

К. Н. АХМЕДОВ, Х. Й. ЙЎЛДОШЕВ

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ

(Қайта ишланган 2 наshr)
Ўқув қўлланма
Биринчи қисм

Тошкент
«УНИВЕРСИТЕТ»
1998

Бу қўлланмада органик кимё реакцияларининг механизмлари ҳисобга олиниб, қайта ишланиб, университетнинг бакалаврият дастурига мос равишда ёзилган.

Қўлланманинг биринчи қисми 7 бобдан иборат бўлиб, ҳар бир боб материаллари реакцияларнинг механизмлари асосида синфлаштирилган ва таҳлил қилиб берилган.

Қўлланмадан университетларнинг бакалаврларидан ташқари мутахассислар, аспирантлар ва ўқитувчилар фойдаланишлари мумкин.

Қудрат Нигматович Ахмедов,

Ҳоджимурод Йўлдошев

Органик кимё усуллари
(ўқув қўлланма)

Мухаррир *А. Бердиқулов*
Бадий муҳаррир *О. Муинов*
Техник муҳаррир *А. Қайбишева*

Теришга берилди 03.03.1998 й. Босишга рухсат этилди 05.06.1998 й.
Офсет босма усулида босилди. Бичими $84 \times 108^{1/32}$. Нашриёт ҳисоб табағи 11,37. Шартли босма табағи 12,7. Адади 1500 нусха. Баҳоси келишилган нархда. Буюртма № 13.

«Университет» нашриёти. Тошкент — 700095. Талабалар шаҳарчаси, ТошДУ Маъмурий бино.

Ўзбекистон Давлат Матбуот қўмитасининг Янгийўл ижара пудратидаги китоб фабрикасида босилди. Янгийўл, Самарқанд кўчаси, 44. 1998 йил.

© «Университет» нашриёти 1998.

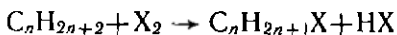
І БО Б. АЛИФАТИК ҚАТОРДАГИ РАДИКАЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

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

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

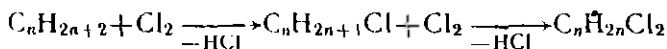
Эркин радикалларнинг ташқи валент орбитали битта жуфтлашмаган электрон тутати. Масалан, $(CH_3)_3C^{\cdot}$, $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$. Шундай жуфтлашмаган электроннинг бўлиши эркин радикалларнинг парамагнитлилиги, реакцияга киришиш қобилиятининг юқорилигининг сабабчиси ҳисобланади. Одатда эркин радикаллар реакцияларда ҳосил бўлади ва жуда тез реакцияга киришиб кетади. Аммо айрим пайтларда барқарор эркин радикаллар ҳосил бўлади. Агар жуфтлашмаган электрон эркин радикалнинг бошқа боғ электронлари билан таъсирлашган бўлса, у қарорли бўлади. Эркин радикалнинг занжири тармоқланган бўлса, унинг димерланиши ва бошқа заррачалар билан реакцияга киришиши нисбатан қийинлашади. Умуман, эркин радикаллар электронейтрал заррачалар бўлиб, бошқа заррачалар билан борадиган реакцияларда қутбланиш омилларининг таъсири катта аҳамиятга эга эмас.

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

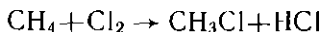


Алканларни галогенлаш нур, температура ёки катализатор таъсирида боради. Алканларнинг тузилиши ва алканларнинг табииати реакциянинг боришига таъсир этади.

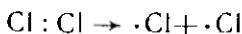
Хлор алканлар билан нур ёки температура таъсирида реакцияга киришади ва хлоралканларни беради:



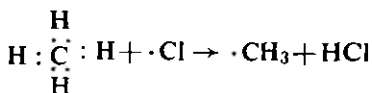
Метанга хлор таъсир эттирилганда бир атом хлор метандан бир атом водородни тортиб олади, хлорнинг бошқа атоми эса водород ўрнига ўтиради ва реакция натижасида хлорметан билан водород хлорид ҳосил бўлади:



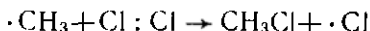
Хлорлаш реакцияси натижасида CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 аралашмаси ҳосил бўлади. Реакциянинг дастлабки босқичида хлор молекуласи нур ёки қиздириш таъсирида гомолитик равишда хлор радикалларига парчаланади:



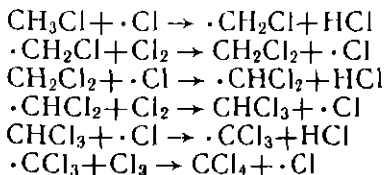
Хлор атомининг электронга мойиллиги юқори бўлганлиги сабабли метандан водород атоми тортиб олади ва метил радикалини ҳосил қилади:



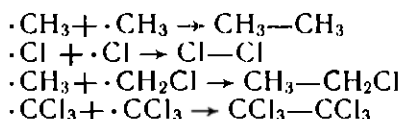
Метил радикали ўз навбатида хлор молекуласидан хлор атоми тортиб олади ва хлорметанга ўтади:



Шундай қилиб, реакцияда ажралиб чиққан хлор радикали реакцияни занжирли равишда давом этишини таъминлайди (Семёнов Н. Н.).



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

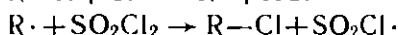
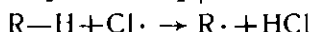
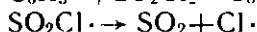
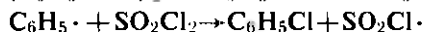
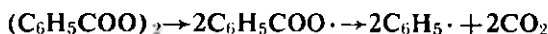


Кислород кўпгина радикал реакцияларнинг боришини секинлаштиради, чунки радикал билан таъсирлашиб, реакция қобилияти ёмонроқ бўлган пероксид радикалини ҳосил қилади. Шунинг учун кислород радикал жараёнларни ингибитори (тўхтатгичи) ҳисобланади:



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

Хлорлаш реакцияси сульфурилхлорид ёрдамида бензоил пероксид иштирокида олиб борилса, фақат монохлоралканларни олиш мумкин:



Бир неча углерод атоми тутган алканларда C—H нинг σ -боғларидан ташқари C—C нинг σ -боғлари мавжуд. Бу боғларнинг бир-бирига таъсири кам бўлса ҳам валент электронлари маълум боғларда лакаллашган. Аммо алкан молекуласида σ -боғлар сонини ортиши унинг таъсирини ўзгартиради.

Шунинг учун n-алканлар занжирида углерод атомининг сони ортган сари уларнинг галогенлаш реакциясидаги фаоллиги ортади. Бу эса углеводородларнинг ионланиш энергиясини камайишига мос келади. Шуни айтиш лозимки, молекула электрон системасининг энг асосий мезонларидан бири ионланиш энергияси ҳисобланади. Ионланиш энергиясининг камайиши қуйидагича:

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

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

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

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

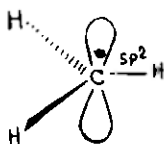
Радикал алмашиниш ва термик парчаланиш реакцияларида оралиқ маҳсулотлар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади. Радикалларни осон ёки қийин ҳосил бўлиши, боғларнинг диссоциаланиш энергияси қийматига ва радикалнинг барқарорлигига боғлиқ.

Қуйидаги жадвалда айрим углеводородларнинг $C-H$ боғларининг диссоциаланиш энергияси қийматлари келтирилган.

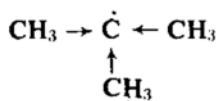
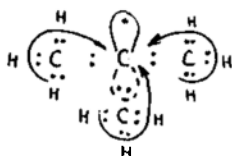
Диссоциаланиш реакцияси	Диссоциаланиш энергияси (ΔH)	
$CH_3-H \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot$	425 кж/моль	102 ккал/моль
$CH_3CH_2-H \rightarrow CH_3-CH_2\cdot + H\cdot$	406	97
$(CH_3)_2CH-H \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot + H\cdot$	395	94
$(CH_3)_3C-H \rightarrow (CH_3)_3C\cdot + H\cdot$	375	90
$CH_2=CHCH_2-H \rightarrow CH_2=CH-CH_2\cdot + H\cdot$	321	77
$C_6H_5CH_2-H \rightarrow C_6H_5CH_2\cdot + H\cdot$	313	75

Демак, $C-H$ боғларининг диссоциаланиш энергияси қиймати қанча кичик бўлса, радикал шунча осон ҳосил бўлади ва у барқарордир. $CH_3\cdot$ ва $CH_3CH_2\cdot$ радикаллар энг бекарор бўлиб, уларнинг ўртача мавжудлик вақти секунднинг 0.001..0.1 улушларига тенг.

Метил радикали деярли текис тузилишга эга бўлиб, реакцияга киришиш қобилияти эса кучли. Метил радикалидаги углерод атоми sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг жуфтлашмаган электрони гибридланмаган р-орбиталда локаллашган:



Тармоқланган занжир тутган радикаллар энг барқарордир, чунки улардаги жуфтлашмаган электрон бошқа атом ва гуруҳларнинг индукцион ҳамда фазовий эффектлари таъсирида делокаллашган:



Радикалларнинг қарорлиги қуйидаги тартибда ортиб боради:

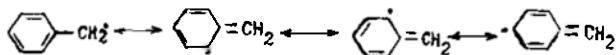
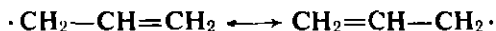


Бунинг сабаби, радикалларнинг жуфтлашмаган электрони қўшни углерод атомларининг C—H боғларининг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашган. Бирламчидан иккиламчи радикалга ва ундан учламчи радикалга ўтган сари тақсимланмаган электрон жуфтларининг сони ортиб боради, бу эса радикалларнинг амалда кузатиладиган қарорлиги қаторига жуда мос келади.

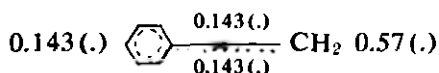
Демак, радикалнинг қарорлиги уни жуфтлашмаган электронини молекуланинг қолган қисми билан қанчалик таъсирида эканлигига боғлиқ.

Аллил ва бензил радикаллари осон ҳосил бўлади ва турли реакцияларга яхши киришади. Улар оддий эркин алкил радикалларга қараганда ҳам қарорли, улар узоқроқ вақт давомида мавжуд.

Аллил ва бензил радикалларининг қарорлигига сабаб, уларнинг жуфтлашмаган электронлари қўш боғнинг л-электронлари билан таъсирлашган. Аллил ва бензил радикалларининг резонанс (мезомер) формуллари қуйидагича ёзилади:

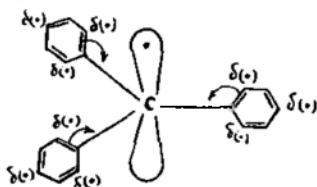


Бу радикалларнинг электрон булути зичлиги тақсимо-тини эса қуйидагича таъсирлаш мумкин:



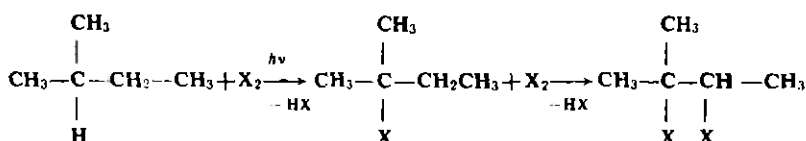
Трифенилметил-радикал аллил- ва бензил-радикалларга нисбатан ҳам барқарордир. Агар жуфтлашмаган электрон тутган углерод атомида бензол ҳалқасини сони қанча

кўп бўлса радикал шунча барқарордир. Трифенилметил-радикалининг жуфтлашмаган электрони учта бензол ҳалқасининг п-электронлари билан таъсирлашиши ҳисобига делокаллашган:

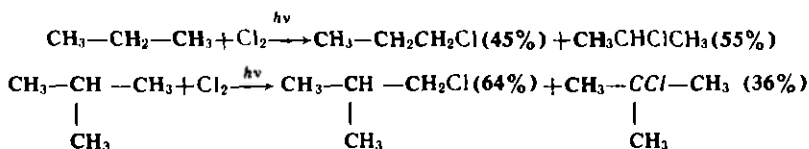


Умуман, эркин радикаллар қанча кўп барқарор бўлса, улар шунча осонроқ ҳосил бўлади. Аммо радикалнинг барқарорлиги ошган сари, унинг реакция қобилияти пасаяди. Кўпинча, ўринбосарларнинг М-эффекти таъсирида радикалларнинг барқарорлиги ошади.

Эркин радикал механизмда борадиган реакцияларда, дастлаб алканларнинг учламчи ёки иккиламчи углерод атомларидаги водородлар галогенга алмашади. Бундай реакцияларга селектив реакциялар деб аталади. Селектив реакциялар деб, органик молекуланинг реакция бориши эҳтимол қилинган бир неча ҳолатларидан, фақат битта ҳолатида кимёвий ўзгаришлар боришига айтилади. Селектив реакцияларда ўрин алмашиниш маълум кетма-кетлик асосида бориши лозим. Масалан,



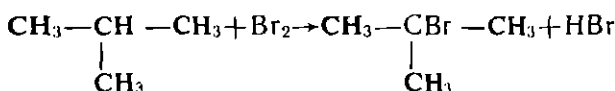
Аммо алканларнинг реакциясида бу кетма-кетлик деярли бузилади. Масалан,



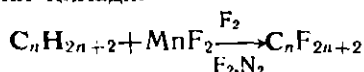
Селективликка алканнинг тузилишидан ташқари реагентнинг фаоллиги ва реакциянинг тезлиги таъсир кўрсатади. Реагент қанча фаол бўлса, реакциянинг тезлиги шунча каттарок, селективлик эса шунча кичикроқ бў-

лади. Галоген радикаларининг селективлиги қуйидаги каторда ортади: $F < Cl < Br$.

Бромлаш хлорлашга нисбатан селектив жараёнدير:



Алканларга тўғридан-тўғри фтор таъсир эттирилса, реакция жуда тез бориб, натижада алкан қўмирга айланади. Реакцияда кўп микдорда иссиқлик чиққанлиги сабабли, реакция портлаш билан тугайди. Шунинг учун алканларни фторлашда алкан буғининг фтор ёки унинг азот билан аралашмаси $200-300^\circ\text{C}$ да металл фторидлар — CoF_2 , AgF , MnF_2 юзасидан ўтказилади. Алканнинг ҳамма водород атоми фторга алмашади ва перфторалканларни ҳосил қилади:

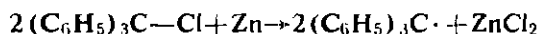


Иод пассив галоген бўлганлиги учун алканларни иодлаш реакцияси бормади.

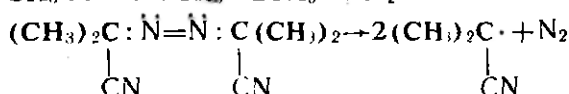
Эркин радикаларни бир неча усуллар билан ҳосил қилиш мумкин. Биринчи марта 1929 йили Панет радикаларни ҳосил қилиш ва ўрганиш мумкинлигини аниқлаган. У металлорганик бирикма $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ни юқори ҳароратда парчалаб, метил радикалини ҳосил қилган:



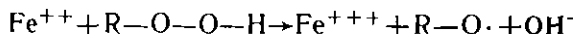
Трифенилхлорметандан натрий ва рух метали иштирокида киздириб трифенилметил радикали олинади:



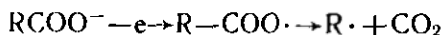
Фотохимёвий парчалаш билан радикал ҳосил қилиш мумкинлигини юқорида айтиб ўтдик. Органик пероксидлар, азобирикмалар, азодиизобутиронитрил (АИБН) паст ҳароратда парчаланadi. Шунинг учун, улар эркин радикал ҳосил қилувчи моддалар — бошлаб юбурувчилар сифатида ишлатилади. Масалан,



Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ёрдамида ҳам радикаллар ҳосил қилиш мумкин:



Бундан ташқари карбон кислоталарнинг тузлари электролиз қилинса радикаллар ҳосил бўлади:



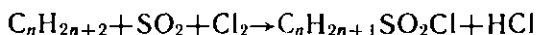
Механик энергия ёрдамида боғларни узиш мумкин. Ультратовуш ёрдамида тебранишлар, жуда тез аралаштириш, тебранма тегирмонларда майдалаш органик модда молекула боғларини радикал парчалашга олиб келади. Боғларни механик энергия ёрдамида радикал ҳосил қилиб парчалашга механокимё деб юритилади.

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

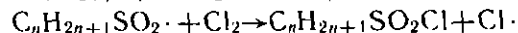
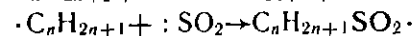
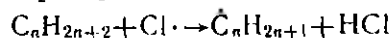
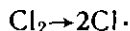
Юқори ҳароратда сульфат кислота алканларни оксидлайди ва CO_2 ҳамда сув ҳосил қилади.

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

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



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

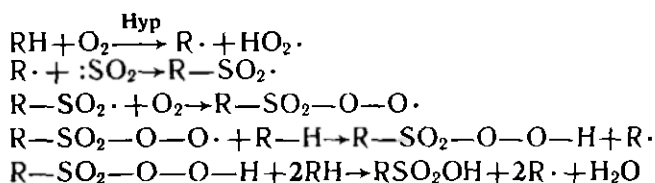


Реакция натижасида техник жиҳатдан жуда аҳамияти катта бўлган алкансульфохлоридлар олинади. Айниқса, узун занжирли алканлардан олинган алкансульфохлоридлар тери ошлашда ишлатилади. Уларни ишқор таъсирида гидролизга учратилса алкилсульфонатлар олинади. Алкан

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

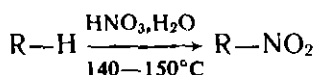
Узун занжирли алканлар нур ёки бошлаб берувчи моддалар иштирокида сульфит ангидрид ва кислород билан реакцияга киришиб, алкансульфокислоталарнинг аралашмасини беради.

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

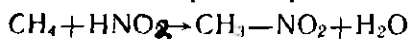


Реакциянинг охириги маҳсулоти алкансульфокислота — ювиш ва юмшатиш воситалари олиш учун ишлатилади.

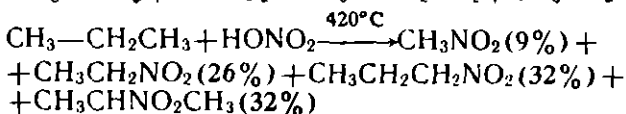
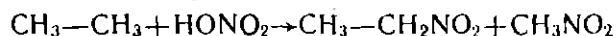
Алканларга нитрат кислотанинг суюлтирилган эритмаси ёки азот оксидлари юқори ҳароратда таъсир этилса, нитролаш реакцияси боради. 1889 йилда М. И. Коновалов алканларни суюқ фазада нитролаш реакциясини амалга оширди. У реакцияни 140—150°C да 10—25% нитрат кислота билан оғзи ёпиқ найларда олиб борган:



Газ фазада нитролаш реакциясини 1930 йилда Х. Гесс амалга оширган. Алкан ва нитрат кислотанинг буғлари махсус реакторда бир неча дақиқа (0.2—2 секунд) ичида, 420—480°C ҳароратда қиздирилади ва тез совутилади. Бунда метан деярли нитрометанга ўтади:



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



ХМОР

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

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

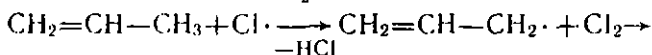
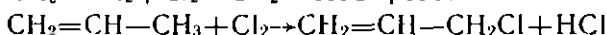
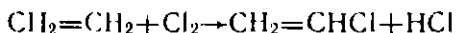
1. $\text{HONO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2$
2. $2\text{HONO}_2 \rightarrow \cdot\text{ONO}_2 + \cdot\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{HONO}_2 \rightarrow 2\dot{\text{N}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
4. $\text{HONO}_2 + \text{HONO} \rightarrow 2\dot{\text{N}}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Биринчи ҳолатда реакцияни бошлаб берувчи радикал $\cdot\text{OH}$ ҳосил бўлади. Иккинчи, учинчи ва тўртинчи ҳолатларда бу вазифани $\cdot\text{ONO}_2$ ёки $\cdot\text{NO}_2$ радикаллар бажаради.

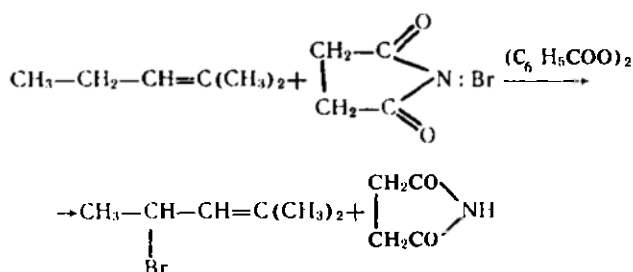
Реакция натижасида вужудга келган $\text{R}\cdot$ радикал $\cdot\text{NO}_2$ билан таъсирлашиб нитробирикмани беради.

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

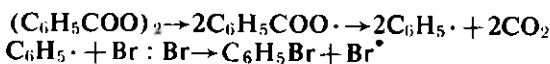
Юқори ҳароратда ҳатто тўйинмаган углеводородларни ҳам радикал алмашилиш реакциясига киритиш мумкин. Масалан, этен, пропен $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ҳароратда хлор билан бирикиш реакциясига эмас, балки ўрин алмашилиш реакциясига киришади:



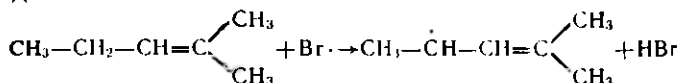
Шунингдек, аллил ҳолатига галоген киритишда махсус галогенлаш реагенти $-\text{N}-$ бромсукцинимид кўп қўлланылади. Бу усулни 1942 йилда Вол-Циглер таклиф этган бўлиб, реакция паст ҳароратда ва бензил пероксид иштирокида боради:



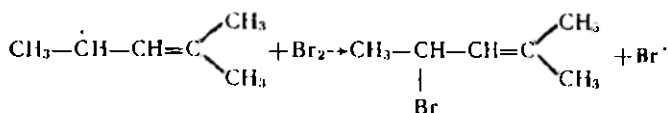
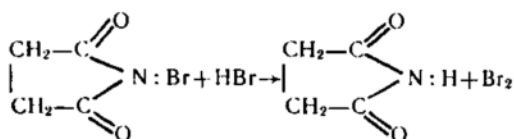
Бромлаш реакцияси куйидаги механизм бўйича боради. N-Бромсукцинимиднинг аста-секин парчаланиши натижа-сида жуда оз миқдорда бўлса ҳам бром молекуласи ҳо-сил бўлади. Бром эса бошлаб берувчи билан реакцияга киришади ва эркин бром радикалига айланади:



Бром радикали эса аллил ҳолатидаги водородни тортиб олади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган HBr жараёни боришини таъминлайди:



Ацетилен углеводородлар бундай реакцияга кириш-майди.

2 Б О Б. ТҮЙИНГАН УГЛЕРОД АТОМИДА БОРАДИГАН НУКЛЕОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Нуклеофиль алмашиниш реакцияси органик кимёда жуда кенг тарқалган реакция тури бўлиб, органик моддалар синтезида кўп ишлатилади. Айниқса, тўйинган углевод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакцияси ҳозирги даврда батафсил ўрганилган. Тўйинган углевод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакция механизми ҳақидаги асосий тушунча инглиз олимлари К. Ингольд ва Р. Хьюз томонидан таърифлаб берилган.

Нуклеофиль алмашиниш реакциясида нуклеофиль реагент — Nu: ўзининг тақсимланмаган электрон жуфти билан субстрат ($R^{6+} : A^{6-}$) молекуласининг электрон булути зичлиги нисбатан камайган марказига ҳужум қилиб, σ -боғни гетеролитик узади ва углевод билан боғланган A: электрон жуфти билан сиқиб чиқаради.

Умумий ҳолда, реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Nu: + R^{6+} - A^{6-} \rightarrow Nu-R + A:$$

нуклеофиль субстрат нуклеофуг
реагент

Нуклеофиль реагентлар деб, тақсимланмаган электрон жуфтини ёки қутбли боғнинг иккита боғловчи электрони ни реакцияларда осон бериб, электрофиль билан боғ ҳосил қиладиган электронодонор хоссага эга бўлган заррачаларга айтилади. Буларга тақсимланмаган электрон жуфти тутган анионлар, ион жуфтлари ва кучли ионланишга мойил бўлган қутбли нейтраль молекулалар киради. Атомлари тақсимланмаган электрон жуфтлари тутган ёки нисбатан кичик ионланиш энергиясига эга бўлган барча нейтраль бирикмалар ҳам нуклеофиль реагентларга киради.

Нуклеофиль атомининг турига қараб, нуклеофиль реагентлар классификация қилинади:

H — нуклеофиллар — $H:^-$ (гидрид ион), $Li^+AlH_4^-$, $Na^+BH_4^-$

N — нуклеофиллар — $R_2\ddot{N}:^-M^+$ (металл амидлари ва уларнинг ҳосилалари), $R_3N:$, R_2NH , RNH_2 , $:NH_3$

C — нуклеофиллар — $R:^-M^+$ (карбанионлар), $R^{6-} - M^{6+}$ (металлорганик бирикмалар), алкенлар, алкадиенлар, аренлар

S — нуклеофиллар — $H:\ddot{S}:^-M^+$, $R:\ddot{S}:^-M^+$, $H-\ddot{S}-H$, $R-\ddot{S}-R$

P — нуклеофиллар — R_3P

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

Субстратлар қутбланган молекулалар бўлиб, таркибида мусбат зарядланган реакция марказига эга бўлган алкил-галогенидлар, моноалкилсульфатлар, толуолсульфокислоталар ва бошқа бирикмалар киради.

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

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

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

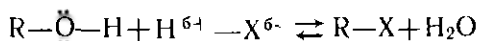
1. Мономолекуляр нуклеофил алмашилиш реакциялари, белгиси, S_N1

2. Бимолекуляр нуклеофил алмашилиш реакциялари, белгиси, S_N2

1 сони мономолекуляр реакция, 2 сони эса бимолекуляр реакция эканлигини билдиради.

Нуклеофил алмашилиш реакцияларига спиртлардан галогеналканларни олиш ва уларнинг турли хил реакциялари мисол бўлаолади. Спиртлардаги гидроксил гуруҳни галоген атомига алмаштириш учун HX , PCl_3 , PCl_5 , PI_3 ($P+I_2$), PBr_3 ($P+Br_2$) ва $SOCl_2$ лардан фойдаланиш мумкин.

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



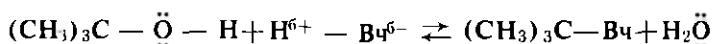
Бу реакцияда галогенид кислоталарнинг реакцияга киришиш қobiliяти галоген анионнинг нуклеофиллигига боғлиқ. Иод-, броманионлари хлор — ва айниқса фтор — анионларига қараганда кучли реагентлар бўлганлиги учун иодид ҳамда бромид кислоталарнинг спиртлар билан реакцияси хлорид кислотага нисбатан енгилроқ боради. Фторид

кислота жуда кучсиз кислота бўлганлиги учун фторли бирикмаларни олиб бўлмайди. Шунинг учун амалиётда кўпроқ бромид ва хлорид кислоталар қўлланилади. $\text{H}-\text{X}$ ларнинг фаоллиги қуйидаги қаторда пасайиб боради:

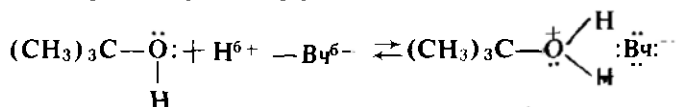


Реакция спирт радикалининг тузилишига қараб, $\text{S}_{\text{N}}1$ ёки $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. Реакция бирламчи спиртларда кийинроқ, иккиламчи спиртларда осонроқ ва учламчи спиртларда жуда тез боради.

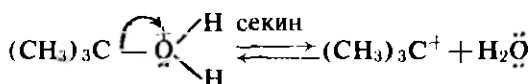
1. Учламчи бутил спирт концентрланган бромид кислота билан реакцияга киришиб, учламчи бутил бромидни ҳосил қилади:



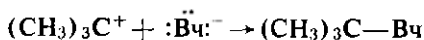
Реакциянинг биринчи босқичида спирт кислородининг тақсимланмаган электронлари кислота протони ҳисобига протонлашади. Бу кислота — асос реакцияси бўлиб, спирт асос сифатида реакцияга киришади. Бромид кислота протонининг учламчи бутил спиртига ўтиши жуда тез ва камроқ энергия сарф этиш билан амалга ошади:



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



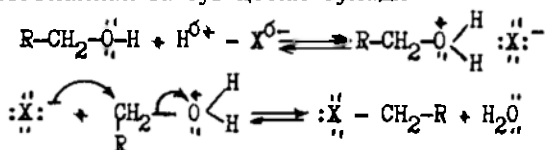
Реакциянинг охириги босқичида бром аниони учламчи бутилкарбокатион билан таъсирлашиб, реакция маҳсулотини беради:



Демак, бром аниони нуклеофил сифатида ўзининг боғловчи электрон жуфтini углерод атомига беради. Бу реакцияларнинг ҳар бир босқичида фақатгина спиртдаги углерод атомининг валент боғлари ўзгармоқда. Шунинг учун реакциянинг тизлиги фақат карбокатионнинг ҳосил

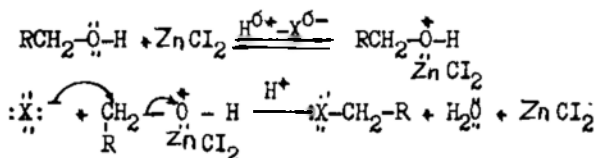
бўлиш тезлигига боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама $v=k[(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2]$ билан ифодаланади. Бу мономолекуляр нуклеофилъ алмашилиш реакциясидир (S_N1).

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

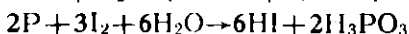
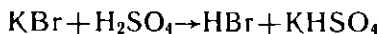


Бу реакцияда бир вақтнинг ўзида икки молекуланинг валент боғлари ўзгаради. Реакциянинг тезлиги спирт ва HX концентрациясига тўғри пропорционалдир. Реакция иккинчи тартибли ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $v=k[\text{RCH}_2\text{OH}][\text{HX}]$. Бу бимолекуляр нуклеофилъ алмашилиш реакциядир (S_N2).

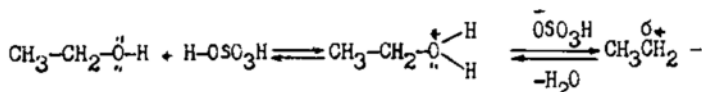
Бирламчи спиртлар $\text{H}-\text{X}$ билан реакцияга секин киришгани учун жараёни тезлатиш мақсадида катализатор рух хлорид ишлатилади, у спиртдаги $\text{C}-\text{OH}$ боғнинг узилишини қуйидагича енгиллаштиради:

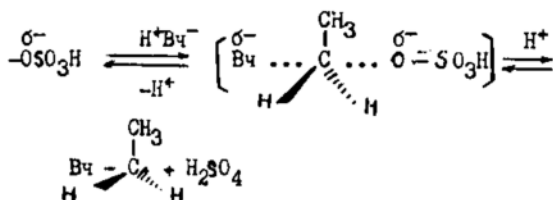


Реакцияларда, қўпинча галоид кислота ёки водород галогенидлар эмас, балки уларни ҳосил қиладиган реагентлардан фойдаланилади:



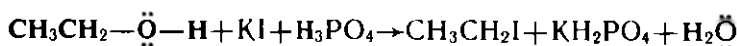
Бу реакцияларда масалан, этил бромид ҳосил бўлиш реакция механизмини қуйидагича ёзиш мумкин:



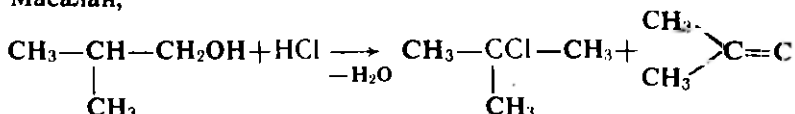


Иодалканларни олиш учун иодид кислотада фойдаланиш мумкин. Аммо шуни айтиш лозимки, иодид кислотада қўллашнинг қуйидаги камчилиги бор. Биринчидан, унинг нархи қиммат, иккинчидан ҳосил бўлган иодалкан алкангача қайтарилиб кетиши мумкин. Бу камчиликлар уни кенг қўллашни чеклаб қўяди.

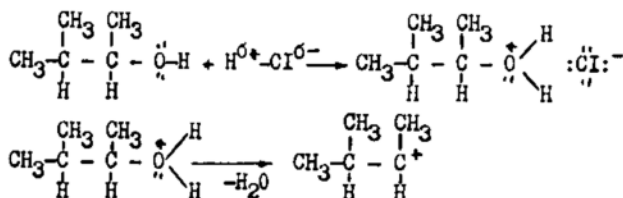
Аммо иодалканларни спиртлардан олишни натрий иодид ёки калий иодид билан 95% ортофосфат кислотада олиб борилса, бирламчи, иккиламчи ва учламчи иодалканлар юқори унум (90%) билан ҳосил бўлади:



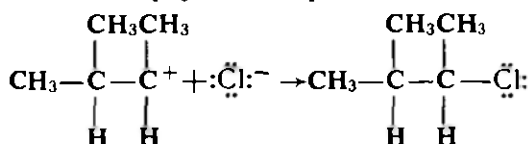
Спирт гидроксил гуруҳини галогенга алмаштириш реакциясида изомерланиш боради ва алкен ҳосил бўлади. Масалан,



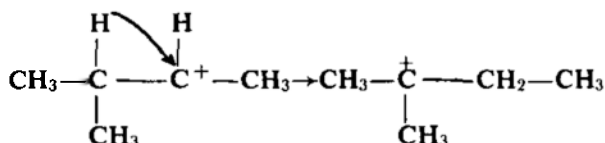
Спиртлар $\text{H}-\text{X}$ билан таъсирлашганда нуклеофил алмашиш маҳсулотларидан ташқари оддий эфирлар, алкенлар ва қайта гуруҳланиш жараёнлари боради. Бундай жараёнлар мономолекуляр механизмда борадиган реакцияларда кўпроқ кузатилади. Масалан, 3-метилбутанол-2 ва HCl реакциясида сув ҳамда иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатион ҳосил бўлади.



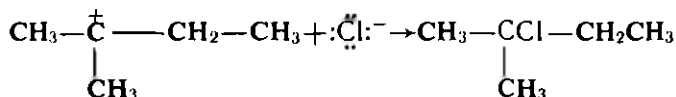
Бу карбокатион хлор аниони билан реакцияга киришиб, 2-метил-3-хлорбутанни беради:



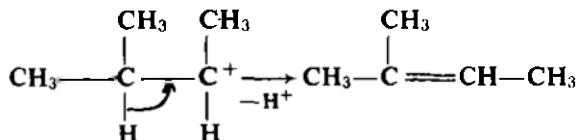
Аммо иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатионда, 1,2-гидрид силжиш рўй берса, у барқарор учламчи 2-метилбутил-2-карбокатионга айланади:



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



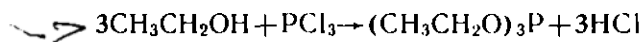
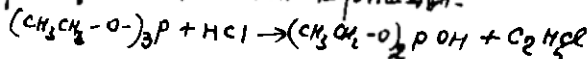
Агар иккиламчи 3-метилбутил-2-карбокатиондан протон ажралиб чиқса 2-метилбутен-2 ҳосил бўлади:



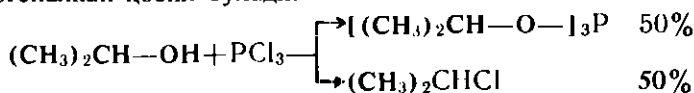
Этил спиртдан этил бромид олиш реакциясида ҳам қўшимча маҳсулотлар — этилен ва диэтил эфир ҳосил бўлади.

Спиртлардаги гидроксил гуруҳни галогенга алмаштиришда фосфорнинг галогенли бирикмаларидан ва тионил хлориддан фойдаланилади. Реакцияда PBr_3 ва PI_3 ўрнида фосфор ва галогенлар қўлланилади. Бирламчи спирт PCl_3 билан галогеналкан ҳосил қилмай, балки фосфор кислотанинг эфирини ва HCl беради:

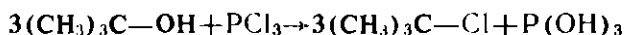
Ва у н с л реакцияга қисман ирншдн:



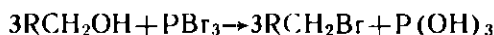
Агар спирт иккиламчи бўлса, тенг микдорда эфир ва галогеналкан ҳосил бўлади:



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

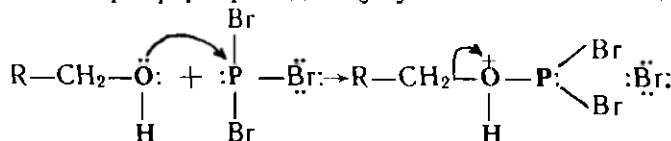


Бромалканларни олиш учун спиртлар ва PBr_3 реакциясидан фойдаланилади:



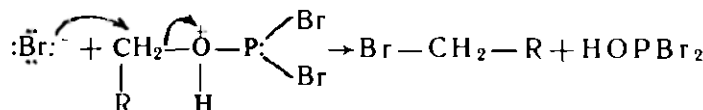
Бу реакция айрим камчиликларга эга бўлишига қарамай бромалканлар олишнинг энг яхши усулидир.

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

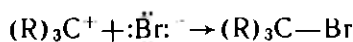
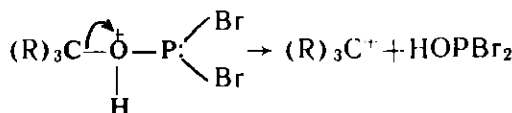


Кейин эса, бром аниони фосфор тутган молекула билан S_N1 ёки S_N2 механизмда реакцияга киришади.

Бирламчи спирт ва фосфор бромид реакцияси S_N2 механизмда кетади:



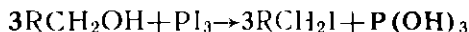
Учламчи спирт билан фосфор бромид реакцияси эса S_N1 механизмда боради:



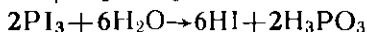
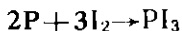
Фосфор иодид фосфор бромид ва хлоридга нисбатан реакцияга яхши киришади. Реакция механизми эса фосфор бромид реакциясига ўхшаш.

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

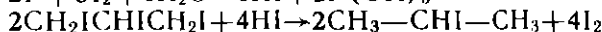
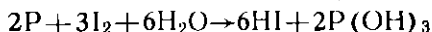
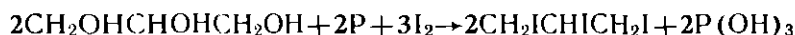
ҳосил қилади:



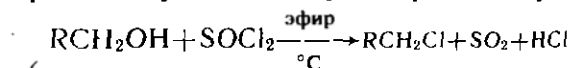
Реакция сув иштирокида борса, бошқачароқ кетади. Намланган қизил фосфорни аста-секин спирт ва иод аралашмасига қўшилса фосфор иодид, водород иодид ва фосфор кислота ҳосил бўлади:



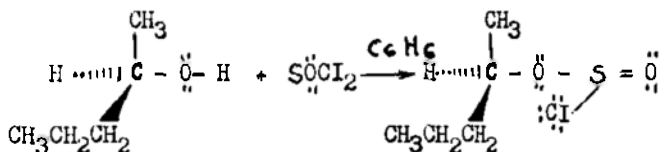
Фосфор иодид, водород иодид аралашмадаги спирт билан таъсирлашади ва бир вақтнинг ўзида нуклеофил алмашилишдан ташқари қайтарилиш реакциялари ҳам боради. Бундай реакциялардан фойдаланиб, глицерин, сув, иод ва қизил фосфордан 2-иодпропан синтез қилинади. Реакция умумий ҳолда қуйидагича боради:



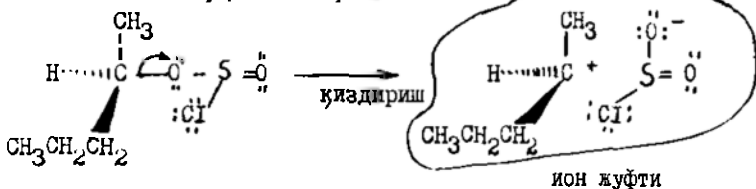
Алкилхлоридларни спиртлардан олишнинг энг яхши усули тионил хлориддан фойдаланиш бўлиб, реакция тез боради ва қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлмайди:



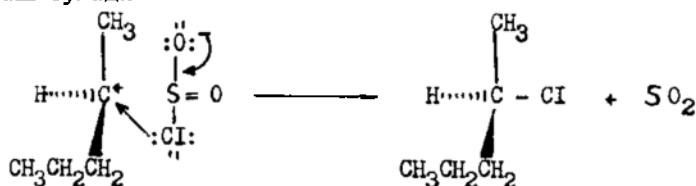
Бу реакция S_Ni механизмда боради. S_Ni — ички молекуляр нуклеофил алмашилиш реакциясидир. Бу реакциянинг афзаллиги шундаки, углерод атомининг конфигурацияси сақланиб қолади. Масалан,



Алкилхлорсульфит киздирилганда қарама-қарши ионларга парчаланadi ва эритувчи молекулалари билан ўраб олинган ион жуфтini беради:



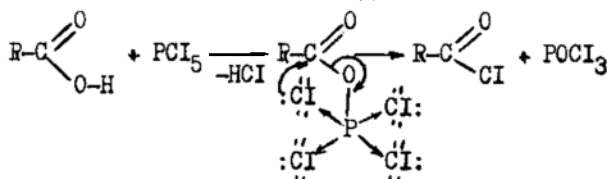
Кейин эса ион жуфти парчаланиб хлоралканни беради. Шунн айтиш керакки, анион ClSO_2^- карбокатионга фақат бир томондан ҳужум қилади ва хлоралканнинг конфигурацияси алкилхлорсульфитнинг конфигурацияга ўхшаш бўлади:



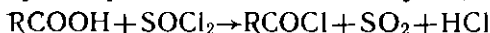
Карбон кислоталардаги гидроксил гуруҳни ҳам галогенга алмаштириш мумкин. Бунинг учун карбон кислоталарга ёки уларнинг тузларига PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ёки фосген COCl_2 таъсир эттирилади. Масалан,



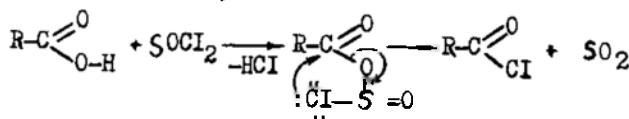
Реакция карбон кислота карбоксил гуруҳи водородининг алмашини билан бошланади:



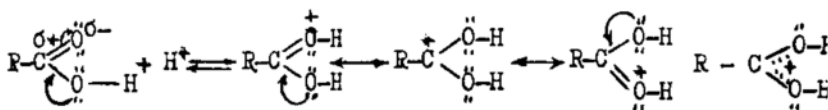
Тионил хлорид иштирокидаги реакцияларда тоза ҳолдаги хлорангидрид ҳосил бўлади, чунки реакциянинг бошқа маҳсулотлари — HCl ва SO_2 газ бўлиб, осон учиб кетади:



Реакция механизми қуйидагича:



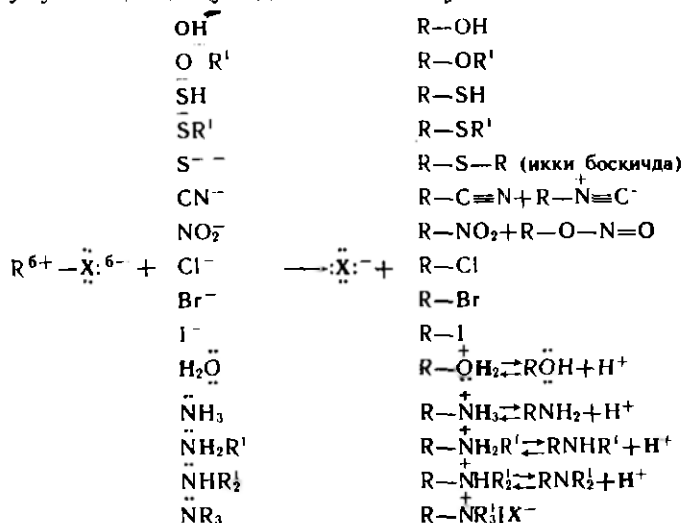
Карбон кислота карбоксил гуруҳи гидроксилни галлоид кислоталар таъсирида галоген атомга алмаштириш мумкин эмас. Кислота протони карбонил гуруҳнинг кислородига бирикади ва натижада иккала кислород атомининг қиймати бир хил бўлиб қолади:



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

Галогенбирикмалардан спиртлар, оддий ва мураккаб эфирлар, нитробирикмалар, нитриллар, тиоспиртлар, тио-эфирлар ва умуман улардан турли органик класс бирикмаларни синтез қилишда фойдаланилади.

Галогеналканлардан турли моддалар олиш қаторини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



R — алкил радикал

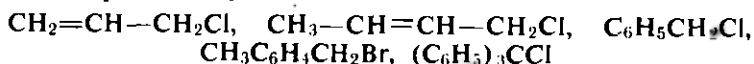
X — галоген

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

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

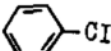
1. Нормаль реакцияга киришиш қобилиятига эга бўлган галогенбирикмалар. Бу тур галогенбирикмаларга таркибида $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ боғи тутган галогеналканлар киради. Масалан, CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$.

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



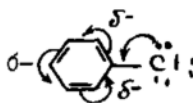
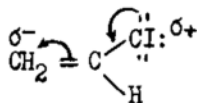
Бу турдаги галогенбирикмалар нуклеофил алмашиниш реакцияларига яхши киришади. Реакция жараёнида аллил- ва бензилкарбокатионлари осон ҳосил бўлади, чунки улар барқарор катионлардир.

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

Галогенбирикма	Диполь моменти, μ , Д
CH_3CH_2Cl	2,0
$CH_2=CHCl$	1,44
	1,58

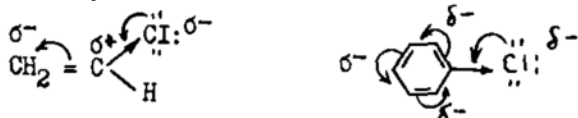
Углерод атоми гибридланишини sp^3 ҳолатдан sp^2 га ўзгариши $C-X$ боғнинг кутбланишининг камайишига олиб келади. Бунинг натижасида углерод атомининг электронманфийлиги ортади ва хлор атомининг тақсимланмаган электрон жуфтлари алкен қўш боғининг ёки ароматик ҳалқанинг π - электронлари билан таъсирлашади.

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

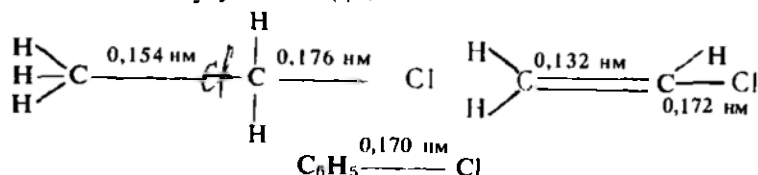


Бундай таъсирлишиш оқибатида π -электронлар зичлигининг тақсимланиши ва $C-Cl$ боғнинг характери ўзгаради.

Бир вақтнинг ўзида σ -боғлар бўйлаб, кучли электроноакцептор индуктив эффект ($-I$) таъсир кўрсатади ва бу умумий таъсирни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



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



Винил галогенидларнинг ионланиш энергиясини текшириш шуни кўрсатдики, улар этенга нисбатан кўпроқ электронодонор характерга эга экан. Этеннинг ионланиш энергияси 10,5 эВ бўлса, винил фторидники 10,4 эВ ва винил хлоридники 10 эВ тенг.

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

Шундай қилиб айтиш мумкинки, галогеналкенлар ва галогенаренларнинг нуклеофиль реагентлар билан реакцияси ҳар доим қийин боради, реакцияларни бориши учун оғир шароит талаб этилади.

Галогеналкенларнинг нуклеофиль алмашилиш реакцияси нуклеофиль реагентлар билан қўп ҳолларда бормайди. Масалан, винил галогенидларнинг ишқорлар, алкоксидлар ва аммиак билан реакцияси оддий шароитда бормайди: $CH_2=CH-X + NaOH$, $R-\ddot{O}: , \ddot{N}H_3, AgNO_3 \rightarrow$ реакция кетмайди.

Галогеналканлар галогеналкен ва галогенаренларга қараганда нуклеофиль алмашилиш реакцияларига осонроқ киришади. Галогеналканлардаги углерод-галоген боғини узиш учун нисбатан камроқ энергия сарф этилади. Углерод-галоген боғнинг энергияси галоген атомининг табиатига боғлиқ. $C-F$ боғ жуда мустаҳкам бўлса, $C-I$ боғ кучсиз боғ ҳисобланади.

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

Боғ	Боғ энергияси, кж/моль	Диполь моменти, μ Д	Боғнинг узунлиги, нм
C—F	443	1,81	1,41
C—Cl	328	1,83	0,176
C—Br	279	1,79	0,191
C—I	240	1,60	0,210

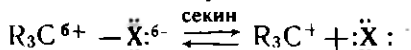
Галоген атомининг электроманфийлиги углерод атомининг электроманфийлигидан катта бўлганлиги учун, C—X боғ электронларининг зичлиги галогенга қараб силжиган. Шунинг натижасида углерод ва галоген қисман зарядланган:



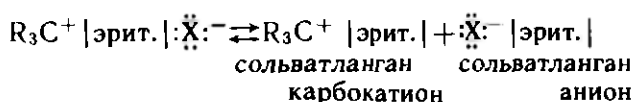
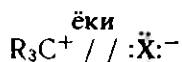
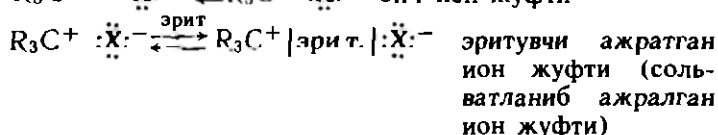
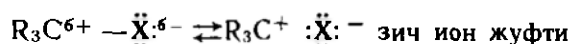
Диполь моментлари билан галоген атомларининг электроманфийлиги ўртасида мутаносиблик йўқ. Углерод-фтор боғининг диполь momenti катта қийматга эга бўлиши керак эди. Аммо диполь моментига галогенларнинг электроманфийлигидан ташқари, уларнинг тақсимланмаган электрон жуфтлари ва ковалент радиуслари ҳам таъсир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

Гидролиз галогеналканлар учун энг характерли реакция ҳисобланади. Реакция радикалнинг тузилишига қараб, биринчи тартибли мономолекуляр нуклеофилъ алмашиниш (S_N1) ёки иккинчи тартибли бимолекуляр алмашиниш (S_N2) механизм бўйича боради.

