar asosliligiday bo'ladi. Protonlashish tabiiyki, azot atomi hisobiga ketadi:



Propion kislotasining N,N-dimetilamidida azot atomi va karbonil  guruh elektronlari koplanar joylasha oladi, natijada kislorod atomining asoliligi ortib ketadi, protonlashish kislorod atomi hisobiga yuz beradi:



Tabiiyki, propion kislotasi N,N-dimetilamididagi azotning asosliligi laktam azotining aosliligidan kichikdir.

18. QATTIQ VA YUMSHOQ KISLOTA VA ASOSLAR

Ma'lum bo'lishicha, pK_a qiymat kislota va asoslarning kimyoviy xossalarini to'liq ifodalay olmaydi. Masalan, metall kationlarini (kislotalarni) ularning metallmas anionlariga (asoslarga) moyilligiga qarab ikki sinfga ajratish mumkin.

A-sinf. $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^{+}$ ... kationlar metallmaslarga nicbatan quyidagi qatorda moyillik namoyon qiladi: F > O > N > >Cl > Br >I > S.

B-sinf. $Ag^{+} > Cd^{2+} > Au^{3+} > Sn^{4+}$ ... kationlar esa metallmaslarga nisbatan yuqoridagi qatorda teskari qatorda moyillik ko'rsatadi: S > I > Br > Cl > N > O > F.

A-sinfida barqaror birikmalar qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektromanfiyli katta bo'lgan metallmaslar bilan hosil bo'ladi. Masalan, AlF_3, MgO, Al_2O_3 ... kabi birikmalar juda mustahkam va barqaror birikmalardir.

B-sinfida esa aksincha, qarorli birikmalar elektromanfiyligi kichik, ammo qutblanuvchinligi katta bo'lgan metallmaslar bilan hosil bo'ladi. Masalan, Ag_2S, AgI, CdI_2 va hokazo birikmalar juda barqaror birikmalardir.

A-sinfidagi kislota va asoslar "qattiq", B-sinfidagi kislota va asoslar esa "yumshoq" kislota va asoslar deb ataladi.

Qoida. Qattiq kislota bilan qattiq asos o'rtasidagi reaksiya qattiq kislota bilan yumshoq asos o'rtasidagi reaksiyaga nisbatan tezroq ketadi yoki qulay muvozanat hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, F_3CI birikmasi (CF_3^+- qattiq kislota, I^- - yumshoq asos) CF_4 birikmasiga (CF_3^+- qattiq kislota, F^--qattiq asos) nisbatan qarorsiz birikmadir. Yoki CH_3F (CH_3^+- yumshoq kislota, F^- qattiq asos CH_3I (CH_3^+- yumshoq kislota, I^-- yumshoq asos) birikmasiga qaraganda beqarorroq moddadir. CH_4, $(CH_3)_4C$ kabi birikmalar ayniqsa qarorli birikmalardir.

Keltirilgan qoidaga binoan, vodorod galogenid kislotalarning kuchi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$HF < HCl < HBr < HI$$

Agar anion (asos) erituvchi (suv, spirtlar, karbon kislotalar) protoni bilan vodorod bog' hosil qilsa, uning qattiqligi kamayadi. Shuning uchun hajmi kichik bo'lgan anionlar F^-, Cl^- spirt eritmalarida dimetilsulfoksid eritmasidagiga nisbatan asosliligi kam bo'ladi, chunki ular qattiq kislota H^+ bilan ta'sirlashadi.

Olefinlar (yumshoq asoslar) yumshoq metallar bilan kompleks hosil qiladi. Bu komplekslar katta ahamiyat kasb etib, ular yordamida maxsus reaksiyalar amalga oshiriladi.

Yumshoq kislota va asoslar to'g'risidagi tasavvurlardan foydalanib ko'pgina kimyoviy hodisalarni kamida sifat jihatdan tushuntirish mumkin. Masalan, fenolyat-metall birikmasini alkillashda (alkilgalogenidlar bilan) yumshoq-qattiq kislota-asos

nazariyasidan foydalanish mumkin. Kislota (alkil kationi, qisman musbat zaryadlangan uglerod) qancha yumshoq bo'lsa, u yumshoq markaz (C-atomi)ga, qancha qattiq bo'lsa qattiq anion (O-reaksion markaz)ga birikadi. Enolyatlarda (masalan, atsetosirka efiri misolida) alkillash yo'nalishini ham shunday tushuntirish mumkin.

Misol

Natriy fenolyat suvli eritmada metilbromid va izoropilbromid bilan alkillanganda reaksiyalarning yo'nalish qanday bo'ladi?

Yechish: metil bromiddan hosil bo'ladigan qisman musbat zaryadlangan kislota (CH_3^+) izo-propilbromiddan hosil bo'ladigan kislota ($(CH_3)_2CH^+$)ga nisbatan qattiq bo'lgani uchun fenolyat ionining qattiq asos markazi kislorod (O-)ga ko'proq birikadi. Izopropilbromiddan esa ko'proq yumshoq markaz (C-) mahsuloti hosil bo'ladi.

19. ORGANIK REAKSIYALAR MEXANIZMLARI

Organik reaksiyalarning mexanizmi deganda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning boshlang'ich moddalardan reaksiya mahsulotlariga aylangunga qadar qanday bosqichlarni bosib o'tishi, bu bosqichlarning qanday sodir bo'lishi, eski kimyoviy bog'larning uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishining qanday amalga oshishi, reaksiya elementar bosqichlari o'tish holatlarining tasviri, hosil bo'ladigan zarrachalar xarakteri, reaksiyaning fazoviy jihatdan qanday borishi tushuniladi.

Organik reaksiyalar ketishining bunday nozik tomonlarini aniqlashda turli usullar qo'llaniladi. Bu usullar reaksiya mobaynida hosil bo'ladigan zarrachalar – karbokationlar, karboanionlar va radikallarni aniqlash, izotoplardan foydalanish, reaksiyalar ketishining kinetik va fazoviy qonuniyatlarini o'rganish usullaridir. Reaksiya mexanizmlarini aniqlashda organik birikmalarning tuzilishi va reaksion qobiliyati o'rtasidagi bog'lanishdan ham foydalaniladi.

Organik reaksiyalarning xili ko'p. Ular o'zlarining o'ziga xos belgilariga qarab ajratiladi. Quyida organik reaksiyalarning turlari tahlil qilinadi.

20. ORGANIK REAKSIYALAR TURLARI

Organik reaksiyalarni ularning belgilariga qarab uch turga ajratish mumkin:

1) reaksiya natijasiga qarab ajratish;

2) reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar xarakteriga qarab ajratish;

3) reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etadigan molekulalar soniga qarab ajratish.

Endi har bir ajratish usulidagi reaksiya turlarini ko'rib chiqamiz.

I. Organik reaksiyalarni ularning natijasiga qarab ajratish

Reaksiya natijasiga qarab organik reaksiyalar uch xil bo'ladi:

1. birikish reaksiyalari;
2. tortib olinish reaksiyalari;
3. almashinish reaksiyalari.

Qayta guruhlanish yoki izomerlanish reaksiyalari almashinish reaksiyalariga kiradi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham almashinish, ham birikish, ham tortib olinish reaksiyalari bo'lishi mumkin.

Birikish reaksiyalariga misollar:

1) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$

2) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$

3) $CH_2{=}CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH$

4) $CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br$

5) $CH_2{=}CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow CH_3{-}CH_2OSO_2OH$

6) $CH_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + HCN \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CN$

7) $CH{\equiv}CH + HCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN$ va h.k.

Tortib olinish reaksiyalariga misollar:

1) $CH_3{-}CH_2{-}Br \xrightarrow{KOH\ (спирт),\ t^o} CH_2{=}CH_2 + HBr$

2) $CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^o} CH_2{=}CH_2 + H_2O$

3) $CH_3{-}CH_2{-}OSO_2OH \xrightarrow{t^o} CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4$

4) $CH_2Br{-}CH_2Br \xrightarrow{Zn,\ t^o} CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$

5) $CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{t^o} CH_2{=}CH_2 + H_2$ va h.k.

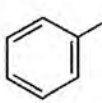
Almashinish reaksiyalariga misollar:

1) $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$

2) $CH_3OH + HJ \longrightarrow CH_3J + H_2O$

3) $CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + I$

4) $CH_3J + NaNO_2 \longrightarrow CH_3NO_2 + NaJ$

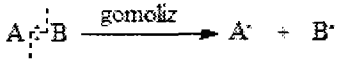
5)  $+ HNO_3 \longrightarrow$  $+ H_2O$

6) 

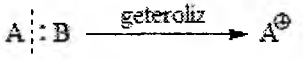
va h.k.

Organik reaksiyalarni reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar xarakteriga qarab ajratish

Organik reaksiyalar vaqtida molekula butunligicha yoki zarrachalarga bo'lingan holda reaksiyaga kirishishi mumkin. Kimyoviy reaksiya vaqtida molekula tarkibidagi eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi kuzatiladi. Agar kimyoviy bog' simmetrik tarzda uzilsa, ya'ni gomoliz yoki bog'ning gomolitik uzilishi sodir bo'lsa, erkin radikallar hosil bo'ladi:

 erkin radikallar

Agar bog' nosimmetrik tarzda uzilsa, ya'ni geteroliz sodir bo'lsa, ionlar hosil bo'ladi:

 ionlar

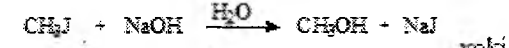
Shu nuqtayi nazardan organik reaksiyalar uch xil bo'ladi:

1) molekulyar reaksiyalar;
2) ion (elektrofil yoki nukleofil) reaksiyalar;
3) gomolitik (radikal) reaksiyalar.

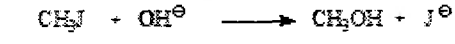
Molekulyar reaksiyalarda eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi ma'lum darajadagi kam yoki ko'p qutblangan holatlar ishtirokida sodir bo'ladi. Shuning uchun bu reaksiyalar bilan radikal va ion reaksiyalar o'rtasiga keskin chegara qo'yib bo'lmaydi.

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan biri "reaksiyaga kirishayotgan molekula" yoki "substrat" deb ataladi. Ikkinchisi esa "reagent" deb ataladi va uning elektron xarakteri qanday reaksiya sodir bo'layotganligini belgilaydi. Masalan, manfiy zaryadli (qisman yoki to'liq manfiy zaryadli) yoki erkin elektron juftga ega

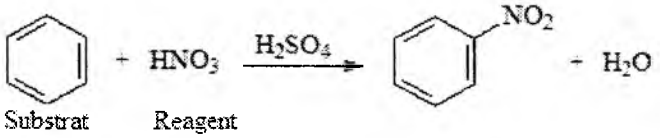
bo'lgan reagent birinchi navbatda elektronga taqchil "substrat" bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday reagent "nukleofil reagent" deb, uning hujumi bilan boradigan reaksiya esa "nukleofil reaksiya" deb ataladi. Masalan:

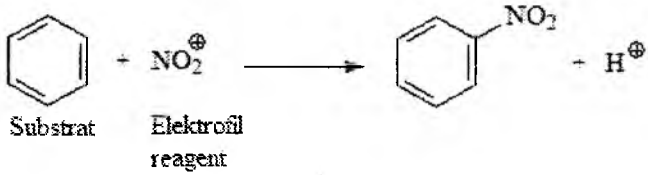


yoki



Elektronga taqchil reagent elektronga boy substrat bilan reaksiyaga kirishishga moyil bo'ladi. Bunday reagent "elektrofil reagent" deb, uning hujumi bilan boshlanadigan reaksiya esa "elektrofil reaksiya" deb ataladi. Masalan:





Nukleofil reagentlar quyidagilar bo'lishi mumkin:

- anionlar;
- erkin elektron juftli atomi bo'lgan moddalar;
- alkenlar (qo'sh bog'li birikmalar);
- aromatik birikmalar.

Ularni asoslar yoki Lyuis asoslari deb ham aytish mumkin.

Elektrofil reagentlar esa kislotalar yoki Lyuis kislotalaridir. Masalan: kationlar, to'ldirilmagan elektron qobiqli atomi bo'lgan

moddalar, atsetilenlar, karbonil birikmalar, vodorod galogenidlar, galogenlar ham shular jumlasidandir.

Radikal reaksiyalar ko'pincha gaz fazada, qutbsiz erituvchilarda, yorug'lik nuri ta'siri ostida, yuqori temperaturada, erkin radikallar hosil qiluvchi peroksidlar yoki kislorod ishtirokida boradi. Masalan:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu \text{ - yorug'lik nuri}} CH_3Cl + HCl$$

Qutbli erituvchilar esa ion reaksiyalar yoki qutblanish orqali sodir bo'ladigan reaksiyalarga qulaylik tug'diradi. Anorganik ionlar (ion kristallar)dan farqli ravishda organik ionlar doimiy mavjud bo'lmaydi, balki reaksiya vaqtida qisqa muddatga vujudga keladi. Shuning uchun ular "berk" yoki "maxfiy" ionlar deb ham ataladi.

Radikal reaksiyalarda eski bog'ning uzilishiga 80-100 kkal/mol energiya sarflansa, ion reaksiyalarda bu energiya 160-260 kkal/molni tashkil qiladi. Ion reaksiyalarda bog'ning uzilishi uchun talab qilinadigan energiyaning kattaligiga qaramasdan ular qutbli erituvchilarda oson boradi, chunki bunday erituvchilar ionlarning qarorliligini oshiradi va bunda bog'ning uzilishi uchun sarflanadigan energiya taxminan 100 kkal/molga kamayadi. Reaksion qobiliyatining yuqori va energiyasining ko'pligiga qaramasdan karbokationlar organik kimyoning yaxshi o'rganilgan oraliq mahsulotlari qatoriga kiradi. O'ta kislotali muhitda, masalan, suyuq sulfit angidridida eritilgan ftorsulfon kislotasi va surma(V)-ftoridda ($FSO_2OH+SbF_5+SO_2$) karbokationlarning "yashash" muddati ancha cho'ziladi va ularni spektroskopik usulda o'rganishga sharoit tug'iladi.

Organik reaksiyalarni ularning eng sekin ketadigan bosqichida ishtirok etadigan molekulalar soniga qarab ajratish

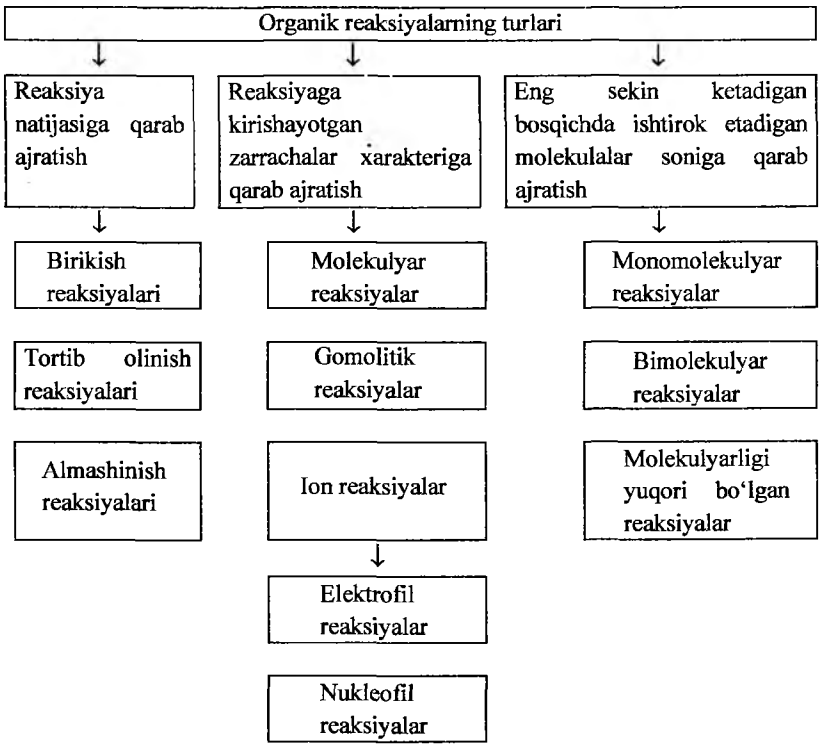
Bu belgiga qarab ular:

1) monomolekulyar;
2) bimolekulyar;

3) molekulyarligi yuqori bo'lgan reaksiyalarga bo'linadi.

Organik reaksiyalarning bo'linishini jadval tarzda quyidagicha ko'rsatish mumkin:

1-jadval



K.Ingoldning taklifiga ko'ra, nukleofil almashinish reaksiyalari S_N (S_N1, S_N2), elektrofil almashinish reaksiyalar S_E (S_E1, S_E2), tortib olish reaksiyalari E (E1, E2), radikal almashinish reaksiyalari S_R, birikish reaksiyalari Ad (Ad_E, Ad_N, Ad_R) belgilar bilan ifodalanadi.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, nukleofil va elektrofil almashinish reaksiyalari bir-biri bilan bog'liq. Boshqacha aytganda, nukleofil almashinish bor joyda elektrofil almashinish ham sodir bo'ladi. Buni quyidagi reaksiya sxemasi bilan tushuntirish mumkin:

$$CH_3—OH + (CH_3)_3C—Cl \longrightarrow CH_3—O—C(CH_3)_3 + HCl$$

Agar bu reaksiya uchlamchi butilxloriddagi xlorning metoksil guruhiga almashinishi deb qaralsa, u nukleofil almashinish bo'ladi.

Nukleofil almashinish:

$$CH_3—OH + (CH_3)_3C—Cl \longrightarrow CH_3—O—C(CH_3)_3 + HCl$$

Reaksiya metil spirtidagi vodorodning uchlamchi butil guruhiga almashinishi deb qaralsa, bu reaksiya elektrofil almashinish reaksiyasi bo'ladi.

Elektrofil almashinish:

$$(CH_3)_3C—Cl + CH_3—OH \longrightarrow CH_3—O—C(CH_3)_3 + HCl$$

Benzol yadrosida boradigan alkillash reaksiyasi ham xuddi shunday talqin qilinishi mumkin:



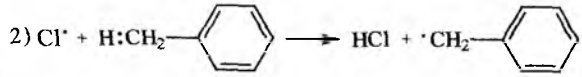
Bu reaksiya benzol yadrosidagi vodorodni metil guruhiga almashinishi deb qaralsa, elektrofil, metilxloriddagi xlorni fenil guruhiga almashinishi deb qaralsa, nukleofil almashinish bo'ladi:

Misollar

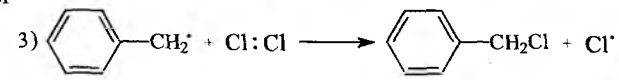
1. Quyosh nuri ta'siri ostida boradigan toluolni xlorlash reaksiyasining mexanizmini yozing.

Yechish: ma'lumki, yuqori temperaturada, ultrabinafsha (UB) nurlari ta'siri ostida yoki organik peroksidlar va kislorod ishtirokida boradigan reaksiyalar radikallar hosil bo'lishi bilan boradi. Shuning uchun quyosh nuri tarkibidagi ultrabinafsha nurlari ta'siri ostida boradigan toluolni xlorlash reaksiyasi ham radikal reaksiya – radikal almashinish reaksiyasidir. Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$1)\ Cl:Cl \xrightarrow{Ub\text{-}нур} 2\,Cl^{\cdot}$$ Radikalning hosil bo'lishi



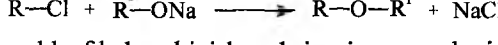
Radikalning reaksiyasi



va h.k.

2. Vilyamson usulida oddiy efir olishning umumiy sxemasi va mexanizmini yozing.

Yechish: Vilyamson usuli bilan oddiy efir olishda alkil galogenidlarga spirtlarning alkogolyatlari ta'sir ettiriladi. Reaksiya sxemasi:

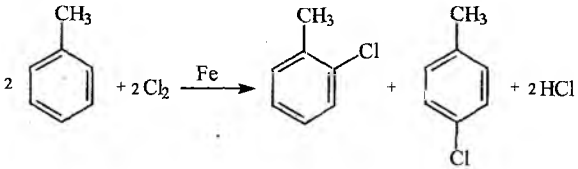


Bu reaksiya nukleofil almashinish reaksiyasiga yaqqol misol bo'ladi. Reaksiyaning sxemasi:

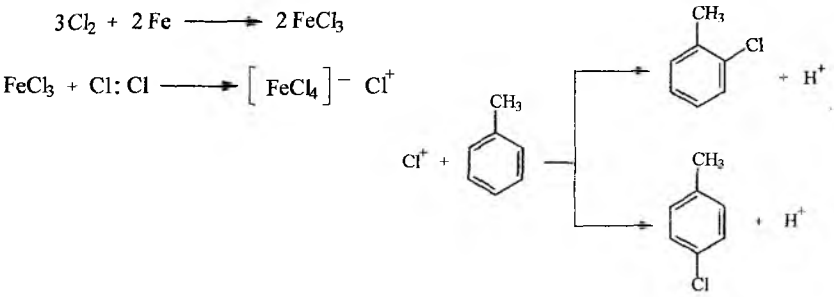


3. Toluolni temir qirindisi ishtirokida xlorlash reaksiyasi sxemasi va mexanizmini yozing.

Yechish: aromatik uglevodorodlarni temir qirindisi ishtirokida xlorlash benzol yadrosidagi vodorodni oriyentatsiya qoidasiga muvofiq almashinishiga olib keladi. Reaksiya sxemasi:



Bu reaksiya elektrofil almashinish mexanizmi bo'yicha boradi. Uning soddalashtirilgan sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



21. ORGANIK REAKSIYALARNING TEZLIKLARI VA KINETIK IZOTOP EFFEKTI

Organik reaksiyalar tez yoki sekin ketishi mumkin. Reaksiyalarning vaqt bo'yicha ketishini o'rganish uning tezligini yoki kinetikasini o'rganish bo'lib, reaksiya mexanizmini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.

Eng oddiy holda reaksiya tezligi reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir:

A + B → C ning reaksiya tezligi $\upsilon = k[A][B]$ ko'rinishda bo'ladi.

Bu yerda k – proporsionallik koeffitsiyenti, solishtirma tezlik yoki tezlik konstantasi deb ataladi.

Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etayotgan molekulalarning soniga qarab tezlikning matematik ifodasi turlicha bo'ladi. Birinchi tartibli reaksiya uchun tezlik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$A + B \longrightarrow C \quad \upsilon = k_1[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

Bu tenglamaning yechimi integral ko'rinishda

$$2{,}3 \lg \frac{Ao}{Ao - x} = k_1 t \quad \text{Yoki} \quad \lg Ao - x = \frac{2{,}3 \lg Ao - kt}{dt}$$ bo'ladi.

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun tezlik ifodasi:

$$A + B \longrightarrow C \quad \upsilon = k_2[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$ kabi bo'ladi.

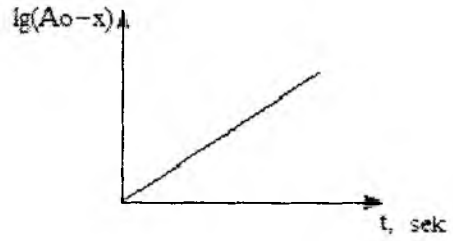
Uning yechimi integral ko'rinishda

$$\frac{1}{At} - \frac{1}{Ao} = k_2 t$$ bo'ladi, bunda [A]=[B].

Agar $[A] \neq [B]$ bo'lsa, tezlik ifodasi

$$\frac{2{,}3}{Ao - Bo} \lg \frac{Bo(Ao - x)}{Ao(Bo - x)} = k_2 t$$ ko'rinishda bo'ladi.

Tajribalarning natijalari grafik tarzda ifodalanadi. Bunda ifodalarning vaqtga bog'liq ravishda o'zgarish grafigi chiziladi. Qaysi ifodaning vaqtga bog'liqlik grafigi to'g'ri chiziq bo'lsa, reaksiya shu ifodaga mos tartibli bo'ladi. Masalan, agar reaksiya birinchi tartibli bo'lsa, lg (A_0-X) ifodaning t vaqtga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:



To'g'ri chiziq holdagi grafik og'ish burchagining tangensi 2,3 tgα reaksiyaning tezlik konstantasi K1 ni beradi. Ikkinchi tartibli reaksiya uchun esa K2=tgα bo'ladi. Shunday qilib, reaksiyaning qaysi ifodaga bo'ysunishi tajribadan namunalar olish bilan aniqlanadi.Reaksiyaning tartibi uning molekulyarligi bilan hamma vaqt to'g'ri kelavermaydi. Masalan, reaksiyaning tezligini belgilovchi bosqichida 2 ta molekula ishtirok etadigan bimolekulyar reaksiyaning tezlik ifodasi, agar reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan biri ortiqcha olingan bo'lsa, birinchi tartibli reaksiyaning tezlik ifodasi ko'rinishida bo'lishi mumkin.

Reaksiya tezlik konstantasining faollanish energiyasi bilan bog'liqligi Arreniusning empirik tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$k=A\cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{yoki} \quad \ln k=\ln A-\frac{E_A}{RT}$$

bunda T – mutlaq temperatura, EA – faollanish energiyasi, A – Arrenius konstantasi, R – universal gaz doimiysi. K aniqlangandan so'ng EA ni hisoblash mumkin bo'ladi.

Agar reaksiya vaqtida C-H bog'i uzilishi hisobiga yangi bog' hosil bo'lsa, unda C-H bog'i C-D bog'iga almashtirilganda reaksi-

yalar tezliklarida farq bo'ladi. Bunga sabab shuki, vodorodning almashinish reaksiyasi uchun faollanish energiyasi E_A^H deyteriyning almashinish reaksiyasi uchun faollanish energiyasidan EAH kichik bo'ladi. Boshqacha aytganda, deyteriyli birikmaning reaksiyasi sekinroq ketadi. Shuning uchun reaksiyalar tezlik konstantalarining nisbati $K_H/K_D>1$ bo'ladi. Bu nisbat birlamchi *kinetik izotop effekti* deb ataladi va 25°C da olib borilgan reaksiyalar uchun 7-16 oraliqda bo'ladi.

Birlamchi kinetik izotop effektini oddiy kinetik metodlar bilan aniqlash mumkin. Birlamchi kinetik izotop effektining vujudga kelishi aynan C-H bog'i reaksiyaning tezligini belgilovchi bosqichida ishtirok etayotganini bildiradi.

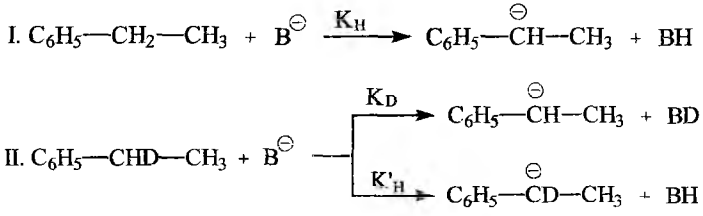
Kinetik izotop effekti, umuman, C-D bog'i reaksiyada bevosita ishtirok etmasa ham vujudga keladi. U *ikkilamchi kinetik izotop effekti* deyiladi. Ikkilamchi kinetik izotop effekti birlamchi kinetik izotop effektiga nisbatan ancha kichik bo'ladi va K_H/K_D = 1,1-1,5 oraliqda bo'ladi.

Ikkilamchi kinetik izotop effekti reaksiya qo'shni bog'larga ta'sir etganda, masalan, tetraedrik uglerod trigonal uglerodga o'tganda va bunda valent burchaklar, atomlar orasidagi masofalar o'zgarganda vujudga keladi.

Kinetik izotop effektlar reaksiyalar mexanizmlaridagi nozik farqlarni aniqlashda qo'llaniladi.

Misollar

1. Quyida keltirilgan karboanionlar hosil bo'lish reaksiyalari:



uchun tezlik konstantalarining ushbu nisbatlari topilgan: $K_H >> K_D$ va $K_H > K'_H$.

Bu nisbatlardan foydalanib quyidagi moddalarni ularning kislotaliligi kamayib borish qatoriga joylashtiring:

$C_6H_5CH_2COOH$, $C_6H_5CH_2COOD$, $C_6H_5CHDCOOH$, $C_6H_5CHDCOOD$

NH_3 yoki ND_3 lardan qaysi birining asosliligi kattaroq ekanini ayting.

Yechish: deyteriy vodorodga nisbatan kuchliroq musbat induksion ta'sir +J ko'rsatadi. Shuning uchun kislotalarning kuchi quyidagi qatorda kamayib boradi:

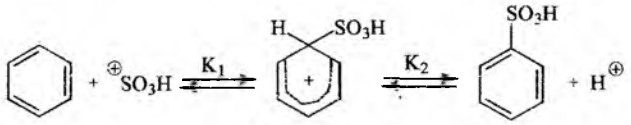
$$C_6H_5CH_2COOH > C_6H_5CHDCOOH > C_6H_5CH_2COOD > C_6H_5CHDCOOD$$

Shu sababga ko'ra, deyteriy ammiakning asosliligi kattaroq:

$$ND_3 > NH_3$$

2. Xlorbenzol oleum bilan sulfolanganda kinetik izotop effekti kuzatiladi, sulfolash 92% li sulfat kislota bilan olib borilganda esa izotop effekti kuzatilmaydi. Bunga sabab nima?

Yechish: ma'lumki, aromatik halqada boradigan sulfolash reaksiyasi¬ning mexanizmi quyidagicha tasvirlanadi:



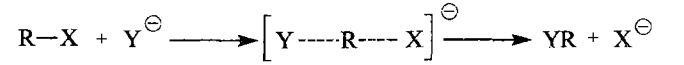
Kinetik izotop effektning kuzatilishi yuqoridagi sxemaning ikkinchi bosqichi – protonning tortib olinish bosqichi reaksiya tezligini belgilovchi, sekin boradigan bosqich bo'lishini ko'rsatadi. Tabiiyki, proton tortib olinishi tez bo'ladi, agar asosning konsentratsiyasi (masalan, HSO_4^- ning konsentratsiyasi) yuqori bo'lsa. Asosning konsentratsiyasi oleumda kam, 92% li sulfat kislotada esa ko'p bo'ladi. Shuning uchun reaksiya oleum bilan olib borilganda protonning tortib olinishi sekinlashadi va kinetik izotop effekt kuzatiladi.

22. O'TISH HOLATI NAZARIYASI

Bir modda ikkinchisi bilan reaksiyaga kirishib, moddalar boshlang'ich holatdan oxirgi holat (mahsulot)ga o'tish jarayonida oraliq mahsulotlar, zarrachalar, komplekslar va h.k.lar hosil bo'ladi. Bun-

day oraliq zarrachalarning hosil bo'lishini o'rganish ma'lum darajada reaksiyaning mexanizmini o'rganishdir.

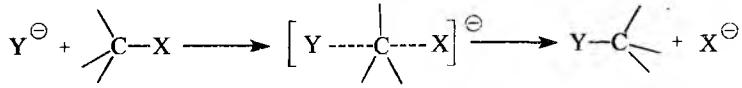
Masalan, quyidagi sxema bo'yicha boruvchi nukleofil almashinish reaksiyasini ko'rib chiqaylik:



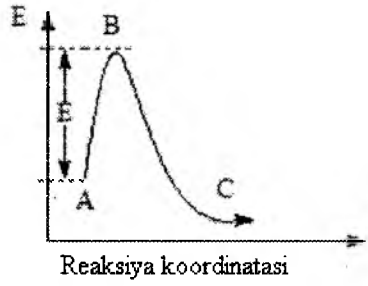
Sxemada tasvirlangan reaksiya oraliq mahsulot hosil bo'lmaydigan sinxron reaksiya deb ataladi.

Sinxron reaksiya

Yuqoridagi sxemada X-guruh Y reagent yaqinlashib kelgan sari R qoldiqdan sekin-asta siqib chiqariladi, ya'ni reaksiya bir bosqichda amalga oshadi. Reaksiyaning boshlang'ich holatida (A nuqtada, quyida rasmda keltirilgan) Y-reagent R-X molekulasidan ancha uzoq masofada bo'ladi va unga deyarli hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. Reaksiya mobaynida Y- R-X ga yaqinlasha boshlaydi va dispersion kuchlar hisobiga ularning bir-biriga ko'rsatadigan ta'siri kuchayadi va oqibatda ikkala moddadan iborat bo'lgan  tarkibli oraliq kompleks hosil bo'ladi. Bu kompleksda Y- R-X molekulasidagi X-guruhga qarama-qarshi tomondan uglerod atomining bog'lovchi orbitaliga kirgan holda bo'ladi:



Bu jarayon bilan bir vaqtda R- va X-guruhlar orasidagi masofa ham ortadi. Natijada kompleksning potensial energiyasi ham ortadi. R bilan Y va R- bilan X-guruhlar orasidagi masofalar teng bo'lganda (B nuqta, 1-rasmga qarang), bu energiyaning qiymati eng katta bo'ladi. Bu nuqtada beqaror muvozanat mavjud bo'lib, u bir xil ehtimollik bilan chapga yoki o'nga siljishi mumkin. Shuning uchun B nuqta, sistemaning bu holati o'tish holati yoki faol (aktiv) kompleksi deyiladi.



1-rasm. Sinxron reaksiya diagrammasi

Reaksiya davomida sistema oxirgi holat (C nuqta)ga o'tadi. Bu holatning energiyasi dastlabki holat energiyasi (A nuqta)dan ham kichik, ammo dastlabki holatdan oxirgi holatga kelish uchun sistema "energetik tog'"ni (B nuqtani) oshib o'tishi kerak.

Yuqoridagi rasmda keltirilgan "reaksiya koordinatasi" tushunchasi dastlabki moddaning eng kam energiya sarf qilib oxirgi modda (mahsulot)ga aylanadigan reaksiyaning eng qisqa yo'lini bildiradi.

Asinxron reaksiya

Asinxron reaksiya deb, oraliq mahsulot hosil bo'lishi bilan ikki yoki undan ortiq bosqichda boradigan reaksiyaga aytiladi:

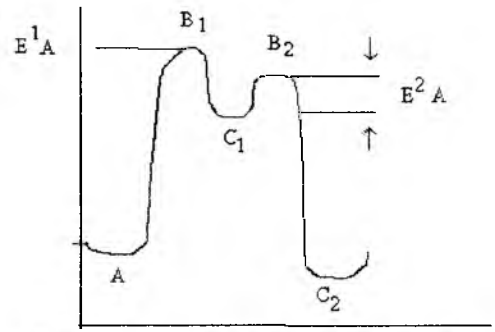
$RX + Y^{\ominus} \longrightarrow RY + X^{\ominus}$ reaksiya ma'lum bir aniq oraliq mahsulot hosil bo'lishi orqali ham borishi mumkin. Bu oraliq mahsulot Y-reagent bilan reaksiyaga kirishib, oxirgi mahsulot - R-Y ni hosil qiladi. Shunday qilib, yuqoridagi sxemada keltirilgan reaksiya ikki bosqichda ketishi mumkin:

I bosqich: $R{-}X \xrightarrow{\text{sekin}} R^{\oplus} + X^{\ominus}$

II bosqich: $R^{\oplus} + Y^{\ominus} \xrightarrow{\text{tez}} R{-}Y$

Almashinish reaksiyasining bu ko'rinishi amalda ikkita mustaqil reaksiyadan iborat, ularning har biri o'zining boshlang'ich va oxirgi holatlariga ega.

O‘tish holati nazariyasiga binoan reaksiyaning I bosqichidagi R-X ning dissotsiatsiyasiga ma’lum faollanish energiyasi E`A talab qilinadi va bu reaksiya B1 nuqta bilan ifodalangan o‘tish holati orqali boradi *(2-rasmga qarang)*.



2-rasm. Assinxron reaksiya diagrammasi

Bu o‘tish holati xuddi sinxron reaksiya vaqtidagi o‘tish holati kabi vujudga keladi. Erituvchi molekulasi R-X molekulasiga X-guruhning qarama-qarshi tomonidan hujum qiladi va dissotsiatsiyani osonlashtiradi. Bunda erituvchi oxirgi mahsulot hosil qiladigan reaksiyaning bevosita qatnashchisi bo‘lmaydi. U energiyaga boy va elektrostatik ta’sirga oson uchrovchi karbokationni solvatlaydi, xolos. Erituvchi tomonidan solvatlatgan karbokation barqarorligi kichik yoki katta bo‘lishi va u aniq birikma (oraliq modda) vazifasini bajarib, I bosqichning oxirgi mahsuloti C_1 bo‘lishi mumkin. C_1 oraliq modda (karbokation)ning energiyasi yetarli darajada katta bo‘lgani sabab u keyingi reaksiya uchun dastlabki modda vazifasini bajarishi mumkin (masalan, reaksiyaning II bosqichi uchun). Bu reaksiya ham E^2_A faollanish energiyasiga ega bo‘lgan V_2 oraliq holatdan o‘tishi kerak. Bu oraliq holat Y-reagentning yaqinlashib kelishi va shu bilan birga solvatlovchi erituvchi molekulasining siqib chiqarilishini xarakterlaydi.

Bu reaksiya uchun Xemmondning umumiy prinsipini quyidagicha ta’riflash mumkin:

"Agar reaksiya energiyalari deyarli teng bo'lgan ham oraliq holat, ham oraliq mahsulot hosil bo'lishi bilan borsa, ularning bir-biriga aylanishi strukturaning kam o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Agar substratlar energiyasi katta bo'lsa (ekzotermik reaksiyalar), oraliq holat strukturasi dastlabki moddalar strukturasiga, energiyalar kam bo'lsa (endotermik reaksiyalar), oxirgi moddalar strukturasiga yaqin bo'ladi".

23. TO'YINGAN UGLEROD ATOMIDAGI NUKLEOFIL ALMASHINISH REAKSIYASI

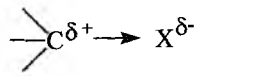
To'yingan uglerod atomidagi nukleofil almashinish reaksiyasi deb sp^3 gibridlangan uglerod atomidagi nukleofug o'rinbosar X ni (qisman manfiy zaryadlangan, atrofida elektron zichlik katta bo'lgan X o'rinbosarni) nukleofil reagent Y^- (manfiy zaryadli Y^- zarracha yoki loaqal bitta bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan neytral :Y molekula) tomonidan siqib chiqarilishi (almashinishi)ga aytiladi. Nukleofil almashinish reaksiyasining umumiy sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$R{-}X + Y^{\ominus} \longrightarrow YR + X^{\ominus}$$

Sxemadagi nukleofil reagent U^- sifatida quyidagi anionlar yoki neytral molekulalar qo'llanilishi mumkin:

U^-: Anionlar: Hal^-, OH^-, RO^-, CN^-, SCN^-, RS^-, NO_2^- va b.

Neytral molekulalar: H-Hal, H-OH, RO-H, R_3N, R_3P, $(RO)_3P$, RS-H, >C=C<, C_6H_6. Almashinadigan yoki siqib chiqariladigan o'rinbosarlar (X) elektronoakseptor xossaga ega bo'lishi kerak. Shunga ko'ra, C-X bog' qutbli bo'ladi va uglerod atomi elektrofil, ya'ni qisman musbat zaryadlangan bo'ladi:



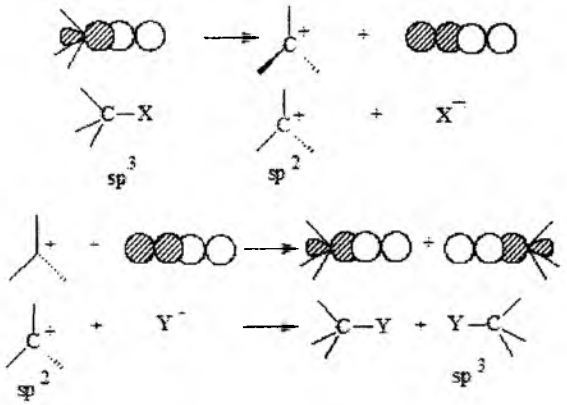
Nukleofil reagent Y- mana shu qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga hujum qiladi. Almashinadigan X-guruh zaryadsiz yoki musbat zaryadli o'rinbosar bo'lishi mumkin.

Masalan, X: -Hal, -OH, -OR, -OCOR, $-OSO_2R$, $-^+OH_2$,

$-^+OR_2$, $-^+NR_3$, $-^+SR_2$, $-^+N{\equiv}N$

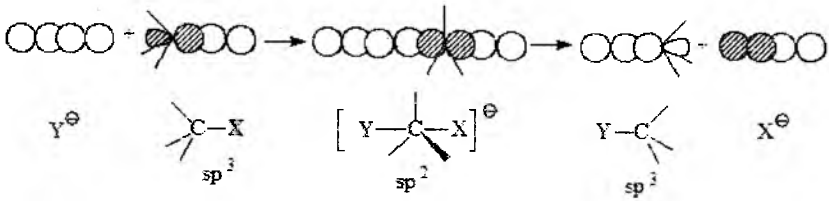
Eski bog'ning (R-X) uzilishi va yangi bog'ning (R-Y) hosil bo'lishi sinxron yoki asinxron, ya'ni bir vaqtda yoki ketma-ket sodir bo'lishiga qarab nukleofil almashinishning ikki xil ideal mexanizmi bo'lishi mumkin.

1) Asinxron mexanizm, karbokationli mexanizm, monomolekulyar nukleofil almashinish, SN1 mexanizm. Bu mexanizm "tortib olinish-birikish" mexanizmi deb ham ataladi.



R-X bog'ining uzilishi nukleofil reagentning ishtirokisiz sodir bo'ladi. R-X avval R^+ va X^- ionlarga dissotsialanadi, keyin karbokation R^+ nukleofil Y^- bilan reaksiyaga kirishadi. Shuni aytish kerakki, Y- yoki X- anionlarni ikkita p-elektron yoki p-orbital shaklida berilishi kvant kimyosi tushunchasiga to'g'ri kelmasligi mumkin. Lekin R-X bog'ining R^+ va X^- ionlarini hosil qilishi va R^- ning R^+ bilan reaksiyasi o'quvchiga tushunarliroq bo'lishi uchun shunday sxemada berildi.

2) Sinxron mexanizm, bimolekulyar nukleofil almashinish, S_N2 mexanizm. R-X eski bog'ning uzilishi va yangi R-Y bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda Y reagent ta'siri ostida sodir bo'ladi:



Misollar

1) $R—OH + HHal \rightleftharpoons R—Hal + H_2O$ Galoidalkillarning olinishi va ularning gidrolizi

2) $R—OH + R—OH \longrightarrow R—O—R + H_2O$ Oddiy efirlar olish

3) $R—O^- + R—Hal \longrightarrow R—O—R + Hal^-$ Vilyamson usuli bo'yicha oddiy efir olish

4) $NH_3 + R—Hal \longrightarrow R—NH_2 + HHal$ Aminobirikmalar olish

5) $R—Hal + CN^- \longrightarrow R—CN + Hal^-$ Kolbe reaksiyasi bo'yicha nitrillar olish

6) $R—Hal + NO_2^- \longrightarrow R—NO_2 + Hal^-$ Nitrobirikmalar olish

7) $R—Cl + J^- \longrightarrow R—J + Cl^-$ Finkelshteyn reaksiyasi

8) $R—OH + H_2C\overset{O}{\diagdown\diagup}CH_2 \longrightarrow R—O—CH_2—CH_2—OH$ Epoksid halqasining ochilishi

9) $R—OO^- + R—Hal \longrightarrow R—COO—R + Hal^-$ Murakkab efirlar olish

10)  + R—Hal ⟶  + HHal

Fridel-Krafts reaksiyasi va h.k.

Misollar

1. Difenilbrommetan, 2-brom-2-fenilpropan, 2-brom-2-metilpropan va trifenilbrommetanlar chumoli kislotaning suvli eritmasida qizdirilganda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi? Yuqorida keltirilgan bromidlarni ularning reaksion qobiliyati ortib boruvchi qatorga joylashtiring.

Yechish: keltirilgan bromidlar chumoli kislotasining suvli eritmasida S_N1 mexanizm bo'yicha gidrolizga uchraydi va tegishli spirtlar hosil bo'ladi. Umumiy reaksiya tenglamasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$R—Br + H_2O \longrightarrow R—OH + HBr$$

Reaksiya tezligi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$(CH_3)_3C\text{-}Br < C_6H_5\text{-}C(CH_3)_2\text{-}Br < (C_6H_5)_2CH\text{-}Br < (C_6H_5)_3C\text{-}Br$$

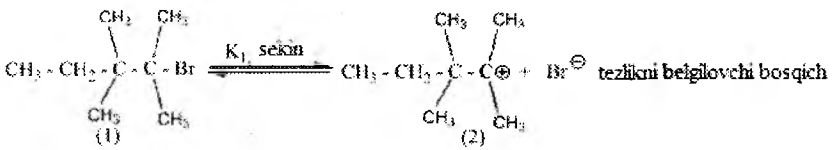
Reaksiyaning birinchi bosqichida chumoli kislotaning ionlantiruvchi ta'siri ostida hosil bo'ladigan karbokation fenil guruhi tarkibidagi π-elektronlarning ta'siri ostida metil guruhlarning ta'siriga nisbatan ko'proq barqarorlashadi va hosil bo'lishi osonlashadi.

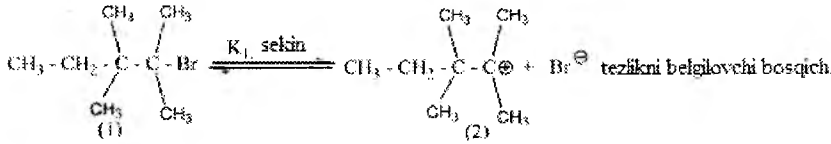
2. Metilbromid, etilbromid va izopropilbromidlarning gidroliz reaksiyalari uchun mos ravishda 2140:170:5 tezliklar nisbati olingan. Bu ma'lumotlar qanday reaksiya sharoitlari uchun olingan bo'lishi mumkin?

Yechish: reaksiya tezliklarining metilbromiddan etilbromidga va undan izo-propilbromidga tomon kamayib borishi ma'lumotlar S_N2 mexanizm bilan boradigan gidroliz reaksiyasi uchun olinganidan dalolat beradi. Tezlikning bu qatorda kamayishiga brom tutgan uglerod atomidagi musbat zaryadning etil yoki ikkita metil guruhlari ta'sirida kamayishi sabab bo'ladi. Reaksiyaning S_N2 mexanizm bo'yicha ketishiga va oraliq holatning hosil bo'lishiga etil yoki ikkita metil guruhining fazoviy jihatdan to'siq bo'lishi ham reaksiya tezligining shu qatorda kamayishiga sabab bo'ladi.

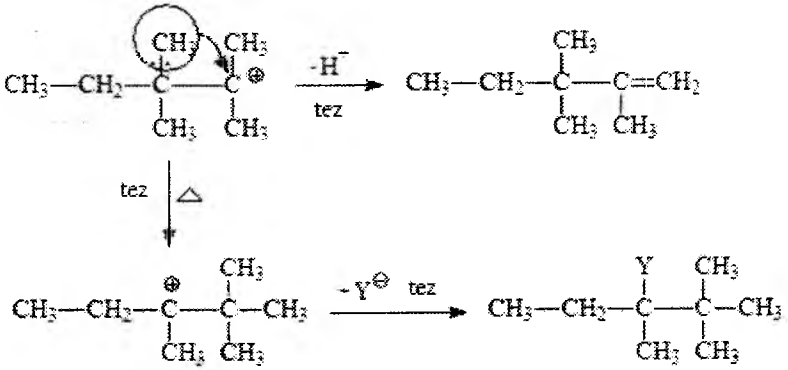
24. S_N1 REAKSIYASI VA UNING O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI

Yuqorida ta'kidlanganidek, S_N1 reaksiya ikki bosqichda, ya'ni asinxron tarzda ketadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida karbokation hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda esa karbokation nukleofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi. S_N1 reaksiyasining sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:





Yuqorida ko‘rsatilgan R-X yoki bizning yuqoridagi misolimizdagi (1) sekinlik bilan dissotsialanadi va shu bosqich reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydi. Shuning uchun reaksiya *monomolekulyar*dir. Karbokation (2) tajriba yo‘li bilan aniqlanishi mumkin. U yuqori energiyaga ega bo‘lgan, ya’ni reaksion qobiliyati katta oraliq mahsulotdir. U o‘zining mustaqil taqdiriga ega bo‘lgan zarrachadir. Shuning uchun u X^- bilan reaksiyaga kirishib, yana R-X -dastlabki moddani, Y^- bilan reaksiyaga kirishib, R-Y -mahsulotni, o‘zidan proton chiqarib esa olefinni hosil qilishi mumkin. Shu bilan birga, bu karbokation boshqa karbokationga izomerlanishi va reaksiyaga kirishishi mumkin:



S_N1 reaksiyasi quyidagi o‘ziga xos xususiyatlarga ega:

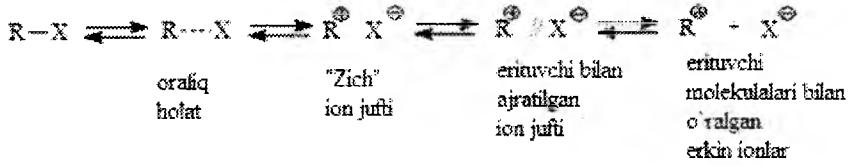
1. Reaksiya tezligini belgilovchi oraliq holatda faqat bitta modda R-X ishtirok etadi va uning hosil bo‘lishida Y^- ning ishtiroki bo‘lmaydi. Dastlab reaksiya tezligi birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasiga bo‘ysunadi:

$$\upsilon=k[R\text{-}X]$$

X^- anionining (nukleofilning) konsentratsiyasi ortishi bilan teskari reaksiya tezligi (K_{-1}) ham ortib boradi va to'g'ri reaksiya sekinlashadi. Bu holda reaksiya tezligi quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi:

$$\upsilon = \frac{K_1 \cdot K_2 [R{-}X] [Y^-]}{K_{-1} [X^-] + K_2 [Y^-]}$$

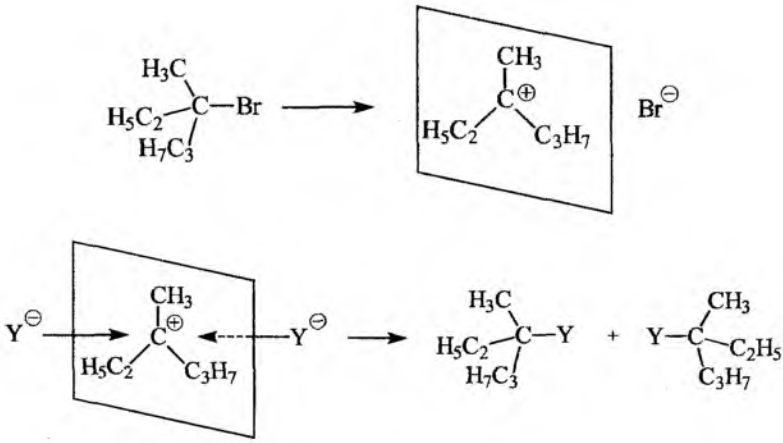
Reaksiya tezligining X^- ta'siridagi bunday sekinlashishi umumiy ionning ta'siri deb ataladi. Karbokation amalda quyidagi bosqichlar orqali hosil bo'ladi:



Shuning uchun "ionlanish" va "dissotsialanish" boshqa-boshqa tushunchalardir. Faqat erkin yoki erituvchi bilan ajratilgan ion juftlargina reaksiya mahsulotini hosil qilishi mumkin. "Zich" ion jufti yoki erituvchi bilan ajratilgan ion juftlari asosan o'zining qarama-qarshi ioni bilan reaksiyaga kirishadi va dastlabki moddaga qaytadi. Bu reaksiya "ichki orqaga qaytish" deb ataladi.