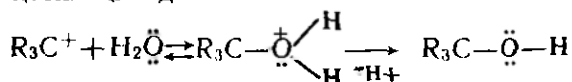
Галогеналкан учламчи радикал тутган бўлса, реакция S_N1 механизмда боради. Бундай реакция икки босқичда амалга ошади. Реакциянинг биринчи секин борадиган босқичида учламчи галогеналкандан карбокатион ҳосил бўлади. Буни содда шаклда қуйидагича ёзиш мумкин:



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



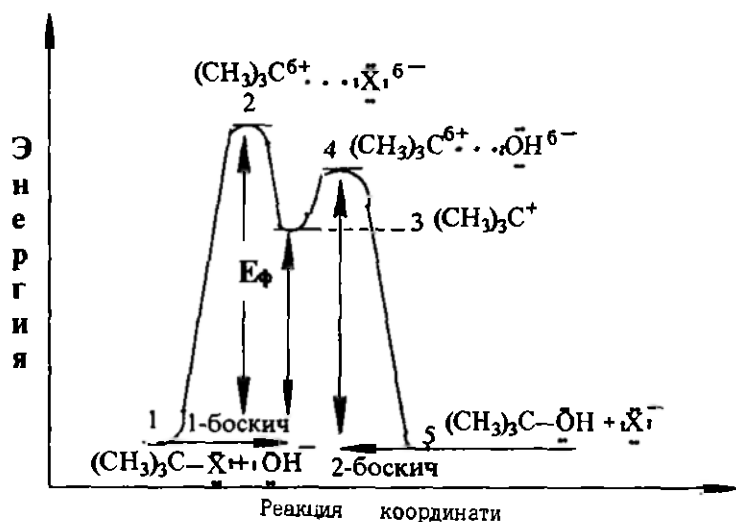
Реакциянинг иккинчи боскичида карбокатион нуклеофиль реагент H_2O билан тез таъсирлашади ва спирт ҳосил қилади:



Реакциянинг умумий тезлиги секин борадиган биринчи боскич билан ўлчанади ва қуйидаги тенглама билан ифодланади:

$$v = k [R_3CX]$$

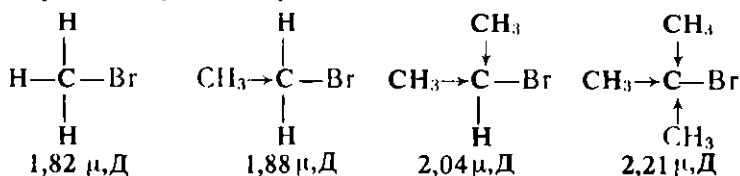
Реакциянинг умумий тезлиги фақат учламчи галогеналканинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, гидроксил ионларнинг концентрациясига боғлиқ эмаслиги реакциянинг энергетик диаграммасидан кўриниб турипти:



S_N1 Реакциянинг энергетик диаграммаси

1. Бошланғич ҳолат энергияси — $(CH_3)_3CCl + :\ddot{O}-H$
2. Ўтиш ҳолат энергияси — $(CH_3)_3C^{\delta+} \cdots :\ddot{O}^{\delta-}$
3. Карбокатион ҳосил бўлиш энергияси — $(CH_3)_3C^+$
4. Ўтиш ҳолат энергияси — $(CH_3)_3C^{\delta+} \cdots :\ddot{O}^{\delta-}-H$
5. Охириги ҳолат энергияси — $(CH_3)_3C-OH + :\ddot{X}:$
6. E_f — фаоллаштириш энергияси.

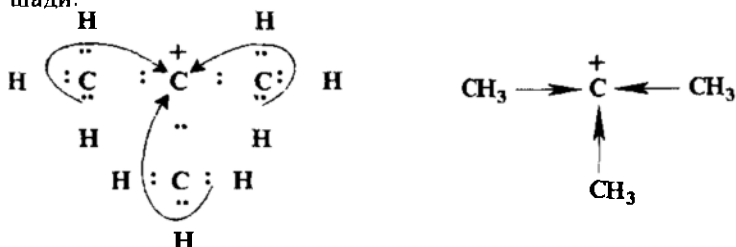
Алкил гуруҳлар электронодонор хоссани намоён қилади, чунки улардаги водород атоми углерод атомига нисбатан биров камроқ бўлса ҳам электроманфийликка эга. Шунинг натижасида алкилгалогенидларнинг марказий углерод атомидаги мусбат зарядини метил гуруҳларнинг водород атомлари қисман ўзига қабул қилади. Марказий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



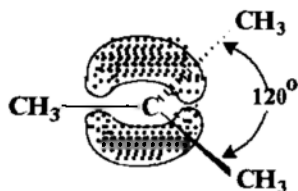
Алкилгалогенид молекуласининг диссоциаланиши натижасида барқарор карбокатион ҳосил бўлиш эҳтимоллиги маълум даражада, ундаги углерод атомида вужудга келадиган тўла мусбат зарядни қандай даражада тақсимланишига боғлиқ.

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

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



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



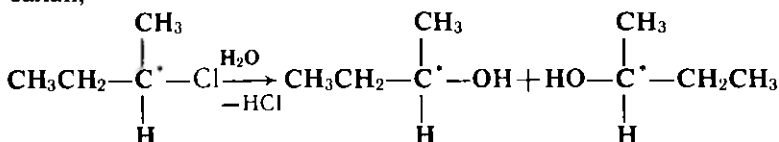
Бўш $2p$ -орбиталь текисликка нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлади.

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

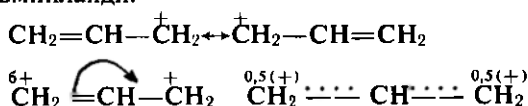
Агар учламчи карбокатионлар учта катта ҳажмли ўринбосарлар тутса, уларнинг барқарорлигига фазовий омил ҳам маълум даражада таъсир кўрсатади.

Агар реакция марказида ҳажми катта турли ўринбосарлар бўлса, реакция S_N1 механизмда боради. Бундай карбокатионнинг нуклеофил реакцияга киришиш тезлиги текисликнинг қайси томонидан ҳужум қилишига боғлиқ

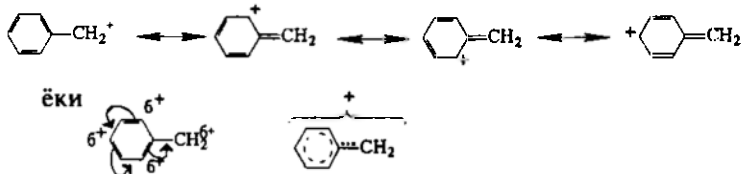
эмас. Реакция натижасида энантиомерларнинг (анти-подларнинг) тенг миқдордаги бирикмаси-рацемат ҳосил бўлади. Шундай қилиб, дастлабки оптик фаол бирикма S_N1 реакцияга киришиб, рацемик маҳсулот беради. Масалан,



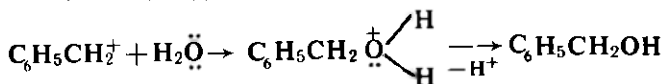
Мономолекуляр нуклеофил алмашилиш реакцияларида учламчи карбокатионларга қараганда аллил — катион ва α - ҳолатида ароматик ҳалқа тутган карбокатионлар осонроқ ҳосил бўлади. Бундай карбокатионларнинг барқарор бўлишига сабаб, улардаги мусбат заряд қийматини тақсимланишида π - боғларнинг электронлари иштирок этади. Масалан, аллил-катионда 2 π - электрон бўлиб, мусбат зарядни 1 ва 3 углерод атомларида баравар тақсимланишини таъминлайди:



Бензил-катион аллил-катионга қараганда ҳам барқарор заррача. Бунинг барқарорлигини резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:

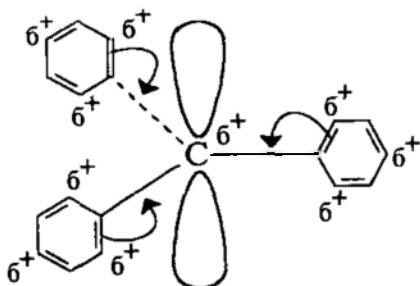


Фенил ядросининг π - электронлари бензил-катионнинг мусбат заряд қийматини камайтиришда қатнашади ва унинг барқарорлигини оширади. Аммо фақат бензил-катион нуклеофил — сув билан таъсирлашиб бензил спиртини ҳосил қилади:

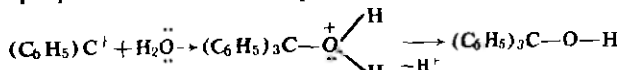


Аллил- ва бензил-катионларга нисбатан ҳам жуда барқарор карбокатион мавжуд. Бу трифенилметил-катион

бўлиб, ундаги марказий углерод атомининг мусбат заряди учта бензол ядросининг π -электронлари бўйлаб тақсимланган:

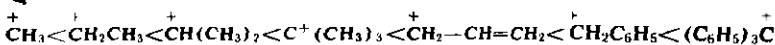


Трифенилметил-катион сув билан реакцияга киришиб трифенилметанолни беради:



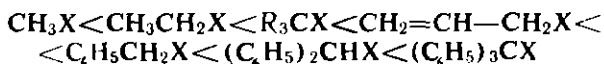
Шундай қилиб, карбокатионларнинг барқарорлиги ва уларни ҳосил бўлиш тезлиги қуйидаги қаторда ортиб боради:

$\text{S}_{\text{N}}2$ турдаги реакция тезлиги ортади



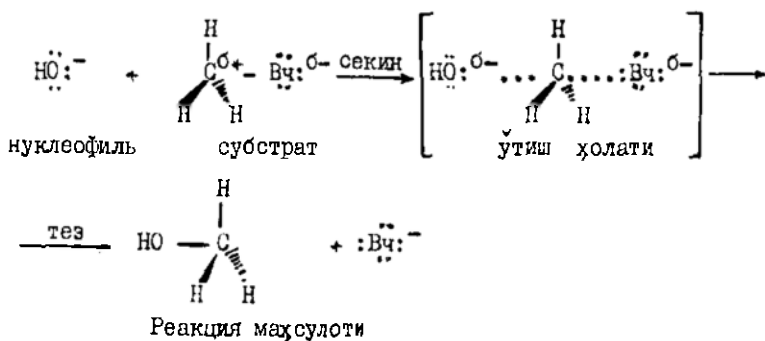
$\text{S}_{\text{N}}1$ турдаги реакция тезлиги ортади

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



Бу эса ҳосил бўладиган карбокатионларнинг юқорида келтирилган барқарорлигига мос келади. Карбокатионнинг барқарорлигининг ошиши мусбат зарядланган марказий углерод атоми зарядини қанчалик тақсимлашишига боғлиқ. Метилкарбокатиондан учламчи трифенилметил-катионга ўтганда, уларнинг барқарорлигини ошиши, алкил гуруҳларнинг $+I$ -эффектининг ошиши, гиперконъюгация ва мезомер эффект ҳамда фазовий омиллар ҳисобига содир бўлади.

Бирламчи галогеналканларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияси $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. Бунга метилбромидни ишқорнинг суви эритмаси билан реакцияси типик мисол бўлади:

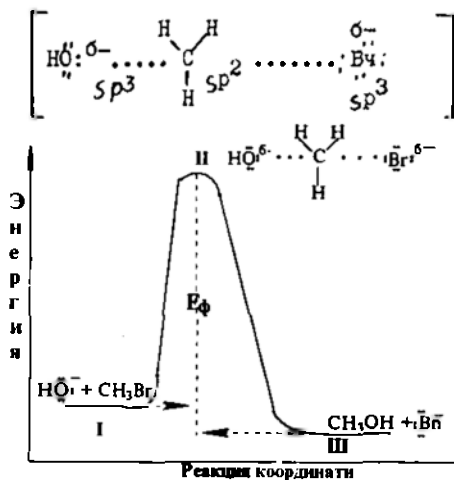
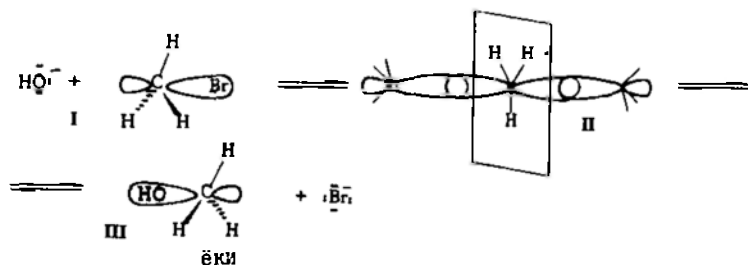


Реакциянинг умумий тезлиги метилбромид ва ишқорнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир:

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

Реакция икки хил заррачаларнинг ўзаро тўқнашуви натижасида боради. Нуклеофил реагент-гидроксил анион субстрат метилбромид молекуласининг мусбат зарядланган марказига электростатик жиҳатдан жуда қулай бўлган ва чиқиб кетадиган бром анионига қарши томондан ҳужум қилади. Агар гидроксил анион углерод ва бром атомларини боғлайдиган марказга тўғри чизик бўйича яқинлашиб келса, энг кам энергия талаб этилади. Гидроксил анион маълум бир масофадан бошлаб, субстрат молекуласининг мусбат зарядланган маркази билан таъсирлаша бошлайди. Бир вақтнинг ўзида углерод ва бром атомлари орасидаги масофа ўзая боради. Эски боғ бутунлай узилмасдан янгиси тўлиқ ҳосил бўлмасдан вужудга келган ҳолатга «ўтиш ҳолати» дейилади. Ўтиш ҳолатида гидроксил гуруҳ, углерод ва бром битта тўғри чизикда жойлашади. Бундай ҳолатга ўтиш учун энергия сарф этиш лозим бўлади. Ўтиш ҳолатига реакцияга киришаётган системанинг максимал энергияси тўғри келади (фаоллаштириш энергияси). Янги модда — CH_3OH ҳосил бўлиш жараёнидаги системанинг энергияси, реагент — гидроксил анион ва субстрат CH_3Br бир-биридан йироқда бўлгандаги дастлабки энергия қийматидан кичик бўлади. $\text{C}-\text{Br}$ боғни узиш учун сарф бўладиган энергиянинг бир қисми, янги $\text{C}-\text{OH}$ боғни ҳосил қилганда ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига тўлдирилади. $\text{S}_{\text{N}}2$ реакция синхрон жараён, чунки реакциянинг боришида эски σ -боғнинг узилиши ва янги σ -боғнинг ҳосил бўлиши бир вақтнинг ўзида содир бўлади.

Бошлангич модда — метил бромид тетраэдрик конфигурацияга эга, ундаги С—Вг боғнинг орбитали носимметрик саккиз кўринишига ўхшайди. С—Х боғнинг қарши томонида шу орбиталнинг кичкина қисми жойлашган. Ўтиш ҳолати ҳосил бўлганда углерод атомининг тетраэдрик гибридланиш (sp^3) ҳолати текис-тригонал ҳолатга (sp^2) ўзгаради. Учта С—Н σ -боғлар sp^2 -гибридланган орбиталлар ҳисобига ҳосил бўлади ва бир текисликда ётади. Углерод атомининг гибридланмаган p -орбитали бу текисликка нисбатан перпендикуляр жойлашган бўлиб, унинг бир ҳалқасига ҳужум қилаётган нуклеофилъ реагент-гидроксил анион боғланган бўлса, иккинчи ҳалқасига чиқиб кетаётган бром анион боғланган. Реакциянинг кейинги босқичида бром анион ажралиб чиқиб кетабошлайди, нуклеофилъ реагент-гидроксил анион эса бир вақтнинг ўзида p -орбиталга кириб боради. Бу жараён углерод атомининг тетраэдрик (sp^3 -гибридланиш) ҳолатга қайтиши билан содир бўлади ва уни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



S_N2 тур реакциянинг энергетик диаграммаси

I — Бошланғич ҳолат энергияси

II — Ўтиш ҳолат энергияси

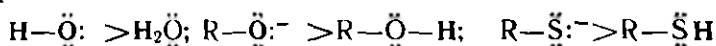
III — Охири ҳолат энергияси

E_f — фаоллаштириш энергияси

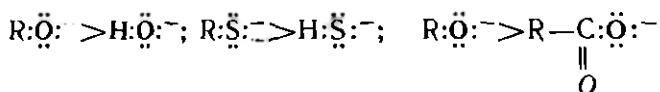
Реакция натижасида молекула конфигурацияси ўзгаради. Бундай конфигурация ўзгаришига Вальден айланиши деб юритилади.

Нуклеофилъ механизмда борадиган алмашилиш реакцияларига турли омиллар таъсир қилади: реагентнинг нуклеофиллиги, эритувчи ва реагентнинг сольватланиши, эритувчининг ионлаштирувчи таъсири, чиқиб кетаётган гуруҳнинг (нуклеофуг) табиати ва бирикманинг фазовий тузилиши (карбокатионнинг барқарорлиги, реакциянинг фазовий қаршиликлари).

1. Нуклеофилъ алмашилиш реакциясининг тез ёки секин бориши нуклеофилъ реагентнинг табиатига боғлиқ. Нуклеофилъ реагентларнинг классификациясини кўрганимизда, нуклеофиллик атомнинг қутбланишига ва электроманфийлигига боғлиқ эди. Анионларнинг нуклеофилъ реакцияга киришиш қobiliяти молекулаларниқидан юқоридир. Масалан, $R\ddot{O}:^-$, $H\ddot{O}:^-$, $R\ddot{S}:^-$ анионлар $R\ddot{O}H$, $H\ddot{O}H$, $R\ddot{S}H$ ларга нисбатан жуда кучли нуклеофилъ реагентлардир:



Реакция марказида электрон зичлигининг ортиши нуклеофиллигини оширади:



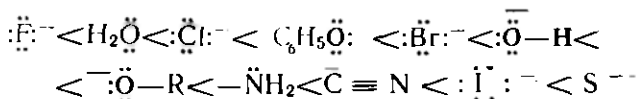
Агар нуклеофилъ реагент таркибида электрон зичлигини оширадиган электронодонор ўринбосарлар бўлса, реагент реакция марказининг нуклеофиллиги ошади. $R-\ddot{O}:^-$ ва $R-\ddot{N}H_2$ реакцияга киришиш қobiliяти жиҳатдан $H-\ddot{O}:^-$ ва $:NH_3$ га қараганда кучли нуклеофилъ реагентлар ҳисобланади, чунки алкил радикалларнинг $+I$ -эффекти таъсир қилади. Масалан, $R\rightarrow\ddot{O}:^-$, $R\rightarrow\ddot{N}H_2$. Умумий қонун сифатида шуни айтиш мумкин, элементларнинг даврий системаси группасида, юқоридан пастга тушган сари атомларнинг

ҳажми ортиб боради. Масалан, галогенларда галоген атомининг ҳажми қанча катта бўлса, унинг нуклеофиллиги шунча ортади: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

Галоген атомининг ҳажми ортган сари ядро ва ташки қобикдаги электронлар орасидаги таъсир сусаяди ва бунинг натижасида атом орбиталининг қутбланиши ортади. Шунинг учун ҳажми катта иод анионнинг нуклеофил кучи фтор анионидан катта.

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

Асосий нуклеофил реагентларни нуклеофиллик фаоллиги бўйича қуйидаги қаторда жойлаштириш мумкин:

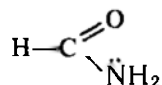


2. Реакциянинг боришига эритувчининг табиати ва реагентнинг сольватланиши таъсир қилади. Эритувчиларни протонли ва апротонли эритувчиларга бўлиш мумкин:

1. Протонли қутбли эритувчилар.

2. Апротон эритувчилар.

1. Протонли қутбли эритувчиларга нуклеофил ва бир вақтнинг ўзида электрофил хоссасини намоён қиладиган эритувчилар киради. Масалан, сув — $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, спиртлар — $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, этиленгликоль — $\text{H}\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, кислоталар — HCOOH , H_2SO_4 , $:\text{NH}_3$, формамид —

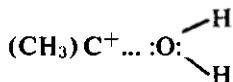


Бу бирикмаларнинг таркибида тақсимланмаган электрон жуфтларини тутган атомлар бўлиб, нуклеофил хоссасини намоён қилади. Уларнинг водород бог ҳосил қилиши электрофил хоссасидан дарак беради. Бундай эритувчилар $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда борадиган реакцияларнинг боришини енгиллаштиради. Протонли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

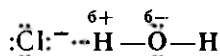
Нуклеофилъ реагент $:\ddot{\text{O}}\text{H}^-$ сувда ёки $\text{R}-\ddot{\text{O}}:^-$ спиртда водород боғларини ҳосил қилади: $\text{H}-\ddot{\text{O}}:^- \cdots \overset{6+}{\text{H}}-\overset{6-}{\ddot{\text{O}}}-\text{H}$ ёки $\text{R}-\ddot{\text{O}}:^- \cdots \overset{6+}{\text{H}}-\overset{6-}{\ddot{\text{O}}}-\text{R}$.

Табиийки, реагентларнинг нуклеофиллик фаолияти пасаяди.

Агар сув эритувчи сифатида ишлатилса, карбокатионни



ва галоген анионини сольватлайди:

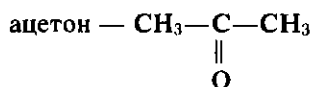
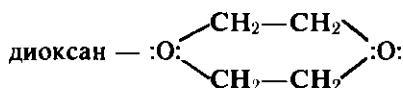


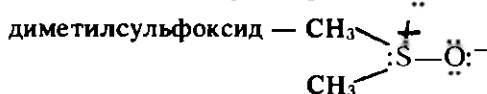
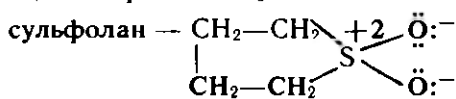
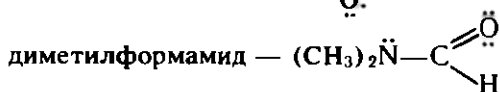
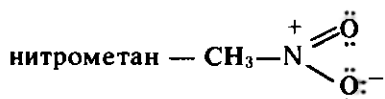
Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциясининг тезлиги эритувчиларнинг хоссасига боғлиқ бўлади. Эритувчи қанча қутбли бўлса ва унинг сольватлаш қобилияти шунча кучли бўлади, реакциянинг тезлиги эса шунча юқори бўлади. Кучли сольватлаш қобилиятига эга бўлган протонли эритувчиларга сульфат кислота, чумоли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

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

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

Апротон эритувчиларга:





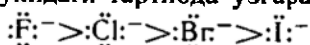
гексаметилфосфотриамид — $[(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}]_3\text{P}^+ - \ddot{\text{O}}:^-$ катион.

Бу қўш қутбланган эритувчилар тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлиб, фақат катионларни сольватлайди. Аммо бундай эритувчилар анионларни сольватламайди, натижада қўш қутбланган эритувчилар S_N2 реакция тезлигини оширади. Эритувчилар таъсирида реагентларнинг нуклеофиллигини, реакция тезлигини ва ҳатто реакция механизмини ўзгартириш мумкин. Қуйидаги жадвал эритувчилар таъсирида реакция механизмининг ўзгаришини кўрсатади.

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

Агар уchlamчи бутил хлориднинг гидролизи этил спирти ва сув аралашмасида олиб борилса S_N1 , ацетонда эса реакция S_N2 механизмда боради. Бирламчи галогеналканларнинг гидролизи этил спирти ва сувда борса S_N2 , кучли кутбланган $HOON$ да эса S_N1 механизмда боради.

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

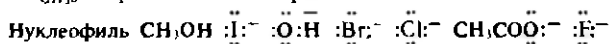


Диметилформамид галоген атомларини сольватламайди, натижада ҳажми кичик хлор анионнинг энергияси ҳажми катта бром ва йод анионларининг энергиясидан катта бўлади. Шунинг учун хлор анион бром ва йод анионларига қараганда кучли нуклеофил бўлиб қолади.

Нуклеофиллик қаторининг абсолют шкаласини тузиш мумкин эмас, чунки битта заррачанинг ҳар хил реакциялардаги нуклеофиллиги бир хил эмас. Аммо, стандарт субстратнинг турли нуклеофиллар билан нисбий реакция тезлигини таққослаш орқали реагентларнинг маълум бир нуклеофиллик қаторини келтириб чиқариш мумкин. Шундай нуклеофиллик шкаласини n_{CNJ} тузиш учун метил йодиддан субстрат сифатида, эритувчи ва стандарт нуклеофил сифатида метанолдан фойдаланиш мумкин (25°C).

$$n_{\text{CNJ}} = \lg \left(\frac{k_{\text{нуклеофил}}}{k_{\text{CH}_3\text{ON}}} \right) \text{ метил спиртда } (25^\circ) \text{ да}$$

n_{CNJ} айрим қийматлари:

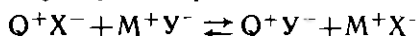


n 0 7,4 6,5 5,8 4,4 4,3 2,7

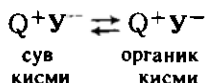
III. Нуклеофил алмашиниш реакциясининг боришига катализатор таъсир қилади. Льюис кислоталари — бор, алюминий, темир, рух, сурьма, симоб, мис ва кумушнинг галогенли тузлари ҳамда кумуш катиони катализаторлик вазифасини ўтайди. Льюис кислоталари электрофил хусусиятга эга бўлиб, анионларнинг барқарорлигини оширади. Катализатор реакцияларни мономолекуляр механизмда боришини таъминлайди.

Умуман, нуклеофил реакциялар учун эритувчилар ва катализаторлар танлаш катта аҳамиятга эга. Агар нуклеофил реагентлар тарикасида анорганик бирикмалар ишлатилса реакцияларнинг бориши қийинлашади. Улар сувда яхши, органик эритувчиларда ёмон эрийди. Галогеналканлар ва бошқалар сувда деярли эримайди, реакциялар олиб бориш учун эритувчилар аралашмаси ишлатилади. Бундай реакцияларни олиб бориш учун фазалараро катализ усулидан фойдаланиш мумкин. Ўзаро аралашмайдиган эритувчиларда нуклеофил алмашиниш реакцияларини ўтказиш учун фазалараро катализатор сифатида тўртламчи аммоний ва фосфоний тузларидан фойдаланилади. Бунинг учун нуклеофил Y^- тутган M^+Y^- туз сувда, галогеналкан эса органик эритувчида эритилади. Фазалараро ташувчи катализатор аммоний ёки фосфоний тузлари Q^+X^- (бензилтриэтиламмоний хлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

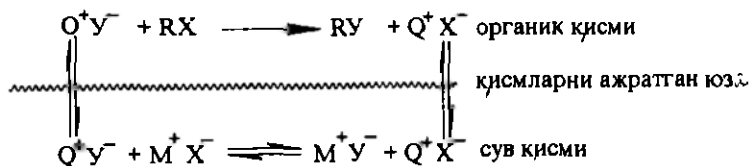
N^+Cl^-) липофил катион тутди ва сувда ҳамда органик эритувчида яхши эриydi. Реакция аралашмасига озгина микдордаги катализатор қўшилса, Q^+X^- туз билан сувда эриган M^+Y^- туз орасида реакция кетади:



Q^+Y^- тузи ион жуфти ҳолида сувдан органик қисмга ўтади ва мувозанат руй беради:



Органик қисмда нуклеофил ва субстрат RX орасида реакция боради ҳамда чиқиб кетаётган X^- гуруҳ Q^+ катион билан ион жуфтини ҳосил қилади.



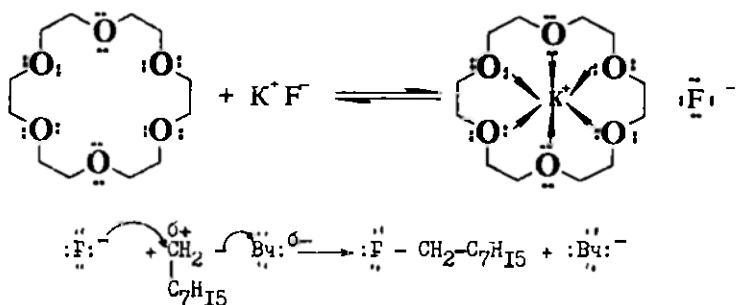
Фазаларо катализ шароитида галогеналканларнинг гидролиз реакциясининг тезлиги 10^4-10^8 баробар ошади. Галогеналканларнинг реакцияга киришиш қобилияти эса қуйидаги тартибда камаяди:



Бу қатор эса катализаторсиз олиб борилган гидролиз реакциясида топилган қаторга тескари. Агар макроҳалқали полиэфирлар, крепитандлар озгина микдорда реакция аралашмасига қўшилса, S_N2 механизмда борадиган реакцияларнинг тезлиги кескин ошади. Краун-эфирлар тузларнинг қутбланмаган органик эритувчилардаги эрувчанлигини оширади. Масалан, бромоктан билан калий фторид реакцияси бензолда ва 18-краун-6 эфир иштирокида олиб борилса, юқори унум билан фтороктан олинади:



Калий фторид краун-эфир иштирокида бензолда эриydi, чунки у K^+ катионни сольватлайди, фтор анионни сольватламайди. Фтор анион жуда фаол нуклеофил бўлиб қолади ва бром анионини сиқиб чиқаради:

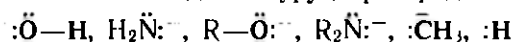


Фазалараро катализ шароитида нуклеофилъ алмашиниш реакциялари осон боради ва қўшимча маҳсулотлар деярли ҳосил бўлмайди.

4. Нуклеофилъ алмашиниш реакцияларида чиқиб кетаётган гуруҳларнинг роли катта.

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

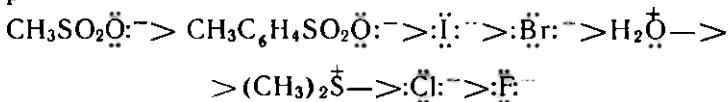
1. Қийин чиқиб кетадиган гуруҳларга кучли асос ҳосасини намоён қиладиган гуруҳлар киради:



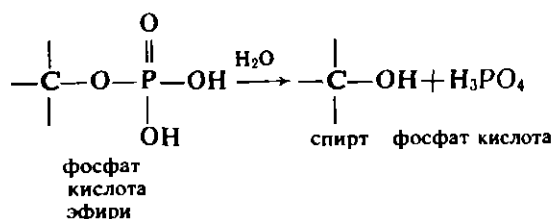
Бу гуруҳлар бирикма молекуласидан чиқиб кетишда қарорсиз ионлар ёки молекулалар ҳосил қиладди.

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

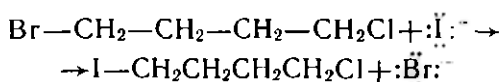
Умуман, яхши чиқиб кетадиган гуруҳлар молекуладан чиқиб кетиш жараёнида қарорли ионлар ёки молекулалар ҳосил қиладди. Сульфонатлар сульфат кислотанинг ҳосилалари бўлиб, уларнинг ва айрим бошқа гуруҳларнинг чиқиб кетиш қобилиятининг пасайиши қуйидаги қаторда келтирилган:



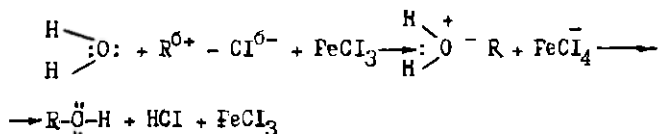
Тирик организмларда ҳам кўпгина алмашиниш жараёнлари боради. Тирик системаларда кўп учрайдиган чиқиб кетадиган гуруҳ фосфат кислота қолдиғи ҳисобланади, у мураккаб эфир таркибида бўлади ва гидролизга учраб осон чиқиб кетади:



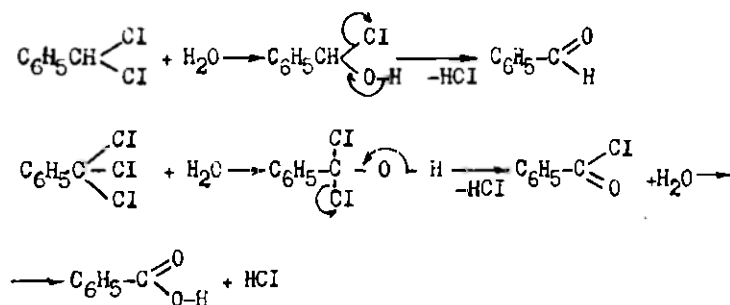
Агар 1-бром-4-хлорбутан иод иони билан реакцияга киритилса, осон чиқадиган бром алмашади:



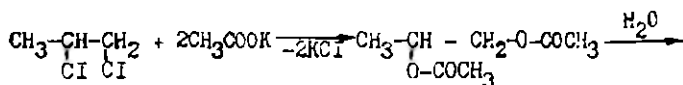
Айрим реакцияларда галогеннинг чиқиб кетишини осонлаштириш учун катализатор қўлланилади:

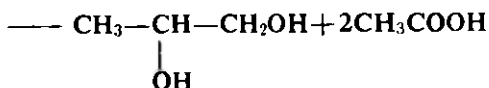


Битта углерод атоми иккита ёки учта галоген атоми тутган бўлса, гидролиз реакцияси осон кетади:

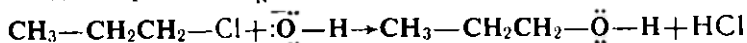


Галоген атомлари ҳар хил углерод атомида жойлашган бўлса, улар нисбатан кийинрок гидролизланади. Бундай дигалогеналканларни ацетатларга айлантирилса, гидролиз яхши кетади:

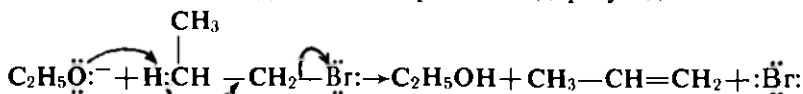




Тўйинган углерод атомида нуклеофил алмашилиш реакцияси билан бир қаторда ажралиш ва қайта гуруҳланиш жараёнлари боради. Реакциянинг йўналиши реагентнинг нуклеофиллиги ёки асослигига боғлиқ. Агар реагентнинг нуклеофиллиги юқори бўлса, асосан гидролиз амалга ошади ва реакция S_N2 механизмда боради:

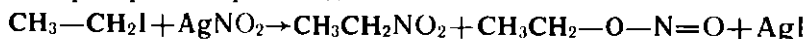


Аксинча, реагентнинг асослиги катта бўлса H---X ажралиб чиқиши оsonлашади ва $E2$ ажралиш содир бўлади:

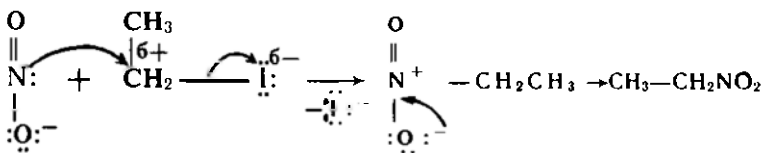


Биз нуклеофил механизмда борадиган алмашилиш реакциялар билан батафсил танишиб чиқдик. Энди нуклеофил алмашилиш реакциялари асосидаги айрим синтезлар билан танишиб чиқамиз.

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

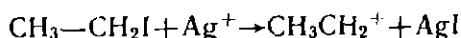


Реакция натижасида нитробирикма ва нитрит кислота-нинг эфири ҳосил бўлади. Бу реакцияни Корнблум такомиллаштирган ва эритувчи сифатида диметилформамид (ДМФА) ҳамда NaNO_2 тузини ишлатган. ДМФА ишлатилса, реакция S_N2 механизмда боради ва нуклеофил фаоллиги юқори бўлган азот атомининг тақсимланмаган электрон жуфтнинг ҳужуми билан бошланади:

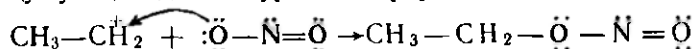


ДМФА натрий катионни сольватлайди. Диметилформамид иод анионни сольватламайди, чунки иккита метил гуруҳлар фазовий қаршилиқ кўрсатади ва натижада реакция S_N2 механизмда боради.

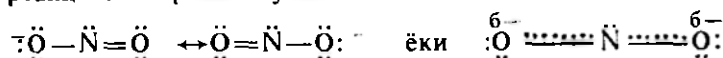
Реакция S_N1 механизмда борса, нитрит кислотанинг эфири ҳосил бўлади. Бунда электрофил Ag^+ ион галогеналканни ионланишини оsonлаштиради:



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



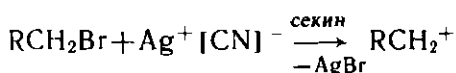
Нитрит анион амбидент ион бўлганлиги учун икки хил реакцияга кириши мумкин:



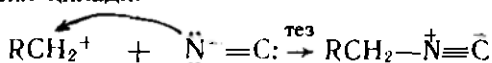
Нитрил анион ҳам амбидент ион:



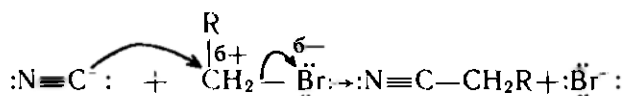
Галогеналканларнинг цианид кислота тузлари билан реакцияси ҳам икки йўналишда боради. Масалан, бирламчи галогеналканларнинг реакцияси AgCN билан олиб борилса, фақат изонитрил бирикмани беради. Кумуш катиони бирламчи галогеналкандан галогенни тортиб олиб, карбокатион ҳосил бўлишини тезлаштиради ва реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда боради:



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



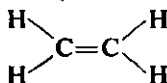
Реагент сифатида $\text{Na}^+ [\text{CN}]^-$ тузи олинса, реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради ва углерод атомининг боғловчи электрон жуфтлари субстратга ҳужум қилади ва нитрил бирикмани беради:



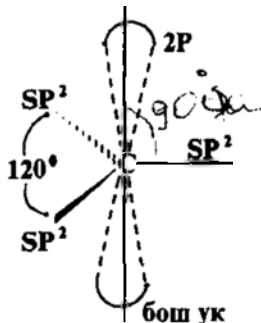
Галогеналканларга турли хил нуклеофиль реагентлар таъсир этиб, оддий ва мураккаб эфирлар, тиоэфирлар, тиоллар, аминокбирикмалар олиш мумкин. Бу ва бошқа реакциялар тўғрисида кейинги бобларда фикр юритамиз.

III Б О Б. ЭЛЕКТРОФИЛЬ БИРИКИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

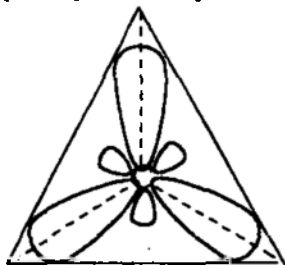
Молекула таркибида қўш боғ тутувчи, умумий формуласи C_nH_{2n} бўлган углеводородларга алкенлар дейилади. Углерод атоми бошқа углерод атоми билан боғ ҳосил қилиш учун ўзининг иккитадан валентлигини сарф қилади, қолган валентликлари водород атомлари билан боғланади:



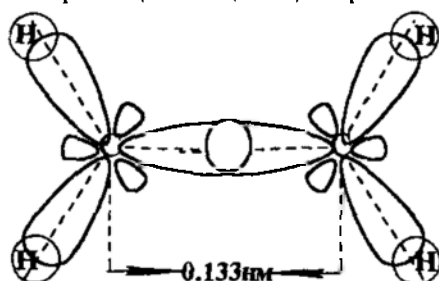
Углерод атомлари бир-бири билан қўш боғ орқали боғланган бўлиб, sp^2 -гибридланиш ҳолатида бўлади. sp^2 -гибридланиш ҳолатида углерод атомининг битта $2s$ - ва иккита $2p$ - орбиталлари гибридланади ва натижада учта эквивалент гибридланган sp^2 - орбиталларни ҳосил қилади. Бу гибридланган орбиталлар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



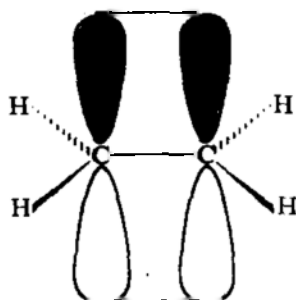
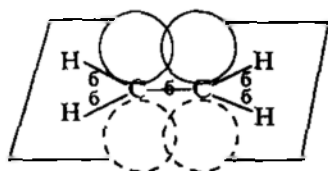
Углерод атомининг гибридланмаган $2p$ - орбитали симметрик гантель кўринишга эга бўлиб, учта sp^2 - гибридланган орбиталлар ётган текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган. Углерод атоми тенг ёнли учбурчакнинг марказида ётади ва гибридланган орбиталлар учбурчакнинг учларига қараб йўналган бўлади:



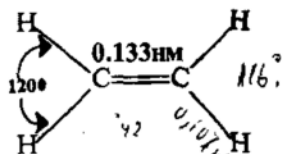
Этилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp^2 -гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг гибридланган орбиталини максималъ қоплайди ва σ -боғни ҳосил қилади. Углерод атомларининг sp^2 -орбиталлари водород атомларининг $1s$ -орбиталлари билан қопланади ва C—H σ -боғларни ҳосил қилиб, бир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



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



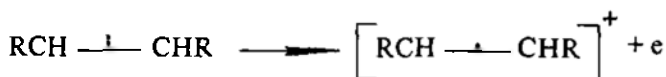
Кўш боғнинг узунлиги 0,133 нм ва C—H боғ узунлиги эса 0.108 нм тенг:



Этилен молекуласида π -боғнинг бўлиши унинг молекуляр рефракциясининг юқорилигига, битта боғ энергиясининг камлигига, осон қутбланишга сабабчи бўлади. 2p-орбиталнинг электронлари углерод атомлари ядроларидан узокроқда жойлашган бўлганлиги учун, улар ҳаракатчан, 2p-орбиталнинг энергияси σ -орбиталь энергиясига

нисбатан камроқ. Шунинг учун 2p- орбиталдаги электронни тортиб олиш учун кетган энергия σ- орбиталдаги электронни тортиб олишга қараганда камроқ миқдорда бўлади.

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



Алкен молекуласида метил гуруҳларнинг ортиши ионланиш энергиясини камайтиради:

Алкенларнинг ионланиш энергияси

Алкен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Ионлаш энергияси, эВ	10,5	9,7	9,2	8,3

Алкен молекуласининг π-боғи осон қутбланади ва электрофилъ реагентлар ҳужуми учун қулай.

Умуман, алкенларда борадиган реакцияларни уларнинг механизмга қараб уч турга бўлиш мумкин:

1. Электрофилъ реакциялар;
2. Радикал реакциялар;
3. Нуклеофилъ реакциялар.

Биз электрофилъ механизмда борадиган бирикиш реакцияларни батафсил кўриб чиқамиз.

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

Электрофилъ реагентлар деб, ўзининг шериги билан унинг электрон жуфти ҳисобига боғ ҳосил қиладиган, электроноакцептор хоссасига эга бўлган мусбат зарядланган заррачаларга айтилади.

Электрофилъ реагентларга бўш орбиталга эга бўлган эркин катионлар, ион жуфтлари, кучли қутбланган ва осон ионланиши мумкин бўлган нейтраль бирикмалар киради. Электрофилъ реагентларга тўлмаган орбиталга эга бўлган атомлар ёки электронга мойиллиги кучли бўлган ҳамма нейтраль бирикмалар киради:

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

C- электрофиллар — $R_3C^+X^-$ (карбокатионлар), кучли қутбланмаган боғ тутган бирикмалар $R_3C^{6+} - X^{6-}$, $R_2C^{6+} = Y^{6-}$, $R-C \equiv N^{6-}$, хинонлар (электронга мойиллиги кучли)

B- электрофиллар — BF_3 , BCl_3 , BR_3

O- электрофиллар — $R-O^{6+}-X^{6-}$, $R-O-O-R$ (пероксидлар)

N- электрофиллар — NO^+X^- (нитрозоний тузлари), $NO_2^+X^-$ (нитроний тузлари), $RN_2^+X^-$ (дiazоний тузлари), $R_2N^{6+}-X^{6-}$

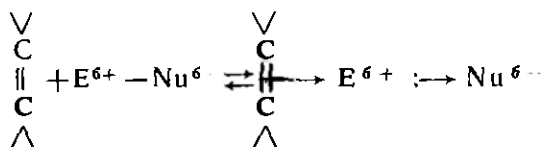
S- электрофиллар — $R-S^{6+}-X^{6-}$, $HSO_3^+X^-$, SO_3

Галогенлар — F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

Me- электрофиллар — $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$

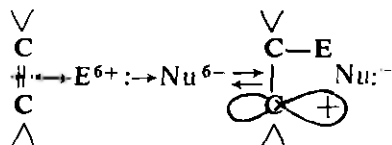
Алкенлар электронодонор ёки нуклеофил хоссага эга бўлган бирикмалардир. Алкенларни электрофил реактентлар билан реакцияси куйидаги босқичлар орқали боради:

1. Алкен қўш боғининг π -электронлари билан электрофил реактентнинг бўш $2p$ -орбитали орасида ўзаро таъсирлашишидан π -комплекс (ёки заряд кўчган комплекс ЗКК) ҳосил бўлади:



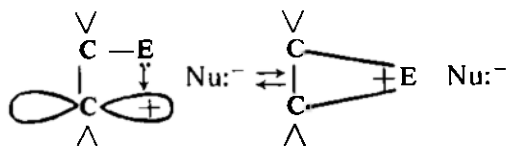
π -комплекс ёки ЗКК

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

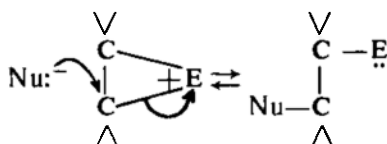


σ -комплекс ёки ЗИЖ

3. σ -Комплексдаги (ЗИЖ) sp^2 -гибридланган углерод атомининг бўш $2p$ -орбитали электрофилнинг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашади ва ҳалқали оний ионни ҳосил қилади:

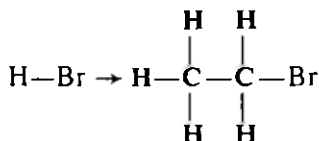
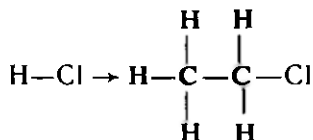
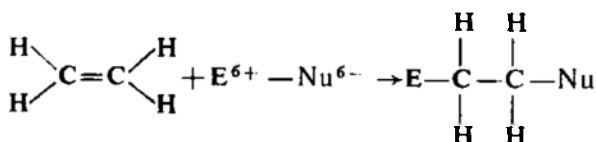


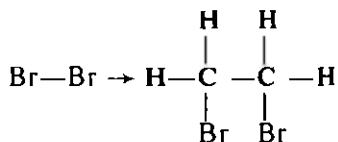
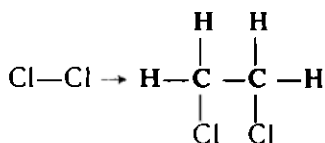
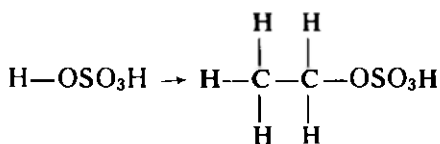
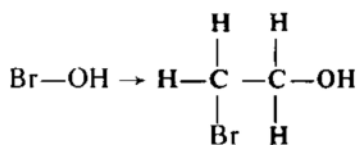
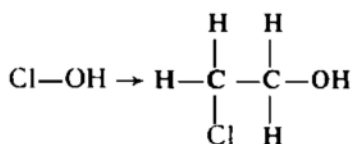
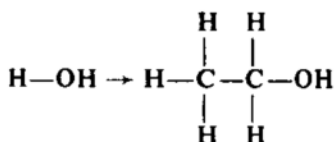
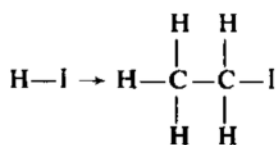
4. Нуклеофилъ (Nu^-) σ -комплексга ёки ҳалқали оний ионга қарши томондан ҳужум қилади ва натижада стереоселектив бирикиш содир бўлади:



Аммо шуни айтиш лозимки, бу умумий ҳол бўлиб, аниқ бир шароитда π -комплексдаги заряднинг кўчиш даражаси, ионларнинг ажралиш даражаси (ионлар, ион жуфтлари, зич ион жуфтлари), σ -комплекснинг тузилиши (карбокатионлар, эритувчи билан ажратилган ион жуфтлари, оний ионлар) билан фарқ қиладиган механизмлар орқали амалга ошади.

Қуйидаги реакциялар электрофилъ бирикиш орқали боради:



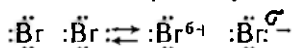


Алкенлар галогенларни — F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 осон бирикти-
ради. Фтор реакцияга шиддатли киришади, ҳатто портлаш
рўй беради, аммо йод эса реакцияга нисбатан секин ки-
ришади. Бу галоген молекулаларнинг электронга мойил-
лигига мос келади:

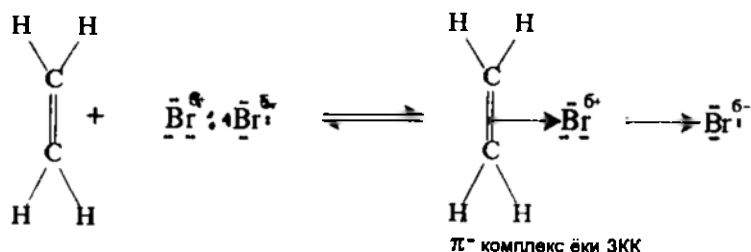
Галоген	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Электронга мойиллиги, эВ	3,1	2,5	2,5	1,6

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

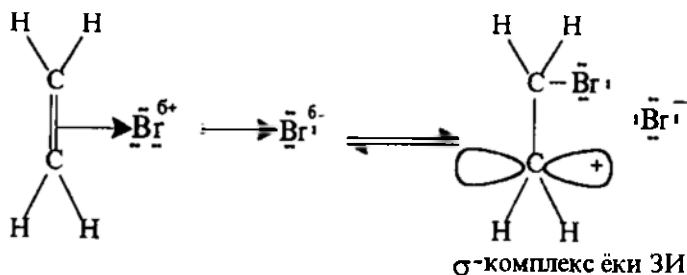
1. Бром молекуласи электронга бой углерод-углерод л- богнинг таъсирида кутбланади:



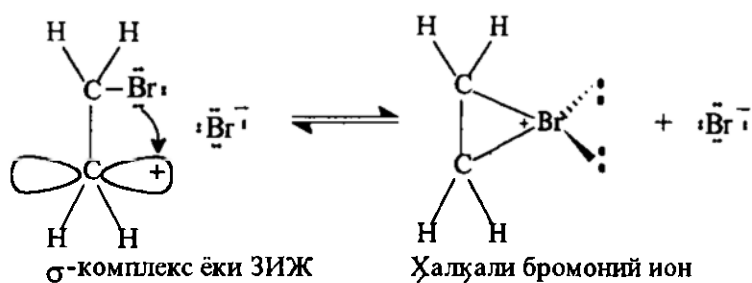
Бром молекуласининг қисман мусбат зарядланган қисми алкеннинг л- боғи билан таъсирлашиб, л- комплекс ёки заряд кўчган комплекс — ЗКК ҳосил қилади:



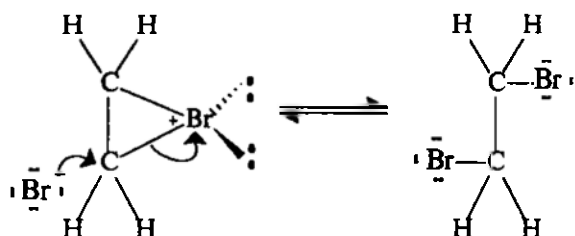
2. Электрофилъ — $\ddot{\text{Br}}^+$ л- богнинг электрон жуфтини тортиб олиб, σ- комплекс ёки зич ион жуфти (ЗИЖ) га ўтади:



3. σ- Комплекс (ЗИЖ) бром атомининг тақсимланмаган электрон жуфти sp^2 -гибридланган углерод атомининг бўш орбитали билан таъсирлашади ва халқали бромоний ионни ҳосил қилади:



4. Нуклеофилъ бром анион халқали бромоний ионга қарши томондан ҳужум килади ва транс бирикиш кетади:

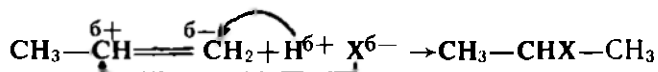


Агар реакция аралашмасида бошқа нуклеофилъ анионлар —

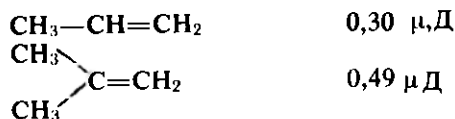
$:\ddot{\text{Cl}}^-$, $:\ddot{\text{I}}^-$, NO_2^- , $\text{CH}_3\text{---}\ddot{\text{O}}^-$ бўлса, 1,2-дибромэтан би-

лан бирга озгина миқдорда бўлса ҳам $\text{ClCH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$, $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$, $\text{I---CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$ бирикмаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу эса реакция икки босқичда боришини тасдиқлайди.