2. Karbokationni reaksiyaga kirishuvchan, faolligi yuqori bo'lgan nukleofillar, masalan, N_3^-, SCN^-, Hal^- va b.ni qo'shish bilan aniqlash mumkin, chunki karbokation mana shu nukleofillar bilan ham reaksiyaga kirishib, tegishli mahsulotlar hosil qiladi.

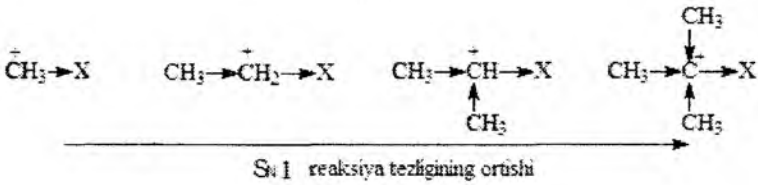
3. Reaksion markazdagi uglerod atomi optik faollikka ega bo'lgan birikmalar ratsematlanishga uchraydi, ya'ni optik faolligini yo'qotadi. Ratsematlanish jarayoni "zich" ion jufti hosil bo'lish bosqichidayoq ketadi. Bunga yassi tuzilishga ega bo'lgan karbokation ikki tomondan ham barobar ehtimollikda nukleofil bilan reaksiyaga kirishishi sababdir. Buni quyidagicha tasvirlash mumkin:



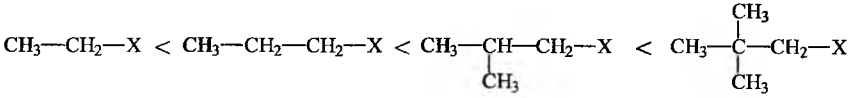
Qarama-qarshi ishoraga ega bo‘lgan optik faol mahsulotlarning teng miqdorda hosil bo‘lishi (ratsematning hosil bo‘lishi) natijasida optik faollik yo‘qoladi.

4. S_N1 reaksiyasining tezligi karbokation qarorliligining ortishi bilan ortadi. Karbokationning qarorliligi ichki (o‘rinbosarlarning qutblantiruvchi ta’siri) yoki tashqi (erituvchining ta’siri) ta’sir tufayli ortishi mumkin. Gammet va Taft tenglamalaridagi reaksiya konstantasi ρ manfiy qiymatga ega bo‘lib miqdoran kattadir (ρ = -3-5). Bu ma’lumot ham reaksiya vaqtida elektrofil zarracha – karbokation hosil bo‘lishini ko‘rsatadi.

R-X ning R-tarkibidagi metil, etil, izo-propil va uchlamchi butil guruhlari qatorida S_N1 reaksiyaning tezligi ortib boradi, chunki bu qatorda metil guruhlarning musbat induksion (+J) ta’siri qo‘shilishi va ortishi natijasida markaziy uglerod atomidagi qisman musbat zaryad barqarorlashadi va karbokationning hosil bo‘lishi osonlashadi:

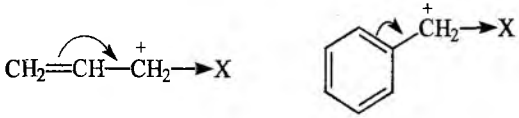


Bu X-guruhga nisbatan α-holatdagi uglerod bilan bog‘langan vodorod atomlarining metil guruhlarga almashinishining ta’siridir. Agar X-guruhga nisbatan β-holatda turgan uglerod atomidagi vodorod atomlari metil guruhlarga almashtirilsa ham S_N1 reaksiyaning tezligi ortib boradi, chunki markaziy uglerod atomining elektronlari sp^3-gibridlangan holatdan sp^2-holatga o‘tadi va u reaksiyaga fazoviy jihatdan to‘sqinlik qilmaydi.

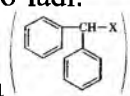


S_N1 reaksiya tezligining ortishi

X-guruhga nisbatan β-holatdagi uglerod atomida qo‘sh bog‘ yoki aromatik halqaning mavjudligi ham S_N1 reaksiyani osonlashtiradi. Bunda karbokationning qarorliligi qo‘sh bog‘ elektronlarining musbat mezomer ta’siri (+M) tufayli ortadi.

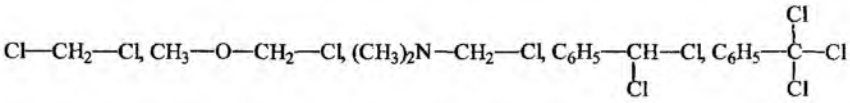


Fenil guruhining bunday ta’siri natijasida benzil sistemalarning reaksiyasi S_N1 va S_N2 mexanizmlarning oralig‘ida sodir bo‘ladi. Agar benzol yadrosida elektrono-akseptor o‘rinbosarlar mavjud bo‘lsa, reaksiya S_N2 sohasiga o‘tadi. Bunda Gammet tenglamasidagi reaksion konstanta ρ musbat qiymatga ega bo‘ladi. Elektrondonor o‘rinbosarlar esa reaksiyani S_N1 sohaga ko‘chiradi. Gammet tenglamasidagi chiziqli bog‘lanish o‘rinbosarlarning σ- (Gammet) konstantalari bilan emas, balki σ+ (Braun) konstantalar yordamida hosil bo‘ladi. Bu xossa S_N1 reaksiyasi uchun xarakterlidir. Korrelyatsion tenglamadagi ρ konstanta manfiy qiymatga ega bo‘ladi.

Agar benzil sistemasiga ikkinchi fenil guruhi kiritilsa  reaksiyalar to‘liq SN1 sohaga ko‘chadi. Bunda benzol yadrosidagi o‘rinbosarlar xarakterining ahamiyati bo‘lmaydi.

Umuman, allil va benzil birikmalarining reaksiyalari S_N1 va S_N2 reaksiyalar chegarasida sodir bo'ladi. Maxsus sharoit yaratilgandagina (o'rinbosarlar kiritish, katalizator qo'llash, erituvchi tanlash natijasida) reaksiya u yoki bu sohaga o'tishi mumkin.

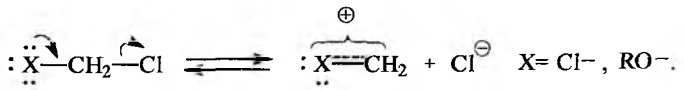
S_N1 reaksiyani osonlashtiruvchi guruhlardan galoid atomlari, alkoksil guruh va dialkilaminoguruhni eslatib o'tish kerak. Shuni ta'kidlash lozimki, bu guruhlar almashinish sodir bo'layotgan uglerod atomida joylashgan bo'lishi kerak.



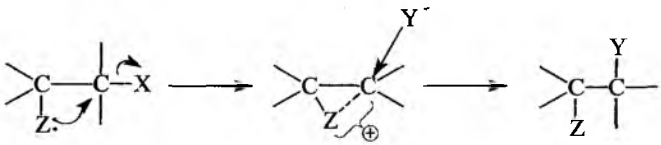
va hokazo.

Taqqoslash uchun quyidagi misolni keltirish mumkin:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl butilxloridga nisbatan CH_3-CH_2-O-CH_2-Cl etoksimetilxlorid 109 marta tez gidrolizlanadi. $C_6H_5CH_2Cl$ benzilxloridga nisbatan $C_6H_5CHCl_2$ benzal xlorid 10 marta, C_6H_5C-Cl_3 benzotrixlorid 500 marta tez reaksiyaga kirishadi. Xlor yoki alkoksi guruhning S_N1 reaksiyasini osonlashtirishini sxema tarzida quyidagicha tushuntirish mumkin:



Ko'rib o'tilgan nukleofil guruhlarga o'xshash reaksion markazdan ma'lum masofada joylashgan Z guruhi o'zining elektronodonorlik xususiyati bilan almashinayotgan X guruhining chiqib ketishini osonlashtirishi mumkin. Bunda u vaqtincha nukleofil reagent yoki erituvchi vazifasini bajarishi mumkin. Bunda reaksion markaz va shu qo'shni guruh hisobiga vaqtinchalik oraliq halqa hosil bo'ladi:



Bunday almashinish natijasida reaksion markazdagi uglerod atomining konfiguratsiyasi saqlanadi. Reaksiya ketishining bunday osonlashishi qo'shni guruhning ta'siri deb ataladi. Qo'shni guruhlar sifatida -J, -Br, -Cl, -OH, -OR, -O-, -COOR, -SN, -S-, $-NN_2$, -NH-COR, -COOH, -COO-, >C=C< guruhlar bo'lishi mumkin.

Qo'shni guruh ta'siri ostida boradigan S_N1 reaksiyadan tashqari X-guruhining bevosita, mustaqil almashinish reaksiyasi ham sodir bo'ladi.

R-X substratdagi X guruhining SN1 mexanizmi bo'yicha almashinish reaksiyalari elektrofil katalizatorlar, masalan, suyuq SO_2, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_5$, $Hg'Cl_2$, $AlCl_3$ va h.k. ishtirokida olib borilganda osonlashadi. Bu katalizatorlar X-guruhning anion sifatida ajralishiga, karbokationning hosil bo'lishiga yordam beradi. Bu katalizatorlarning alkilgalogenidlarni ionlashtirish qobiliyati quyidagi qatorda kamayadi:

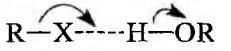
$$SbCl_5 > AlCl_3 > FeCl_3 > BF_3 > SnCl_4$$

Alkilgalogenidlarning bu katalizatorlar ishtirokida ionlanishini quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2 + \overset{\ominus}{AlCl_4}$$

Suyuq SO_2 dagi $F\text{-}SO_3H + SbF_5$ katalizatori ayniqsa kuchli ta'sir ko'rsatadi. Bu aralashma R-X dagi R ni -60°S dayoq karbokationga aylantiradi.

5. S_N1 reaksiyasini proton erituvchilar - H_2O, R-OH, Ar-OH, R-COOH, ya'ni dissotsialanganda vodorod ionini ozmi-ko'pmi hosil qiladigan erituvchilar osonlashtiradi. Bunga sabab proton erituvchidagi vodorod protonining R-X substrati tarkibidagi nukleofil X bilan vodorod bog' hosil qilishi va vodorod kationi "qattiq" kislota bo'lgani sababli "qattiq" asoslarni barqarorlashtirishidir:



Bunday asoslarga quyidagilar misol bo'lishi mumkin:

OH^-, RSO_3^-, $R\text{-}COO^-$, F^-, Cl^-, Br^-, va h.k.

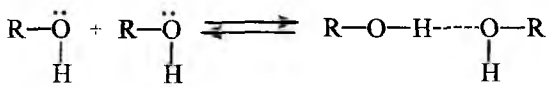
Erituvchining kislotaliligi ortishi bilan o'rinbosar X ga bo'lgan moyillik ortadi va R-X ning ionlashishi tezlashadi. Shuning uchun proton erituvchilar R-X ga ionlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Erituvchi ta'sirida R-X ionlanadimi yoki dissotsialanadimi – bu erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasiga bog'liq. Proton erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi qancha katta bo'lsa, u R-X ning dissotsialanishiga, agar bu konstanta kichik bo'lsa - R-X ning faqatgina ionlanishiga sabab bo'ladi. Masalan, sirka kislota (dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 6,1) R-X ni ionlantiradi, xolos va ion juftlarini hosil qiladi. Bunda ko'pincha "zich" ion jufti hosil bo'ladi:

$$R{-}X \xrightleftharpoons{CH_3COOH} R^{\oplus}\,X^{\ominus}$$

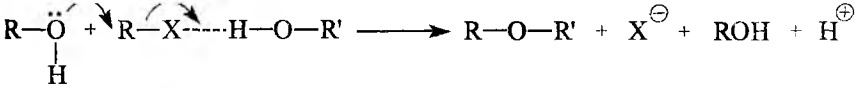
Chumoli kislotasi esa (dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 84) C-X ni dissotsialantiradi:

$$R{-}X \xrightleftharpoons{HCOOH} R^{\oplus}\,X^{\ominus} \rightleftharpoons R^{\oplus}\,//\,X^{\ominus} \rightleftharpoons R^{\oplus} + X^{\ominus}$$

Shunday qilib, erituvchi va R-X o'rtasidagi vodorod bog'ining kuchi hamda erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi ortishi bilan reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha ketish imkoniyati ortadi. Proton erituvchi tarkibida kislorod, azot, oltingugurt, fosfor kabi bo'linmagan elektron juftli atomlar bo'lgani sabab bu erituvchilar elektronga taqchil bo'lgan moddalarni ham solvatlashi, barqarorlashtirishi mumkin. Shuning uchun proton erituvchilar o'z-o'zini solvatlashi mumkin:



Bu xususiyat proton erituvchilar bilan R-X substrat o'rtasida haqiqiy almashinish reaksiyasi (solvoliz) sodir bo'lishiga sabab bo'ladi:

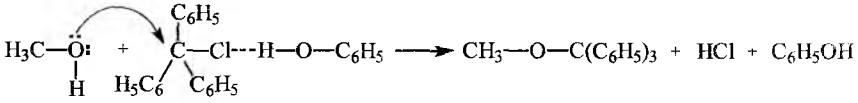


Aproton erituvchilar (dietil efiri, dioksan, tetragidrofuran, atseton, dimetilformamid – DMFA, atsetonitril, nitrometan, tetrametilensulfon – sulfolan, dimetilsulfoksid – DMSO, etilenkarbonat, geksametil-fosfortriamid – GMTFA) kationlarni yaxshi stabillaydi. Shuning uchun bu erituvchilar S_N2 reaksiyasi uchun qulaydir.

Shunday qilib, erituvchi ta'sirini hisobga olib nukleofil almashinish reaksiyasi mexanizmini SN1 yoki S_N2 sohaga ko'chirish mumkin. Masalan, aproton erituvchiga (atseton, atsetonitril, dioksan va h.k.) suv qo'shilsa, S_N2 reaksiyasining tezligi kamayib, S_N1 reaksiyasining ketishiga sharoit tug'iladi. Yuqorida sxemasi keltirilgan solvoliz reaksiyasi karbokation mexanizmi bo'yicha ketsa ham uning tezligi $\upsilon=k[R\text{-}X][R\text{-}OH]^2$ formula bilan ifodalanadi, ya'ni reaksiya 3-tartibda boradi. Bu reaksiyaning mexanizmi "push-pul" ("sur va tort" ma'nosida) mexanizm deb ataladi. Bu mexanizmning isboti sifatida trifenilxlormetanning metanoldagi, fenoldagi va metanol-fenol aralashmasidagi reaksiyasini keltirish mumkin.

Metanoldagi reaksiya uchinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning tezligi $\upsilon=k[(C_6H_5)_3CCl][CH_3OH]^2$ formula bilan ifodalanadi.

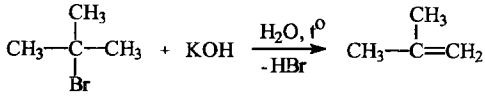
Agar reaksiyaga metanol o'rniga fenol olinsa, tezlik ifodasi saqlanadi, ammo reaksiya sekinlashadi. Reaksiya fenol va metanol aralashmasi bilan o'tkazilsa, tezlik ortadi. Bunga sabab fenol metanolga nisbatan kuchli kislota bo'lgani uchun o'zining protoni bilan Cl atomini tortadi. Metanol esa o'zining kislorodi bilan elektron beradi, chunki metanol kislorodining asosliligi katta (fenolning kislorodiga nisbatan), ham fazoviy jihatdan qiyinchilik tug'dirmaydi. Haqiqatan ham, trifenilxlormetanning metanol va fenol aralashmasidagi reaksiyasi natijasida faqat trifenilmetilmetil efiri hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



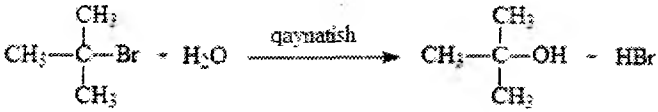
Misol va masalalar

1. Uchlamchi-butilbromiddan uchlamchi butil spirtini olish uchun gidroliz reaksiyasini qanday sharoitda o'tkazish kerak?

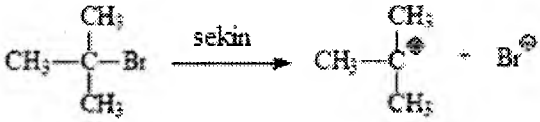
Yechish: ma'lumki, alkilgalogenidlardan spirtlar olishda gidroliz reaksiyasi ishqorli suvda, suvning o'zida, suvli atseton eritmalarida olib boriladi. Ammo uchlamchi galoidbirikmalarni gidroliz qilishda ishqor eritmalaridan foydalanib bo'lmaydi. Chunki uchlamchi galoidbirikmalar ishqor eritmalari ta'sirida almashinish reaksiyasiga emas, balki osonlik bilan tortib olinish reaksiyasiga uchraydi va olefinlarga aylanadi:



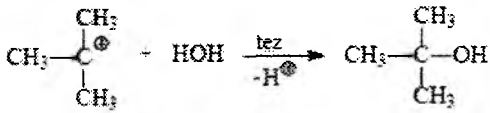
Shu sabab gidroliz uchun uchlamchi galoidbirikmalarda suv, suvli atseton eritmalari olinib, reaksiya bu eritmalarda qaynatish bilan olib boriladi:



Reaksiya bu sharoitda SN1 mexanizm bo'yicha boradi. Suvli muhitda uchlamchi butilbromid avval sekinlik bilan dissotsialanadi:

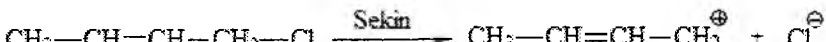


Hosil bo'lgan uchlamchi butil kationi suv bilan tez reaksiyaga kirishadi va uchlamchi butil spirtni hosil qiladi:

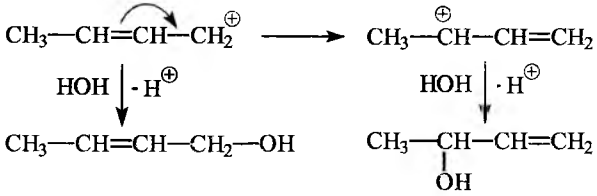


2. Krotil xlorid – CH_3-CH=CH-CH_2-Cl atsetonli suvda qaynatilganda qanday moddalar hosil bo'lishi mumkin?

Yechish: uchlamchi galoidbirikmalar, allil- yoki benzil galogenidlar suvli atsetonda qaynatilganda S_N1 mexanizm bo'yicha gidrolizlanadi. Reaksiyaning birinchi – sekin ketadigan bosqichida karbokation hosil bo'ladi:



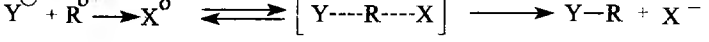
Reaksiyaning ikkinchi bosqichida karbokation suv bilan tez reaksiyaga kirishadi. Bunda reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'lgan karbokation izomerlangan holda ham reaksiyaga kirishishi mumkin:



Shunday qilib, krotilxlorid suvli atsetonda gidroliz qilinganda ikki xil spirt hosil bo'ladi: buten-2-ol-1 va buten-1-ol-3.

25. S_N2 REAKSIYASI VA UNING O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI

S_N2 nukleofil almashinish reaksiyasi bir bosqichda, sinxron tarzda sodir bo'ladi va substrat ham, reagent ham tezlikni belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Shu bosqichda oraliq (o'tish) holati vujudga keladi:

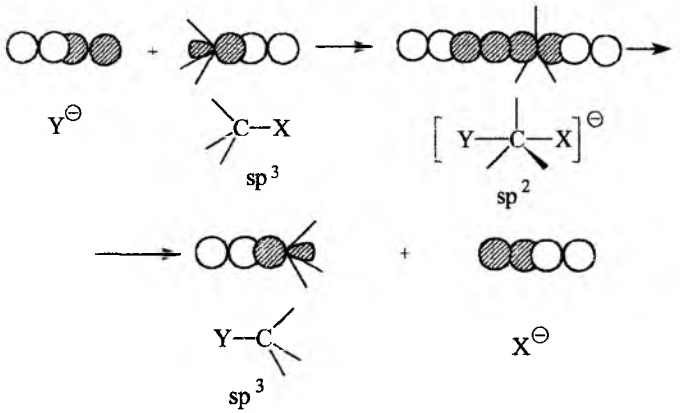


oraliq (o'tish) holati

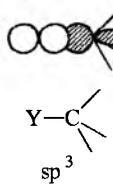
O'tish holati yoki oraliq holat yuqori energiyaga ega bo'lgan shunday holatki, bu holatdan reaksiyaga kirishuvchi sistema dastlabki moddalarga ham, reaksiya mahsulotlariga ham oson aylanishi mumkin. Uning hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin:

Y^- reagent R-X substratga X o'rinbosarga qarama-qarshi tomondan yaqinlashib keladi. Uglerod atomining X o'rinbosar bilan bog' hosil qilishda ishtirok etgan sp^3 - elektronining kichik qismi (⊘◯) katta qismi hisobiga o'sadi va beqaror p-elektron ◍◯ vujudga keladi. Uglerod atomi esa sp^3 - gibridlangan holatdan sp^2-gibridlangan holatga o'tadi va tekis, yassi ko'rinishni oladi. Beqaror

p-orbital bilan bir vaqtning o‘zida ham reagent Y^- va o‘rinbosar X elektronlari tutashib kuchsiz bog‘ hosil qiladi. Y^- reagent ham, X o‘rinbosar ham bir to‘g‘ri chiziqda joylashadi. Buni sxemada quyidagicha ko‘rsatish mumkin:

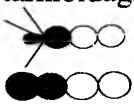


Agar Y^- reagentning va X o‘rinbosarning fazoviy qiyinchilik tufayli bunday joylashishi mumkin bo‘lmasa, reaksiyalar juda qiyin va sekin ketadi. Sxemada keltirilgan Y^- reagentning elektron tuzilishini bunday tushunish kerak: atom yoki atomlar guruhi holidagi Y ga (masalan, Br atomiga) bitta elektronning kelib o‘tirishi natijasida Y^- anion (Br- anion) hosil bo‘ladi. U sxemada ikkita r-elektron shaklida berilgan. Bu bo‘yalgan shakldagi p-elektron neytral atom yoki atomlar guruhiga kelib o‘tirgan elektrondir. Sxemadan ko‘rinib turibdiki, aynan shu elektron substrat C-X dagi uglerodning X o‘rinbosar bilan bog‘ hosil qilishda ishtirok etgan sp^3-gibrid elektroni o‘rnini oladi va Y-atomi bilan kimyoviy bog‘ hosil qiladi:



C—X bog‘idagi uglerod atomiga tegishli elektron esa X o‘rinbosar bilan birga X^- anion shaklida chiqib ketadi:



Sxemani tushunishda shunga e'tibor berish kerakki, Y^- tarkibidagi elektron bilan  tarkibidagi uglerodning  elektroni va X tarkibida chiqib ketayotgan elektronlar turli shaklda bo'yalgan.

Takror aytamizki, bunday sxema o'quvchiga S_N1 va S_N2 reaksiyalar tushunarliroq bo'lishi uchun berildi, bu bilan eski bog'ning uzilishi, yangi bog'ning hosil bo'lishi tushuntirildi.

S_N2 reaksiyasi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

1) Nukleofil reagent Y- reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Aynan shu bosqich reaksiya mahsulotining tarkibini aniqlaydi.

Ideal holda reaksiyaning tezligi ikkinchi tartibli reaksiyaning tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\upsilon = k[Y^-][R\text{-}X]$$

Bu ifodadan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning tezligi nukleofil reagent Y^- ning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi.

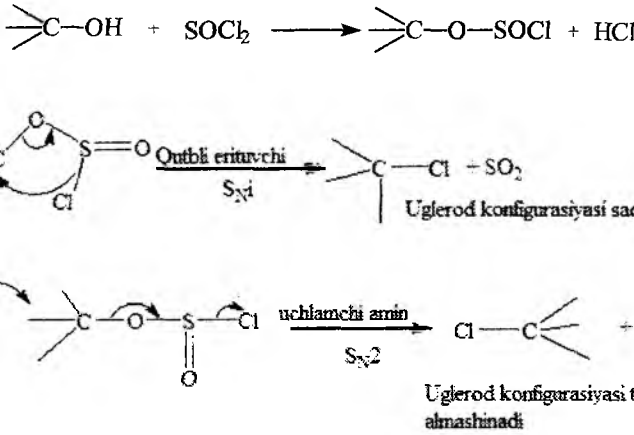
2) Optik faollikka ega bo'lgan reaksion markazli birikmalarda optik faollik, odatda, saqlanadi, ammo asimmetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi teskarisiga almashadi. Konfiguratsiyaning bunday almashinishi, bu hodisani birinchi aniqlagan olim Valden sharafiga, ***Valden aylanishi*** deb ataladi:

3) Substrat R-X dagi R ning tarkibiga kiruvchi elektronoakseptor o'rinbosarlar S_N2 reaksiyasini tezlatadi. Shuning uchun Gammet teng-lamasidagi reaksiya konstantasi ρ musbat qiymatga ega bo'ladi (+0,5-+1,0).

S_N1 reaksiya ham, S_N2 reaksiya ham nukleofil almashinishning ikkita ideal mexanizmi bo'lib, ularning o'rtasida juda ko'p oraliq imkoniyatlar bo'lishi mumkin.

Spirtlarga fosfor uchxlorid, tionilxlorid va fosgen ta'sir ettirib galoid birikmalar olishda S_N2 reaksiyasi bilan birga ichki nukleofil almashinish S_{Ni} ham borishi mumkin. Odatda, bu reaksiya qutbli

erituvchilar ishtirokida ketadi. Uchlamchi aminlar ishtirokida esa S_N2 reaksiyasi ketadi:

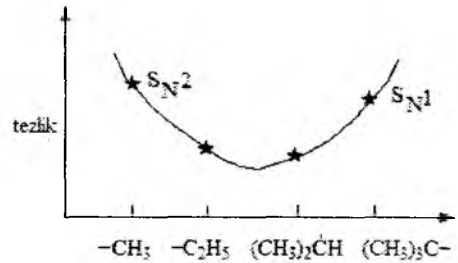


Aproton erituvchilar S_N2 reaksiyasi uchun qulay erituvchilar ekanini yuqorida aytib o'tdik. Bunday erituvchilar qatoriga yuqorida qayd qilib o'tilganidek, dietil efiri, dioksan, 1,2-dimetoksietan, tetragidrofuran, atseton, DMFA, dimetilatsetamid, atsetonitril, nitrometan, tetrametilen-sulfon, DMSO, etilenkarbonat, GMTFA kabi erituvchilar kiradi. Dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 15 dan katta bo'lgan aproton erituvchilar (yuqoridagi erituvchilardan oddiy efirlardan boshqa erituvchilar) bipolyar aproton erituvchilar deb ataladi. Erituvchining dielektrik o'tkazuvchanligi zaryadlarning o'zaro ta'sir kuchi vakuumdan bir jinsli izotrop muhitga o'tganda necha marta kamayishini ko'rsatadi. Ular R-X substratga ionlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Agar bipolyar aproton erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 40 dan katta bo'lsa (tetrametilensulfon, DMSO, etilenkarbonat), ular ion juftlarini (R^+X^-) dissotsiatsiyaga uchratadi. Aproton erituvchilarda kationlar yaxshi barqarorlashadi. Anionlar esa bunday erituvchilarda yomon barqarorlashadi. Shuning uchun barqarorlashish anionlarning ichki tuzilishiga, qutblanuvchanligiga yoki "yumshoq"-ligiga bog'liq.

Aproton erituvchilarda ularning turg'unlashish darajasi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$CH_3O^- < CH_3COO^- < C_6H_5O^- < Cl^- < CN^- < Br^- < N_3^- < C_6H_5S^- <$$
$$< n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3^- < J^- < SCN^-$$

Substrat R-X dagi R metil, etil, izopropil va uchlamchi butil bo'lgan qatorda, ya'ni CH_3-X dagi vodorod atomlari bitta, ikkita va uchta metil guruhlariga almashgan qatorda, S_N2 reaksiyasining tezligi kamayib boradi. Chunki almashinish sodir bo'layotgan markaziy uglerod atomi X ga qarama-qarshi tomondan hujum uchun fazoviy jihatdan to'siladi. R guruhidagi X guruhga nisbatan β-holatdagi vodorodlarning metil guruhlarga almashishi ham S_N2 reaksiyasini qiyinlashtiradi. Buning sababi ham fazoviy qiyinchilikdir. Yuqorida keltirilgan fikrlarni galoidalkillarning gidroliz reaksiyasining tezliklari chizmasida yaqqol ko'rish mumkin:



3-rasm. Alkilgalogenidlar gidroliz reaksiyasi tezligining alkil guruhlar tuzilishiga bog'liqligi

Alkilbromidlarning R-Br gidroliz reaksiyalari uchun quyidagi nisbiy tezliklar aniqlangan:

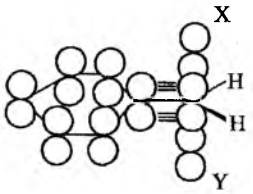
$R=CH_3$-	2140
$R=CH_3$-CH_2-	171
$R=(CH_3)_2CH$-	5
$R=(CH_3)_3C$-	1010

Ko'rinib turibdiki, alkilbromid R-Br dagi alkil guruhi metil-, etil-, izopropil- va uchlamchi-butil qatorida o'zgarganda gidroliz

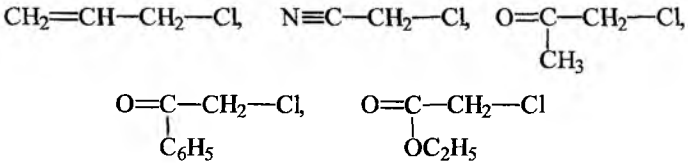
reaksiyasining mexanizmi S_N2 dan S_N1 ga o'zgaradi. Bunda avval S_N2 reaksiya sekinlashib boradi, S_N1 reaksiyasi esa tezlashadi.

Reaksiyaning tezlik chizmasi, shuning uchun U simon chizma bo'ladi. Xuddi shunday U simon chizma yadrosida turli xarakterdagi o'rinbosarlari bo'lgan benzilxloridlarning gidroliz reaksiyasi tezliklarining o'rinbosarlarga bog'liq chizmasida ham hosil bo'ladi, chunki bu qatorda ham reaksiyaning mexanizmi o'zgaradi.

Demak, benzilxlorid yadrosidagi o'rinbosarlarni maxsus tanlash bilan reaksiyani S_N1 yoki S_N2 sohaga ko'chirish mumkin. Benzilxloridning o'zi ham S_N2 reaksiyasi sharoitida faol reaksiyaga kirishadi. Buni oraliq holatdagi kvazi-r-orbitalning benzol yadrosidagi qo'shni qo'sh bog'larning p-π-orbitallari bilan tutashishi orqali tushintirish mumkin:

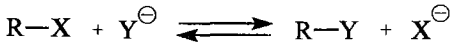


Nafaqat benzilxloridlar, balki formulasi quyida keltirilgan birikmalar ham S_N2 reaksiyalarida yuqori reaksion qobiliyatga ega:



S_N2 reaksiyasiga bu birikmalardagi guruhlarning -J manfiy induktiv ta'siri tufayli qutblanish ham ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalarida R-X substrat tarkibidagi chiqib ketuvchi guruh X teskari reaksiyada nukleofil reagent bo'lishi mumkin:



Shuning uchun X guruhning chiqib ketish osonligi uning nukleofilligiga teskari proporsionaldir.

X guruhning chiqib ketishiga erituvchi katta ta'sir ko'rsatadi. Proton erituvchilarda -N...X- vodorod bog'lari hosil bo'lishi mumkin. Uning mustahkamligi o'rinbosar X ning "qattiq"ligi ortishi bilan quyidagi qatorda ortadi:

$$X: \quad J < Br < Cl < F < OR$$

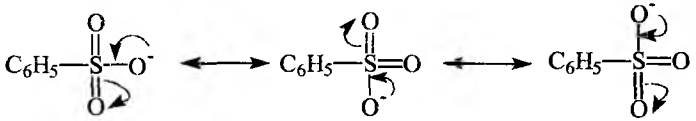
Ammo proton erituvchilarda o'rinbosar X ning chiqib ketishi quyidagi qatorda ortadi:

$$X: \quad F < Cl < J < Br$$

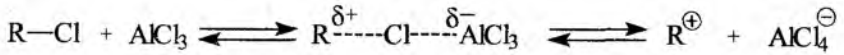
Aproton erituvchilarda esa bu qator quyidagi ko'rinishni oladi:

$$F < Cl < Br < J$$

Demak, o'rinbosarlarning qutblanuvchanligi uning chiqib ketishida katta ahamiyatga ega – u qanchalik yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'lsa, shunchalik oson chiqib ketadi: masalan; $-^{+}OH_2$, $-^{+}ONR$, $-^{+}SR_2$, $-^{+}NR^3$ kabi kation o'rinbosarlar tegishli neytral guruhlar -OH, -OR, $-SR_2$, $-NR_2$ ga nisbatan oson chiqib ketadi. Bu guruhlar esa nukleofilligi juda kattaligi tufayli anionlar shaklida chiqib keta olmaydi. Bu guruhlar faqat kislotali sharoitdagina, kation shaklini olgandan so'nggina chiqib ketadi. Chiqib ketuvchi guruhning yoki anionning ichki barqarorlashuvi yuqori bo'lsa, uning ajralishi juda oson bo'ladi. Masalan, sulfonil guruh shunday oson chiqib ketuvchi guruhdir:



R-X tarkibidagi X guruhni (masalan u galogen bo'lsa) Lyuis kislotalari katalizatorligida oson siqib chiqarish mumkin. Katalizatorning ta'siri quyidagicha tushuntiriladi:



Katalizatorlarning ionlantiruvchi ta'siri uning "qattiqligi" oshib boruvchi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$SnCl_4 < BF_3 < AlCl_3 < FeCl_3 < SbCl_5$$

Optik faol bo'lgan R-X yuqoridagi ion juft hosil bo'lish bosqichidayoq ratsemizatsiyaga uchraydi.

S_N2 reaksiyalarda oraliq holat reagent-nukleofilga nisbatan yuqori selektivlikka ega. Bipolyar aproton erituvchilarda nukleofilning solvatlanish darajasi yuqori bo'lmaganligi uchun nukleofil reagentlarning reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$CN^- > CH_3COO^- > F^- > N_3^- > Cl^- > Br > J^- > SCN^-$$

Bu qator nukleofil reagentlar asosligining kamayib borish qatoriga mos keladi.

S_N2 reaksiyalarda reagent dissotsialangan ion ko'rinishda faol reaksiyaga kirishadi. Ion juftlari faol emas. Erituvchining qutbliligi qancha yuqori bo'lsa, u ion juftni shunchalik ionlarga ajratishi oson bo'ladi. Vodorod galogenid kislotalar tuzlarining dissotsialanishi galogenid anionning qutblanuvchanligi ortishi bilan ortadi.

Bipolyar aproton erituvchida kuchli nukleofil kuchsizini siqib chiqaradi, masalan:

$$H—C_4H_9J + LiCl \xrightarrow{\text{Aseton}} H—C_4H_9Cl + LiJ$$

$$R—O—SO_2Ar + KF \xrightarrow{DMFA} R—F + ArSO_3K$$

Proton erituvchilarda nukleofil-reagent bilan erituvchi orasida vodorod bog'i vujudga keladi va nukleofilning zaryadi kamayadi. Nukleofil reagentlarning faollik qatori deyarli teskariga almashadi:

$$SCN^- > CN^- > J^- > Br > OH^- > Cl^- > F^- > CH_3COO^-$$

Kuchli vodorod bog'i qutblanuvchanligi kam, "qattiqligi" yuqori bo'lgan anion bilan hosil bo'ladi.

Oson qutblanuvchan anionga erituvchining o'zgarishi kam ta'sir qiladi. Masalan, bir galogenalkildan boshqa galogenalkil olish – Finkelshteyn reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$CH_3Br + LiF \rightarrow CH_3F + LiBr$$
$$CH_3Br + KCl \rightarrow CH_3Cl + KBr$$
$$CH_3J + KCl \rightarrow CH_3Cl + KJ$$

Bu reaksiyalar bir xil temperaturada proton erituvchi – suvda juda sekin ketib, aproton erituvchi – atsetonda juda tez ketadi. Reaksiyalarning atseton va suvdagi nisbiy tezliklari mos ravishda 8·106, 1,3·104, 1,5·106 ga teng. Bu natijalar F^- va Cl^- anion-nukleofillarning suvda vodorod bog' hosil qilishi hisobiga faolligi keskin kamayishini ko'rsatadi.

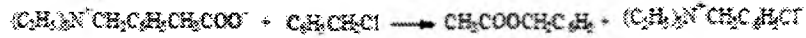
S_N2 mexanizmda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalarini bir-birida aralashmaydigan ikkita fazada (masalan, suyuq-suyuq, suyuq-qattiq) olib borilganda fazalararo katalizator (FAK) qo'llaniladi. Organik erituvchilar sifatida ko'pincha benzol, dietil efir, atsetonitril, dixlormetan, dixloretan, xloroform va b. ishlatiladi. FAK sifatida to'rtlamchi ammoniy asoslari yoki tuzlari, kraun-efirlar qo'llaniladi. FAKning vazifasi suvda erigan yoki qattiq holda bo'lgan MeY tuzi tarkibidagi nukleofil Y^- ni organik fazaga, ya'ni asosiy reaksiya sodir bo'ladigan fazaga olib chiqishdir.

Natriy atsetat bilan benzilxlorid o'rtasida boradigan reaksiyani olib ko'raylik. Natriy atsetat suvda yaxshi eriydi, benzilxlorid esa suvda erimaydi. Shuning uchun ular orasidagi reaksiya reagentlar ikki fazada bo'lgani uchun ketmaydi. Reaksiya ketishi uchun atsetat ionini benzilxlorid fazasiga, yoki u erigan benzol, yoki boshqa erituvchi fazasiga olib chiqish kerak. Bu vazifani katalizator bajaradi. Agar aralashmaga trietilbenzilammoniy xlorid (**Makoshi katalizatori**) solinsa, reaksiya ketadi, chunki katalizator nukleofilni bog'lab, organik fazaga olib chiqadi:

Suvli faza

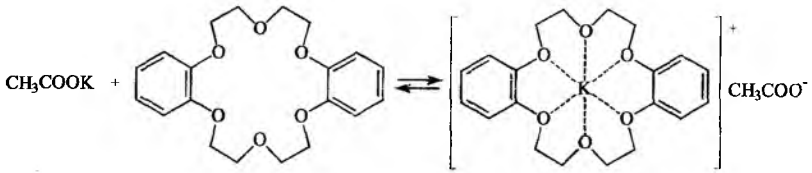


Organik faza

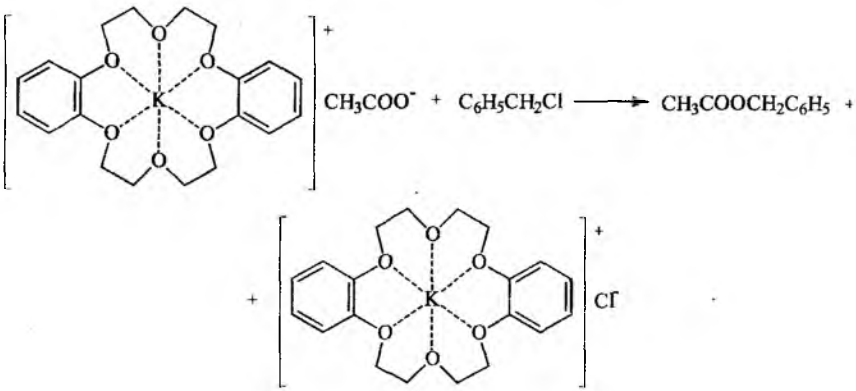


Katalizator sifatida kraun-efir, masalan, dibenzo-18-kraun-6 ishlatilsa va reaksiya bir-birida aralashmaydigan ikkita faza – qattiq-suyuq fazada o'tkazilsa, katalizning mexanizmi quyidagicha bo'ladi:

Qattiq faza:



Suyuq organik faza:



Ko'rinib turibdiki, ikkala holda ham katalizator bir xil vazifani bajarmoqda. Biri o'z anionini nukleofil anioniga almashtirib, uni organik fazaga olib chiqsa, ikkinchisi nukleofil kationi bilan kompleks kation hosil qilib, anionni kompleks tuz shaklida organik fazaga o'tkazadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalarida fazalararo katalizning qo'llanilishi bu reaksiyalarni faqat gomogen fazada emas, balki geterogen fazada ham o'tkazish imkoniyatini berdi. Fazalararo katalizni oddiy efirlar, sianidlar, nitrobirikmalar, spirtlar olishda hamda anion polimerlanishda va boshqa reaksiyalarda ham qo'llash mumkin.

Agar reagent-nukleofil bilan bog'lanib, uni organik fazaga olib chiquvchi katalizator Q bilan belgilansa, fazalararo kataliz diagrammasini Starks sikli bo'yicha quyidagicha tasvirlash mumkin:

Organik faza QX+ R-Nu ← RX + QNu

Ikki faza chegarasi: --↑↓---------- ↑↓ --

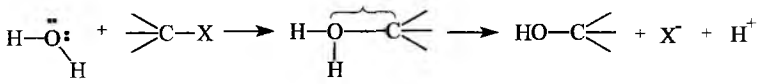
Suv yoki qattiq faza: QX + MNu = MX + QNu

Bu yerda R-X substrat, MNu – reagent va R-Nu – reaksiya mahsuloti.

Misol va masalalar

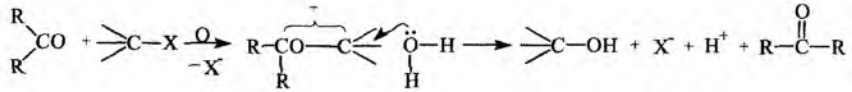
1. Nima uchun optik faol oktanol-2 sulfati suvda solvoliz qilinganda optik faollik saqlanib, markaziy uglerod konfiguratsiyasi teskariga almashadi, reaksiya suvli atsetonda olib borilganda esa mahsulotning optik faolligi kam bo'ladi?

Yechish: kuchli qutblantiruvchi erituvchi bo'lgan suvda karbokation oson hosil bo'lib, u kuchli ratsematlanishini kutish mumkin edi. Aslida, reaksiya efir guruhiga qarama-qarshi tomondan solvatlangan ion jufti hosil bo'lishi bilan boradi. Bunday solvatatsiyada ishtirok etuvchi suv molekulasi proton chiqarib uglerod atomi bilan haqiqiy bog' hosil qilishi va to'liq almashingan konfiguratsiyali optik faol spirt hosil qilishi mumkin:



Uglerod konfiguratsiyasi almashingan mahsulot

Reaksiya atsetonli suvda olib borilganda uglerodni solvatlovchi atseton haqiqiy bog' hosil qila olmaydi. Haqiqiy bog' hosil bo'lishi uchun suv molekulasi murakkab efir guruhi bo'lgan tomondan uglerod atomiga hujum qilib konfiguratsiyasi saqlangan mahsulot hosil qiladi:

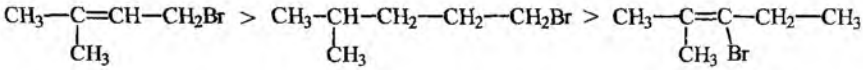


Uglerod konfiguratsiyasi saqlangan mahsulot

Natijada bu reaksiyada aralash mahsulot hosil bo'lib, uning optik faolligi kam bo'ladi.

2. Quyidagi birikmalardagi bromning harakatchanligi qaysi tartibda o'zgaradi: 5-brom-2-metilpentan, 3-brom-2-metilpenten-2, 4-brom-2-metilbuten-2?

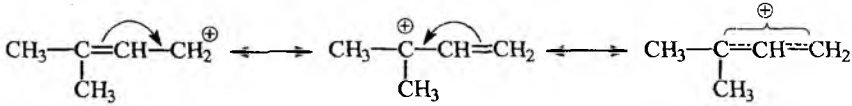
Yechish: bromning reaksion qobiliyati yoki harakatchanligi quyidagi tartibda kamayib boradi:



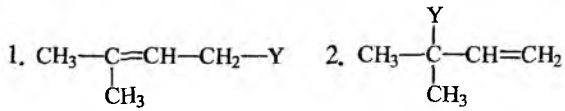
4-brom-2-metilbuten-2 5-brom-2-metilpentan 3-brom-2-metilpenten-2

4-Brom-2-metilbuten-2 dagi brom atomi (bunday brom atomi allil holatdagi brom atomi deb ataladi) nukleofil almashinish reaksiyalarida S_N1 reaksiya sharoitida ham, S_N2 reaksiya sharoitida ham yuqori faollikka egadir.

S_N1 reaksiyasi sharoitida karbokationning hosil bo'lishi oson bo'ladi, chunki molekulada musbat zaryadni stabillashda ishtirok eta oladigan qo'sh bog' mavjud:



Karbokationning bunday ikkita mezomer holatlarda bo'la olishi natijasida ikkita almashinish mahsuloti hosil bo'ladi:

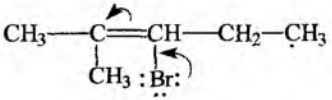


S_N2 reaksiyasi sharoitida esa 4-brom-2-metilbuten-2 tuzilishi o'xshash, ammo qo'sh bog'i bo'lmagan 4-brom-2-metilpentanga nisbatan yuqori reaksion qobiliyatini namoyon qiladi.

Birinchidan, qo'sh bog' tutgan uglevodorod qoldig'i reaksion markazdagi uglerod atomida musbat zaryadni oshiradi, chunki bu guruh -J ta'sir ko'rsatadi, natijada nukleofilning hujumi osonlashadi.

Ikkinchidan, oraliq holatdagi uglerod atomining kvazi r-orbitali elektronlari qo'sh bog'dagi p-orbital bilan tutashishi hisobiga reaksiya tezlashadi.

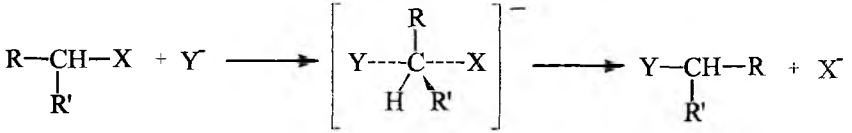
3-Brom-2-metilpenten-2 tarkibidagi bromning reaksion qobiliyatining eng past ekanligini brom atomi p-elektronlarining qo'sh bog' elektronlari bilan mezomer tutashishi bilan tushuntiriladi:



Elektronlarning bunday tutashishi uglerod atomi bilan bromning bog'lanish mustahkamligini oshiradi, bu esa bromning reaksion qobiliyatini pasaytiradi.

3. Metilbromid, etilbromid va izo-propilbromidlarning gidroliz reaksiyasi uchun tezliklarning quyidagi nisbatlari olingan: 2140:170:5. Bu ma'lumotlar qaysi reaksiya sharoitlari uchun olingan?

Yechish: gidroliz reaksiyasining tezligi metilbromiddan etilbromidga va izopropilbromidga tomon kamayib borishi nukleofilning almashinish sodir bo'layotgan uglerod atomiga hujumining qiyinlashib borayotganidan dalolat beradi. Bunday qiyinlashish faqat S_N2 sharoitida, oraliq holatning fazoviy qiyinchilik tufayli hosil bo'lishi qiyinlashganda sodir bo'ladi. Chunki etil guruhda bitta, izopropil guruhda ikkita metil guruh oraliq holat hosil bo'lishiga fazoviy to'sqinlik qiladi.



$R=R^1=H$; $R=CH_3$, $R^1=H$; $R=R^1=CH_3$

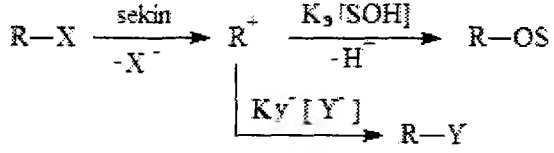
26. NUKLEOFIL ALMASHINISH REAKSIYALARINING MEXANIZMLARI BILAN REAKSIYA MAHSULOTLARI ORASIDAGI BOG'LANISH

$A + C \rightleftharpoons B + D$ bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyasining tenglamasini ifodalaydi, desak uning umumiy tezligi bir-biri bilan raqobat qiluvchi to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklarining yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$\upsilon_{um}=\upsilon_A+\upsilon_B=K_A[A][C]+K_V[B][D]$$

Agar tajribalar natijasida mahsulotlar shu tenglamaga muvofiq nisbatlarda hosil bo'lsa, reaksiyaning S_N2 mexanizm bo'yicha borayotganini isbotlaydi. Agar tezlikni belgilovchi bosqichda oraliq mahsulot (masalan, karbokation) hosil bo'lsa, tenglama o'z kuchini yo'qotadi.

Oraliq mahsulot – karbokation yuqori energiyaga ega va shuning uchun uning selektivligi past. S_N1 reaksiyadan S_N2 ga o'tganda selektivlik ortadi. Selektivlikning o'lchovi qilib karbokationning solvoliz reaksiyasida erituvchi yoki qo'shilgan nukleofil bilan reaksiyalarining nisbiy tezligini olish mumkin:



Bu yerda R-X – substrat, SOH – erituvchi, Y^- – reagent-nukleofil, KE – karbokationning erituvchi bilan reaksiyasining tezlik konstantasi, KY – karbokationning nukleofil reagent bilan reaksiyasining tezlik konstantasi.

Tajribada aniqlangan mahsulotlar miqdorlarining nisbatidan nisbiy tezlik K_s/K_y ni aniqlash mumkin. S_N1 va S_N2 reaksiyalar selektivligining farqi **Kornblyum qoidasi** bilan aniqlanadi. "S_N1 reaksiyalarida karbokation asosan, elektron zichligi katta bo'lgan nukleofil bilan, S_N2 reaksiyalarida esa nukleofilligi katta (elektron zichligi kichik, ammo qutblanuvchanligi katta) bo'lgan reagent bilan reaksiyaga kirishadi".

Kornblyum qoidasi yordamida ikkita reaksiyaga kirishish markazi bo'lgan anionlar bilan boradigan reaksiya mahsulotlarini oldindan aytish mumkin. Bunday anionlarga $^-S{\equiv}N$, $^-S\text{-}C{\equiv}N$, $^-O\text{-}N{=}O$ va boshqalar misol bo'la oladi. Bu anionlar **ambident anionlar** deb ataladi.

Misol tariqasida galoidalkillarning nitrit kislota tuzlari bilan reaksiyasini ko'raylik:

$$R\text{-}J + {}^{-}O\text{-}N{=}O = R\text{-}NO_2 + R\text{-}O\text{-}N{=}O + J^{-}$$

Bu reaksiya uchun S_N2 mexanizm bo'yicha boradigan reaksiya sharoiti yaratilsa, nukleofil o'zining kam elektron zichlikka ega bo'lgan, qutblanuvchanligi katta atomi bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday atom nitrit ionida azot atomi bo'lgani uchun reaksiyaning mahsuloti nitroalkan bo'ladi. Agar S_N1 reaksiyaga sharoit yaratilsa, asosan reaksiya kislorod atomiga ketadi va alkilnitrit hosil bo'ladi.

S_N2 reaksiya sharoitida:

$$SN_3\text{-}J + KNO_2 = CH_3NO_2 + KJ$$

$$CH_3J + {}^{-}O\text{—}\ddot{N}{=}O \longrightarrow CH_3\text{—}N{=}O + J^{-}$$

$$\Big\downarrow$$

$$O$$

S_N1 reaksiya sharoitida:

$$(CH_3)_3CJ + KNO_2 = (CH_3)_3CONO + KJ$$

$$(CH_3)_3CJ + {}^{-}O\text{-}N{=}O = (CH_3)_3C\text{-}O\text{-}N{=}O + J^{-}$$

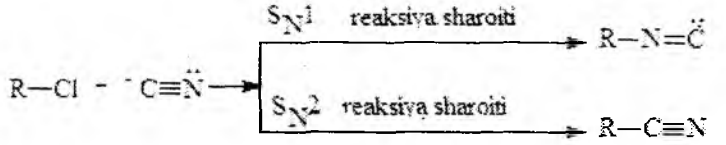
Yuqoridagi fikrlarni benzol yadrosida turli xarakterdagi o'rinbosarlari bo'lgan benzilbromidlarning $AgNO_2$ bilan reaksiya natijalari ham tasdiqlaydi. Quyida shu ma'lumotlar berilgan.

Almashingan benzilbromidlarning $AgNO_2$ bilan reaksiyasi natijalari

№ t.b.	n-R-C_6H_4-CH_2Br dagi R	R-NO_2,%	R-O-NO, %
1.	n-NO_2-	84	16
2	H-	70	30
3	n-CH_3-	52	48
4	n-CH_3O-	39	61

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, yadroda elektronodonor o'rinbosarlar bo'lganda reaksiya S_N1 sohaga o'tib, alkilnitritning nisbiy miqdori ortadi. Erituvchining qutbliligini oshirish bilan alkilnitritning miqdorini yanada oshirish mumkin. Reaksiyani dimetilformamid yoki dimetilsulfoksidda KNO_2 bilan o'tkazish hamda

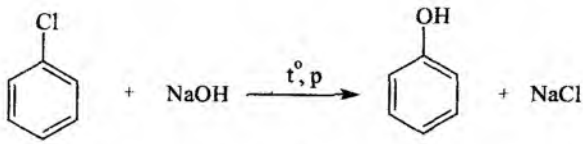
yadroga elektronakseptor o'rinbosarlarni kiritish bilan esa nitroalkanlarning nisbiy miqdorini oshirish, ya'ni reaksiyani S_N2 sohaga to'liq o'tkazish mumkin. Xuddi shunday natijalarni Kolbe bo'yicha nitrillar sintez qilishda olish mumkin:



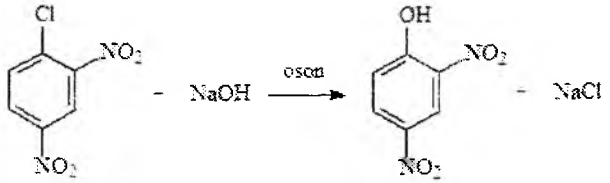
Fenolyatlarni alkillashda reaksiya S_N2 mexanizmda boradi. Reaksiyada C- yoki O-alkilmahsulotlarning hosil bo'lishida erituvchining, kationning, hamda alkil guruhining xarakteri katta rol o'ynaydi. U yoki bu moddaning hosil bo'lishini "qattiq" yoki "yumshoq" kislota va asoslar tushunchalaridan foydalanib tushuntirish mumkin. Bu mulohazalar reaksiyalarni fazalararo kataliz sharoitida o'tkazilganda ham o'z kuchida qoladi. Yuqorida ko'rib o'tilgan reaksiyalar to'yingan uglerod atomidagi (ya'ni, sp^3- gibridlangan elektronli uglerod atomidagi) nukleofil almashinish reaksiyalaridir. To'yinmagan galoid .birikmalarda -sp^2-gibridlangan uglerod atomidagi nukleofil almashinish alifatik qatorda amalda sodir bo'lmaydi. Chunki CH_2=CH-X ko'rinishdagi birikmalarda X guruhning nukleofil almashinishi o'rniga qo'sh bog'ga birikish, polimerlanish reaksiyalari ketadi, chunki X-guruhi (masalan, Cl-) uglerod atomiga mezomer ta'sir tufayli juda kuchli bog'langan bo'ladi:



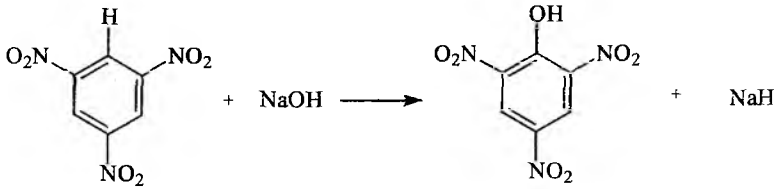
C_{sp2}-Hal ko'rinishidagi aromatik galogenid birikmalarda benzol yadrosining barqarorliligi tufayli nukleofil almashinish sodir bo'ladi, masalan:



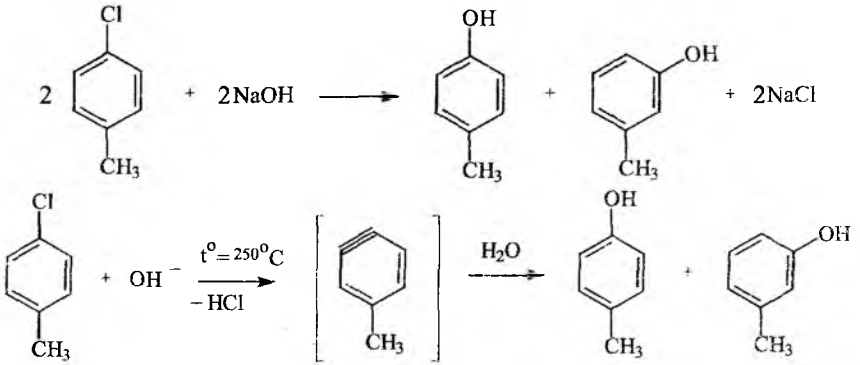
Ammo bu reaksiya yuqori temperatura va bosim ostida qiyinlik bilan sodir bo'ladi. Nukleofil almashinishni osonlashtirish uchun galoid atomiga nisbatan o- va n-holatlarga kuchli elektronoakseptor guruhlar, masalan, $-NO_2$, -CN, SO_3H guruhlar kiritiladi.



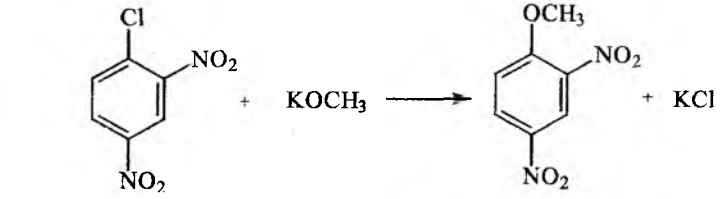
$-NO_2$- guruhlar soni ko'p bo'lsa, masalan, 1,3,5-trinitrobenzolda, hatto vodorod atomini ham nukleofil almashtirish mumkin:

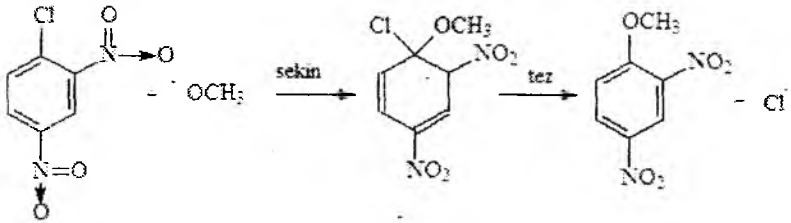


Benzol yadrosida elektronoakseptor guruhlar bo'lganda vodorod, galogen atomlari, sulfoguruh $-SO_3H$, nitroguruh $-NO_2$ lar nukleofil almashinishi mumkin. Yadroda nukleofil almashinishni osonlashtiruvchi elektronoakseptor guruh bo'lmagan vaqtda reaksiya degidrobenzol oraliq birikmasi hosil bo'lishi bilan boradi (Arin mexanizm, Bannet, 1954-y.):

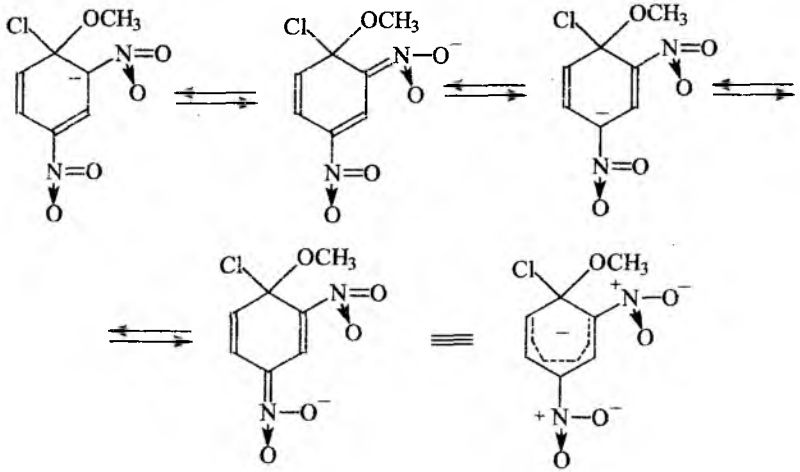


Reaksiyaning bu mexanizmini m- va p-krezollarning hosil bo'lishi tasdiqlaydi. Yadroda faollashtiruvchi guruhlar bo'lganda nukleofil almashinish alifatik qatordagi sinxron (S_N2) yoki asinxron (S_N1) reaksiyalardan farqli ravishda nukleofilning birikishi orqali sodir bo'ladi (S_NAr mexanizm):



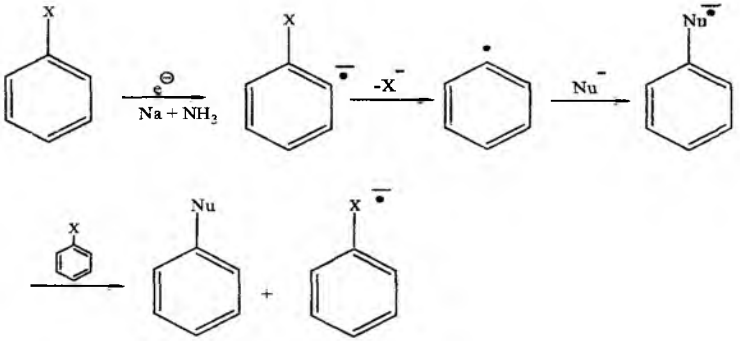


Nukleofil reagent CH_3O^- ning birikishi natijasida hosil bo'ladigan oraliq anion o-va n-holatlardagi $-NO_2$ guruhlar ta'siri tufayli barqarorlashadi:

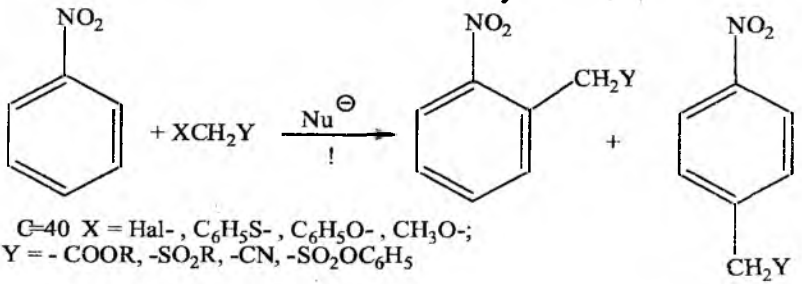


Nukleofil hujum aynan elektron zichligi Cl-atomi va NO_2 guruhlar ta'siri tufayli kamaygan uglerod atomida amalga oshadi va oraliq anionning hosil bo'lish tezligi reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydi.

Aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyalari uchun monomolekulyar radikal nukleofil almashinish reaksiyalari:

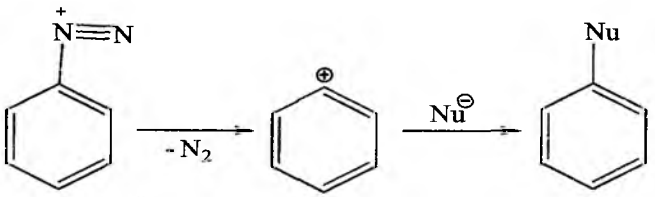


Vikarioz nukleofil almashinish reaksiyalari:



C=40 X = Hal- , C_6H_5S- , C_6H_5O- , CH_3O-;
Y = - COOR, -SO_2R, -CN, -$SO_2OC_6H_5$

Hamda S_N1 nukleofil almashinish reaksiyalari:



ham mavjud.

Misol va masalalar

1. Alkilxloridlardan HF ishtirokida KF ta'sir ettirib alkilftoridlar olib bo'lmaydi. Reaksion aralashmaga SbF_5 katalizatori qo'shilsa, reaksiya ketadi. Nima uchun?

Yechish: finkelshteyn reaksiyasi bo'yicha xloridlarni ftoridlarga proton erituvchilarda aylantirib bo'lmasligiga reaksiyaning S_N2 sohada bo'lishi sababdir. SbF_5 katalizatori ta'sirida esa alkilxlorid karbokation hosil qiladi:

$$R\text{-}Cl + SbF_5 \rightarrow R^+[SbF_5Cl]^-$$

Hosil bo'lgan karbokation S_N1 reaksiyasining oraliq mahsuloti bo'lib, u Kornblyum qoidasi bo'yicha elektron zichligi katta bo'lgan nukleofil, ya'ni ftor-anioni bilan reaksiyaga kirishadi:

$$R^+ + HF \rightarrow R\text{-}F + H^+$$

Shu usul bilan sanoatda muhim ahamiyatga ega bo'lgan ftorxloralkanlar olinadi:

$$CCl_4 + SbF_5 \rightarrow CCl_3^+ + [SbF_5Cl]^-$$
$$CCl_3^+ + HF \rightarrow CCl_3F + H^+$$

2. Etilbromid va uchlamchi butilbromidlardan yuqori unum bilan spirt hosil qilish uchun bromidlar gidrolizini qanday sharoitlarda o'tkazish kerak?

Yechish: etilbromid birlamchi galoid birikma bo'lgani uchun uning gidrolizi S_N2-reaksiya sharoitida o'tkaziladi. Buning uchun unga ishqorning suvli-spirtli eritmasi ta'sir ettiriladi:

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}Br + KOH \xrightarrow[S_N2 \text{ reaksiya}]{H_2O - \text{spirt}} CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH + KBr$$

Ikkinchi galogenid – uchlamchi galoid birikma, shuning uchun uning gidroliziga S_N1 reaksiya sharoitini yaratish kerak. Yuqoridagi sharoitda u osongina olefinga aylanib ketadi:

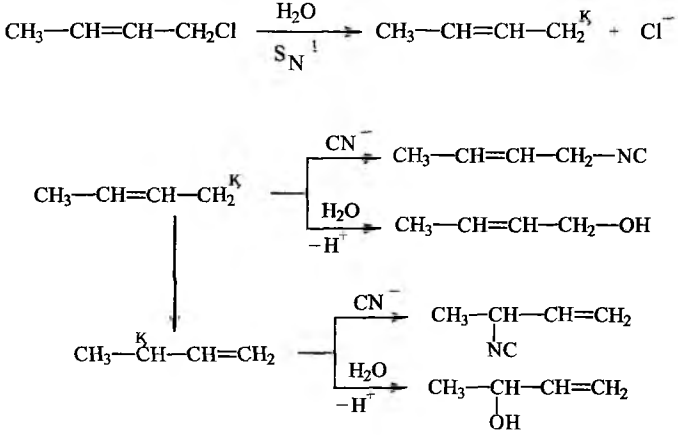
$$CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{—}Br + KOH \xrightarrow{H_2O - \text{spirt}} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}\text{—}CH_3 + KBr + H_2O$$

Undan spirt olish uchun suvning o'zi bilan qaynatish kerak:

$$CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{—}Br + H_2O \xrightarrow[S_N1 \text{ reaksiya}]{t^\circ} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{—}OH + HBr$$

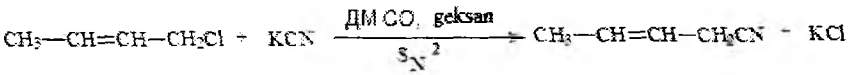
3. Krotilxlorid bilan kaliy sianid orasidagi reaksiyaning: a) suvdagi; b) dimetilsulfoksiddagi; v) geksandagi asosiy yo'nalishi qanday?

Yechish: krotilxlorid CH_3- CH = CH - CH_2-Cl qutbli va ionlantiruvchi erituvchi bo'lgan suvda S_N1 mexanizmi bo'yicha gidrolizlanadi va izotsianid hosil qiladi:



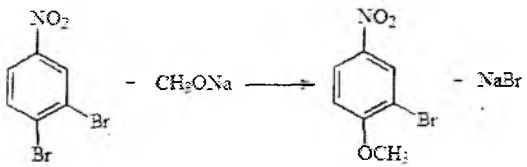
Bu sharoitda to'rt xil mahsulot hosil bo'ladi, chunki oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladigan karbokation izomerlanib boshqa karbokationga aylanadi. Har bir karbokation suv va sianid anion bilan reaksiyaga kirishib, ikkitadan 4 ta mahsulot hosil qiladi. Kornblyum qoidasiga binoan karbokationlar sianid ioni bilan nitrillar emas, balki izonitrillar hosil qiladi.

Krotilxloridning kaliy sianid bilan dimetilsulfoksid yoki geksan eritmasidagi reaksiyasi S_N2 mexanizm bo'yicha ketadi va yagona mahsulot – krotilsianidni hosil qiladi:

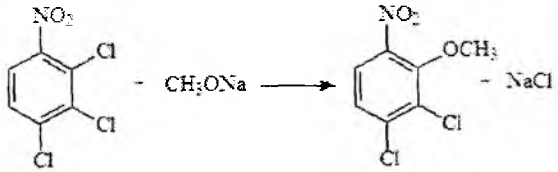


4. Quyidagi birikmalarning natriy metilat bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing. Reaksiyaning natijalarini tushuntiring: 1) 3,4-dibromnitrobenzol; 2) 2,3,4-trixlornitrobenzol; 3) 3,4-dinitroanizol; 4) 2,3-dinitroanizol.

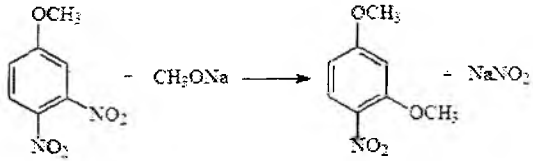
Yechish:



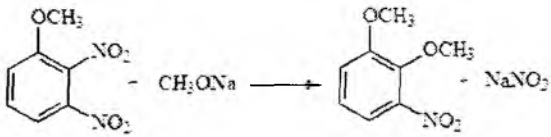
Kuchli manfiy induksion (-J) va manfiy mezomer (-M) ta'sir tufayli nitro-guruh o'ziga nisbatan n-holatdagi uglerod atomidagi elektron zichlikni kamaytiradi va nukleofilning hujumi aynan shu uglerod atomiga bo'ladi, natijada 2-brom-4-nitroanizol hosil bo'ladi. m-holatda elektron zichlik nisbatan kam o'zgargani uchun undagi brom atomi reaksiyaga kirishmaydi.



Nitro-guruhning (-J) va (-M) ta'siri p-holatga nisbatan o-holatda kuchli bo'lgani uchun almashinish o-holatdagi uglerod atomida sodir bo'ladi va 2-nitro-5,6-dixloranizol hosil bo'ladi.



Bu reaksiyada metoksi guruhga nisbatan m-holatda bo'lgan $-NO_2$ guruhi metoksi guruhga almashinadi. Buning sababi bir tomondan o-NO_2 guruhi, ikkinchi tomondan m-CH_3O-guruhi bu uglerod atomidagi elektron zichlikni kamaytiradi va 2,4-dimetoksinitrobenzol hosil bo'ladi. Metoksi-guruh o'zining musbat mezomer (+M) ta'siri tufayli n-holatdagi uglerod atomida elektron zichlikni oshirgani uchun bu ugleroddagi $-NO_2$ guruhining metoksi-guruhga almashinish ehtimoli kam.

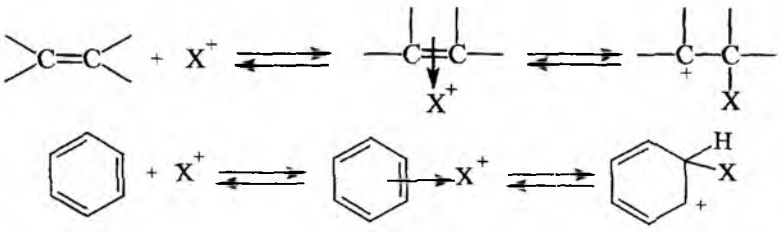


o-holatdagi $-NO_2$-guruhining fazoviy ta'siri tufayli metoksi guruhning musbat mezomer (+M) ta'siri o-holatda kamayadi. Bu holatga bir tomondan metoksi guruh o'zining manfiy induksion (-J) ta'siri bilan, ikkinchi tomondan $-NO_2$-guruh o'zining (-J) va (-M) ta'siri bilan nukleofil almashinishni osonlashtiradi. Shunday qilib, nukleofil almashinish reaksiyasining ehtimolligi metoksi-va nitro-guruhlar tutgan uglerod atomlarining o'rtasidagi uglerodda kattaroqdir.

27. OLEFINLAR VA AROMATIK BIRIKMALARDAGI ELEKTROFIL REAKSIYALAR

Olefinlarda va aromatik yadroda oson qutblanuvchan -π-elektronlar mavjud bo'lganligi uchun ular Lyuis asoslaridir. Shuning uchun ular birinchi navbatda kislotalar yoki Lyuis kislotalari (elektrofillar) bilan reaksiyaga kirishadi va ular uchun elektrofil birikish va elektrofil almashinish reaksiyalari xos.

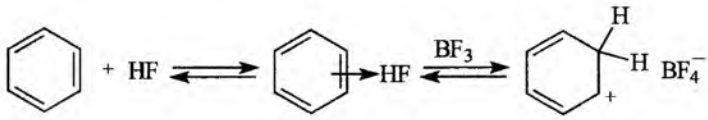
Olefinlar yoki aromatik birikmalarning elektrofil bilan o'zaro ta'sirlashuvidan beqaror adduktlar (π-komplekslar) yoki karbokationlar (σ-komplekslar) hosil bo'ladi:



π-kompleks σ-kompleks

Bu komplekslar bir-biriga o'tib turishi mumkin. π-komplekslarda qo'sh bog' yoki aromatik yadro elektronlarning donori, kislota esa akseptor rolini bajaradi. Shuning uchun π-komplekslar donor-akseptor komplekslari yoki zaryadning ko'chishi bilan hosil bo'lgan komplekslar deb ham ataladi. π-kompleks hosil bo'lganda olefinning dipol momenti (qutbliligi) ortadi, ammo olefin bilan kislota X^+ orasidagi masofa oddiy σ-bog'ning uzunligidan ancha katta.

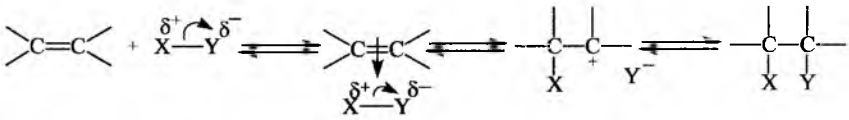
π-komplekslar suv yoki boshqa erituvchi bilan suyultirilganda dastlabki moddalar osongina, o'zgarmagan holda ajralib chiqadi. σ-komplekslar kislota anioni barqaror bo'lganda hosil bo'ladi. Masalan, benzol bilan HF o'rtasida π- kompleks hosil bo'ladi, BF_3 ishtirokida esa u σ-kompleksga o'tadi, chunki BF_4^- anioni barqaror aniondir:



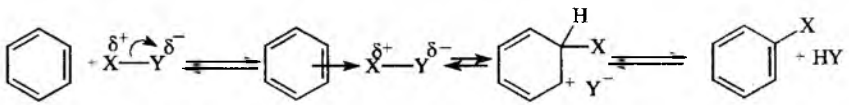
π-kompleks σ-kompleks

Etilendagi vodorod atomlari metil yoki alkil guruhlarga qancha ko'p almashgan bo'lsa, uning asosliligi shunchalik yuqori va kislotalar bilan reaksiyasi shunchalik oson bo'ladi. Olefin bilan reaksiyaga kirishayotgan kislota qanchalik kuchli bo'lsa, u shuncha oson reaksiyaga kirishadi.

Olefinlarga elektrofil birikish va aromatik yadrodagi elektrofil almashinish reaksiyalari ham π-va σ-komplekslar hosil bo'lish bosqichlarini o'z ichiga oladi:



π-kompleks σ-kompleks mahsulot



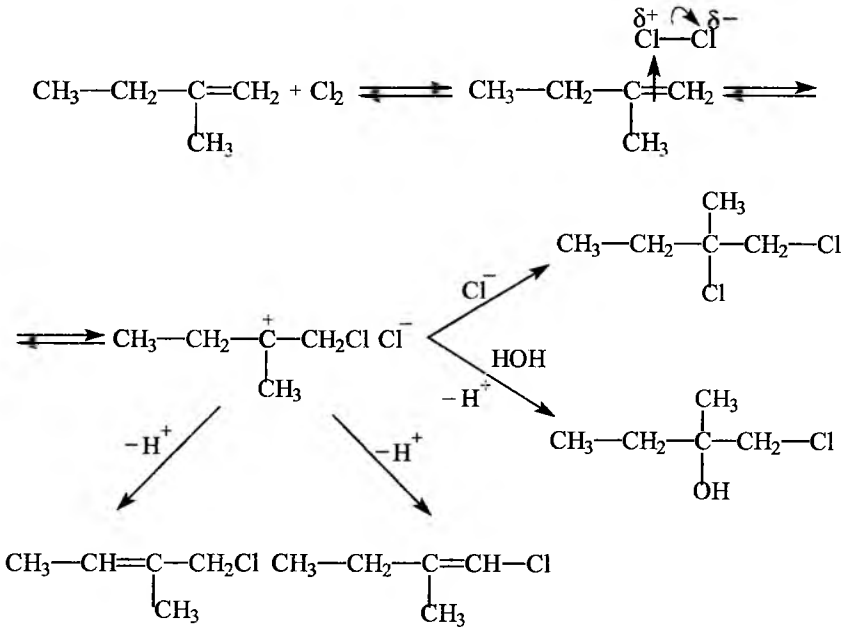
π-kompleks σ-kompleks mahsulot

Bu reaksiyalarning farqi shundaki, pirovard natijada olefinlarda birikish, aromatik yadroda esa almashinish reaksiyalarining mahsulotlari hosil bo'ladi.

Elektrofil reagentlar sifatida quyidagilar ishlatilishi mumkin: H-Hal, H-SO_3H, H-ONO_2, H-OCOR, HOH, HOR, Hal-Hal, Br-Cl, Cl-CN, J-SCN, NO-Cl, ArS-Cl va h.k.

Olefinlarga birikish reaksiyalarida Gammet tenglamasidagi reaksiya konstantasi ρ manfiy qiymatga ega bo'ladi va u oraliq mahsulot sifatida karbokation hosil bo'lishini ko'rsatadi. Elektrofil birikish reaksiyasining oraliq mahsuloti bo'lgan karbokation faol zarracha bo'lib, u reaksion aralashmadagi nukleofil reagent, erituv-

chi bilan reaksiyaga kirishishi, izomerlanishi, olefinga aylanishi mumkin. Masalan:



Yangi olefinlar hosil bo'lganda olefinlarda ham almashinish reaksiyasi sodir bo'lishini ko'ramiz. Ko'pincha bunday almashinish reaksiyalari di- va polialkiletilenlarda sodir bo'ladi. Aromatik birikmalar elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishganda olingan σ-komplekslardan yana barqaror aromatik sistema hosil bo'lishi tufayli faqat almashinish reaksiyasining mahsuloti hosil bo'ladi.

Galogenlar qatorida eng kuchli elektrofillik ftordadir. Eng kuchsiz elektrofil iod hisoblanadi. Uning elektrofilligi brom yoki xlor yordamida aralash galogenlar olish bilan oshiriladi. Masalan J_2 ga nisbatan Br-J 3000 marta, J-Cl esa 100000 marta faolroqdir. Olefinlar bilan hosil bo'ladigan π-va σ-komplekslar bu birikmalarda iodning ishtirokida hosil bo'ladi. Galogenvodorodlarning elektrofilligi kislota kuchining ortishi bilan ortadi:

$$HF < HCl < HBr < HJ$$

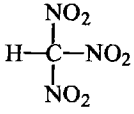
Ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatini Lyuis katalizatorlari qo'shib ham oshirish mumkin:

$$H\text{-}X + AlCl_3 = H{+}AlXCl_3^-$$

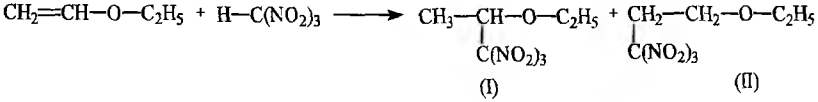
Misollar

1. Etilvinil efiri nitroform $H\text{-}C(NO_2)_3$ bilan reaksiyaga kirishganda bir-biriga 2:1 nisbatda bo'lgan ikkita izomer mahsulot hosil bo'ladi. Ular qanday mahsulotlar? Reaksiya tenglamasini yozing va tushuntiring.

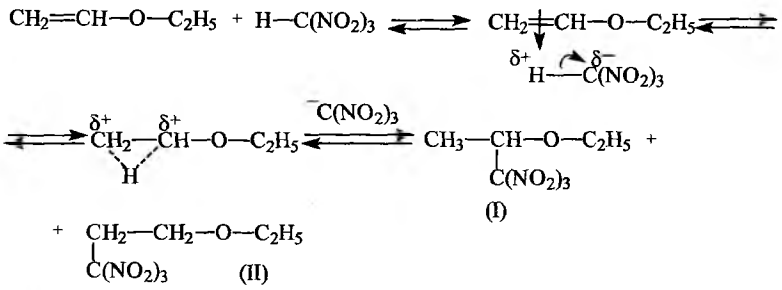
Yechish: nitroform



kuchli kislota xossasini namoyon qiladi. Uchta kuchli elektronoakseptor nitroguruh ta'siri ostida vodorod kislotali xossaga ega bo'lib, olefinlarga vodorod galogenidlarga o'xshab birikadi. Reaksiya tenglamasi:



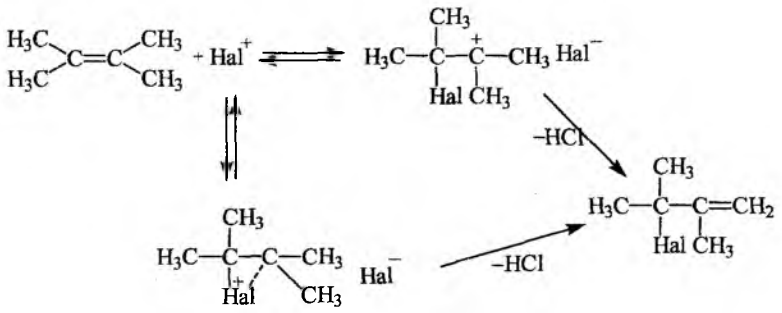
Bu reaksiyada Markovnikov qoidasiga teskari birikish mahsuloti (II) ko'proq hosil bo'ladi. Bunga sabab $-C(NO_2)_3$ anionining hajmi katta bo'lishi va fazoviy qiyinchilik tufayli o'rinbosari bo'lmagan uglerod atomiga ko'proq birikishidir. Reaksiya mexanizmi:



2. Olefinlarga galogenlar birikkanda birikish mahsuloti bilan birga vodorodning galogenga almashinishi ham kuzatiladi. Tetrametiletilenning xlor, brom-

xlorid va iodxlorid bilan reaksiyalarida almashinish reaksiyasi mahsulotining unumi qaysi tartibda oshib boradi?

Yechish: almashinish reaksiyasi mahsulotining ko'p-kamligi oraliq karbokationdagi zaryadning delokallanish darajasiga hamda unga bog'liq bo'lgan kation tarkibidagi metil guruhlar vodorodlarining protonlanish darajasiga bog'liq. Hosil bo'lishi mumkin bo'lgan σ-kompleks quyidagi ko'rinishlarda bo'lishi mumkin:



Ko'priksimon oraliq karbokation hosil bo'lganda delokallanish yuqori bo'lib, protonning chiqib ketishi qiyin bo'ladi. Bunday ion odatda $Cl^+ < Br^+ < J^+$ qatorda hosil bo'lishi osonlashadi. Zaryadi delokallanmagan karbokation hosil bo'lishi osonligi teskari qatorda

$Cl^+ > Br^+ > J^+$ ortib boradi. Demak, shu qatorda protonning chiqib ketishi osonlashadi va almashinish mahsulotining unumi ortib boradi.

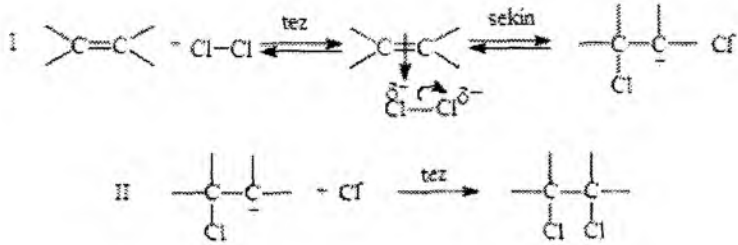
Xlor, bromxlorid va iodxloridlar tetrametiletilen bilan reaksiyaga kirishganda mos ravishda Cl^+, Br^+, J^+ lar elektrofil reagent vazifasini bajaradi. Protonning chiqib ketishida bu galogenlarning elektromanfiyligi ham katta rol o'ynaydi.

Demak, almashinish reaksiyasining mahsulot unumi reagentlarning quyidagi qatorida ortib boradi:

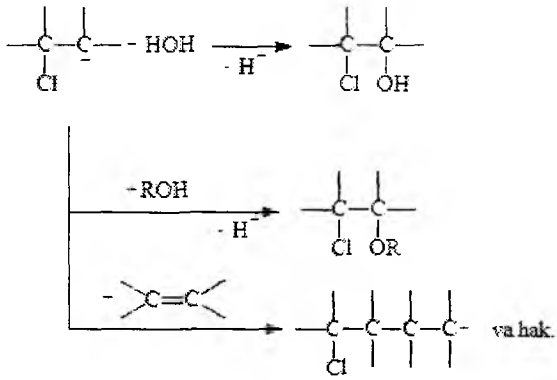
$$Cl\text{-}J < Cl\text{-}Br < Cl\text{-}Cl$$

28. OLEFINLARGA ELEKTROFIL BIRIKISH REAKSIYASINING MEXANIZMI

Olefinlarga elektrofil birikish ikki bosqichli reaksiyadir. Tezlikni belgilovchi sekin amalga oshadigan bosqich karbokation hosil bo'lish bosqichidir:



Karbokation reaksion aralashmadagi suv yoki spirt kabi erituvchilar hamda yangi molekula olefin bilan ham reaksiyaga kirishishi va izomerlanishi mumkin:



Olefinlarga suvning kislota katalizatorligida birikishi ham karbokation hosil bo'lishi bilan boradi va uning tezligi reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydi.

29. MARKOVNIKOV QOIDASI TO'G'RISIDA

Nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan olefinlarga proton kislotalar birikkanda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan ikkita karbokationdan energetik nuqtayi nazardan qulay bo'lgan karbokation hosil bo'ladi:

$$CH_3-CH=CH_2 + HX \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3\ X^- \longrightarrow CH_3-\underset{X}{CH}-CH_3$$

Reaksiyaning bu yo'nalishi Markovnikov qoidasi nomi bilan ma'lum. Bu qoidaga ko'ra kislotaning vodorod atomi eng ko'p vodorod saqlangan uglerod atomiga birikadi. Bu qoidani quyidagi elektrofil reagentlarning birikishiga ham qo'llash mumkin:

H-X (H-Hal, H_3O^+, H-OSO_3H, H-OCOR)
Hal-OH (Cl-OH, Br-OH, J-OH), J-Cl, Br-Cl, J-Br,
X-Hg-X [$HgCl_2$, $Hg(OCOCH_3)_2$], H-BH_2

Markovnikov qoidasi bo'yicha boradigan reaksiyaning faollanish energiyasi unga teskari reaksiya faollanish energiyasidan kichik bo'ladi.

Markovnikov qoidasi quyidagi hollarda buziladi:

1. Qo'sh bog' tutgan uglerod atomi elektronoakseptor guruh bilan bog'langan bo'lsa, masalan:

$$CH_2=CH-CF_3 + HX \longrightarrow CH_2X-CH_2-CF_3$$

$$CH_2=CH-\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl + HX \longrightarrow CH_2X-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3\bar{Cl}$$

$$CH_2=CH-COR + HX \longrightarrow CH_2X-CH_2-COR$$

R = alkil, OH, O-alkil

Bu reaksiyalarda hosil bo'ladigan oraliq karbokation Markovnikov qoidasiga teskari birikish natijasida energetik jihatdan qulay va barqaror bo'ladi:

$$CH_2=CH\rightarrow CF_3 + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2-CH_2\rightarrow CF_3 \xrightarrow{X^-} CH_2X-CH_2\rightarrow CF_3$$

Markovnikov qoidasi bo'yicha hosil bo'lgan karbokation beqaror bo'ladi:

$$CH_3-\overset{+}{C}H\rightarrow CF_3$$

Shu sababdan reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari ketadi.

2. Nosimmetrik olefinlarga HBr havo kislorodi, yorug'lik, peroksid birikmalar ta'siri ostida Markovnikov qoidasiga teskari birikadi. Reaksiyani bu sharoitda o'rgangan amerikalik olimning sharafiga hodisa *"Xarashning peroksidli effekti"* deb ataladi. Reaksiyaning Markovnikov qoidasiga teskari ketishi uning radikal mexanizmda borishi bilan tushuntiriladi:

$$2H{-}Br + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 2Br$$

$$H{-}Br \xrightarrow{h\nu} H^{\cdot} + Br^{\cdot}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br^{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br + H{-}Br \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + Br^{\cdot}$$

Kislorodning bunday ta'sirining oldini olish uchun aralashmaga $AlBr_3$ katalizatori qo'shilsa, u ion reaksiyani tezlatadi.

Xarash reaksiyasi bo'yicha oraliq ikkilamchi barqaror radikal hosil bo'ladi. Hosil bo'lishi mumkin bo'lgan birlamchi radikal $CH_3{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\dot{C}H_2$ beqaror va energetik jihatdan noqulay. Shuning uchun reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari ketadi. Vodorod galogenidlardan faqat HBr birikkandagina peroksidli effekt yuz beradi.

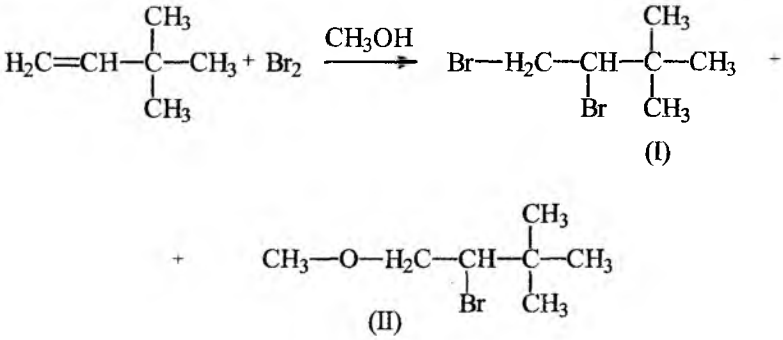
3. Nosimmetrik olefinlarga intergalogenlar birikkanda simmetrik, ko'priksimon galogenoniy tuzilishli karbokation hosil bo'lishi hisobiga Markovnikov qoidasi buziladi. Masalan:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + J{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}\underset{\overset{+}{J}}{CH}{-}CH_2\ Cl^{-} \longrightarrow$$

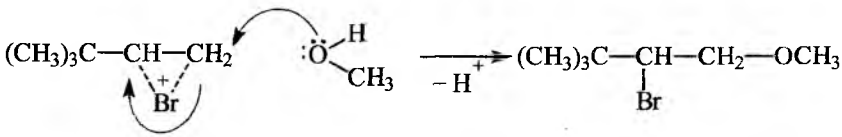
$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{J}{CH}{-}CH_2{-}Cl + CH_3{-}\underset{Cl}{CH}{-}CH_2J$$

Natijada aralash mahsulot hosil bo'ladi.

4. Olefinlarga elektrofil reagentning birikishida Markovnikov qoidasi bo'yicha boradigan reaksiyaga fazoviy qiyinchilik tug'ilsa ham u buziladi. Masalan:



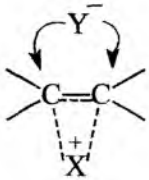
(II)-mahsulotning hosil bo'lishi oraliq holatda simmetrik, ko'priksimon, bromoniy ko'rinishidagi karbokation vujudga kelishi va fazoviy qiyinchilik tufayli unga metanolning hujumi Markovnikov qoidasiga teskari amalga oshishi bilan tushuntiriladi.



Olefinlarga elektrofil birikish fazoviy jihatdan bir tomondan (sin) va turli tomondan (anti) sodir bo'lishi mumkin.

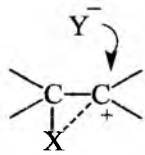
Bu reaksiya to'rt xil oraliq mahsulotga olib kelishi va shunga binoan u fazoviy jihatdan o'ziga xos ketishi mumkin.

1. Simmetrik, ko'priksimon karbokationning hosil bo'lishi:



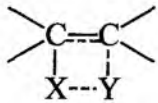
Bunday kationga nukleofil Y^- faqat qarama-qarshi tomondan hujum qilishi mumkin. Natijada "anti" birikish sodir bo'ladi, Markovnikov qoidasi esa buziladi. Bunday ion galogenlar va intergalogenlarning birikishida hosil bo'ladi.

2. Nosimmetrik, ko‘priksimon karbokationning hosil bo‘lishi:



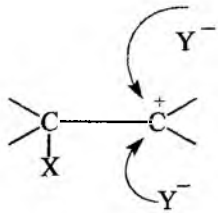
Nukleofilning hujumi yana qarama-qarshi tomondan sodir bo‘ladi. Natijada “anti” birikish kuzatiladi va Markovnikov qoidasi buzilmaydi. Galogenlarning qutbsiz erituvchilarda olefinlarga birikishi ko‘pincha shunday kechadi.

3. To‘rt zvenoli oraliq holatning hosil bo‘lishi:



Natijada reagent sin holatda birikadi, Markovnikov qoidasi esa buzilmaydi. Vodorod galogenidlarning qutbsiz erituvchilardagi birikishi shu mexanizmda ketadi. BH_3 ham shunday birikadi.

4. Klassik karbokationning hosil bo‘lishi:



Natijada ham sin-, ham anti- birikish sodir bo‘lib, Markovnikov qoidasi buzilmaydi. Olefinlarga suv, spirtlar va karbon kislotalarning birikishi shunday kechadi.

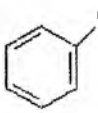
Misol va masalalar

1. Quyidagi birikish reaksiyalarining tenglamalarini yozing. Reaksiya mahsulotlarining hosil bo‘lishini tushuntiring.

1) $CH_3—CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} ?$

2) $J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH=CH_2 + HJ \longrightarrow$?

3) $Cl-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow$?

4)  $+ \quad CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4\ suyl.}$?

Yechish: 1) propilenga suvli eritmada xlorning birikishi xlorning elektrofil birikishi bilan boshlanadi:

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \rightleftharpoons CH_3-CH\overset{\delta^+}{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2Cl\ Cl^-$$
$$\delta^+\ Cl-Cl\ \delta^-$$

Hosil bo'lgan oraliq karbokation eritmada mavjud bo'lgan barcha nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi:

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2Cl + Cl^- \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2Cl$$
$$\xrightarrow[-H^+]{HOH} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2Cl$$

Shuning uchun bu reaksiyada 1,2-dixlorpropandan tashqari 1-xlorpropanol-2 ham hosil bo'ladi:

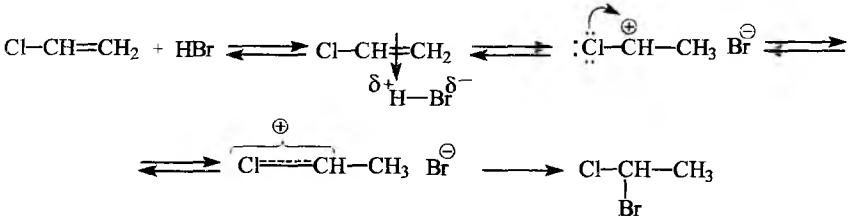
2) $J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH=CH_2 + HJ \longrightarrow J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2J$

Bu reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari boradi. Buning sababi qo'sh bog' tutgan uglerod atomiga elektronoakseptor o'rinbosar trimetilammoniy guruhi $(CH_3)_3N^+$ birikkan. Bu guruh reaksiyaning Markovnikov qoidasiga teskari birikish natijasida hosil bo'ladigan oraliq karbokation orqali ketishiga sabab bo'ladi, chunki Markovnikov qoidasi bo'yicha hosil bo'lishi mumkin bo'lgan karbokation nihoyatda beqaror bo'ladi:

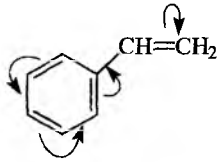
$$J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH=CH_2 + HJ \rightleftharpoons J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH\overset{\delta^+}{=}CH_2 \rightleftharpoons$$
$$H-J^{\delta-}$$
$$\rightleftharpoons J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-\overset{+}{C}H_2 + J^- \longrightarrow J^-(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2J$$

J^- ning boshqa uglerod atomiga birikishi fazoviy jihatdan to'siqqa ham uchraydi.

3) Cl-CH=CH_2 Vinilxloridga HBr ning birikishi Markovnikov qoidaga muvofiq kechadi, chunki xlor o'zining musbat mezomer ta'siri bilan oraliq karbokationning stabilligini oshiradi.



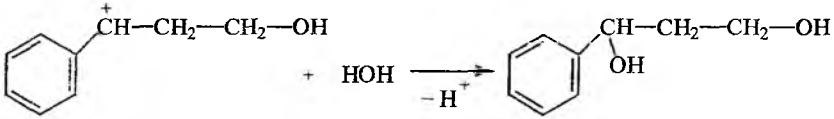
4) Stirolning suyultirilgan sulfat kislota eritmasida formaldegid bilan (oksimetillash) reaksiyasi benzol yadrosiga bormaydi, chunki benzol halqasidagi elektron zichlik vinil guruhining manfiy induksion (-J) va manfiy mezomer (-M) ta'siri tufayli qo'sh bog'dagi metilen guruhiga yig'iladi:



Formaldegidga proton birikishidan hosil bo'lgan elektrofil zarracha oksimetil $^{+}CH_2$-OH kationi aynan shu uglerod atomiga birikadi.

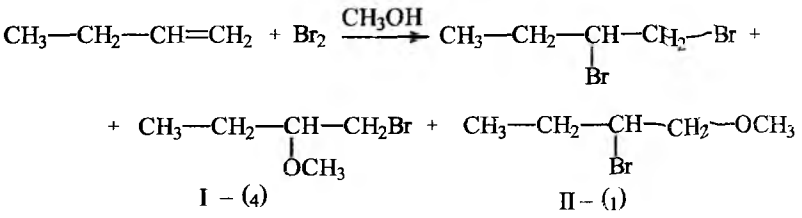


Hosil bo'lgan oraliq karbokation suv (nukleofilni)ni biriktirishi natijasida diol hosil qiladi:



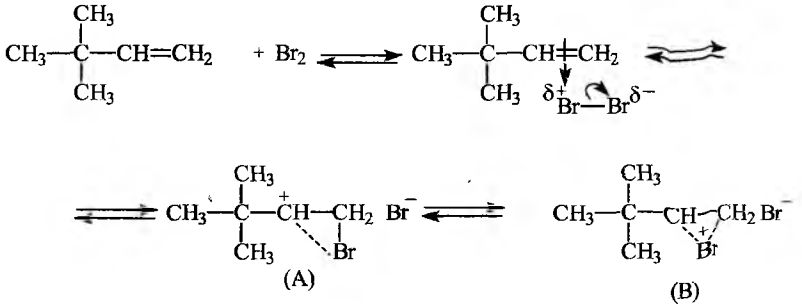
Yuqorida keltirilgan sababga ko'ra stirolni xlormetillash reaksiyasi ham yadroga yo'nalmaydi.

2. Buten-1 ga metanol eritmasida brom ta'sir ettirilganda bromning birikish mahsulotidan tashqari 4:1 nisbatda ikkita bromefir hosil bo'ladi:

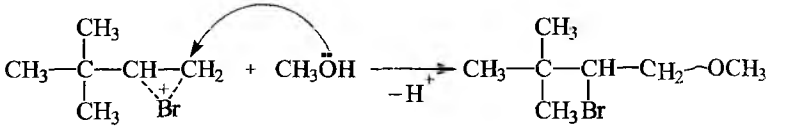


Reaksiyaga 3,3-dimetilbuten-1 olinganda Markovnikov qoidasiga teskari birikish natijasida hosil bo'lgan bromefirning (II) unumi qanday o'zgaradi?