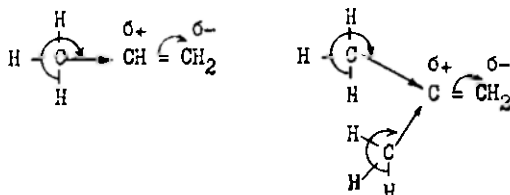
Алкенларнинг Н-электрофиллар билан реакцияси яхши ўрганилган. Айниқса, водород галогенидларнинг ва сульфат кислотанинг қўш боғга бирикиши осон боради. Носимметрик алкенларнинг қўш боғига водород галогенидларнинг ва кислоталарнинг бирикиши Марковников В. В. (1870 й) қонидаси бўйича боради. Носимметрик алкенларга водород галогенидлар бирикканда водород водороди қўп углерод атомига, галоген эса водород кам углерод атомига бирикади:



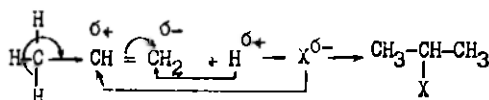
Носимметрик алкенлар диполь моментга эга бўлиб, уларнинг молекуласи қутбланган. Масалан,



Демак, метил гуруҳ электронодонор хусусияти ҳисобига ўзининг донор +I эффектини намоён қилиб, қўш боғнинг электрон зичлигини қайта тақсимлайди:



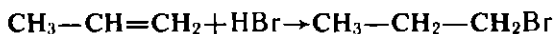
Натижада, Н-электрофилъ — водород галогенид Марковников қоидаси бўйича бирикади. Табиийки, водород атоми электрон зичлиги катта бўлган углерод атомига галоген атоми эса қисман мусбат зарядланган углерод атомига бирикади:



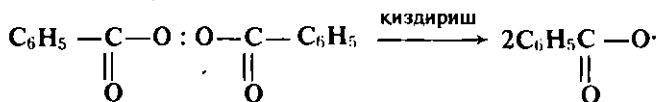
НХ нинг фаолиги қуйидаги қатор бўйича камаяди:



HCl, HBr ва сульфат кислота Марковников қоидаси бўйича бирикади. Аммо HBr пероксидлар иштирокида Марковников қоидасига тескари бирикади:

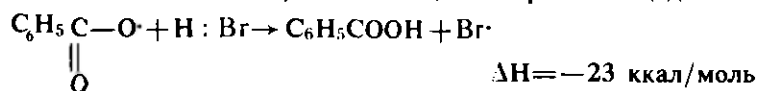


Реакция пероксидлар иштирокида олиб борилганда улардан радикал ҳосил бўлади ва бунинг учун маълум миқдорда энергия сарф бўлади.

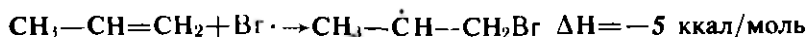


$$\Delta H = +35 \text{ ккал/моль}$$

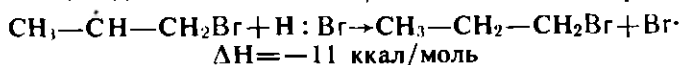
Бензоперокси радикал ҳосил бўлиши учун +35 ккал/моль иссиқлик ютилиши зарур. Бу радикал НВг молекуласидан водородни тортиб олади ва бром радикали ҳосил бўлади. Реакцияда — 23 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади:



Бром радикали пропенга ҳужум қилиб, қўш боғни гомолитик узади:



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

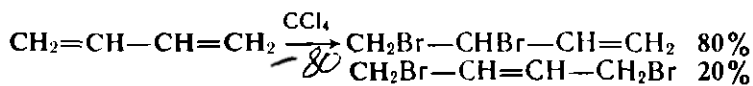


Реакция босқичларида ютиладиган ва ажралиб чиқадиган иссиқликларнинг умумий қийматини $\Delta\text{H} = +35 - 23 - 5 - 11 = -4$ ккал/моль ҳисобласак, —4 ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқиши маълум бўлади. Бу экзотермик жараён бўлиб, реакция осон боради.

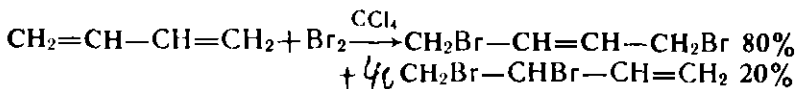
Демак, пероксидлар иштирокида НВг ни пропенга бириқиши радикал занжирли механизмда борадиган жараён бўлиб, уни 1933 йилда Караш ва Майо аниқлашган.

Алкадиенлар иккита қўш боғ тутган тўйинмаган бирикмалар бўлиб, турли бириқиш реакцияларига киришади.

Айниқса, конъюгирланган боғга эга бўлган 1,3- алкадиенлар водород галогенидлар, галогенлар ва бошқа электрофиль реагентлар билан 1,2- ва 1,4- бириқиш реакциясига киришади. Реакциянинг бориши асосан температурага, эритувчининг табиатига ва реагентнинг характериға боғлиқ. Бромлаш реакцияси — 80°C да олиб борилса, асосан 1,2- бириқиш кетади ва қисман 1,4- бириқиш содир бўлади:



Агар шу реакция 40°C да ўтказилса, аксинча 1,4- бириқиш асосий бўлади ва қисман 1,2- бириқиш боради:

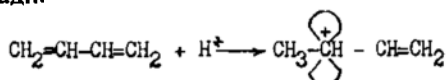


$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + :\text{B}\ddot{\text{C}}\text{H}_3^{\delta+} : \text{B}\ddot{\text{C}}\text{H}_3^{\delta-} \xrightarrow{\text{CCl}_4, \text{CH}_3\text{COOH}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2^{\delta-} \\ \downarrow \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ :\text{B}\ddot{\text{C}}\text{H}_3^{\delta+} : \quad \quad \quad :\text{B}\ddot{\text{C}}\text{H}_3^{\delta-} : \\ \text{II-комплекс} \\ \text{ЗКК} \end{array}$$
$$\text{BrCH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{BrCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 \quad \text{ёки}$$

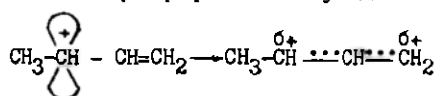
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br} \xrightarrow{-80^\circ\text{C}} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}=\text{CH}_2 & 80\% \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} & 20\% \end{cases}$$

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

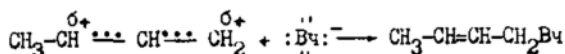
Реакциянинг биринчи босқичида кислота протони четдаги углерод атомларидан бирига бирикади ва карбокатион ҳосил бўлади:



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



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

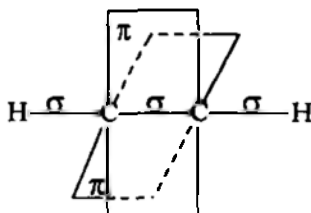


Диенларнинг бошқа электрофилъ реагентлар билан борадиган реакциялари ҳам худди шундай тартибда боради.

Молекуласида уч бог тутувчи, умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ бўлган углеводородларга алкинлар дейилади. Алкинларда иккита углерод атомлари sp -гибридланиш ҳолатида бўлади. sp -гибридланиш ҳолатида углерод атомининг битта $2s$ - ва битта $2p$ -орбиталлари гибридланади ва иккита эквивалент гибридланган чизикли sp -орбиталарни ҳосил қилади.

Ацетилен молекуласи ҳосил бўлганда углерод атомининг sp -гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг sp -гибридланган орбиталини максималъ даражада қоплайди ва углерод-углерод σ -боғини ҳосил қилади. Ҳар бир углерод атомининг иккинчи sp -орбитали водород атомларининг $1s$ -орбиталлари билан қопланади ва $\text{C}-\text{H}$ σ -боғларни ҳосил қилади. Ацетилен молекуласидаги атомлар битта чизикда ётади ва sp -гибридланган орбиталлар орасидаги бурчак 180° га тенг.

Ҳар бир углерод атомининг иккитадан электронлари иккита гибридланмаган $2p$ -орбиталларда жойлашган бўлиб, бу орбиталлар симметрик гантель кўринишга эга ва улар бир-бирларини қоплаб, иккита π -боғни ҳосил қилади. π -боғларнинг текисликлари бир-бирига перпендикуляр ҳолда жойлашган:



sp-гибридланган орбиталларидаги электронлар углерод атомларининг ядроларига яқинроқ жойлашган, чунки гибридланишда 2s- орбиталнинг ҳиссаси 2p- орбиталга нисбатан ортиқроқ. Шунинг учун ацетилен молекуласидаги углерод-углерод ва углерод-водород боғларининг узунлиги этилендаги ва этандаги боғларга нисбатан қисқароқ.

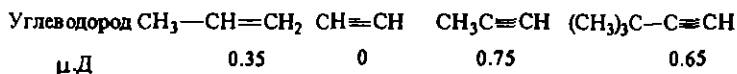


Ацетилен уч боғининг термохимёвий энергияси учта оддий боғлар энергиясининг йиғиндисидан кичик ва 812 кж/моль тенг.

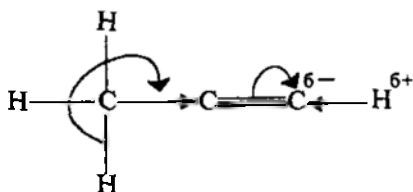
Термохимёвий маълумотларга асосан уч боғ қўш боғга нисбатан камроқ барқарор боғ ҳисобланади. Ацетилен термодинамик жиҳатдан беқарор бирикма бўлиб, суюқ ҳолатга ўтказилса кучли портлаш билан углерод ва водородга ажралади.

Ацетиленнинг ионланиш энергияси этиленга нисбатан катта бўлиб, бу ундаги электронни кучли боғланганлигини билдиради.

Ацетилен молекуласи қутбланмаган, аммо унга бирор алкил гуруҳ киритилса, у қутбланади ва диполь моментга эга бўлади. Бу эса молекуланинг этиленга нисбатан кучли қутбланувчанлигидан дарак беради:



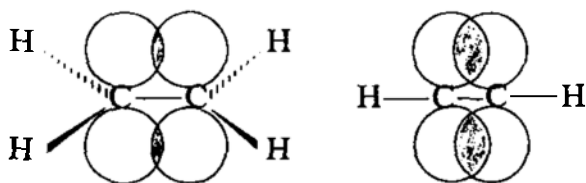
Электронодонор алкил гуруҳлар таъсирида уч боғнинг қутбланиши ортади:



Шунинг учун ацетилен бирикмалари учун электрофиль реagentларнинг бирикиши характерли реакциялар ҳисобланади. Аммо ацетилен бирикмаларида борадиган электрофиль бирикиш реакциялари этилен бирикмаларига қараганда ёмонроқ боради, бу эса уларнинг реакцияга киришиш қобилияти паст эканлигини билдиради.

Бунинг бир қанча сабаблари бор:

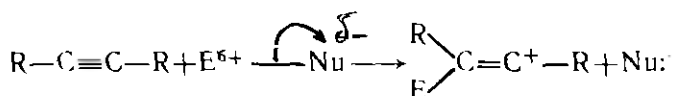
1. Ацетилен бирикмаларида углерод-углерод боги орасидаги масофанинг қисқарганлиги сабабли, 2p- орбиталларининг бир-бирини қоплаши ён томонидан ортади. Масалан,



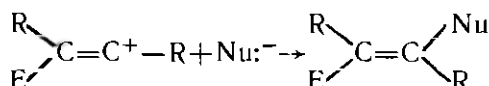
2. 2p- орбиталдаги икки жуфт π - электронлар ўзаро таъсирлашади ва натижада бир бутун симметрик цилиндр шаклига ўхшаган π - электронлар системаси ҳосил бўлади.

Алкинлар Н-электрофиллар — HI , HBr , HCl , HF , H_2SO_4 , галогенлар билан бирикиш реакциясига киришади.

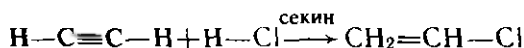
Алкинларнинг электрофил реагентлар билан реакция механизмини қуйдагича ёзиш мумкин:

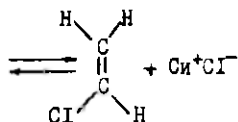


Электрофил заррачанинг алкинга бирикиши натижасида жуда беқарор, энергияга бой винил-катион ҳосил бўлади. Винил-катионни ҳосил бўлиши учун фаоллаштириш энергияси кўпроқ зарур бўлади. Шундай қилиб, винил-катион секинроқ ҳосил бўлади ва бунинг оқибатида алкинга бирикиш ҳам секинлашади:

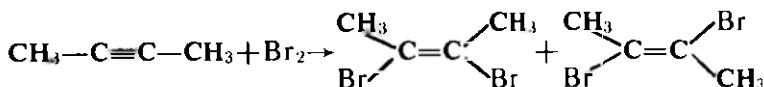


Ацетилен водород хлорид билан секин реакцияга киришади, бунинг учун боғнинг протонга мойиллигининг камайиши асосида тушунтириш мумкин:

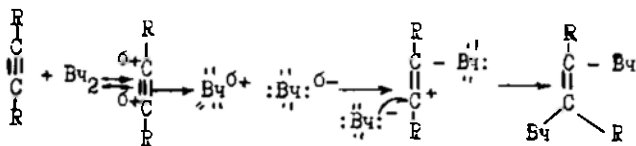




Галогенлар алкинларга жуда секин бирикади ҳамда транс- ва цис-дигалогеналкенларнинг аралашмасини ҳосил қилади:

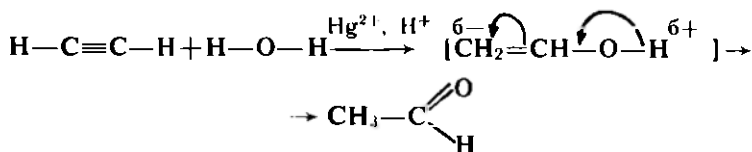


Галогенларнинг алкинларга бирикиш реакцияси ҳам алкенларга ўхшаб, л-комплекс ёки ЗКК ҳосил қилиш билан боради. Комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига, уч боғнинг реакцияга кириш қобилияти ортади:



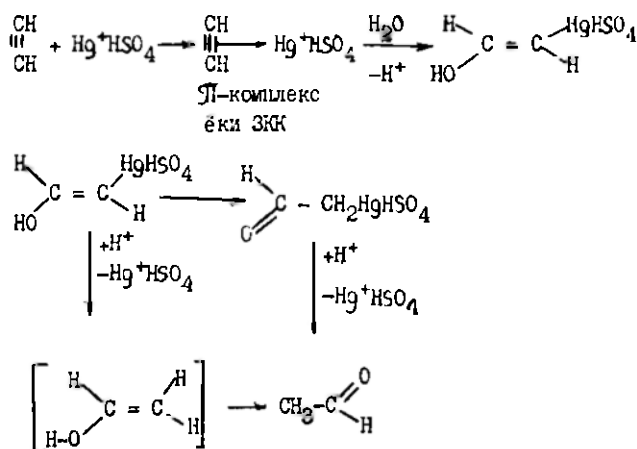
Ацетилен ва унинг гомологлари нуклеофилъ реагентлар — сув, спиртлар, карбон кислоталарнинг анионлари билан бир валентли мис ва икки валентли симоб тузлари иштирокида реакцияга киришади.

Ацетиленга сувни бирикиши кислотали муҳитда ва фақат симоб тузи таъсирида боради:

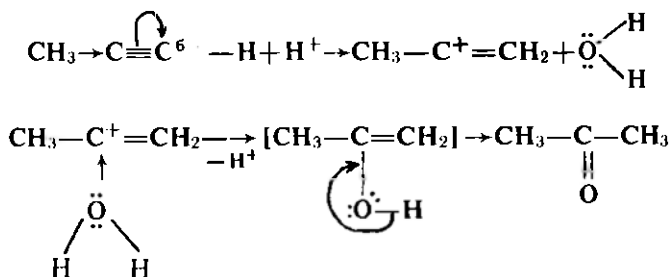


Бу реакция 1881 йилда рус олими М. Г. Кучеров томонидан очилган.

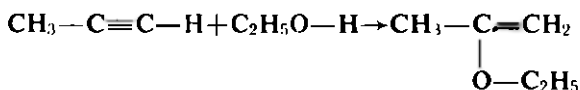
Симоб тузининг каталитик таъсири шундан иборатки, у ацетилен билан реакцияга киришиб, оралиқ модда сифатида симоборганик бирикмани ҳосил қилади:



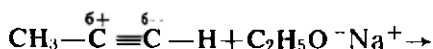
Ацетилен гомологларига сувнинг бирикиши эса симоб тузларисиз ҳам осон кетади. Электронодонор алкил гуруҳ уч боғ л- электрон булутини силжитганлиги сабабли, протоннинг бирикиши оsonлашади ва реакция Марковников қондасига биноан боради:

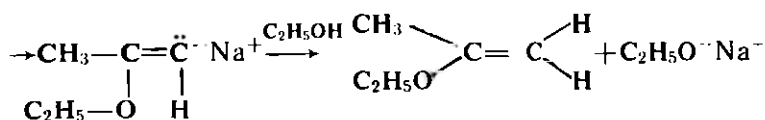


Алкинларга спиртларнинг бирикиши мис ва симоб тузлари таъсирида, алкоксидлар билан эса қиздирилганда боради:

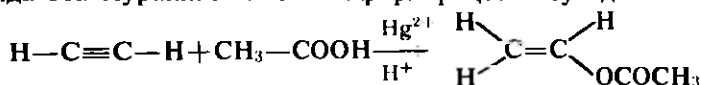


Алкоголятлар ёки ишқорлар иштирокида уч боғга нуклеофиль бирикиш кетади:

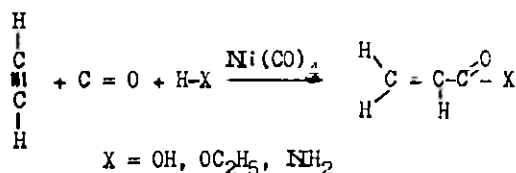




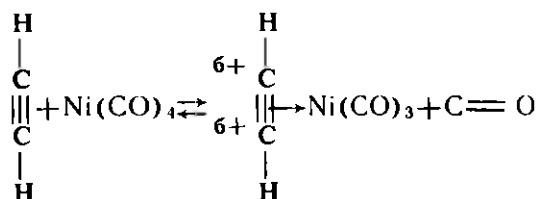
Карбон кислоталарнинг алкинларга бирикиши натижа-сида эса мураккаб алкенил эфирлар ҳосил бўлади:



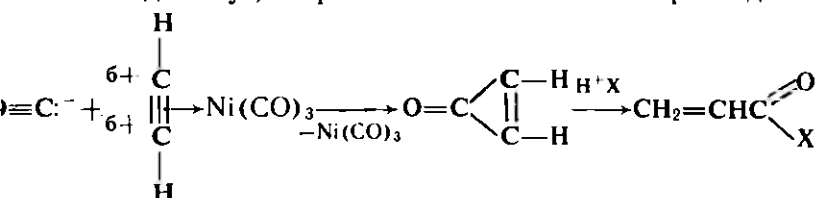
Ацетилен углерод оксиди билан никель катализатори иштирокида реакцияга киришади ва акрил кислота ёки унинг ҳосилаларини беради. Бу реакция В. Реппе томонидан батафсил ўрганилган:



Реакцияда катализаторлик вазифасини никель тет-ракарбонил ўтайди, у эса ацетиленнинг уч боги билан л-комплекс ҳосил қилиб, унинг реакцияга кириш қоби-лятини оширади:



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



Алкинлар яна бошқа турли хил реакцияларга киришади.

1. АЛКИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

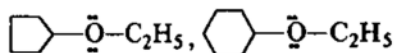
Биз галогеналканларнинг турли хил реакциялари билан танишиб чикдик. Бу реакцияларга галогеналканларнинг гидролизи, тиоспиртлар, диалкилсульфидлар, аминлар олиш мисол бўлиб, алкиллаш реакцияларига киради.

Умуман, алкиллаш реакцияси деб, ҳар қандай органик молекула таркибига алкил гуруҳ киритишга айтилади. Энг оддий алкиллаш реакциясига спиртлар, еноллар ва фенолларнинг молекуласидаги гидроксил гуруҳи водородининг ўрнига углеводород радикалини киритиш мисол бўлади. Оддий эфирларда иккита бир валентли углеводородлар радикали кислород атоми орқали боғланади.

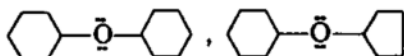
Эфирлардаги C—O боғдаги углерод атомининг гибридланишига қараб, уларни қуйидаги қаторларга бўлиш мумкин:

1. $C_{(sp^3)}-O$ боғи тутган оддий эфирлар:

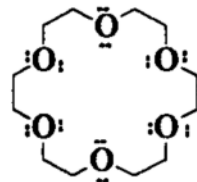
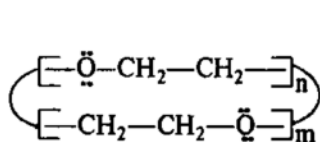
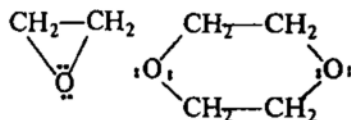
а) диалкил эфирлар $-R-\ddot{O}-R'$, $CH_3-\ddot{O}-C_2H_5$, $CH_3CH_2-\ddot{O}-CH_2CH_3$
алкилциклоалкил эфирлар-



циклоалкил эфирлар-

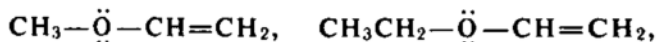


б) ҳалқали эфирлар -

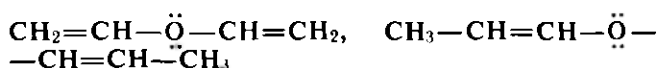


2. $C_{(sp^2)}-O$ боғи тутган оддий эфирлар:

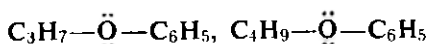
а) алкилалкенил эфирлар $-R-\ddot{O}-CH=CH_2$,



$C_4H_9-\ddot{O}-CH=CH_2$ ва диалкенил (дивинил) эфирлар —



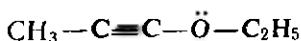
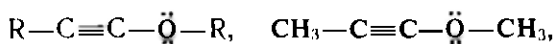
б) алкиларил эфирлар — $R-\ddot{O}-C_6H_5$, $C_2H_5\ddot{O}-C_6H_5$,



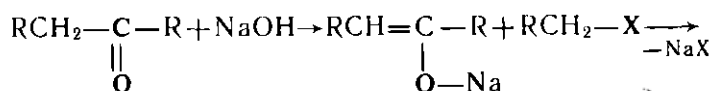
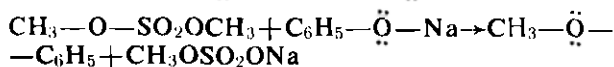
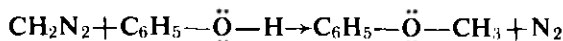
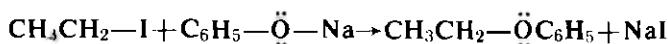
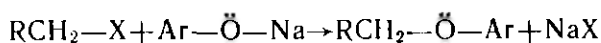
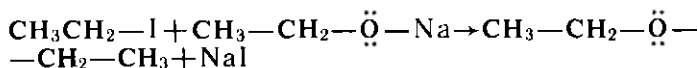
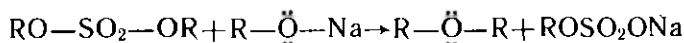
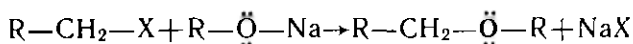
в) диарил эфирлар — $Ar-\ddot{O}-Ar$, $C_6H_5-\ddot{O}-C_6H_5$,

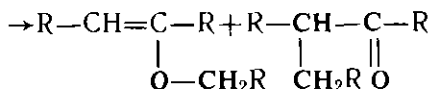


3. $C_{(sp)}-O$ боғи тутган оддий эфирлар:

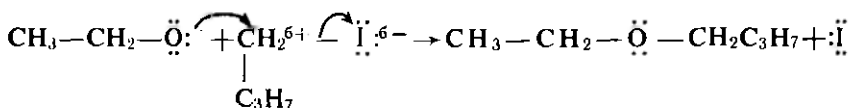
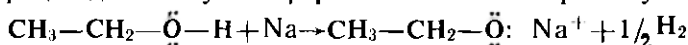


Оддий эфирлар турли усуллар билан синтез қилинади. Бунинг учун галогеналканларга ва диалкилсульфатларга алкоготлар, фенолятлар ва енолятлар таъсир эттирилади:



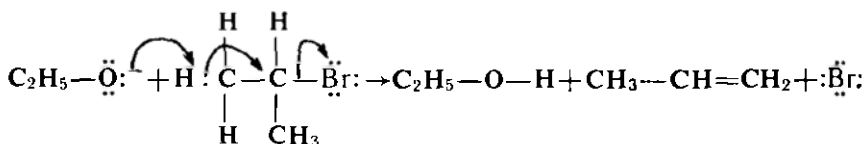


Алкоголятларга ёки фенолятларга галогеналканлар таъсир эттириб оддий эфирларни олиш усулига Вильямсон синтези деб аталади. Бу усул билан ҳар хил радикал тутган эфирларни синтез қилиш мумкин. Масалан, этил-пропил эфири, этилбутил эфири, этилфенил эфири. Оддий эфирларни олиш учун натрий метали этил спиртига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

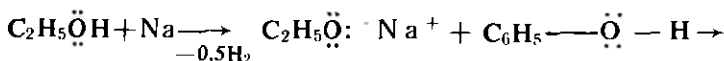


Бирламчи галогеналканлардан оддий эфирлар олиш реакцияси S_N2 , учламчи галогеналканларнинг реакцияси эса S_N1 механизм бўйича боради.

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

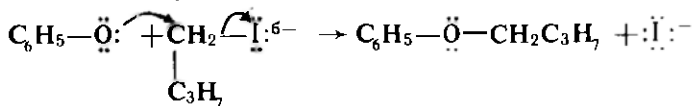


Вильямсон усулидан фойдаланиб алкилфенил эфирларни 40—80% унум билан синтез қилинади. Масалан, бутилфенил эфирини олиш керак бўладиган нуклеофил реагент — натрий фенолят натрий этилатдан тайёрланади:

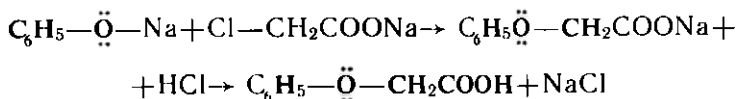




Сўнгра тайёрланган натрий фенолят устига галогеналкан қўшиб, реакция аралашмаси қайнатилади. Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

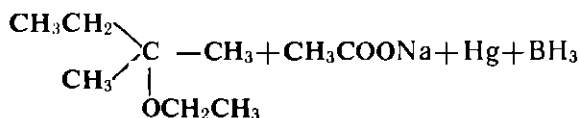
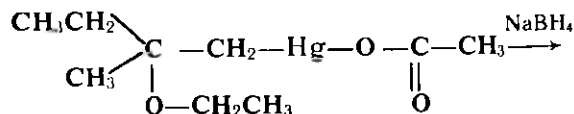
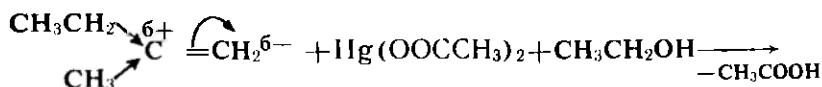


Монохлорсирка кислотанинг оддий эфирини олиш учун натрий фенолятга монохлорсирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилади:

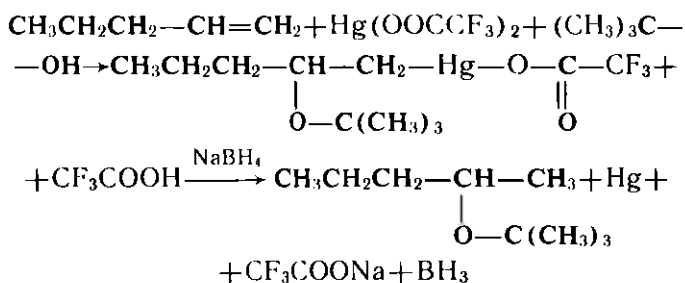


Юқорида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш жараёнида алкен ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик. Қуйида биз учламчи радикал тутган оддий эфирларни олиш усуллари билан таништирамиз:

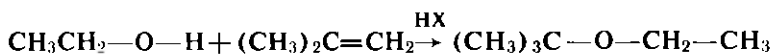
1. Учламчи радикал занжири тутган эфирлар олишнинг кенг тарқалган усулларида бири спиртларни алкенлар билан симоб ацетати иштирокида алкиллаш бўлиб, ҳосил бўлган симоборганик бирикмалар натрий боргидрид таъсирида қайтарилади:



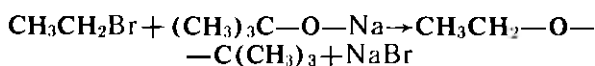
Агар реагент ва эритувчи қилиб учламчи спиртлар олинса ҳамда симоб трифторацетат тузи ишлатилса, юқори уиум билан оддий эфирларни олиш мумкин:



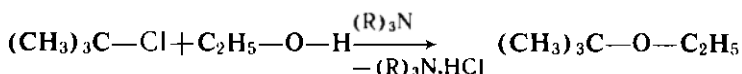
2. Спиртларни алкенлар билан алкиллашни минераль кислоталар иштирокида ҳам олиб бориш мумкин:



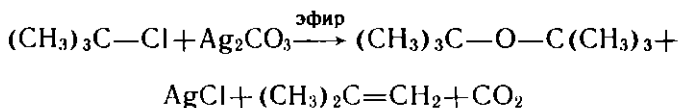
3. Учламчи спиртларнинг алкоголятларидан ва бирламчи галогеналканлардан қиздириш орқали оддий эфирлар синтез қилинади:



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

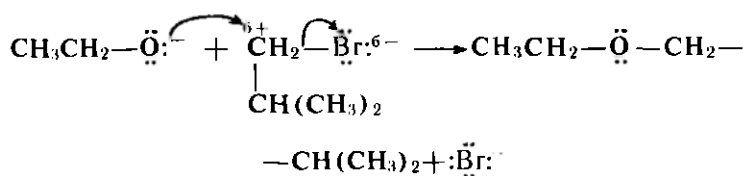


5. Учламчи галогеналканларнинг эфирдаги эритмасига Ag_2CO_3 таъсир эттириб олиш:

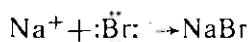
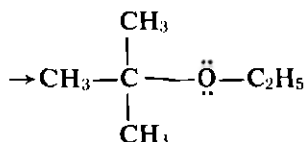
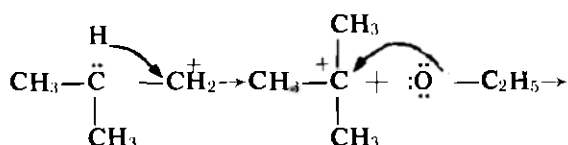
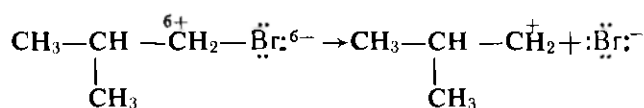


Бу усул билан олинган эфирнинг унуми 30—40% атрофида бўлади.

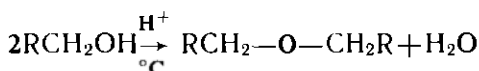
Галогеналканлардан алкоголятлар, фенолятлар ва енолятлар таъсирида оддий эфирлар олиш $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмда боради. $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмда борадиган реакцияларда кўп ҳолларда алкил радикалнинг изомерланиши кузатилади. Масалан, изобутил бромиднинг натрий этилат билан реакциясида,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



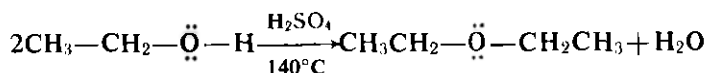
Агар реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизм бўйича борса ҳосил бўлган оралик бирламчи карбокатион барқарор учламчи карбокатионга айланади ва этил учламчи бутил эфир ҳосил бўлади:

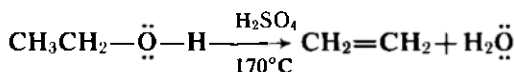


Оддий эфирларни тўғридан-тўғри спиртлардан олиш мумкин. Бунинг учун спиртларга юқори ҳароратда сув тортиб олувчи турли катализаторлар — H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 таъсир эттирилади:

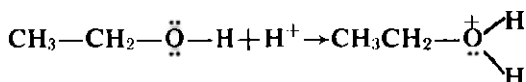


Бу усул бўйича симметрик тузилишга эга бўлган оддий эфирлар синтез қилинади. Аммо реакциянинг олиб бориш ҳароратига ва муҳитига қараб, асосий маҳсулотлар сифатида оддий эфирлар ёки алкенлар ҳосил бўлади. Масалан,

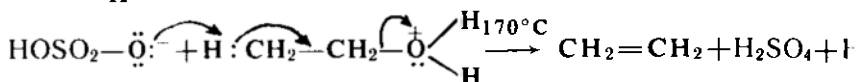
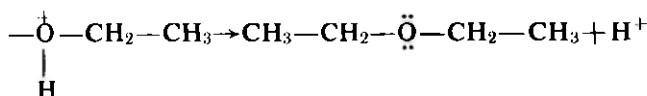
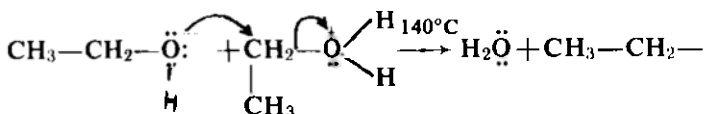




Дастлаб, этил спирти сульфат кислота протонини бириктириб олиб, этилоксоний ионини ҳосил қилади:

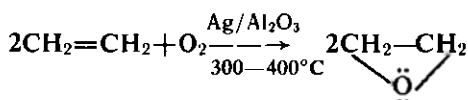


Кейинги босқичда оксоний иони ҳароратга қараб, спирт молекуласи ёки сульфат кислота қолдиғи билан реакцияга киришади:

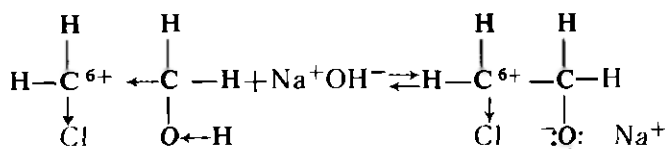


Ҳалқали оддий эфирларни икки атомли спиртларнинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Улар ҳалқанинг катта кичиклигига ва кислород атомларининг сонига қараб, оксидларга (эпоксидларга), диоксанларга, макроҳалқали эфирларга бўлинади.

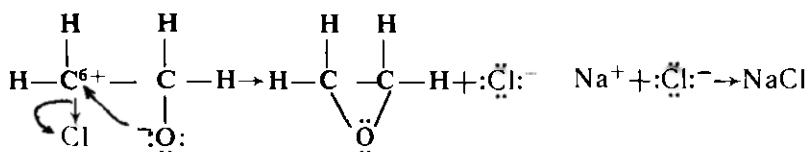
Этилен оксиди эпоксидларга киради, уни саноатда жуда кўплаб синтез қилинади. Бунинг учун этилен кумуш катализатори иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланади:



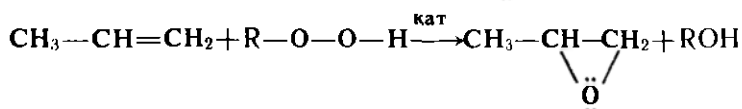
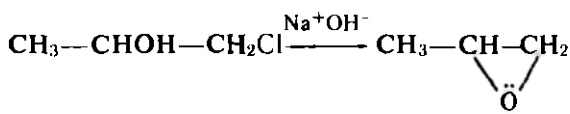
Хлоргидрин усули ёрдамида этиленхлоргидриндан ишқор таъсирида синтез қилинади. Реакциянинг биринчи босқичида ишқор этиленхлоргидрин билан реакцияга киришади ва унинг алкоголятини ҳосил қилади:



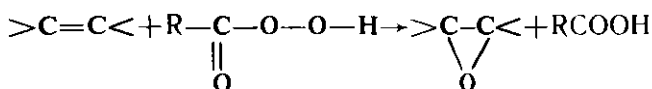
Реакциянинг иккинчи босқичида алкоholes ион нуклеофил вазифасини бажариб, α - ҳолатда жойлашган ва қисман мусбат зарядланган углерод атомига ҳужум қилиб, ундаги хлорни анион ҳолида сиқиб чиқаради. Реакция натижасида этилен оксиди ҳосил бўлади:



Пропилен оксиди саноатда 1- хлорпропанол-2 дан ёки пропилендан гидропероксидлар билан махсус катализатор-молибденнинг комплекси иштирокида оксидлаб олинади:

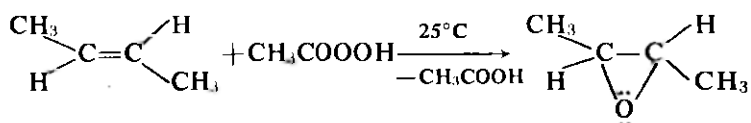
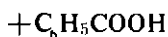
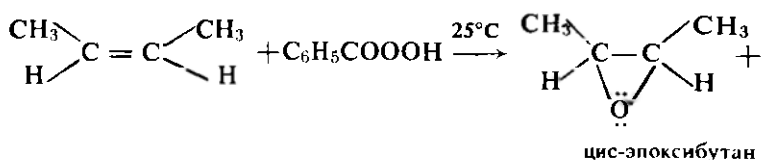


Алкенлар пероксикислоталар билан оксидланса ҳам оксидлар ҳосил бўлади:

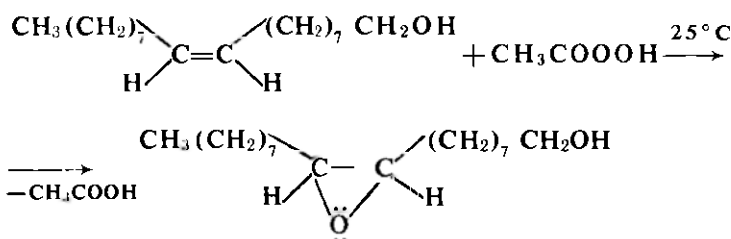


Бу реакцияни Н. Л. Прилежаев 1909 йилда кашф этган. Оксидловчи реагентлар вазифасини пербензой, персирка кислоталар бажаради.

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

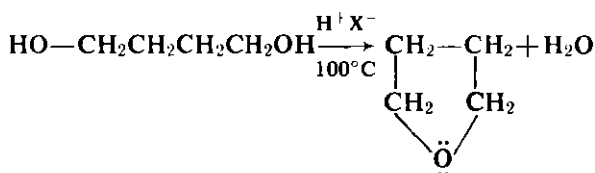


транс-эпоксибутан

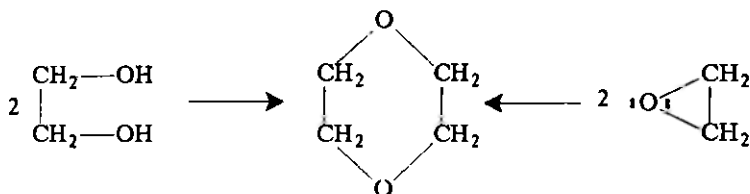


цис-9,10-эпокси-1-октадеканол

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

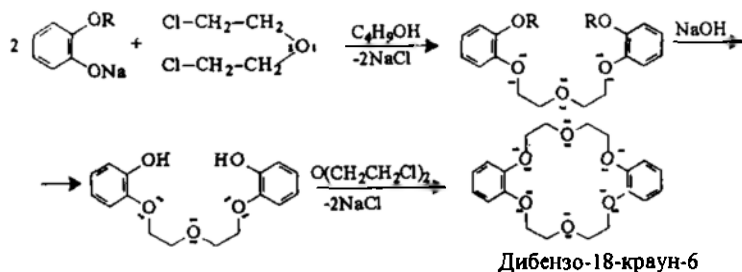


Диоксан эса этиленгликолдан ёки этилен оксиддан H^+X^- кислоталар катализаторлигида синтез қилинади:



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

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



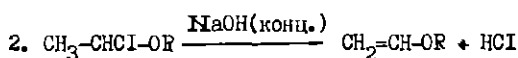
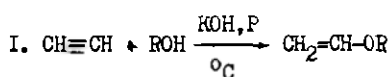
Краун-эфирлар аноганик бирикмаларнинг органик эритувчилардаги эрувчанлигини оширади ва улар асосан фазаларо катализаторлар сифатида ишлатилади.

Краун-эфирлар металларнинг ионлари билан комплекслар беради. Металл иони макроҳалқанинг бўшлигига кириб жойлашган бўлиб, донор-акцептор боғ ҳисобига

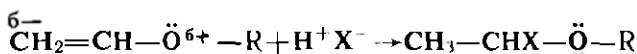
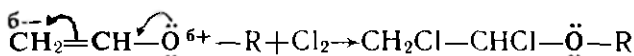
$R_2\ddot{O} \rightarrow Me^+$ маҳкам ушланиб қолади. Макроҳалқа бўшлигининг диаметри краун-эфирнинг тузилишига боғлиқ. Масалан, [15] краун-7 эфир бўшлигининг диаметри 0,17—0,43 нм, [18]-краун-6 0,26—0,32 нм, [21] краун-7 0,36—0,46 нм га тенг.

Краун-эфирлар биологик системаларда ҳам катта роль ўйнайди, улар биологик мембраналар орқали ионларни ташийди.

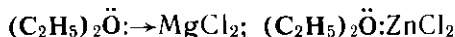
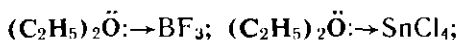
Қўш боғ ва уч боғ тутган оддий эфирларни синтез қилишнинг турли усуллари маълум. Масалан,



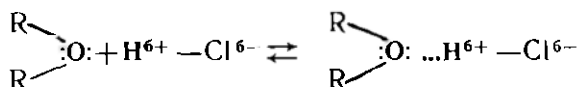
Винил эфирлари электрофилъ бирикиш реакциясига осон киришади, чунки электронодонор алкокси гуруҳ қўш боғнинг реакцияга киришиш қобилиятини оширади:



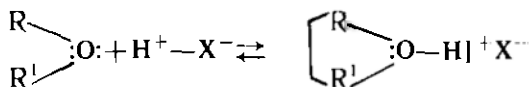
Оддий эфирлар кимёвий жиҳатдан жуда барқарор моддалардир. Эфирлар Льюис кислоталари билан жуда барқарор оксоний бирикмаларини ҳосил қилади:



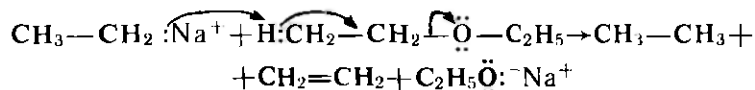
Оддий эфирлар кислоталарни водород боғи ҳосил қилиш ҳисобига бириктиради:



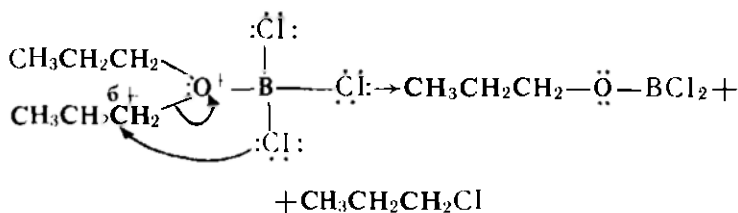
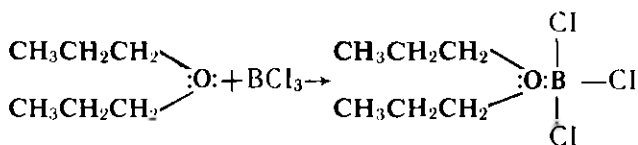
Кучли кислоталар билан таъсирлашиб, диалкилоксоний катионини ҳосил қилади:



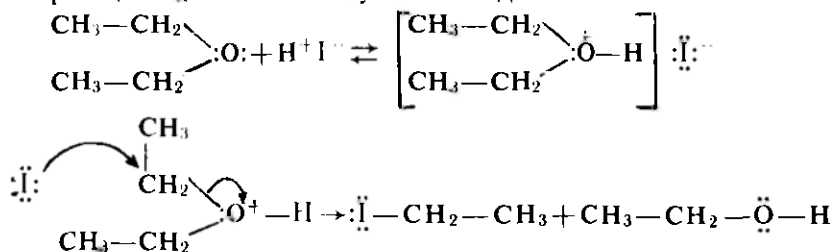
Оддий эфирлардаги C—O боғни узиш учун кучли асослар, кислоталар ёки натрийорганик бирикмалар иштирокида қиздириш керак. Масалан,



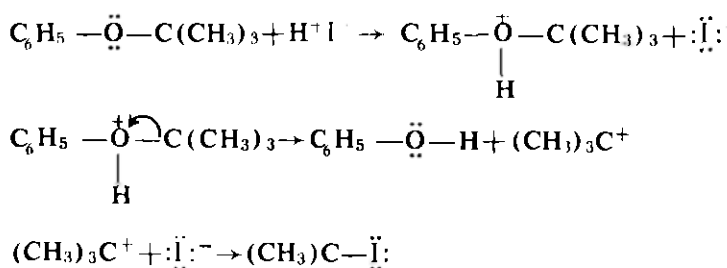
Амалиётда эса асосан HI ва Льюис кислоталаридан AlCl_3 , AlBr_3 , BCl_3 , BBr_3 , SiCl_3I ҳамда $(\text{CH}_3)_2\text{SiI}$ ишлатилади. Булардан BCl_3 ва SiCl_3I ($\text{SiCl}_4 + \text{NaI}$ аралашмаси) нисбатан кучли реагентлар ҳисобланади. BCl_3 ёки SiCl_3I ишлатилса оралиқ маҳсулотлар — эфиратлар ҳосил бўлади ва улар ичкимолекуляр нуклеофилъ алмашилиш орқали парчаланади:



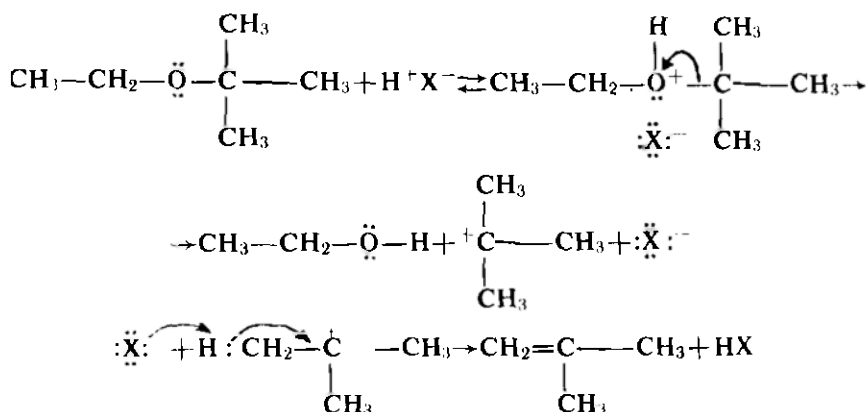
Парчаланиш реакцияси эфирнинг тузилишига қараб, реакция S_N1 ёки S_N2 механизм бўйича боради. Агар ди-этил эфирни парчалашни HI иштирокида олиб борилса реакция S_N2 механизм бўйича кетади.