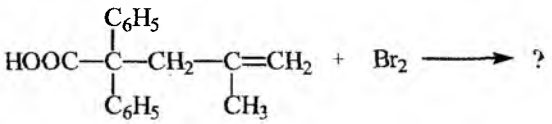
Yechish: 3,3-Dimetil-buten-1 ga bromning elektrofil birikishi natijasida quyidagi tuzilishga ega bo'lgan karbokation hosil bo'ladi:



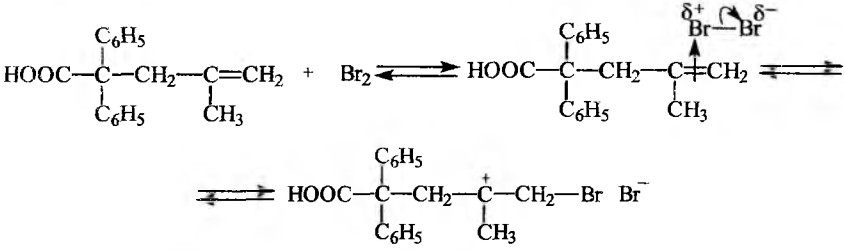
Reaksiyaning ikkinchi bosqichida efir hosil bo'lishi uchun bu karbokation spirt bilan reaksiyaga kirishadi. Tabiiyki, spirtning β-uglerod atomiga hujumi fazoviy to'sqinlikka uchraydi va shu tufayli (A) karbokationga birikishi qiyin. Shuning uchun reaksiya (V) karbokationi, ya'ni simmetrik ko'priksimon ion hosil bo'lishi bilan boradi. Bunda spirtning α-uglerod atomiga hujum qilish ehtimolligi ortadi va Markovnikov qoidasiga teskari birikish natijasida hosil bo'ladigan bromefirning unumi buten-1 ning reaksiyasidagiga nisbatan ham ortadi:



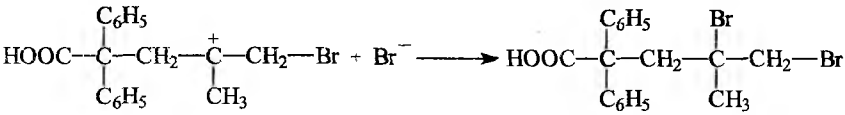
3. Quyidagi reaksiya tenglamasini yozing. Qanday mahsulot hosil bo'lishini tushuntiring:



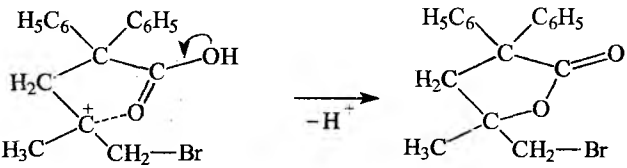
Yechish: 4-metil-2, 2-difenilpenten-4 kislotasiga bromning birikishi elektrofil birikish bo'lib, oraliq mahsulot sifatida quyidagi karbokation hosil bo'ladi:



Bu karbokation brom-anion bilan reaksiyaga kirishsa, bromning birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



Karbokation faqat Br- emas, balki o'z tarkibidagi nukleofil guruhi – HOOC- bilan ham ichki molekulyar reaksiyaga kirishishi mumkin:

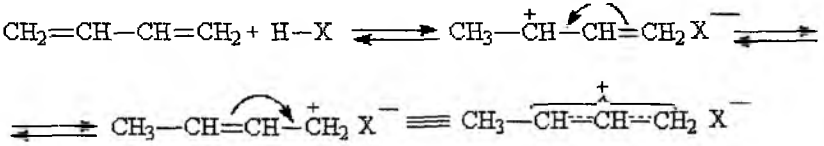


Natijada siklik bromefir-lakton hosil bo'ladi.

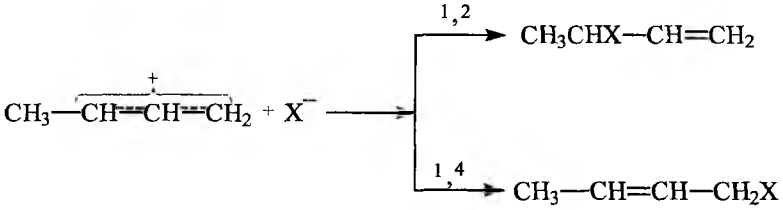
30. KONYUGIRLANGAN QO'SH BOG'LI DIYENLARGA BIRIKISH REAKSIYALARI

Konyugirlangan qo'sh bog'li diyenlarga, ya'ni 1,3-diyenlarga elektrofil birikish ham ikki bosqichda borib, reaksiyalarning birinchi bosqichida karbokation hosil bo'ladi va bu bosqich reaksiyaning tezligini belgilaydi. Hosil bo'ladigan karbokation ikkinchi

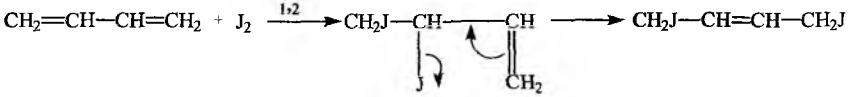
qo‘sh bog‘ elektronlari hisobiga kuchli barqarorlashadi. Bu ion mezomer iondir:



Shuning uchun nukleofil reagent 2-uglerodga ham, 4-uglerodga ham birikishi mumkin:



Shu sababli 1,3-diyenlar 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi. 1,2-birikish reaksiyasi 1,4-birikish reaksiyasiga nisbatan tez ketadi. Shuning uchun nisbatan past temperaturada, qutbsiz erituvchilarda 1,2- birikish reaksiyasi mahsulotini ajratib olish mumkin, chunki bunday sharoitda 1,4-birikish mahsuloti kam hosil bo‘ladi. Agar 1,2-birikish reaksiyasining mahsuloti qo‘shni guruh (vinil guruhi) ta’siri ostida qayta guruhlanish xossasiga ega bo‘lsagina 1,4-birikish mahsuloti hosil bo‘ladi. Masalan, butadiyen-1,3 ga iodning 1,2-birikish mahsuloti shunday izomerlanishga uchraydi:

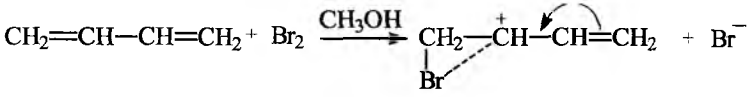


1,3-diyenlarga HBr va H_2S (H^+)larning birikishida ham shunday holatlarni kuzatish mumkin. 1,2-birikish mahsulotining hosil bo‘lish sharoiti kinetik nazorat sharoiti deb ataladi.

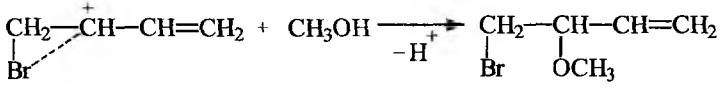
Yuqori temperaturada, qutbli erituvchilarda va reaksiya uzoq muddat olib borilganda, asosan, termodinamik barqaror 1,4-biri-

kish reaksiyasining mahsuloti hosil bo'ladi. Reaksiyaning bunday sharoiti termodinamik nazorat sharoiti deb ataladi.

Reaksiyaning kinetik sharoitida hosil bo'ladigan oraliq karbokation vinil guruhining elektronlari ta'sirida barqarorligi yuqori bo'ladi. Shuning uchun "qo'shni guruh ta'siri"ga ega bo'lgan reagentlar bilan oraliq karbokation nosimmetrik ko'priksimon ion tarzida bo'ladi:



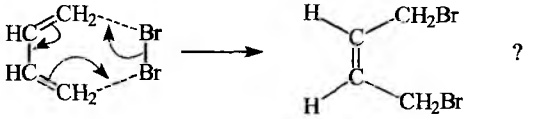
Bunday ion kinetik nazorat sharoitida nukleofilni faqat 2-uglerodga biriktiradi:



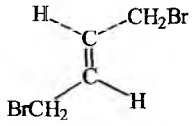
1,4-birikish, odatda, trans-izomer hosil bo'lishi bilan boradi.

Misollar

1. Qanday tajriba ma'lumotlari bromning konyugirlangan sistemasining ikki chekkasiga, bir vaqtda quyidagi mexanizm bo'yicha birikishini tasdiqlamaydi?



Yechish: sxemada berilgan reaksiya mexanizmi 1,4-birikish mexanizmidir. Ma'lumki, 1,3-diyenlarga 1,4-birikish reaksiyasining mahsuloti trans-izomer shaklida bo'lishi isbotlangan:



Sxemada esa sis-izomer hosil bo'lmoqda. Shuning uchun yuqoridagi sxema bo'yicha reaksiya ketmaydi. Bundan tashqari, reaksiya mahsuloti tarkibida, al-

batta, ma'lum miqdorda 1,2-birikish reaksiyasining mahsuloti bo'ladi. Berilgan sxema esa 1,2-birikishni inkor qiladi.

2. Quyidagi diyenlarga 1 mol bromning selektiv birikish reaksiya tenglamalarini yozing:

a) $CH_3—CH=CH—CH_2—CH=CH—Br + Br_2 \longrightarrow ?$

b) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH—CH_2—CH=CH—Br + Br_2 \longrightarrow ?$

Yechish:

a) $\overset{6}{CH_3}—\overset{5}{CH}=\overset{4}{CH}—\overset{3}{CH_2}—\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH}—Br$ tarkibli birikma qo'sh bog'lari ajratilgan diyen bo'lib, har bir qo'sh bog' o'z holicha bromni biriktiradi. Reagent brom 1 mol bo'lgani uchun u qaysi qo'sh bog' faol yoki asosliligi katta bo'lsa, birinchi navbatda, shu qo'sh bog'ga birikadi. Yuqorida formulasi keltirilgan 1-brom-geksadiyen-1,4 da reaksiyaga kirishish qobiliyati katta bo'lgan qo'sh bog' 4-uglerod atomidagi qo'sh bog'dir. Bu qo'sh bog'ning elektron zichligi metil guruhning musbat induksion ta'siri ostida yanada ortadi. Birinchi uglerod atomidagi qo'sh bog' elektronlari brom atomiga tortilgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati past. Shu sababga ko'ra bromning selektiv birikishi 4-uglerod atomidagi qo'sh bog' hisobiga boradi:

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CH=CH—Br + Br_2 \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH=CH—Br$$

b) $\overset{6}{CH_3}—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{5}{\underset{|}{CH}}}=\overset{4}{CH}—\overset{3}{CH_2}—\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH}—Br$

Bu birikma ham qo'sh bog'lari ajratilgan diyendir. Bundan oldingi misoldagi mulohazalarga asosan 4-uglerod atomidagi qo'sh bog' 1-uglerod atomidagi qo'sh bog'ga nisbatan asosliroq va shuning uchun reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqoriroqdir. Demak, bromning selektiv birikishi 4-uglerod atomidagi qo'sh bog' hisobiga sodir bo'ladi:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2—CH=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} + Br_2 \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}$$

3. Butadiyen-1,3 ga mis(I)bromid ishtirokida CCl_3Br ning birikish reaksiyasi tenglamasi va mexanizmini yozing.

Yechish: bromtrixlorметan (CCl_3Br) mis(I)-bromid (Cu_2Br_2) ishtirokida gomolitik parchalanishga uchraydi:

$$CH_3—Br + Cu^{+} \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + CuBr^{\top}$$

Radikalning bunday hosil bo'lishi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasidir. Bunda mis oksidlanadi

$$(Cu^{+} \xrightarrow{-e^{-}} Cu^{2+}),$$

brom esa qaytariladi.

$$(Br^{\cdot} + e^{-} \longrightarrow Br^{-})$$

Hosil bo'lgan $\cdot CCl_3$ radikali butadiyen-1,3 ga birikadi:

$$\dot{C}Cl_3 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2$$

Bu yangi radikal qo'sh bog'dagi elektronlar hisobiga barqarorlashadi va yangi mezomer radikalga izomerlanadi:

$$CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 \rightleftharpoons CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$$

Bu ikkala radikal ham CCl_3Br molekulasi bilan reaksiyaga kirishib oxirgi mahsulotga aylanadi:

$$CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 + BrCCl_3 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2 + \dot{C}Cl_3$$

$$CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 + BrCCl_3 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Br + \dot{C}Cl_3$$

Reaksiya qizdirish bilan olib borilgani uchun asosiy mahsulot 1,4-birikish mahsuloti bo'ladi.

31. ALKINLARGA BIRIKISH REAKSIYALARI

Atsetilen uglevodorodlari yoki birikmalarining uch bog'iga elektrofil birikish olefinlarning qo'sh bog'iga birikishga nisbatan qiyinroq va sekinroq boradi. Boshqacha qilib aytganda, uch bog'ning qo'sh bog'ga nisbatan elektrofil birikish reaksiyalarida reaksion qobiliyati past. Bunga sabab sp-gibridlangan uglerod atomi elektromanfiyligining kattaligidir. Uch bog'dagi π-elektronlar uglerod yadrosiga mustahkam bog'langani va elektron zichlikning yadroga

yaqin joyda katta bo'lishi elektrofil reagent hujumini qiyinlashtiradi. Quyidagi ma'lumotlar fikrimizni tasdiqlaydi:

Tarkibida 11 ta uglerod atomi bo'lgan etilen qatori kislotasi: CH_2=CH-$(CH_2)_8$-COOH atsetilen qatori kislotasi CH≡C-$(CH_2)_8$-COOH ga nisbatan bromni 9000 marta tez biriktiradi. Xuddi shu reaksiyada stirol fenilatsetilenga nisbatan 3000 marta, simmetirik difeniletilen difenilatsetilenga nisbatan 250 marta tez reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun, agar molekula tarkibida bir-biridan ajratilgan ham qo'sh bog', ham uch bog' mavjud bo'lsa, bromning birikishi faqat qo'sh bog' hisobiga sodir bo'ladi.

Atsetilenlarga elektrofil reagentlarning ionli birikishi etilenlardagi kabi ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda vinilkarbokation hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda esa karbokation reagentning yoki boshqa birikmaning (reaksion aralashmada bo'lgan) nukleofilini biriktiradi, masalan:

I. C_6H_5—C≡CH + H_3O^+ $\xrightarrow{\text{sekin}}$ C_6H_5—$\overset{+}{C}$=CH_2 + H_2O

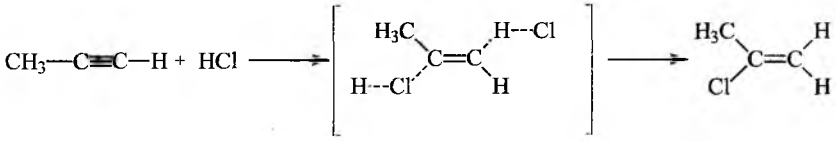
II. C_6H_5—$\overset{+}{C}$=CH_2 + H_2O $\xrightarrow[-H^+]{\text{tez}}$ C_6H_5—C(OH)=CH_2 $\xrightarrow{\text{tez}}$ C_6H_5—C(=O)—CH_3

Bu mexanizm birlamchi kinetik izotop effektning mavjudligi bilan isbotlanadi.

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{D_2O}} = 2-4$$

Bunday birikish Markovnikov qoidasiga binoan sodir bo'ladi.

Atsetilen uch bog'ining reaksiyaga kirishish qobiliyati past bo'lganligi sabab H-X ko'rinishidagi reagentlar nukleofilning yordami bilan anti-birikish tarzida sodir bo'ladi. Masalan:

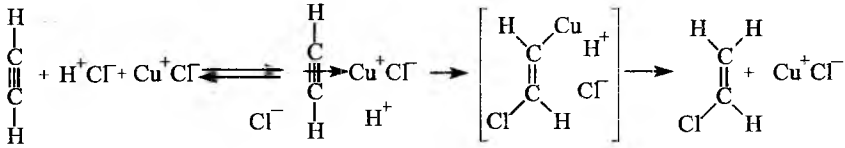


Bunday mexanizm reaksiyaning tajribada aniqlangan tezlik ifodasi bilan isbotlanadi:

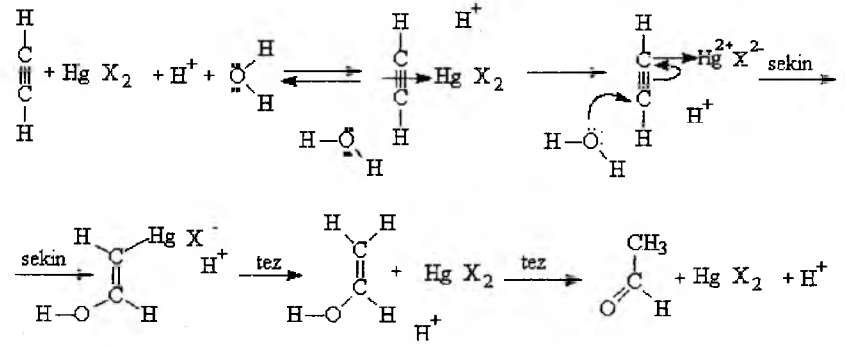
$$\upsilon = k\,[CH_3\text{-}C{\equiv}CH]\,[HCl]_2$$

Reagent nukleofilining yoki qo'shilgan boshqa nukleofilning kuchi qancha kuchsiz bo'lsa, birikishning stereoselektivligi shunchalik kam bo'ladi. Tajribaning bunday natijasini tushuntirish uchun H-X ko'rinishidagi moddalarning birikishini nukleofil birikish deb ham atash taklif qilingan. Ammo bu masala uzil-kesil isbot qilingan emas.

Uch bog'ga HCl ning birikishi bir valentli mis tuzlari ishtirokida tezlashadi. Bu alkinning mis tuzlari bilan π-kompleks hosil qilishi orqali tushuntiriladi:



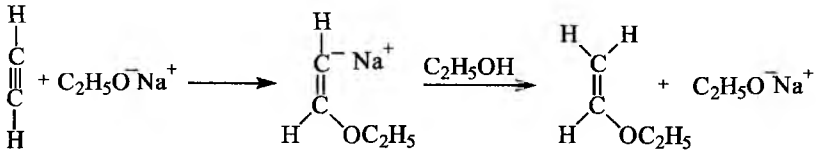
Uch bog'ga suvning birikishi simob tuzlari (Hg^{2+}) katalizatorligida ketadi, bu reaksiyada ham π-kompleks hosil bo'ladi (Kucherov reaksiyasi):



Atsetilen uglevodorodlarga spirtlar, karbon kislotalar, kuchsiz H-X kislotalar ham mis yoki simob tuzlari ishtirokida birikadi.

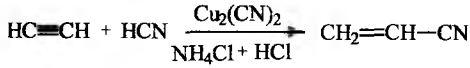
Spirtlar, merkaptanlar va karbon kislotalarning birikishi alkogolyatlar ishtirokida ham sodir bo'ladi.

Bunday ishqoriy katalizatorlar ta'siri ostida boradigan reaksiyalarning mexanizmi, shubhasiz, nukleofil birikishdir. Aynan shu reaksiyalar bilan atsetilen uglevodorodlar etilen uglevodorodlardan farq qiladi:



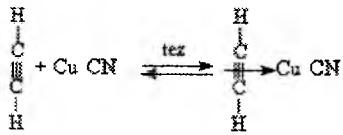
Misollar

1. Sanoatda akrilonitril atsetilenga vodorod sianidni mis(I)-sianid ishtirokida biriktirish bilan olinadi:

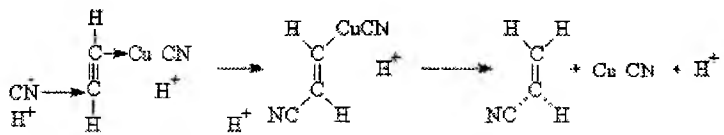


Shu reaksiyaning mexanizmini taklif eting.

Yechish: ma'lumki, atsetilen uch bog'i elektrofil reagentlarni olefinlarga nisbatan qiyin biriktiradi. Uch bog'ni faollashtirish uchun mis yoki simob tuzlari katalizator sifatida ishlatiladi. Katalizator atsetilen uglevodorodi bilan π-kompleks hosil qiladi:

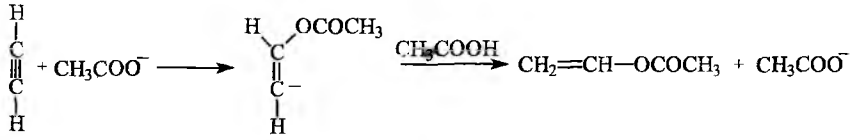


Bu kompleksga HCN quyidagi sxema bo'yicha birikadi:



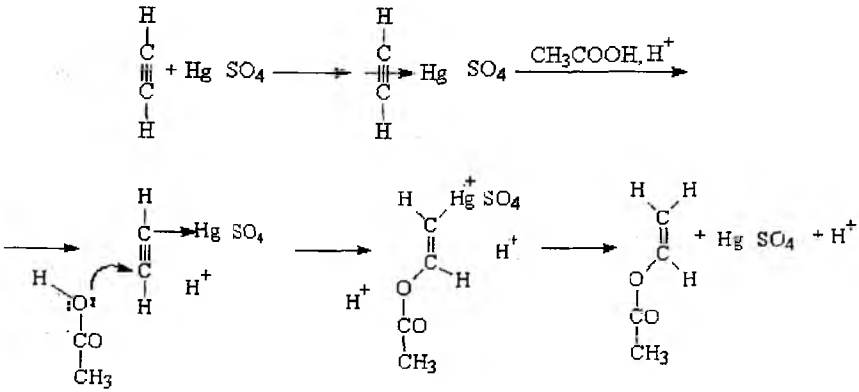
2. Atsetilenga natriy atsetat ishtirokidagi sirka kislotasining birikish sxemasini tushuntirib bering.

Yechish: atsetilenga sirka kislotasining natriy atsetat ishtirokidagi birikishi nukleofil birikishdir. Uch bog'ga avval atsetat anioni, so'ng vodorod kationi birikib, vinilatsetat hosil bo'ladi:



3. Atsetilenga simob(II)-sulfat va sulfat kislota ishtirokida sirka kislotaning birikish reaksiyasi sxemasini taklif eting.

Yechish: atsetilenga sirka kislotasining simob(II)sulfat katalizatori va sulfat kislota ishtirokidagi elektrofil birikishi Kucherov reaksiyasi sxemasi kabi sodir bo'ladi:



32. BENZOL HALQASIDAGI ELEKTROFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI

Yuqorida aytib o'tilganidek, aromatik uglevodorodlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasining natijasi almashinishdir. Elektrofil reagent, odatda, protonning o'rnini oladi, ammo ba'zi hollarda Br-, CH_3-, -SO_3H kabi guruhlar ham elektrofil reagent tomonidan siqib chiqariladi. Aromatik yadrodagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalariga quyidagi misollarni keltirish mumkin:

1. $Ar{-}H + Hal_2 \xrightarrow{gal} Ar{-}Hal + HHal$ Galogenlash

bu erda $Hal_2 = Cl_2, Br_2$ va J_2

2. $Ar{-}H + HONO_2 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$ Nitrolash

3. $Ar{-}H + H_2SO_4 \longrightarrow Ar{-}SO_3H + H_2O$ sulfolash

4. $Ar{-}H + R{-}Hal \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}R + HHal$

Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha alkillash

5. $Ar{-}H + RCOHal \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}CO{-}R + HHal$

Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha atsillash

6. $Ar{-}H + CH_2O + HCl \xrightarrow{MeX_3} Ar{-}CH_2Cl + H_2O$ Xlormetillash

7. $Ar{-}H + R_2N{-}CH{=}O \xrightarrow[H_2O]{POCl_3} ArCHO$ Vils-meyer reaksiyasi

8. $Ar{-}H + CH_2O \xrightarrow{H^+} ArCH_2OH$ Oksimetillash

9. $Ar{-}H + CHCl_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} ArCHO$ Reymer-timan reaksiyasi

10. $Ar{-}H + Hg(CH_3COO)_2 \longrightarrow Ar{-}HgOCOCH_3 + CH_3COOH$

Merkurlash

11. $Ar{-}H + HCN \xrightarrow[H_2O]{ZnCl_2 + HCl} Ar{-}CHO$ Gatterman reaksiyasi

12. $Ar{-}H + Ar'{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + H^+$ Azot qo'shilishi

Vodoroddan farq qiluvchi o'rinbosarlarning elektrofil almashinishiga quyidagi misollarni keltirish mumkin:

$Ar{-}SO_3H + HNO_3 \longrightarrow Ar{-}NO_2 + H_2SO_4$

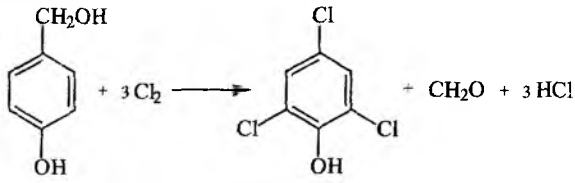
$Ar{-}SO_3H + Br_2 + H_2O \longrightarrow Ar{-}Br + H_2SO_4 + HBr$

$$Ar—CH_3 + HNO_3 \longrightarrow Ar—NO_2 + CH_3OH$$

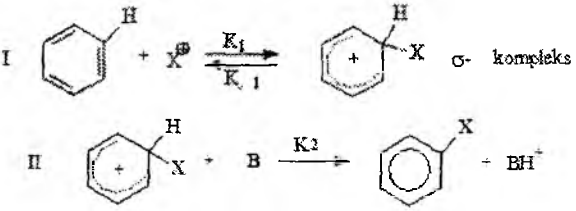
$$Ar—CH(CH_3)_2 + HNO_3 \longrightarrow Ar—NO_2 + H_2O + CH_2{=}CH—CH_3$$

$$Ar—CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow Ar—Cl + CH_2O + HCl$$

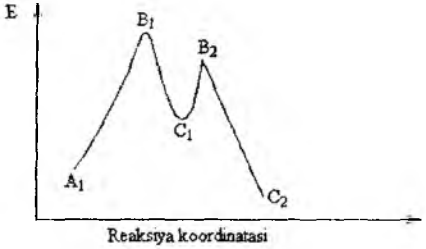
Bu reaksiyalar, ko'pincha, aromatik yadroda almashinayotgan guruhdan tashqari yana bir yoki bir nechta elektronodonor guruhlar mavjud bo'lganda sodir bo'ladi. Misol tariqasida quyidagi reaksiyani keltirish mumkin:



Aromatik yadroda sodir bo'ladigan elektrofil almashinish uchun ikki bosqichli mexanizm va S_E2 belgi qabul qilingan:

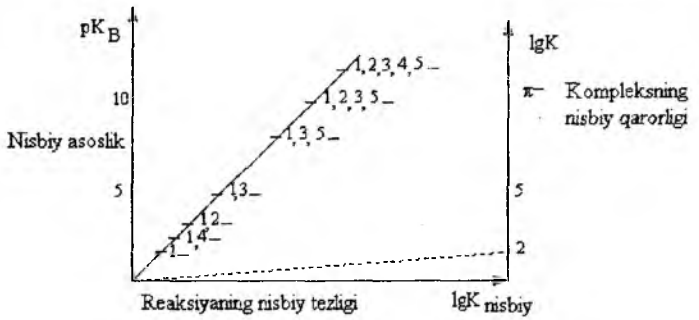


π-kompleks tez hosil bo'lgani uchun u umumiy reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi. Reaksiyaning energetik diagrammasi quyidagi ko'rinishga ega:



Reaksiya birinchi bosqichining mahsuloti C_1 reaksiya o'tish holatining modeli sifatida qo'llaniladi. U karbokation yoki σ-kompleksdir.

Aromatik birikmalar asosliligi bilan elektrofil almashinish reaksiyasi tezligi o'rtasidagi proporsionallikning borligi bu xulosaga asos bo'ladi. Benzol va metilbenzollarni 0°C da sirka kislota eritmasidagi xlorlash reaksiyasi tezligi bilan asoslilik o'rtasidagi (qalin chiziq) va HCl bilan tegishli π-komplekslar (shtrix chiziq) o'rtasidagi bog'liqlik grafigi buni yaqqol ifodalaydi:



Shunday qilib, π-kompleks reaksiyaning tez o'tuvchi bosqichi bo'lib, oraliq holatning σ-kompleks singari yaxshi modeli bo'la olmaydi.

Elektrofil almashinish reaksiyasining turiga qarab umumiy tezlikni I bosqich tezligi ham, II bosqich tezligi ham belgilashi mumkin. Ko'p hollarda σ-kompleksning hosil bo'lish tezligi umumiy reaksiya tezligini belgilaydi. Benzol halqasidagi o'rinbosarlar reaksiya tezligiga va yo'nalishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Tezlik aromatik birikma yadrosidagi elektron zichlik ortishi bilan ortadi. O'rinbosar esa bu zichlikni o'z ta'siri bilan orttirishi yoki kamaytirishi mumkin. Benzol halqasidagi barcha uglerodlar atrofidagi elektron zichlik o'zaro barobar, uning hamma holatlari bir xil. Shuning uchun benzol reaksiyaga kirishganda faqat bitta almashinish mahsuloti hosil bo'ladi. Agar benzol halqasida bitta o'rinbosar bo'lsa, u reaksiyaga kirishganda uchta mahsulot - o-, m- va p-holatdagi almashi-

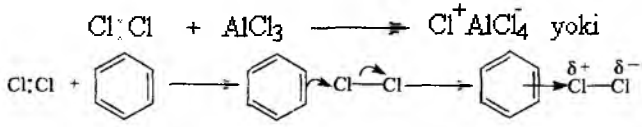
nish mahsulotlari hosil bo'ladi. Statistik jihatdan ularning foiz miqdorlari mos ravishda 40%, 40% va 20% bo'lishi kerak. Ammo amalda ular bunday miqdorlarda hosil bo'lmaydi. Yadrodagi elektron zichlikka ko'rsatadigan ta'siri bo'yicha o'rinbosarlar 5 guruhga bo'linadi.

Misollar

1. Qanday reagentlar benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalarida elektrofil bo'lishi mumkin?

Yechish: "elektrofil" so'zi "elektronni sevuvchi", "elektronga taqchil" ma'nolarini anglatadi. Shuning uchun elektrofillar musbat zaryadli ionlar yoki tarkibida qutbli atom yoki atomlar guruhi tutuvchi molekulalardir. Bunday molekulalardagi bir atom shu guruhning ta'sirida qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Demak, elektrofillar to'liq yoki qisman musbat zaryadli zarrachalardir. Ammo shunday neytral molekulalar borki, ular ham elektrofil reagent bo'lishi mumkin. Bunday molekulalarga misol qilib Cl_2, Br_2, J_2 kabi reagentlarni olish mumkin. Ular neytral moddalardir, ammo katalizatorlar ta'sirida yoki aromatik birikma yadrosidagi π-elektronlar ta'sirida qutblanadi.

Masalan:

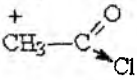


Ayrim elektrofil reagentlarga quyidagi zarrachalar yoki molekulalarni misol qilib keltirish mumkin:

H^+ - Proton

D^+ - Deyteriy kation

$CH_3\rightarrow Cl$ - Metil xlorid


Atsetil xlorid

NO_2^+ - Nitroniy kationi

SO_3H - Sulfo kation

$C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N$ - Fenildiazoniy kationi

$(CH_3)_3C^+$ - Uchlamchi butil kationi

$Hg^{2+}(OCOCH_3)_2$ - Simob atsetat

2. Laboratoriyada ikkita idishda tarkibi bir xil C_6H_6 bo'lgan 2 ta suyuqlik bor. 1-idishdagi modda bromli suv va kaliy permanganat eritmalarini rangsizlantiradi.

2-idishdagi suyuqlik bromli suv va kaliy permanganat eritmalari rangini o'zgartirmaydi.

Ularning ikkalasi ham kumush nitratning ammiakli eritmasi bilan ta'sirlashmaydi. 1- va 2-idishdagi moddalar uchun tuzilish formulalarini taklif eting.

Yechish: 1-idishdagi bromli suv va kaliy permanganat eritmalarini rangsizlantiruvchi modda uchun juda ko'p qo'sh yoki uch bog' tutgan ochiq uglerod zanjirli hamda siklik strukturalarni taklif etish mumkin. Shulardan biri geksadiyen-1,5-in-3 uglevodorodi bo'lib, uning formulasi quyidagichadir:

$$CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$$

Ikkinchisi esa [2,0,0]-bitsiklogeksadiyen-2,5 dir:



Bu uglevodorodlarning ikkalasi ham qo'sh yoki uch bog' tutgan to'yinmagan uglevodorod bo'lgani uchun bromli suv va kaliy permanganat eritmalarining rangini o'chiradi.

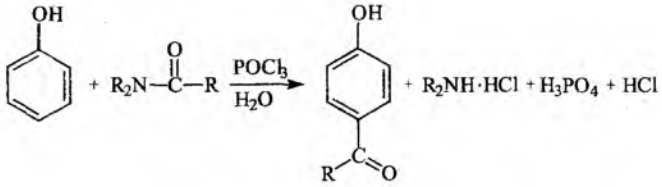
2-idishdagi modda bunday reaksiyaga kirishmagani uchun uni benzol deyishga haqlimiz:



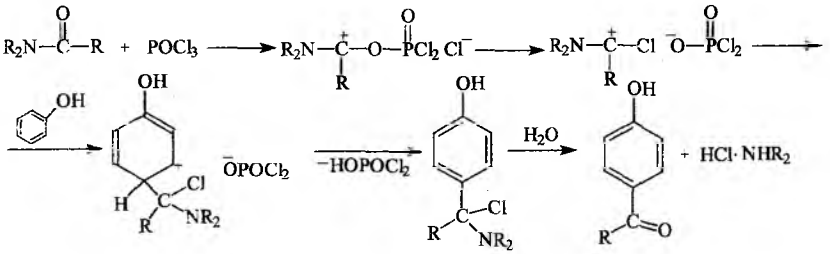
Benzol juda barqaror uglevodorod bo'lib, bromli suv kaliy permanganat bilan reaksiyaga kirishmaydi.Ikkala uglevodorodning kumush nitratning ammiakli eritmasi bilan reaksiyaga kirishmasligi ularning tarkibida uch bog' tutuvchi uglerod bilan bog'langan vodorod atomi yo'q ekanini bildiradi.

3. Fenollardan Vilsmeyer, Reymer-Timan va Gatterman reaksiyalari bo'yicha aldegid yoki ketonlar olishda elektrofil zarrachaning hosil bo'lishini tushuntiring.

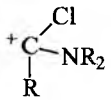
Yechish: 1) Vilsmeyer reaksiyasi fenollarga fosfor xloroksidi $POCl_3$ ishtirokida chumoli kislotasining yoki boshqa karbon kislotalarning N,N-dialkilamidlarini ta'sir ettirib aldegid yoki ketonlar olish reaksiyasidir:



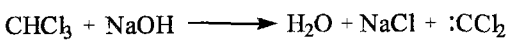
Reaksiyada elektrofil zarrachaning hosil bo'lishi va reaksiyaning sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



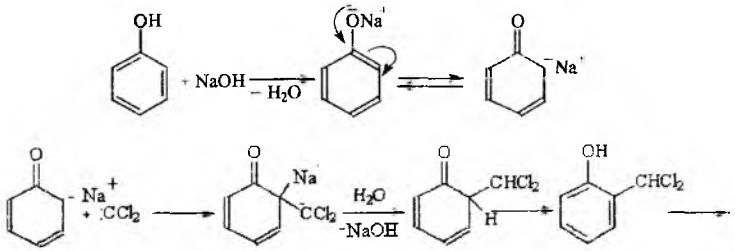
Demak, Vilsmeyer reaksiyasida elektrofil zarracha fosfor xloroksidi ta'siri ostida hosil bo'ladi, uning tuzilishi quyidagichadir:

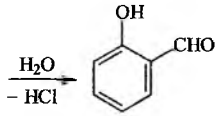


2) Fenolni Reymer-Timan reaksiyasi bo'yicha formillashda xloroform bilan ishqor eritmasi ishlatiladi. Bunda elektrofil zarracha sifatida dixlorkarben hosil bo'ladi:



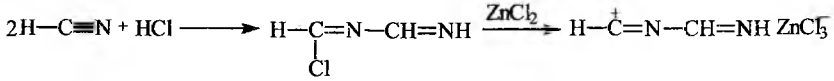
Ishqor fenolni ham fenolyatga aylantiradi va hosil bo'lgan mezomer fenolyat anioni dixlorkarben bilan reaksiyaga kirishadi:



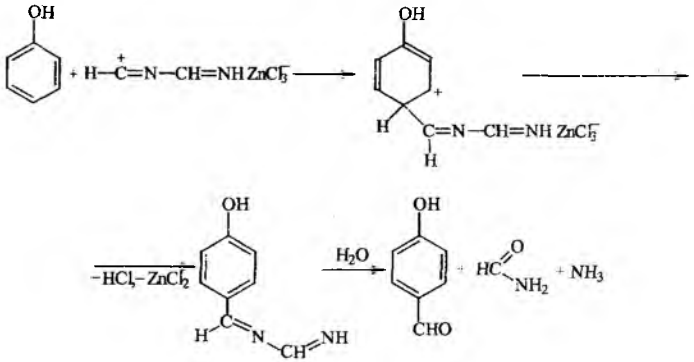


Fenollar kabi pirrol ham Reymer-Timan reaksiyasiga oson kirishadi.

3) Fenollarni Gatterman bo'yicha formillashda vodorod sianid (HCN) ishlatiladi. Bunda katalizator sifatida $ZnCl_2$ va HCl qo'llaniladi. Elektrofil zarrachaning hosil bo'lishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Elektrofil zarracha aromatik yadro bilan reaksiyaga kirishadi. Hosil bo'lgan mahsulot gidrolizi natijasida aldegid hosil bo'ladi:

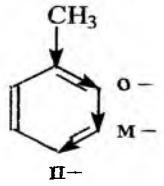


33. O'RINBOSARLARNING YO'NALTIRUVCHI TA'SIRI

I guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga musbat induksion ta'sir (+J) ko'rsatuvchi guruhlar kiradi. Bular alkil (R) guruhlardir. Benzol halqasida alkil guruh bo'lgan vaqtda yadrodagi holatlarning reaksion qobiliyati quyidagi tartibda kamayib boradi: o- > m- > p- Bunga sabab alkil guruh, masalan, metil (CH_3) benzol yadrosi tomon elektronlarni siljitib

yadrodagi elektron zichlikni oshiradi. Bu ta'sir masofa uzoqlashgan sari kamayib boradi, natijada elektron zichlik ham yuqoridagi tartibda kamayib boradi. Elektrofil reagentning hujum qilish ehtimolligi ham shu qatorda kamayib boradi:



Toluol molekulasidagi metil guruhning (induksion) qutblantiruvchi ta'siri

Ammo amalda toluol yadrosidagi almashinishda asosan o- va p-izomer mahsulotlar hosil bo'ladi. Bunda p-izomerning miqdori ko'pincha ko'proq bo'ladi. Bunga sabab alkil guruhlarning musbat induksion ta'siridan tashqari, musbat σ, π-mezomer ta'sirining (giperkonyugatsiyaning) mavjudligidir.

Toluol yadrosidagi o-holatda almashinish ko'p bo'ladigan hollar ham mavjud (masalan, sirka kislota eritmasida xlorlash, HOBr + $HClO_4$ ta'sirida bromlash). Bunday hollarda ko'proq fazoviy ta'sir rol o'ynaydi – kirib kelayotgan reagentning hajmi qanchalik kichik bo'lsa, o-holatdagi almashinish shunchalik ko'p bo'ladi. Tabiiyki, benzol halqasida etil-, izopropil, uchlamchi-butil guruhlar bo'lgan vaqtda ham, fazoviy ta'sir tufayli toluoldan uchlamchi-butilbenzolga tomon o-holatda almashinish mahsulotining miqdori kamayib boradi. Bunga sabab alkil guruhning hajmi ortib borgan sari o-holat fazoviy jihatdan to'siladi. Reagentning hajmi ortib borgan sari ham toluol yadrosidagi almashinishda o-izomerning miqdori kamayib boradi.

II guruh o'rinbosarlari: bu guruhga manfiy induksion ta'sir (-J) beruvchi o'rinbosarlar kiradi. Ular quyidagi o'rinbosarlardir:

$-CH_2Hal$, $-CHHal_2$, $-CHal_3$, $-CH_2OH$, $-CH_2OR$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NHR$, $-CH_2NR_2$, $-CH2-NR_3^+$, $-NR_3^+$

Bu guruhlar benzol halqasida bo'lganda yadrodagi umumiy elektron zichlikni kamaytiradi. Bu ta'sir, ayniqsa, o-holatda sezilarli darajada bo'ladi.

Yadrodagi vodorodlarning elektrofil reagentlar ta'sirida almashinishidagi reaksion qobiliyati quyidagi qatorda ortib boradi: o- < m- < p-. Ya'ni bunday guruhlar ta'siri ostida bo'lgan yadrodagi almashinish ko'proq p-holatda sodir bo'ladi.

II guruh o'rinbosarlarining I guruh o'rinbosarlaridan farq qiluvchi xususiyatlaridan biri shuki, ular mavjud bo'lgan yadroda m-holatida ham ancha miqdorda almashinish sodir bo'ladi.

III guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga manfiy induksion (-J) va manfiy mezomer (-M) ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlar kiradi. Ular quyidagilardir:

$-NO_2$, -COOH, -COOR, -CHO, -CRO, -CN, $-SO_2R$,
$-SO_2OR$, $-SO_3H$, $-CH{=}CH_2$, $-C{\equiv}CH$, -CR=NR

Bu guruh o'rinbosarlar yadrodagi elektron zichlikni keskin kamaytiradi, shuning uchun uning reaksion qobiliyati ham pasayadi. Yadroning o- va p-holatlarida o'rinbosarning manfiy mezomer ta'siri tufayli elektron zichlik m-holatga nisbatan ko'proq kamayadi. m-holatda o'rinbosarning faqat manfiy induksion ta'siri kuzatiladi. Shuning uchun bu guruh o'rinbosarlari benzol halqasida bo'lganda elektrofil almashinish m-holatda sodir bo'ladi.

Shuni ta'kidlash kerakki, benzol halqasida bitta, ayniqsa, ikkita bu guruhdagi o'rinbosar mavjud bo'lsa, yadrodagi elektronlar zichligi shunday kamayib ketadiki, natijada unga nisbatan o- va p-holatlarda nukleofil almashinish reaksiyasiga imkoniyat tug'iladi.

Haqiqatan ham, m-dinitrobenzol, 2,4-dinitroxlorbenzol molekulalarining yadrosida vodorod yoki xlorning nukleofil almashinishi sodir bo'ladi.

IV guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga manfiy induksion (-J) va musbat mezomer ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlar kiradi, bunda guruhlarning manfiy in-

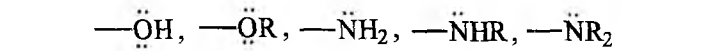
duksion ta'siri (-J) uning musbat mezomer ta'siridan (+M) kuchliroq bo'ladi, ya'ni -J>+M. Ular ham benzol halqasidagi umumiy elektron zichlikni kamaytiradi. O'rinbosarning musbat mezomer ta'siri tufayli o- va p-holatlarga bo'lgan ta'sir kamayadi, shuning uchun elektrofil almashinish o- va p-holatlarda sodir bo'ladi. Bunday guruhlarga galogenlar kiradi: -F, -Cl, -Br, -J.

Shuni aytish kerakki, bu guruhlar ta'siri ostida almashinish o- va p-holatlarda sodir bo'lsa ham, galogenbenzollar benzolning o'ziga nisbatan ham elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Demak, galogen atomlari elektrofil almashinishni qiyinlashtirsa ham, almashinish o- va p-holatlarda sodir bo'ladi.

V guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga ham IV guruh o'rinbosarlari xossasiga ega bo'lgan o'rinbosarlar kiradi, ya'ni ular ham manfiy induksion (-J) va musbat mezomer (+M) ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlardir. Bu ikki guruh o'rinbosarlari ta'sirlarining farqi shundaki, V guruh o'rinbosarlarida musbat mezomer ta'sir (+M) ularning manfiy induksion (-J) ta'siridan kuchli bo'ladi, ya'ni +M > -J.

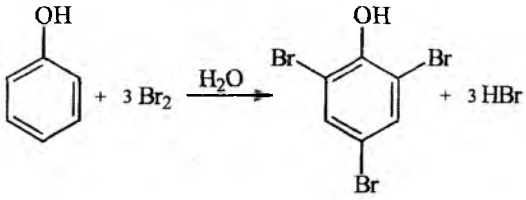
Ularga quyidagi guruhlar kiradi:



Ular o'zlarining musbat mezomer ta'sirlari bilan o- va p-holatlardagi elektron zichlikni keskin oshirib yuboradi va almashinish o- va p-holatlarda sodir bo'ladi.

O'rinbosarlarni 5 guruhga bo'lib o'rganish ularning yo'naltiruvchi ta'sirini mukammalroq tushunishga yordam beradi. Umumiy kurslarda beriladigan o'rinbosarlarni 2 guruhga bo'lishda ularning yo'naltiruvchi ta'sirini bunday batafsil tushuntirilmagan. Masalan, hozirgina bayon qilingan V guruh o'rinbosarlarining ta'siri galogenlar (IV guruh o'rinbosarlari) va alkil guruhlarning (I guruh o'rinbosarlari) ta'siri bilan birdek tushuntirilgan. Shu sabab o'quvchi ularning yo'naltiruvchi ta'siridagi nozik tomonlarga yetarli e'tibor bermaydi. Misol tariqasida toluol (metil guruhi), xlorbenzol (xlor guruhi) va

fenollarning (gidroksil guruhi) bromli suv bilan o'zaro ta'sirida keskin farq seziladi. Toluol va xlorbenzol, ularda o- va p-holatga yo'naltiruvchi guruhlar bo'lsa ham, bromli suv bilan reaksiyaga kirishmaydi. Fenol esa juda oson va juda tez reaksiyaga kirishib, bira to'la 3 ta vodorodini ham bromga almashtiradi va 2,4,6-uchbromfenol hosil qiladi. Benzol yadrosi reaksion qobiliyatining -ON guruhi ta'sirida bunday keskin oshishi bu guruhning musbat mezomer ta'siri qanchalik kuchli ekanligini bildiradi:



Uchta vodorodning bunday osonlik bilan almashinishi toluolda ham, xlorbenzolda ham kuzatilmaydi.

Gidroksil guruhining ta'siri shunchalik kuchliki, yuqoridagi reaksiya salitsil kislotasi bilan o'tkazilganda ham 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi, karboksil guruh esa siqib chiqariladi.

Yangi kirib kelayotgan o'rinbosarning ma'lum joylarga yo'naltirilishi, shu joylardagi almashinish tezligi bilan belgilanadi. Shuning uchun benzol yadrosi asosiy holatining elektron zichligi yo'nalishni oldindan aytish uchun shartli ravishda asos bo'lishi mumkin. Buning uchun erkin faollanish energiyasi (faollanish entalpiyasi va entropiyasi)dan foydalanish kerak bo'ladi. Almashinish sodir bo'layotgan reaksion markaz benzol halqasida mavjud bo'lgan guruhning elektronlari ta'siri ostida bo'lgani uchun, uning reaksiya tezligiga ta'siri $\sigma+$ konstantalar qo'llangandagina Gammet tenglamasi bilan ifodalanadi. Gammet tenglamasidagi reaksiya konstantasi ρ esa benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalarida manfiy qiymatlarga ega bo'ladi. Bu esa aromatik birikmaning reaksiyada elektronlarning donori sifatida ishtirok etayotganini bildiradi. Reaksiyaning aniqlangan tezlik konstantasi yoki nisbiy tezlik konstantasidan ayrim holatlardagi tezlikning parsial faktorlarini hisoblash mumkin:

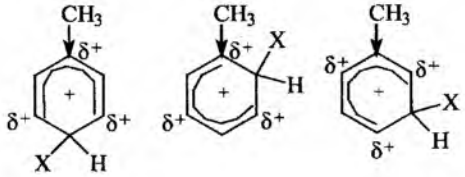
$$o\text{-}f = \%\ o - 3\ K_{nisb}/100,\ m_f^- = \%\ m^- - 3\ K_{nisb}/100,\ p_f^- = \%\ p^- - 6\ K_{nisb}/100$$

Bu yerda $K_{nisb} = K\ C_6H_5 - X / K\ C_6H_6$

Ular reaksion qobiliyatni taqqoslash uchun qulay.

Elektrofil almashinish reaksiyasining o'tish holatida (σ-kompleksda) asosiy holatdagiga nisbatan o'rinbosarning ta'siri kuchayadi.

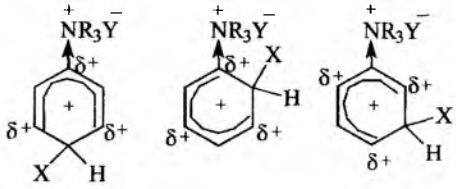
Masalan, toluol yadrosiga elektrofilning birikishi natijasida hosil bo'ladigan o'tish holati musbat zaryadining delokallanishi butun konyugirlangan sistema bo'ylab amalga oshadi va karbokationning energiyasi kamayadi. Alkil guruh o- va p-holatlarda hosil bo'lgan qisman musbat zaryadlarni yaxshi stabillaydi, bunda p-holat o-holatga nisbatan yaxshiroq stabillanadi. Chunki molekula uning katta uzunlikdagi yo'nalishi bo'yicha yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'ladi, o- va p-holatlardagi almashinish reaksiyaning asosiy yo'nalishi bo'ladi:



Toluol yadrosida p-, o- va m-holatlardagi almashinishda hosil bo'ladigan karbokationning metil guruhi ta'sirida barqarorlashishi

Yuqorida alkil guruhining, ya'ni musbat induksion (+J) ta'sir beruvchi guruh ta'siridagi almashinishni ko'rdik.

Manfiy induksion ta'sir (-J) beruvchi guruh yadroda bo'lganda esa oraliq holatda hosil bo'ladigan karbokation o'rinbosarning ta'siri ostida destabillanadi. Destabillanish, ayniqsa, o- va p-holatlarda kuchli bo'ladi, m-holatdagi almashinish esa faollanish uchun energiya kam talab qilganligi sabab oson ketadi. Masalan, benzol halqasida ammoniy ioni shaklidagi o'rinbosar bo'lganda oraliq karbokationning destabillanishi o- va p-holatlarga elektrofil hujum vaqtida kuchli bo'lishini quyidagi sxemada ko'rish mumkin:



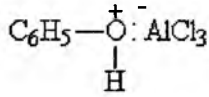
Shuning uchun bunday o‘rinbosarlar ta’sirida almashinish asosan m-holatda amalga oshadi. $-CCl_3$, $-CH_2NO_2$ kabi guruhlar shu yo‘sinda yo‘naltirish xossasiga ega. -CHO, -CRO, $-NO_2$, -CN kabi guruhlar benzol halqasida bo‘lganda o-holatdagi almashinish sezilarli miqdorda ortadi. Bunga sabab “orto-effekt” deb ataluvchi hodisa bo‘lib, uning sababi quyidagicha tushuntiriladi.

-CHO, -COOR, $-NO_2$ guruhlar kuchli elektronoakseptor kislorod atomini o‘zida tutadi va u uglerod yoki azot bilan qo‘sh bog‘ orqali bog‘langan. Bu qo‘sh bog‘lardagi π-elektronlar kislorod tomon kuchli tortiladi va qo‘sh bog‘dagi elektron zichlik kislorod atomi atrofida ortadi, undagi manfiy zaryad ko‘payadi.

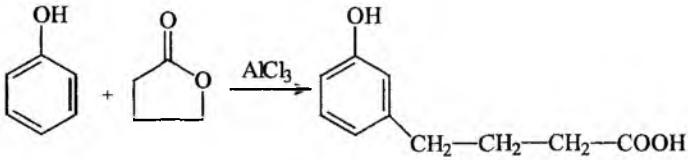
Aromatik birikmaga ta’sir ettirilayotgan elektrofil zarracha birinchi navbatda shu kislorodga hujum qiladi, ammo bu guruhda almashinishga sabab bo‘ladigan vodorod atomi yo‘qligi uchun elektrofil bu guruhga yaqin masofada joylashgan orto-holatdagi vodorodni almashtiradi. “Orto-effekt” fenol va anilin yadrosidagi almashinishda ham kuzatiladi. Bu molekulalar yadrosidagi -OH, $-NH_2$ yoki $-NR_2$ guruhlar tarkibiga kiruvchi kislorod yoki azot bo‘linmagan elektron juftini tutganligi va kuchli elektronoakseptor guruh bo‘lganligi uchun elektrofil zarracha birinchi navbatda shu atomga yo‘naladi. Ammo bu atomdagi almashinish mahsuloti nisbatan beqaror bo‘lgani uchun (kislota katalizatori, ajralib chiqayotgan HCl va b. ta’sirida) elektrofil o-holatdagi vodorodni almashtiradi. Ammo, shuni ta’kidlash kerakki, bu guruhlarning aromatik yadroga kuchli mezomer ta’siri bo‘lgani sabab o- va p-holatlarda elektron zichlik ortadi va almashinish deyarli faqat shu holatlarda sodir bo‘ladi.

Kuchli kislotali muhitda reaksiya olib boriladigan bo‘lsa, $-NH_2$ yoki $-NR_2$ guruh ammoniy tuzini hosil qiladi, u endi elektronak-

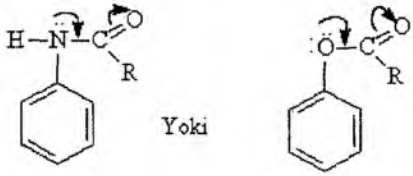
septor guruhga aylanadi va o-, p-holatlarga yo'naltiruvchi guruhdan m-holatga yo'naltiruvchi guruhga aylanadi. Masalan, anilinni $AlCl_3$ katalizatori ishtirokida xlorlash m-xloranilinning hosil bo'lishiga olib keladi. Anilinni sulfolashda ham (kons. H_2SO_4 + SO_3 ta'sirida) m-anilinsulfokislota hosil bo'ladi. Fenollardagi kislorodning asosliligi kichik bo'lgani uchun kislotali muhit -OH guruhining yo'naltiruvchi xususiyatini deyarli o'zgartirmaydi. Ammo ba'zi hollarda, masalan, fenollarni $AlCl_3$ ishtirokida γ-laktonlar bilan alkillash sezilarli miqdorda m-alkil mahsulotga olib keladi. Bu natija reaksiya sharoitida -OH guruh katalizator ta'sirida



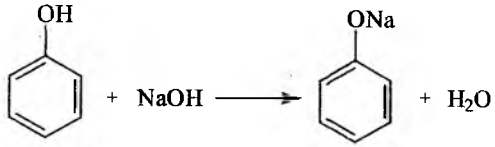
tarkibli oksoniy tuzini hosil qilib, o-, p-holatga yo'naltiruvchi guruhdan m-holatga yo'naltiruvchi guruhga aylanganligi bilan tushuntiriladi:



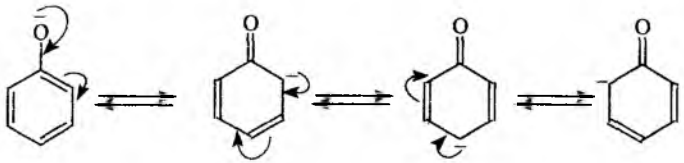
Fenol va anilinlarning O-atsil- yoki N-atsil hosilalarida benzol yadrosining reaksiyaga kirishish qobiliyati fenol va anilinlarnikiga nisbatan past bo'ladi. Bunda kislorod yoki azot atomidagi elektron jufti qisman atsil guruhi tomon tortiladi:



Shunga qaramasdan bu birikmalarda ham almashinish, asosan, o- va p-holatlarda sodir bo'ladi. Kuchli ishqoriy muhitda fenollar fenolyatlarga aylanadi:



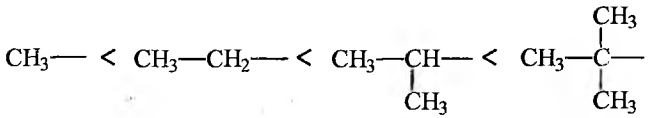
Fenolyat anionidagi kislorodning mezomer ta'siri -OH guruhining mezomer ta'siridan kuchli, shuning uchun fenolyat anioni fenolga nisbatan oson va tez elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishadi (masalan, azobo'yoqlar olishdagi azoqo'shilish reaksiyasida).



Almashinish o- va p-holatlarda ketadi, chunki shu holatlarda elektron zichlik ko'p bo'ladi.

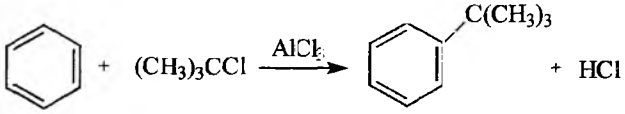
Benzol halqasidagi o'rinbosarlarning fazoviy ta'siri to'g'risida shuni aytish kerakki, bu guruhning fazoda egallagan hajmiga qarab, elektrofil almashinish (ikkinchi guruhning kirishi)ga turlicha qarshilik ko'rsatilishi mumkin. Yadrodagi o'rinbosarning hajmi qancha katta bo'lsa, u ikkita orto-holatni fazoviy jihatdan to'sadi va shu joylarga elektrofilning kirishini qiyinlashtiradi.

Alkil guruhning hajmi va fazoviy jihatdan o-holatni to'sishi quyidagi qatorda ortib boradi:

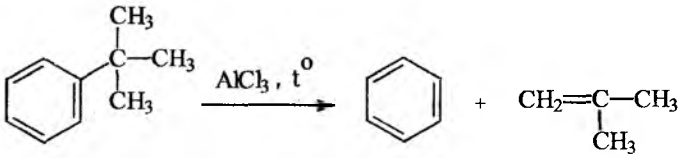


Shuning uchun toluoldan uchlamchi-butilbenzol tomon o'tilganda o-holatdagi almashinish keskin kamayadi. Uchlamchi butil-

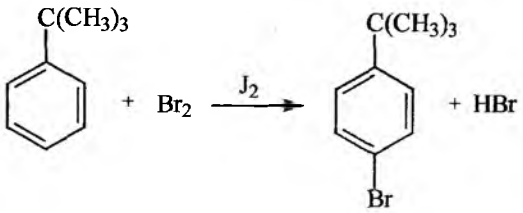
benzol bilan elektrofil almashinish reaksiyalarida o-holatdagi almashinish fazoviy ta'sir tufayli mutlaqo sodir bo'lmaydi. Uchlamchi-butil guruhning ikkita orto-holatni fazoviy jihatdan to'sishi amalda qo'llaniladi. Uchlamchi-butil guruhni benzol halqasiga kiritish qiyin emas. Odatda, bu reaksiya benzolga kislotali katalizatorlar ishtirokida uchlamchi-butilxloridi, uchlamchi-butil spirti va izobutilenlarni ta'sir ettirib osongina olinadi.



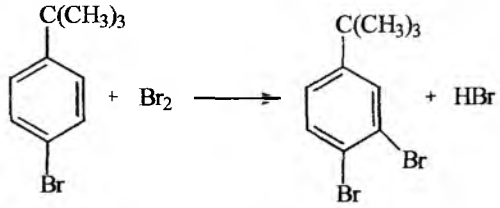
Bu guruhni izobutilen shaklida yana osonlik bilan chiqarib yuborish ham mumkin. Bunda ham kislotali katalizatorlar ishlatiladi:



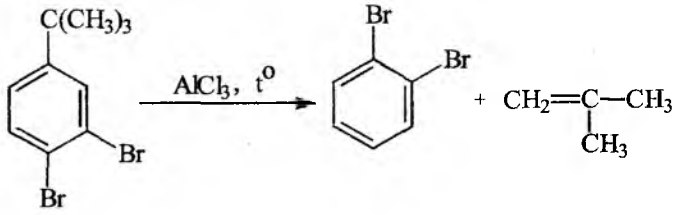
Shuning uchun reaksiyalarda bu guruh yordamida birdaniga benzol halqasidagi uchta holatni boshqa guruhning kirishidan himoya qilish mumkin. Masalan, bu usulni benzoldan o-dibrombenzol olishda ishlatish mumkin. Buning uchun benzoldan avval yuqoridagi usul bilan uchlamchi-butilbenzol olinadi. Uchlamchi-butilbenzol yod ishtirokida bromlanadi:



Bunda uchlamchi-butil guruhining fazoviy ta'siri tufayli faqat p-bromuchlamchi-butilbenzol hosil bo'ladi. Bu modda yana bromlansa, yangi brom avvalgi bromning o-holatiga keladi:



Endi bu mahsulotdan uchlamchl-butil guruhi chiqarib yuboriladi:



Demak, bu usul bilan toza 1,2-dibrombenzol olinadi.

Benzoldan o-dibrombenzol to'g'ridan-to'g'ri bromlab olinganda esa dibrombenzol izomerlarining aralashmasi hosil bo'ladi.

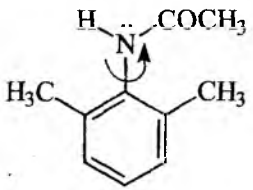
Benzol halqasida bitta o'rinbosar bo'lganda, keyingi kelayotgan elektrofilning hajmi ortishi bilan o-holatdagi almashinish qiyinlashib boradi. Masalan, reagentlarning quyidagi qatorida o-izomerning miqdori kamayib boradi va shu qatorda reagentning fazoviy hajmi oshib boradi:

$$Cl+ < CF_3COOBr < CF_3COOHgOCOCH_3 < RCOCl\,AlCl_3$$

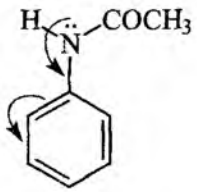
Keltirilgan qatorni quyidagi tajriba ma'lumotlari tasdiqlaydi: Toluolni Cl+ ($HOCl+HClO_4$) bilan xlorlanganda 77% o-xlortoluol hosil bo'ladi, $CH_3COCl+AlCl_3$ bilan atsetillanganda esa 1% o-atsetiltoluol hosil bo'ladi. Bu misoldan reagent hajmining ortishi o-holatdagi almashinishni keskin kamaytirishi aniq ko'rinib turibdi.

Aromatik yadrodagi almashinish reaksiyasini o'rinbosarning mezomer ta'siriga fazoviy qarshilik ham qiyinlashtirishi mumkin. Masalan, 2,6-dimetilatsetanilid atsetanilidning o'ziga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Bunga sabab

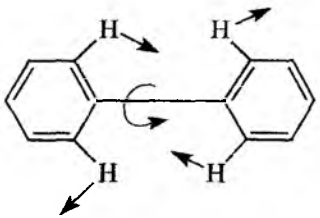
fazoviy qarshilik tufayli atsetamino (-NH-$COCH_3$) guruhi benzol yadrosi bilan bir tekislikda joylasha olmaydi:



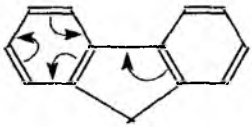
Natijada o'rinbosarning yadroga ko'rsatadigan musbat mezomer (+M) ta'siri kamayadi va shuning uchun yadrodagi elektrofil almashinish qiyinlashadi. Atsetanilidning o'zida bunday qiyinchilik yo'q, o'rinbosarning +M ta'siriga hech narsa fazoviy qarshilik ko'rsatmaydi:



Mezomer ta'sirga fazoviy qarshilik natijasida benzol halqasidagi elektrofil almashinishning qiyinlashishi difenil reaksiyalarida ham kuzatiladi. o-holatlardagi to'rtta vodorodning bir-biriga ko'rsatadigan fazoviy qarshiligi tufayli fenil guruhlar bir-biriga nisbatan 20-30° ga buriladi. Buning natijasida ularning koplanarligi (bir tekislikda yota olishi) buziladi va shuning uchun fenil guruhning ikkinchi fenil guruhga ko'rsatadigan musbat mezomer (+M) ta'siri kamayadi, reaksiyaga kirishish qobiliyati susayadi:



Bordi-yu, difenildagi ikkita o-holatdagi vodorodlarni bitta uglerod orqali bog'lab, ikkala yadroni bitta tekislikda joylanishi ta'minlansa, reaksion qobiliyat keskin ortadi. Bunday birikma fluorendir:



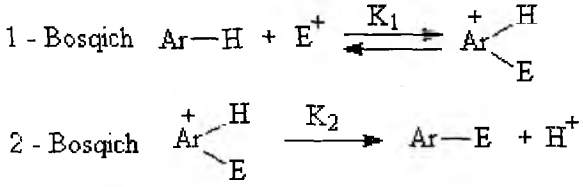
Haqiqatan ham, fluoren yadrosidagi elektrofil almashinish difenildagiga nisbatan oson ketib, reaksion qobiliyati 270 marta ortadi.

Demak, benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyasida substratning asosliligi, reagentning elektrofilligi va hajmi, o'rinbosarning qutblantiruvchi va fazoviy ta'sirlari hisobga olinishi kerak.

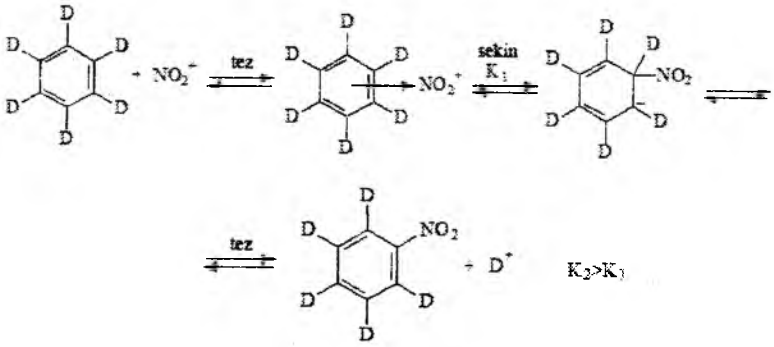
Misollar

1. Benzol, deyterobenzol yoki brombenzol va deyterobrombenzollar nitrolanganda KH/KD tezlik konstantalarining nisbati 1 ga yaqin bo'lgan. Reaksiyalarning tezligini belgilovchi bosqichi to'g'risida qanday xulosa qilish mumkin?

Yechish: elektrofil almashinish reaksiyasini qisqacha ikki bosqichli reaksiya tarzida quyidagicha ko'rsatish mumkin:

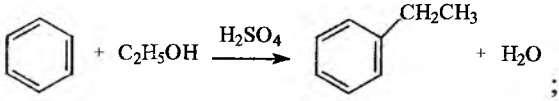


Agar $K_1 \geq K_2$ bo'lsa, ya'ni reaksiyaning umumiy tezligi σ-kompleks hosil bo'lish bosqichiga emas, balki sekin ketadigan II bosqich tezligiga bog'liq bo'lsa, kinetik izotop effekti kuzatiladi va KH/KD >1 bo'ladi. Tajribadan olingan ma'lumotlarga ko'ra, KH/KD = 1 bo'lgani uchun reaksiyaning tezligi II bosqich, ya'ni protonning yoki deyteriyning chiqib ketish bosqichi tezligiga emas, balki I bosqich - σ-kompleks hosil bo'lish bosqichi tezligiga bog'liq. Boshqacha aytganda, $K_2 > K_1$. Shuning uchun bu reaksiyalarda kinetik izotop effekt kuzatilmaydi. Reaksiya mexanizmini deyteriybenzolni nitrolash misolida quyidagicha ko'rsatish mumkin:



2. Benzol va etil spirtdan foydalanib, qanday reaksiyalar yordamida p-diatsetilbenzol va 2,5- dietilatsetofenon olish mumkin? Undagi elektrofil almashinish reaksiyalarini ko'rsating.

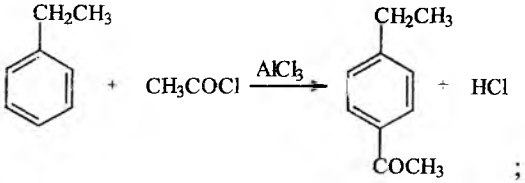
Yechish: 1) benzolga sulfat kislota katalizatori ishtirokida etil spirt ta'sir ettirib etilbenzol olinadi:



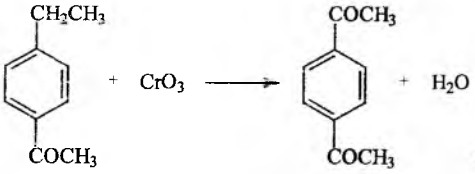
2) Etil spirtini oksidlab sirka kislota, undan esa atsetilxlorid olinadi:



3) Etilbenzolga AlCl3 katalizatorligida atsetilxlorid ta'sir ettiriladi:



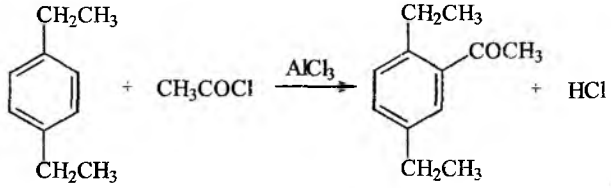
4) p-atsetiletilbenzol xrom oksidi bilan oksidlanib p-diatsetilbenzol hosil qilinadi:



5) p-atsetiletilbenzol rux amalgamasi bilan qaytarilsa, p-dietilbenzol hosil bo'ladi:



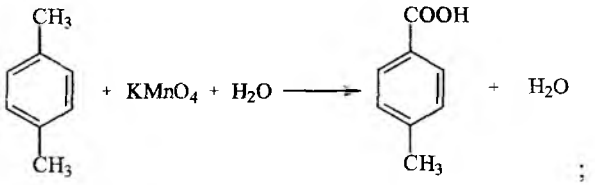
6) p-dietilbenzol atsetilxlorid bilan AlCl3 katalizatori ishtirokida atsetillansa 2,5-dietilatsetofenon hosil bo'ladi:



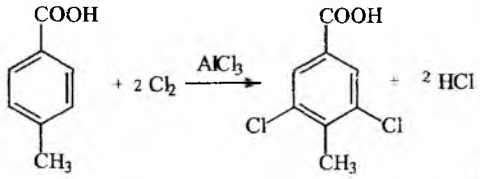
Bunda 1-, 3- va 6-bosqich reaksiyalari elektrofil almashinishdir.

3. p-ksiloldan 2,6-dixlortoluol va 2-xlor-6-nitrotoluollar olish sxemalarini tuzing undagi elektrofil almashinish reaksiyalarini ko'rsating.

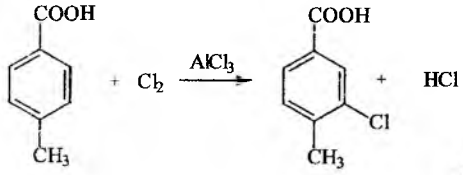
Yechish: 1) p-ksilol kaliy permanganat eritmasi bilan oksidlanib p-metilbenzoy kislota olinadi:



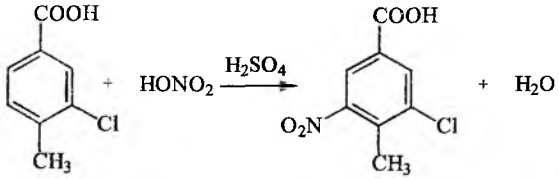
2) p-metilbenzoy kislota AlCl3 katalizatorligida xlorlansa 3,5-dixlor-4-metilbenzoy kislota hosil bo'ladi:



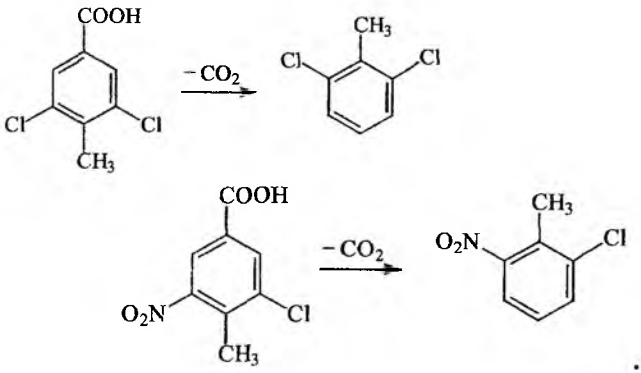
3) Agar p-metilbenzoy kislota $AlCl_3$ ishtirokida 1 mol xlor bilan reaksiyaga kiritilsa, 4-metil-3-xlorbenzoy kislota hosil bo'ladi:



4) Oxirgi reaksiyada hosil bo'lgan 4-metil-3-xlorbenzoy kislota nitrolovchi aralashma yordamida nitrolansa, 4-metil-3-nitro-5-xlor–ben–zoy kislota hosil bo'ladi:



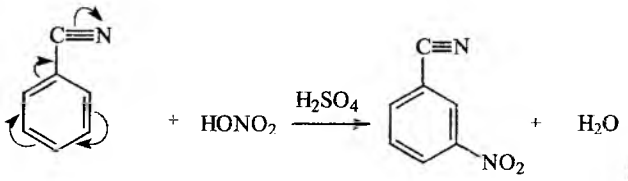
5) 2-reaksiya mahsuloti dekarboksillansa 2,6-dixlortoluol, 4-reaksiya mahsuloti dekarboksillansa 6-nitro-2-xlortoluol hosil bo'ladi:



Bunda 2-, 3- va 4-bosqich reaksiyalari elektrofil almashinishdir.

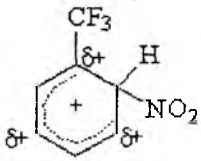
4. Benzonitril, α,α,α-triftortoluol, anilin, trifenil-karbinol, p-uchlamchi-butiltoluollar nitrolovchi aralashma bilan nitrolanganda reaksiyalarning asosiy yo'nalishi qanday bo'ladi?

Yechish: 1) benzonitrildagi sian guruh manfiy induksion (-J) va manfiy mezomer ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosardir. Bu guruh benzol halqasidagi, ayniqsa, o- va p-holatlardagi elektron zichlikni keskin kamaytirib yuboradi, almashinish m-holatda ketadi:

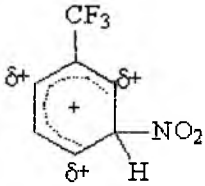


2) Triftormetil guruh manfiy induksion ta'sir (-J) beruvchi guruh bo'lib, u ham o- va p-holatlardagi almashinishni qiyinlashtiradi, shuning uchun bu guruh ham reaksiyani m-holatga yo'naltiradi. Quyida keltirilgan σ-komplekslarning tuzilishidagi barqarorlik fikrimizni tasdiqlaydi:

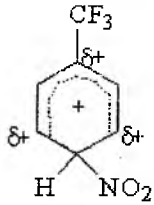
o - holatga hujum



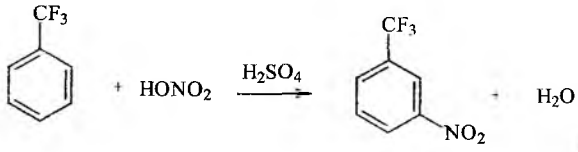
m - holatga hujum



p - holatga hujum



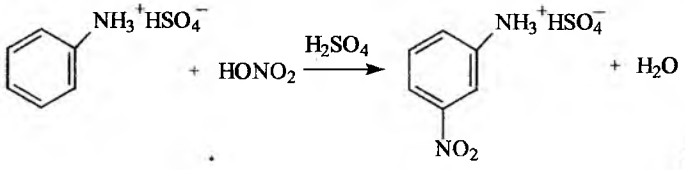
Reaksiya tenglamasi:



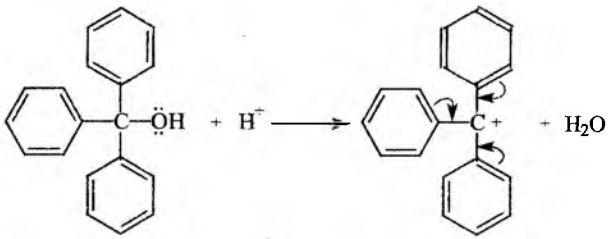
3) Anilindagi aminoguruh kuchli kislotali muhitda ammoniy tuzini hosil qiladi:



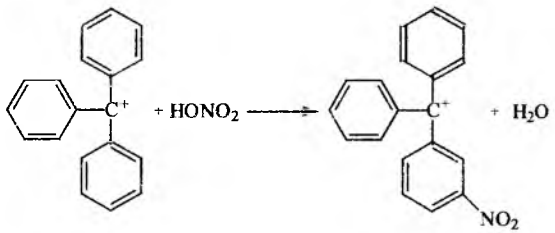
Hosil bo'lgan ammoniy ioni endi kuchli elektronoakseptor o'rinbosar bo'ladi va u ham m-holatga yo'naltiradi:



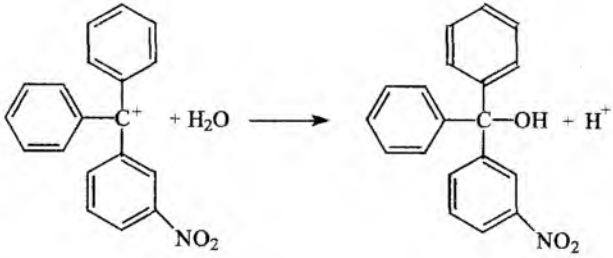
4) Trifenilkarbinol – uchlamchi spirt bo'lib, u kuchli kislotali muhitda kislorod atomi bo'yicha proton biriktiradi va suv ajralishi hisobiga karbokationga aylanadi:



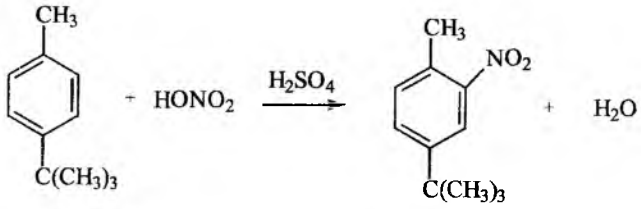
Bu karbokation benzol yadrolaridan (-M) manfiy mezomer ta'sir tufayli elektronlarni tortadi va natijada bu birikmada ham almashinish m-holatda ketadi:



Karbokation aralashma suyultirilganda yana spirtga aylanadi:



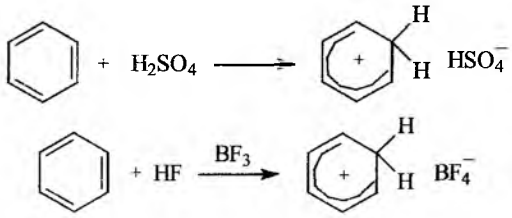
5) p-uchlamchi-butiltoluolda almashinish fazoviy qiyinchilik tufayli metil guruhga nisbatan o-holatda ketadi:



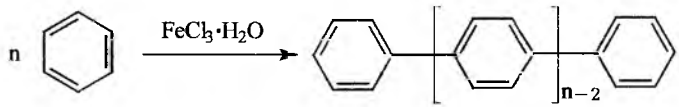
34. AYRIM ELEKTROFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI VA ULARNING O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI

Protonlash va deyteriylash

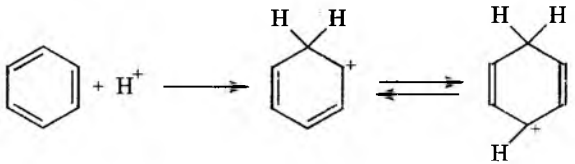
Benzol suvsiz sulfat kislotada eriydi, BF_3 yoki SbF_5 ishtirokida HF bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday ta'sirlashuv natijasida σ-komplekslar hosil bo'ladi:



Bu komplekslarning hosil bo'lishi PMR spektri yordamida isbotlangan. Bu komplekslar tarkibiga kiruvchi anionlarning asosliligi qancha kichik bo'lsa (anion barqaror bo'lsa), σ-komplekslar shuncha barqaror bo'ladi, chunki anionlarning protonni tortib olish qobiliyati past bo'ladi. Benzolning kuchli kislotalar bilan bunday kompleks hosil qilish xususiyati undan termik barqaror polifenil polimerini olishga imkon beradi:

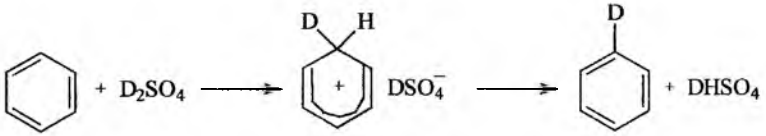


Reaksiya σ-kompleks hosil bo'lishi bilan boshlanadi:



U esa o'z navbatida yangi benzol halqasiga birikadi.

Benzolning kuchli kislotalar bilan σ-kompleks hosil qilish xususiyati undagi vodorodlarni deyteriyga almashtirish imkonini beradi:



D_2SO_4 ning miqdori ortiqcha bo'lganda benzoldagi barcha vodorodlarni deyteriyga almashtirish mumkin. Oraliq σ-komplekslardan proton deyteriy kationiga nisbatan 9 marta oson chiqib ketadi va shuning uchun vodorodlarning deyteriyga almashinishi sodir bo'ladi.

$$\frac{K_H}{K_D} = 9$$

Benzol halqasidagi o‘rinbosarlar vodorodning deyteriyga almashinishiga o‘z ta’sirini ko‘rsatadi.

Masalan, toluolning o- va p-holatlaridagi vodorod atomlari benzoldagi vodorodlarga nisbatan deyteriyga 300 marta tez almashadi.

Nitrolash

Aromatik birikmalarni nitrolashning umumiy sxemasini quyidagicha ko‘rsatish mumkin:

$$Ar—H + NO_2^+ \longrightarrow Ar—NO_2 + H^+$$

Nitrolovchi reagentlar sifatida quyidagilar ishlatiladi:

1. Konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi (nitrolovchi aralashma):

$$HONO_2 + 2\,H—OSO_3H \rightleftharpoons {}^+NO_2 + 2\,HSO_4^- + H_3O^+$$

2. Nitroniy tuzlari: $NO_2^+BF_4^-$, $NO_2^+ClO_4^-$

$$N_2O_5 + 2\,HF + 2BF_3 \rightleftharpoons 2\,NO_2^+BF_4^- + H_2O$$

3. Kislotali katalizatorlar ishtirokida azot(V)-oksidi: $N_2O_5 + H^+$

$$O_2N—O—NO_2 + H^+ \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} {}^+NO_2 + HONO_2 + HSO_4^-$$

$$O_2N—O—NO_2 + BF_3 \rightleftharpoons {}^+NO_2 + {}^-BF_3(NO_3)$$

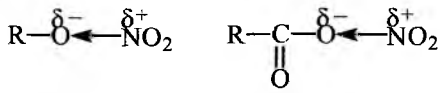
4. Kislotali katalizatorlar ishtirokida azot(IV)-oksidining dimeri N_2O_4:

$$O_2N—O—N=O + H^+ \rightleftharpoons {}^+NO_2 + HNO_2$$

5. Sulfat kislota ishtirokida alkil- va atsil-nitratlar: R-ONO_2, RCO-ONO_2

$$R—O—NO_2 + 3\,H_2SO_4 \rightleftharpoons {}^+NO_2 + H_3O^+ + ROSO_3H + 2\,HSO_4^-$$

6. Alkil- va atsilnitratlar:



7. Konsentrlangan nitrat kislota: $HONO_2$

$$HO{-}NO_2 + 2\,H{-}ONO_2 \rightleftharpoons {}^{+}NO_2 + H_3O^{+} + 2NO_3^{-}$$

8. Suyultirilgan nitrat kislota: $HONO_2$

Uning tarkibida nitrit kislota va azot(IV)oksidining dimeri bor deb hisoblanadi:

$$H{-}O{-}NO + H^{+} \longrightarrow H_2O + {}^{+}NO \quad \text{Nitrozo kationi}$$

$$O_2N{-}O{-}NO + H^{+} \longrightarrow NO_2^{+} + HNO_2$$

9. Suyultirilgan nitrat kislota va konsentrlangan sirka kislotasi: $HONO_2 + CH_3COOH$.

10. Atsetilnitrat + sirka angidridi.

11. Atsetilnitrat + muzsimon sirka kislota.

12. Suvsiz nitrat kislota + sirka angidridi.

13. Suvsiz nitrat kislota + muzsimon sirka kislota.

14. Tetranitrometan $C(NO_2)_4$ piridin ishtirokida.

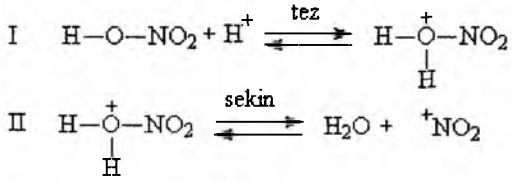
15. Kaliy nitrat bilan oleum - $KNO_3 + H_2SO_4$ (oleum) yoki konsentrlangan sulfat, polifosfat kislotalar.

Nitrolovchi reagentlarning reaksion qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$N_2O_5\,(H_2SO_4, BF_3) > NO_2^{+}X^{-}\,(X{=}ClO_4^{-}, SbF_6^{-}, SiF_6^{2-}) >$$
$$N_2O_4\,(BF_3, AlCl_3) > KNO_3{+}H_2SO_4\,(\text{oleum}) > HNO_3{+}H_2SO_4 >$$
$$HNO_3\,(\text{kons.}) > N_2O_4 > HNO_3\,(CH_3COOH) >$$
$$CH_3COONO_2(CH_3CO\text{-}OCOCH_3) > C_2H_5ONO_2 > C(NO_2)_4\,(\text{piridin})$$

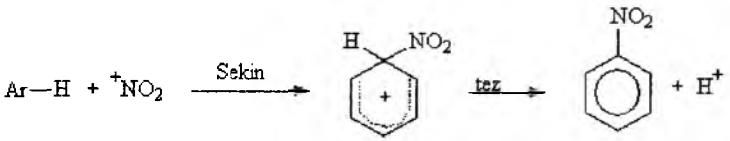
Aromatik birikmalarni nitrat kislotasi yoki uning sulfat kislota bilan aralashmasi yordamida nitrolanganda haqiqiy nitrolovchi

elektrofil zarracha – nitroniy kationi $+NO_2$ quyidagi sxema bo'yicha hosil bo'ladi:



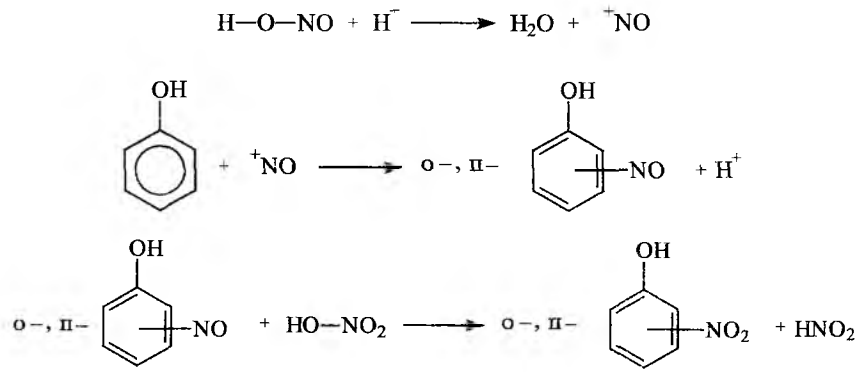
Bu sxemadagi proton H^+ sulfat yoki u bo'lmaganda, nitrat kislotaga tegishlidir. Nitroniy kationining konsentratsiyasi nitrat kislotada 3-4% bo'ladi. Sulfat kislota qo'shilganda uning miqdori ortadi va sulfat kislotaning miqdori 90% bo'lganda aralashmada eng ko'p $^+NO_2$ bo'ladi.

Reaksiyaga kirishuvchan aromatik birikmalar nitrolanganda $^+NO_2$ ning hosil bo'lish tezligi reaksiya tezligini belgilaydi. Arenning reaksion qobiliyati past bo'lsa, nitrolash reaksiyasining, aniqroq aytganda, σ-kompleksning hosil bo'lish tezligi umumiy reaksiya tezligini belgilaydi:

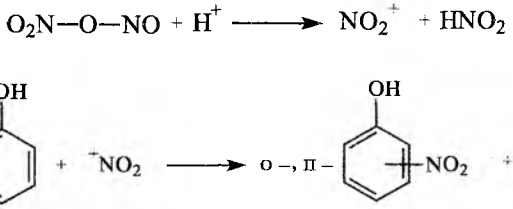


Aromatik birikmalar ichida fenollar va anilinlarni nitrolash o'ziga xos xususiyatlarga ega. Ularning ikkalasi ham oson oksidlanuvchi modda bo'lib, ular konsentrlangan nitrat kislotasi ta'sirida oksidlanib, qorayib, smolaga aylanib ketadi. Shuning uchun fenollarni nitrolashda suyultirilgan nitrat kislotadan foydalaniladi. Shunda ham fenolning 60-70% qismi oksidlanib ketadi. Reaksiyaning mexanizmi ikki xil talqin qilinadi.

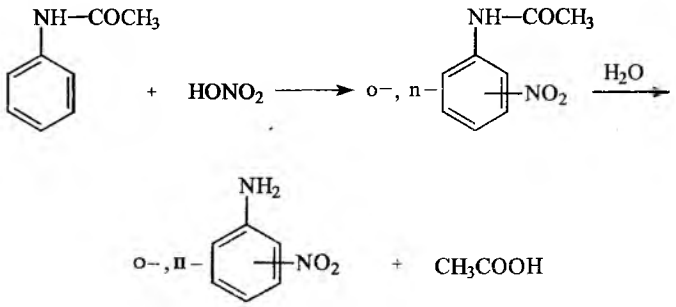
1-talqin: suyultirilgan nitrat kislotada nitrit kislotasi bor va u nitrozo kationi hosil bo'lishi hisobiga nitrozofenol hosil qiladi, nitrozofenol esa nitrat kislota ta'sirida oksidlanib, nitrofenolga aylanadi:



2-talqin: suyultirilgan nitrat kislotada azot(IV)-oksidining dimeri mavjud bo'lib, u nitrat kislota ta'sirida nitroniy kation $^{+}NO_2$ hosil qiladi va u fenol bilan reaksiyaga kirishadi:



Anilinni, u oson oksidlanganidan hatto suyultirilgan nitrat kislota bilan ham nitrolab bo'lmaydi. Shuning uchun uning aminoguruhi atsillab himoya qilinadi. Hosil bo'lgan N-atsilanilin nitrolanadi, o- va p-nitro-N-atsilanilinlar olinadi. Ular gidroliz qilinib nitroanilinlar hosil qilinadi:



Galogenlash

Benzol yadrosidagi vodorodni galogenga almashtirish reaksiyalaridan amalda xlorlash va bromlash ko'p qo'llaniladi. Ftor molekulasining radikallar hosil qilib gomolitik parchalanishi uchun juda oz energiya talab qilingani sabab aromatik birikmalar bilan u radikal mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Bunda avvalo ftorning benzol yadrosiga birikishi kuzatiladi. Reaksiyada juda katta issiqlik ajralib chiqishi (428 kjoul/mol) ham uni boshqarishni qiyinlashtiradi.

Aromatik birikmalarni bevosita yodlash natijasida kuchli qaytaruvchi – HJ hosil bo'lganligi uchun, u reaksiyani orqaga qaytarib yuboradi, shuning uchun reaksiyani oksidlovchilar ishtirokida (masalan, HNO_3, HgO) olib borishga to'g'ri keladi.

$$Ar—H + J_2 \rightleftharpoons Ar—J + HJ$$

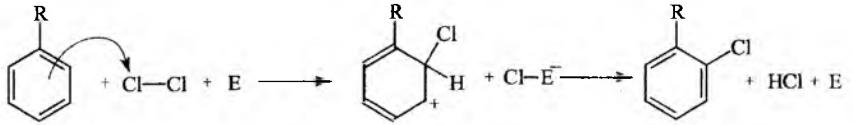
Yod anionining (J-) elektrofil reagentlarga nisbatan koordinatsiyasi kam bo'lgani sabab yodlash uchun J-Cl olinishi qulay.

Umuman, galogen molekulalarining geterolitik parchalanish ehtimolligi juda kam:

$$X_2 \rightleftharpoons X^K + X^-$$

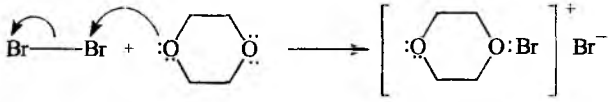
Shuning uchun molekulyar galogenlar bilan galogenlashda erituvchi, aromatik birikma yoki katalizatorning qatnashuvi zarur.

Aromatik birikma va elektrofil katalizator ta'siri ostida boradigan reaksiyaning sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



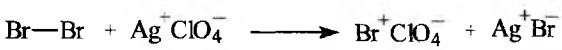
Shunday qilib, molekulyar galogen bilan galogenlashga erituvchi (bizning misolimizda benzol gomologi)ning ta'siri katta bo'ladi va shu sabab benzol yadrosidagi elektron-donor o'rinbosarlar aromatik birikmaning galogenlanishini osonlashtiradi. Reaksiyaning tezligi σ-kompleksning hosil bo'lish tezligi bilan belgilanadi.

Xlor yoki brom molekulasini qutblantiruvchi katalizatorlar sifatida sulfat kislota, Lyuis kislotalari (masalan, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SbBr_3$, PBr_3 va h.k.), kumush perxlorati ($Ag^+ClO_4^-$), yod va dimetilsulfoksid, suv, dioksan, piridin kabi qutblantiruvchi erituvchilar ishlatiladi. Masalan, dioksanning qutblantiruvchi ta'sirini dioksandibromid hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin:

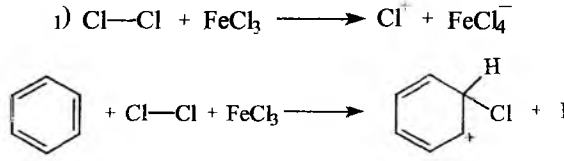


Suv yoki piridinning ta'siri ham shunday tushuntiriladi.

Yuqorida keltirilgan katalizatorlar ichida kumush perxlorati eng kuchli katalizator bo'lib, u galogen kationini hosil qiladi va shu sabab uning ishtirokida reaksion qobiliyati juda past bo'lgan aromatik birikmalarni ham galoidlash mumkin. Uning katalitik ta'sirini quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Lyuis kislotalarining galogen molekulalariga nisbatan qutblantiruvchi ta'sirini ikki xil tushuntirish mumkin:



Toluolni bu katalizatorlar ishtirokida xlorlanganda 0,5 o-/p-izomer xlortoluollar miqdorlarining nisbati 0,9 dan 1,2 oralig'ida bo'ladi. Shu bilan birga toluol va benzollarning reaksion qobiliyatlari oralig'idagi farq – K_{tol}/K_{benz} kamayadi. Bu ma'lumotlar qo'proq ikkinchi sxemani tasdiqlaydi. Boshqacha aytganda, katalizatorlarning ta'siri shundan iboratki, u σ-kompleksning hosil bo'lishini osonlashtiradi, natijada reaksiya tezlashadi va turli aromatik birikmalarga nisbatan selektivlik kamayadi.

Toluolni $HOCl+HClO_4$ ishtirokida xlorlashda izomerlar miqdorining nisbati 0,5 o-/p- 1,64 ga teng. Bu natija hajm jihatidan kichik Cl^+ kationining hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:

$$HO—Cl + H^+ClO_4^- \longrightarrow H_2O + Cl^+ClO_4^-$$

Lyuis katalizatorlari ishtirokida xlor yoki brom kationlarining hosil bo'lishi tasdiqlangan emas. Ularning katalizatorlik ta'siri yuqorida tavsiflandi. Sulfat kislota va yodning ta'sirini quyidagicha tushuntirish mumkin:

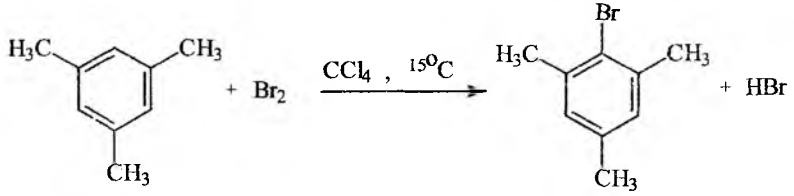
$$H_2SO_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^+ + HSO_4^-$$

$$J_2 + Cl_2 \longrightarrow 2JCl$$

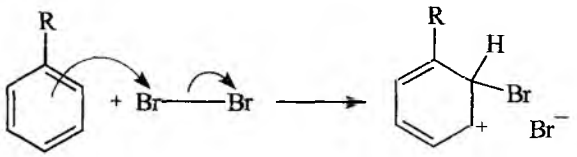
$$JCl + Cl_2 \longrightarrow Cl^+ + JCl_2^-$$

Toluolni turli erituvchilar ishtirokida (xlorbenzol, nitrobenzol, sirka angidridi, atsetonitril, nitrometan, sirka kislotasi) molekulyar xlor bilan xlorlanganda izomerlarning 0,5 o-/p- nisbatlari 0,25-0,85 oralig'ida bo'ladi. Bu natija ham reaksiya fazoviy jihatdan katta hajmga ega bo'lgan molekulyar xlorning hujumi bilan borishini ko'rsatadi.

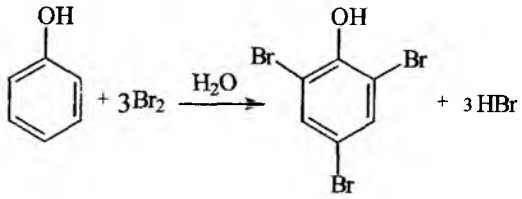
Reaksion qobiliyati katta bo'lgan aromatik birikmalarni (masalan, m-ksilol, mezitilen, antratsen, fluoren, naftalin, tiofen) hech qanday katalizatorlarsiz, qutbsiz erituvchi CCl_4 da xlor yoki brom ta'sir ettirib galogenlash mumkin:



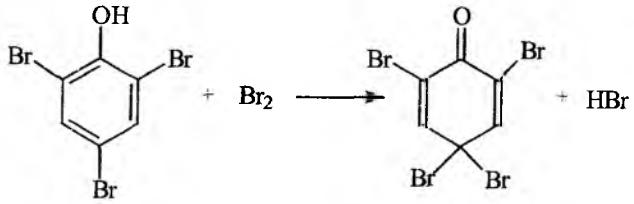
Bu reaksiyalarda molekulyar galogen aromatik birikmadagi π-elektronlar ta'siri ostida qutblanadi va σ-kompleks hosil qiladi:



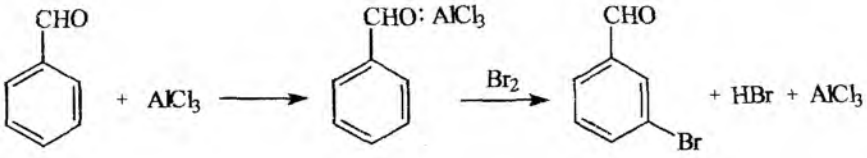
Fenol va anilin kabi reaksion qobiliyati katta bo'lgan birikmalar juda oson, uy haroratida, bromli suv bilan bromlanadi. Bunda bir yo'la uchta vodorod almashinadi:



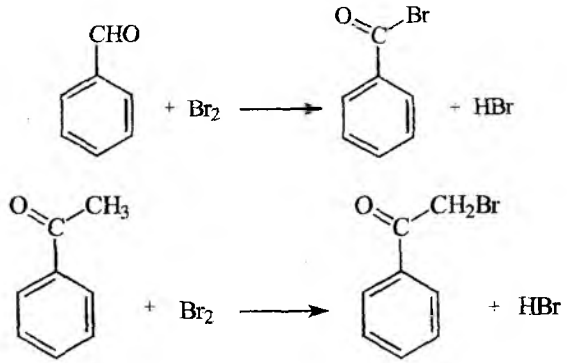
Gidroksil guruhining ta'siri shunchalik kuchliki, hosil bo'lgan 2,4,6-tribromfenol p-holatga yana bromlanadi ("ipso-hujum") va 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadiyenon hosil bo'ladi:



Anilin ham xuddi shunday oson bromlanadi. Uning reaksion qobiliyatini kamaytirish uchun amino-guruh atsetillanib himoya qilinadi. N-atsetilanilin endi anilin kabi oson galoidlanmaydi. Fenolni monobromlash uchun fazoviy jihatdan hajmi katta bo'lgan dioksan-dibromid ishlatiladi. Benzaldegid yoki atsetofenon yadrolarini galoidlash uchun esa $AlCl_3$ katalizatori qo'llaniladi:



Agar $AlCl_3$ katalizatorisiz reaksiya olib borilsa, gomolitik almashinish kuzatiladi va boshqa mahsulot hosil bo'ladi:



Galogenlash uchun molekulyar galogenlardan tashqari gipoxloritlar, sulfuril xlorid (SO_2Cl_2), oksidlovchilar (havo kislorodi, xlor, natriy xlorati) ishtirokida xlorid kislota, kaliy bromid, kaliy yodidlar ishlatiladi. Gipoxlorit kislota, xloramin va xloramidlardagi xlor-elektrofildir:

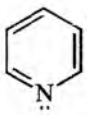
$$HO-\overset{\delta+}{Cl} \qquad RNH-\overset{\delta+}{Cl} \qquad RSO_2NH-\overset{\delta+}{Cl}$$

Sulfolash

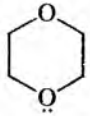
Aromatik yadrodagi vodorodning sulfo-guruhga ($-SO_3H$) almashinish reaksiyasi sulfolash reaksiyasi deb ataladi. Ko'pincha sulfat kislotasi yordamida amalga oshiriladigan reaksiyaning tenglamasi quyidagicha ko'rsatiladi:

$$Ar-H + HOSO_3H \rightleftharpoons Ar-SO_3H + H_2O$$

Sulfolovchi agentlar sifatida kuporos moyi – 92-94% li sulfat kislota, monogidrat – 98-100% li sulfat kislota, odatdagi temperaturada suyuq holda bo'lgan 20-25% li yoki 60-65% li oleum, xlorsulfon kislotasi – $Cl\text{-}SO_2OH$, sulfat angidridi – SO_3 hamda sulfat angidridning piridin yoki dioksan bilan hosil qilgan komplekslari ishlatiladi.



SO_3

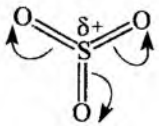


SO_3

Sulfolash reaksiyasida ishlatiladigan oleumning foizi sulfat angidridning monogidrat (H_2SO_4)dagi eritmasining massa ulushidir. Masalan, 25% li oleum – 25 g SO_3 va 75 g H_2SO_4 dan iborat 100 g eritmadir.

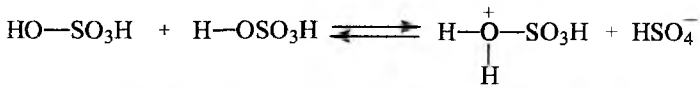
Sulfolovchi agentlardan hosil bo'ladigan elektrofil zarrachalarni quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

Sulfat angidridi – SO_3. Bu molekuladagi S-O bog'lari qutbli bo'lgani uchun oltingugurt atomi atrofida elektron zichlik keskin kamayadi va u qisman musbat zaryadlanadi:

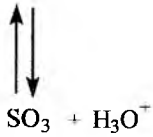


Shuning uchun SO_3 elektrofil zarracha va Lyuis kislotasi hisoblanadi.