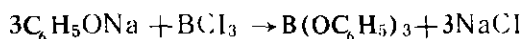
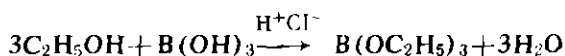
Эфирдаги радикаллардан бири тармоқланган занжир бўлса, реакция S_N1 механизм бўйича боради:



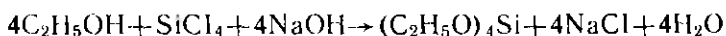
Ута кучли кислоталар иштирокида оддий эфирлар парчаланишидан карбокатион ҳосил бўлади ва у алкенга айланиб кетади:



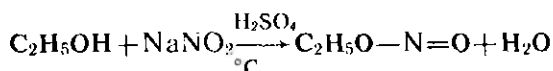
Анорганик ва элементарганик кислоталарнинг эфирларини ҳам спиртларнинг ва фенолларнинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Улар спирт ва фенол гидроксил гуруҳи водородини анорганик ва элемент-органик кислоталарнинг қолдиғига алмашинишидан ҳосил бўлади. Масалан, $\text{Ag(R)}-\text{O}-\text{ЭХ}_n$. Бунда ЭХ_n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



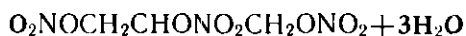
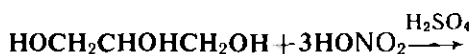
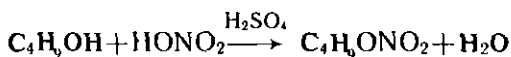
Силикат кислота эфирларини синтез қилиш учун кремний галогенид, спирт ва асос реакцияга киритилади:



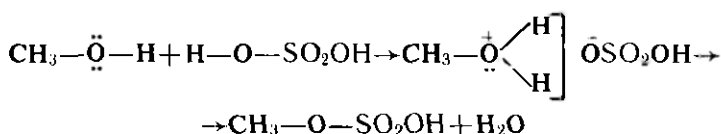
Спиртларга натрий нитрит ва сульфат кислота таъсир эттирилса, нитрозоэфирлар ҳосил бўлади:



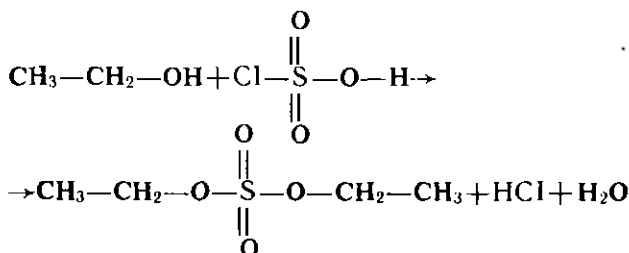
Спирт ва нитрат кислота сульфат кислота иштирокида нитрат эфирларини беради:



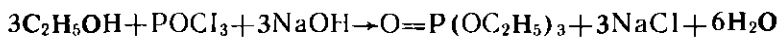
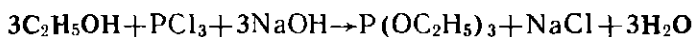
Сульфат кислота спиртлар билан реакцияга киришиб, гидросульфатлар ва сульфатларни ҳосил қилади:



Спиртлар хлорсульфон кислота ёки олеум билан таъсирлашиб диалкилсульфатларни беради:



Фосфор ва фосфорорганик кислоталарнинг фосфит ва фосфат эфирлари мавжуд. Бу эфирларни синтез қилиш учун спиртлар, PCl_3 ва ишқор эритмасидан фойдаланилади:

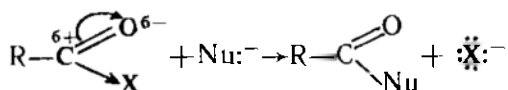


Шундай қилиб, бу қисмда биз турли эфирларни олиш усуллари ва уларнинг кимёвий хоссалари билан танишиб чиқдик.

2. АЦИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

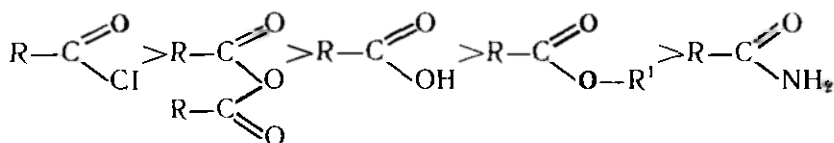
Органик молекула таркибига ацил гуруҳини киритиш билан борадиган реакциялар ациллаш реакциялари деб аталади. Одатда кислотанинг ацил гуруҳи спиртлар, феноллар, аммиак, аминлар, гидразинлар, аминокислоталар, кислота тузлари, енолятлар каби нуклеофиль реагентлар молекуласи таркибига киритилади.

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



$\text{X} = \text{Cl}, \text{RCOO}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2$

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

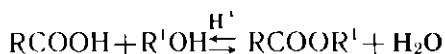


Ациллаш реакциясининг тезлигига катализаторлар кучли таъсир қилади.

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

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

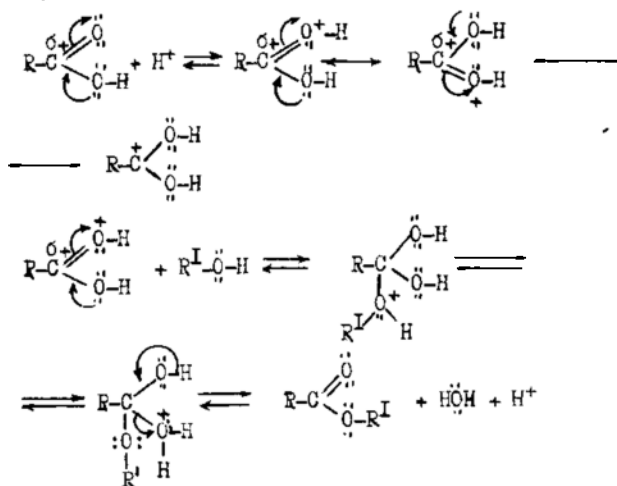
Умумий ҳолда этерификация реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



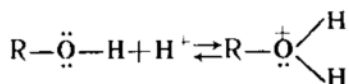
Бу реакция жуда секин боради, чунки спирт нейтраль O-нуклеофиль реагент булса, карбон кислота кучсиз электрофильдир. Кислота билан спирт орасидаги кимёвий реакция мувозанати 20°C да 18 йил ичида қарор топади.

Этерификация реакциясида оз микдордаги сульфат кислота, водород галогенидлар, бензолсульфокислота, толуолсульфокислота ва BF_3 катализатор вазифасини бажаради.

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



Минераль кислотанинг протони карбон кислотанинг карбонил гуруҳи кислородига бирикади ва углерод атомидаги мусбат заряд қийматини кескин оширади. Бу эса спиртниң O-нуклеофиль ҳужумини енгиллаштиради ва натижада оксоний бирикма ҳосил бўлади. Оксоний бирикманиң қайта гуруҳланиши ва сув молекуласиниң чиқиб кетиши билан мураккаб эфир ҳосил бўлади. Минераль кислотани кўп микдорда ишлатиш мумкин эмас, чунки унинг протони спирт кислородиниң тақсимланмаган электрон жуфтига бирикади ва спиртниң нуклеофиллик хоссасини йўқ қилади:



Эттерификация реакцияси қайтар реакция. Реакция муво-
занатини ўнг томонга силжитиш учун турли усуллардан
фойдаланиш мумкин:

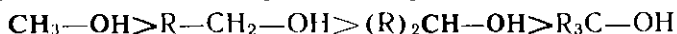
1. Биринчидан, реакцияга киришаётган дастлабки
моддалардан бирининг миқдорини 3—10 баробар ортиқ
олиш керак.

2. Реакция маҳсулотларидан бирини (кўпинча сувни)
азеотроп аралашма қилиб ҳайдаб туриш лозим. Бунинг
учун реакция аралашмасига бензол ёки толуол қўшиб,
сув ҳайдалади.

3. Реакция аралашмасидан ҳосил бўлган мураккаб
эфирни ҳайдаб туриш керак.

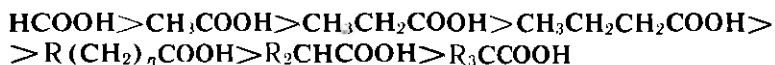
Умуман, эттерификация реакциясининг тезлиги ва
унуми карбон кислота ҳамда спиртнинг тузилишига,
хоссасига, катализаторга ва ҳароратга боғлиқ.

Эттерификация реакциясида спиртларнинг реакцияга
киришиш қобилияти қуйидаги тартибда пасайиб боради:

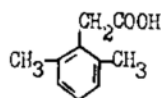
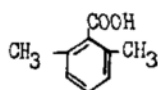
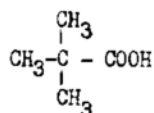


Кучли кислоталар эттерификация реакциясига осон кири-
шади. Чумоли ва оксалат кислотанинг мураккаб эфирла-
рини минераль кислоталар қўшмасдан олиш мумкин.
Аммо шунга айтиш лозимки, мураккаб эфир қанча осон
ҳосил бўлса, у шунча тез гидролизга учрайди. Шунинг
учун кучли кислоталарнинг мураккаб эфирларини олиш
учун реакция аралашмасини совутиш лозим бўлади.

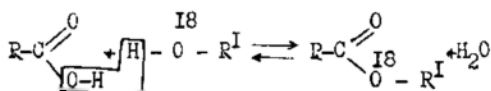
Эттерификация реакциясида бир асосли карбон кисло-
таларнинг реакцияга киришиш қобилияти, углеводород
радикали занжири узунлигининг ортиши ва тармоқла-
ниши билан камаяди:



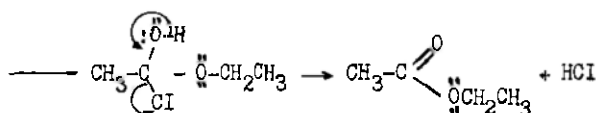
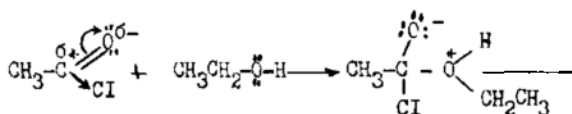
Эттерификация реакциясининг боришига фазовий омиллар
ҳам таъсир қилади, чунки ораліқ оксоний бирикмада
кислота карбоксил гуруҳининг углерод атоми текис три-
гональ тузилишдан тетраэдрик тузилишга ўтади. Шунинг
учун учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини тўғри-
дан-тўғри эттерификация қилиб олиб бўлмайди. Тармоқ-
ланган занжир тутган алифатик кислоталар ва 2,6-диал-
килароматик кислоталарнинг эттерификация реакцияларида
фазовий қаршилик реакциянинг боришига таъсир кўр-
сатади:



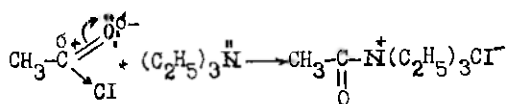
Этерификация реакциясида гидроксил гуруҳ карбон кислотадан, водород эса спиртдан ажралиши нишонланган спирт билан исботланган:



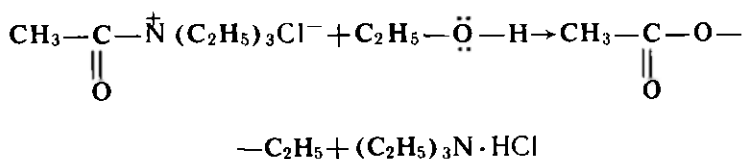
Спиртларни хлорангидридлар ва ангидридлар билан ациллаш, карбон кислоталарга қараганда оsonроқ боради. Бу реакция бирикиш орқали боради:



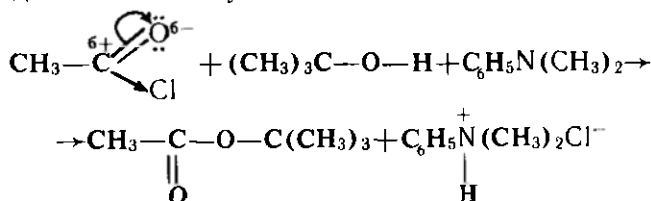
Реакция натижасида ажралиб чиқадиган HCl ни боғлаш учун натрий гидроксид ёки учламчи аминлардан диметиланилин, пиридин, триэтиламин ва магний метали ишлатилади. Дастлаб хлорангидрид учламчи амин билан реакцияга киришиб туз беради:



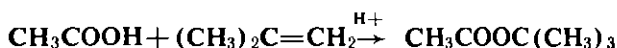
Ҳосил бўлган туз спирт билан оson реакцияга киришади:



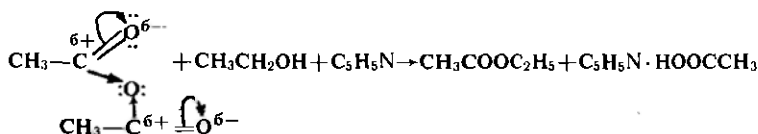
Учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини шу усулдан фойдаланиб олиш мумкин:



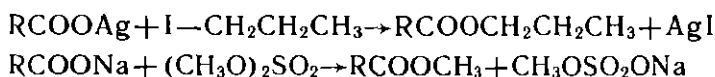
Ҳозирги даврда учламчи радикал тутган эфирларни карбон кислоталардан ва алкенлардан минераль кислоталар катализаторлигида синтез қилинади:



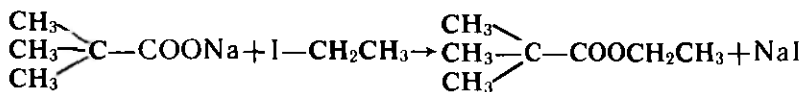
Кислота ангидридлари билан спиртлар, феноллар ва аминларни ациллаш мумкин. Реакция катализаторсиз ёки сульфат кислота, рух хлорид, пиридин иштирокида ўтказилади:



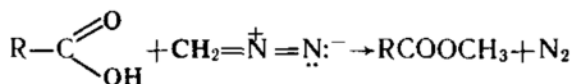
Мураккаб эфирларни олиш учун карбон кислоталарнинг тузларига иодалканлар ва диметилсульфат таъсир эттирилади:



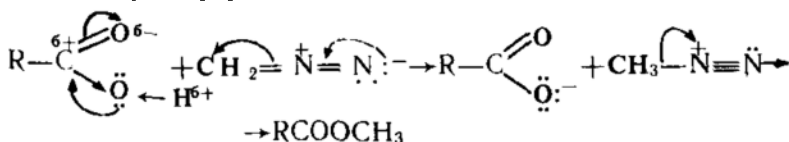
Шу усул билан фазовий жиҳатдан синтез қилиш қийин бўлган кислоталарнинг эфирлари олинади:



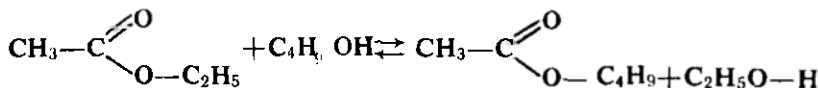
Кислоталарнинг метил эфирларини олишнинг умумий усули, бу кислотанинг диазометан билан реакцияси ҳисобланади:



Реакция уй ҳароратида қуйидагича боради:



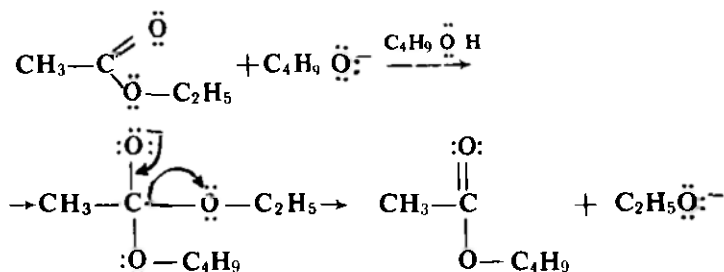
Перезэтерификация реакцияси билан ҳам мураккаб эфирларни синтез қилинади. Бунинг учун мураккаб эфирга молекуляр массаси каттароқ бўлган спирт қўшиб қиздирилади:



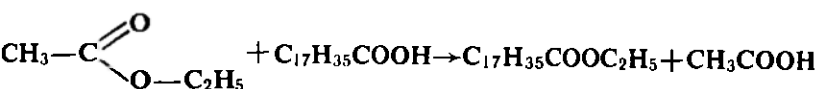
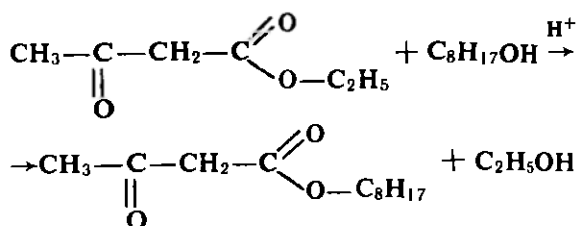
Перезэтерификация реакцияси қайтар жараён бўлиб, мувозанатни янги эфир ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун, реакция аралашмасидаги реагентлардан бирини ортиқча олинади ёки реакция маҳсулотларидан бири ҳайдаб турилади.

Катализаторлар вазифасини сульфат кислота, п-толуолсульфо кислота, водород хлорид ёки асослар, алкоголятлар ўтайди.

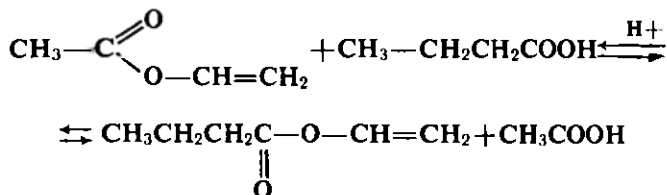
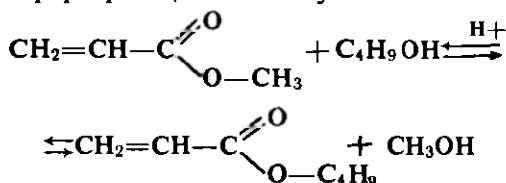
Реакция алкоголятлар иштирокида борса қуйидагича боради:



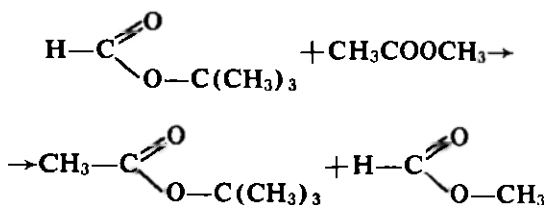
Перезэтерификация реакцияси билан қарорсиз кислоталарнинг ва юқори молекулали карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади:



Переэтерификация реакцияси ёрдамида қўш боғли мураккаб эфирларни ҳам олиш мумкин:

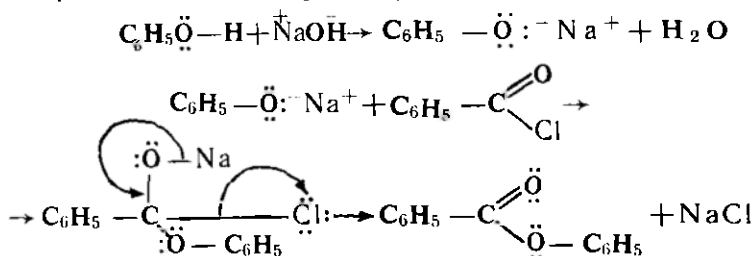


Переэтерификация реакциясидан фойдаланиб, учламчи спиртларнинг мураккаб эфирлари синтез қилинади. Бунинг учун иккита ҳар хил мураккаб эфирлар реакцияга кири-тилади.



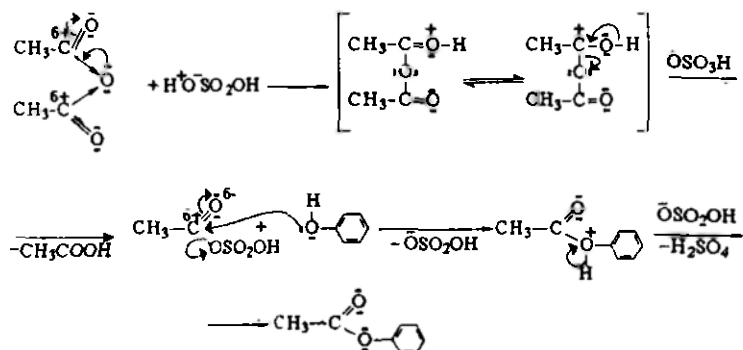
Спиртларга ўхшаш феноллар ҳам мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Аммо феноллар кислоталик хусусиятни намоён қилганлиги учун тўғридан-тўғри карбон кислоталар билан ациллаб бўлмайди. Феноллардан мураккаб эфирлар

олиш учун ишқорий муҳитда хлорангидридлар таъсир эттирилади (Шоттен-Бауман) реакцияси):

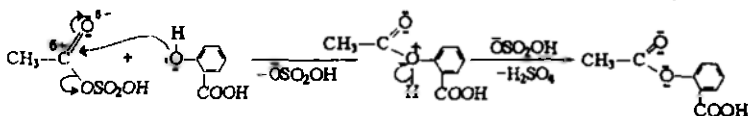


Ацетил хлорид билан реакция олиб бориб бўлмайди, чунки у сувда тезда гидролизга учрайди.

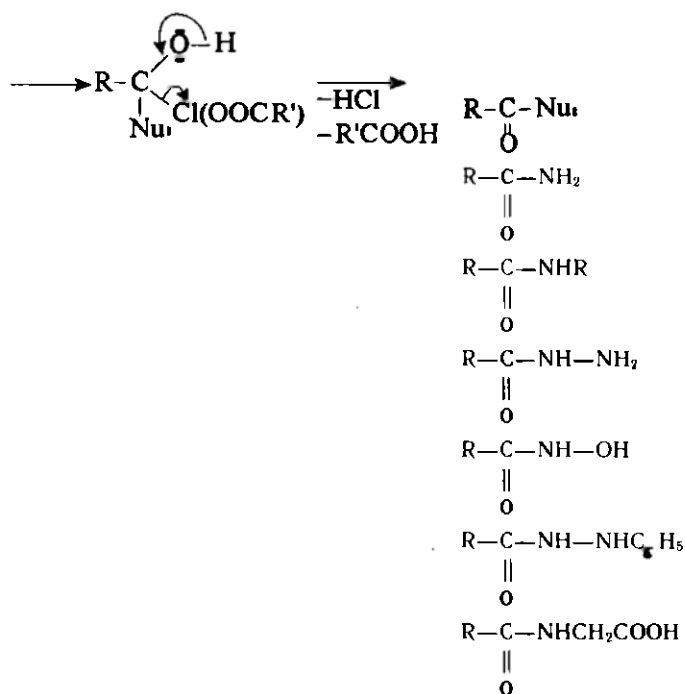
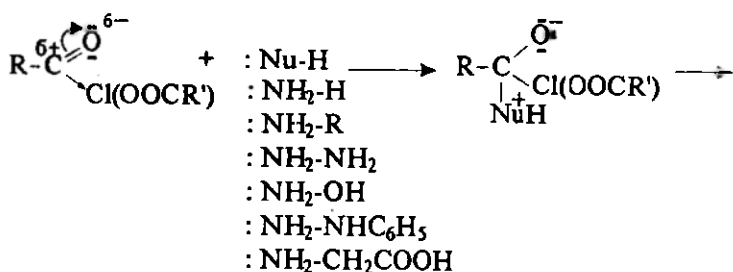
Фенолларни ациллашни ангидридлар билан олиб борилса, катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилади. Сульфат кислота ангидридни фаоллаштириб беради ва уни ацетилсульфатга айлантиради. Масалан,



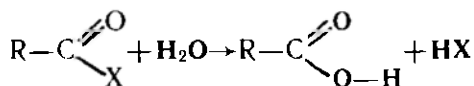
Агар нуклеофил реagent сифатида салицил кислота олинса, ацетилсалицил кислота (аспирин) ҳосил бўлади:



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



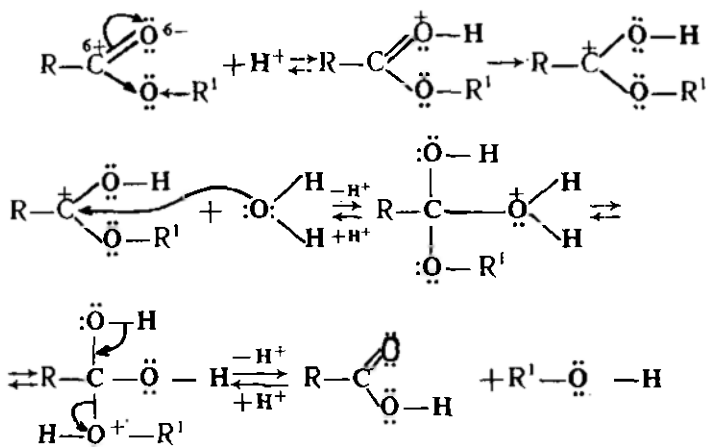
Карбон кислота ҳосилалари учун умумий реакция гидролиздир. Гидролиз реакциясига галогенангидридлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар, гидразидлар киришади.



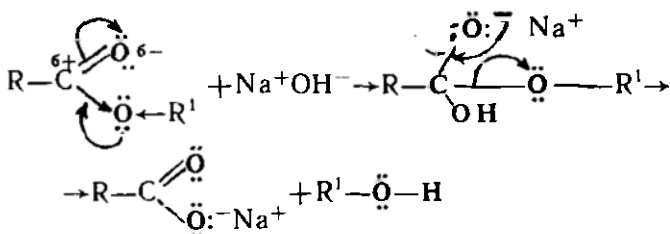
$\text{X} = \text{Cl}, \text{OCOR}, \text{NH}_2, \text{OR}', \text{NH}-\text{NH}_2, \text{NHOH}$

$\text{HX} = \text{HCl}, \text{R}'\text{COOH}, \text{NH}_3, \text{R}'\text{OH}, \text{NH}_2-\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{OH}$

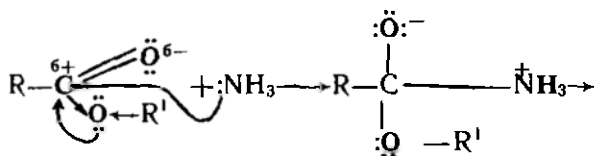
Галогенангидридлар, ангидридлар нисбатан осонроқ, мураккаб эфирлар, амидлар, гидразидлар эса қийинроқ гидролизланади. Мураккаб эфирларнинг гидролизи яхши ўрганилган бўлиб, реакция кислотали ёки ишқорий муҳитда боради. Кислотали муҳитдаги гидролиз қуйидагича боради:

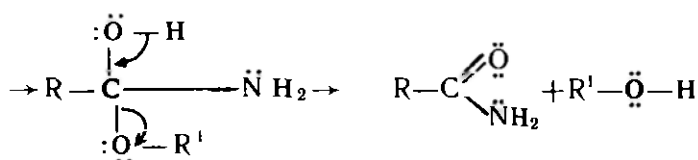


Кислотали муҳитдаги гидролиз қайтар реакциядир. Ишқорий муҳитда борадиган мураккаб эфир гидролизи қайтмас реакция бўлиб қуйидагича боради:

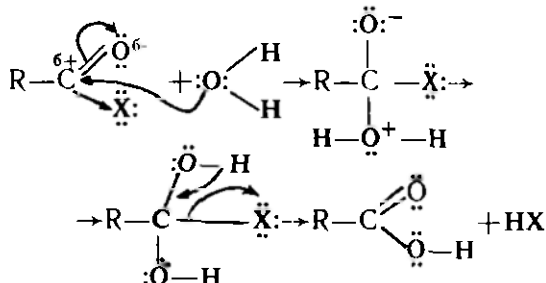


Мураккаб эфирларнинг N- нуклеофиллар — аммиак, гидразин, аминлар билан реакцияси нуклеофилъ механизм бўйича боради. Масалан,



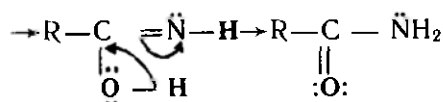
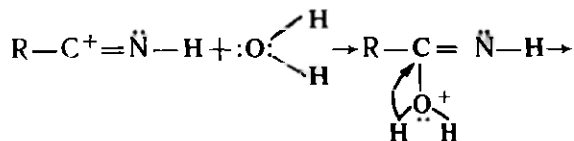
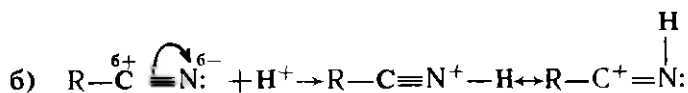
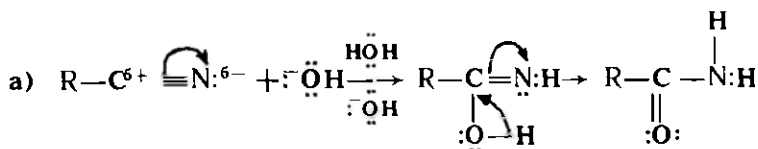


Кислота галогенангидридлари мураккаб эфирларга қараганда осон гидролизга учрайди:

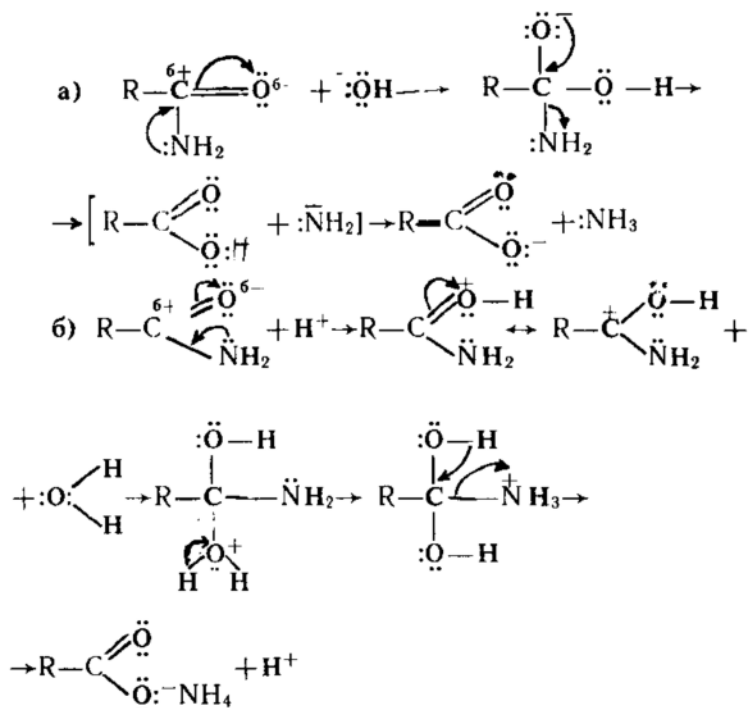


Аммо кислота нитриллари ва амидлари қийинроқ гидролизланади:

1. Нитрилларнинг гидролизи



2. Амидларнинг гидролизи



Карбон кислота ҳосилаларининг гидролиз жараёнидаги реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камаяди:



3.АМИНЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Аминлар деб, аммиак молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомининг углеводород радикалига алмашиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларга айтилади.

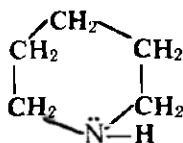
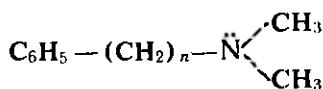
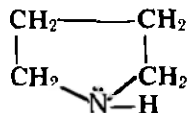
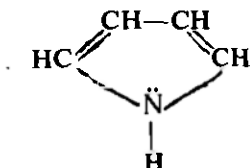
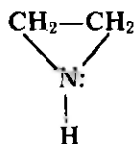
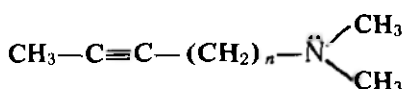
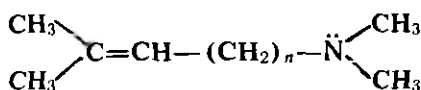
Бу фикрни бошқачароқ айтадиган бўлсак, бирор органик молекула таркибига амина ёки иминогуруҳларни киритиш ёки таркибида азот тутган ўринбосарларни шундай гуруҳларга айлантириш жараёнига аминлаш реакцияси дейилади.

Аминларни углерод атомининг гибридланиш турига қараб, қуйидагида классификация қилиш мумкин:

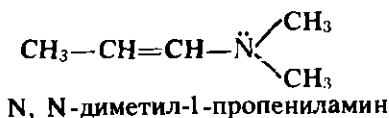
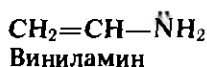
1. $C_{(sp^3)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар.

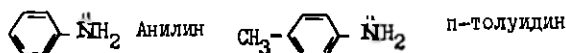
Бу тур аминларга алкиламинлар ва циклоалкиламинлар ҳамда айрим молекуласида азот атомидан узоқроқда қўш ёки уч боғ тутган алкениламинлар, алкинилмаминлар ва арилалкиламинлар киради.

Гетероҳалқали бирикмаларни ҳам шу тур аминларига киритиш мумкин:

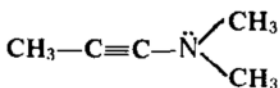


2. $C_{(sp^2)}-N$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу ҳатор аминларида қўш боғ тутган углерод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, уларга виниламинлар ва ариламинлар деб аталади:

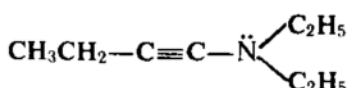




3. $\text{C}_{(sp)}\text{—N}$ боғи тутган аминобирикмалар. Бу тур аминларнинг молекуласида уч боғ тутган углерод атоми азот атоми билан боғланган бўлиб, инаминлар дейилади:



N, N-диметил-1-пропинамин



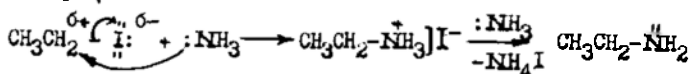
N, N-диэтил-1-бутинамин

Ҳозир аминобирикмалар олишнинг турли усуллари маълум.

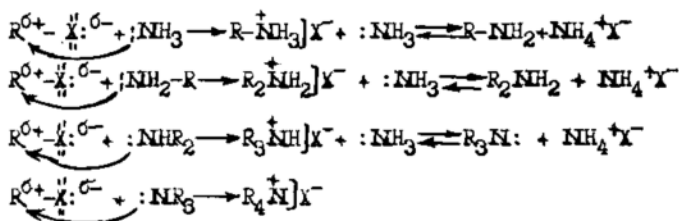
Алкиламинлар ва уларнинг аналогларини олиш учун аммиакни ва аминларни алкиллаш, азот тутган бирикмаларни қайтариш ва махсус усуллар қўлланилади.

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

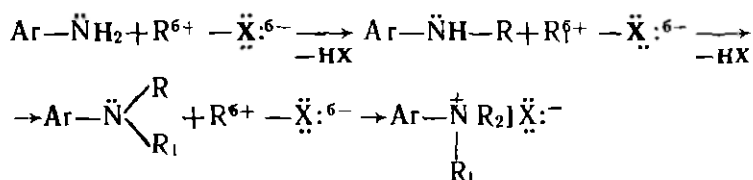
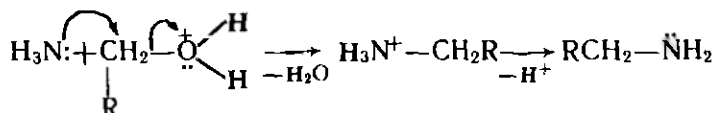
Галогеналканларга аммиак таъсир эттириб аминларни олиш реакциясини 1850 йилда А. Гофман очган:



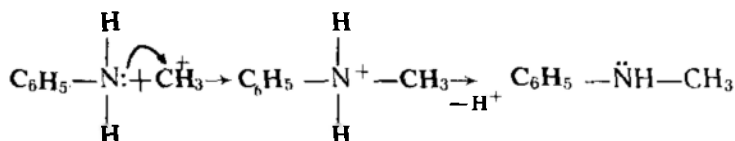
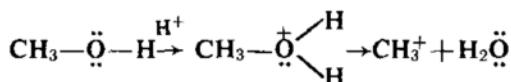
Бу аминобирикмалар олишнинг энг муҳим ва умумий усули ҳисобланади. Реакцияни олиб бориш учун аммиакнинг сувли (спиртли) эритмаси ёки суюқ аммиак ишлатилади. Бирламчи ва иккиламчи галогеналканлардаги галоген атомини аминогуруҳга алмашиниши тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакцияси каби, $\text{S}_\text{N}2$ механизм бўйича боради. Учламчи галогеналканлар аммиак таъсирида алкенларга айланиб кетади. Галогеналканларнинг аммиак билан реакцияси натижасида, бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар ҳамда тўртламчи аммоний тузларининг аралашмаси ҳосил бўлади:



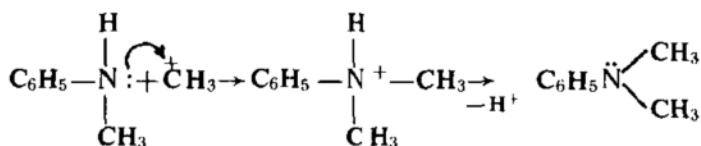
Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни галогеналкаңлар билан алкиллаб, ҳар хил радикаллар тутган аминларни олиш мумкин. Бу реакция Меншуткин реакцияси дейилади:


$$\begin{aligned} \text{ROH} + \text{NH}_3 &\rightarrow \text{R}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{R}-\text{NH}_2 + \text{ROH} &\rightarrow \text{R}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{R}_2\text{NH} + \text{ROH} &\rightarrow \text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
$$\text{RCH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{RCH}_2-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

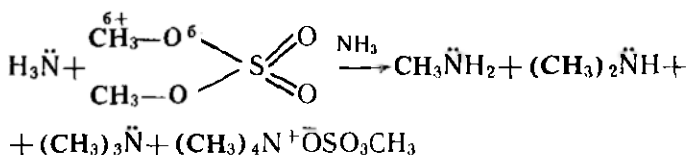
Метил спирти кислота протони билан оксоний бирикма-ни ҳосил қилади у эса метилкарбокатион ва сувга ажра-лади. Метилкарбокатион анилин молекуласи азотининг тақ-симланмаган электрон жуфти ҳисобиға бирикади. Ҳосил бўлган метилфениламмоний-катион водород ажратиб метиланилинға айланади:



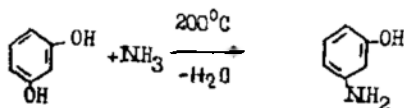
Метилкарбокатион метиланилин билан таъсирлашиб N, N-диметиланилинни беради:



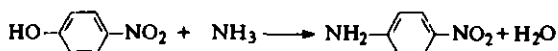
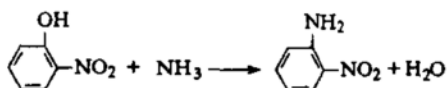
Аммиак ва аминларни диалкилсульфатлар таъсирида алкиллаб, бирламчи, иккиламчи, учламчи ҳамда тўртламчи аммоний тузларини олиш мумкин:



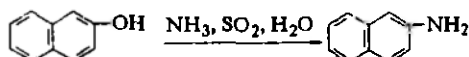
Фенол гидросилини аминогуруҳға алмаштириш қийин боради. Аммо бензол ҳалқасида иккита гидроксил гуруҳ бўлса реакция 200°C да аммиак билан автоклавда аммоний фосфат иштирокида боради ва битта гидроксил гуруҳи аминогуруҳға алмашади:



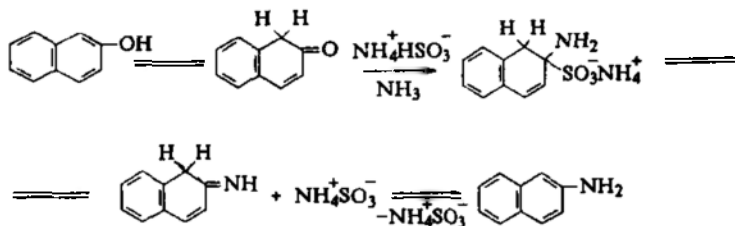
Худди шундай шароитда о- ва п- нитрофеноллардан о- нитроанилин ва п- нитроанилин синтез қилинади:



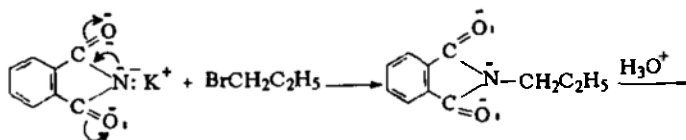
Нафтолдаги гидроксил гуруҳни аминогуруҳга алмаштириш учун β-нафтол, аммиак, олтингугурт (IV) оксиди ва сув аралашмаси 140—150°C да ва 15 атм. босимда автоклавда қиздирилади:

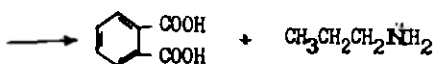


Реакция 1903—1904 йили Х. Бухерер томонидан очилган бўлиб, β-нафтол таутомер шаклида аммоний гидросульфит ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{HSO}_3^-$) билан таъсирлашади деб тахмин этилади:

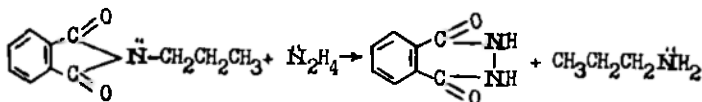


Алкиламинлар олишнинг кўпдан кўп махсус усуллари ишлаб чиқилган. Тоза ҳолдаги бирламчи аминларни олишни асосий усули Габриэль (1887 й) томонидан таклиф этилган. Бу усулда калий фталимидга галогеналкан таъсир этилади ва ҳосил бўлган N-алкилфталимид гидролизга учратилади:

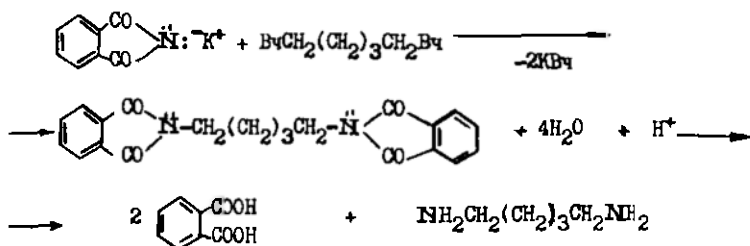




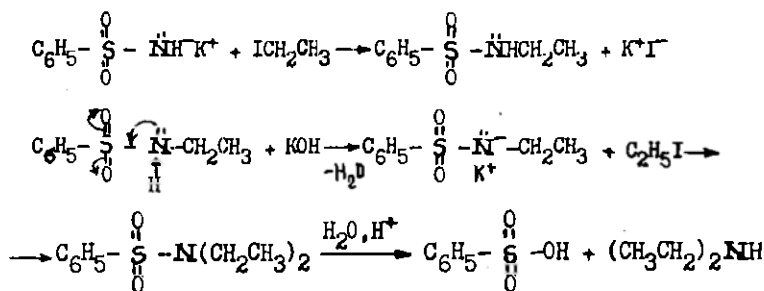
Агар N-пропилфталимидни гидразингидрат билан реакцияга киритилса, реакция оддий шароитда боради ва ҳосил бўлган фталилгидразид пропиламиндан осон ажратилади:



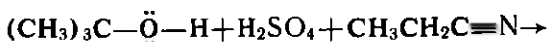
Габриэль усули умумий усул бўлиб, ундан фойдаланиб диаминлар, аминокислоталар синтез қилинади:

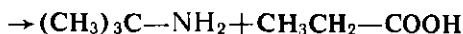


Габриэль реакциясига ўхшаш бензосульфонамид ва ацетамидларнинг калийли ёки натрийли тузларидан бирламчи ва иккиламчи аминлар синтез қилинади:

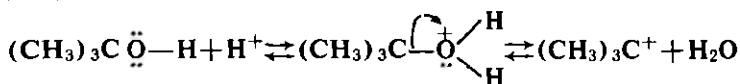


Учламчи радикал тутган аминларни олиш учун Риттер (1948 й) реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учн спиртларга сульфат кислота ва кислота нитрили таъсир этирилади:

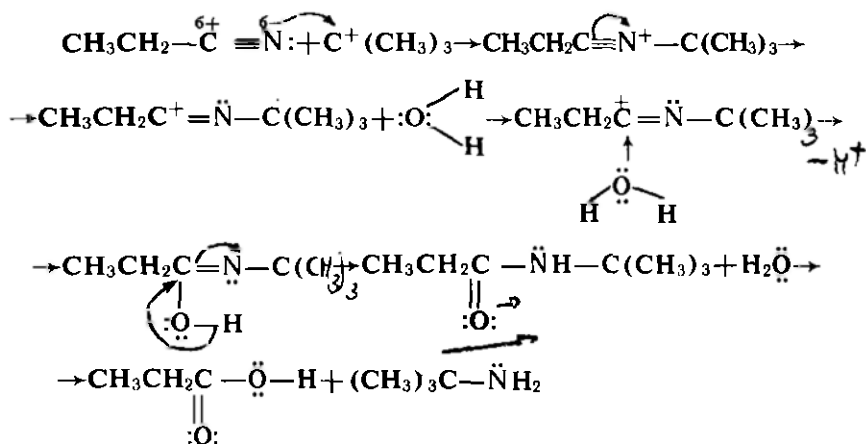




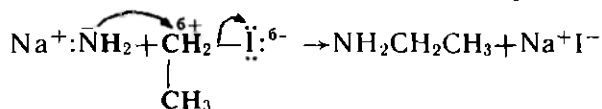
Реакциянинг биринчи босқичида спирт сульфат кислота билан таъсирлашиб, учламчи бутилкарбокатионни ҳосил қилади:



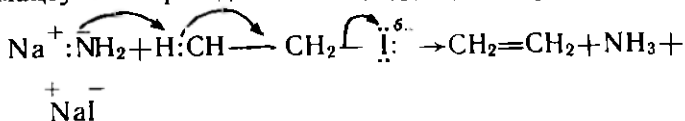
Реакцияни иккинчи босқичида кислотанинг нитрили карбокатионга ҳужум қилади ва реакция қуйидагича давом этади:



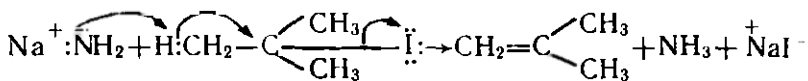
Галогеналканларнинг натрий амид билан таъсирлашуви $\text{S}_\text{N}2$ механизм бўйича боради ва аминобирикмаларни беради:



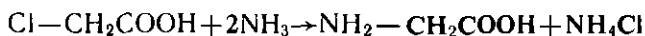
Аммо реакцияда $\text{E}2$ ажралиш ҳам кетади ва қўшимча маҳсулот сифатида этилен (6%) ҳосил бўлади:



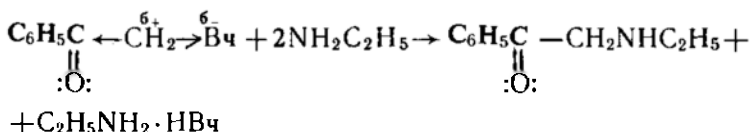
Агар галогеналкандаги углеводород радикали тармоқланган бўлса асосан алкен ҳосил бўлади:



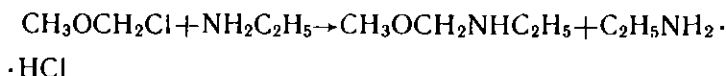
α — Галогенкислоталардаги галоген атоми галогеналканлардагига нисбатан ҳаракатчан бўлганлиги учун аминогуруҳга осон алмашади. Реакция натижасида α — аминокислота ҳосил бўлади:



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

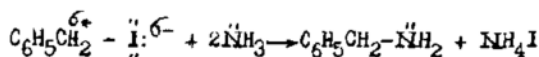
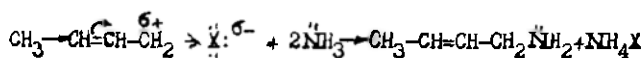


α — Галогенэфирдаги галоген атоми эса α — галогенкетонлардаги галогенга нисбатан нуклеофилъ алмашиниш реакциясига яна ҳам оsonроқ киришади:

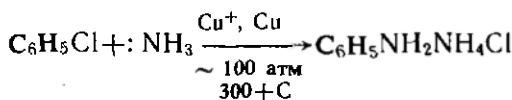


Галоген атомининг аминогуруҳга алмашиниши фақат галогенларнинг табиатига боглиқ бўлмасдан, галоген билан богланган углерод атомининг қандай атомлар ва атомлар гуруҳи билан богланганлигига ҳам боглиқ.