Monogidrat, ya'ni 100% li sulfat kislotasida esa quyidagi elektrofil zarrachalar hosil bo'lishi mumkin:

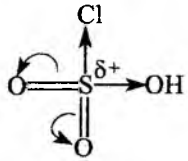






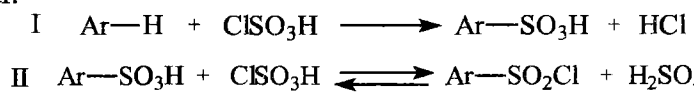
Oleumda – SO_3 va $SO_3 \cdot H_2SO_4$, ya'ni $H_2S_2O_7$ kabi sulfolovchi agentlar mavjud bo'lishi mumkin.

Xlorsulfon kislotadagi elektrofil zarrachani quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

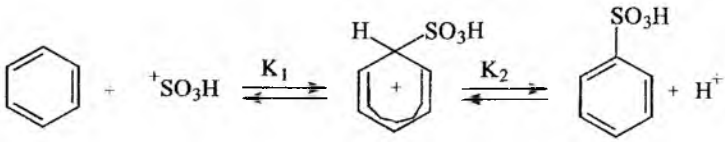


Turli konsentratsiyali sulfat kislota bilan sulfolash qaytar reaksiya bo'lsa, sulfat angidrid bilan sulfolash esa qaytmasdir:

Xlorsulfon kislotasi bilan sulfolash reaksiyasi ikki bosqichda boradi:



Reaksiyaning birinchi bosqichi aromatik yadrodagi elektrofil almashinish – sulfolash, ikkinchisi esa oltingugurt atomidagi nukleofil almashinishdir. Sulfolovchi elektrofil zarracha $^+SO_3H$ bo'lgan vaqtdagi reaksiya mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Reaksiyada π-kompleks hosil bo'lish bosqichi juda tez amalga oshganligi uchun u reaksiyaning umumiy tezligiga ta'sir qilmaydi.

Shuning uchun yuqoridagi sxemada π-kompleks hosil bo'lish bosqichi tushirib qoldirilgan.

Yuqoridagi mexanizm sxemasiga muvofiq, sulfolash reaksiyasining tezligi σ-kompleks hosil bo'lish bosqichi tezligiga ham, protonning chiqib ketish bosqichi tezligiga ham bog'liq. Kislota yoki SO_3 ning kislotadagi konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, aralashmada nukleofil HSO_4^- ning konsentratsiyasi kam bo'ladi. Shuning uchun bunday sharoitda protonning chiqib ketish tezligi keskin kamayadi va reaksiyaning umumiy tezligi shu bosqich tezligiga bog'liq bo'lib qoladi. Bu esa reaksiyada kinetik izotop effekt paydo bo'lishiga sabab bo'ladi.

Agar reaksiya 96% li va undan kam konsentratsiyali sulfat kislotasi bilan olib borilsa, aralashmada HSO_4^- nukleofilining konsentratsiyasi ortadi va ikkinchi bosqichdagi protonning chiqib ketish tezligi ortadi. Bunday sharoitda reaksiyaning umumiy tezligi σ-kompleks hosil bo'lish bosqichi tezligiga bog'liq bo'ladi va kinetik izotop effekt kuzatilmaydi.

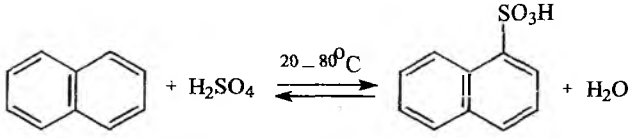
Sulfat kislota bilan sulfolash reaksiyasi qaytar bo'lgani sabab birgina aromatik birikmani turli sharoitlarda sulfolash bilan, turli izomer arilsulfokislotalar olish mumkin. Bu sharoitlar reaksiyaning kinetik va termodinamik nazorat sharoitlaridir. Misol tariqasida toluol yoki naftalinni sulfolash reaksiyalarini keltirish mumkin.

Toluol 94-96% li sulfat kislota bilan uy temperaturasida sulfolanganda 50% o- va 50% p-toluolsulfokislotalar olingan, m-toluolsulfokislota esa hosil bo'lmagan. Reaksiyaning bu sharoiti kinetik nazorat sharoiti bo'lib, aynan shu o- va p-holatlardagi reaksiyaning tezligi benzol halqasidagi metil guruhi ta'sirida katta bo'ladi. Shu reaksiya 120-150°C da olib borilsa, 85-90% p-, 10-15% o-toluolsulfokislotalar va juda oz miqdorda m-toluolsulfokislota hosil bo'ladi.

Sulfolash uchun 90% li sulfat kislota olib reaksiya 180-200°C da o'tkazilganda, 41% p-, 55% m- va 4% o-toluolsulfokislotalar hosil bo'ladi. Reaksiyaning bu sharoiti termodinamik nazorat sharoiti bo'lib, barqaror p- va m-toluolsulfokislotalar hosil bo'lishiga

sabab bo'ladi. Xuddi shu sharoitda o- yoki p- toluolsulfokislotalar alohida-alohida qizdirilganda ham xuddi shunday aralashma hosil bo'ladi. Bunga o- yoki p- toluol-sulfokislotalar desulfolanishga uchrab, aralashmada barqaror m-toluolsulfokislota ko'payib borishi sabab.

Xuddi shunday manzarani naftalinni sulfolash reaksiyasida ham kuzatish mumkin. Naftalinni 100% li sulfat kislota (monogidrat) bilan 20-80°C da sulfolanganda α-naftalinsulfokislota hosil bo'ladi:



Agar reaksiya 120-160°C da olib borilsa yoki α-naftalinsulfokislota sulfat kislota monogidrati bilan shu temperaturada qizdirilsa, β-naftalinsulfokislota hosil bo'ladi.

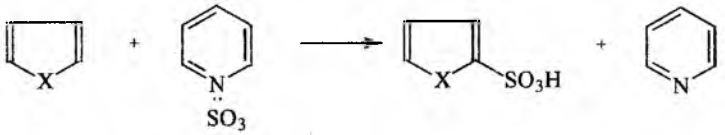
Xuddi toluolning o- va p-holatlari kabi naftalinning α-holati uning β-holatiga nisbatan reaksion qobiliyati katta. Shuning uchun past temperaturada (kinetik nazorat sharoitida) α-naftalinsulfokislota hosil bo'ladi. α-naftalinsulfokislota yuqori temperaturada va sulfat kislota ta'sirida β-izomerga nisbatan oson protonlanadi va desulfolanish reaksiyasi sodir bo'ladi. Shuning uchun yuqori temperaturada (termodinamik nazorat sharoitida) termodinamik barqaror β-naftalinsulfokislota hosil bo'lishi kuzatiladi.

Shunday qilib, sulfolash reaksiyasi boshqa elektrofil almashinish reaksiyalaridan qaytarligi va reaksiyada kinetik izotop effekt kuzatilishi bilan farq qiladi. Reaksiyaning qaytarligi to'g'ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyasidagi farqning kamligi bilan tushuntiriladi.

Mezitilen, antratsen, fenol kabi reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan birikmalar konsentrlangan sulfat kislota bilan past temperaturalarda sulfolanadi.

Furan, tiofen, pirrol kabi elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishuvchi geterohalqali birikmalar kuchsiz sulfolovchi

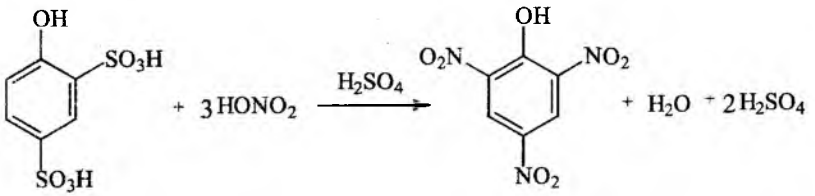
agentlar – sulfat angidridning piridin yoki dioksan bilan hosil qilgan komplekslari yordamida sulfolanadi. Bu geterohalqali birikmalar ichida kislota ta'siriga chidamliroq bo'lgan tiofen hatto konsentrlangan sulfat kislota bilan ham sulfolanishi mumkin:



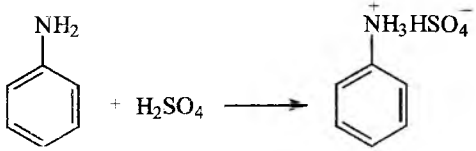
Aromatik birikmaning elektrofil almashinish reaksion qobiliyati qancha past bo'lsa, sulfolash uchun shuncha kuchli sulfolovchi agentlar ishlatiladi.

Kuchli sulfolovchi agentlarga sulfat angidridi va turli konsentratsiyadagi oleumlar kiradi. Masalan, benzolni sulfolashga 5-8% li oleum ishlatilsa, benzol-sulfokislotani yoki piridinni sulfolashga 20% li oleum ishlatilib, reaksiya 200-220°C da olib boriladi.

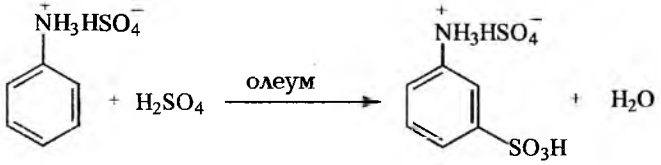
Sulfoguruhni suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirib desulfolash, konsentrlangan nitrat kislotasi bilan qizdirib esa nitro-desulfolash ham mumkin, masalan:



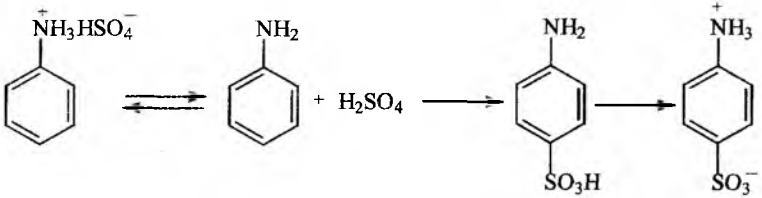
Anilin yoki boshqa aromatik aminlarni sulfolash o'ziga xos xususiyatlarga ega. Bunda sulfat kislota ta'sirida aminoguruh tuz hosil qiladi va elektronodonor guruhdan elektronakseptor guruhga aylanadi:



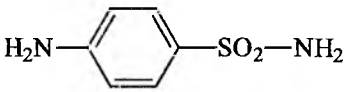
Hosil bo'lgan tuz oleum bilan sulfolansa, m-anilinsulfokislota tuziga aylanadi.



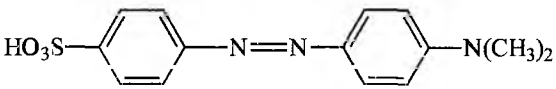
Agar tuzning o'zi 180-190°C da bir necha soat qizdirilsa, p-anilinsulfokislota hosil bo'ladi. Yuqori temperaturada tuz ozgina bo'lsa ham anilin va sulfat kislotaga parchalanadi, hosil bo'lgan anilin p-holatga sulfolanadi:



Shu usulda muhim ahamiyatga ega bo'lgan dorilar va turli azo-bo'yoqlar olishda ishlatiladigan sulfonil kislotasi olinadi. Misol sifatida oq streptotsid, norsulfazol, sulfidin, sulfodimezin, etazol va metiloranjni keltirish mumkin:



oq streptotsid

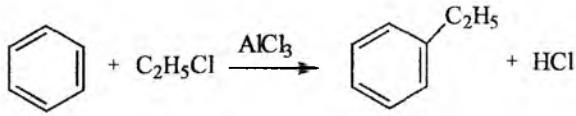


metiloranj

Alkillash

Aromatik yadroni alkillash ham elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, bu reaksiya aromatik birikmalarga kislotali katalizatorlar ishtirokida alkilgalogenidlar, spirtlar, olefinlar, oddiy va murakkab efirlar ta'sir ettirib olib boriladi.

Aromatik birikmalarni alkilgalogenidlar bilan alyuminiy xlorid ishtirokida alkillash 1871-yilda Fridel va Kraftslar tomonidan ochilgan bo'lib, bu reaksiya Fridel-Krafts bo'yicha alkillash reaksiyasi deb ataladi:



Reaksiyada elektrofil zarracha alkilgalogenid va katalizatorning o'zaro ta'siridan quyidagicha hosil bo'ladi:

$$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\delta+}{-}Cl^{\delta-}{-}AlCl_3 \rightleftharpoons R^{+}AlCl_4^{-}$$

Bunda ion juftlari hosil bo'ladi va ularning hosil bo'lishi birlamchi alkil galogenidlardan uchlamchi alkil-galogenidlar tomon osonlashib boradi. Erkin karbokationlar hosil bo'lmaydi, chunki reaksiyalar olib borilayotgan sharoitda eritmada sezilarli elektr o'tkazuvchanlik kuzatilmaydi. Erkin karbokationlarning hosil bo'lmasligi yana shu bilan tasdiqlanadiki, R-Cl, R-Br va R-J bilan $AlCl_3$ ishtirokida toluolni alkillash natijasida alkiltoluollar aralashmasi turli izomer tarkibda hosil bo'ladi. Reaksiya erkin karbokation hosil bo'lish bilan borganida alkiltoluollarning izomer tarkibi bir xil bo'lgan bo'lar edi. Demak, bu reaksiyalarda alkilgalogenid tarkibidagi galogen atomi mahsulot izomer tarkibiga o'z ta'sirini ko'rsatayotgani shubhasizdir.

Galogenalkillar tarkibidagi galogen atomining Lyuis kislotasi bilan ta'sirlashish xususiyati galogenning qutblanuvchanligi ortishi bilan kamayadi. Masalan, metilbromid $AlBr_3$ ishtirokida toluol bilan metilyodidga nisbatan 200 marta tez reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun alkilyodidlar Fridel-Krafts reaksiyasida ishlatilmaydi. Katalizatorlarning faolligi esa quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$AlBr_3 > AlCl_3 > LaBr_3 > LaCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BF_3 > TiCl_4 > ZnCl_2$$

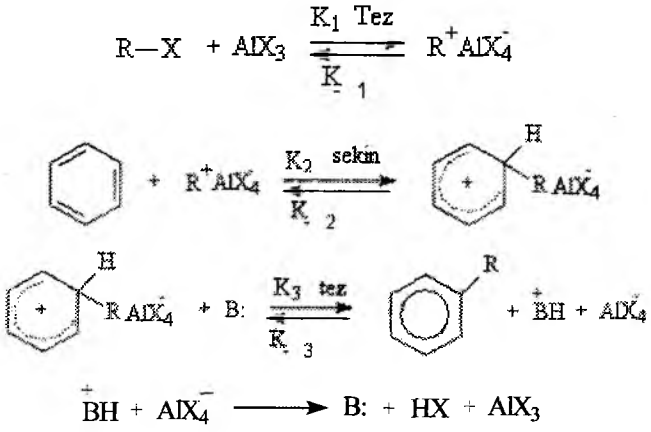
Proton katalizatorlarning faolligi esa quyidagi qatorda kamayadi:

$$HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$$

Aromatik birikmalarni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha alkillashda arenning konsentratsiyasi tezlik tenglamasiga kiradi:

$$\upsilon = k[ArH][RX][kat]$$

Alkil galogenid va katalizator avval tez va qaytar reaksiyada haqiqiy reagentni hosil qiladi. Bu reagent keyin aren bilan sekin reaksiyaga kirishadi. Alkillash reaksiyalarida birlamchi kinetik izotop effekti kuzatilmaydi. Shuning uchun reaksiya tezligini belgilovchi bosqich sifatida σ-kompleks hosil bo'lish bosqichi qabul qilinadi. Yuqorida aytilganlarni quyidagi sxemalar bilan ko'rsatish mumkin:

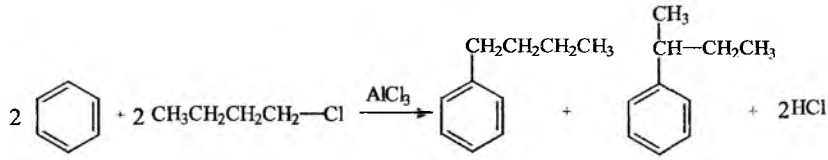


Reaksiyaning umumiy tezligi ion jufti hosil bo'lish tezligi bilan σ-kompleks hosil bo'lish tezligiga bog'liq bo'ladi:

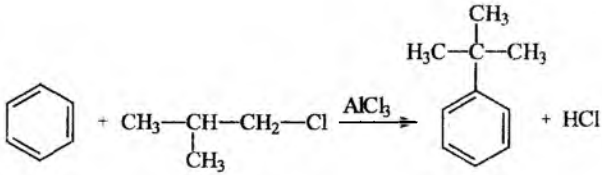
$$K_{um} = K_{muv} * K_2 \quad ; \quad \textbf{bu yerda} \quad K_{muv} = \frac{K_1}{K_{-1}}$$

Yuqori reaksion qobiliyat u reaksiyaning ham, bu reaksiyaning ham natijasi bo'lishi mumkin. Oraliq mahsulotlar sifatida karbokationlar hosil bo'lgani uchun birlamchi alkil galogenidlar bilan alkillash reaksiyalarida ikkilamchi-alkil mahsulotlar ham hosil bo'la-

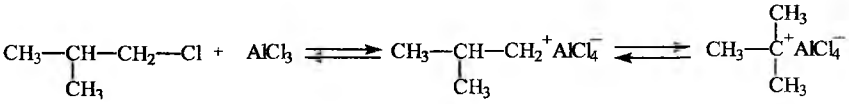
di. Masalan, benzolni 0°C da $AlCl^3$ ishtirokida n-butilxlorid bilan alkillanganda birlamchi- va ikkilamchi-butilbenzollar aralashmasi hosil bo'ladi:



Agar reaksiyaga izobutilxlorid olinsa, mahsulot sifatida faqat uchlamchi-butilbenzol hosil bo'ladi:



Alkil guruhining bunday izomerlanishi alkillash reaksiyasiga bog'liq bo'lmagan holda, mustaqil ravishda, alkilxloridning katalizator bilan o'zaro ta'sirlashish bosqichida sodir bo'ladi:



Izomerlangan alkilguruhli mahsulot miqdori reaksiyaga kiritilayotgan aromatik birikmaning reaksion qobiliyatiga bog'liq. Aromatik birikmaning faolligi qanchalik yuqori bo'lsa, izomerlangan alkilguruhli mahsulotning miqdori shunchalik kam bo'ladi. Agar aromatik birikmaning reaksion qobiliyati qanchalik past bo'lsa, izomerlangan alkilguruhli mahsulot miqdori shunchalik ko'p bo'ladi. Bunga sabab, faolligi kam bo'lgan aromatik birikma bilan reaksiyaga kirishguncha alkil-karbokation izomerlanishga ulguradi.

Alkillash reaksiyasining yana bir o'ziga xos tomoni shundaki, u qaytar reaksiyadir:



To‘g‘ri reaksiya ham, teskari reaksiya ham alkil-karbokationning turg‘unligi ortishi bilan tezlashadi va alkil guruhlarning tabiatiga qarab quyidagi qatorda osonlashib boradi:

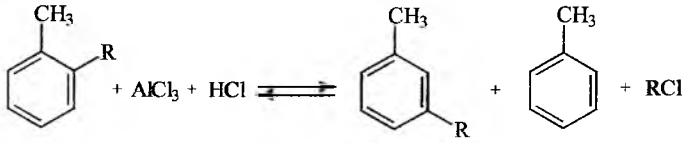
metil < boshqa birlamchi-alkil < izopropil <uchlamchi-butil

Teskari reaksiya bo‘yicha alkilguruhning ko‘chishi ikki xil ko‘rinishda sodir bo‘lishi mumkin:

1) ichkimolekulyar ko‘chish

2) molekulalararo ko‘chish

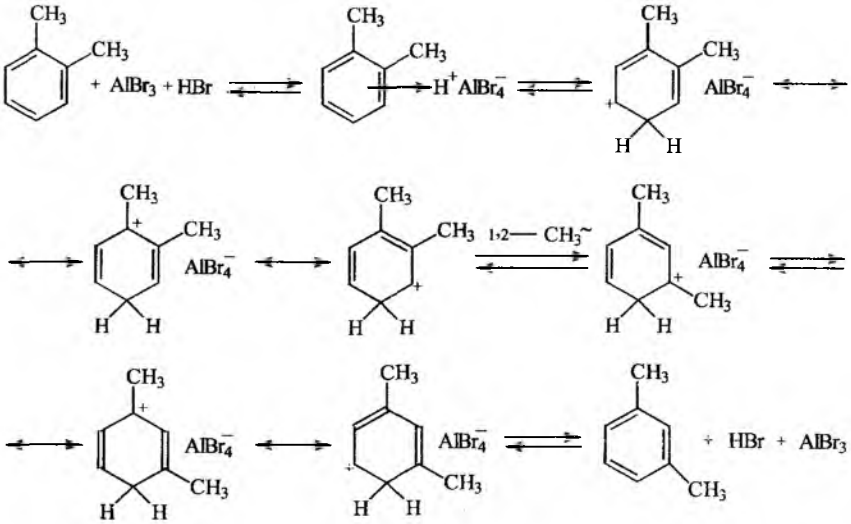
Metil guruh faqat yoki asosan ichkimolekulyar ravishda ko‘chadi. Boshqa birlamchi-alkil guruhlari esa qisman yoki to‘liq molekulalararo mexanizm bo‘yicha ko‘chadi. Quyida alkiltoluollardagi alkilguruhlarning ichkimolekulyar va molekulalararo ko‘chishlarining sxemasi va ulushlari keltirilgan:



Alkil guruh	Ichkimolekulyar ko‘chish ulushi, %	Molekulalararo ko‘chish ulushi, %
CH_3-	100	0
C_2H_5-	84	16
$(CH_3)_2CH$-	14	86
$(CH_3)_3C$-	0	100

Shunday qilib, alkillashga teskari bo‘lgan reaksiya dealkillash va izomerlanish bo‘lishi mumkin. Bu reaksiyalarni amalga oshirish uchun Fridel-Krafts katalizatori ($AlCl_3$, BF_3 va b.) hamda proton donori bo‘lgan qo‘shimcha katalizator (H_2O, HCl, HF, HBr va b.) alkilaromatik birikmaga ta’sir ettirilishi kerak.

Izomerlanish va dealkillash reaksiyalarining mexanizmlari bir-biridan farq qiladi. Ichkimolekulyar izomerlanish, odatda, 1,2-siljish orqali sodir bo'ladi, bu siljish esa hosil bo'lgan oraliq σ-kompleksning izomerlanishi va barqarorlashuvi orqali amalga oshadi. Masalan, o-ksilolning m-ksilolga izomerlanishi quyidagi sxema bilan ko'rsatilishi mumkin:



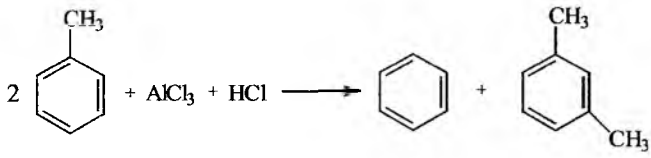
Yuqoridagi sxemadan ko'rinib turibdiki, o-ksilolga oriyentatsiya qoidasiga muvofiq birikkan proton hosil qilgan σ-kompleks benzol yadrosidagi metil guruhlar m-holatda bo'lganda qarorliroq bo'ladi. Shuning uchun o- yoki p-ksilollar ekvimolekulyar miqdordagi $AlBr_3$ va HBr ta'siri ostida batamom m-ksilolga aylanadi. Yuqoridagi sxemani p-ksilolning m-ksilolga aylanishi uchun ham yozish mumkin. Izomerlanishning oldini olish uchun kuchsizroq katalizatorlar, masalan, SnCl4, ishlatiladi yoki reaksiya katalizatorning faolligini kamaytiruvchi erituvchida, masalan, nitrometanda olib boriladi:

$$CH_3NO_2{:}AlCl_3$$

Yuqorida sxemasi keltirilgan izomerlanish reaksiyalarini qayta alkillash reaksiyasi deb ham atash mumkin. Alkil guruhlarning bir

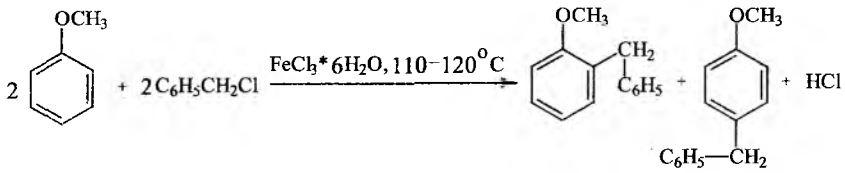
yadrodan batamom chiqib ketishi, ikkinchisiga bir nechta alkil guruhning kirishi disproporsiyalanish deb ataladi.

Masalan:



Bu reaksiyalar uchun ko'p miqdordagi katalizatorlar talab qilinadi. Ular izomerlanish reaksiyalariga nisbatan sekin ketadi.

Alkillash natijasida hosil bo'lgan alkilbenzolning asosliligi, elektrofil reaksiyalarga kirishish qobiliyati katta bo'lganligi uchun dastlabki aromatik birikmaga nisbatan oson alkillanadi. Shu sabab di- va polialkil-mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin. Bu belgi ham alkillash reaksiyasi uchun xosdir. Reaksiyaga kirishuvchi birikmalar (aromatik birikma va galoidalkil) yuqori reaksion qobiliyatga ega bo'lsa, alkillash reaksiyasi uchun juda kam miqdordagi katalizator, hatto Lyuis kislotalari kristallogidratlarining kam miqdori ham yetarli bo'ladi. Masalan, m-ksilol, mezitilen, fenollar va ularning efirlari bilan uchlamchi-galoidalkillar, benzilgalogenidlar, galoidsikloalkanlarning reaksiyalari 10-3-10-4 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ katalizatori ishtirokida ma'lum temperaturada juda tez (10-20 minut) va yuqori unum bilan (80-90%) ketadi. O'zbekiston Milliy universiteti olimlari tomonidan ishlab chiqilgan bu usul anizolni benzillash misolida quyidagicha ko'rsatilishi mumkin:

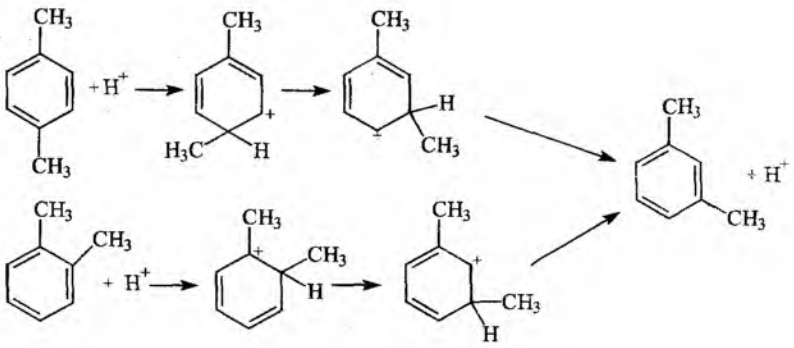


Alkilgalogenidlar bilan alkillashda ularning faolligi quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$R\text{-}F > R\text{-}Cl > R\text{-}Br > R\text{-}J$$

Bunday faollik alkilgalogenidlarning Lyuis kislotasi katalizatorlari bilan ion juft hosil qilish xususiyatlariga bog'liq.

Yana shuni aytish kerakki, alkillash mahsulotlarining izomerlanish, disproporsiyalanish va dealkillash reaksiyalari protonning aromatik yadroga oriyentatsiya qoidasiga muvofiq ravishdagina emas, balki alkilguruh turgan joyga boradigan hujum bilan ("ipso"-hujum) ham boshlanishi mumkin. Masalan, yuqorida keltirilgan o- yoki p-ksilollarning izomerlanishi "ipso"-hujum bilan quyidagicha sodir bo'ladi:



Aromatik birikmalarni olefinlar bilan alkillashda ularning faolligi quyidagi qatorda ortib boradi:

$$CH_2{=}CH_2 < R\text{-}CH{=}CH_2 < R_2C{=}CH_2$$

chunki aynan shu qatorda ulardan katalizatorlar bilan hosil bo'ladigan karbokationlarning qarorliligi ortib boradi:

$$CH_3{-}CH_2^+ < R{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 < R{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle +}{C}}{-}CH_3$$

yoki

$$\overset{\delta+}{C}H_2{=}CH_2{\cdots}\overset{\delta-}{A}lCl_3 < R{-}\overset{\delta+}{C}H{=}CH_2{\cdots}\overset{\delta-}{A}lCl_3 < R{-}\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle \delta+}{C}}{-}CH_2{\cdots}\overset{\delta-}{A}lCl_3$$

Shunday qilib, aromatik birikmalarni olefinlar bilan alkillashda dastlab olefinlardan katalizatorlar ta'siri ostida ion yoki ion jufti hosil bo'ladi, keyin u aromatik birikma bilan reaksiyaga kirishib, alkillash mahsulotini hosil qiladi. Bu yerda ham katalizatorlar sifatida proton yoki aproton kislotalar ishlatiladi. Aproton kislota ishlatilganda ko'pincha sokatalizatorlar (HCl, H_2O va h.k.) qo'shiladi.

Shuni ta'kidlash kerakki, olefinlar bilan alkillashda ularning izomerlanishi, polimerlanishi hamda katalizator sifatida sulfat kislota ishlatilganda aromatik birikmaning sulfolanishi kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi. Alkendagi metilen zanjiri qancha uzun bo'lsa, alkillash natijasidagi izomerlar soni shuncha ko'p bo'ladi. Shunga qaramasdan, olefinlar bilan alkillash reaksiyasi muhim sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan reaksiya bo'lib, etilbenzol, izopropilbenzol kabi moddalar olishda qo'llaniladi.

Aromatik birikmalarni spirtlar bilan alkillanganda ham kislotali katalizatorlar qo'llaniladi. Ko'pincha fosfat, ftorid kislotalar, alyuminiy xlorid, borftorid, sulfat kislotasi, polimer sulfo-katalizator KU-2, fosfat angidridi, alyuminiy oksidi va boshqalar ishlatiladi. Alkillash reaksiyalarida spirtlarning faolligi birlamchi spirtlardan uchlamchi spirtlarga tomon ortib boradi. Bunga sabab spirtlardan katalizator ta'siri ostida hosil bo'ladigan karbokationlarning turg'unligi ham shu qatorda ortib boradi. Spirtlardan karbokationlarning hosil bo'lish sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

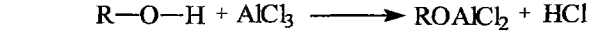
Proton katalizator ishtirokida:

$$R{-}O{-}H + H^+ \longrightarrow R{-}\overset{+}{O}(H){-}H \longrightarrow R^+ + H_2O$$

Aproton katalizator ishtirokida:

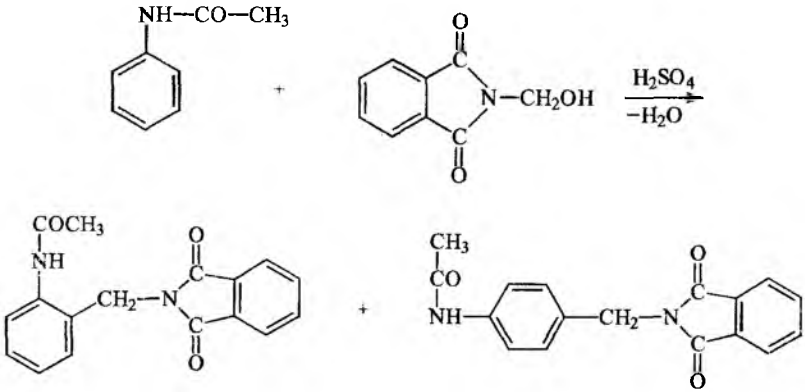
$$R{-}O{-}H + AlCl_3 \longrightarrow R{-}\overset{+}{O}(H){-}AlCl_3 \longrightarrow R^+ + \bar{A}l(OH)Cl_3$$

Birlamchi spirtlar oxirgi reaksiyada alkoksialyuminiyxloridlar hosil qiladi (I.P. Sukervanik).

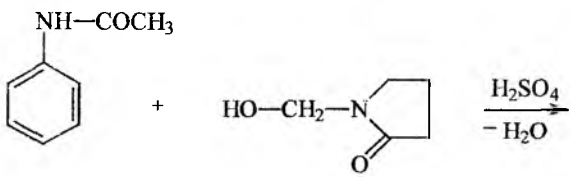


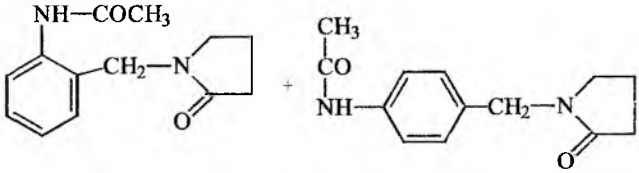
Ular shu shaklda yoki ajralib chiqayotgan HCl bilan ta'sirlashgandan so'ng aromatik birikma bilan reaksiyaga kirishishi mumkin. Birlamchi spirtlar reaksiyaga kirishganda ikkilamchi alkilmahsulotlar ham hosil bo'ladi. Demak, oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan birlamchi karbokation ikkilamchi karbokationga izomerlanishi yoki olefinga aylanishi ham mumkin. Aromatik halqani alkillashda ishlatilgan o'ziga xos spirt N-metilolftalimiddir.

Bu birikma bilan 99,5% li sulfat kislota ishtirokida atsetanilid xona haroratida oson alkillanadi:



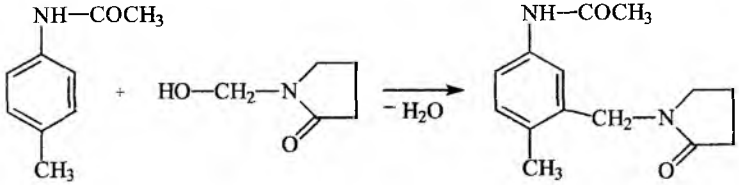
4% li oleum katalizatorligida yuqoridagi mahsulotlardan tashqari 2,4-di-N-ftalimidilmetilatsetanilid hosil bo'ladi. Alkillovchi spirt sifatida N-metilolpirrolidon olinib reaksiya xona haroratida konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida o'tkazilsa selektiv reaksiya ketib, 4-(atsetilaminobenzil-N-pirrolidon) hosil bo'ladi. Reaksiya harorati 70°C bo'lganda esa 2- va 4-almashinish mahsulotlarining aralashmasi hosil bo'ladi:



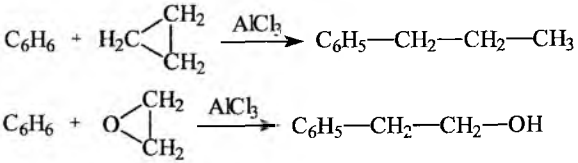


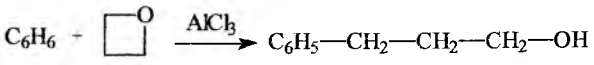
N-metilolvalerio- va kaprolaktamlar bilan alkillash reaksiyalari ham shu yo'sinda boradi.

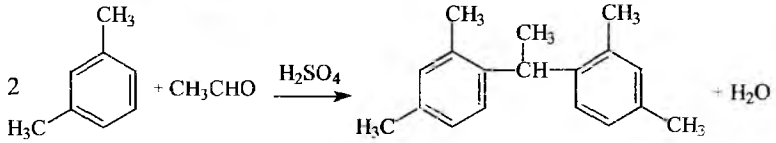
p-metilatsetanilid halqasida reagent va halqadagi o'rinbosarning hajmi ta'sirida reaksiya metil guruhining yoniga ketadi:



Aromatik birikmalarni, yuqorida ta'kidlanganidek, oddiy va murakkab efirlar, kichik halqali sikloalkanlar va geterotsiklik birikmalar, poligaloid birikmalar, aldegid yoki ketonlar bilan ham alkillash mumkin. Misol tariqasida quyidagi reaksiya sxemalarini keltiramiz:







$$C_6H_6 + CH_3COOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{HF} C_6H_5CH_2C_6H_5 + CH_3COOH$$

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3\,HCl$$

Oxirgi reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida ancha miqdorda difenilmetan hosil bo'ladi. Bu fakt shu bilan tushuntiriladiki, oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladigan dixlormetil kationi xloroformdan gidrid ionini tortib oladi va dixlormetan hosil qiladi:

$$^{+}CHCl_2 + CHCl_3 \longrightarrow CH_2Cl_2 + {}^{+}CCl_3$$

Dixlormetan ta'sirida benzol difenilmetanga aylanadi.

Atsillash

Aromatik birikmalarni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha atsillash alkillash reaksiyasiga o'xshash bo'lib, umumiy sxemada quyidagicha ko'rsatilishi mumkin:

$$Ar{-}H + R{-}C(=O){-}X \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}COR + HX$$

Atsillovchi agentlar sifatida karbon kislotalar va ularning hosilalari- xlorangidridlar, murakkab efirlar, angidridlar, nitrillar qo'llaniladi. Ularning faolligi quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$R\text{-}COCl > (RCO)_2O > R\text{-}CN > R\text{-}COOR' > R\text{-}COOH$$

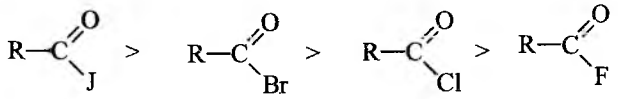
Aromatik birikmaning faolligi qanchalik katta bo'lsa, uni atsillashga faolligi kam bo'lgan atsillovchi agentlar, masalan, karbon kislotalar ishlatib atsillanadi. Faolligi kam bo'lgan aromatik birikmalarni galogenangidridlar yoki angidridlar bilan atsillanadi.

Galogenangidridlar bilan atsillash ularning Lyuis kislotasi katalizatori bilan kompleks hosil qilishidan boshlanadi va bu kompleks ion juftlariga aylanishi mumkin:

$$R{-}COCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R{-}C(=O\cdots AlCl_3){-}Cl \rightleftharpoons RC^{+}OAlCl_4^{-} \rightleftharpoons RC^{+}O + AlCl_4^{-}$$

Bu muvozanat qutbli erituvchilarda o‘ng tomonga siljiydi, shuning uchun reaksiya bunday erituvchilarda tezlashadi.

Turli xil galogen atomi tutgan galogenangidridlar atsillash reaksiyasida turli xil faollikka ega va u quyidagi qatorda kamayib boradi:



Bu qator alkillash reaksiyasida ishlatiladigan turli galogen atomi tutgan alkilgalogenidlarning faollik qatoriga teskaridir.

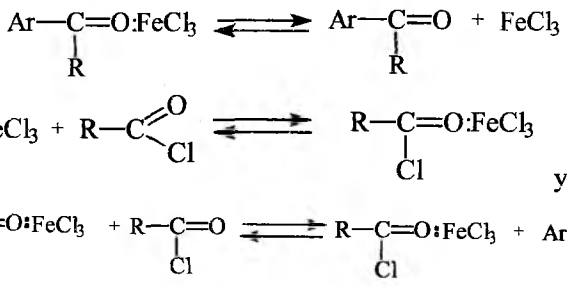
Atsillash reaksiyasidagi galogenangidridlarning bunday faolligini ularning Lyuis kislotalari bilan hosil qiladigan komplekslari galoid atomi bilan emas, balki kislorod atomi orqali ketishi bilan tushuntirilishi mumkin. Ma’lumki, turli xil galoid atomi tutuvchi galogenangidridlardagi kislorod atomining asosliligi va $AlCl_3$ bilan kompleks hosil qilish qobiliyati ularning yuqorida keltirilgan qatorida ortib boradi, chunki shu qatorda galogen atomining elektromanfiyligi kamayib boradi.

Atsillash reaksiyasining tezligi uchinchi tartibli kinetik tenglamaga bo‘ysunadi:

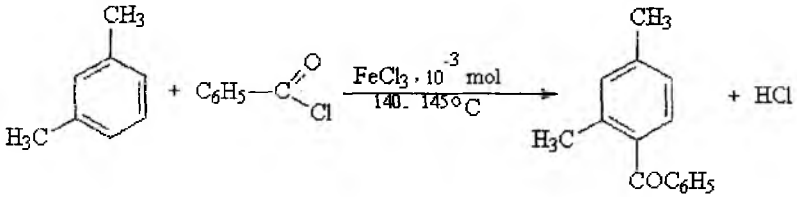
$$\upsilon=k[Ar\text{-}H][R\text{-}COX][AlX_3]$$

Reaksiyaning mexanizmi elektrofil almashinish mexanizmi bo‘lib, tezlikni belgilovchi bosqich σ-kompleks hosil bo‘lish bosqichidir. Reaksiya mahsuloti bo‘lgan keton tarkibidagi karbonil guruhning kislorod atomi katta asoslilikka ega bo‘lgani uchun, katalizator $AlCl_3$ unga mustahkam bog‘lanib qoladi. Shuning uchun atsillashda ishlatiladigan katalizatorning miqdori 1-1,5 mol yoki undan ortiq bo‘ladi. Agar katalizator sifatida $FeCl_3$, $ZnCl_2$ lar olinib, reaksiya yuqori haroratda olib borilsa (150-200°C), uning miqdorini keskin kamaytirish mumkin va 1 mol galogenangidrid uchun 10-3 mol katalizator olinganda ham reaksiya yuqori unum bilan ketadi. Bunga sabab – reaksiya mahsuloti bo‘lgan keton bilan

kompleksga bog‘langan katalizator yuqori haroratda ajralib chiqadi, galogenangidrid bilan bog‘lanadi va reaksiyani yangidan boshlaydi:



Masalan, m-ksilolni shu usulda benzoillash quyidagi sxema bilan ko‘rsatilishi mumkin:



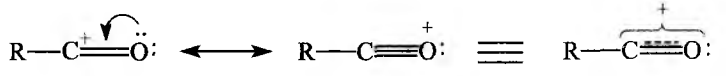
Atsillashning bu usuli, xuddi alkillashdagi kabi, O‘zbekiston Milliy universitetining olimlari tomonidan topilgan bo‘lib, ilmiy va o‘quv laboratoriyalarida muvaffaqiyat bilan qo‘llanib kelmoqda.

Atsillash reaksiyalarida atsillovchi agent atsilgalogenidning katalizator bilan hosil qilgan kompleksi (ion juftlari) bo‘lib, erkin atsil kationi hosil bo‘lmaydi. Shuning uchun turli galogen atomi tutgan galogenangidridlar bilan atsillanganda mahsulotning izomer tarkibi bir xil bo‘ladi. Masalan, toluolni atsetilftorid, atsetilxlorid, atsetilbromid, atsetilyodid va sirka angidridlari bilan $AlCl_3$ ishtirokida atsillanganda barcha reaksiyalarda 1% o-, 1% m- va 98% p-metilatsetofenon hosil bo‘ladi. Bu natijaga ikkita sababni ko‘rsatish mumkin:

1-sabab: atsillovchi ion juftining hajmi katta bo‘lgani uchun reaksiya deyarli p-holatga boradi.

2-sabab: atsillovchi ion jufti tarkibiga kiruvchi atsil kationining reaksion qobiliyati past, shuning uchun bu kation asosan p-holatga boradi.

Atsil kationi ichki mezomeriya tufayli barqarorlashadi va natijada reaksiyaga yuqori selektivlik bilan kirishadi:



Masalan, atsetillashda toluol benzolga nisbatan 128 marta tez reaksiyaga kirishadi va 97% p-atsetiltoluol hosil bo'ladi. Toluol benzoilxlorid bilan $AlCl_3$ ishtirokida benzoillanganda benzolga nisbatan 117 marta tez reaksiyaga kirishib 90% p-benzoiltoluol hosil qiladi, m-ksilol esa benzolga qaraganda 3940 marta tez benzoillanadi. Bu reaksiya xlorbenzol bilan o'tkazilganda uning keskin sekinlashishi va benzolga nisbatan 100 marta sekin benzoillanishi kuzatilgan. Reaksiya mahsuloti bo'lgan atsilaromatik birikmadagi atsilguruh elektronoakseptor guruh bo'lgani uchun u ikkinchi atsil guruhining kirishini (diatsillanishni) qiyinlashtiradi va oddiy sharoitda reaksiya monoatsil mahsulot hosil bo'lishida to'xtaydi.

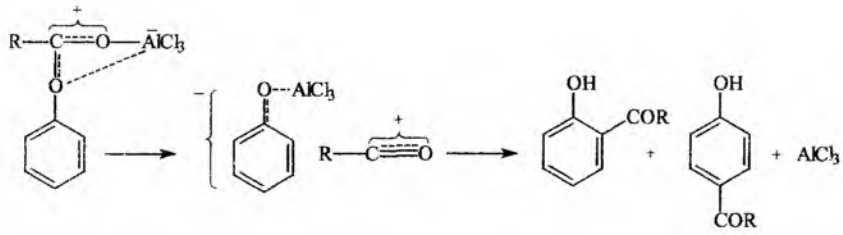
Shunday qilib, atsillashning quyidagi o'ziga xos xususiyatlari mavjud:

1) aromatik yadroni atsillash reaksiyasi qaytmasdir;

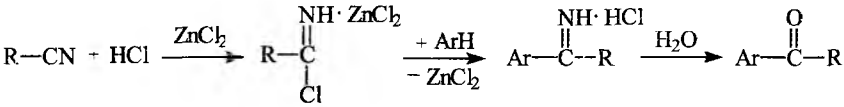
2) atsilguruhi elektronoakseptor guruh bo'lgani uchun uning kiritilishi aromatik birikmaning reaksion qobiliyatini pasaytiradi, shuning uchun diatsilmahsulot oddiy sharoitda hosil bo'lmaydi. Atsil-mahsulotning izomerlanishi, disproporsiyalanishi sodir bo'lmaydi;

3) atsillovchi reagent-zarrachaning elektrofil reaksion qobiliyati past bo'lganligi uchun uning selektivligi yuqoridir.

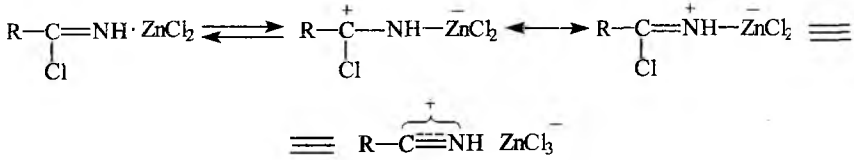
Atsillash reaksiyalarida fenollarning murakkab efirlari ham ishlatilishi mumkin. Spirtlarning murakkab efirlari esa alkillovchi reagentlardir. Fenollarning murakkab efirlari $AlCl_3$ ta'sirida atsil-kislorod bog'i bo'yicha parchalanadi va barqaror fenolyat ionining hosil bo'lishiga sabab bo'ladi:



Hosil bo‘lgan atsil kationi oriyentatsiya qoidasiga muvofiq, fenol yadrosini atsillashi mumkin. Natijada o- va p-atsilfenollar hosil bo‘ladi. Bu reaksiya “Fris qayta guruhlanishi” deb atalgan reaksiyadir. Murakkab efirning tuzilishiga, reaksiya sharoitiga qarab bu reaksiya ichki molekulyar yoki molekulalararo mexanizm bo‘yicha borishi mumkin. Bu reaksiya organik sintezda va polimer moddalarning turg‘unligini oshirishda ishlatiladigan aromatik oksiketonlar olishda katta ahamiyatga ega. Aromatik birikmalarni alkilsianidlar (nitrillar) bilan ham atsillash mumkin. Bu reaksiya **Guben-Xesh** reaksiyasi deb ataladi va u quyidagi sxema bo‘yicha ketadi:



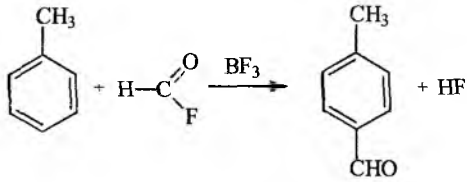
Reaksiyaning oraliq bosqichlarida kislota xlorangidridlaridagidek ion juftlari hosil bo‘ladi deb hisoblanadi:



Bu ion juftlarining reaksion qobiliyati xlorangidridlarnikidan past bo‘lgani sabab nitrillar bilan yuqori faollikka ega bo‘lgan aromatik birikmalar (fenollar va ularning efirlari) yaxshi reaksiyaga kirishadi.

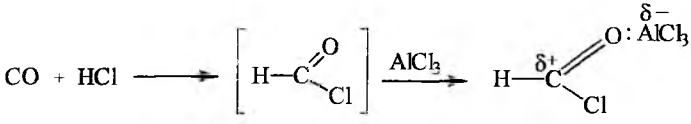
Chumoli kislotasining galogenangidridlaridan uning ftorangidridi – formilftoridgina erkin holda ma’lum, shuning uchun uning

yordamida va BF_3 katalizatori ishtirokida benzol gomologlarini formillash mumkin:

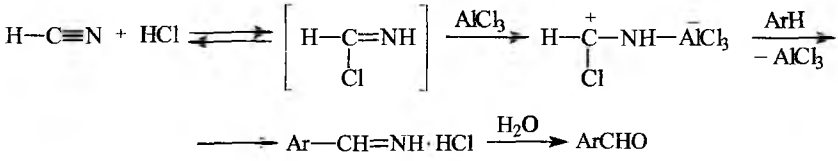


Chumoli kislotaning xlorangidridi erkin holda mavjud emasligi sabab formillash reaksiyasi uchun $AlCl_3$ ishtirokida is gazi bilan vodorodxlorid aralashmasi reaksiyaga kiritiladi:

Bu reaksiya **Gatterman-Kox** reaksiyasi deb ataladi va u benzol gomologlarini formillashda qo'llaniladi. Reaksiya mobaynida oraliq mahsulot sifatida formilxlorid hosil bo'ladi deb hisoblanadi:

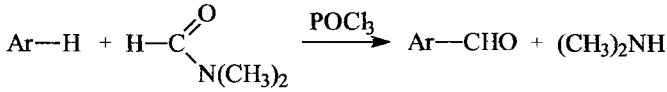


Is gazining o'rniga HCN ishlatib formillash ham mumkin:



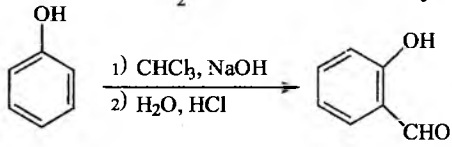
Formillash reaksiyasining bu varianti Gatterman reaksiyasi deb ataladi. Reaksiyada HCN o'rniga $Zn(CN)_2$ ham qo'llanilishi mumkin (Adams). Bu reaksiyada formillovchi oraliq zarrachaning reaksion qobiliyati past bo'lganligi sababli u faol aromatik birikmalar (fenollar va ularning efirlari)ni formillashda qo'llaniladi.