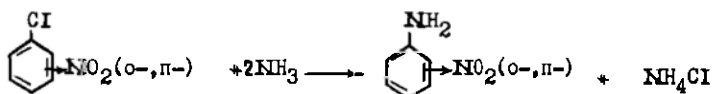
Биз олдинги қисмларда галоидбирикмалар орасида бензилгалогенидлар ва аллилгалогенидлар жуда ҳаракатчан галоген тутганлиги билан алоҳида ажралиб туриши ва оson карбокатион ҳосил қилиши ҳақида фикр юритган эдик. Шунинг учун уларнинг аммиак, аминлар билан реакциялари ҳам оson ва юқори унум билан боради:



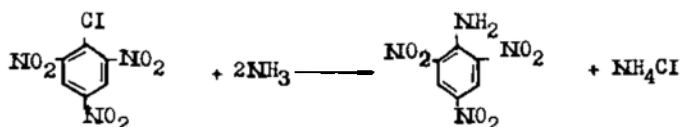
Галоген атоми ароматик ҳалқада жойлашган бўлса нуклеофилъ алмашиниш реакциясига ёмон киришади. Реакцияни олиб бориш учун катализатор, босим ва қиздириш талаб этилади:



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

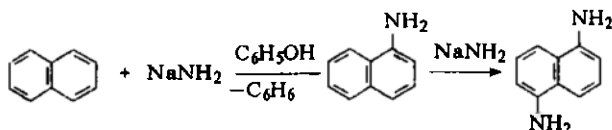


Масалан, 2,4,6 — тринитрохлорбензол аммиак билан оддий шароитда реакцияга киришиб, 2,4,6 — тринитроанилинни беради:

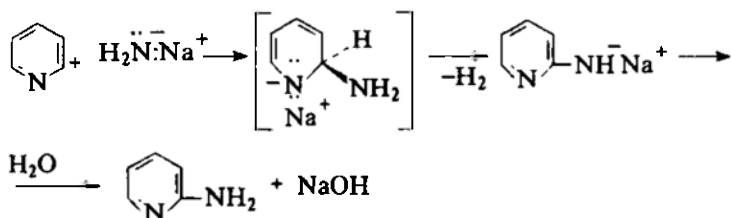


Алифатик ва ароматик углеводородларнинг водородини тўғридан-тўғри аминугуруҳга алмаштириш кийин борадиган жараён. Аммо шунга қарамасдан айрим конденсирланган ҳалқали ароматик бирикмалар—нафталин, антрахинон ва гетероҳалқали бирикмалар—пиридин ҳамда унинг гомологларининг водородини натрий амиди таъсирида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

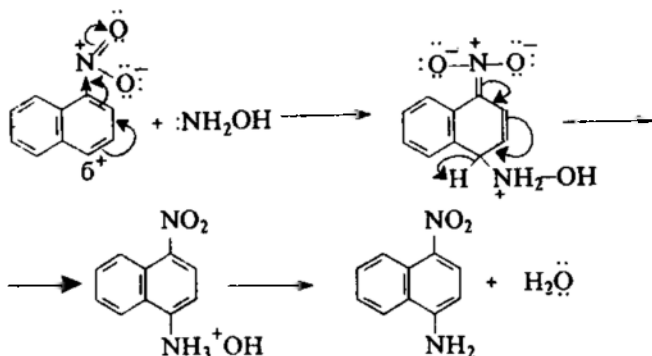
Нафталин ва натрий амид фенол иштирокида қиздирилса, нафталин ҳалқасининг битта ёки иккита водороди аминугуруҳга алмашади ва I — нафтиламин, 1, 5- нафтилендиаминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади (фенол эса бензолгача қайтарилади):



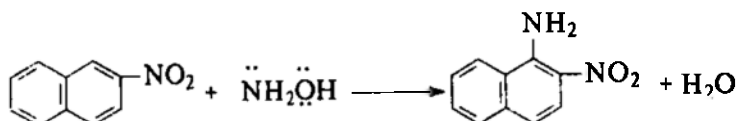
Пиридин ва унинг гомологлари натрий амиди билан ксилол эритмасида 110 — 150°C да қиздирилса, реакцияга киришиб аминобирикмаларни беради. Масалан,



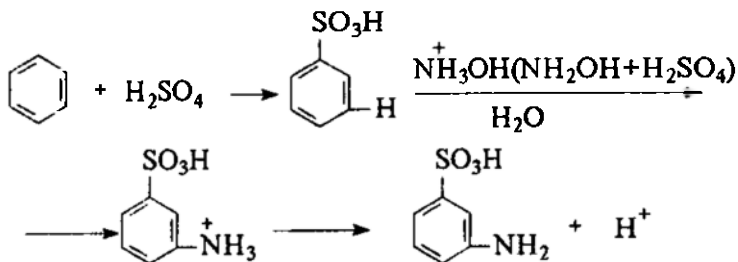
Бу реакцияни А. Е. Чичибабин 1914 йилда очган. Молекула таркибида электроноакцептор ўринбосар тутган айрим ароматик бирикмаларни гидроксиламин таъсирида аминлаш мумкин. Масалан, молекуласи битта нитрогуруҳ тутган α - нитронафталин ва гидроксиламиннинг ўзаро реакция-сидан 1-нитро-4-нафтиламин ҳосил бўлади:



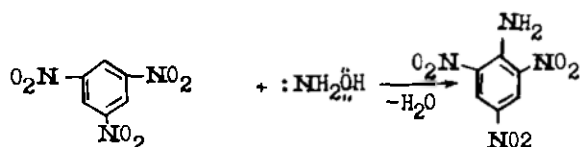
Агар реакция учун 2- нитронафталин олинса, 2- нитро-1- нафтиламин ҳосил бўлади:



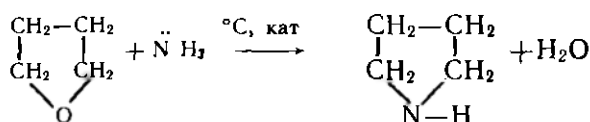
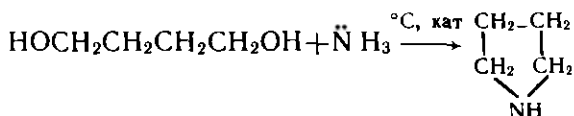
Нитрогуруҳ тутмаган ароматик бирикмаларнинг гидроксиламин билан аминлаш реакцияси фақат кучли сульфат кислота эритмасида темир, титан, ванадий ва молибденнинг сульфат тузлари иштирокида боради. Даставвал бензол сульфат кислота билан реакцияга киришади ва бензол-сульфо кислотага айланади. Унинг электрофиль реагент NH_3OH^+ билан таъсирлашуви натижасида метанил кислота ҳосил бўлади:



Бензол ҳалқасида электроноакцептор — нитрогурҳнинг сони учтага етса, бундай ароматик бирикманинг гидрок-силамин билан реакцияси спирт эритмасида жуда осон боради ва ҳатто реакция аралашмасини совутиш зарур бўлади:



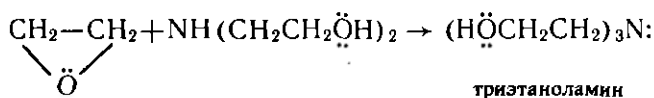
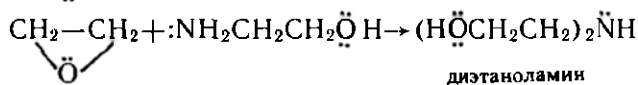
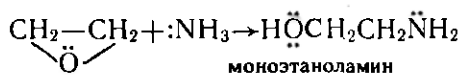
Ҳалқа тутган аминларни олиш учун икки атомли спирт-ларни аммиак билан реакцияга киритиш керак:



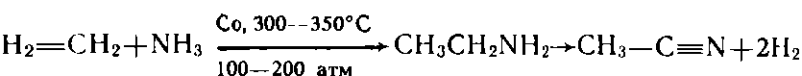
α —Оксидларга ва сульфидларга, аммиак, аминлар таъсир эттирилса β —аминоспиртлар ва β —этантiaoамин-лар ҳосил бўлади.

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

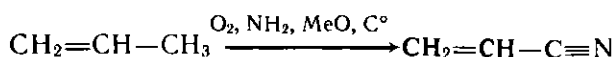
Реакция натижасида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминоспиртларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Реакцияни маълум бир ҳароратда ва реагентлар нисбатида ўтказилса, асосан битта модда ҳосил бўлади:



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

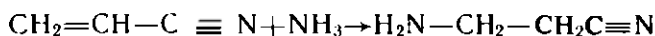
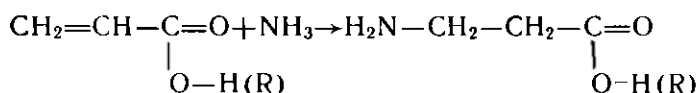
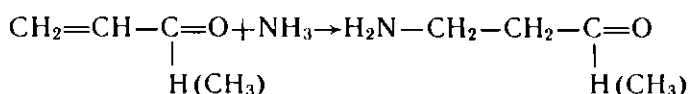


Пропен ва аммиак орасида борадиган реакциянинг органик саноат учун аҳамияти катта. Реакция сув буғи, кислород, Co, Sn, Sb оксидлари ёки Mo, Bi ва P оксидларнинг аралашмасида боради ва акрилнитрилни беради:

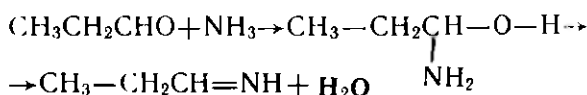


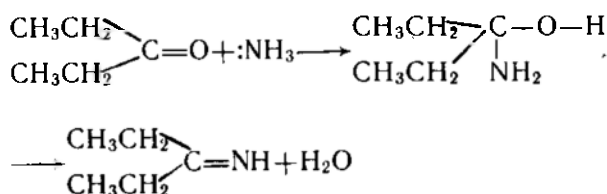
Реакция юқори унум билан боради (70%).

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

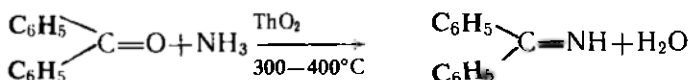


Альдегид ва кетонларни аммиак ва аминлар билан реакцияси оркали иминогуруҳ тутган бирикмалар олинади. Реакция углерод кислород қўш боғини узилиши ҳисобига боради ва гидроксиминобирикмани ҳосил қилади. Бу бирикмадан сувнинг ажралиши ҳисобига эса иминобирикма ҳосил бўлади:

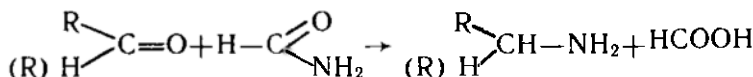




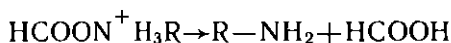
Аралаш ва айниқса ароматик кетонларнинг аммиак билан реакцияси юқори унум билан боради. Бензофенон ва аммиакдан дифенилкетимин ҳосил бўлади:



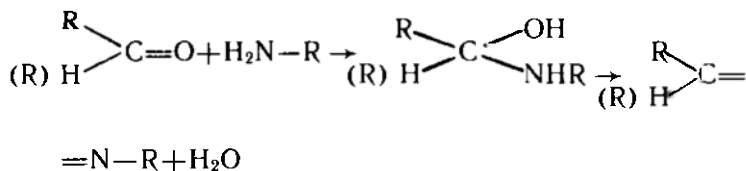
Аминобирикмалар олишнинг асосий усулларида бири альдегид ва кетонларни қайтариш билан аминлаш ҳисобланади. Лейкарт (1885 й) — Валлах (1905 й) томонидан очилган бўлиб, альдегид ёки кетон аммоний формиат ёки формамид аралашмаси 160—180°C да қиздирилади. Чумоли кислотанинг бирламчи ёки иккиламчи аминлар билан тузи ҳам аминлаш учун ишлатилади:



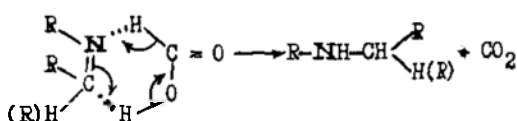
Лейкарт—Валлах реакциясининг механизми ҳозирги вақтда унчалик аниқ эмас. Аммо аммоний формиат ҳарорат таъсирида қуйидагича парчаланади деб тахмин қилинади:



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

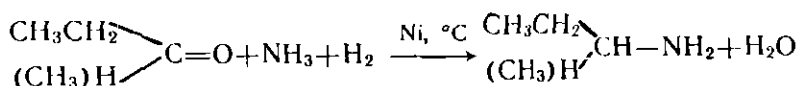


Сўнгра альдимин ёки кетимин чумоли кислота билан қуйидагича таъсирлашиб аминокетиминга қайтарилади:

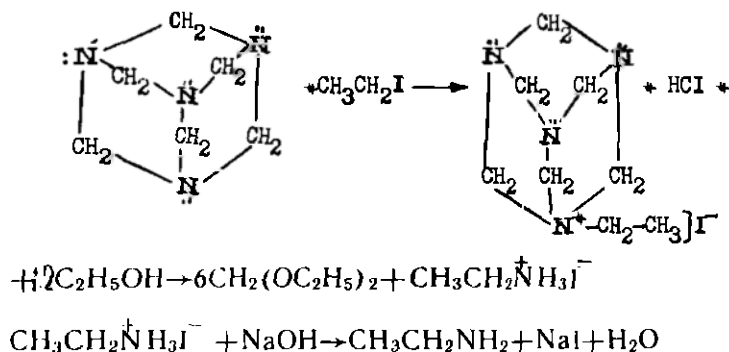


Лейкарт—Валлах реакцияси бўйича бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади.

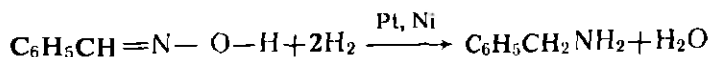
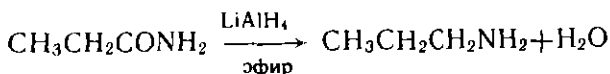
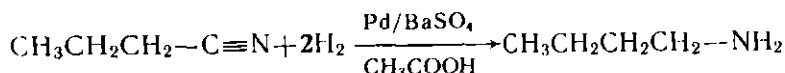
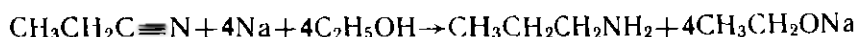
Альдегид ва кетонлардан аммиак, водород ва никель катализатори иштирокида қайтариб аминлар олиш мумкин:



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

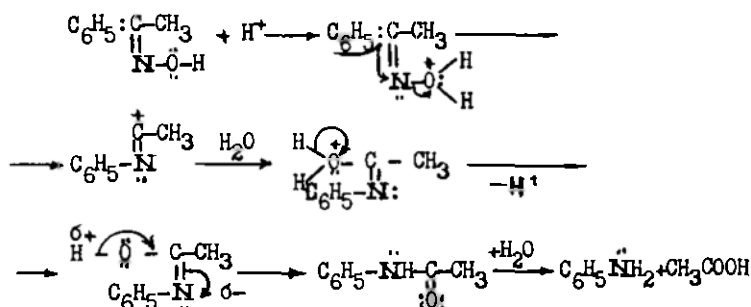


Молекуласи таркибида азот атоми тутган бирикмалар—нитриллар, изонитриллар, амидлар, иминлар, оксимлар, гидразонлар, нитро- ва нитрозобирикмаларни турли усуллар билан қайтариб аминобирикмалар олиш мумкин:

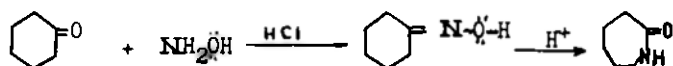


Аминобирикмалар турли хил қайта гуруҳланиш реакциялари ёрдамида ҳам олинади. Булардан Бекман, Гофман ва Курциус қайта гуруҳланишлари катта аҳамиятга эгадир:

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

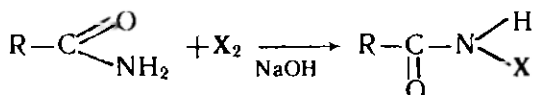


Бекман қайта гуруҳланиши ёрдамида саноатда циклогексанон оксимидан капролактam олинади:

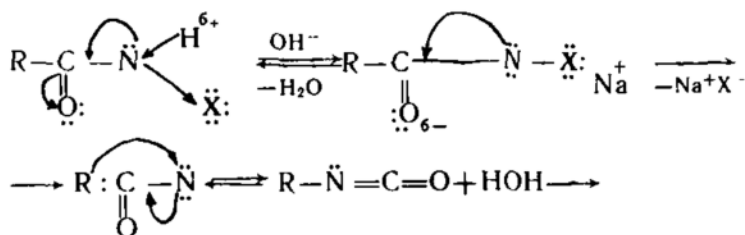


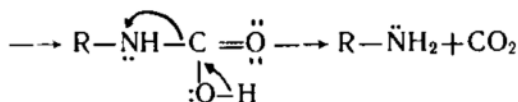
Маълумки, капролактam капрон толаси олиш учун хомашёдир.

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

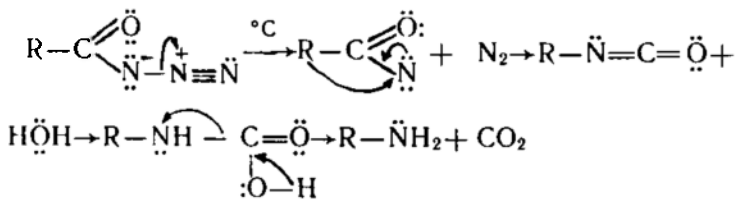


N—Галогенамид ишқорий шароитда N—H боғи ҳисобига осон туз ҳосил қилади. У қиздирилса бирламчи аминга айланади:





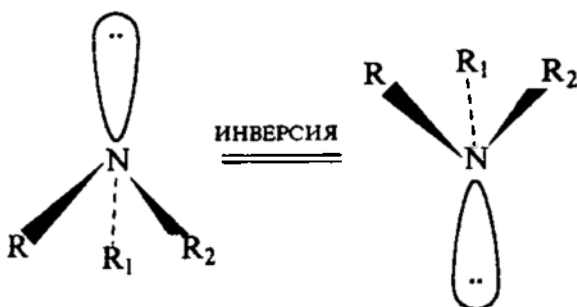
в) Кислота азидлари юқори ҳароратда парчаланиб, изоцианатга ўтишини Т. Курциус (1890 йил) аниқлаган. Бу қайта гуруҳланиш реакциясининг механизми Гофман реакциясига ўхшайди:



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

Аминлар молекуласидаги азот атомининг электрон орбиталари sp^3 —гибридланиш ҳолатида бўлиб, унинг тақсимланмаган электронлар жуфти фазовий жиҳатдан йўналтирилган sp^3 типдаги орбиталда жойлашган. C—N боғнинг узунлиги 0.145 нм, N—Нники эса 0.1 нм га тенг.

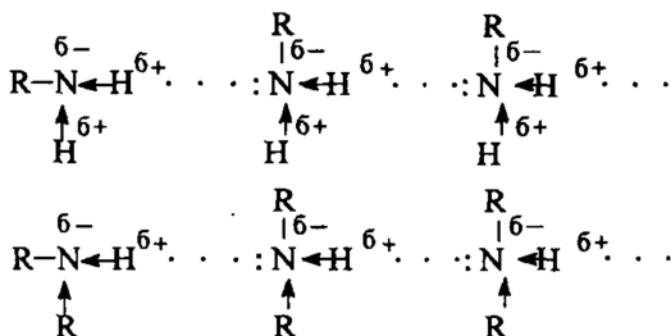
Азот атомида учта турли ўринбосарлар тутган аминлар ассиметрик марказга эга бўлиб, иккита антиподи мавжуд:



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

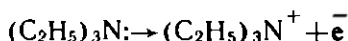
Молекуляр массаси бир хил бўлган алифатик қатор аминокислоталарда қуйидаги қонуният кузатилади. Учамчи аминларнинг суюқланиш ва қайнаш ҳарорати иккиламчи

ва бирламчи аминларга нисбатан паст. Бу ҳодисани бирламчи ва иккиламчи аминларда молекулалараро водород боғларининг ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин:

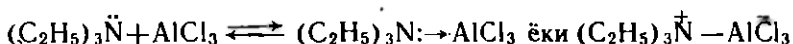
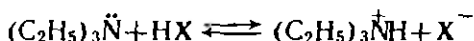
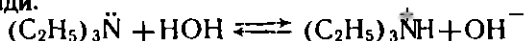


Учламчи аминларда бундай водород боғлар йўқ.

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



C (sp^3) — N боғи тутган алкиламинлар нисбатан кучли асослар бўлиб, протон ва Льюис кислоталарини бириктириб олади:



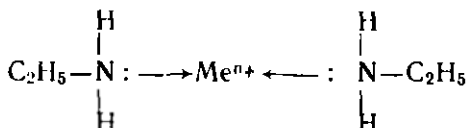
Аминларнинг асослик хоссасини характерлаш учун аммоний ионларининг кислоталик константасидан фойдаланиш мумкин:

Амин	pKBH + (H ₂ O)
NH ₃	9.25
C ₂ H ₅ NH ₂	10.5
(C ₂ H ₅) ₂ NH	11.0
(C ₂ H ₅) ₃ N	10.8

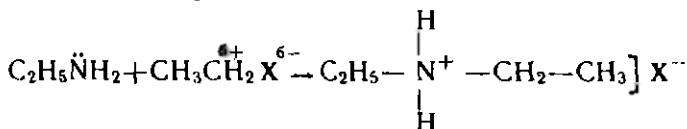
Бу қийматларни таққослаш, аминларнинг асос хоссасига эга эканлигидан ва айниқса, диалкиламинларни кучли асос эканлигидан дарак беради.

Аминлар кучли нуклеофиллар бўлиб, турли электрофиллар билан осон таъсирлашади.

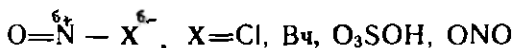
Аминлар металл ионлари билан реакцияга киришиб, донор—акцептор комплекслари беради. Аминлар донор, металл ионлари эса акцептор вазифасини бажаради. Масалан,



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

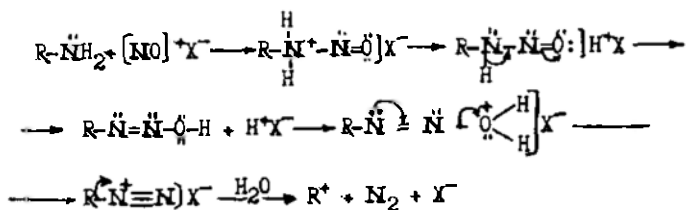


Аминларнинг N—электрофиллар билан реакцияси натижасида N—N боғи тутган органик бирикмалар ҳосил бўлади. Бу реакцияларни олиб бориш учун нитрозирловчи агентлар нитрит кислота ва нитрозил ҳосилаларидан фойдаланилади:

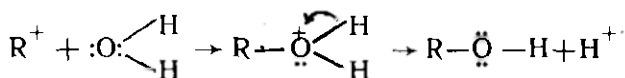


Реакция эркин нитрозоний катиони $[\text{NO}]^+\text{X}^-$ ҳосил бўлиши билан боради деб тахмин қилинади.

Бирламчи аминлар қуйидагича реакцияга киришади:

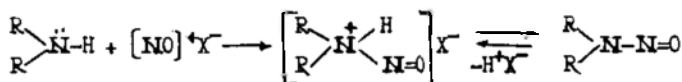


Карбокатион сув билан реакцияга киришиб спиртни беради:



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

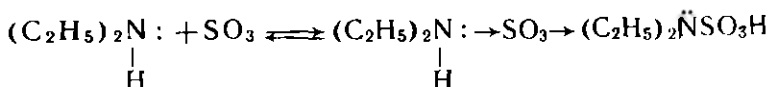
Иккиламчи аминлар нитрозиловчи агентлар билан реакцияга киришиб N- нитрозоаминларга айланади:



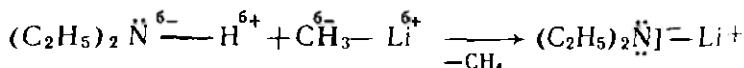
Нитрозоаминлар бирор эритувчида эритилса ёки киздирилса характерли кўк ранг беради. Учламчи аминлар эса юқоридаги реагентлар билан тузлар ҳосил қилади:



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



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



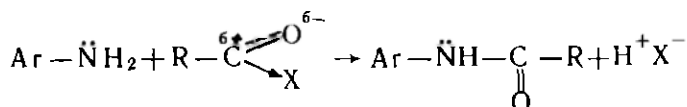
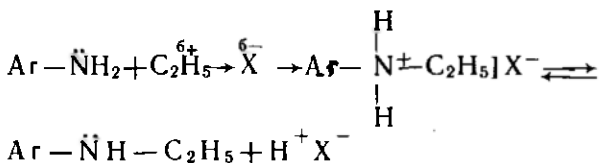
Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда кучсиз асослардир. Алифатик ва ароматик аминларнинг аммоний ионларнинг кислоталик константасини солиш-тирсак буни яққол кўриш мумкин.

Аминлар	pKBH + (H ₂ O)
CH ₃ — NH ₂	10.6
C ₆ H ₅ — NH ₂	4.6
(C ₆ H ₅) ₂ NH	0.78
(C ₆ H ₅) ₃ N	0

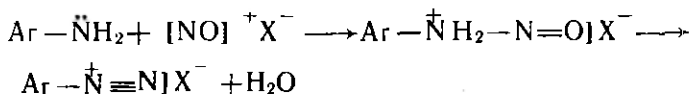
Демак, анилиннинг асослик хоссаси метиламинга нисбатан миллион марта кичик. *Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти бензол ҳалқасининг π — электронлари билан таъсирлашганлиги сабабли делокаллашгандир. Аминогуруҳ кучли электронодонор бўлганлиги учун $+M$ — эффектга эга. Шуни айтиш лозимки, молекулада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

Амин	ЭИ, эВ
$C_6H_5NH_2$	7.7
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	7.1
$(C_6H_5)_3N$	6.9
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	6.75

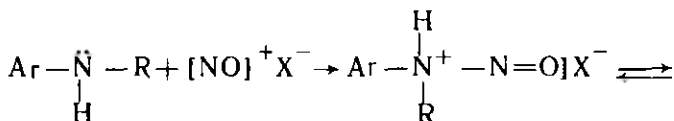
Алифатик аминларга ўхшаш, ароматик аминлар ҳам C — электрофиллар билан реакцияларга киришади ва $C-N$ боғли бирикмаларни ҳосил қилади. Бунга N — алкиллаш ва N — ациллаш реакциялари мисол бўлади:

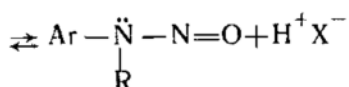


Ароматик бирламчи аминлар N — электрофиллар билан реакцияга киришиб, диазоний тузларини ҳосил қилади. Умумий ҳолда,

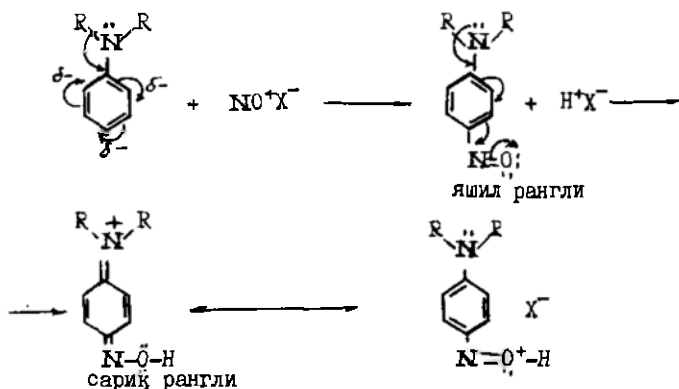


Иккиламчи ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаб. N — нитрозоаминларга ўтади:



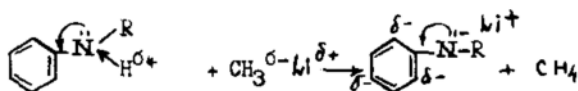


Учламчи ариламинлар эса С — нитрозобирикмалар ҳосил қилади:



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

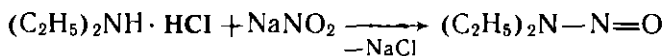
Аралаш аминларнинг ариламидлари куйидаги реакция билан олинади:



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

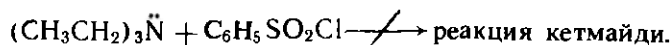
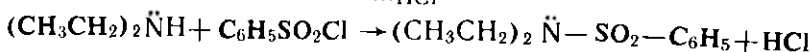
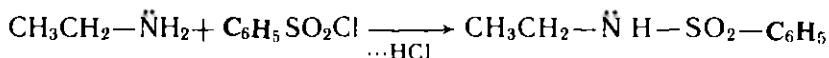
1. Бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик аминларнинг хлоргидратларини ва аммоний хлоридни бир-биридан ажратиш учун аралашмага абсолют спирт таъсир эттирилади. Бунда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг тузлари спиртда эрийди, аммоний хлорид эримайди, уни филтрлаб ажратиб олинади. Бирламчи, иккиламчи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

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

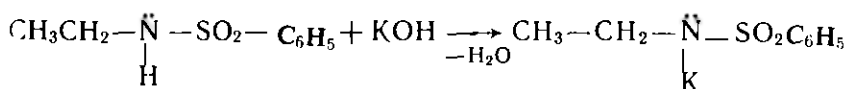


Учламчи аминнинг тузига ишқор қўшиб, тоза амин ажратиб олинади.

2. Аминлар аралашмасини ажратиш учун арилсульфо-хлорид таъсир эттирилади:

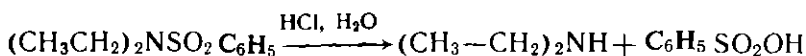
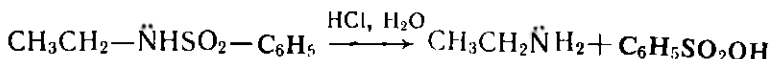


Аралашмага ишқор таъсир этилади, бунда бирламчи аминнинг амиди туз беради ва эрийди:

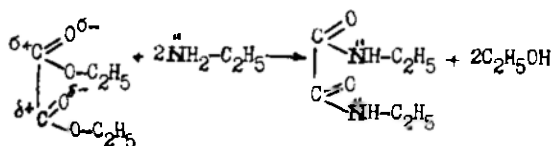


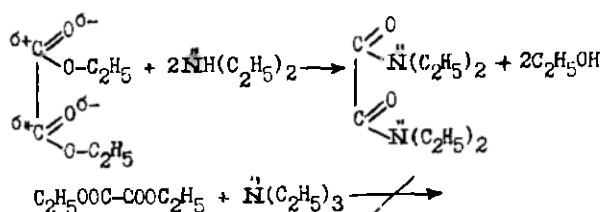
Иккиламчи аминдан ҳосил бўлган сульфонамид ва учламчи амин эса ишқорларда эримайди. Агар шу аралашмани эфирда эритса, иккиламчи сульфонамид ва учламчи амин эрийди. Кейин эса эфирли эритмага сукултирилган HCl қўшилса, учламчи амин туз беради ва сувда эрийди, иккиламчи аминнинг сульфонамиди эфирда қолади.

Бирламчи ва иккиламчи аминларнинг сульфонамидларидан гидролиз қилиб аминлар ажратиб олинади:

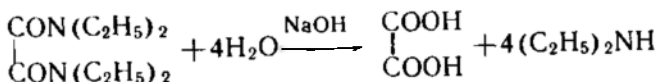
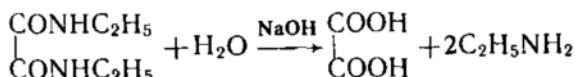


3. Диэтилоксалат бирламчи аминлар билан N, N—диалкилоксамидни, иккиламчи амин эса N, N, N', N' — тетраалкилоксамидни ҳосил қилади. Учламчи амин диэтилоксалат билан реакцияга киришмайди:





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



IV б о б . МЕТАЛЛОРГАНИК БИРИКМАЛАР ЁРДАМИДА СИНТЕЗЛАР

Элементарорганик бирикмалар кимёси синтетик кимёнинг жуда тез ривожланаётган қисмларидан бири ҳисобланади. Элементарорганик бирикмаларда углерод атоми бошқа турли элементлар билан кимёвий боғ ҳосил қилади. Элементарорганик бирикмаларга металлорганик бирикмалар (C—Me), борорганик бирикмалар (C—B), кремнийорганик бирикмалар (C—Si), фосфорорганик ва мышьякорганик бирикмалар (C—P, C—As), селенорганик ҳамда теллурорганик бирикмалар (C—Se, C—Te) ва ҳ—золар мисол бўлади.

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

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

Айрим симоборганик бирикмалар уруғларни дорилашда

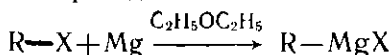
ишлатилади. Триэтилалюминий полимерлар синтезида қўлланилади. Триэтилалюминий иштирокида олинган полиэтиленнинг занжири нормаль тузилишга эга бўлади.

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

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

1. Магнийорганик бирикмалар

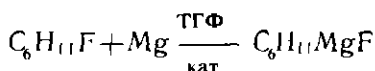
Магнийорганик бирикмаларда магний тўғридан тўғри углерод атоми билан боғланган бўлади. Ҳозирги даврда тўла R_2Mg ва аралаш $RMgX$ магнийорганик бирикмалар маълум. Аралаш магнийорганик бирикмаларни органик синтез учун аҳамияти катта бўлиб, Гриньяр реактиви деб аталади. Француз олими В. Гриньяр 1900 йилда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



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

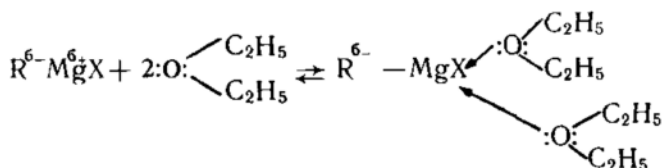
$C-F$	443	кж/моль	$C-Br$	279	кж/моль
$C-Cl$	328	кж/моль	$C-I$	240	кж/моль

Булардан иодалканлар реакцияга яхшироқ киришади. Арилмагнийгалогенидлар бром-ёки иодаренлардан синтез қилинади. Эфир иштирокисиз оддий шароитда магний метали галогеналкан ва галогенарен билан реакцияга киришмайди. Аммо реакцияни босим остида ва қиздириш билан олиб борилса магнийорганик бирикма ҳосил бўлади. Хлорбензол магний метали билан автоклавда қиздирилса фенил-магнийхлорид ҳосил бўлади (П. П. Шоригин). Ҳозир фтороалканларни ҳам магний метали билан реакцияга киритиш мумкинлиги аниқланган:



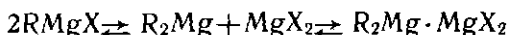
Реакция катализатор иштирокида ($CoCl_2$, I_2 , Bu_2) ва ТГФ эритмасида жуда секин боради (20 кун). Гриньяр реактивларини олишда, асосан эритувчи сифатида абсолют диэтил эфери ишлатилади. Аммо эритувчи вазифасини дибутил эфери, диметоксиэтан, анизол, тетрагидрофуран (ТГФ), N, N — диметиланилинлар ҳам бажариши мумкин. Бу эритувчилар—апротон эритувчилар турига киради ва нуклеофил хоссани намоён қилади. Бундай эритувчиларни қўллаб, реакция аралашмасининг ҳароратини кўтариш мумкин бўлади.

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



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

Ҳақиқатда, магнийорганик бирикмалар эритувчида мураккаб аралашмадан иборат бўлиб, сольватланган $RMgX$, R_2Mg ва уларнинг олигомерларидан $(RMgX)_n$, $(R_2Mg)_n$ ҳамда MgX_2 билан таъсирлашган моддалардан иборат бўлади:



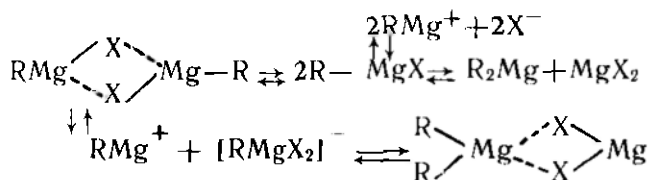
Шундай қилиб, магнийорганик бирикмаларда Шленк айтгандек мувозанат мавжуддир.

Углерод магнийга нисбатан электроманфий элемент бўлганлиги сабабли магнийорганик бирикмалардаги $C-Mg$ боғи кутбланган бўлади. Углерод атомида электронларнинг зичлиги каттароқ мужассамланган. Шунинг учун магнийорганик бирикмалардаги R —радикал анион характерига эга бўлади. Магнийорганик бирикмаларда магний метали билан углерод боғининг ионланиши 35% ни ташкил этади. Галоген эса электроманфий элемент бўлганлиги сабабли $Mg-X$ боғи $C-Mg$ боғига нисбатан ионли боғга

яқин бўлади. Шундай қилиб, магний атомида электрон зичлигининг кичик бўлганлиги сабабли, бир томондан, магний метали Гриньяр реактиви молекулаларининг нуклеофиль хоссага эга бўлган эритувчи молекулалари билан таъсирлашишини ва иккинчидан, димерлар ҳосил бўлишини таъминлайди.

Эфир эритмасидан каттиқ ҳолатда ажратиб олинган Гриньяр реактиви молекуласини рентгенографик усулда текшириш шуни кўрсатдики, у диэфиратдан иборат бўлиб, номунтазам тетраэдр тузилишга эга ва унинг марказида магний атоми ётади. Масалан, этилмагнийбромид диэфират молекуласи чизикли бўлмаган тузилишга эга бўлиб, $C-Mg$ ва $Mg-Br$ боғлари орасидаги бурчак 124° га тенг. Қизиғи шундаки, магний атоми ва эфир молекуласидаги кислород атомлари орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, у донор—акцептор боғларнинг мустаҳкамлигидан дарак беради. Икки молекула магнийорганик бирикмалардаги магний ва галогенлар орасидаги масофа шунчалик каттаки, бу димер ҳосил қилиш эҳтимолини тўла йўққа чиқаради. Демак, Гриньяр реактиви каттиқ ҳолатда фақат мономер диэфиратдан иборат. Л. П. Терентьев эбулиоскопик усул билан Гриньяр реактивининг эфирдаги эритмасининг молекуляр массасини аниқлаб, уни икки марта ошиқ эканлигини топган. Кейинги текширишлар эса Гриньяр реактиви эфир эритмасида асосан димер шаклида бўлишини тасдиқлади. Эритманинг концентрацияси ортса ассоциация даражаси ортиб боради. $(C_2H_5)_2Mg$ ни тенг миқдордаги сувсиз $MgBr_2$ билан аралашмаси эфирда эритилса, ва реакцияга киришиш қобилияти C_2H_5MgBr билан солиштирилса уларнинг фаоллиги бир хил эканлиги маълум бўлади. $(C_2H_5)_2Mg$ ва нишонланган *MgBr_2 лар эквимолекуляр миқдорда аралаштирилса, вақтнинг ўтиши билан нишон $(C_2H_5)_2Mg$ ва $MgBr_2$ лар орасида баровар тақсимланади.

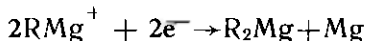
Демак, Гриньяр реактиви эритмада турли тузилишга эга бўлган мономерлар ва димерлар аралашмасининг мувозанатидан иборат:



Гриньяр реактиви эритмаси электролиз қилинса, магний

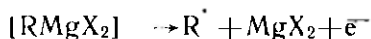
катион ва анион таркибида бўлганлиги сабабли у ҳам катодга ҳам анодга томон ҳаракат қилади.

Катодда магний микдорининг ярмиси ажралиб чиқади:



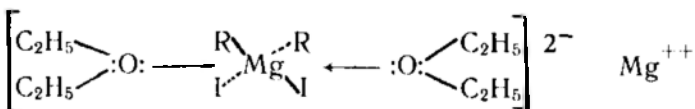
RMg^+ ионлари катодга томон ҳаракатланади ва ундан электронларни бириктириб магнийгача қайтарилади.

$[\text{RMgX}_2]^-$ ион анодга томон ҳаракат қилади ва электронларини беради:



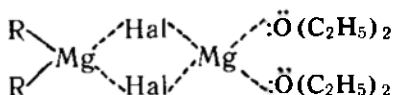
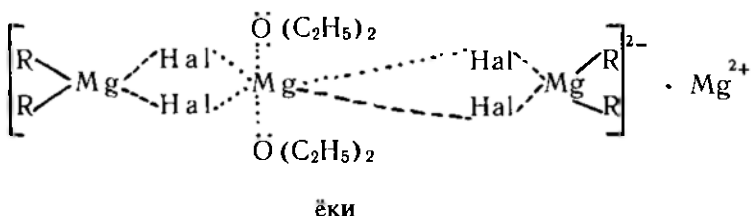
Юқорида келтирилган схемада эритувчи молекуласининг Гриньяр реактивидаги вазифаси кўрсатилмаган. Гриньяр реактивини тайёрлашда ва ундан фойдаланишда эритувчининг вазифаси катта. Магний атоми мусбат заряди кислород атомларининг электронларини қисман тортиши натижасида кислородлар оксоний характерини намоён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

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

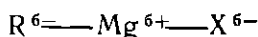


Умуман, мувозанатда иштирок этаётган турли молекулаларнинг нисбий миқдори радикал ва галогеннинг, эритувчининг табиатига, концентрацияга, ҳароратга ҳамда реакция аралашмасидаги қўшимчаларга боғлиқ бўлади. Агар алкил-магнийбромидлар ёки алкилмагниййодидлар бўлса мономер молекулаларининг ҳосил бўлишини кичик концентрация ва кучли донор хоссага эга бўлган эритувчилар осонлаштиради. Алкилмагнийхлоридлар эса кучлироқ концентрацияга ва кучсиз донор хоссасига эга бўлган эритувчиларда асосан ассоциацияга учраган молекулалар ҳолида бўлади. Паст ҳароратда ва асосан кучли электрондонор эритувчиларда турли молекулалар орасидаги алмашилиш тезлиги кескин камаяди ва уларни ЯМР спектри ёрдамида айрим-айрим аниқлаш мумкин бўлади. Юқорида

айтилганларни ҳисобга олиб, магнийорганик бирикмаларнинг эфир эритмасидаги тузилишларини қуйидагича ёзиш мумкин:



Аммо эритувчиларда уларнинг қандай тузилишига эга бўлишдан қатий назар, кимёвий реакцияларда магнийорганик бирикмаларни иштироқ этишини оддий формула RMgX орқали ифодалаш мумкин. Бу формулада кучли қутбланган боғлар ва углерод атомининг карбанион табиати муҳассамлангандир:



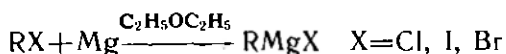
Магнийорганик бирикмалар кучли асос ва кучли нуклеофил хоссасига эга бўлган реагентлар бўлиб, турли органик ва аноорганик бирикмалар билан реакцияга киришади.

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

ТГФ молекуласидаги эфир қолдиғи бўлган алкил гуруҳининг ҳалқа ҳолида бўлиши кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтлари билан таъсирлашишига қулайлик яратади ва тетрагидрофурандаги магнийнинг қарорлилигини оширади.

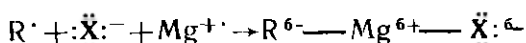
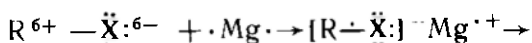
Ҳозирги даврда магнийорганик бирикмаларни учта катта турга — Гриньяр, Норман ва Иоцич реактивларига бўлиш мумкин.

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

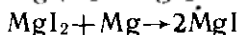
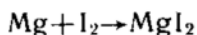


Реакция метал юзасида боради, у электронодонор, углерод-галоген боғи эса электроноакцептор вазифани ўтайди.

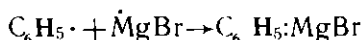
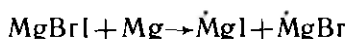
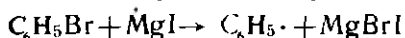
Оралиқ заррачалар сифатида эркин радикаллар ҳосил бўлади:



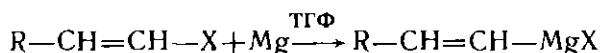
Қўпинча галогенаренлар билан реакция олиб борилганда магний металини фаоллаштириш зарур бўлади. Бунинг учун магний метали қириндиси устига 2—3 бўлак иод қўшилади ва аста-секин бинафша рангли буғ ҳосил бўлгунча қиздирилади. Иоднинг буғлари магний метали билан таъсирлашиб, электрон ташувчи бир валентли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



У эса галогенарен билан қуйидагича реакцияга киришади:



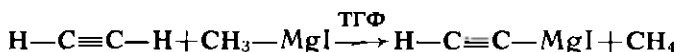
Норман реактиви 1954 йилда очилган бўлиб, $C(sp^2)$ —Х боғи тутган тўйинмаган галогенбирикмалар ва магний металидан ТГФ эритмасида олинади:



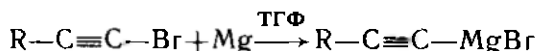
Иоцич реактивини олиш учун Гриньяр реактивидан ва ацетилен углеводородлардан фойдаланиш мумкин:



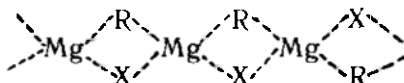
Агар эритувчи сифатида ТГФ ишлатилса, ацетилен молекуласидаги битта водород реакцияга киришади:



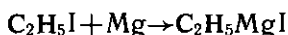
ТГФ дан фойдаланиб, ҳатто $\text{C}(\text{sp})-\text{X}$ боғи тутган α -бромацетилен бирикмаларидан ҳам Иоич реактивлари-ни олиш мумкин:



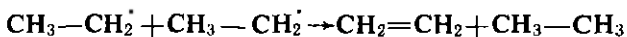
Умуман, эритувчи ишлатмасдан олинадиган магнийорганик бирикмалар рангсиз, аморф эримайдиган кукун моддалар бўлиб, кислород билан осон реакцияга киришади. Улар қаттиқ ҳолда полиассоциатлардан иборат бўлади:



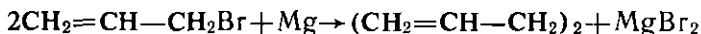
Магнийорганик бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнида турли қўшимча реакциялар натижасида тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар чиқади. Агар магний устига галогеналкан тезроқ қўшилса қўшимча маҳсулот сифатида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. Демак, Вюрц реакциясига ўхшаш реакция кетади:



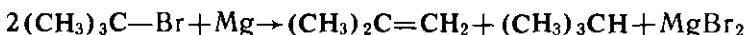
Шу реакция билан ^{1-нч} бир вақтда радикалларнинг қайта гуруҳланиши содир бўлади:



Аллил типидagi галогенбирикмаларда асосан қўшимча реакция боради:



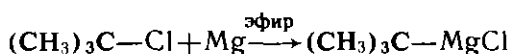
Иккиламчи ва айниқса, учламчи радикал тутган бром-ва иодалканлар магний таъсирида углеводородларга айланади:



Алкилмагнийгалогениднинг унуми галогеннинг табиати ва унинг занжирдаги ўрнига боғлиқ. Бирламчи галогеналканлардан магнийорганик бирикмалар энг юқори

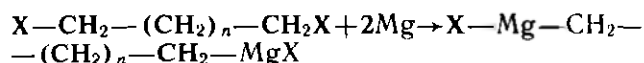
унум билан олинади. Масалан, пропилбромиддан 92%, изопротилбромиддан эса 83% унум билан магнийорганик бирикмалар олиш мумкин. Изопротилиодиддан эса фақатгина 60% унум билан изопротилмагнийиодид олинади.

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

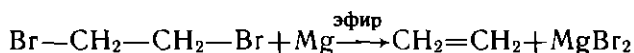


Дигалогеналканлар галоген атомларининг бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлигига қараб, реакцияга ҳар хил тезликда киришади.

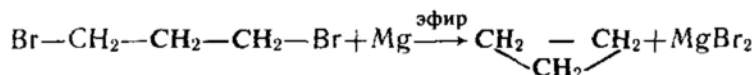
Агар дигалогеналканларда $n \geq 2$ дан катта бўлса, бисмагнийорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



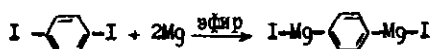
Иккала бром углерод атомларида ёнма-ён (вициналь) ҳолатда жойлашган бўлса, доимо тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади:



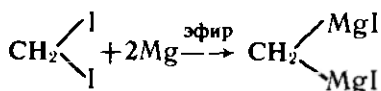
Агар реакцияга 1,3-дибромпропан олинса, магнийорганик бирикма ўрнига циклопропан ҳосил бўлади:



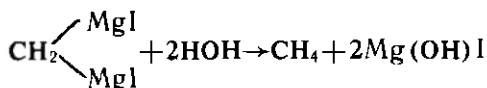
1,4-Дибромбензол ва 1,4-дибромнафталинларда фақат битта бром ҳисобига магнийорганик бирикмалар ҳосил бўладиган бўлса, 1,4-диодбензолда эса иккала иод ҳисобига реакция боради:



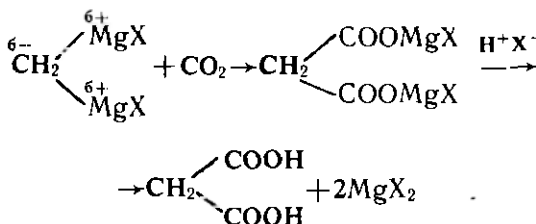
Галоген атомлари битта углерод атомида жойлашган бўлса биметаллорганик бирикма олиш мумкин. Бунинг учун магнийга ёки унинг амальгамасига диодометаннинг эфирдаги эритмаси таъсир эттирилади:



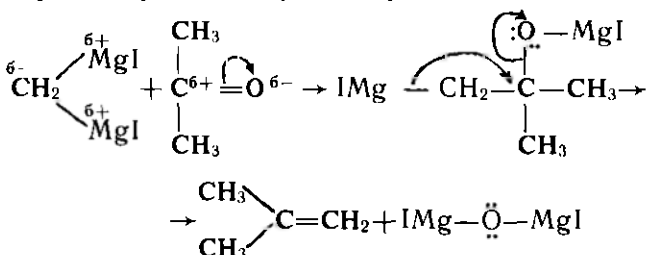
У сув билан реакцияга киришса метанни ҳосил қилади:



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



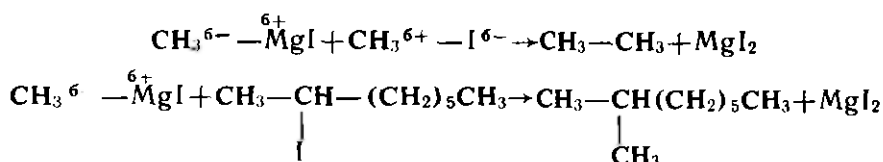
Биметаллорганик бирикма кетон билан реакцияга киришиб тўйинмаган углеводородга айланади:



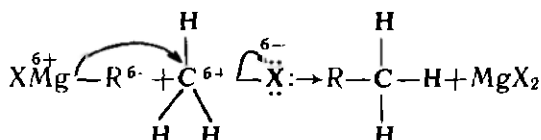
Демак, реакция натижасида кетоннинг кислород атоми метилен гуруҳга алмашади.

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

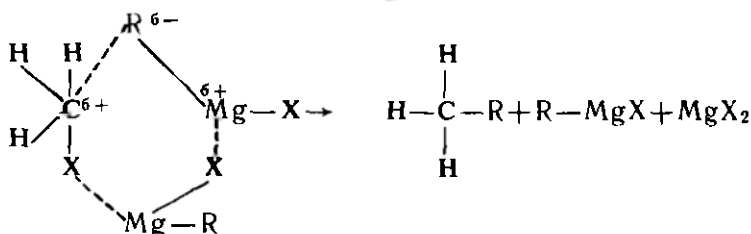
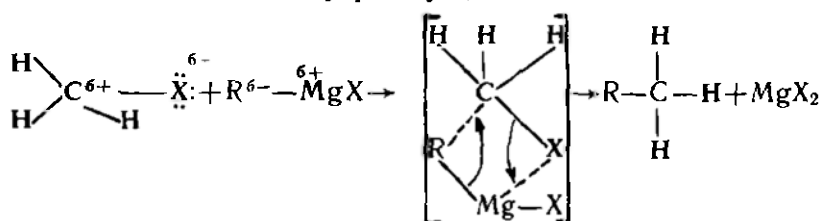
Магнийорганик бирикмалар нуклеофил сифатида галогеналканлар билан таъсирлашиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, метилмагниййодид ва метилиодиддан юқори унум билан этан олиш мумкин бўлса, унинг 2-йодоктан билан реакциясида эса 2-метилоктаннинг унуми 37% дан ошмайди:



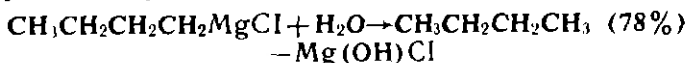
Бу реакцияларни куйидаги умумий схема орқали боради деб қараш мумкин:

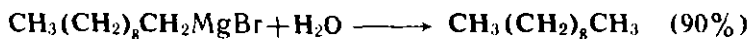


Аммо магнийорганик бирикмалар эфир эритмасида мономер, димер шаклида бўлади. Шунинг учун галоген атомининг нуклеофил алмашилиш реакцияларида уларнинг қатнашиш эҳтимоли кўпроқ бўлади:

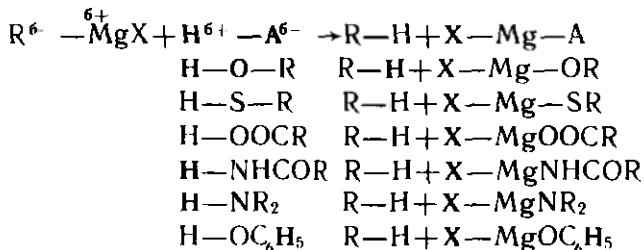


Магнийорганик бирикмалар асос ҳоссабини намоён қилганлиги учун фаол водород атоми тутган бирикмалардан водородни тортиб олиб углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, улар кучсиз кислота сувдан водородни тортиб олиб углеводородга айланади. 1-Хлорбутан ва 1-бромдекандан магнийорганик бирикмалар орқали юқори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



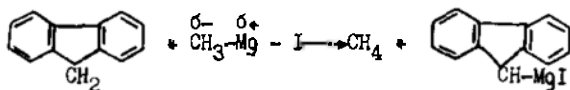
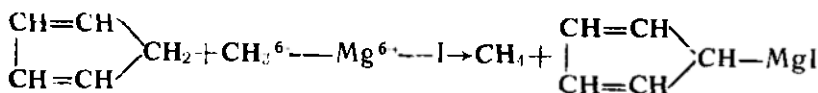
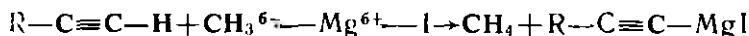


Умуман, магнийорганик бирикмалар ҳисобига турлитуман реакциялар олиб борилади. Улар таркибида фаол водород атоми тутган органик бирикмалар билан реакцияга киришиб, тўйинган углеводородларни ва магний ҳосилаларини беради:

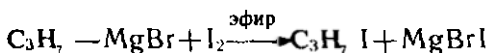


Агар реакцияга метилмагниййодид олинса, у фаол водород атоми ҳисобига метанга айланади. Ҳосил бўлган метаннинг ҳажмини ўлчаб, фаол водород тутган моддаларни миқдор жиҳатдан аниқлаш мумкин. Бу Чугаев, Церевитинов, Терентьев усули деб аталади. Фаол водород тутган моддаларга сув, спирт, тиол, фенол, тиофенол,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

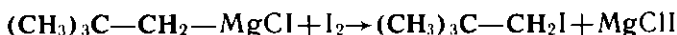
Ацетилен, циклопентадиен ва флуорен молекуласидаги водородлар ҳам магнийорганик бирикма билан осон реакцияга киришади ҳамда янги магнийорганик бирикма ва CH_4 ҳосил бўлади:



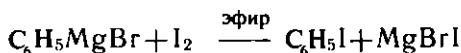
Гриньяр реактивлари кислород, галогенлар, олтингугурт билан реакцияга киришиб янги бирикмаларни ҳосил қилади. Бундай реакция ёрдамида бромалканлардан иодалканлар синтез қилинади:



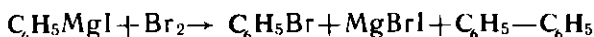
Айниқса, неопентилмагнийхлориддан неопентилиодид олиниш реакцияси юқори унум билан боради:



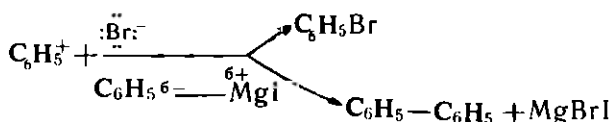
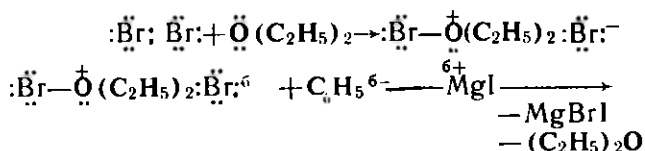
Фенилмагнийбромид ва иоддан 80% унум иодбензол олинади:



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

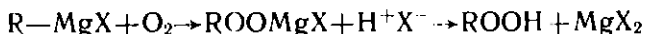


Дифенил ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Бром молекуласи эфир билан комплекс ҳосил қилади, у фенилмагнийиодидга таъсир этиб фенилкарбокатионни беради. Фенилкарбокатион эса бром аниони ёки фенилмагнийиодид билан реакцияга киришади:



Натижада бромбензол билан дифенил ҳосил бўлади.

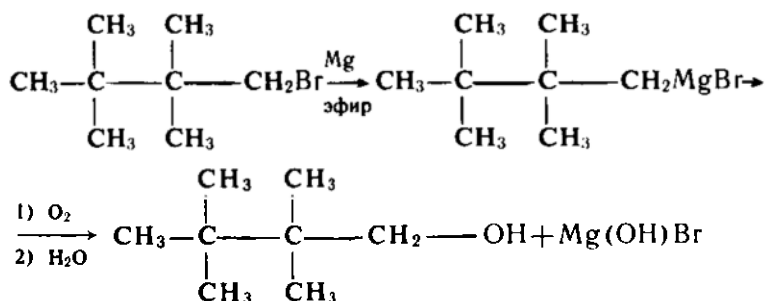
Паст ҳароратда Гриньяр реактивлари ҳаво кислородини ютади ва гидропероксидларни ҳосил қилади:



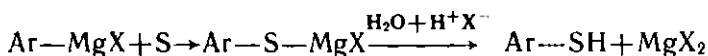
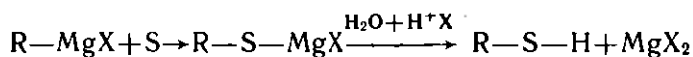
Агар магнийорганик бирикма ортиқча миқдорда олинса спирт ҳосил бўлади:



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



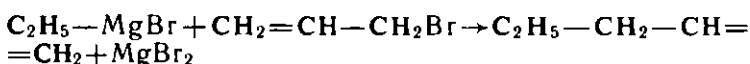
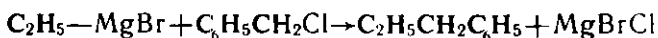
Олтингугурт ҳам магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришади ва меркаптанларни ҳамда тиофенолларни ҳосил қилади:



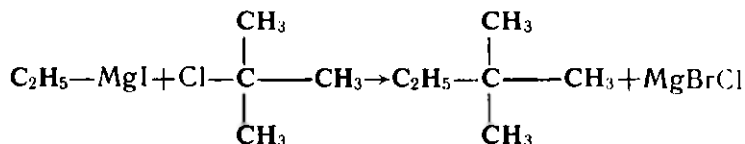
Аммо, бу реакциялар синтетик аҳамиятга эга эмас, чунки бу бирикмалар бошқа оддий ва арзон усуллар билан олинади.

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

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

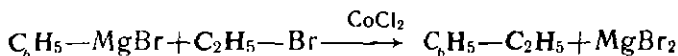


Бундай реакцияларга бирламчи ва иккиламчи галогеналканлар олинса углеводородлар ҳосил бўлмайди. Аммо иккинчи реагент учламчи бутилхлорид бўлса реакция нормаль боради:

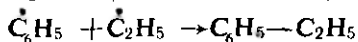
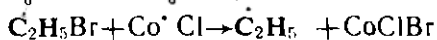
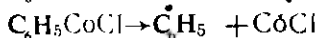
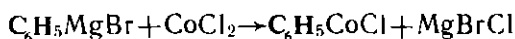


Бирламчи ва иккиламчи галогеналканларни магнийорганик бирикма билан реакцияга киритиш учун ката-

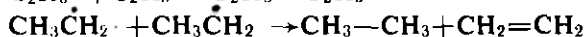
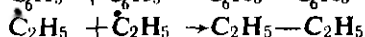
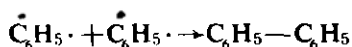
лизатор сифатида оз микдордаги CoCl_2 ишлатилади. Бунда реакция яхши унум билан боради ва углеводородларни ҳосил қилади:



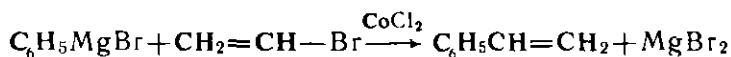
Реакция радикал механизмда боради деб тахмин қилинади:



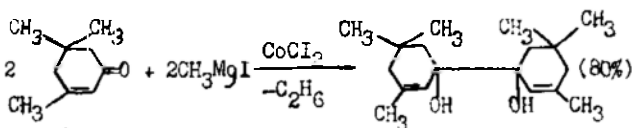
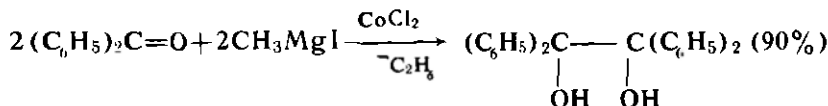
Реакция натижасида яна қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади:



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

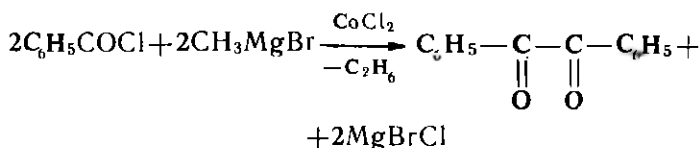


Магнийорганик бирикмаларнинг кетонлар билан реакцияси кобальт хлорид иштирокида олиб борилса, учламчи спиртлар ўрнига пинаконлар ҳосил бўлади:

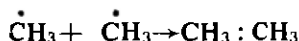
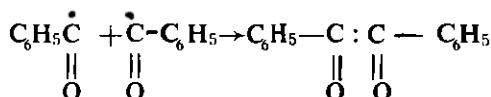
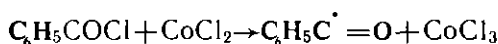


Бензоилхлориднинг метилмагнийбромид билан реакцияси шу катализатор иштирокида олиб борилганда ҳам

нуклеофиль бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлмасдан фақат дикетон-бензилни беради:

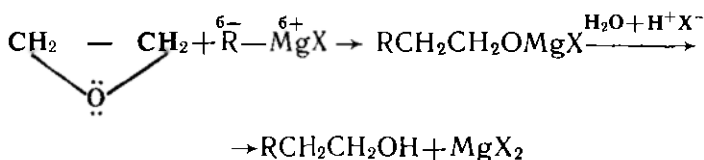


Бу реакцияни қуйидаги механизмда боради деб тахмин этилади:

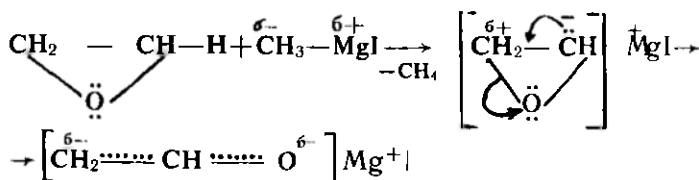


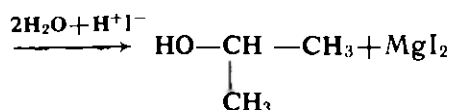
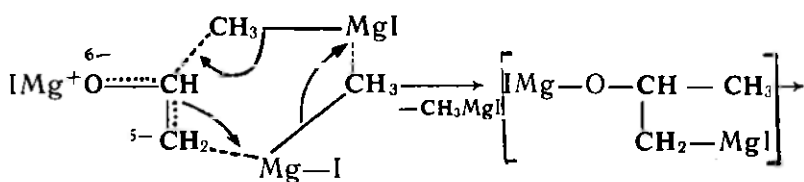
Магнийорганик бирикмалар чуқури альдегиди билан реакцияга киришиб бирламчи спиртларни ҳосил қилади, кўпинча альдегид параформ шаклида ишлатилади.

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

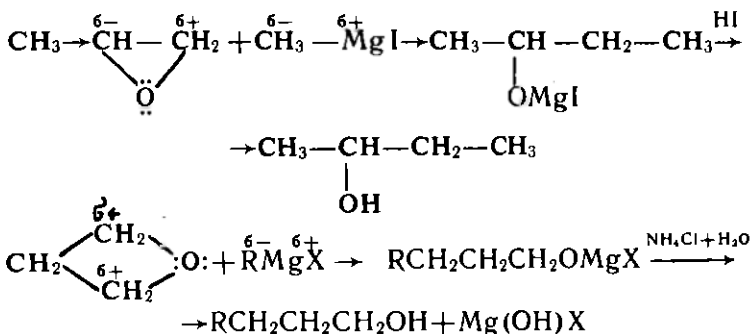


Қўшимча маҳсулот сифатида иккиламчи спирт ҳосил бўлади. Реакция шароитида этилен оксиди қисман изомеризацияга учраб ацетальдегидга ўтади. Магнийорганик бирикма этилен оксиди билан фақат нуклеофиль реагент бўлиб эмас балки асос сифатида ҳам реакцияга киришади:

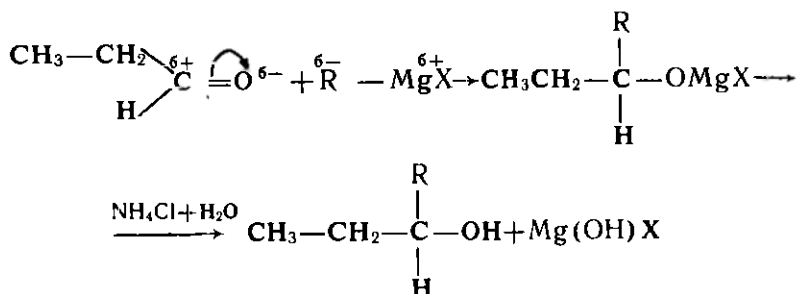




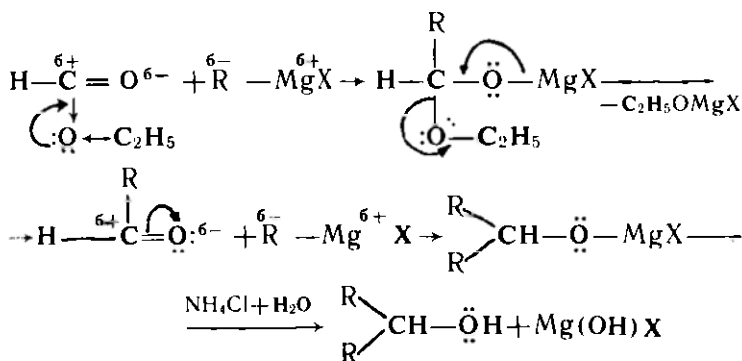
Пропилен оксиднинг магнийорганик бирикма билан реакцияси натижасида спиртлар аралашмаси ҳосил бўлади ва реакцияда иккиламчи спиртнинг миқдори кўпроқ бўлади:



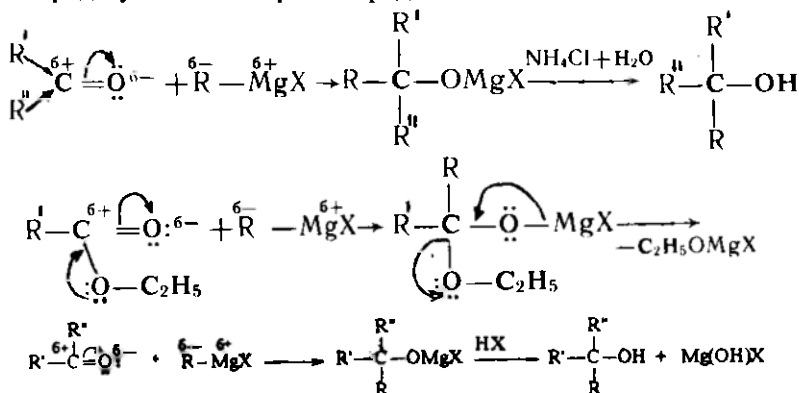
Сирка альдегидидан бошлаб, ҳамма альдегидлар Гриньяр реактиви билан реакцияга киришиб, иккиламчи спиртларни ҳосил қилади:



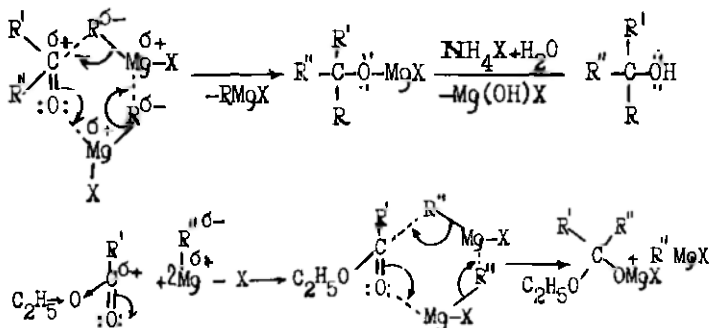
Чумоли кислотанинг мураккаб эфери 2 моль магний-органик бирикма таъсирида иккиламчи спиртларни ҳосил қилади:

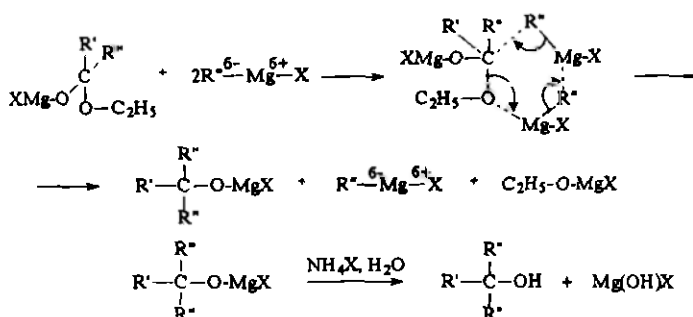


Кетонлар ҳамда чумоли кислотадан бошқа ҳамма карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари $\text{R}-\text{MgX}$ таъсирида учамчи спиртни боради:



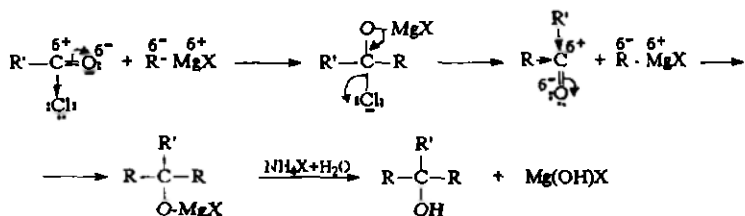
Шу реакциянинг механизми нуклеофилъ бирикиш бўлиб, реакция олти аъзоли ўтиш ҳолати орқали боради:



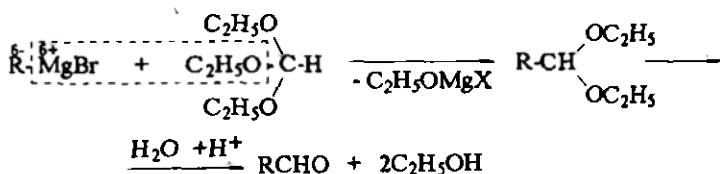


Юқоридаги реакцияларни биринчи босқичда тўхтатиб, альдегид ёки кетонни ажратиш олиш мумкин.

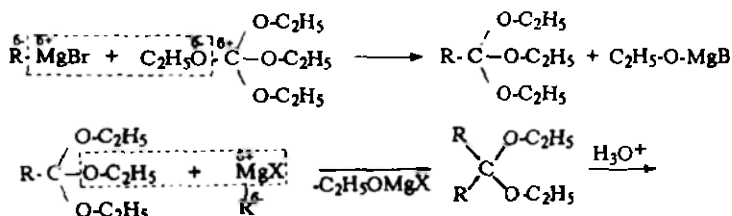
Агар кислота хлорангидридларига 2 моль Гриньяр реактиви таъсир эттирилса учламчи спирт ҳосил бўлади:

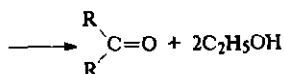


Альдегидлар олиш учун орточумоли эфирларига магнийорганик бирикма томчилатиб қўшилади:

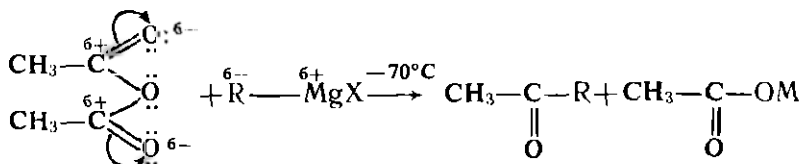


Кетонларни олиш учун кислоталарнинг ҳосилаларига Гриньяр реактиви қўшилади. Айниқса, ортокүмир эфирларига магнийорганик бирикма қўшиб, ҳосил бўлган моддаларни гидролизга учратилса кетонларга ўтилади:

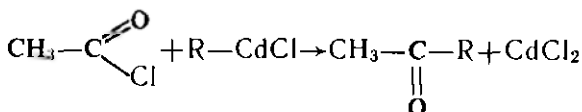
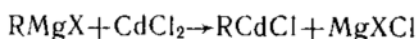




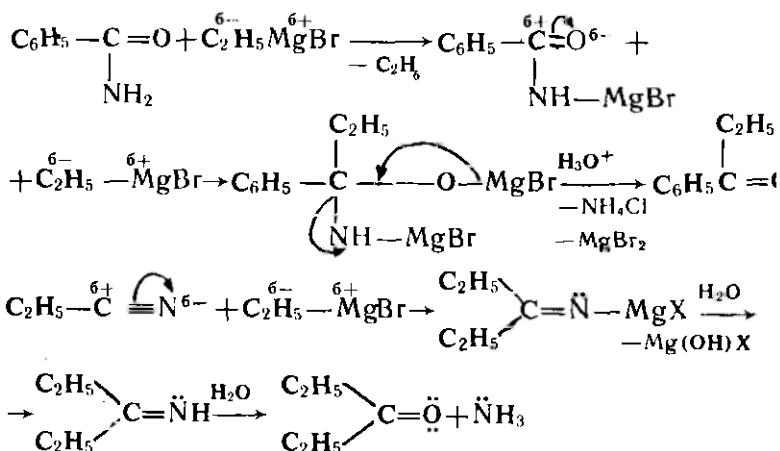
Кислота ангидриди магнийорганик бирикма билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



Кислотанинг хлорангидридларидан кетонга ўтиш учун магнийорганик бирикмага CdCl_2 қўшилади ва кадмий-органик бирикма ҳосил қилинади, у эса хлорангидрид билан кетон беради:



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

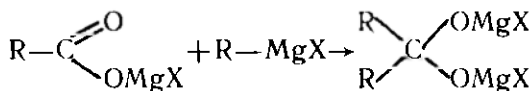


Умуман, магнийорганик бирикмалар карбон кислота-ларнинг ҳосилалари билан реакцияга киришади. Кислота ҳосилаларининг реакцияга киришиш қобилияти карбонил

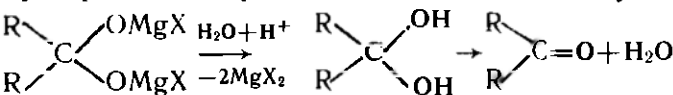
гуруҳ углерод атомининг мусбат заряди қийматига бог-
лиқ ва қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



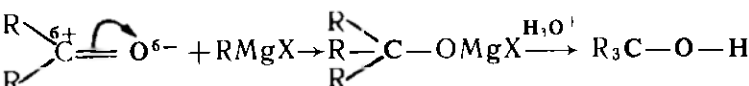
Шу қаторнинг охирида карбон кислоталарнинг тузлари
ётади. Аммо улар ҳам магнийорганик бирикмалар билан
реакцияга киришади:



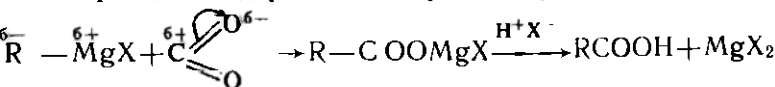
Бу бирикмани гидролиз қилинса кетон ҳосил бўлади:



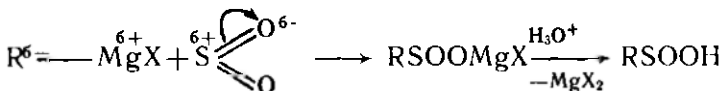
Агар у яна бир молекула магнийорганик бирикмани
бириктирса учламчи спирт ҳосил бўлади:



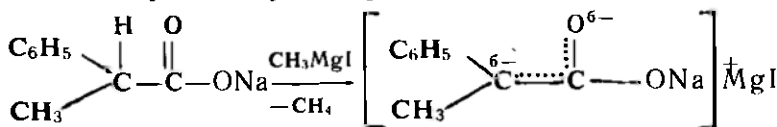
Магнийорганик бирикмалардан карбон кислоталар
синтез қилинади. Бунинг учун магнийорганик бирикманинг
эфирдаги эритмасига ортиқча миқдордаги қаттиқ CO_2 қў-
шилади ёки аксинча Гриньяр реактивининг эфирли эрит-
маси ортиқча миқдордаги CO_2 қўшиш керак:



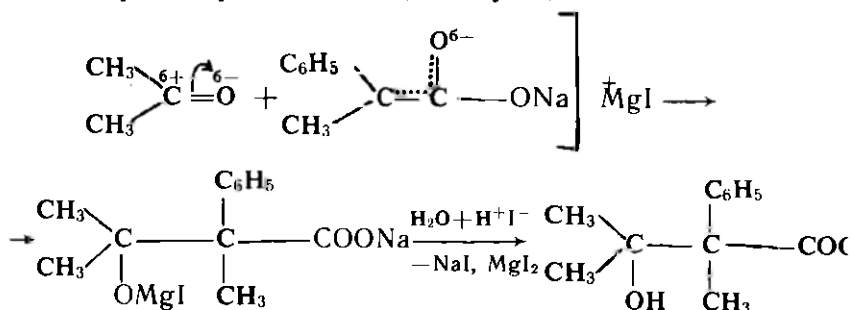
Бу усулдан фойдаланиб, галогеналканлардан ва галоген-
наренлардан кислоталар олинади. Магнийорганик бирикма-
нинг олтингурут -(IV) оксиди билан реакцияси шунга
ўхшаш бориб сульфин кислоталарни ҳосил қилади:



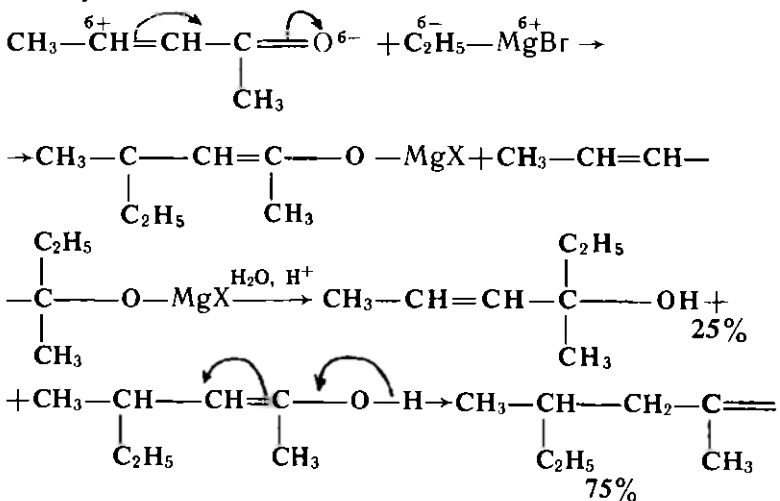
Агар карбон кислоталарнинг α -ҳолатида метин водород
атоми бўлса, магнийорганик бирикма шу водородни тортиб
олади ва қуйидаги тузни беради:



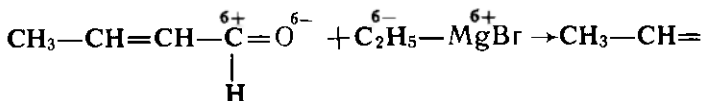
Тузнинг кетонга нуклеофилъ бирикиши натижасида гидроксикарбон кислота ҳосил бўлади:

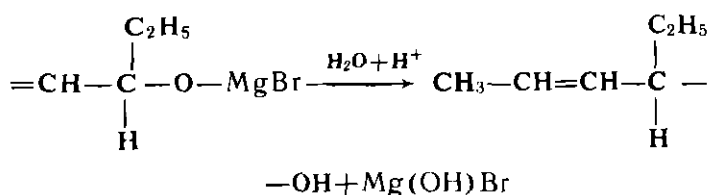


Магнийорганик бирикмалар α, β - тўйинмаган альдегид ва кетонларнинг 1,4- ва 1,2- ҳолатларига бирикади. Масалан, реакцияга пентен-3 — OH — 2 олинса, 1,4- ва 1,2- бирикишдан ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг нисбати 3 : 1 бўлади:

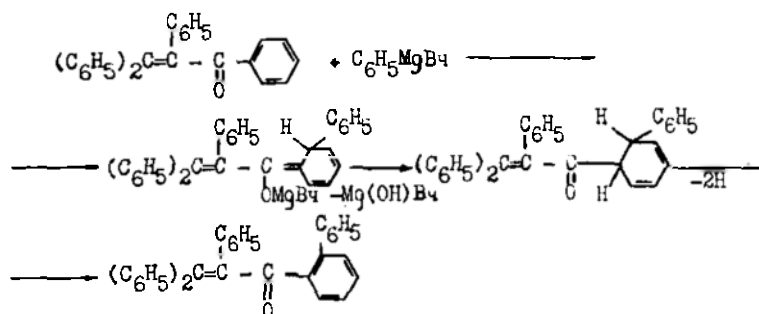


1,2 ва 1,4-бирикишга фазовий қаршилик катта таъсир қилади. Шунинг учун кротон альдегиди билан $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ орасидаги реакция асосан 1,2- бирикиш бўйича боради:

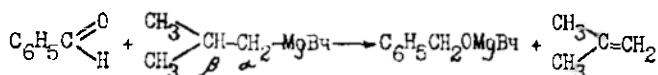




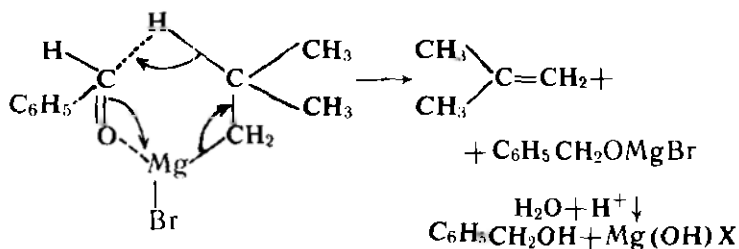
Конъюгирланган бог $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ тутган ароматик кетонларга Гриньяр реактиви 1,4-ҳолатга бирикади. Бунда Гриньяр реактивининг радикали бензол ҳалқасига киради:



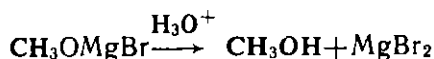
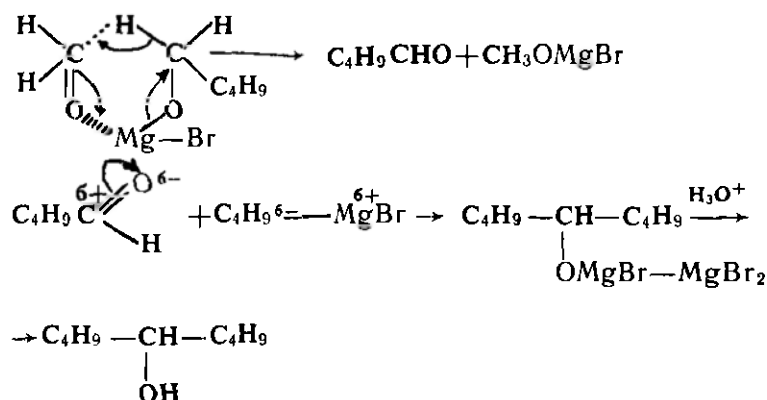
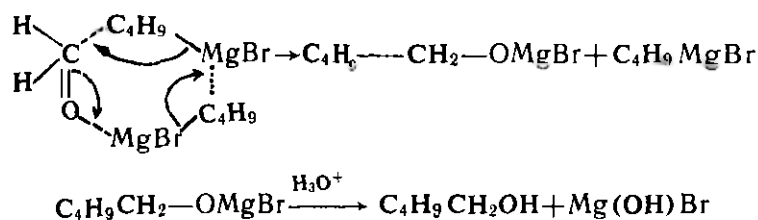
Магнийорганик бирикмаларда айрим қўшимча реакциялар ҳам кетади. Айниқса, учламчи спиртлар олишда де-гидрогенланиш реакцияси натижасида тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади. Бунда Гриньяр реактивлари қайтарувчи вазифани бажаради:



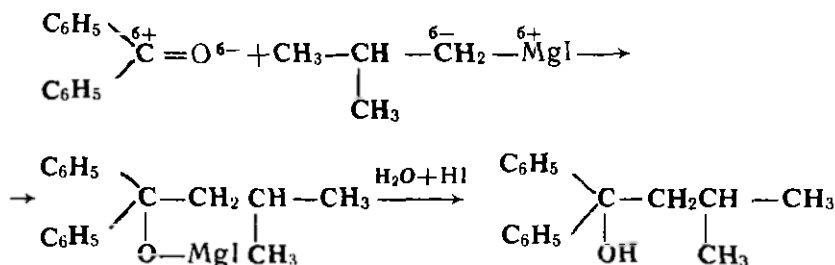
Бу реакциянинг кетиши учун Гриньяр реактивининг β - ҳолатида водород бўлиши керак. Реакция гидрид ўтиш билан қуйидагича боради:

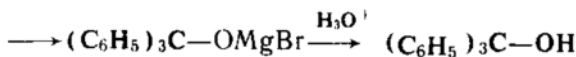
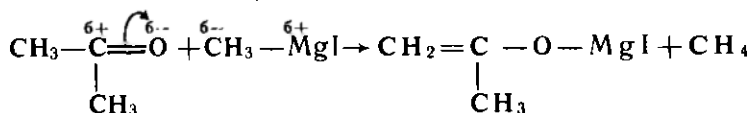
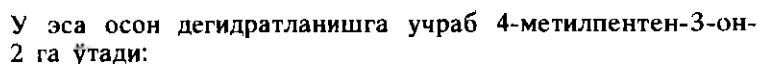
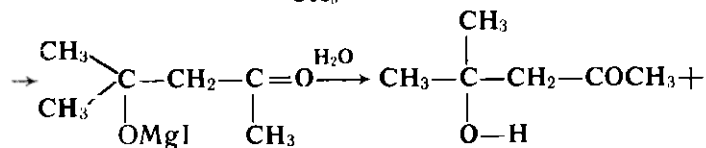


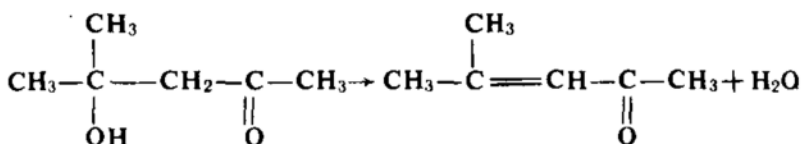
Шунга ўхшаш гидрид ўтиш бутилмагнийбромид билан формальдегид орасидаги реакцияда боради ва асосий маҳсулот пентанол-1 билан бирга нонанол-5 ҳосил бўлади:



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

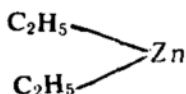
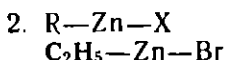
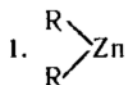



$$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\overset{\delta-}{\text{Mg}}\overset{\delta+}{\text{I}} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O}-\text{MgI})=\text{CH}_2 + \text{CH}_4$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}^{6+} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{O} - \text{MgI} \rightarrow$$




2. РУХОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Рухорганик бирикмалар икки хил бўлади. Масалан,



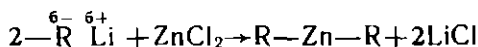
Рухорганик бирикмалар биринчи марта Э. Франкланд томонидан 1849 йилда рух металига иодэтан таъсир этиб синтез қилинган:



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

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

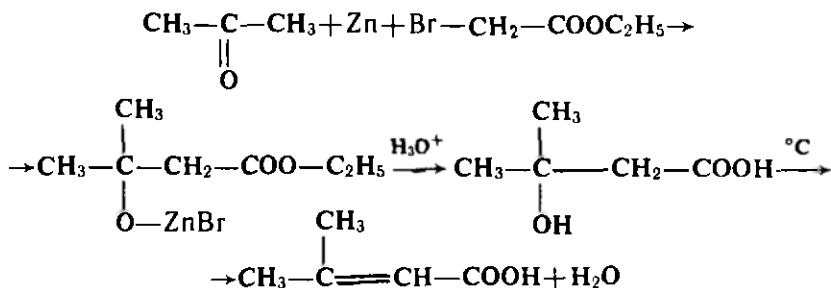
Рухорганик бирикмалар литийорганик бирикмалардан сувсиз рух хлорид таъсир этиб синтез қилинади:



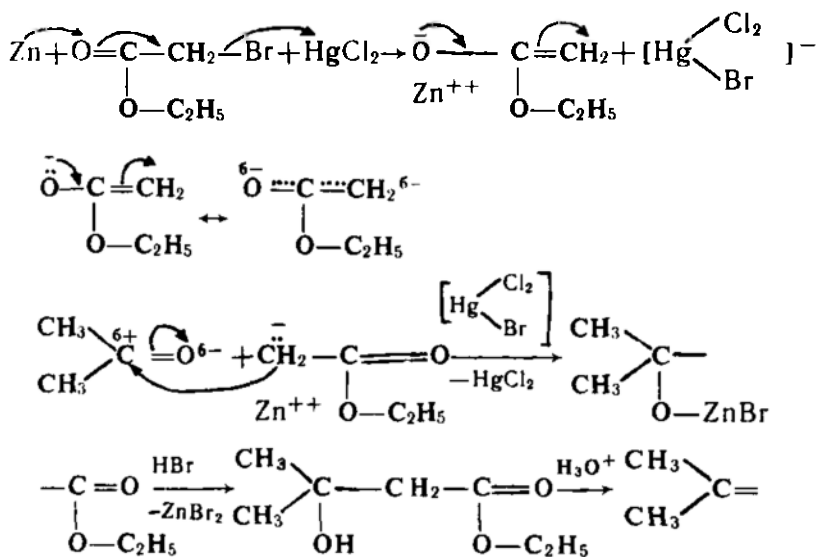
Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмалардан ассоциацияга учрамаслиги билан фарқ қилади. Рухорганик бирикмалар кислород билан осон реакцияга киришади ва ҳавода ёниб кетади. Шунинг учун рухорганик бирикмалар билан қилинадиган барча синтезлар қуруқ CO_2 , H_2 ёки N_2 атмосферасида олиб борилади. Шу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

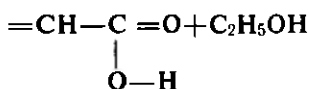
Рухорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан реакцияларга ёмон киришади, чунки $\text{C}-\text{Zn}$ боғи камроқ қутбланган. Шунинг учун улар карбонат

ангидрид, кетонлар, мураккаб эфирлар билан реакцияга ёмонроқ киришади. Аммо рухорганик бирикмалар Реформатский С. Н. номи билан аталадиган реакцияда қўлланилади. Рух метали α -галогенкарбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари альдегид ёки кетон билан реакцияга киришиб, гидроксикислоталар ҳамда тўйинмаган карбон кислоталарни ҳосил қилади:

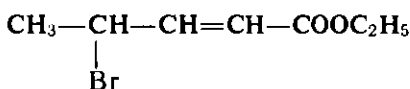


Агар бу реакцияда рух ўрнига магний қўлланилса, турли хил қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Рух метали иштирокида реакция бир йўналишда боради. Реакция $90-100^\circ\text{C}$ да жуда секин боради, шунинг учун катализатор I_2 ва HgCl_2 ишлатилади. Катализатор эфирдаги галогенни жуда ҳаракатчан қилиб қўяди:

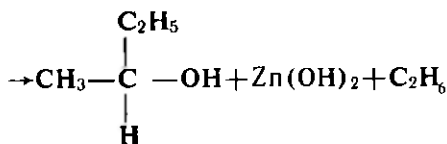
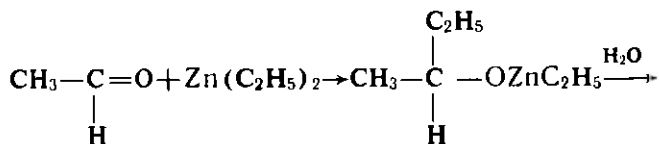
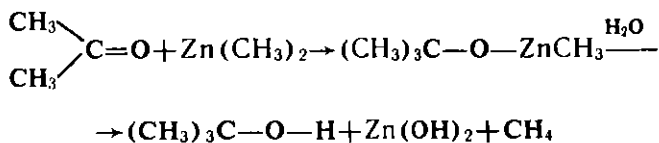
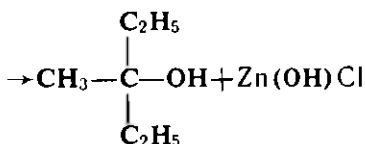
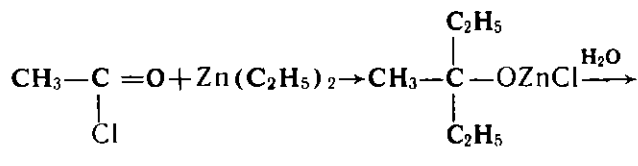


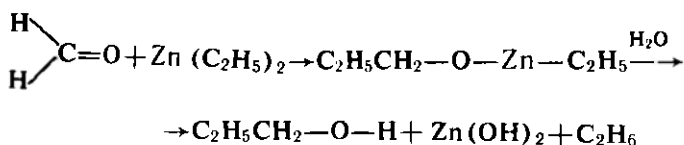


Кўпинча, кислота эфирларининг бромли ҳосилалари оли-
нади. Шундай реакцияга бромкротон кислотанинг эфери
ҳам осон киришади. Масалан,

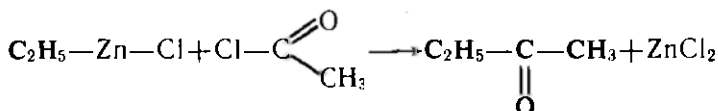


Рухорганик бирикмалар ёрдамида спиртлар, альдегид
ва кетонларни синтез қилиш мумкин. Рухорганик бирик-
малардан фойдаланиб, А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев,
Е. Е. Вагнер, В. Е. Тищенколар бирламчи, иккиламчи
ва учламчи спиртларни синтез қилишган:

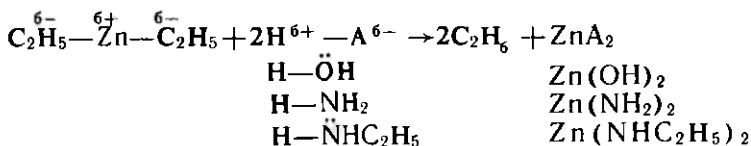




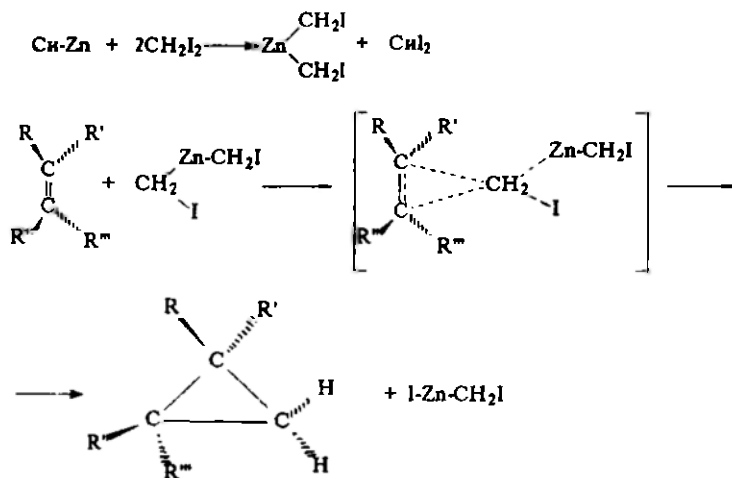
Рухорганик бирикмалар оддий шароитда карбонат ангидрид билан реакцияга киришмайди. Аралаш рухорганик бирикмалардан ва кислота хлорангидридларидан юқори унум билан кетонлар синтез қилинади:



Рухорганик бирикмалар сув, кислота ва аминлар билан реакцияга киришади ҳамда углеводород ва рух метали ҳосилаларини беради:



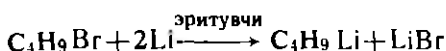
Айрим рухорганик бирикмалар ҳалқа тутган углеводородларни олишда ишлатилади. Симонс-Смит мис-рух қотишмаси ва диодметандан рухнинг рухиодидини — $(\text{CH}_2\text{I})_2\text{Zn} \cdot \text{ZnI}_2$ олиб, уни алкенларга синхрон цис-бирикишидан циклопропанлар синтез қилишган:



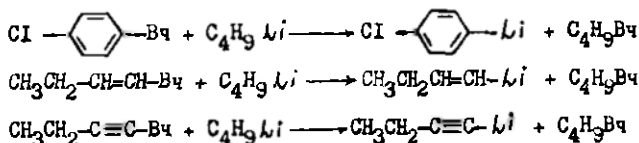
3. ЛИТИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

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

Литийорганик бирикмалар, Гриньяр реактивлари каби $C_{(sp^3)}-X$ галоген тутган бирикмалардан олинади. Галогеналканларга эритувчиларда литий метали таъсир этилса юқори унум билан литийорганик бирикма ҳосил бўлади:



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

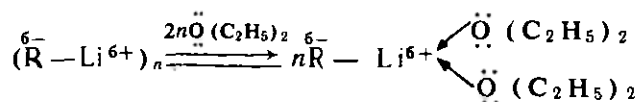


Эритувчилар сифатида диэтил эфери, ТГФ ва углеводородлар (бензол, пентан, гексан, циклогексан) ишлатилади. Литийорганик бирикмалар кутбсиз ассоциатлар ёки мономер ҳолида бўлади. Реакция инерт ва курук N_2 , Ar атмосферасида олиб борилади.

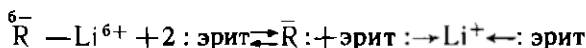
Литийорганик бирикмалар рангсиз суюқлик ёки кристалл моддалар бўлиб, органик эритувчиларда яхши эрийди. Тоза ҳолда ва концентранган эритмаларда литийорганик бирикмалар олигомерлар бўлиб, димер, тетрамер, гексамерлардан иборат. Демак, литийорганик бирикмалар эритувчининг табиатига ва ҳароратга қараб,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

Литийорганик бирикмалар магнийорганик бирикмаларга нисбатан жуда фаолдир. Аммо литийорганик бирикмаларда қайтариш, дегидрогенлаш каби қўшимча реакциялар

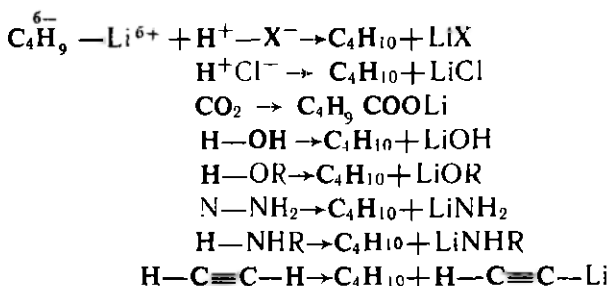
ёмон боради. Литийорганик бирикмаларнинг эритувчидаги олигомерлари сольватланган мономерлар билан мувозанатда бўлади:



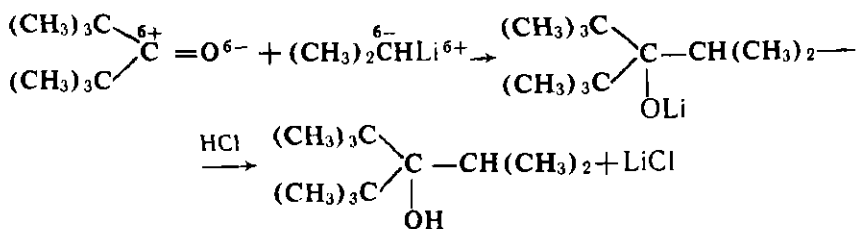
Кучли сольватлантирувчи эритувчиларда эса ионланиш содир бўлади ва карбанион ҳосил бўлади:



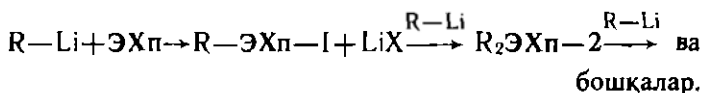
Литийорганик бирикмалар сув, спиртлар, аммиак, аминлар, ацетилен билан жуда осон реакцияга киришади:

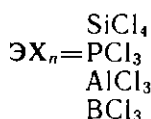


Литийорганик бирикмалар фаол бўлганлиги сабабли айрим Гриньяр реактиви ёрдамида олиш мумкин бўлмаган бирикмаларни, улар ёрдамида синтез қилинади:



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





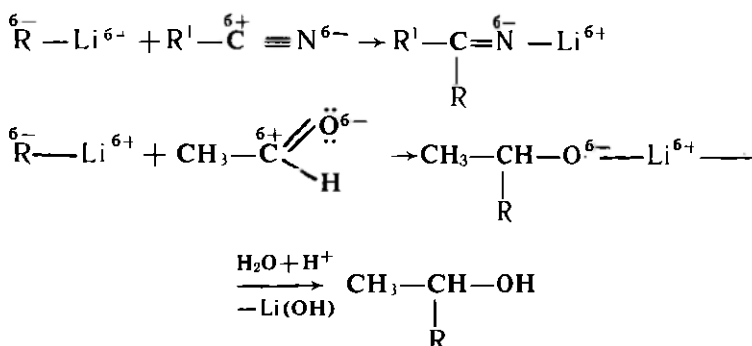
Литийорганик бирикма мис-(1) иодид билан реакцияга киришиб, аралаш металлорганик бирикма ҳосил қилади:



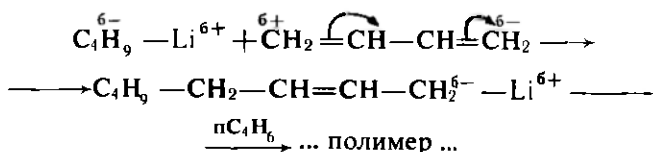
У иодпентан билан реакцияга киритилса 100% унум билан гексанин ҳосил қилади:



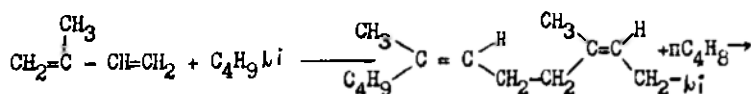
Литийорганик бирикмалар қўш боғ ва уч боғ тутган бирикмаларга осон бирикади:

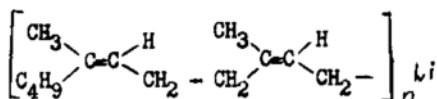


Литийорганик бирикмалар қутбланмаган ёки кам қутбланган $>\text{C}=\text{C}<$ боғига бирикади. Айниқса, бутадиен ва унинг гомологларига бирикса полимерланиш содир бўлади:

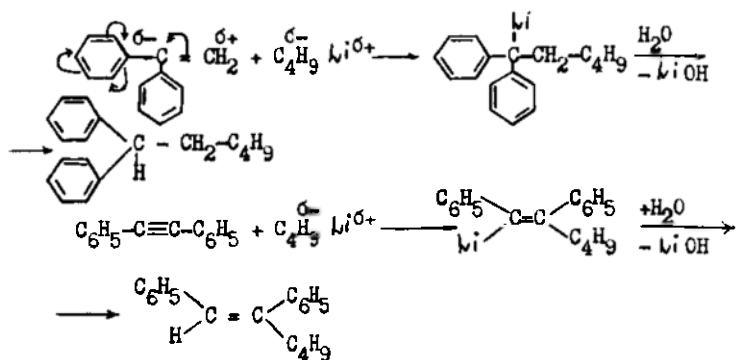


Изопрен ҳам литийорганик бирикма таъсирида полимеризацияга учраб, фазовий жиҳатдан ўзига хос цис-стереорегуляр-полиизопренни ҳосил қилади:

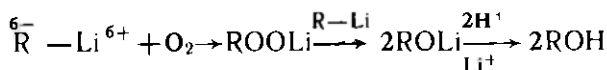




1,1-Дифенилэтилен ва дифенилацетиленга н-бутиллитий жуда осон бирикади ва ҳосил бўлган маҳсулотларни сув билан парчаланса тўйинган ва тўйинмаган углеводородларни беради. Бирикиш нуклеофилъ механизмда боради ва бутилианион метилен гуруҳга бирикади:



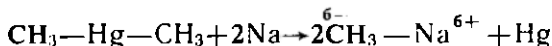
Литийорганик бирикмалар ҳаво кислороди билан реакцияга киришиб спиртларни ҳосил қилади:



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

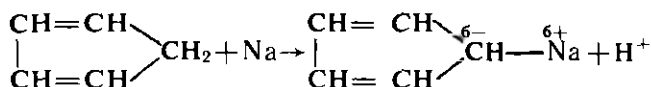
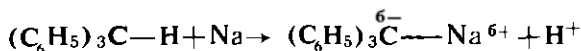
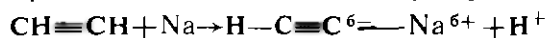
4. НАТРИЙОРГАНИК БИРИКМАЛАР

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



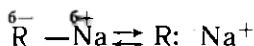
Натрийорганик бирикмаларни фаол C—H боғи тутган

углеводородлардан ҳам олиш мумкин. Масалан, ацетилен, трифенилметан, циклопентадиенларга натрий метали таъсир этилса қуйидаги реакциялар боради:

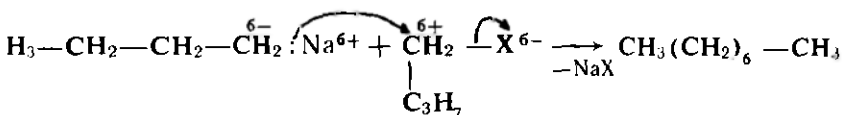
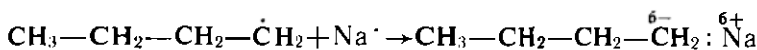
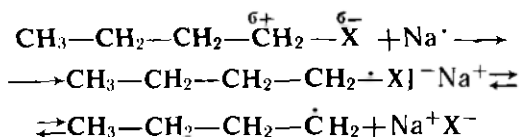


Натрийорганик бирикмалар, кўпинча рангсиз ва айрим ҳолларда рангли кристалл моддалардир. Рангнинг пайдо бўлиши карбанионнинг табиатига боғлиқдир.