Kuchsiz formillovchi reagent sifatida $POCl_3$ katalizatori ishtirokida dimetilformamid ishlatiladi:

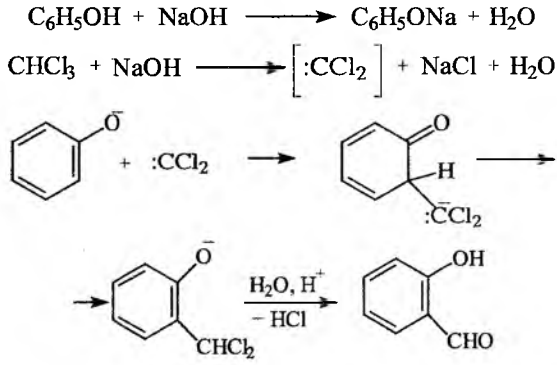


Bu reaksiya Vilsmayer reaksiyasi deb ataladi va unda dialkilanilin, fenol va uning efirlari, tiofen kabi faol aromatik birikmalargina reaksiyaga kirishadi.

Fenollarni ishqoriy sharoitda xloroform bilan ham formillash mumkin (Reymer-Timan reaksiyasi). Bu reaksiyada elektrofil reagent bo'lib, xloroform va ishqorning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladigan dixlorkarben: CCl_2 molekulasi reaksiyaga kirishadi:



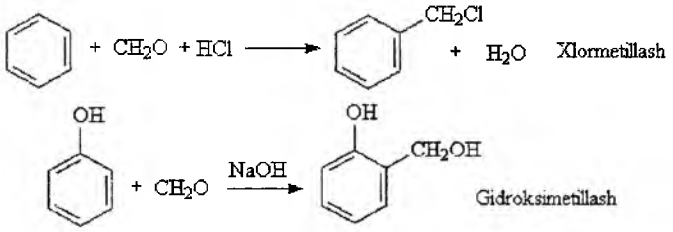
Reaksiyaning borishini quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



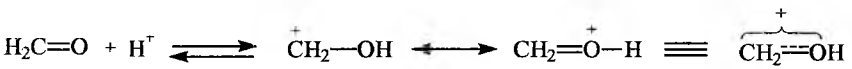
Dixlorkarben molekulasining markaziy atomi – uglerod atrofida 8 ta emas, balki 6 ta elektron bo'lganligidan u elektrofil xossaga ega.

Xlormetillash va gidroksimetillash

Aromatik yadrodagi vodorodni formaldegid ta'sirida kislotali muhitda xlormetil – CH_2Cl, ishqoriy muhitda gidroksimetil – CH_2OH guruhga almashtirish mumkin:

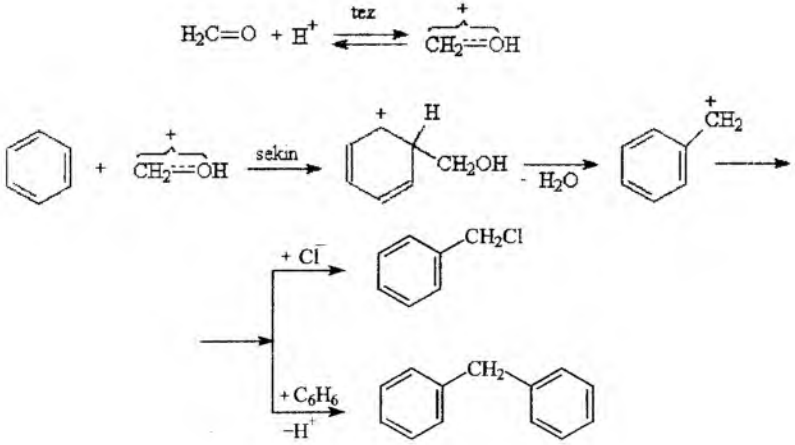


Kislotali muhitda chumoli aldegidi benzol, benzol gomologlari, xlorbenzol kabi aromatik birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi, chunki uning reaksion qobiliyati gidroksimetil kationining hosil bo'lishi hisobiga ortadi:

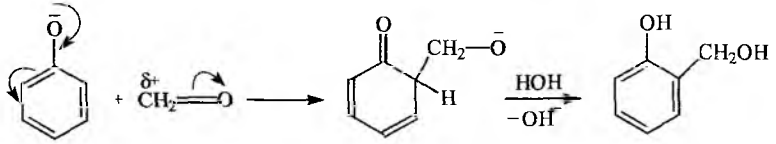


Ishqoriy muhitda esa chumoli aldegidining faolligi karbonil guruh uglerod atomidagi qisman mucbat zaryad bilan ifodalanadi, xolos. Shuning uchun gidroksimetillash reaksiyasiga faol aromatik birikmalar (fenollar va aromatik aminlar) reaksiyaga kirishadi, xolos.

Kislotali muhitdagi reaksiyaning mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

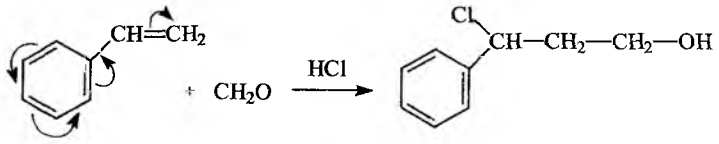


Ishqoriy muhitdagi fenolni gidroksimetillash reaksiyasi quyidagicha ketadi:

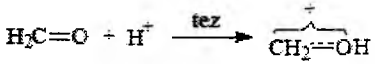


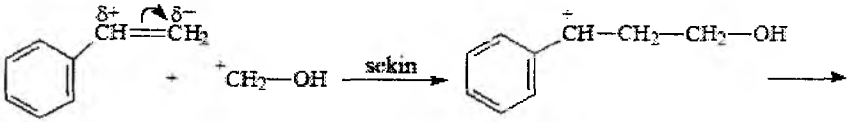
Xuddi shunday sxemada reaksiya p-holatga ham ketadi.

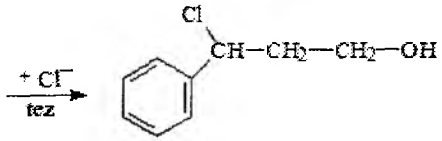
Shuni ta'kidlash kerakki, agar aromatik birikmaning yon zanjirida to'yinmagan guruhlar, masalan, vinil guruhi bo'lsa, ular xlormetillash reaksiyasini qiyinlashtiribgina qolmay, reaksiya yo'nalishini ham o'zgartirib yuboradi:



Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



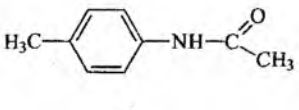




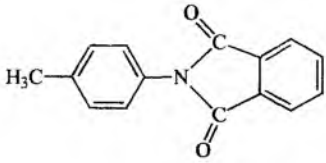
Shu sababdan stirolni bu sharoitda yadro (masalan, p-holat)ga xlormetillab bo'lmaydi.

Misollar

1. Formulalari quyida keltirilgan birikmalarni nitrolanganda reaksiyaning asosiy yo'nalishi qanday o'zgaradi:



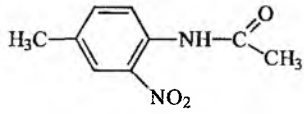
I



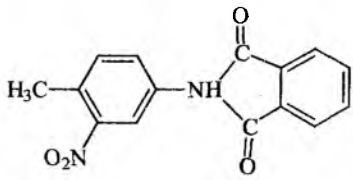
II

2. Reaksiya yo'nalishiga ftalimid yadrosiga o'rinbosarlar kiritilishi qanday ta'sir ko'rsatadi?

Yechish: 1-formuladagi modda – 4-metilatsetanilidda aminoguruhning +M ta'siri karbonil guruh ta'sirida kamaygan. Shunga qaramasdan u nitro guruhni atsetamino guruhga nisbatan o-holatga yo'naltiradi:

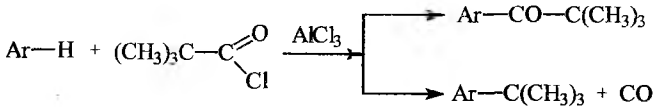


2-formuladagi birikma – N-p-tolilftalimidda 2 ta karbonil guruh amino guruhning +M ta'sirini keskin kamaytiradi. Bundan tashqari, ftalimid guruhning fazoviy ta'siri ham katta. Shuning uchun nitro guruh metil guruhga nisbatan o-holatga yo'naladi:



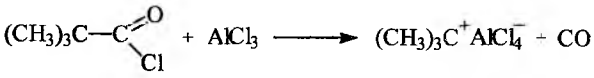
Ftalimid yadrosiga +M ta'sir beruvchi guruhlar kiritilsa, karbonil guruhning amino guruhga ko'rsatadigan -M ta'siri kamayadi, natijada nitro guruhning amino guruhga nisbatan o-holatga borish ehtimolligi ortadi. Ftalimid yadrosiga -M ta'sir ko'rsatuvchi guruhlar kiritilsa bu ehtimollik keskin kamayadi.

3. Aromatik birikmalarning pivaloil xlorid (uchmetilsirka kislotasining xlorangidridi) bilan $AlCl_3$ ishtirokidagi reaksiyasi natijasida tegishli keton hosil bo'lishi bilan aromatik birikmaning alkillanish mahsuloti ham hosil bo'ladi:



Aromatik yadroga turli o'rinbosarlarning kiritilishi bu jarayonlarning nisbiy tezligiga qanday ta'sir qiladi?

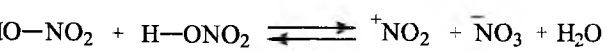
Yechish: alkillash mahsulotining hosil bo'lishi quyidagi jarayon natijasida amalga oshadi:



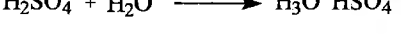
Bu jarayonning borishi aromatik birikmaning tabiatiga bog'liq emas. Atsillash reaksiyasida esa aromatik yadroga elektrondonor o'rinbosarlar kiritilishi atsillash reaksiyasining mahsuloti unumini oshirishi kerak. Masalan, benzol reaksiyaga kirishganda faqat uchlamchibutilbenzol hosil bo'ladi, anizol esa tegishli ketonni hosil qiladi. Toluol bunda oraliq holatni egallaydi, ya'ni ikkala mahsulot ham hosil bo'ladi.

4. Nima uchun aromatik birikmalar konsentrlangan nitrat kislota bilan nitrolanganda konsentrlangan sulfat kislota qo'shish reaksiya tezligini oshiradi, nitrat kislota tuzlari qo'shilganda esa tezlik keskin kamayadi?

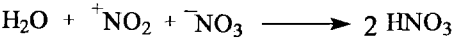
Yechish: konsentrlangan nitrat kislotadan asosiy elektrofil zarracha – nitroniy kationi – NO_2^+ quyidagicha hosil bo'ladi:



Bu aralashmaga konsentrlangan sulfat kislota qo'shilsa, suvning bog'lanishi hisobiga muvozanat o'ngga siljiydi:



Natijada NO_2^+ – nitroniy ionining konsentratsiyasi ortadi, reaksiya tezlashadi. Aralashmaga nitrat kislota tuzlari, masalan, natriy nitrat qo'shilsa, NO_3^- ioni NO_2^+ ionini bog'lab, muvozanatni chapga siljitadi:

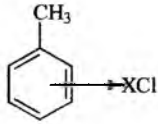


Natijada aralashmada NO_2^+ – nitroniy kationining konsentratsiyasi keskin kamayib, nitrolash ham sekinlashadi.

5. HCl toluol bilan -78°C da 1:1 tarkibli rangsiz kompleks hosil qiladi. Agar HCl o'rniga DCl ishlatilsa, vodorodning deyteriyga almashinishi sodir bo'lmay-

di va eritma elektr tokini o'tkazmaydi. Hosil bo'lgan kompleks uchun qanday struktura taklif qilish mumkin?

Yechish: DCl ishlatilganda vodorodning deyteriyga almashinishi sodir bo'lmasligi shuni ko'rsatadiki, toluolning DCl bilan hosil qilgan kompleksida uglerod-deyteriy bog'i hosil bo'lmaydi. Shuning uchun rangsiz kompleksga quyidagi tuzilishni taklif qilish mumkin:



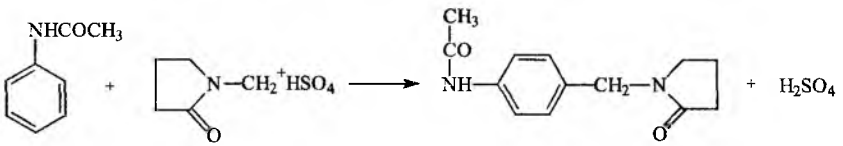
Bu yerda X=H,D

6. Atsetanilidning N-metilollaktamlar bilan reaksiyasida xona haroratida faqat p-izomer, qizdirilganda esa o- va p-izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'lishini tushuntiring.

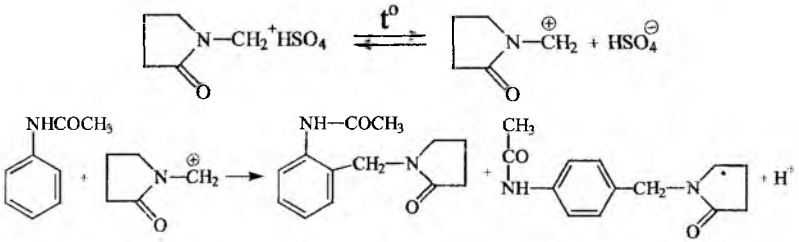
Yechish: ma'lumki, spirtlar bilan alkillash reaksiyalari proton yoki aproton katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Sulfat kislota katalizatorligida boradigan elektrofil hosil bo'lish reaksiya sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Past haroratda elektrofil shu ion jufti ko'rinishida atsetanilidga hujum qiladi. Uning hajmi katta bo'lganligi uchun reaksiya p-holatga boradi:

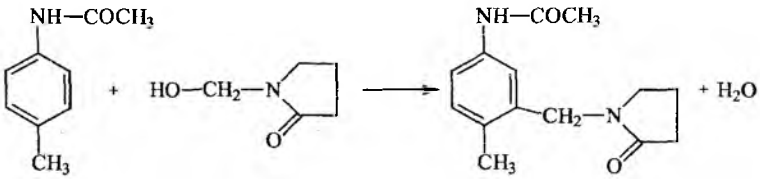


Reaksiya qizdirish bilan olib borilganda elektrofilning ion jufti erkin ionlarga ajraladi, uning hajmi kichraygani va reaksiya tezligi oshganli uchun o-alkilmahsulot ham hosil bo'ladi:



7. p-metilatsetanilidning N-metilolpirrolidon bilan reaksiyasi natijasida N-(2-metil-5-atsetaminobenzil)-pirrolidon hosil bo'ladi. Bu natijani nitrolash reaksiyasi natijasi bilan taqqoslang.

Yechish: p-metilatsetanilidning N-metilolpirrolidon bilan H_2SO_4 katalizatorligidagi reaksiyasi reagentning hajmi kattaligi tufayli metil guruhning yoniga boradi:



Bu reaksiya nitrolash reaksiyasi bilan taqqoslanganda shuni ko'rish mumkinki, nitrolash asosan atsetamin guruhining yoniga boradi, chunki nitro guruh fazoviy hajmi jihatidan N-pirrolidonilmetil guruhidan kichikdir.

Demak, bu reaksiyalar o'zlarining fazoviy ketishi bilan bir-biridan farq qiladi.

35. REAKSION QOBILIYAT, SELEKTIVLIK VA AYRIM HOLATLARDAGI ALMASHINISH. p- va m- IZOMERLARNING NISBATI

Ayrim elektrofil almashinish reaksiyalari misollarida ko'rildiki, elektrofil reagentdagi elektronlar defitsiti kam yoki uning kislotaliligi past bo'lsa, reaksiyaga kirishayotgan arenning asosliligi muhim ahamiyatga ega. Boshqacha aytganda, elektrofil reagentning reaksion qobiliyati past bo'lsa, u faqat acosliligi katta bo'lgan, faol aromatik birikma bilangina reaksiyaga kirisha oladi.

Agar reagent kuchli, lokallangan elektron defitsitiga ega bo'lsa, unga aromatik birikmaning asosliligi katta bo'lishi yoki undan elektrofil tomon elektronlarning uzatilishi kerak emas, chunki elektrofilning hujumi shunday ham amalga oshaveradi.

Masalan, molekulyar holdagi brom toluol bilan benzolga qaraganda 600 marta tez reaksiyaga kirishsa, HO-Br+$HBrO_4$ aralash-

masidan hosil bo'ladigan brom kationi Br^+ 36 marta tez reaksiyaga kirishadi, xolos. Bunday farq shunday tushuntiriladi: reaksion qobiliyati katta bo'lgan (elektrofilligi, kislotaliligi kuchli bo'lgan) brom kationi Br^+ benzol bilan toluolni kam farqlaydi. Farqlashga bo'lgan bunday xususiyat elektrofilning "selektivligi" deb ataladi. Bu xususiyat benzol yadrosi turli holatlaridagi reaksion qobiliyatini aniqlashda ham muhim ahamiyatga ega. U "holat selektivligi" deb ataladi. Agar reagentlar faol bo'lsa, elektrofil reagentning energiyasi katta bo'lsa, benzol yadrosida o- va p-holatga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar mavjud bo'lsa ham anchagina miqdorda m-holatga almashinish ketadi. m-holatga yo'naltiruvchi o'rinbosar bo'lganda esa ancha miqdorda o- va p-holatlarga almashinish ketadi.

Agar elektrofil reagent energiyasi kam bo'lsa, reaksion qobiliyati past bo'lsa, faqat o- va p- yoki m-holatlarda almashinish bo'ladi, xolos (o-, p- va m- holatga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar ta'siri ostida).

Shunday qilib, quyidagi qoida bu reaksiyalar uchun o'rinlidir: "Reagentlarning reaksion qobiliyati qancha katta bo'lsa, uning selektivligi shuncha kichik bo'ladi va aksincha".

Selektivlikni miqdoriy jihatdan aniqlashda o-holatdagi almashinish hisobga olinmaydi, chunki o'rinbosarlarning fazoviy qarshiligi noto'g'ri xulosalarga olib kelishi mumkin. Elektrofil reagentning selektivlik o'lchovi p- va m-holatlardagi almashinish miqdorlarining nisbatiga, boshqacha aytganda, selektivlik faktori S_f ga teng:

$$S_f = \lg \frac{2(\%\ p\text{-})}{\%.\ m\text{-}} = \lg \frac{P_f}{m_f}$$

Bu yerda lgP_f tezlikning parsial faktori bo'lib, p-holatda hosil bo'layotgan izomer foiz miqdorining o'nli logarifmidir. Tezlik parsial faktorlarini p- va m-holatdagi o'rinbosarlarning Gammet tenglamasidagi σ-konstantalari orqali quyidagicha aniqlash mumkin:

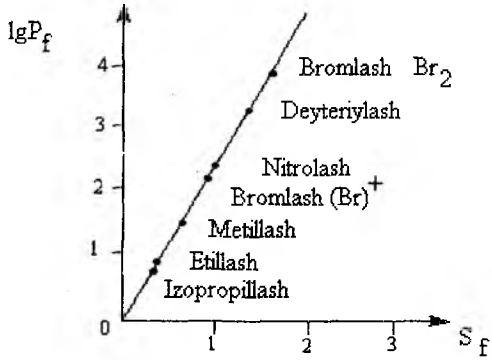
$$\lg P_f = \frac{\sigma_p}{\sigma_p \quad \sigma_m} S_f \quad ; \qquad \lg m_f = \frac{\sigma_m}{\sigma_p \quad \sigma_m} S_f$$

Agar benzol va toluolning turli elektrofil almashinish reaksiyalari uchun nisbiy tezliklar, tezlikning parsial faktorlari va selektivlik faktorlari solishtirilsa, reagentning faolligi ortishi bilan uning selektivligining kamayishini va m-holatdagi almashinish mahsuloti nisbiy miqdorining ortishini ko'rish mumkin. Reaksion qobiliyati past bo'lgan reagentlar amalda faqat o- va p-holatdagi almashinish mahsulotlarini hosil qiladi.

Agar bu reaksiyalar uchun $\lg P_f$ ning S_f ga bog'liqlik grafigi chiziladigan bo'lsa:

$$S_f = \lg \frac{P_f}{m_f}$$

tenglikni tasdiqlovchi to'g'ri chiziq hosil bo'ladi:



Ichkimolekulyar selektivlik S_f molekulalararo selektivlikka, ya'ni arenning selektivligiga proporsionaldir. Molekulalararo selektivlik sifatida Gammet tenglamasidagi reaksiya konstantasi ρ- olinishi mumkin. U tegishli reaksiyaning aromatik birikma elektron zichligiga qay darajada bog'liq ekanligini ko'rsatadi:

$$S_f = \rho^+(\sigma_p^+ \quad \sigma_m)$$

Shunday qilib, ρ^+ bir vaqtning o'zida, yuqoridagi tenglamaga muvofiq ichki molekulyar selektivlikni ham ifodalashi mumkin.

Xemmondning postulatiga muvofiq yuqori reaksion qobiliyatga ega bo'lgan aromatik birikma yoki reagentlar reaksiyaga kiritilganda reaksiyaning o'tish holati reaksiya koordinatining boshlang'ich nuqtasiga yaqin bo'ladi. O'tish holati o'zining tuzilishi bo'yicha dastlabki moddalarning tuzilishiga yaqin va ko'proq σ-kompleksdan ko'ra π-kompleksga o'xshagan bo'ladi.

36. REAGENTNING FAZOVIY TA'SIRI. o- va p- IZOMERLARNING NISBATI - 0,5 o-/p-

Benzol yadrosida elektrofil almashinish reaksiyasi sodir bo'lganda turli izomer mahsulotlarning nisbiy miqdori aromatik halqadagi o'rinbosar hamda reagentning fazoviy hajmiga bog'liq. Bu ta'sirni aniqlash uchun 0,5 o-/p- izomerlar nisbatidan foydalaniladi. Bu nisbatdagi 0,5 o- ifodasi hosil bo'lgan o-izomer miqdorining yarmini bildiradi. Chunki bir o'rinbosari bo'lgan benzol yadrosida 2 ta orto- va 1 ta p-holat mavjud. Agar izomerlarning hosil bo'lish miqdori statistik miqdorga teng bo'lsa, unda 0,5 o-/p- nisbat 1 ga teng bo'ladi. Bordi-yu, bu nisbat 0,5 o-/p->1 bo'lsa, o-izomerning miqdori statistik miqdordan ko'p, 0,5 o-/p-<1 bo'lsa, o-izmerning miqdori statistik miqdordan kam bo'ladi. Quyida toluol yadrosidagi ba'zi elektrofil almashinish reaksiyalari uchun 0,5 o-/p- nisbati ma'lumotlari keltirilgan:

Molekulyar brom bilan bromlash, Br_2	-	0,25
Atsetillash	-	0,006
Brom kationi bilan bromlash, Br^+	-	1,29
Nitrolash	-	0,79
Metillash	-	0,81
Izopropillash	-	0,13
Uchlamchi-butillash	-	0,00

Keltirilgan ma'lumotlardan aniq ko'rinib turibdiki, toluolni molekulyar brom bilan bromlanganda brom kationi bilan bromlangandagiga nisbatan kam o-izomer (o-bromtoluol) hosil bo'ladi va 0,5 o-/p- nisbat 0,25 ga teng, ya'ni 0,5 o-/p-<1. Buni shu bilan izohlash mumkinki, molekulyar brom reaksiyaning oraliq holatida toluol bilan mahkamroq bog'langan va uning fazoviy ta'siri katta bo'ladi. Brom kationi (Br^+) bilan bromlanganda esa bu ta'sir kam bo'ladi, o-bromtoluolning nisbiy miqdori ortadi. Boshqacha aytganda, molekulyar bromning hajmi katta, brom kationning hajmi esa kichik bo'lgani uchun shunday natija olinadi. Brom kationi (Br^+) molekulyar bromning (Br_2) Lyuis kislotalari $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ kabi katalizatorlar bilan ta'sirlashuvi va ayniqsa, HOBr+H-ClO_4 reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi. Br^+ ning reaksion qobiliyati Br_2 ga nisbatan yuqori va fazoviy talabi kichik bo'lgani uchun 0,5o-/p- nisbat statistik miqdordan katta (1,29) bo'ladi.

Alkillash va atsillash reaksiyalarida 0,5o-/p- nisbatning 1 dan kichik (mos ravishda o-0,81 va 0,006) bo'lishi shuni ko'rsatadiki, hujum qiluvchi elektrofil reagentlar bu reaksiyalarda katta hajmga ega bo'ladi ($R+AlCl_4^-$ yoki $RCO+AlCl_4^-$). Uchlamchi butillash reaksiyasida esa reagent hajmi shu qadar kattalashadiki, hatto o-izomer mutlaqo hosil bo'lmaydi.

Reagentlarning o-holatga hujum qila olish xususiyati quyidagi qatorda ortib boradi:

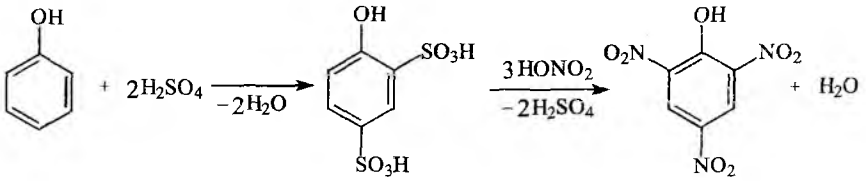
$$Br2 \approx {}^+CH_2OH < Cl_2 < NO_2^+ < Br^+ < Cl^+$$

Demak, shu qatorda bu reagentlarning hajmi kichiklashib boradi.

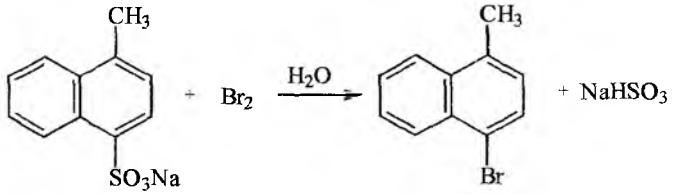
37. BENZOL YADROSIDAGI O‘RINBOSARLARNING ELEKTROFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI

Benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalarida ko‘pincha vodorod almashinadi. Ammo xuddi shu vodorodni biror elektrofilga almashinish reaksiyasi sharoitida o‘rinbosarlar ham almashinishi mumkin. Misol tariqasida sulfoguruhning nitroguruhga, bromga, metil va izopropil guruhlarning nitro guruhga, oksimetil guruhning xlorga, oksialkil guruhning sulfo, fenil, diazo guruhlarga, nitro guruhning xlorga almashinish reaksiyalari ma’lum. Quyida shu reaksiyalarning borish sharoitlari va sxemalari keltiriladi.

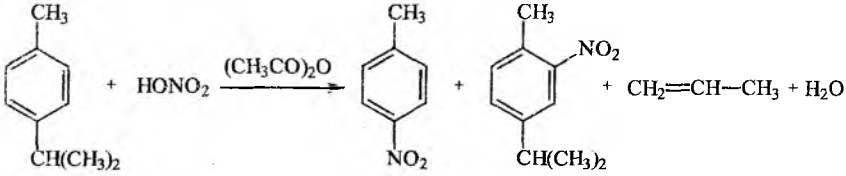
Ma’lumki, fenolni nitrolab to‘g‘ridan-to‘g‘ri di- yoki trinitrofenol olib bo‘lmaydi. Bunga sabab fenolning nitrat kislota ta’sirida oson oksidlanib ketishidir. Di- yoki trinitrofenol olish uchun avval fenol sulfolanadi, keyin sulfobirikmaga nitrolovchi aralashma ta’sir ettirib nitrobirikma olinadi. Bunda sulfoguruh nitro-guruhga elektrofil almashinadi:



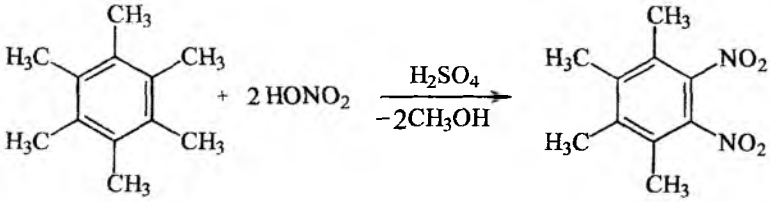
4-metil-1-naftilsulfokislotaning natriyli tuzi bromli suv ta’sirida 1-brom-4-metilnaftalin hosil qiladi:



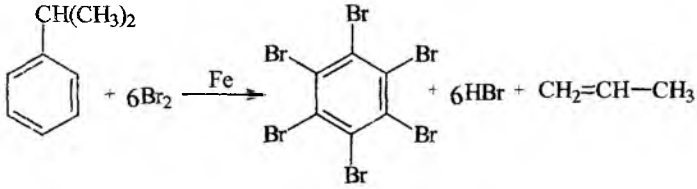
p-izopropiltoluol nitrat kislotaning sirka angidridi va sirka kislotasi aralashmasidagi eritmasi bilan nitrolanganda asosiy mahsulotdan tashqari p-nitrotoluol ham hosil bo‘ladi:



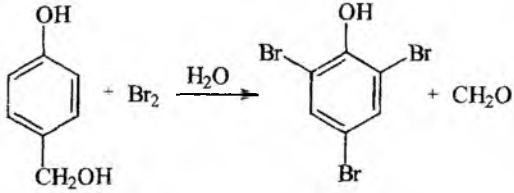
Penta- yoki geksametilbenzollar nitrolanganda esa metil guruhi nitro guruhga almashinadi:

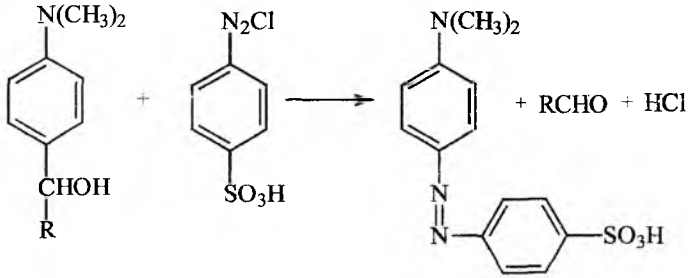


Kumol 0°C da temir qirindisi ishtirokida ortiqcha brom bilan bromlanganda geksabrombenzol hosil qiladi:



Bu reaksiyada izopropil guruhi bromga almashinadi. Agar reaksiyaga n-propilbenzol olinsa, pentabrom-n-propilbenzol hosil bo'ladi, ya'ni n-propil guruhi izopropil guruhidan farqli o'laroq bromga almashmaydi. Fenol yoki dimetilanilin yadrosining p-holatda joylashgan oksimetil yoki oksialkil guruhlari galogenlash yoki diazoniy tuzi ta'siri ostida osongina siqib chiqariladi:





Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, o'rinbosarlarning elektrofil almashinishi aksariyat fenol, anilin yoki naftalin kabi elektrofil almashinish oson ketadigan birikmalarda kuzatiladi. Shubha yo'qki, bunday birikmalar yadrosida olib boriladigan elektrofil almashinish reaksiyalari yana yangi o'rinbosarlarning elektrofil almashinishi mumkinligini ko'rsatishi mumkin.

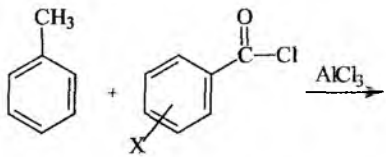
Misollar

1. Toluolni temir qirindisi ishtirokida xlorlash va bromlash reaksiyalarida asosiy yo'nalish qanday?

Yechish: toluol yadrosidagi metil guruh yangi kirib kelayotgan galogen atomini o- va p-holatlarga yo'naltiradi. o- va p-galogentoluollarning nisbiy miqdori reagentning hajmiga bog'liq. Bromning atom radiusi xlornikidan katta bo'lgani uchun bromlash reaksiyasida p-izomerning ko'p hosil bo'lishi kuzatiladi.

2. Toluolni yadrosida turli o'rinbosarlari bo'lgan benzoilxloridlar bilan $AlCl_3$ ishtirokida benzoillanganda reaksiyaning tezligi qanday o'zgaradi?

Yechish: aromatik birikmalarni atsillash reaksiyasida tezlikni belgilovchi bosqichda aromatik birikma benzoilxloridning katalizator bilan hosil qilgan kompleksi bilan reaksiyaga kirishadi. Benzoilxlorid yadrosiga elektronoakseptor o'rinbosar kiritilish atsil guruhning elektrofilligini oshiradi va reaksiya tezlashadi.

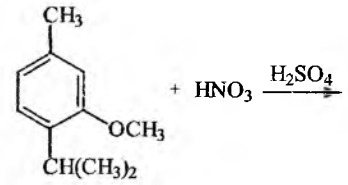


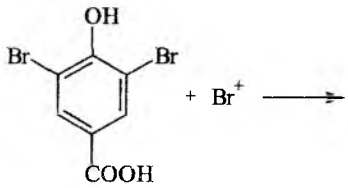
X=H, p-CH_3-, p-Cl-, m-CH_3-, m-Cl-

Elektronodonor o'rinbosarlar esa atsil guruhining elektrofilligini kuchsizlantiradi va reaksiyani sekinlatadi. Metil guruhning donorlik xususiyati p-holatdan kuchsizroq namoyon bo'ladi. Shuning uchun berilgan reaksiya o'rinbosarlarning quyidagi qatorida tezlashib boradi:

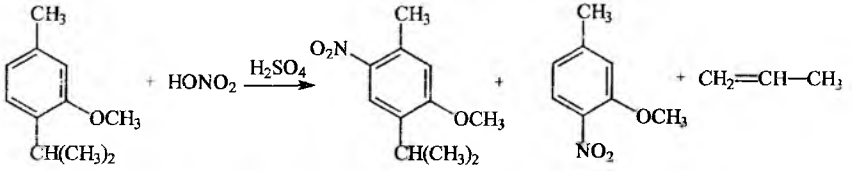
$$p\text{-}CH_3 < m\text{-}CH_3 < H\text{-} < p\text{-}Cl < m\text{-}Cl$$

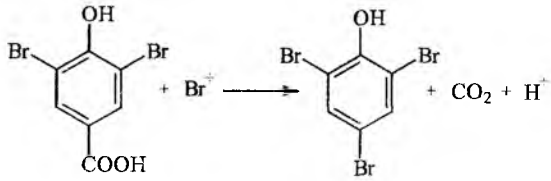
3. Quyida keltirilgan reaksiyalarda qanday mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin? Reaksiyalarning sxemalarini yozing.





Yechish: bu reaksiyalar faol aromatik birikmalar yadrosida olib borilayotganligi uchun ham vodorodning, ham o'rinbosarning almashinishi bilan sodir bo'lishi mumkin. Birinchi reaksiyada izo-propil guruh almashinsa, ikkinchisida karboksil guruh almashinadi:

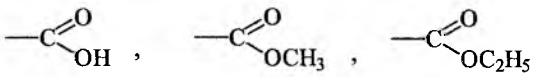




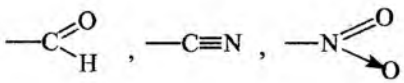
Ikkala reaksiyada ham o'rinbosarning almashinishi "ipso"-hujum orqali sodir bo'ladi.

4. Benzoy kislota, metilbenzoat va etilbenzoatlar nitrolovchi aralashma bilan nitrolanganda m-nitromahsulot miqdori mos ravishda 82, 73 va 68% ni tashkil etadi. Nima uchun bu qatorda m-nitromahsulotning miqdori kamayib bormoqda?

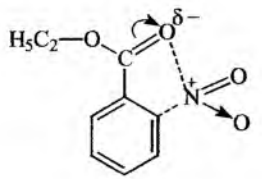
Yechish: benzoy kislotada ham, uning efirlarida ham benzol yadrosida elektronoakseptor o'rinbosarlar mavjud. Ular



guruhlar bo'lib, nitro guruhni asosan m-holatga yo'naltiradi. Ma'lumki, benzol yadrosida bu kabi va ularga o'xshash

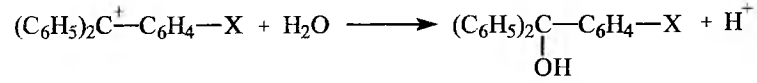


guruhlar mavjud bo'lganda, bu guruhlarga nisbatan o-holatda ham anchagina miqdorda almashinish ketadi. Bunga sabab "orto-effekt" deb ataluvchi ta'sir bo'lib, unga muvofiq, elektrofil reagent shu guruhning elektronga boy kislorod yoki azot atomiga hujum qiladi. Almashinish bu atomlarda sodir bo'lmasligi sabab u o-holatga o'tadi.



Karbonil guruhdagi elektron zichlik qancha ko'p bo'lsa, o-holatdagi almashinish shuncha ko'p bo'ladi. -COOH, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$ guruhlar uchun karbonil kislorodidagi elektron zichlik bu qatorda ortib boradi va shu sabab o-holatdagi almashinish miqdori ham ko'payib, shuning hisobiga m-holatdagi almashinish kamayib boradi.

5. Quyidagi berilgan reaksiya tenglamasiga muvofiq 10°C da spirtlarning hosil bo'lish tezliklarining kattaliklari asosida tegishli karbokationlarni ularning qarorliligi ortib boruvchi qatorga joylashtiring:

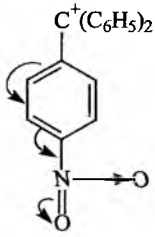


X	k, l/(mol·	X	k, l/(mol·
p-NO_2	1,78	p-CH_3O-	0,36

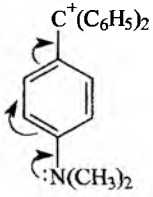
H-	0,60	p-$(CH_3)_2N$-	0,1
p-CH_3	0,47		

Yechish: berilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, yadrosida turli o'rinbosarlari bo'lgan trifenilmetil kationlarining suv bilan ta'sirlashish reaksiyasining tezligi elektronoakseptor o'rinbosarlar mavjud bo'lganda katta, elektrondonor o'rinbosarli kationlarda esa kichik. Bunga sabab – elektronoakseptor o'rinbosarlar karbokation qarorliligini kamaytiradi, uglerod atomidagi elektron taqchillikni oshiradi. Natijada karbokationning faolligi ortadi va suv bilan tezroq reaksiyaga kirishadi. Elektrondonor o'rinbosarlar bo'lganda esa, karbokationning qarorliligi ortadi, uglerod atomidagi elektron taqchillik kamayadi va karbokation faolligi kamayadi. Natijada u suv bilan sekinroq reaksiyaga kirishadi. Yuqoridagi aytilganlarni nitro- va dimetilamino guruhlar misolida quyidagicha ko'rsatish mumkin:

Nitro guruhning karbokation qarorliligini kamaytirishi:



Dimetilamino guruhning karbokation qarorliligini oshirishi:

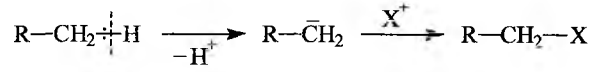


Yuqorida aytilganlarga ko'ra, karbokationlar qarorliligi quyidagi o'rinbosarlar qatorida ortib boradi:

$$p\text{-}NO_2\text{-} < H\text{-} < p\text{-}CH_3\text{-} < p\text{-}CH_3O\text{-} < p\text{-}(CH_3)_2N\text{-}$$

38. TO'YINGAN UGLEROD ATOMIDAGI VODORODNING ELEKTROFIL ALMASHINISH REAKSIYALARI TO'G'RISIDA

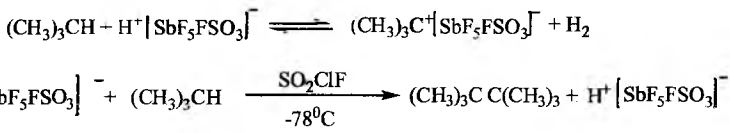
To'yingan uglerod atomidagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyasini quyidagi umumiy sxema bilan ko'rsatish mumkin:



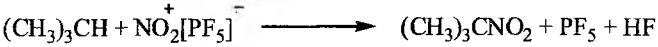
Bunday reaksiyaning to'yingan uglevodorodlarda borishi qiyin, chunki protonni tortib olib karbanion hosil qila oladigan reagent topilishi qiyin.

Amerikalik olim G.Olaning olib borgan tadqiqotlari shuni ko'rsatdiki, juda kuchli kislotalar, superkislotalar ishtirokida to'yingan uglevodorodlardagi vodorodni elektrofil mexanizmda almashtirish mumkin. Masalan, alkillash, nitrolash reaksiyalari bunday sharoitda elektrofil mexanizmda sodir bo'ladi.

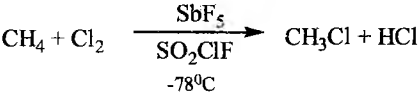
Alkillash:



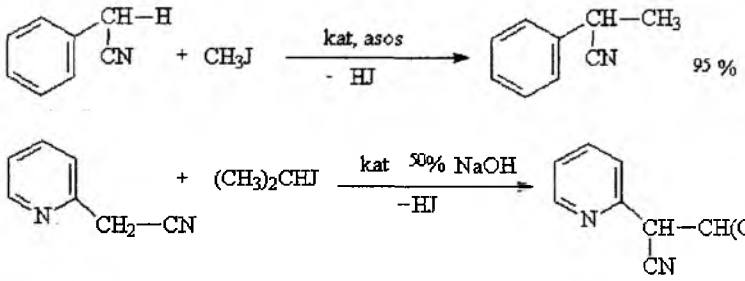
Nitrolash:



Xlorlash:

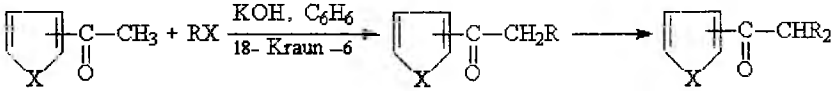


Agar almashinish sodir bo'ladigan CH_3-metil guruhi biror elektro-noakseptor guruh bilan bog'langan bo'lsa, yuqoridagi reaksiya osonlik bilan boradi. Bunday elektronoakseptor guruh sifatida aromatik va geteroaromatik uglevodorodlarning qoldig'i Ar-, atsil guruh (R-CO-), alkoksil guruh (R-O-), nitro guruh (NO_2-), sian guruh (-CN) va hokazolar bo'lishi mumkin. Bu guruhlar ta'sirida protonning chiqib ketishi osonlashadi va hosil bo'lgan karbanion shu guruh ta'sirida barqarorlashadi. Quyidagi reaksiyalarning yuqori unum bilan ketishi fikrimizning dalilidir:



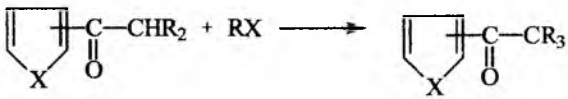
Yuqorida keltirilgan reaksiyalar fazalararo katalizatorlar ishtirokida olib borilganda shunday yaxshi natijalar olingan.

To'yingan uglerod atomidagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalari geterilmetilketonlar qatorida ham keng tarqalgan. Masalan, furil- yoki tienilmetilketonlar xona haroratida metil-, etil-, propilyodidlar hamda benzilbromidlar bilan alkillanganda tegishli C-dialkilketonlarni 52-75% unum bilan hosil qiladi. Bu mahsulotlar monoalkilketonlar hosil qilish orqali olinadi:



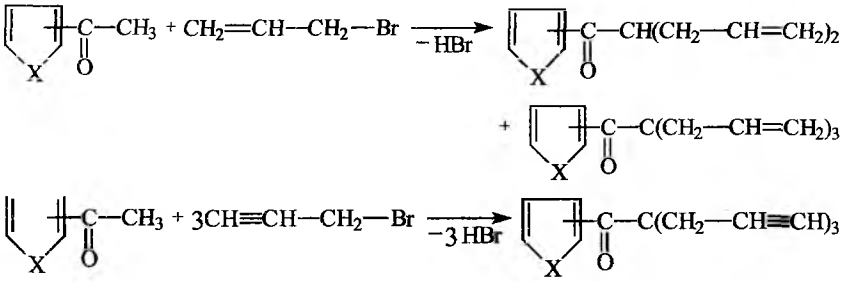
Bu yerda X=O, S.

Dialkil-mahsulotlar yuqori haroratda alkillanganda uchinchi vodorod ham almashinadi:

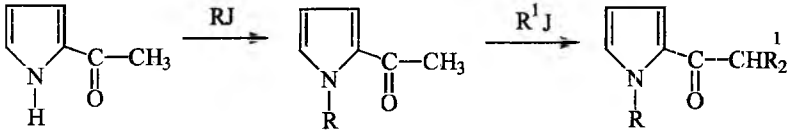


Alkillovchi agentlar sifatida etil-, propil- yoki butilyodidlar ishlatilganda esa qisman O-mono va C,O-dialkilmahsulotlar hosil bo'lishi kuzatilgan.

Furil(tienil)-2-metilketonlarning allilbromid bilan reaksiyasida di- va tri-allil-, propargilbromid bilan alkillanganda esa tripropargil mahsulotlar hosil bo'ladi:

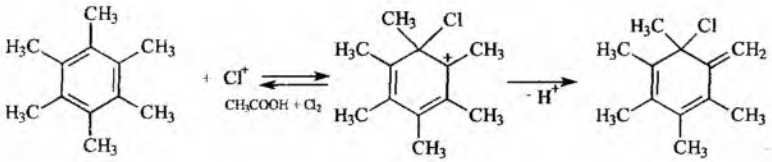


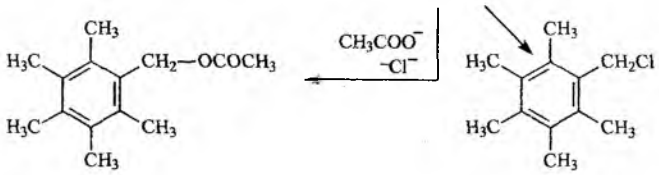
Shu xildagi reaksiyalar pirrol qatorida o'tkazilganda alkillash birinchi navbatda azot atomiga va undan keyin metil guruhiga ketadi:



Reaksiyaning keyingi bosqichi qiyin va yuqori haroratda ketadi.

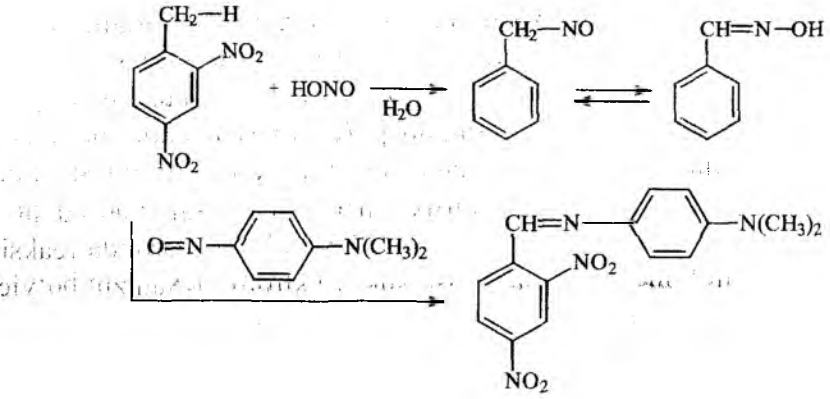
2-, 3- va 4-piridilmetilketonlar reaksiya sharoiti va reagentlarning miqdoriy nisbatlariga bog'liq holda tegishli di- va trialkil mahsulotlar hosil qiladi. Masalan, 2- va 3-piridilmetilketonlarni allillash va propergillash reaksiyalari triallil va tripropargil mahsulotlarini beradi. Bu reaksiyalarda allillash va propargillash reaksiyalarining selektivligi ko'rinadi. Bunday reaksiyalarga CH_3-CN, fluoren, hatto toluoldagi ($C_6H_5CH_3$) vodorodlar ham kirishadi. Masalan, geksametilbenzolga sirka kislota eritmasida, qorong'ida, 18°C da xlor ta'sir ettirilsa, metil guruhidagi vodorod xlorga va qisman atsetatga almashinadi. Tabiiyki, bu sharoitda reaksiya gomolitik mexanizmda emas, balki elektrofil mexanizm bo'yicha boradi va uni quyidagi sxema bilan tasvirlash mumkin:



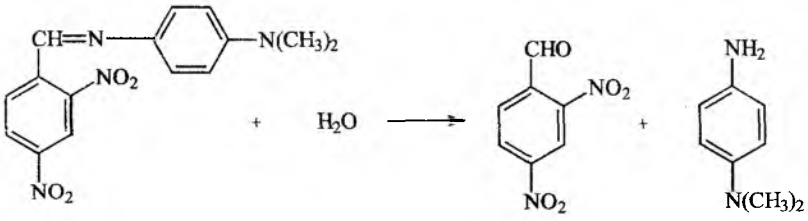


Bu misol geksametilbenzolning metil guruhidagi vodorodlarning ma'lum darajada kislotali xususiyati borligini va ularning elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishishini ko'rsatadi. Metil guruhidagi vodorodlarning harakatchanligiga, elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishishiga yadrodagi elektronoakseptor guruhlar ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Bu guruhlar ta'sirida metil guruhidagi vodorodlarning kislotaliligi (C-H-kislotalik) ortadi va elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishishi osonlashadi. Masalan, bunday vodorodlar ishqoriy katalizatorlar ishtirokida alkillanishi mumkin:

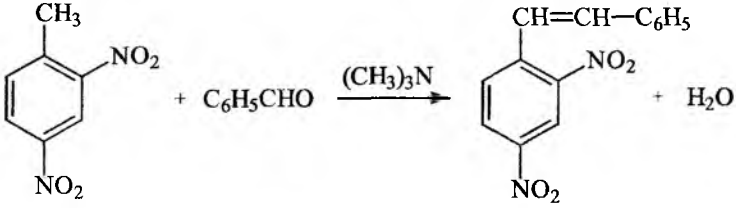
Metil guruhidagi faol vodorodlar nitrit kislotasi, nitrozo-birikmalar bilan ham osongina reaksiyaga kirishadi:



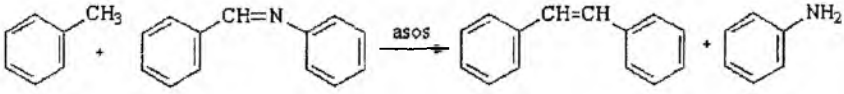
Keyingi reaksiya mahsuloti bo'lgan azometinlarning gidrolizi natijasida aromatik aldegidlar va aminlar olinadi:



Metil guruhida faol vodorodi bo'lgan birikmalar aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishib stirol hosilalarini beradi:



Bu reaksiyalarning yaxshi borishi uchun ishqoriy katalizator (KON, trietilamin, piperidin, kaliy uchlamchi-butilat) va erituvchi sifatida di-metilformamid ishlatiladi. Bunday sharoitda toluol, ksilol, metilnaftalin, metilpiridin kabi moddalarning metil guruhlari azometinlar bilan reaksiyaga kirishib, stirol birikmalarini hosil qiladi:

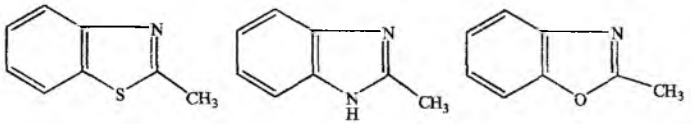


Bu reaksiya "anil-sintez" nomi bilan stirol birikmalarini olishda ishlatiladi.