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

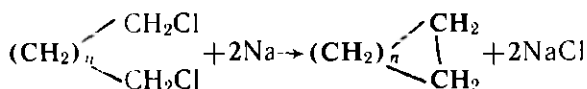


Шуни айтиш керакки, натрийорганик бирикмалар углеводородларни олишда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Натрий металини галогенуглеводородларга таъсир эттириб углеводород ҳосил қилиш реакциясига Вюрц реакцияси деб аталади. Реакция кучли электронодонор натрий атомидан галогенуглеводородларга электроннинг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



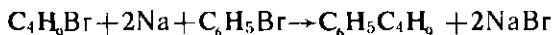
Оралиқ маҳсулот сифатида натрийорганик бирикма ҳосил бўлишини билиш учун реакция аралашмасига CO_2 юборилса, карбон кислота чиқади. Вюрц реакцияси асосан, симметрик углеводородлар олишда қўлланилади. Бу реак-

ция ёрдамида халқа тутган углеводородларни ҳам олиш мумкин:



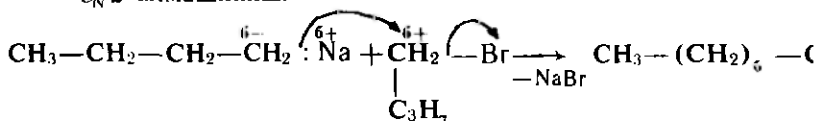
$n=1, 2, 3, 4 \dots$

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

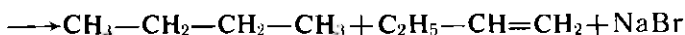
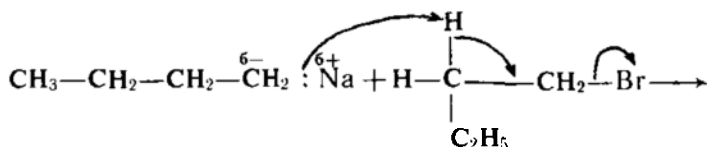


Бундай реакция Вюрц-Фиттиг номи билан боғлиқ бўлиб, унинг ёрдамида ҳоҳлаган углеводородни синтез қилиш мумкин. Аммо реакцияларда асосий маҳсулотдан ташқари қўшимча маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, юқоридаги реакцияда бутилбензолдан ташқари октан, бутилен ва бутан ҳам чиқади. Бунинг сабаби, реакциялар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

$\text{S}_{\text{N}}2$ алмашиниш:



E2 — парчаланиш:



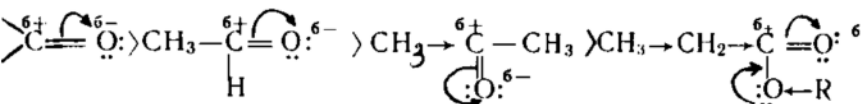
Бу реакцияга E2 — парчаланиш деб аталади.

V Б О Б. КОНДЕНСАЦИЯ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА КАРБОНИЛ БИРИКМАЛАРНИНГ ТАУТОМЕРИЯСИ

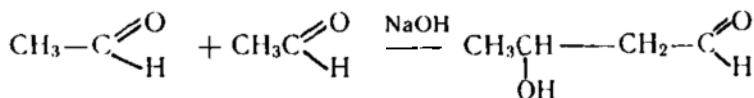
1. Альдол — кротон конденсацияси

Конденсация реакциялари деб, янги углерод—углерод боғини ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларга айтилади. Конденсация реакциялари сув, NH_3 , спирт, HX ва ҳоказоларни ажралиб чиқиши билан боради. Биз бу бобда таркибида карбонил гуруҳи тутган турли органик бирикмаларнинг конденсация реакциялари ҳақида фикр юритамиз. Конденсация реакциялари карбонил гуруҳга нисбатан α — ҳолатда жойлашган фаол водород ҳисобига боради. Кутбланган карбонил гуруҳ таъсирида α — ҳолатдаги водород атоми фаоллашади.

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



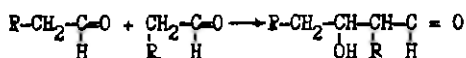
Алkil радикали занжирининг узунлиги ва тармоқланиши ортган сари карбонил гуруҳ мусбат зарядининг қиймати камаяди, натижада α — ҳолатдаги водород атомининг ҳаракатчанлиги нисбатан камаяди. Аммо органик молекула таркибида иккита карбонил гуруҳ ўртасида метилен радикали жойлашган бўлса, унинг водородларининг ҳаракатчанлиги ортади. Шунинг учун β — дикетонлардаги метилен радикалининг водородлари жуда фаолдир: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$. Альдегидлардан сирка альдегиди ишқор таъсирида конденсацияга киришади:



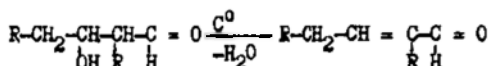
Бу реакция натижасида таркибида альдегид ва гидроксил гуруҳлари тутган модда—3—гидроксибутаналь, яъни альдол ҳосил бўлгани учун бундай жараёни альдол конденсацияси (бирикиши) дейилади. Альдол конденсациясини олиб бориш учун 1 моль альдегидга 0.02 моль ишқорнинг

15% эритмаса таъсир эттирилади. Агар ишқор эритмасининг миқдори ортса смола ҳосил бўлади. Альдол бирикмиш натижасида β -гидроксикарбонил бирикма ҳосил бўлади.

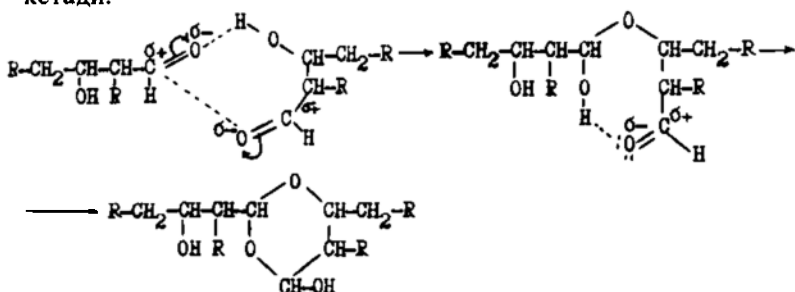
Альдол конденсация ёки бирикмиш 1872 йилда рус кимёгари ва композитори А. П. Бородин ва француз кимёгари Ш. А. Вюрц томонидан бир вақтда очилган:



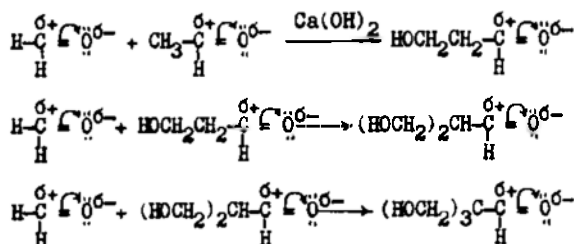
Альдол анча беқарор модда бўлганлиги сабабли ҳарорат таъсирида ундан бир молекула сув ажралиб чиқади:



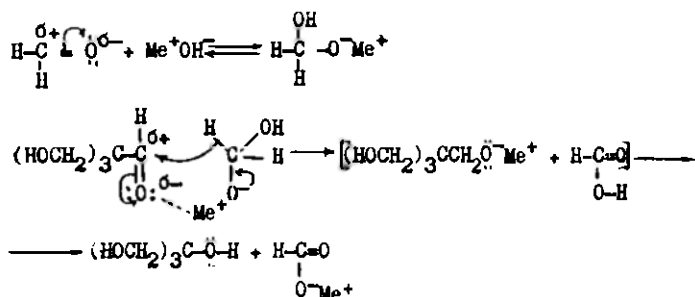
Умуман, альдол молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида кротон альдегиди ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакцияни кротон конденсацияси деб аталади. Аммо шуни айтиш лозимки, реакция натижасида ҳосил бўлган альдол димерланишга учрайди. Бу эса альдегидларни спиртлар билан берадиган маҳсулотига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



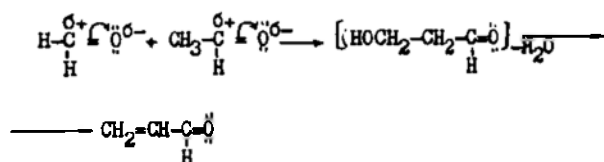
Барча альдегидлар ҳам конденсация реакциясига киришади. Айниқса, чуқури альдегиди жуда фаол бирикма бўлганлиги учун конденсация реакциясига осон киришади:



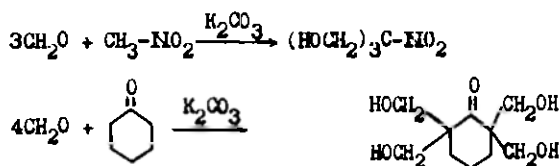
Реакциянинг охириги босқичида тригидроксиметилсирка альдегид чумоли альдегиди ҳисобига қайтарилади:



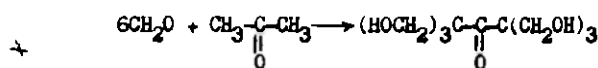
Агар шу реакция 300°C да ва ишқор билан ишлов берилган силикагель катализатори иштирокида олиб борилса фақат акролеин чиқади: кат.



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

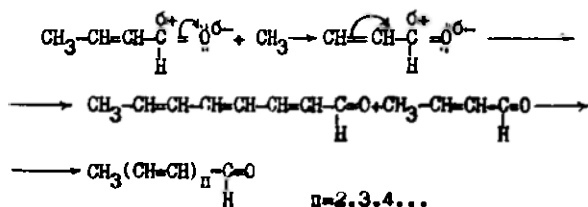


Худди шундай конденсация ацетон билан борса бис— (тригидроксиметил) ацетон ҳосил бўлади:



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

α, β — Тўйинмаган альдегидларнинг ўзаро конденсациясидан эса занжири тармоқланмаган маҳсулотлар чиқади:



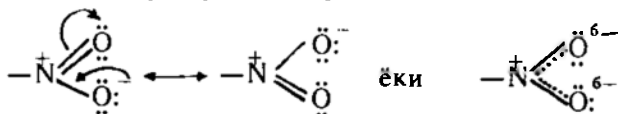
Конденсация реакцияларининг боришида метилен ва карбонил компонентларнинг роли катта. Конденсация реакциясида метилен компонент ролини карбонил бирикмалар ҳамда $\text{C}=\text{N}$ кислоталик хоссасини намоён қиладиган бирикмалар бажаради. Бу бирикмалардаги углерод атоми билан боғланган водород атомларини ишқор таъсирида протон сифатида тортиб олиш мумкин.

Қуйида айрим метилен компонентлар ва уларга мос келадиган pK_a қийматлари келтирилган:

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

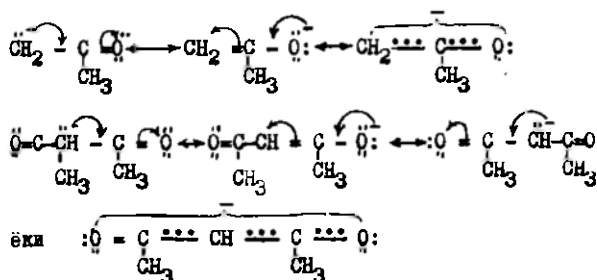
Бу маълумотлардан кўриниб турибдики, электроноакцептор нитрогуруҳ водород атомининг ҳаракатчанлигига жуда кучли таъсир кўрсатади ва натижада нитрометан молекуласининг водороди ишқор таъсирида осон ажралиб чиқади.

Нитрогуруҳнинг кислород атомлари электроманфий элемент бўлганлиги сабабли $\text{N}=\text{O}$ боғининг электрон булутининг зичлиги кислород томонга силжиганлиги учун азот мусбат зарядланади, манфий заряд эса иккала кислород атомлари орасида бир текис тақсимланади:



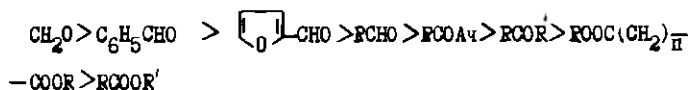
CN гуруҳ ҳам электроноакцептор хусусиятни намоён этади, чунки $\text{C}\equiv\text{N}$ боғ электрон булутининг зичлиги азот томонга қучлироқ силжиган бўлади. Аммо азотнинг

электроманфийлиги (3.0) карбонил гуруҳ кислородининг электроманфийлигидан (3.5) кичик. Шу айтилганлардан ташқари, метилен компонентнинг CH_2 — кислоталик хусусиятига протонни тортиб олишдан ҳосил бўладиган анионнинг энергияси ҳам таъсир қилади. Протонни тортиб олишга энергия қанча кам сарф қилинса ва ҳосил бўладиган анион заряд қийматининг тақсимланиш эҳтимоллиги қанча катта бўлса, у шунча барқарор ва унинг энергетик жиҳатдан ҳосил бўлиши осон булади. Масалан, ацетондан ҳосил бўладиган анион манфий заряд қийматининг учта ва ацетилацетондан осон ҳосил бўладиган анионда заряд тўртта атомлар орасида бир текис тақсимланади:



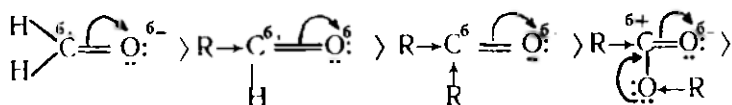
Ацетилен, циклопентадиен, инден, флуорен, толуол каби углеводородлар ҳам метилен компонентлар бўлаолади.

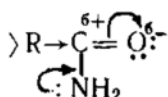
Конденсация реакцияларида карбонил компонент вазифасини карбонил гуруҳи тутган турли альдегидлар, кетонлар, мураккаб эфирлар бажаради. Қуйидаги қаторда карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятининг камайиши келтирилган:



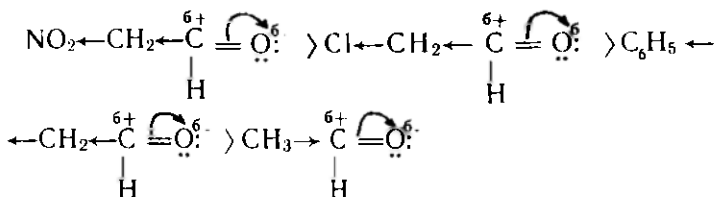
Конденсация реакциясининг тезлиги карбонил гуруҳдаги углерод атоми электрон булутининг зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча кўп мужассамланган бўлса, реакция тезлиги шунча катта бўлади.

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



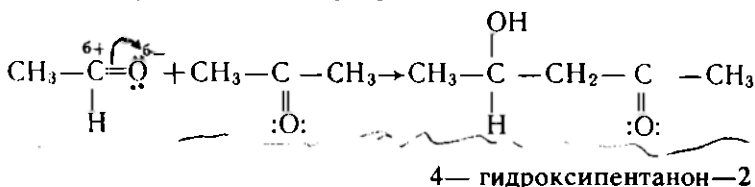


Агар карбонил компонент тутган бирикмада электроно-ацептор ўринбосар (I — эффект) бўлса карбонил гуруҳ углерод атомининг реакцияга киришиш қобилияти ўринбосар тутмаган компонентга нисбатан юқори бўлади:

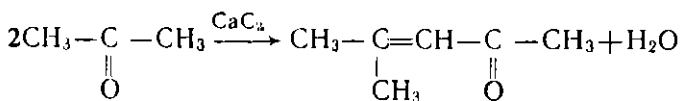


Альдол—кротон конденсация реакциясига альдегидлар билан кетонлар, нитробирикмалар, кетонлар билан кетонлар киришади.

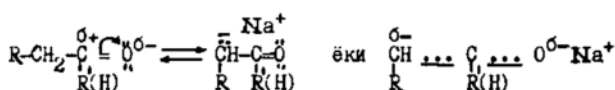
Альдегидлар билан кетонлар реакциясида альдегидлар карбонил компонент вазифасини бажаради, чунки улар нисбатан фаол бирикмалардир:



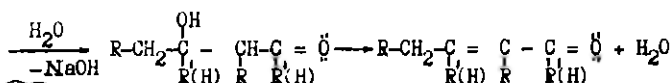
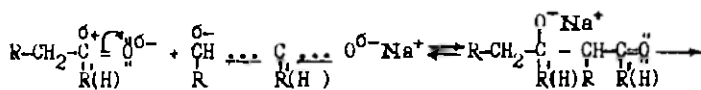
Кетонларнинг кетонлар билан конденсацияси юқори ҳароратда ва $\text{Ba}(\text{OH})_2$ иштирокида боради, аммо реакция унуми 5% дан ошмайди. Агар ацетоннинг реакцияси гильзаси $\text{Ba}(\text{OH})_2$ билан тўлдирилган сокслет экстракторида олиб борилса 4—гидроксипентанон—2 нинг унуми 75% етади. Аммо кучлироқ катализатор таъсирида кротон конденсацияси боради ва натижада мезитил оксидини беради:



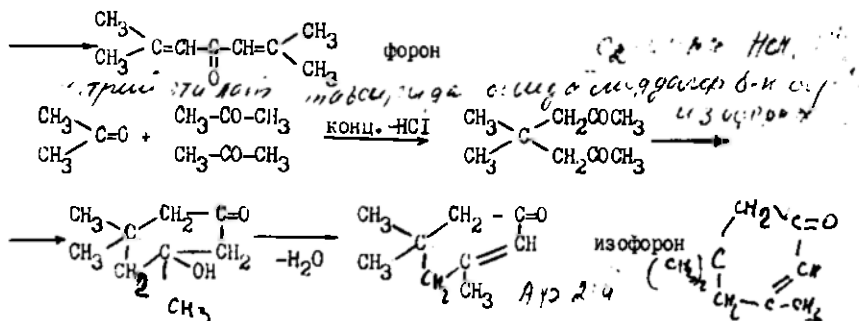
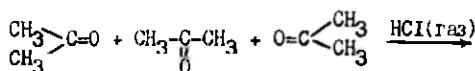
Альдол конденсация ишқорий муҳитда боради ва дастлаб альдегид ёки кетондан C—нуклеофил карбанион ҳосил бўлади:



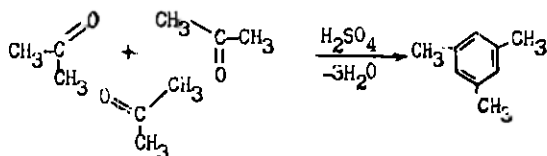
Бу карбанионнинг манфий заряди (электрон булuti зичлиги) бутун молекула бўйича тақсимланган бўлади ва унинг ҳосил бўлиши энергетик жиҳатдан қулай. Карбанион карбонил бирикмага нуклеофил сифатида бирикади:



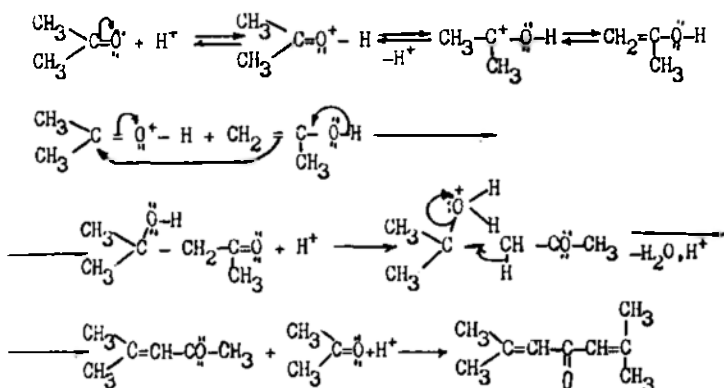
Кетонларда борадиган альдол-кродон конденсация кислотали муҳитда осон боради. Учта молекула ацетоннинг конденсацияси натижасида форон ва изофорон ҳосил бўлади:



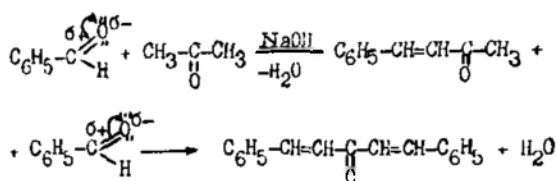
Агар ацетон конц. H_2SO_4 иштирокида киздирилса, ароматик бирикма — 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) ҳосил бўлади:



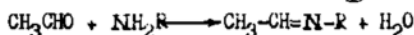
Минерал кислоталар ёрдамида борадиган кетонларнинг конденсация реакциялари қуйидагича кетади:



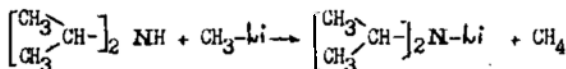
Ароматик альдегидлар алифатик альдегидлар ва кетонлар билан альдол ҳосил қилмасдан тўғридан-тўғри кротон конденсацияга киришиб, α, β - тўйинмаган бирикмаларни беради. Масалан, бензальдегид ва ацетон, бензальацетон ёки дибензальацетонни ҳосил қилади:



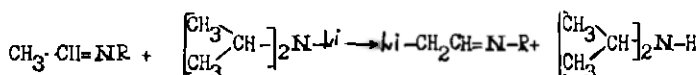
Ароматик кетонлардан бензофенон алифатик карбонил бирикмалар билан конденсация реакциясига киришмайди. Аммо ҳозир бензофенонни реакцияга киритиш усули топилган. Бунинг учун альдегид ёки кетон бирламчи амин билан реакцияга киритилиб, Шифф асосларига айлантирилади:



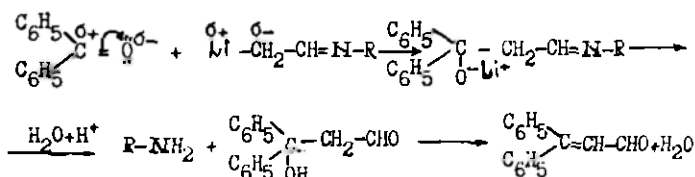
Кейинги босқичда диизопропиламин билан метиллитий реакцияси натижасида диизопропиламинолитий олинади:



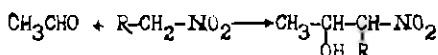
Сўнгра у Шифф асослари билан реакцияга киритилса, метил гуруҳнинг водороди литий металига алмашади:



Литийорганик бирикма бензофенонга нуклеофил хужум қилиб қуйидагича бирикади:

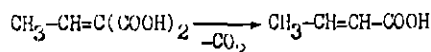
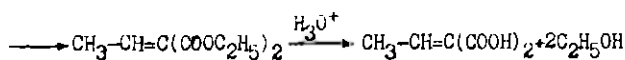
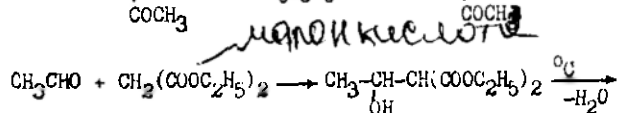
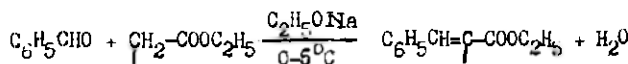
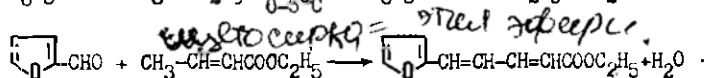
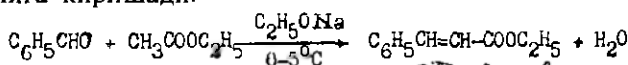


Альдегид ва кетонлар таркибида α -водород тутган бошқа бирикмалар билан ҳам конденсация реакцияларига киришаолади. Масалан, нитроалканлар молекуласидаги α -водород ҳисобига сирка альдегид билан қуйидагича реакцияга киришади:

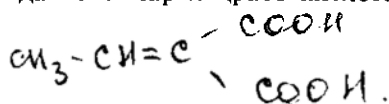


Шундай реакциялар ёрдамида турли хил нитроспиртлар олинади.

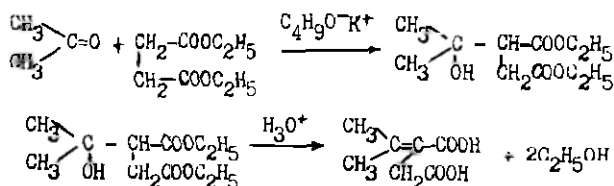
Альдегидлар малон кислота диэтил эфери, ацетосирка кислота эфери, кислота эфирлари билан кротон конденсацияга киришади:



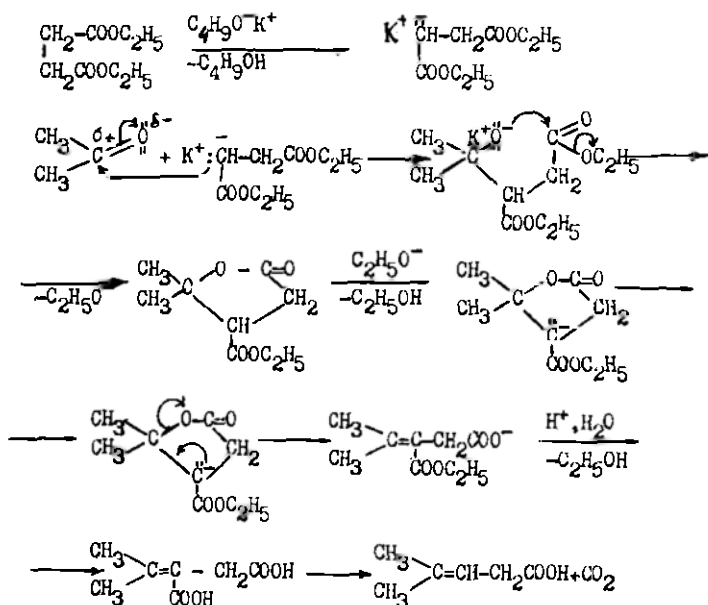
Тўйинган, α,β -тўйинмаган ва ароматик альдегидлар ҳамда кетонлар каҳрабо кислотанинг диэтил эфери билан



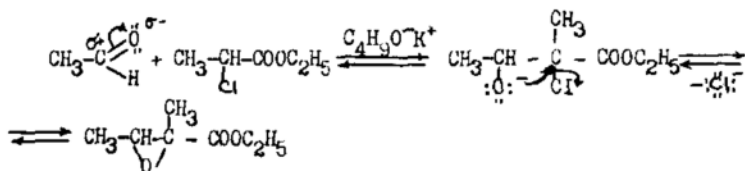
натрий этилат ёки калий бутилат иштирокида абсолют эфирда реакцияга киришади ва юқори унум билан тўйинмаган бир ёки икки асосли кислоталарни беради (С. Штоббе конденсацияси, 1893 й). Масалан,



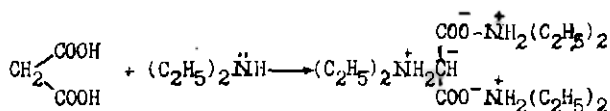
Реакция куйидаги механизм бўйича боради:



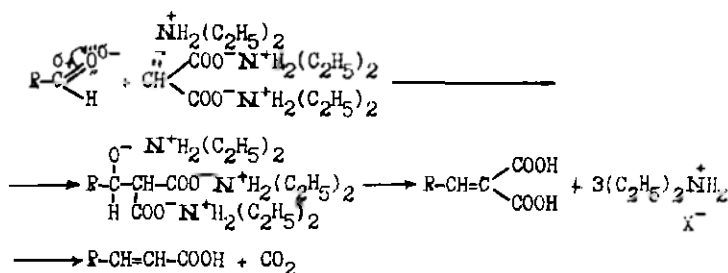
Альдегид ва кетонлар α-галогенкислотанинг мураккаб эфирлари билан калий бутилат катализаторлигида глицид эфирларини беради (Дарзан конденсацияси):



Малон кислота асослар иштирокида иккита ёки қисман учта анион беради:

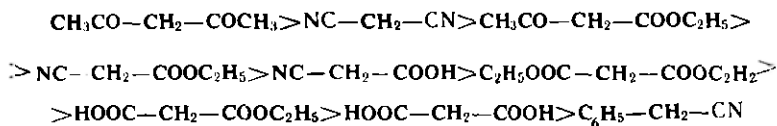


Анион эса альдегидлар ва кетонлар билан альдол конденсацияга киришади:

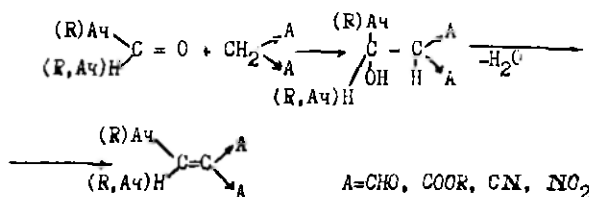


Реакция 1896 йилда Э. Кневенагель томонидан очилган бўлиб, тўйинмаган карбон кислоталар олишнинг асосий усули ҳисобланади.

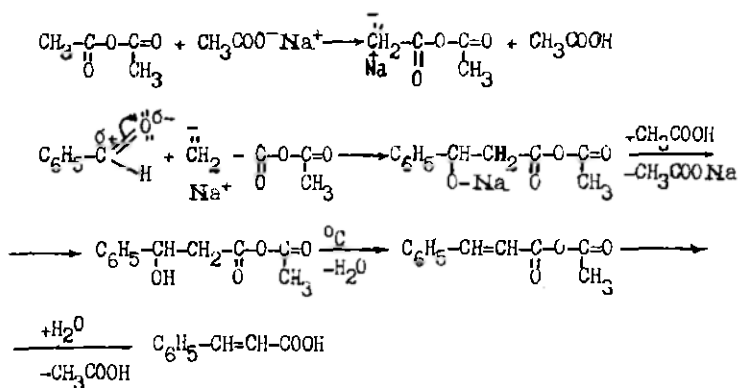
Кневенагель реакциясида метилен компонент вазифасини иккита электроноакцептор гуруҳлар орасида жойлашган бифункциональ бирикмаларнинг метилен гуруҳи уйнайди. Қуйидаги бирикмалар метилен компонентлар бўлиб, уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини пасайиши қатори келтирилган:



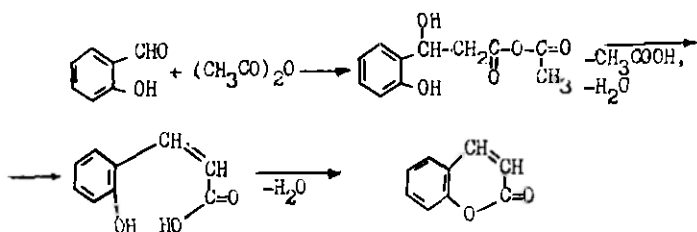
Алифатик ва ароматик альдегид ва кетонлар Кневенаггел реакциясида карбонил компонентлар вазифасини бажаради. Кневенаггел реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



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

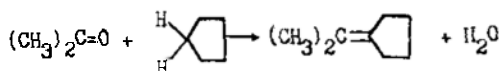


Салицил альдегид ҳам альдол конденсацияга киришади ва кумаринни беради:



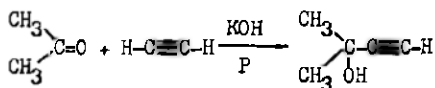
Аммо алифатик қатор альдегидлари Перкин реакциясига киришмайди.

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



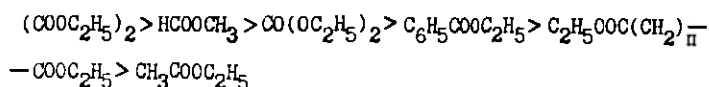
Худди шундай реакцияга инден, флуорен каби углеводородлар ҳам киришади.

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

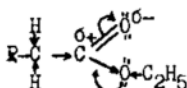


2. МУРАККАБ ЭФИРЛАР КОНДЕНСАЦИЯСИ

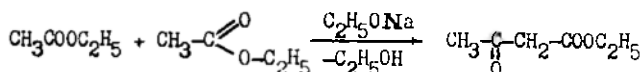
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари кучли асослар иштирокида конденсация реакцияларига киришади. Битта мураккаб эфир карбонил компонент, иккинчиси эса метилен компонент вазифасини бажаради. Карбонил компонент вазифасини бир-, икки асосли кислоталарнинг эфирлари бажаради ва уларнинг реакция қobiliяти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



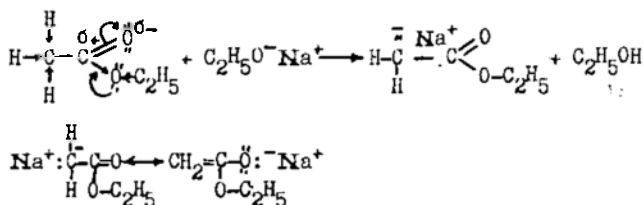
Бу конденсация реакцияларда метилен компонент вазифасини карбоксилат гуруҳга нисбатан α - ҳолатда жойлашган ва фаол водородга эга бўлган метил ва метилен гуруҳлар бажаради:

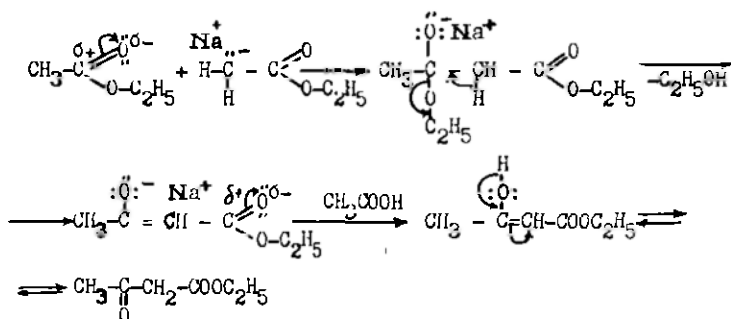


Сирка кислотанинг этил эфири натрий этилат иштирокида ўзаро конденсацияга киришиб, ацетосирка кислотанинг этил эфирини ҳосил қилишини 1874 йилда Кляйзен очган:



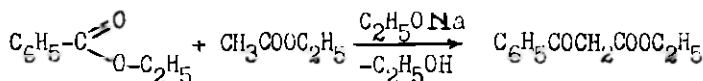
Мураккаб эфир конденсацияси нуклеофил бирикиш механизми орқали боради:





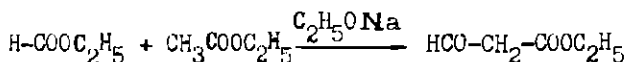
Бу реакцияни олиб бориш учун ишлатиладиган натрий метали кукун ҳолида бўлса яхши натижа беради. Бунинг учун натрий метали толуол ёки ксилолда 98° да суюқ-лантирилади ва механик аралаштиргичда аралаштириб турилса, натрий қуми ҳосил бўлади. Реакцияни бошланиши учун этилацетат таркибида озгина микдорда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

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

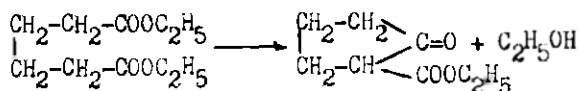


Бу реакцияда бензоилсирка кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади.

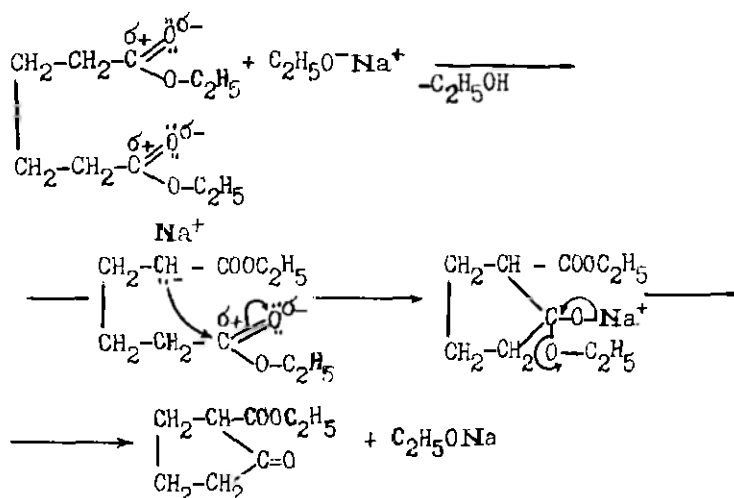
Чумоли кислотанинг эфири ҳам бошқа эфирлар билан реакцияга киришиб, реакция натижасида β -альдегидокислоталарнинг мураккаб эфирларини беради. Масалан,



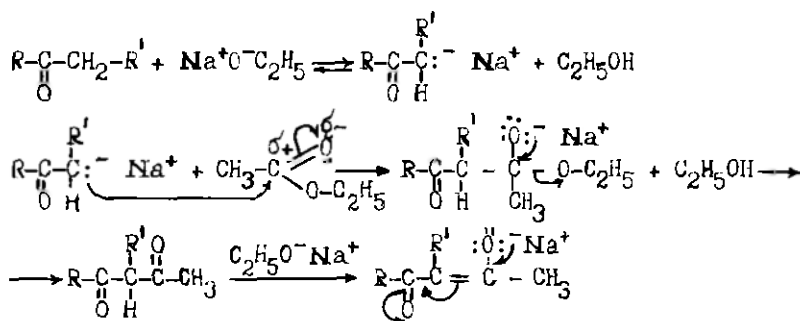
Айрим икки асосли кислоталарнинг эфирлари натрий этилат таъсирида ички конденсацияга киришади. Масалан, адипин кислота эфири В. Дикман конденсацияси натижасида 2-оксоциклопентанкарбон кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади:



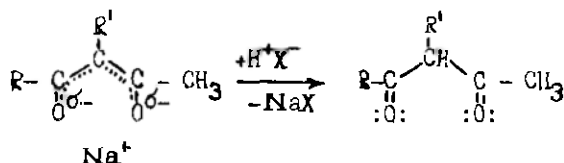
Реакция қуйидаги механизмда боради:



Умуман, Кляйзен конденсациясини амалга ошиши учун таркибида карбонил гуруҳ (карбонил компонент) тутган бирикмаларни олиш мумкин:

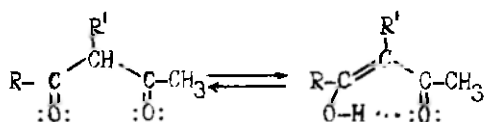


Реакция натижасида β-дикарбонил бирикманинг натрийли тузи ҳосил бўлади. Ундаги манфий заряд қуйидагича тақсимлангандир:



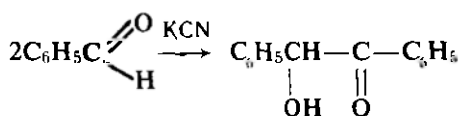
У НХ кислота таъсирида β-дикарбонил бирикмага ўтади.

Бу бирикма икки шаклда-енол ва кетон кўринишда бўлиши мумкин:

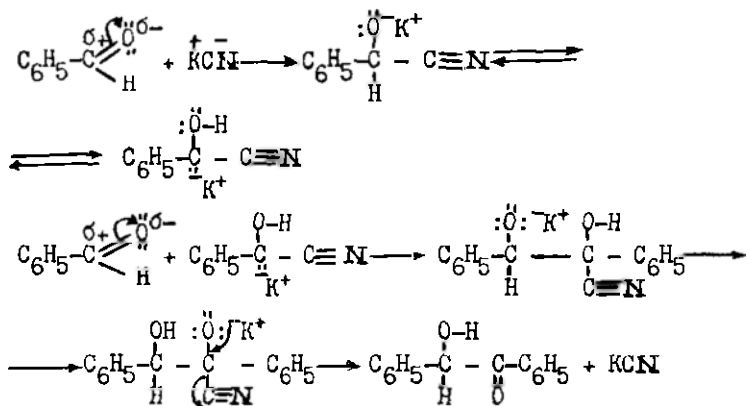


2а. БЕНЗОИН КОНДЕНСАЦИЯСИ

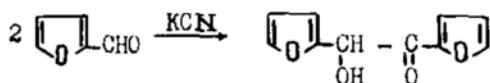
α -Ҳолатда фаол водороди бўлмаган арен карбальдегидлар калий цианид таъсирида қуйидагича реакцияга киришади:



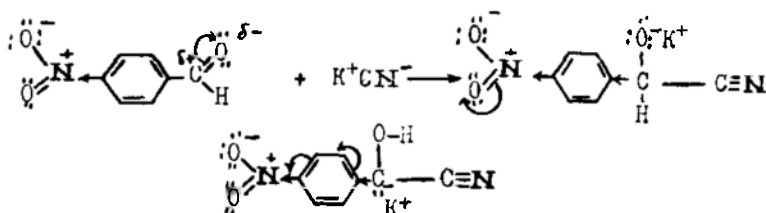
Бу реакция 1834 йилда Ю. Либих ва Ф. Вёлер томонидан очилган бўлиб, реакция натижасида ҳосил бўлган модда номи асосида бензоин конденсация дейилади. Бензоин конденсацияси С-нуклеофил анионнинг карбонил гуруҳга бириқиши орқали боради:



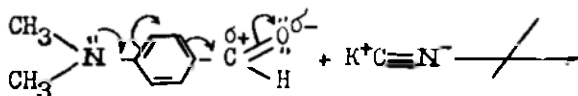
Худди шу турдаги реакцияга фурфурол ҳам киришади ва фууроинни ҳосил қилади:



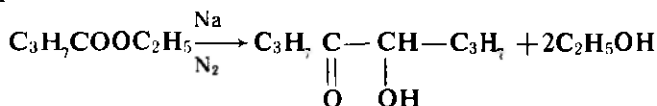
Бензоин конденсацияга аренкарбальдегиддаги электроноакцептор ёки электронодонор ўринбосарлар қандай таъсир қилади? Агар 4-нитробензальдегид олинса, цианид ионнинг бирикишидан оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади, унинг нуклеофиллиги жуда кучсиз бўлгани учун кейинги босқич бормайди:



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

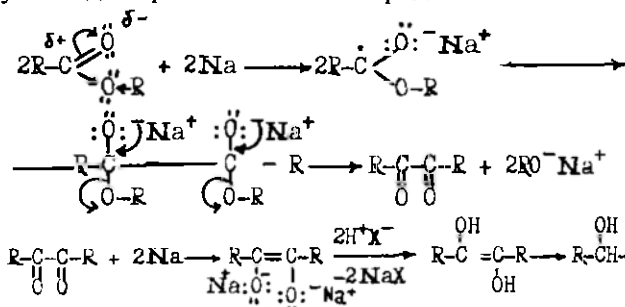


Мураккаб эфир майдаланган натрий метали билан инерт атмосферада реакцияга киришиб, α -гидроксикетонларни беради:



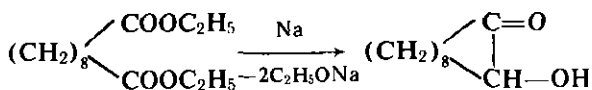
Шундай бирикмаларнинг тузилиши бензоинга ўхшаш бўлгани учун ацилоин конденсацияси деб аталади.

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



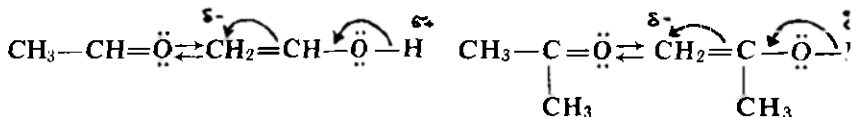
Бу конденсация ёрдамида макроҳалқа тутган бирикмалар синтез қилинади. Масалан, себацин кислотанинг этил

эфири натрий метали таъсирида ўн аъзоли халқа ҳосил қилади:

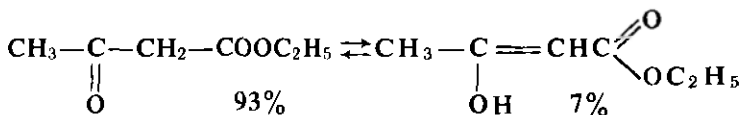


26. КЕТО-ЕНОЛ ТАУТОМЕРЛАНИШ

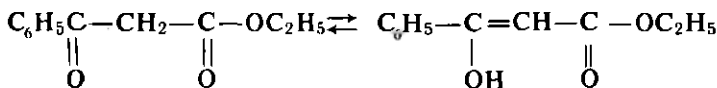
Бир-бирига жуда осон ўтиб турадиган шакллар таутомерлар дейилади. Бу ҳодисага эса таутомерия ҳодисаси деб аталади. Бир шаклнинг иккинчи шаклга ўтиши эса таутомер ўзгариш деб аталади. Таутомерия ҳодисаси ўзида ҳаракатчан водород атоми тутган бирикмаларга хос. Масалан, альдегидлар, кетонлар, дикетонлар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



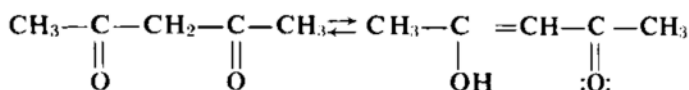
Кетон гуруҳи тутган моддалар енол шакллари билан ўзаро мувозанатда бўлса, бундай таутомерия кето-енол таутомерия деб аталади. Демак, кето- ва енол шакллари ўртасида мувозанат ҳосил бўлиши таутомерияга яхши мисол бўлаолади. Бундай кето-енол таутомерия ацетосирка кислотанинг эфирида ҳам мавжуд бўлиб, унда енол шаклнинг миқдори 7% тенг:



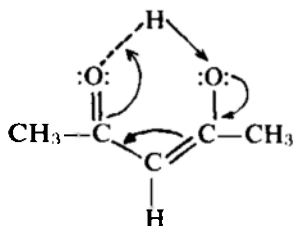
Худди шундай таутомерланиш бензоил сирка кислота эфирида ҳам кузатилади:



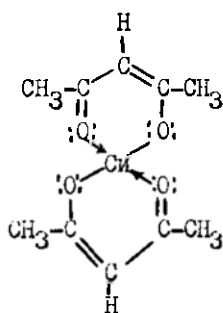
Таутомерия ҳодисани β-дикетонларда ҳам кузатишимиз мумкин. Масалан, ацетилацетон молекуласининг 80% оддий шароитда енол шакли ҳолида бўлади:



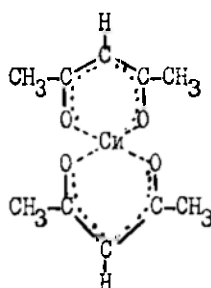
Ацетилацетоннинг цис-енол шаклининг барқарорлигига сабаб шуки, ундаги гидроксил ва карбонил гуруҳлар ўзаро ички молекуляр водород боғини ҳосил қилади:



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

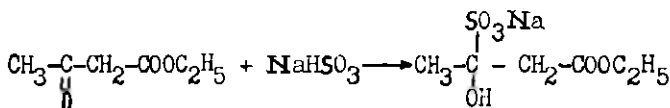
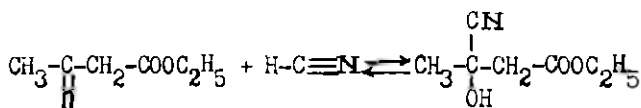


ёки

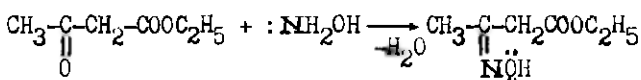


Таутомер шаклда учрайдиган барча бирикмалар кетон ва енолга хос реакцияларга кириша оладилар. Бундай реакцияларни ацетосирка кислота эфири мисолида кўриш мумкин. Ацетосирка кислота эфири кетонларга хос ҳамма реакцияларни беради.