Ushbu reaksiyalarga 4-metilpiridin, 9-metilakridin, 4-metilxinolin, N,4-dimetilpiridiniy yodid, 4-metilpiridin-N-oksidi, 4-metilpirimidin, 2-metilbenztiazol, 2-metilbenzoksazol, 2-metilbenzimidazol kabi geterotsiklik birikmalar ham kirishadi.

Misollar

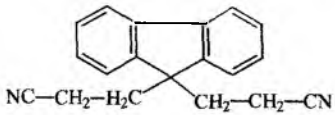
1. Quyidagi moddalarni ularning p-nitrobenzaldegid bilan reaksiyasida reaksion qobiliyatining ortib borish qatoriga joylashtiring:



Yechish: keltirilgan birikmalardagi metil guruhi vodorod atomlarining qanday tartibda kislotaliligi ortib borsa, ularning p-nitrobenzaldegid bilan reaksiyasi ham shu tartibda ortib boradi. Metil guruhidagi vodorod atomlarining kislotaliligi molekula tarkibidagi geteroatomning elektromanfiyligiga bog'liq.

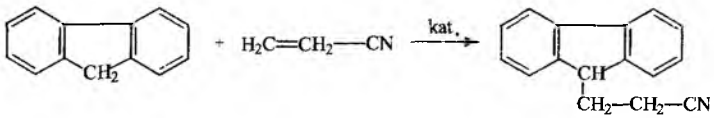
Geteroatomlarning elektromanfiyligi esa S, N, O qatorida ortib borgani uchun berilgan moddalarning p-nitrobenzaldegid bilan reaksiyasi moddalarning yuqorida berilgan qatorida osonlashib boradi.

2. Fluoren trimetilbenzilammoniy gidroksidi ishtirokida akrilonitril bilan quyidagi tuzilishdagi moddani hosil qiladi:

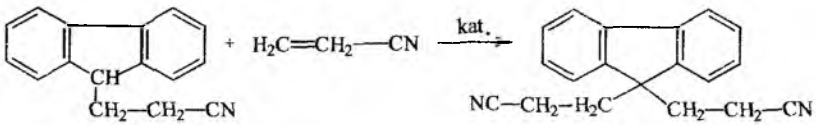


Nima uchun reaksiyani 1-bosqichida to'xtatib bo'lmaydi? Reaksiya mexanizmini tushuntiring.

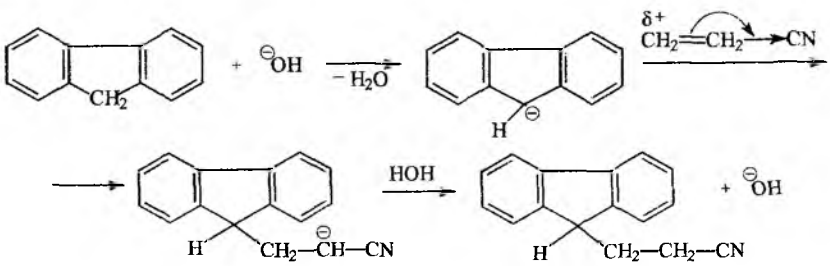
Yechish: reaksiya fluoren molekulasi tarkibidagi metilen $-CH_2$ guruhidagi vodorodlar hisobiga ketadi, chunki bu vodorodlar 2 ta fenil guruhi ta'siri ostida harakatchan (kislotali) bo'lib qoladi. Reaksiyaning birinchi bosqichi quyidagicha ketadi:



Hosil bo'lgan yangi birikma tarkibida qolgan ikkinchi faol vodorod yangi kirgan $-CH_2-CH_2-CN$ guruhi ta'siri ostida yanada faollashadi va shuning uchun u yanada tezroq ikkinchi molekula akrilonitril bilan reaksiyaga kirishadi:

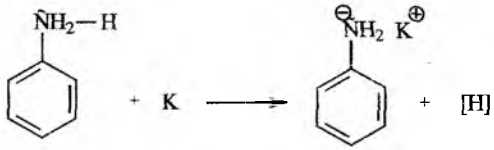


Reaksiyaning mexanizmini 1-bosqich uchun quyidagicha tasvirlash mumkin:

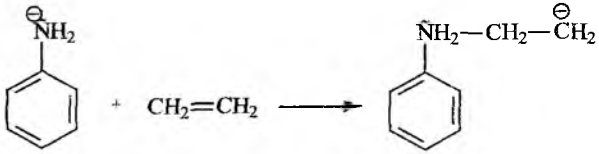


3. Toluolga kaliy yoki natriy metali ishtirokida etilen ta'sir ettirib propilbenzol olish mumkin. Reaksiya tenglamasi va mexanizmini yozing.

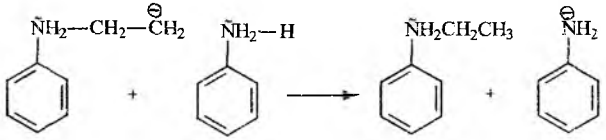
Yechish: toluol molekulasi metil guruhidagi vodorod atomlari fenil guruhi ta'siri ostida ma'lum darajada kislotali xususiyatga ega bo'ladi va u kaliy yoki natriy metali bilan almashinadi:



Hosil bo'lgan benzil kaliy (natriy) etilenga birikadi:

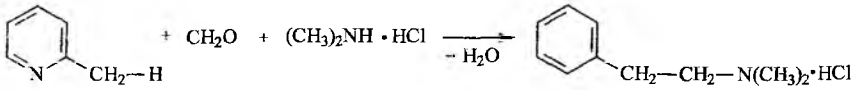


Hosil bo'lgan yangi anion yana toluol molekulasi metil guruhidan vodorod tortib oladi:

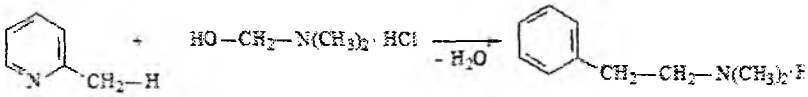


4. 2-metilpiridin formaldegid va dimetilamin gidroxlorid bilan reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyada qanday moddalar hosil bo'lishini tushuntiring.

Yechish: 2-metilpiridin tarkibidagi metil guruhining vodorodlari faol bo'lganligi uchun reaksiya aynan shu vodorodlar hisobiga ketadi:

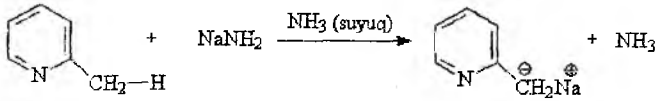


Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

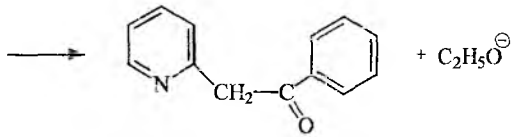


5. 2-metilpiridin suyuq ammiak eritmasida va natriy amidi ishtirokida etilbenzoat bilan reaksiyaga kirishib ω-(2-piridil)-atsetofenon hosil qiladi. Reaksiyaning borishini tushuntiring.

Yechish: natriy amidi 2-metilpiridin bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

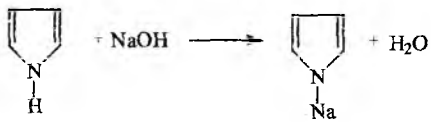


Hosil bo'lgan anion etilbenzoat bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

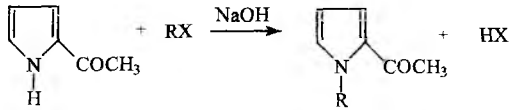


6. Furil(tienil)-2-metilketonlardan farqli o'laroq pirrol-2-metilketonni alkillash azot atomiga ketadi. Buning sababini tushuntiring.

Yechish: ma'lumki, pirrol azot atomidagi vodorod xuddi fenol gidroksilidagi vodorod kabi kislotali bo'lib, ishqorlar ta'sirida oson almashinadi:



Pirrol-2-metilketoni azot atomidagi vodorod esa yanada harakatchan bo'lgani uchun alkillash reaksiyasi metil guruhga emas, balki azot atomiga ketadi:



7. Furil-, tienil- va piridil-metilketonlarni alkillashda benzil-, allil- va propargilbromidlar selektiv reaksiyaga kirishib, trialkil mahsulotlar hosil qilishiga sabab nima?

Yechish: bunday selektivlikni benzil-, allil- va propargilbromidlarning faolligi bilan tushuntirish mumkin. Reagentning faolligi ortishi bilan polialkillash reaksiyasining nisbiy ulushi ham ortadi.

39. RADIKAL ALMASHINISH VA BIRIKISH REAKSIYALARI

Kimyoviy reaksiyalar vaqtida sharoitga qarab bog'ning uzilishi simmetrik tarzda amalga oshishi mumkin. Bog'ning bunday uzilishi gomolitik yoki radikal uzilish deb ataladi, hosil bo'lgan zarrachalar esa erkin radikallar, toq elektronli zarrachalar deb ataladi:

$$Cl:Cl \xrightarrow{E} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Bunda E – bog'ni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanayotgan energiya. Bu energiya termik, fotokimyoviy, radioaktiv nurlanish, mexanik va kimyoviy yoki elektrokimyoviy energiyalar bo'lishi mumkin. Ko'pincha $R^{\bullet}$ tarzida yoziladigan radikal zarrachani uglevodorod qoldig'i R bilan aralashtirmaslik lozim.

Erkin radikallar turli usullar bilan hosil qilinadi. Shu usullarga to'xtalib o'tamiz.

Erkin radikallarni hosil qilish usullari

1) Moddalarni qizdirish yo'li bilan (termik usul) erkin radikallar hosil qilish

Kimyoviy moddalar tarkibidagi bog'lar tuzilishiga qarab turli temperaturalarda radikal uzilishga uchraydi:

$$Cl:Cl \xrightarrow{E} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Bu temperaturaning energiyasi kimyoviy bog'ning uzilish energiyasiga teng yoki undan ortiq bo'ladi. Masalan, benzoil peroksidi $C_6H_5CO\text{-}O\text{-}O\text{-}COC_6H_5$ dagi O-O bog'ining uzilish energiyasi 30 kkal/mol ga teng. $CH_3Hg\text{-}CH_3$ bog'ining uzilish energiyasi esa 52 kkal/molga teng. Bunday bog'ni uzish uchun moddani 50-150°C da qizdirish kifoya. Xuddi shunday $CH_3\text{-}CH_3$ yoki $CH_3\text{-}H$ bog'larini gomolitik tarzda uzish uchun mos ravishda 88 va 104 kkal/mol energiya yoki 500-1000°C da qizdirish talab qilinadi. Quyida ba'zi kimyoviy bog'larning uzilish energiyalari keltirilgan (kkal/mol):

H:H	104	$C_6H_5CH_2$:H	85
F:F	37	$CH_2{=}CH\text{-}CH_2$:H	85
Cl:Cl	58	$CH_3\text{-}CH_2$:H	98
Br:Br	46	$(CH_3)_2CH$:H	94
J:J	36	$(CH_3)_3C$:H	91

Sanoatda amalga oshiriladigan metan, etan va yuqori molekulyar uglevodorodlarning kreking, piroliz jarayonlari vaqtida kimyoviy bog'lar radikal tarzda uzilib yangi mahsulotlar hosil bo'ladi.

2) Moddalarga yorug'lik nuri ta'sir ettirib erkin radikallar hosil qilish (fotoliz)

Nur ta'sir ettirilgan modda uni yutsa va nurning energiyasi kimyoviy bog'ning uzilish energiyasiga teng yoki undan katta bo'lsa, kimyoviy bog' erkin radikallar hosil qilib uziladi:

$$A:A \xrightarrow{h\nu} \dot{A} + \dot{A}$$

Masalan, 286 nm to'lqin uzunlikka ega bo'lgan ultrabinafsha (UB) nuri 100 kkal/mol kvant energiyaga ega va u yuqorida keltirilgan bog'larning deyarli barchasini gomolitik tarzda uza oladi.

3) Nurlanishlar ta'sirida erkin radikallarning hosil bo'lishi

Kimyoviy bog'lar moddalar ^{60}So manbayidan chiqayotgan γ-nurlar bilan nurlantirilganda ham gomolitik tarzda uziladi. γ-nur-

larning energiyasi juda katta bo'lgani uchun u deyarli barcha kimyoviy bog'larni gomolitik tarzda uzadi:

Bu yerda e^--γ-nurlar ta'sirida hosil bo'ladigan energiyaga boy elektron.

4) Moddalarni mexanik maydalash bilan erkin radikallar hosil qilish

Moddalarni juda mayda qilib maydalash vaqtida energiya ajralib chiqib bog'lar gomolitik tarzda uzilishi mumkin. Tez aralashtirish, tebratish, ultratovush ta'sir ettirish ham shunday natijalarga olib keladi.

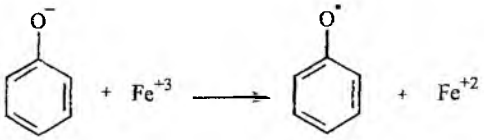
5) Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari natijasida erkin radikallarning hosil bo'lishi

Kimyoviy birikmalarga oksidlovchilarning, qaytaruvchilarning ta'sir qilishi yoki elektroliz vaqtidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida ham erkin radikallar hosil bo'ladi:

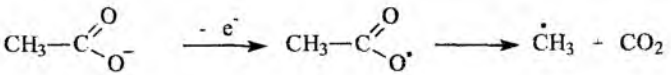
1) Qaytaruvchi ta'sirida radikalning hosil bo'lishi:



2) Oksidlovchi ta'sirida radikalning hosil bo'lishi:



3) Elektroliz vaqtida radikalning hosil bo'lishi:



Reaksiya vaqtida bunday turli usullar bilan hosil bo'lgan radikallar rekombinatsiyalanish, disproporsiyalanish, boshqa radikalga aylanish, birikish, almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkin:

1) Rekombinatsiyalanish:

$$2\,C_6H_5\dot{C}H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_5$$

2) Disproporsiyalanish:

$$2\,CH_3{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3$$

3) Boshqa radikalga aylanish:

a) $C_6H_5COO^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + CO_2$

b) 

4) Qo'sh bog'ga birikish:

$$CH_2{=}CH_2 + Br^{\bullet} \longrightarrow Br{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$

5) Almashinish:

$$Cl^{\bullet} + R{-}H \longrightarrow HCl + R^{\bullet}$$

Keltirilgan reaksiyalar ichida radikallarning almashinish va birikish reaksiyalari katta ahamiyatga ega. Bu reaksiyalar asosida laboratoriya sharoitida hamda sanoatda muhim moddalar olinadi.

39.1. RADIKAL ALMASHINISH REAKSIYALARI

Muhim radikal almashinish reaksiyalariga xlorlash, bromlash, sulfo-xlorlash, sulfooksidlash, oksidlash, nitrolash, nitrozolash, xlorkarbonillash va boshqalar misol bo'la oladi.

Xlorlash:

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{E} 2Cl^{\bullet}$$
$$Cl^{\bullet} + R{:}H \longrightarrow HCl + R^{\bullet}$$
$$R^{\bullet} + Cl{:}Cl \longrightarrow RCl + Cl^{\bullet}$$

Bromlash:

Bromlash reaksiyasi ham yuqoridagi mexanizm bilan boradi.

Sulfoxlorlash:

$$Cl^{\bullet} + R{:}H \longrightarrow HCl + R^{\bullet}$$
$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R{-}SO_2^{\bullet}$$
$$R{-}SO_2^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow R{-}SO_2{-}Cl + Cl^{\bullet}$$
$$2R{:}H + O_2 \longrightarrow 2R^{\bullet} + H_2O_2$$

Sulfooksidlash:

$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R{-}SO_2^{\bullet}$$
$$R{-}SO_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R{-}SO_2{-}O{-}O^{\bullet}$$
$$R{-}SO_2O_2^{\bullet} + R{-}H \longrightarrow R^{\bullet} + RSO_2OOH$$
$$RSO_2OOH + R{-}H \longrightarrow RSO_2OH + ROH$$

Oksidlash:

$$R\text{-}H + O_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}H$$
$$RO^{*} + R\text{-}H \longrightarrow R\text{-}OH + R^{*}$$
$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}H \longrightarrow RO^{*} + HO^{*}$$
$$R^{*} + HO^{*} \longrightarrow R\text{-}OH$$

Nitrolash:

$$HO\text{-}NO_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + NO_2^{\bullet}$$

$$HO^{\cdot} + R{-}H \longrightarrow R^{\cdot} + HOH$$
$$R^{\cdot} + NO_2^{\cdot} \longrightarrow R{-}NO_2$$

Nitrozolash:

$$Cl^{\cdot} + R{-}H \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$
$$R^{\cdot} + NOCl \longrightarrow R{-}NO + Cl^{\cdot}$$

Xlorkarbonillash:

$$Cl{-}CO{-}CO{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2\,ClCO^{\cdot}$$
$$ClCO^{\cdot} \longrightarrow Cl^{\cdot} + CO$$
$$Cl^{\cdot} + R{-}H \longrightarrow R^{\cdot} + HCl$$
$$R^{\cdot} + Cl\text{-}CO\text{-}CO\text{-}Cl \rightarrow R\text{-}COCl + {\cdot}COCl$$

Bu reaksiyalarning borishi uchun erkin radikallar hosil bo'lishiga yuqorida keltirilgan sharoitlardan biri yaratilishi kerak.

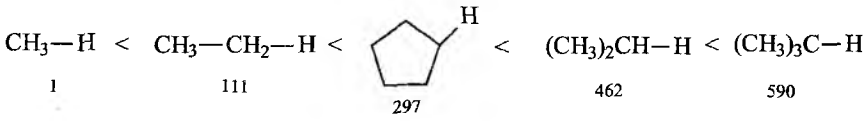
39.2. RADIKAL ALMASHINISH REAKSIYALARIDA REAGENTLARNING REAKSION QOBILIYATI

Radikal almashinish reaksiyalar to'yingan uglevodorodlarning, to'yinmagan uglevodorodlardagi qo'sh bog' tutgan uglerod atomiga nisbatan α-holatdagi uglerod atomining, aromatik uglevodorodlar yon zanjiridagi α-uglerod atomining, gidroksil yoki alkoksil guruh tutgan uglerodning vodorod atomlari uchun xosdir.

Bu vodorod atomlarining reaksion qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$R{-}O{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}H > CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H > C_6H_5{-}CH_2{-}H > (CH_3)_3C{-}H >$$
$$> (CH_3)_2CH{-}H > CH_3{-}CH_2{-}H > CH_3{-}H$$

Masalan, 100°C da gaz fazada turli uglevodorodlar xlorlanganda quyidagi nisbiy reaksiya tezligi kuzatiladi:



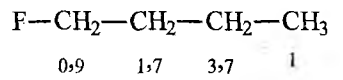
Turli radikal almashinish reaksiyalaridagi erkin radikal reagentlarning reaksion qobiliyati esa quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$F^{\bullet} > \dot{O}H > C\dot{l} > \dot{C}H_3 > Br^{\bullet} > RCOO^{\bullet}$$

Bu reagentlarning reaksion qobiliyati qancha yuqori bo'lsa, ularning selektivligi shuncha past bo'ladi. Masalan, n-butanni xlorlash reaksiyasida birlamchi va ikkilamchi uglerodlardagi vodorod atomlarining nisbiy reaksiyaga kirishish tezligi 1:3,8 bo'lsa, bromlashda bu nisbat 1:82 ga teng. Reaksion qobiliyati xlornikiga nisbatan past bo'lgani uchun brom ko'proq faolroq bo'lgan ikkilamchi vodorodni almashtiradi.

Radikal elektrofil xarakterga ega. Shu sabab radikal almashinish reaksiyalari elektronoakseptor o'rinbosarlar ta'siri ostida qiyinlashadi, elektronodonor o'rinbosarlar esa reaksiyani osonlashtiradi.

n-butilftorid fotokimyoviy usulda xlorlanganda birinchi ugleroddagi vodorodning nisbiy reaksion qobiliyati 0,9, ikkinchi ugleroddagisiniki-1,7, uchinchi ugleroddagi vodorodniki 3,7 va nihoyat, to'rtinchi ugleroddagi vodorodning reaksion qobiliyati 1 ga teng.

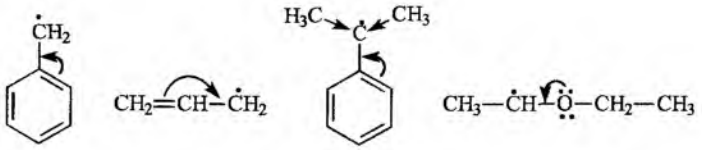


Ko'rinib turibdiki, elektronoakseptor o'rinbosarga (ftorga) yaqin turgan vodorodlarning almashinishi qiyin, uzoqroq turgani osonroq almashinadi.

Ftorning o‘rnida -Cl, $-CF_3$, -COF va $SOOSN_3$ guruhlari bo‘lganda ham shunday qonuniyat kuzatiladi. Masalan:

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{3,6}{CH_2}-\overset{2,4}{CH_2}-\overset{0,4}{CH_2}-COOCH_3$$

Elektronodonor guruhlar ta’siri ostida toluol, propilen, kumol hamda dietil efirlarda radikal almashinish (masalan, oksidlanish) oson ketadi. Bu moddalardan hosil bo‘ladigan radikallar qarorliligining elektronodonor guruhlar ta’sirida oshishini quyidagi sxemalar bilan ko‘rsatish mumkin:



Alkoksil guruh shunchalik faolki, oddiy efirlar ularni saqlash vaqtidayoq oksidlanib peroksid birikmalar hosil qiladi.

Sanoatda toluoldan benzilxlorid, benzoy kislota, propilendan allilxlorid, kumoldan fenol va atsetonlar olish radikal xlorlash va oksidlash reaksiyalariga asoslangan.

Radikal almashinish reaksiyalaridan galogenlashni batafsilroq ko‘rib chiqamiz.

39.3. RADIKAL GALOGENLASH

Galogenlashni bu yerda uglevodorodlar yoki boshqa birikmalar tarkibidagi vodorodni galogenga – ftor, xlor, brom va yodga almashtirish reaksiyasi deb qaraladi.

Odatda, bu reaksiyani boshlash uchun fotokimyoviy usul qo‘llaniladi:

$$X{:}X \xrightarrow{h\nu} X^{\bullet} + X^{\bullet} - Q \quad (+\triangle H)$$

Ta'sir ettirilayotgan nur energiyasi galogen molekulasidagi bog'ni uzish uchun sarf bo'ladi va galogen atomlari yoki radikallari hosil bo'ladi.

Sarflanayotgan energiya ftor uchun 37 kkal/mol, xlor uchun 58 kkal/mol, brom uchun 46 kkal/mol va yod uchun 36 kkal/mol ga teng.

Demak, molekulyar galogenlarni radikallarga (atomar galogenlarga) aylantirish uchun eng kam energiyani ftor va yodlar talab qiladi (37 va 36 kkal/mol). Eng ko'p energiyani brom (46 kkal/mol) va xlor (58 kkal/mol) talab qiladi.

Hosil bo'lgan radikallar X• (atomar galogenlar) uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishib, uglevodorod radikalini hosil qiladi va o'zi HX ga aylanadi:

$$X^{\bullet} + R{-}H \longrightarrow HX + R^{\bullet} \pm Q \quad (\pm \triangle H)$$

Bu bosqichda F• va Cl• lar reaksiyaga kirishganda energiya ajralib chiqadi, Br•va J• lar reaksiyaga kirishganda esa energiya yutiladi.

Ftor radikali reaksiyaga kirishganda – 32 kkal/mol, xlorning reaksiyasida 1 kkal/mol energiya ajralib chiqsa, brom va yod radikallarining reaksiyalarida mos ravishda 16 va 33 kkal/mol energiya yutiladi.

Reaksiyaning keyingi bosqichida uglevodorod radikali molekulyar galogen bilan reaksiyaga kirishib, galogen atomini biriktirib oladi va yangi galogen radikali hosil bo'ladi:

$$R^{\bullet} + X{-}X \longrightarrow RX + X^{\bullet} + Q \quad (-\triangle H)$$

Reaksiyaning bu bosqichi barcha galogenlar uchun ekzotermik bo'lib, ftorlashda – 71 kkal/mol, xlorlashda – 26 kkal/mol, bromlashda – 24 kkal/mol va yodlashda 20 kkal/mol energiya ajralib chiqadi. Shu uchta bosqichda jami ftorlashda – 103 kkal/mol, xlorlashda – 27 kkal/mol, bromlashda 8 kkal/mol energiya ajralib chiqadi. Yodlash reaksiyasida esa 13 kkal/mol energiya yutiladi, ya'ni bu reaksiya pirovard natijada endotermik reaksiya bo'ladi. Shu sabab uglevodorodlarni yodlash reaksiyasi bu sharoitda bor-

maydi. Ikkinchi tomondan, yod radikali J• barqaror bo'lib, reaksion qobiliyati past, energiyasi kam bo'lgani uchun u R-H uglevodorod-dan vodorodni ekzotermik ravishda tortib ololmaydi, shu sabab bu reaksiya endotermikdir. Odatda, uglevodorodlarni yodlash reaksiyasiga teskari reaksiya oson boradi:

$$R{-}J + HJ \longrightarrow R{-}H + J_2$$

Bunga sabab HJ ning kuchli qaytaruvchi ekanligidir.

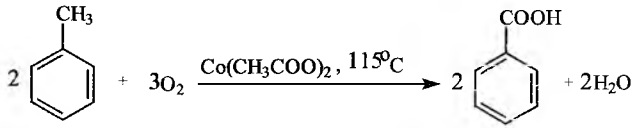
Amalda xlorlash va bromlash reaksiyalaridan foydalaniladi, chunki ftorlash juda shiddatli borgani uchun uni boshqarish qiyin. Yodlashning esa amalda ketmasligini aytdik.

39.4. OKSIDLASH REAKSIYASI TO'G'RISIDA

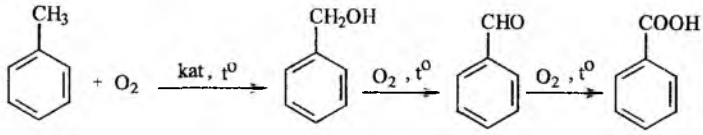
Marganets, qo'rg'oshin, kobalt tuzlari katalizatorligida uglevodorodlarni havo kislorodi bilan oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan reaksiyadir. Bu reaksiya yordamida sanoatda n-butandan sirka kislota, izopropilbenzoldan bir vaqtning o'zida fenol va atseton, toluoldan benzoy kislota ishlab chiqariladi.

Misol tariqasida toluolni oksidlash jarayonining qanday borishini ko'rib chiqamiz.

Chirchiq shahridagi "Kaprolaktam" zavodida ishlab chiqariladigan kapron xom ashyosi bo'lgan kaprolaktam benzoy kislotadan olinadi. Benzoy kislota esa toluolni kobalt atsetat $[Co(CH_3COO)_2]$ katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi:

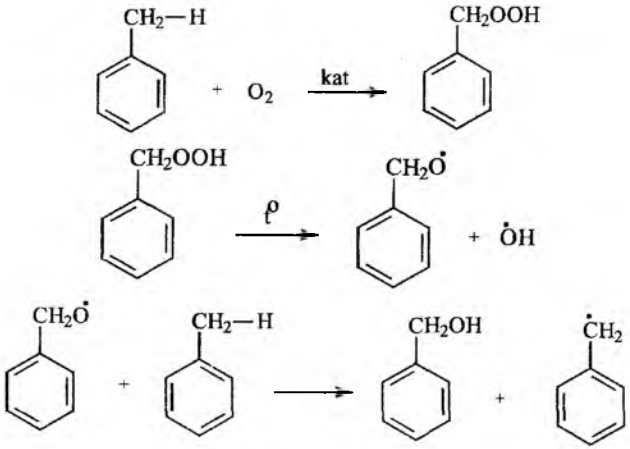


Oraliq mahsulotlar sifatida benzil spirti va benzaldegid hosil bo'ladi:

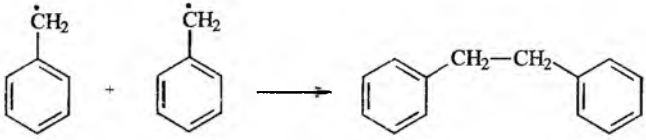


Reaksiya radikal mexanizm bilan borgani sabab ko‘p qo‘shimcha mahsulotlar ham hosil bo‘ladi. Bular difenil, dibenzil, benzilbenzoat, fenilbenzoat, atsetofenon, fenol va boshqa murakkab tuzilishli moddalardir.

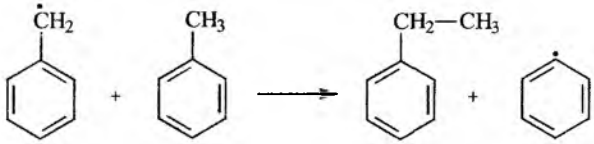
Ularning hosil bo‘lishini quyidagicha ko‘rsatish mumkin:



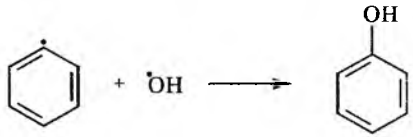
benzil spirt



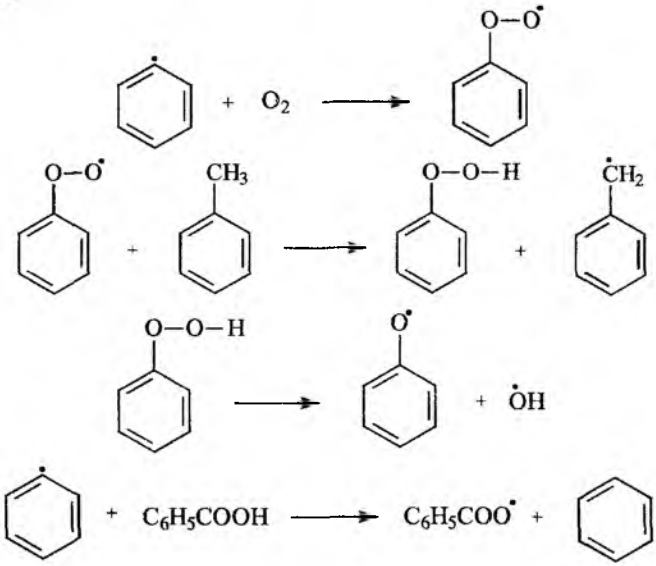
dibenzil



etilbenzol



fenol



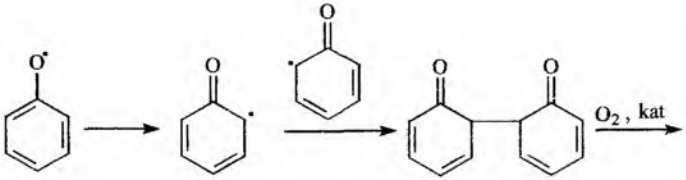
benzol

$$C_6H_5COO^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5$$

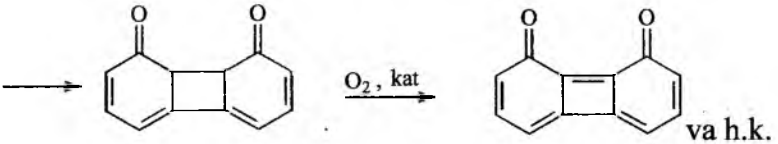
fenilbenzoat

$$C_6H_5COO^{\bullet} + C_6H_5CH_2^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5COOCH_2C_6H_5$$

benzilbenzoat

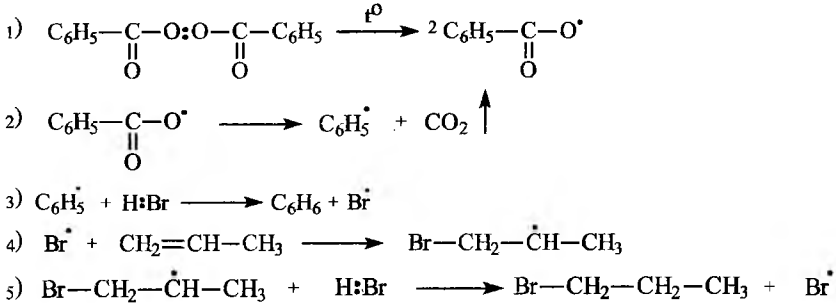


o,o'-difenoxinon



39.5. RADIKAL BIRIKISH REAKSIYALARI

Uglerod-uglerod qo'sh yoki uch bog'ga oson radikallar hosil qiladigan birikmalar (radikal reaksiyalarni boshlovchilar, initsiatorlar) ishtirokida (masalan, azo-bis-izobutironitril, benzoil peroksidi va b.) galogenlar, vodorod bromid, xloroform, to'rtxlorli uglerod, bromtrixlormetan va boshqalar radikal mexanizmda birikadi. Masalan, vodorod bromid propilenga bunday sharoitda Markovnikov qoidasiga teskari birikadi va bunga sabab reaksiyaning ion emas, balki radikal mexanizmda borishidir.



HF, HCl, HBr va HJ lardan faqat HBr propilenga radikal mexanizm bilan birikishi mumkinligi yuqorida keltirilgan sxemaning 4- va 5-bosqichlarining energetikasi bilan tushuntiriladi.

Bu sxemaning 4-bosqichi – galogen radikalining propilenga birikish bosqichida HF uchun – 45 kkal/mol, HCl uchun – 22 kkal/

mol, HBr uchun 10 kkal/mol energiya ajraladi, ya'ni bu bosqich ekzotermikdir. HJ uchun esa bu bosqich endotermik bo'lib, 6 kkal/mol energiya yutiladi. Shu sabab bu bosqich HJ ning radikal mexanizmda ketishi uchun noqulay.

Reaksiyaning hosil bo'lgan uglevodorod radikalining H-X dan vodorodni tortib olish bosqichida (5-bosqich) HF uchun 37 kkal/mol va HCl uchun 5 kkal/mol energiya yutiladi, HBr uchun esa 10 kkal/mol energiya ajralib chiqadi. Shu sabab HF va HCl lar ham propilenga radikal mexanizmda birikmaydi.

Demak, faqat HBr gina propilenga radikal mexanizmda birikadi, ya'ni HBr ning birikishida "peroksidli effekt" kuzatiladi.

Etilenga CCl_4, $BrCCl_3$ kabi birikmalar ham yuqori unum bilan radikal birikish, telomerlanish mahsulotlarini hosil qiladi. Bu reaksiyalarning ham oson ketishiga sabab yuqoridagi sxemadagi 4- va 5-bosqichlarining ekzotermikligidir. Bu reaksiyalarning mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$1)\ CCl_3{:}Cl \xrightarrow{\text{initsiator}} {}^{\cdot}CCl_3 + Cl^{\cdot}$$

$$2)\ {}^{\cdot}CCl_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$

$$3)\ CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + n CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)n{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$

$$4)\ CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)n{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + Cl{:}CCl_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CCl_3{-}(CH_2{-}CH_2)n{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + {}^{\cdot}CCl_3$$

Hosil bo'lgan mahsulot tarkibiga kiruvchi etilen molekulalarining soni reaksiyadagi etilenning bosimiga bog'liqdir.

Tarkibida 9 ta, 11 ta va 13 ta (n=5-7) uglerod atomlarini tutgan bu birikmalardan ω-aminokarbon kislotalar va ulardan esa yuqori sifatli poliamidlar olinadi. Olefinlarning radikal-zanjir mexanizmda boradigan polimerlanish reaksiyasining mexanizmi ham shunga o'xshashdir. Bu reaksiyalar ham ekzotermik reaksiyalardir.

Radikal mexanizmda polimerlanadigan CH_2=CH-R tarkibli muhim monomerlar quyidagilardan iborat: etilen $CH_2{=}CH_2$; vinil-

xlorid CH_2=CH-Cl; vinilatsetat CH_2=CH-OCOCH3; akrilonitril CH_2=CH-CN; akrilatlar CH_2=CH-COOR; metakrilatlar CH_2=C(CH_3)-COOR; stirol C_6H_5-CH=CH_2; divinil CH_2=CH-CH=CH_2; xlorpren CH_2=C(Cl)-CH=CH_2; tetraftoretilen CF_2=CF_2.

Bu va boshqa ba'zi monomerlarning polimerlanish reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi qatorda pasayib boradi:

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 \geq CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 > CH_2{=}CH\text{-}COCH_3 \geq$$
$$CH_2{=}CH\text{-}CN > CH_2{=}CH\text{-}COOR \geq CH_2{=}CH\text{-}COOH >$$
$$CH_2{=}CH\text{-}Cl > CH_2{=}CH\text{-}OCOCH_3 \geq CH_2{=}CH\text{-}CH_3 >$$
$$CH_2{=}CH\text{-}OCH_3 > CH_2{=}CH_2$$

Bunday reaksion qobiliyat bu monomerlardan hosil bo'ladigan radikallarning oson hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

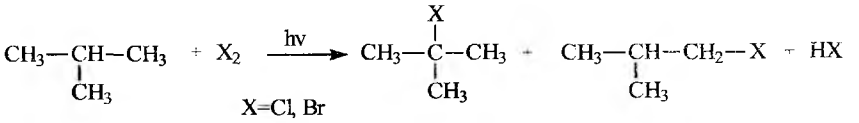
Misol va masalalar

1. n-butan 25°C da, yorug'lik nuri ta'siri ostida xlorlanganda 28% birlamchi, 72% ikkilamchi butilxloridlar hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi vodorod atomlarining nisbiy reaksion qobiliyatini aniqlang. Qaysi uglerod atomidagi ikkinchi vodorodning almashinish ehtimolligi katta?

Yechish: n-butan CH_3-CH_2-CH_2-CH_3da 6 ta birlamchi va 4 ta ikkilamchi vodorod atomlari bor. 1 ta vodorodga hisoblanganda 28/6=4,7% birlamchi, 72/4=18% ikkilamchi butilxloridlar hosil bo'ladi. Ularning nisbiy almashinish qobiliyati 4,7:18 yoki 1:3,8 ga teng. Mahsulot tarkibidagi xlor shu uglerod atomidagi ikkinchi vodorodning almashinishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun almashinish unga nisbatan 3- yoki 4-uglerod atomlarida osonroq ketadi.

2. Izobutan yorug'lik nuri ta'siri ostida xlorlanganda uchlamchi va birlamchi vodorodlarning nisbiy almashinish tezligi 5:1 ga, bromlanganda esa 1600:1 ga teng bo'ladi. Bu ma'lumot asosida hosil bo'ladigan mahsulotlarning foiz tarkibini aniqlang. Reaksiyalardagi farqni tushuntiring.

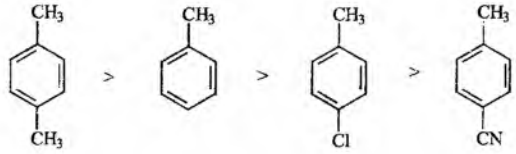
Yechish: reaksiyalarning umumiy sxemasi quyidagichadir:



Uchlamchi vodorod bitta, birlamchi vodorodlar esa 9 ta bo'lganligi uchun tezliklar nisbati xlorlashda 5:9, bromlashda esa 1600:9 bo'ladi. Bundan izomer

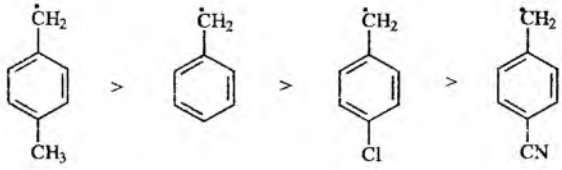
tarkib xlorlashda uchlamchi mahsulotning foiz miqdori 5/14=35,7%, birlamchiniki esa 64,3% bo'ladi. Bromlashda uchlamchi mahsulot 1600/1609=99,4%, birlamchi mahsulot esa 0,6% ni tashkil etadi. Xlorlashda selektivlikning past, bromlashda esa yuqoriligi xlor radikaliga (Cl•) nisbatan brom radikalining (Br•) faolligi yoki reaksion qobiliyatining pastligi bilan tushuntiriladi. Faolligi kam bo'lgan brom radikali almashinishi oson bo'lgan vodorod bilan reaksiyaga kirishadi. Xlor radikalining faolligi yuqori bo'lgani uchun u tanlab o'tirmaydi, natijada anchagina miqdorda birlamchi vodorodning almashinish mahsuloti ham hosil bo'ladi.

3. Radikal xlorlash reaksiyasida toluol hosilalarining reaksion qobiliyati quyidagi qatorda pasayib boradi:



Buning sababini tushuntiring.

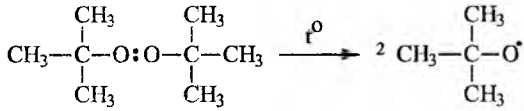
Yechish: ma'lumki, radikal xlorlash vaqtida yuqoridagi birikmalardan tegishli benzil radikallari hosil bo'ladi. Bu radikallarning hosil bo'lishi va turg'unligi quyidagi qatorda qiyinlashib, pasayib boradi:



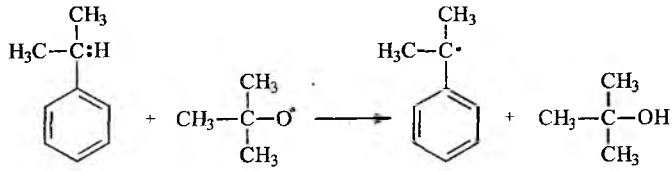
Erkin radikallar elektrofil xarakterga ega bo'lganligi uchun, uning qarorliligini va hosil bo'lishini elektronodonor guruhlar oshiradi va osonlashtiradi. Shu sabab yuqoridagi moddalarni xlorlash keltirilgan qatorda qiyinlashib boradi.

4. Kumol di-uchlamchi-butilperoksidi ishtirokida qizdirilganda 2,3-dimetil-2,3-difenilbutan hosil bo'lgan. Bu moddaning hosil bo'lish mexanizmi qanday?

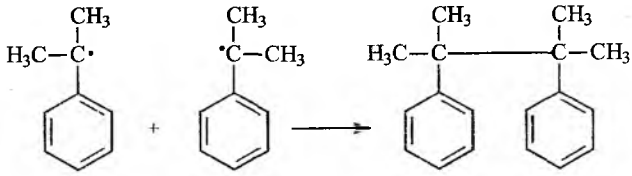
Yechish: di-uchlamchi-butilperoksidi qizdirilganda quyidagi sxema bo'yicha parchalanadi:



Hosil bo'lgan uchlamchi-butiloksi radikali kumoldan eng faol vodorodni tortib oladi:



Yangi radikalning dimerlanishi 2,3-dimetil-2,3-difenilbutanga olib keladi:



FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

Zamonaviy chet el adabiyotlari:

1. M.B. Smith, J.March, March's Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, 7th ed., USA, 2013.
2. John Mc Murry. Organic Chemistry. Ninth edication, USA, 2015.
3. J. Clayden, S.Worren. Organic Chemistry. New York, 2012.
4. Jil Jach Li. Name reactions a collection of detailed mechanisms and synthetic applications. Berlin Heidelberg, 2009.
5. K. P. Vollhardet, N.E. Schore. Organic Chemistry. USA, 2010.

Internet resurslar:

1. https://www.wikipedia.org/ wiki/ mobile operating system.
2. https://www.wikipedia.org/ wiki/ Comparison of mobile operating systems.

Boshqa adabiyotlar:

1. Shohidoyatov H.M., Xodjaniyazov X.O'.,Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo. – Toshkent, «Fan va Texnologiya», 2014-y.
2. Шохидоятов Х.М., Ходжаниязов Х.У. Функционально-замещенные пиримидины. – Ташкент, 2010 г.
3. Дж.Дж. Ли. Именные реакции. – Берлин, Хайделбер, 2009 г.
4. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Ленинград. «Химия». Ленинградское отделение, 1991 г.
5. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: «Мир», 1977 г.
6. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. М: «Химия», 1991 г.
7. Органикум. Практикум по органической химии. 1 и 2 т., – М.: «Мир», 1979 г.
8. Агрономов А.Э. Избранные главы органической химии. – М.: «Химия», 1990 г.
9. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. Органическая химия. – М.: «Химия», 1979 г.
10. Дж. Робертс, М. Касерио. Основы органической химии. Т.1 и 2, – М.: «Мир», 1968 г.

11. Р. Фюзон. Реакции органических соединений. – М.: «Мир», 1966 г.

12. Ж. Мате, Р. Панико. Курс теоретических основ органической химии. – М.: «Мир», 1975 г.

13. В. Вебер, Г. Гокел. Межфазный катализ в органическом синтезе. – М.: «Мир», 1980 г.

14. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. – М.: «Химия», 1985 г.

15. Шахидоятов Х.М. Хиназолоны-4 и их биологическая активность. – Ташкент. Изд-во «Фан», 1988 г.

16. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. – Ленинград. «Химия» Ленинградское отделение, 1984 г.

17. Агрономов А.Э. и др. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Изд-во Московского университета, 1971 г.

18. А.С Днепровский, В.С Караван, С.Н. Семёнова. Теоретические основы органической химии. Задачи и упражнения. – Ленинград, «Химия» Ленинградское отделение, 1971 г.

19. Т.К. Веселовская и др. Вопросы и задачи по органической химии. – М.: «Высшая школа», 1988 г.

20. Т. Гото, И. Хирата, Г. Стоут. Современная органическая химия в вопросах и ответах. – М.: «Мир», 1971 г.

21. Э. Ателе, Э. Лукевитс. Синтез стерически затрудненных гетероароматических кетонов в условиях межфазного и металлокомплексного катализа. Химия гетероциклических соединений. 2000 г, №1, С. 8–18.

22. Практическое руководство по органической химии. Для вечернего отделения химического факультета. Сост. А.И. Бокова и др. Ташкент, 1978 г, С. 53–55.

23. Таджимухамедов Х.С., Холиков Т.С., Абдушукуров А.К., Азизов А.А., Тарасов В.А., Юнусов Т.К., Долматов М.М. Исследование процессов выделения бензойной кислоты и бензилбензоата из отхода производства капролактама. Вестник НУУз, 2000 г, №1, С. 30–34.

MUNDARIJA

So'zboshi....3
1. Organik birikmalarning xossalariga ta'sir etuvchi omillar....5
2. Organik birikmalardagi kimyoviy bog'lar va ularning turlari....10
3. Kimyoviy bog'larning xarakteristikalari....13
4. Uglerod atomining tuzilishi. S- va p- elektronlar (atom orbitallar)....16
5. Gibridlanish. Sp^3-, sp^2- va sp-elektronlar (atom orbitallari – ao). Uglerod atomining valent holatlari. Molekulyar orbitallar (mo)....19
6. Organik birikma molekulasidagi atomlarning o'zaro ta'siri....24
7. Induksion ta'sirning ishorasi (yo'nalishi) va kuchini aniqlash usullari....28
8. Mezomer ta'sir va uning o'ziga xos xususiyatlari. Mezomeriya momenti....29
9. Mezomer ta'sirning boshqa turlari....35
10. Mezomeriya va fazoviy ta'sir....38
11. Mezomeriya va reaksion markazning ko'chishi....40
12. Ion va radikallardagi hamda uch a'zoli halqa tutgan to'yinmagan birikmalardagi mezomeriya....43
13. Aromatik holat. Xyukkel qoidasi....48
14. Molekuladagi atomlar ta'sirini miqdoriy jihatdan aniqlash. Korrelyatsion tenglamalar. O'rinbosarlar va reaksiyalarning konstantalari....53
15. Organik birikmalarning kislotali va asosli xususiyatlari....65
16. Spirtlar, fenollar va karbon kislotalarining kislotali xususiyatlari....69
17. Aminobirikmalarning asosli xususiyatlari....74
18. Qattiq va yumshoq kislota va asoslar....78
19. Organik reaksiyalar mexanizmlari....80
20. Organik reaksiyalar turlari....81
21. Organik reaksiyalarning tezliklari va kinetik izotop effekti....89
22. O'tish holati nazariyasi....92

23. To‘yingan uglerod atomidagi nukleofil almashinish reaksiyasi.....96
24. Sn1 reaksiyasi va uning o‘ziga xos xususiyatlari 99
26. Nukleofil almashinish reaksiyalarining mexanizmlari bilan reaksiya mahsulotlari orasidagi bog‘lanish.....121
28. Olefinlarga elektrofil birikish reaksiyasining mexanizmi 135
29. Markovnikov qoidasi to‘g‘risida.....136
30. Konyugirlangan qo‘sh bog‘li diyenlarga birikish reaksiyalari 144
31. Alkinlarga birikish reaksiyalari.....148
32. Benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalari.....152
33. O‘rinbosarlarning yo‘naltiruvchi ta’siri.....159
34. Ayrim elektrofil almashinish reaksiyalari va ularning o‘ziga xos xususiyatlari 177
35. Reaksion qobiliyat, selektivlik va ayrim holatlardagi almashinish.
P- va m- izomerlarning nisbati.....216
36. Reagentning fazoviy ta’siri. O- va p- izomerlarning nisbati - 0,5 o-/p-.....219
37. Benzol yadrosidagi o‘rinbosarlarning elektrofil almashinish reaksiyalari.....221
38. To‘yingan uglerod atomidagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalari to‘g‘risida 226
39. Radikal almashinish va birikish reaksiyalari 235
39.1. Radikal almashinish reaksiyalari 239
39.2. Radikal almashinish reaksiyalarida reagentlarning reaksion qobiliyati 240
39.3. Radikal galogenlash.....242
39.4. Oksidlash reaksiyasi to‘g‘risida.....244
39.5. Radikal birikish reaksiyalari 247
Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati.....252

H.S. TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHI VA REAKSIYAGA KIRISHISH QOBILIYATI

Universitetlarning magistratura talabalari uchun o'quv qo'llanma
Ikkinchi to'ldirilgan nashri

Muharrir ***Muhayyo Rixsibekova***
Badiiy muharrirlar ***Nasiba Ergasheva,***
Maftuna Vaxxobova
Texnik muharrir ***Yelena Tolochko***
Musahhih ***Muhayyo Rixsibekova***
Sahifalovchi ***Ilmira Adilova***

Litsenziya raqami AI № 163. 09.11.2009. Bosishga 2019-yil 19-dekabrda ruxsat etildi. Bichimi $60x84^{1}/_{16}$. Ofset qog'ozi. Times New Roman garniturasi. Shartli bosma tabog'i 14,88. Nashr tabog'i 13,38. Shartnoma № 129–2019. Adadi 200 nusxada. Buyurtma № 44.

Original maket axborot va ommaviy kommunikatsiyalar agentligining Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyida tayyorlandi, chop etildi. 100011, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30.
Telefon: +998–71244–10–45. Faks: +998–71244–58–55.

Cho'lpon nomidagi
nashriyot-matbaa ijodiy uyi

ISBN 978-9943-6134-8-5