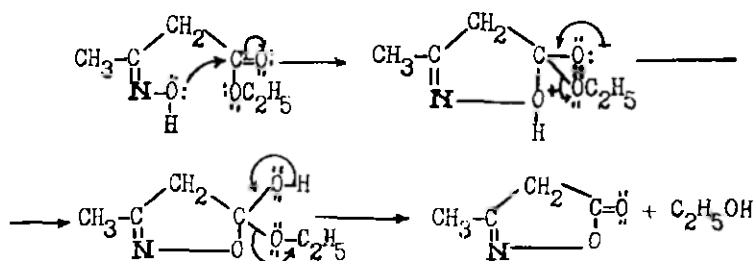
Ацетосирка кислота эфирининг карбонил гуруҳига C — нуклеофиллардан HCN ва натрий бисульфит бирикишини айтиш мумкин:



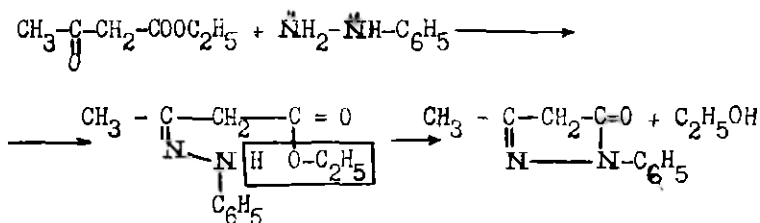
Унинг гидроксилламин билан реакцияси ҳам даставал карбонил гуруҳ ҳисобига боради:



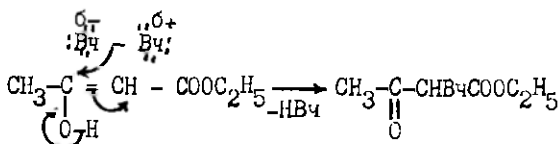
Кейин эса гетерохалка ҳосил қилиш билан реакция ту-гайди:



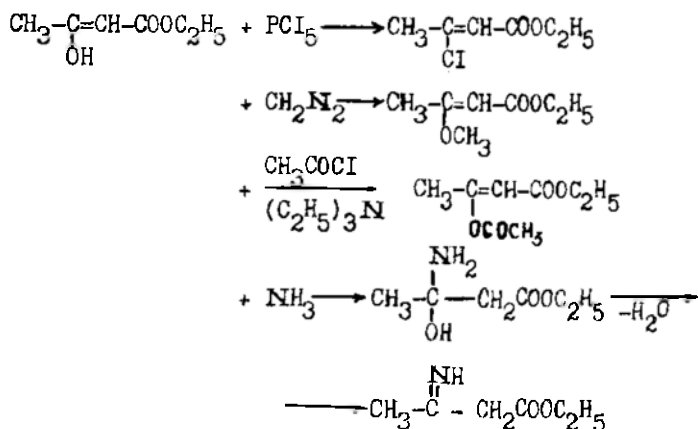
Худди шундай реакцияга фенолгидразин ҳам киришади:



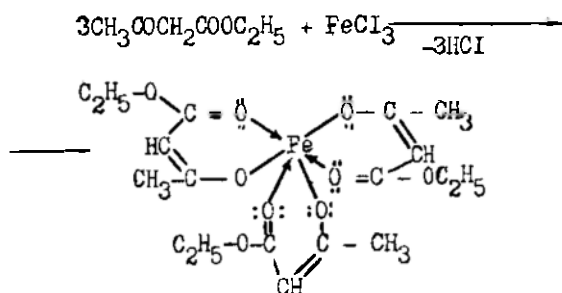
Ацетосирка кислота эфирини бромлаш ҳам енол шакли орқали боради:



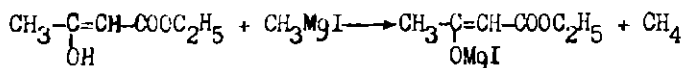
④



Ацетосирка кислота эфери турли метал ионлари билан тузлар беради. Эфирнинг аниони амбидент ион бўлиб, бир қанча реакция марказига эга. Унинг тузи асосан ион жуфти ҳолида бўлади. Умуман, ацетосирка кислота эфери оғир металлларнинг ионлари билан ичкимолекуляр хелатларни беради. У темир — (Ш) хлорид эритмаси билан қизғиш бинафша ранг ҳосил қилади:



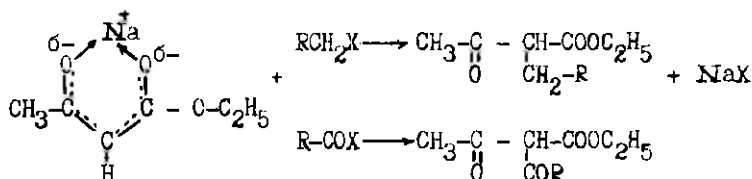
Ацетосирка эфири кето—енол шаклида магнийорганик бирикма билан реакцияга киришади:



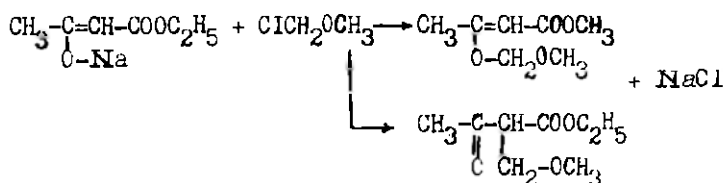
3. АЦЕТОСИРКА КИСЛОТА ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

Ацетосирка кислота эфери асосида турли хил бирикмалар — бир ва кўп асосли кислоталар, моно-, дикетонлар синтез қилинади. Бу синтезлар эфирнинг натрийли тузи орқали олиб борилади.

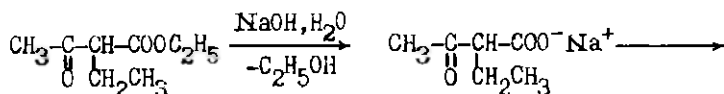
Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи тўла ионланган бирикма, унинг ионланиш даражаси 82% ташкил этади. У сувда яхши эрийди ва электр токини яхши ўтказди. Ацетосирка кислота эфирининг натрийли тузи — амбидент ион бўлганлиги сабабли, жараён реакция марказининг кўчиши билан боради. Унинг натрийли тузи алкилланса ёки ацилланса, асосан реакция углерод атомига боради, чунки кислород атоми натрий иони билан қисман бўлса ҳам тўсилгандир:

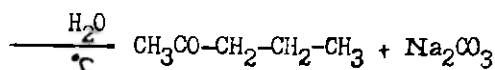


Бу реакциялар S_N2 механизмда кетади, бирламчи алкил радикаллардан иккита, иккиламчи ва учламчи алкил радикаллардан биттадан ацетосирка эфир молекуласига киришиш мумкин. Ацетосирка кислота эфирининг тузи амбидент ион бўлгани учун реакция электрон зичлиги нисбатан юқори бўлган углерод атомида боради. Аммо айрим реакциялар иккала йўналишда боради:

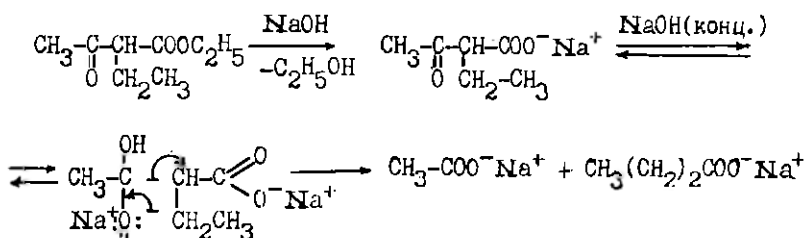


Демак, юқоридаги реакциялар натижасида ацетосирка эфирининг гомологлари ҳосил бўлади. Улар сукултирилган ишқор билан гидролиз қилинса, кетонларга айланади:

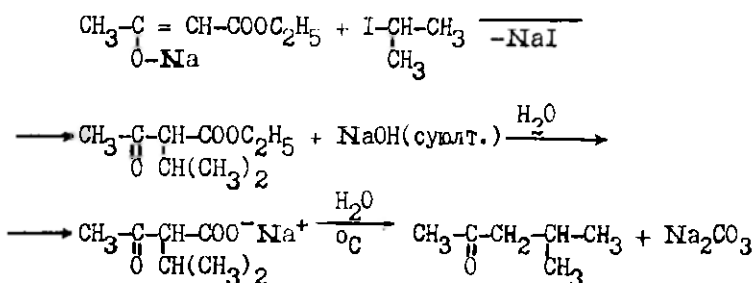




Бу реакцияга кетонли парчаланиш дейилади. Агар ацетосирка кислота эфери гомологларига концентрланган ($\infty 5\text{M}$) ишқор таъсир эттирилса, $\text{C}=\text{O}$ ва $\text{C}-\text{C}$ боғларнинг узилиши билан реакция кетади ва карбон кислота тузи ҳосил бўлади (кислотали парчаланиш):

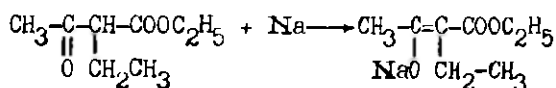


Ана шу реакциялардан фойдаланиб, ҳар турли кетон ва кислоталар синтез қилинади. Масалан, метилизобутилкетон куйидагича олинади:

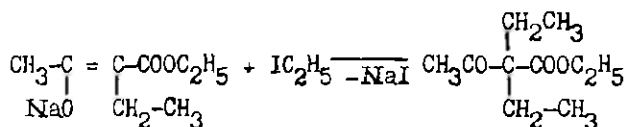


Ҳосил бўлган β -кетокислота тузи беқарор бўлиб, қиздирилса ўзидан Na_2CO_3 ажратиб, метилизобутилкетонга айланади.

Натрий ацетосирка кислота эфирдан алкиллаш натижа-сида ҳосил бўлган бирикмага яна натрий таъсир эттирилса туз олиш мумкин:

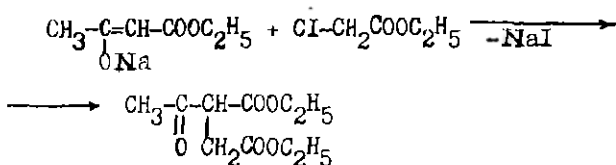


Бу тузга иодэтан қўшиб, ацетосирка эфирнинг янги гомо-логини синтез қилинади:

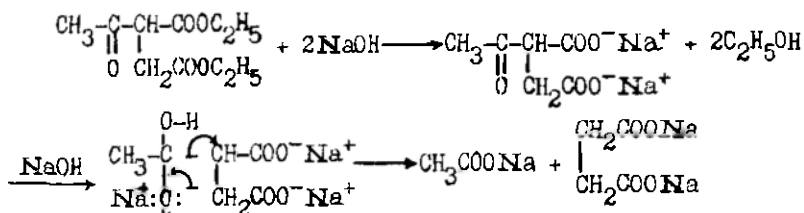


Бу эфирни, юқорида баён этилганидек, кетонларга ва кислоталарга айлантириш мумкин.

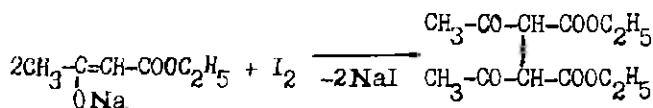
Натрий ацетосирка эфиридан икки асосли кислота олиш учун унга монохлорсирка кислотанинг этил эфири таъсир қилинади:



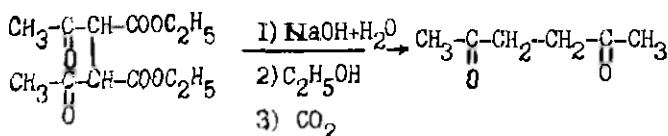
Сўнгра бу бирикма кислотали парчаланишга учратилади:



Натрий ацетосирка эфирга иод таъсир этсак, қуйидагича реакция боради:

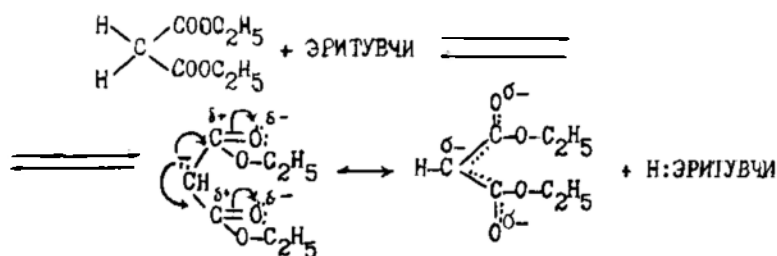


Бу бирикмадан кетонли парчалаш билан ацетонилацетон олинади:

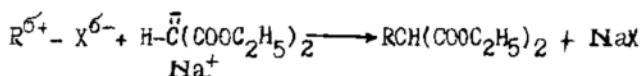


4. МАЛОН ЭФИРИ АСОСИДА СИНТЕЗЛАР

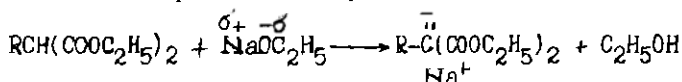
Малон кислота таркибидаги метилен гуруҳнинг водородлари иккита электроноакцептор карбэтоксигуруҳлар таъсирида фаоллашгандир. Шунинг учун у C—H кислота бўлиб, у карбанион ҳосил қилиш қобилиятига эга:



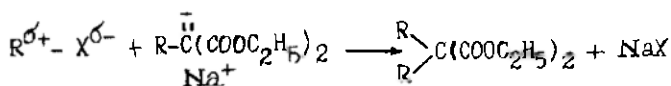
Айниқса, этанол эритмасида натрий этилат иштирокида малон эфири ион ҳосил қилади ва натрий диэтилмалонатга айланади. Бу бирикма осон алкилланади, ацилланади ва бошқа электрофиль реагентлар билан реакцияга киришади:



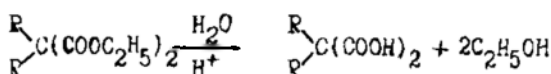
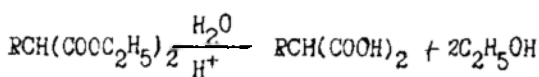
Малон эфирининг ҳосил бўлган гомологи яна натрий этилат билан реакцияга киришади:



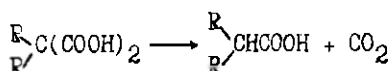
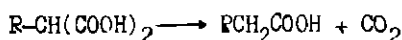
У эса яна галогеналкан таъсирида диалкилмалон эфирга ўтади:



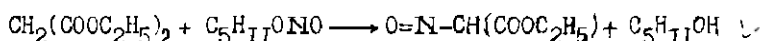
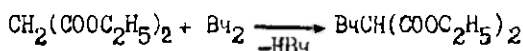
Алкилмалон ва диалкилмалон эфирлар ишқорли ёки кислотали муҳитда гидролизланса, алкилмалон кислоталар чиқади:



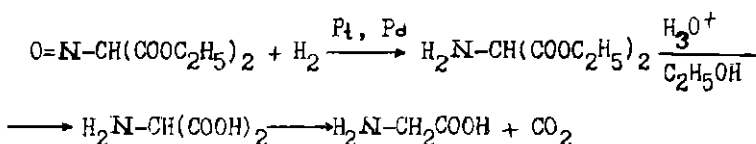
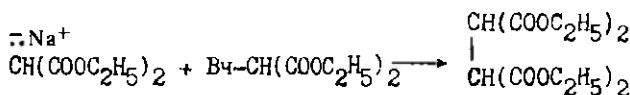
Бу карбон кислота киздирилса осон декарбоксиллашга уч-
райди ва бир асосли кислотага айланади:



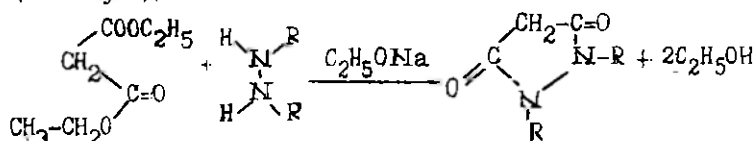
Малон эфирини галогенлаш ва нитрозирлаш мумкин:



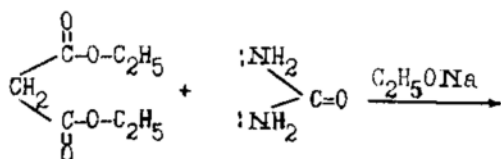
Бу бирикмалардан аминокислоталар ва қўп асосли кисло-
талар синтез қилинади. Масалан,

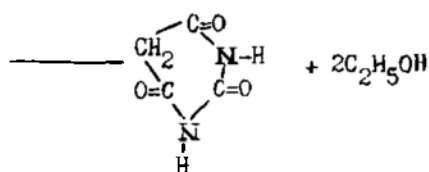


Малон эфирнинг гидразинлар билан реакцияси нати-
жасида гетероҳалқали бирикмалар — пиразолидиндионлар
ҳосил бўлади:



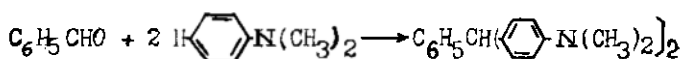
Малон эфир мочевина билан барбитур кислотани беради:



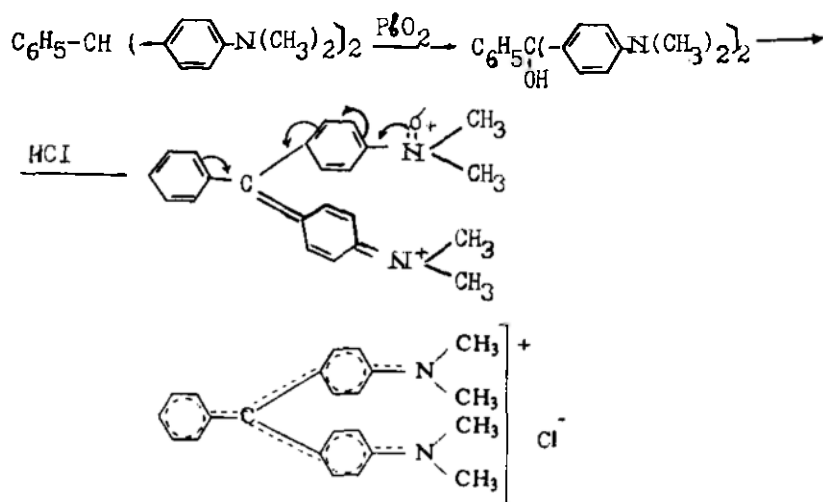


Ароматик альдегидлар, кетонлар ва кислота ангидридлари, учламчи ароматик аминлар ва феноллар билан реакцияси трифенилметан бўёқларини олиш учун ишлатилади. Реакция протон (H_2SO_4) ва апротон кислоталар таъсирида олиб борилади.

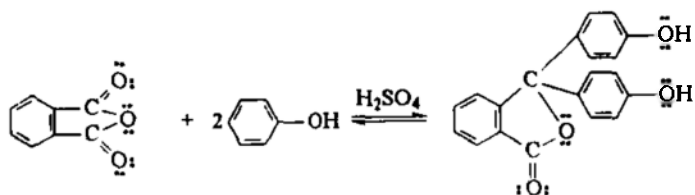
Бензальдегид ва диметиланилининг ZnCl_2 таъсиридаги реакциясидан малахит кўкининг рангсиз лейкоасоси ҳосил қилинади:



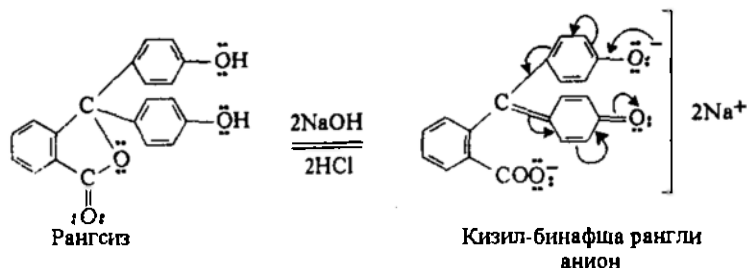
Лейкоасосини кўрғошин (IV) оксиди билан оксидланса рангсиз карбинолга айланади. Карбинолга хлорид кислота қўшилса малахит кўки ҳосил бўлади:



Фтал ангидридининг феноллар билан конденсацияси сульфат кислота ёки рух хлорид катализатори таъсирида олиб борилса фталейнлар ҳосил бўлади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот фенолфта-
леин деб аталади ва унга NaOH таъсир эттирилса, қизил—
бинафша рангли анион ҳосил бўлади:



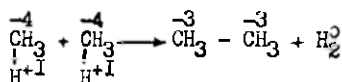
VI. БОБ. ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик кимёда органик бирикмаларни оксидлаш де-
ганда молекула таркибига кислород атомини киритишга
ёки водород атомини тортиб олишга ва қайтариш деганда
эса молекулага водород атомининг бирикишига айтилади.
Органик кимёдаги оксидланиш — қайтариш реакциял-
рини электрон назарияси асосида тўлароқ тушунтириш
мумкин. Электрон назарияга биноан оксидлаш (ёки қайта-
риш) деб электронларни тўла ёки қисман йўқотишга ёки
оксидланиш даражасининг ошишига айтилади. Углерод
атомининг оксиданиш даражасини аниқлашда органик
моддаларнинг брутто — формуласидан фойдаланиш
қабул қилинган. Аммо брутто формулалардан фойдаланиб,
углероднинг оксидланиш даражаси аниқланганда турли
бутун ёки касрли қийматлар ҳосил бўлади. Масалан, метан-
да углероднинг оксидланиш даражаси —4 га, этанда—3 га,
пропанда — 2,67 га ва бутанда — 2,5 га тенг бўлади. Бу
эса оксидланиш даражасини аниқлашнинг бошқа усулла-
рини ахтаришга сабаб бўлди. Ж. Матье, Л. Алле (1957 й.)
углерод атоми учун беш хил оксидланиш даражасини,
Дж. Марч (1985 й.) эса органик бирикмаларни шартли

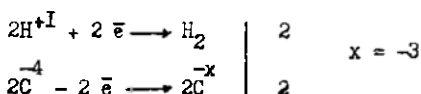
равишда бешта категорияга бўлишни таклиф қилади.

Аммо тўйинган углеводларнинг молекулаларидаги углевод атомларининг оксидланиш даражасини батафсилроқ текширилганда уларнинг турли оксидланиш ҳолатида эканлиги маълум бўлади ва оксидланиш даражасини аниқлашда брутто — формуладан фойдаланиш тўғри келмайди деган хулосага келинади (Курбатов Ю. В.).

Этан молекуласини икки молекула метан оксидланиб метил радикалларнинг бирикишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин:

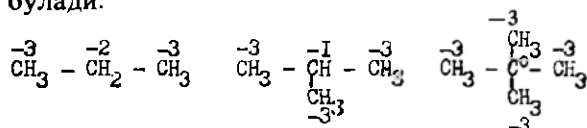


Иккала водород атомлари иккита электрон бириктириб водород молекуласига қайтарилади:

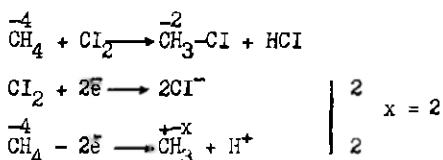


Иккала углевод атоми иккита электрон бериб, оксидланиш даражасини -4 дан -3 га оширади.

Пропан, изобутан, неопентандаги углевод атомларининг оксидланиш даражаларининг реал қийматлари қуйидагича бўлади:

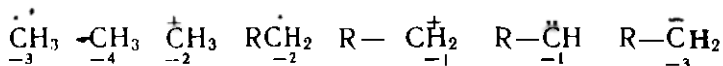


Углеводород водород атоми электроноакцептор ўринбосарга алмаштирилса углевод атомининг оксидланиш даражаси икки birlikка ортади. Бундай ҳолатни реакциянинг электрон баланс тенгласидан кўриш мумкин:

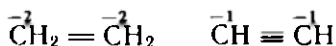


Электронодонор ўринбосарлар (металлар, электромусбат металлоидлар — В, Р, Si) ва анионнинг заряди углеводнинг оксидланиш даражасини ўзгартирмайди.

Радикалларнинг ва ионларнинг оксидланиш даражаси куйдагича аниқланади:



Атомлар ёки атомлар гуруҳининг валент ҳолатлари ўзгарганда углероднинг оксидланиш сонлари ўзгаради. Ҳисоблаш кўрсатадики, молекулада битта л—боғ ҳосил бўлганда углероднинг оксидланиш даражаси бир бирликка ортади:

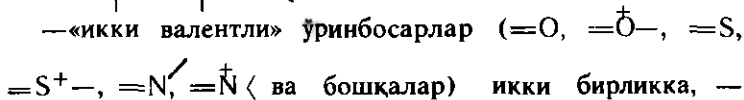
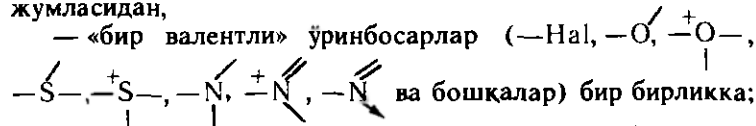


Органик бирикмалардаги углерод атомининг оксидланиш даражасини аниқлашда юқорида айтилганларга ва анорганик элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлаш қоида­сига риоя қилиб, куйидагиларга амал қилиш зарур:

1. Доимий оксидланиш сонларига эга бўлган атомларга (водород, металлар, галоген, кислород ва бошқаларга эътибор бериб, органик бирикмаларнинг тузилиш формула­ларидан фойдаланиш керак;

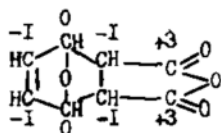
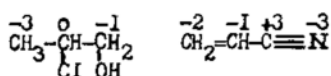
2. Электроманфийлиги $\chi < 2,2$ бўлган ўринбосарлар­нинг электромусбат атомлари (водород, металлар, электро­мусбат металлоидлар—В, Р, Si) углерод атомларининг оксидланиш даражаси манфий қийматини аниқлайди;

3. Электроманфийлиги $\chi > 2,2$ бўлган ўринбосарларнинг электроманфий атомлари оксидланиш даражасини оши­шини ёки сонларнинг мусбат қийматини аниқлайди, шулар жумласидан,

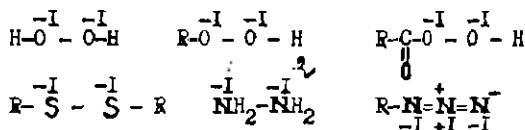


«уч валентли» ўринбосарлар ($\equiv\text{N}$, $\equiv\overset{+}{\text{N}}$, $\equiv\text{O}^+$, $\equiv\text{S}^+$ ва бошқалар) уч бирликка оширади.

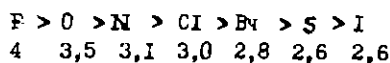
— углерод атоми ($\chi=2,5$) ўринбосар сифатида оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



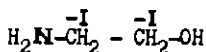
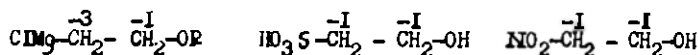
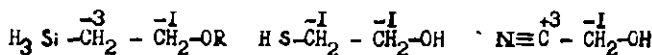
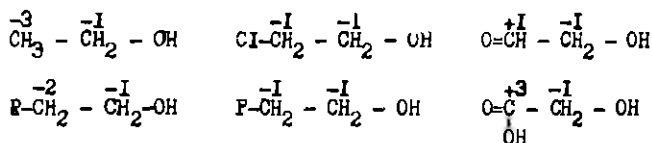
4. Углерод атомига ўхшаш бир хил гетероатомлар ҳам оддий ва қўш боғлар билан боғланган бўлса, улар ўзаро оксидланиш даражасини ўзгартирмайди:



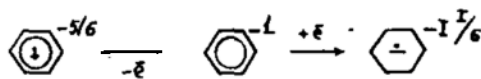
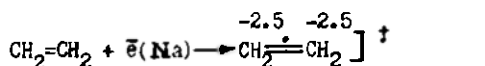
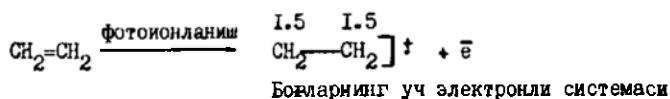
5. Турли гетероатомлар бўлганда Полингни элементларнинг электроманфийлик шкаласи -х қийматларидан фойдаланиш лозим бўлади:



Углероднинг оксидланиш даражасини электрон баланс тенгламалари асосидаги ҳисоблашлар кўрсатадики, қутбли ўринбосарлар (электроакцептор, электронодонор, «электронейтраль», шунга мос равишда электроманфий, электромулбат ёки C—атом) қўшни (β—) ва ундан узоқроқда (γ—, δ— ва бошқа) жойлашган атомларнинг индуктив, мезомер ва бошқа таъсирларнинг йўналиши ва қийматлари оксидланиш даражасига таъсир қилмайди:



Бундай ифодалашда углерод атомининг оксидланиш даражаси касрли сон бўлиши мумкин, ҳаттоки у ноклассик локаллашган боғларга эга бўлиб, тоқ электронлар сонига ёки шунга ўхшаш делокаллашган боғлари бўлиши мумкин:



Боғларнинг беш электронли системаси

Проф. Ю. В. Курбатовнинг фикрича, органик бирикмалар молекуласидаги углерод атомининг реал оксидланиш даражаси кийматини аниқлаш учун қуйидаги қоидаларга амал қилиш зарур:

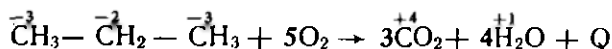
Ҳар қандай углерод атомининг оксидланиш даражаси кийматини аниқлаш учун моддаларнинг тузилиш формулаларидан фойдаланиш керак. Ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг электромусбат киймати, ўринбосарларнинг электроманфий атомларининг мусбат кийматлари ёки («бир валентли» ўринбосарлар), бир бирликка («икки валентли» ўринбосарлар), икки бирликка («уч валентли» ўринбосарлар), уч бирликка оширишни ҳисобга олиш лозим.

Агар углерод атоми тоқ электронларга эга (боғларнинг бир-, уч-, беш- ва етти электронли системалари) бўлган атомлар билан боғланган бўлса ёки делокаллашган боғлар тутса, углерод атоми ўринбосар сифатида оксидланиш даражасининг ўзгаришига ҳисса қўшмайди. Шундай қилиб, биз органик кимёда қўлланиладиган расмий оксидланиш даражаси тушунчаси ўрнига умумкимё тушунчасини қўллаш ҳақида фикр юритдик. Умумкимё тушунчаси бўйича оксидланиш даражасининг ўзгариши ҳар қандай элементар реакцияларда электронларнинг (бир ёки жуфт электронларни) ўтиши билан боғлиқ бўлади. Бундан эса биз органик кимёда оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларини ёритишда фойдаланишга ҳаракат қиламиз.

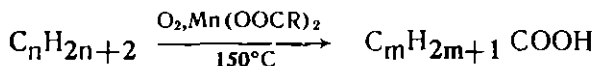
Органик бирикмаларни оксидлашда оксидловчилар сифатида ҳаво кислороди, озон, калий перманганат, хром оксиди, калий бихромат ва H_2SO_4 аралашмаси, нитрат

кислота, водород пероксид, гидропероксидлар, натрий персульфат, селен оксиди, кўрғошин оксиди, кўрғошин тетраацетат, металлларнинг оксидлари ва бошқалар қўлланилади.

Органик бирикмаларнинг тузилишига қараб, оксидланиш реакциялари осон ёки қийин боради. Айниқса, алканлар оксидловчилар таъсирига чидамли бирикмалар ҳисобланади. Умуман, алканларнинг оксидланиши турли йўналиш бўйича боради. Алканлар кислородда тўла ёниб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Реакция жуда катта иссиқлик чиқиши билан боради (46000—50000 кж/кг.) Бунда алкан тўла оксидланади:

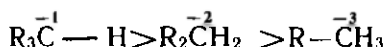


Аммо органик синтез учун углеводородларни қисман оксидлаб, спиртлар, альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар олиш катта аҳамиятга эга. Алканларни оксидлаш суюқ ёки газ фазада олиб борилади. Алканларни қисман оксидлаш юқори ҳароратда, босим остида олиб борилади. Молекуляр массаси катта алканлар оксидланганда, углевод—углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва турли карбон кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу усулдан фойдаланиб, саноатда синтетик кислоталар олинади ва улардан совун тайёрланади:



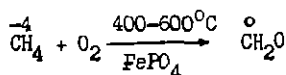
Оксидловчи сифатида молекуляр кислород қўлланилганда, углеводородларни ва бошқа органик бирикмаларни гидропероксидларгача (аутооксидлаш) оксидлаш мумкин. Улардан спиртлар ва кислоталарнинг аралашмаси олинади. Учламчи углевод атомидаги $\text{C}-\text{H}$ боғ бирламчига нисбатан фаолроқ бўлганлиги учун осон оксидланади. Оксидланиш

тезлиги $\text{—}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—H}$ боғдан бирламчи $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—H}$ боғга қараб камаяди:

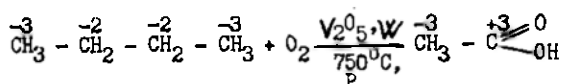


Эҳтимол, углевод водород боғларининг турлича қутбланганлигига сабаб углевод атомлари ҳар хил электроманфийлик қийматига эга. Углевод атомларининг оксидланиш даражаси ҳам ҳар хил ва оксидланиш жараёнида ҳосил

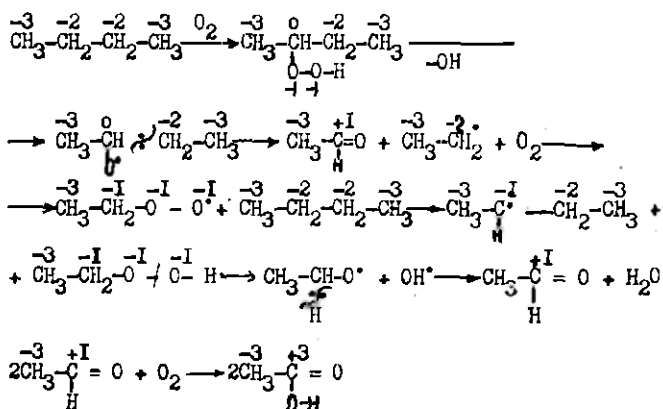
бўладиган учламчи радикаллар иккиламчи ва бирламчи радикалларга нисбатан барқарордир. Аммо шунга қарамасдан молекуляр массаси кичик бўлган алканларни— CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} кислород билан катализаторлар иштирокида оксидлаб турли органик бирикмаларни олиш синтетик жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Метанни оксидлаб чумоли альдегиди олинади:



Бутан ҳаво кислороди билан ванадий оксиди, вольфрам метали иштирокида юқори ҳароратда оксидланса сирка кислота ҳосил бўлади:

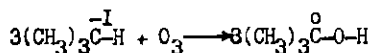


Реакция углерод атомлари оксидланиш даражасининг ўзгариши билан боради:

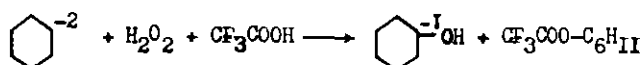


Реакция саноатда сирка кислота олиш учун ишлатилади.

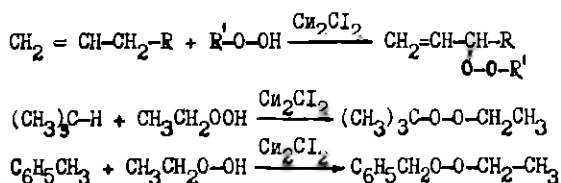
Учламчи $\text{C}-\text{H}$ боғи тутган алканларни оксидлаш перкарбон кислоталар, калий перманганатнинг ишқорли эритмаси, хромат ва бихроматларнинг кислотали ара-лашмасида УБ нур таъсирида ёки озон билан олиб борилса спиртлар ҳосил бўлади:



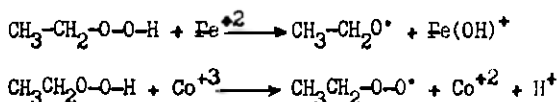
Алканлардаги иккиламчи углерод атомларини ва циклоалканларни оксидлаш учун пергидрол ва трифторсирка кислота ишлатилса, иккиламчи спиртларнинг аралашмаси ва уларнинг трифторацетатлари ҳосил бўлади. Масалан:



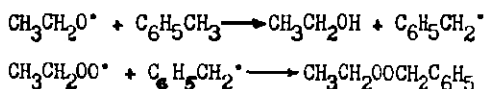
Агар оксидловчилар сифатида гидропероксидлар ва Cu^{+1} , Co^{+3} , Fe^{+2} каби бошлаб берувчилар иштирокида оксидлаш олиб борилса учламчи, бензил- ва аллил ҳолатидаги углерод атомларидаги C—H боғи пероксидларгача оксидланади:



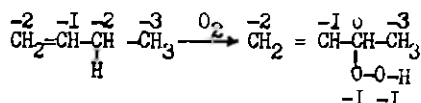
Реакциянинг биринчи босқичида $\text{RO}^\bullet$ ёки $\text{R-OO}^\bullet$ ларнинг ҳосил бўлиши бошлаб берувчининг табиатига боғлиқ:



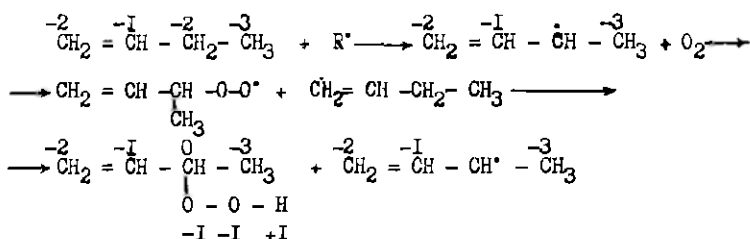
Реакциянинг кейинги босқичида ҳосил бўлган радикаллар углеводородлар билан реакцияга киришади:



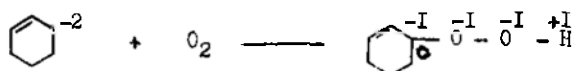
Алкенларнинг аутооксидланиши натижасида аллил ҳолатидаги водород атоми оксидланади ва гидропероксидларни беради:



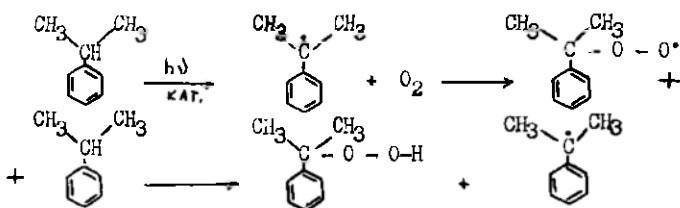
Реакция жараёни занжирли бўлиб, эркин радикал механизмида ва бошлаб берувчи иштирокида боради:



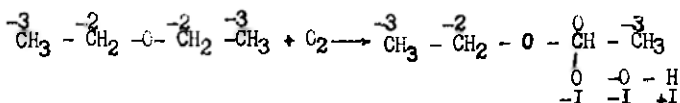
Циклогексен ҳам аутооксидланиш реакциясига киришиб циклогексенил—гидропероксидни ҳосил қилади:



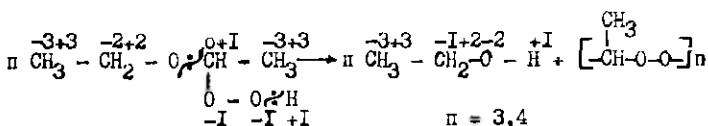
Аутооксидланиш реакцияси ёрдамида саноатда изопропилбензолдан фенол ва ацетон олинади. Реакциянинг дастлабки босқичида селектив оксидланиш ҳисобига кумил-гидропероксид ҳосил бўлади:



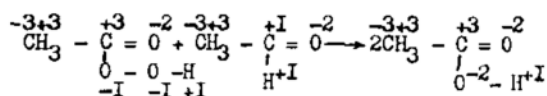
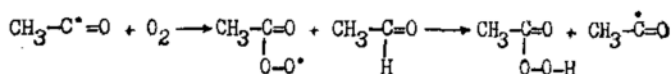
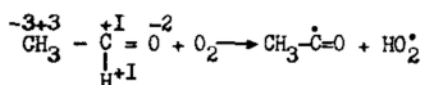
Оддий эфирни ҳаво кислороди таъсирида аста-секин оксидланиши натижасида гидропероксид ҳосил бўлади:



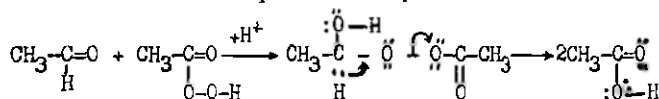
Гидропероксид спирт молекуласини ажратиб этилиден пероксидини беради:



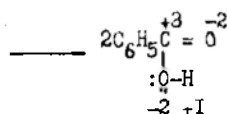
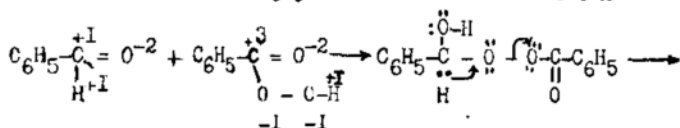
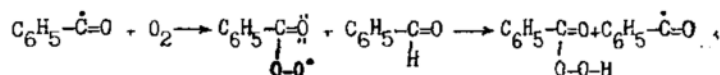
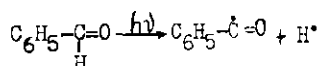
Бу бирикма портлаш хусусиятига эга. Альдегид ва кетонлар ҳам ҳаво кислороди таъсирида оксидланади ва пероксид ёки карбон кислоталарни ҳосил қилади:



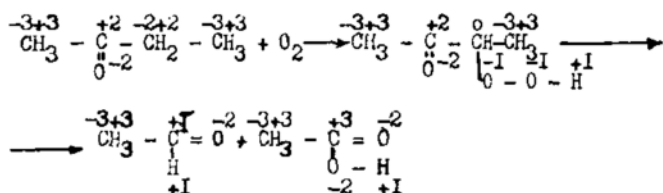
Реакциянинг охириги босқичи ионли механизмда ва кислота катализаторлигида боради:



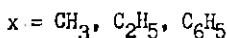
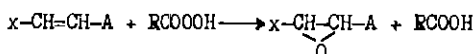
Ароматик альдегидлардан бензальдегид ҳам аутооксидланиш реакциясига киришади. У нур ва кислород иштирокида секин оксидланиб ароил радикалини беради:



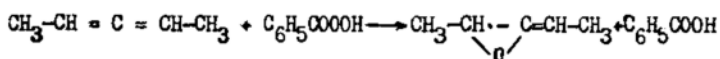
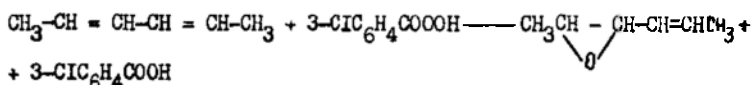
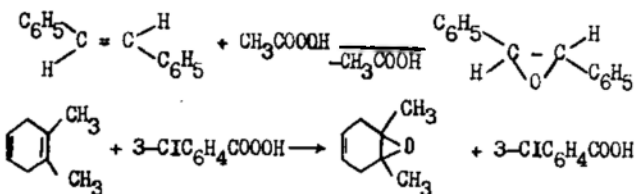
Кетонлар ҳам кислород таъсирида гидропероксидларга-ча оксидланади, аммо бу бирикмалар бекарор бўлиб, жуда тез парчаланади:



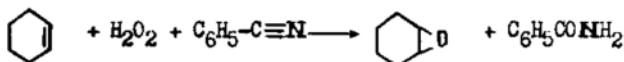
Умуман, оксидланиш усуллари орасида кислород тутган электрофиль реагентларни қўллаш кенг тарқалган бўлиб, алкенларни кислоталарнинг гидропероксидлари билан оксидланади. Бу реакция 1909 йилда Н. А. Прилежаев томонидан амалга оширилган. Реакция натижасида турли ўринбосарлар—R, Aч, CHO, COR, COOH, CH₂OH, COOR тутган—оксидлар ва гликоллар синтез қилинади:



Оксидловчилар сифатида персирка, пербензой, 3—хлор-пербензой ҳамда юкори фаолликка эга бўлган трифтор-персирка ва 2,5—динитропербензой кислоталар ишлатилади. Оксидлаш фазовий жиҳатдан ўзига хос хусусиятга эга бўлган реакция ҳисобланади. Цис-ёки транс—алкенларни оксидлаб, цис- ва транс-оксидлар олинади. Шу усул билан алленлар, 1, 3—диенлар, α. β—тўйинмаган мураккаб эфирлар оксидланади ва бу бирикмаларнинг оксидлари олинади:

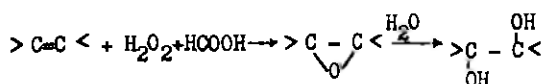


Бу усулни такомиллаштирилган шаклида гидропероксидлар ўрнига пергидроль билан кислоталар ёки уларга мос келадиган ангидридлар ёки пергидроль ва нитрилларнинг аралашмасини қўллаш мумкин:

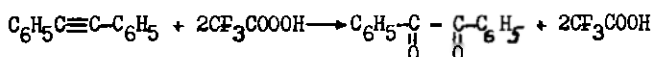


Алкенларни водород пероксид билан чумоли ёки қаҳрабо кислоталари иштирокидаги реакциясида оксидлар ҳосил

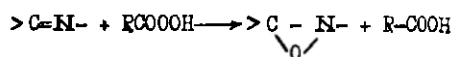
булади, аммо улар осон гидролизланиб транс—дигидрок-
силлаш маҳсулотларини беради:



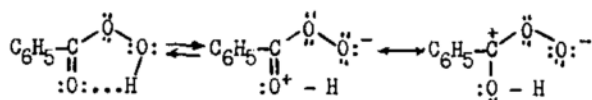
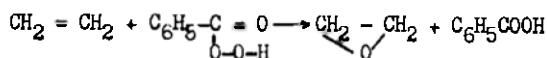
Н. А. Прилежаев реакцияси ёрдамида уч боғ тутган бирикмаларни ҳам α — дикетонларгача оксидлаш мумкин:



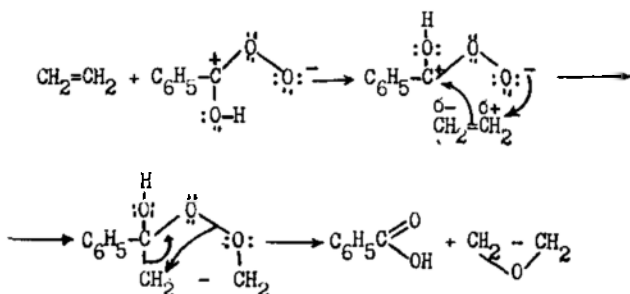
Гидропероксидлар $C=N$ боғ тутган иминлар ва шифф асосларини ҳам оксидлайди ва оксазиридинларни ҳосил қилади:



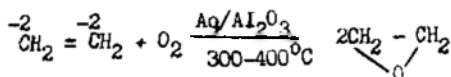
Н. А. Прилежаев реакцияси асосан бирикиш орқали бо-
ради:



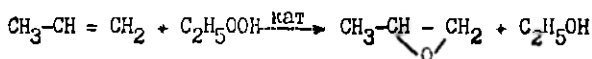
Кейин эса кўш боғга 1,3-дикутбли бирикиш кетади:



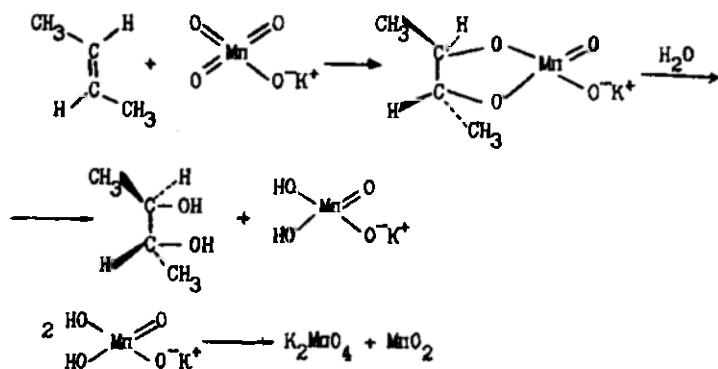
Ҳозирги вақтда этен оксиди саноатда этенни ҳаво ксилороди билан қумуш метали ва алюминий оксиди иштирокида 300—400°С да оксидлаб олинади:



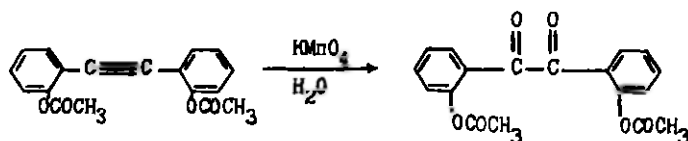
Аммо шу усул билан пропен оксидланса яхши натижа бермайди. Саноатда пропенни оксидлаш гидропероксидлар ёрдамида молибденнинг л- комплекси иштирокида олиб борилади:



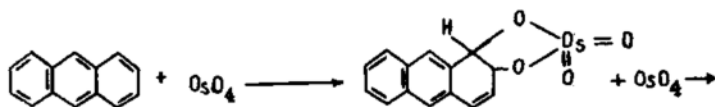
Алкенлар калий перманганатнинг сувли эритмаси таъсирида ишқорий муҳитда гликоллашгача оксидланади. Бу реакцияни рус олими Е. Е. Вагнер 1888 йилда очган бўлиб, у стереоселектив цис-бирикиш орқали боради:

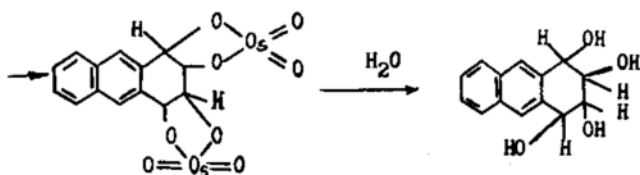


Ацетилен боғини калий перманганатнинг сувли эритмаси билан оксидланса дикетон ҳосил бўлади:



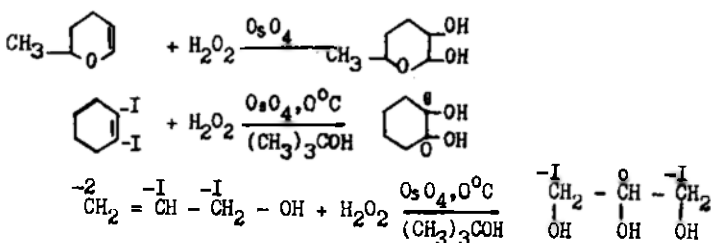
Оксидлаш осмий тўрт оксиди билан олиб борилганда ҳам реакция фазовий жihatдан селектив кетади ва цис-гликоль ҳосил бўлади. Шу усулдан фойдаланиб антрацен молекуласининг α, β- ҳолатларини ҳам гидроксиллаш мумкин:





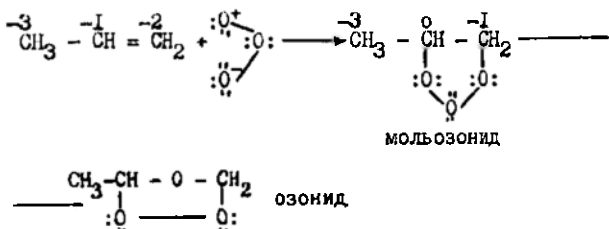
Бу усулда ишлатиладиган осмий тўрт оксиди кучли заҳар ҳисобланади ва қиймат туради.

Цис-дигидроксиллашнинг ўзгартирилган усулини қўллаб, алкенларни оксидлаш мумкин. Бунинг учун кам миқдордаги осмий оксиди катализатор сифатида қўшилади ва уни оксидлаб турадиган H_2O_2 , учламчи $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$, морфолин N- оксиди каби оксидловчилар ишлатилади:

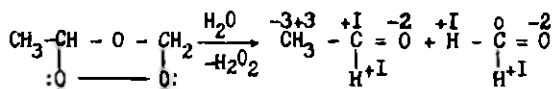


Осмий оксидининг азотли аналоглари OsO_4 (R_2NOsO_2 ёки R_3NOsO) ёрдамида ҳам алкенларни оксидлаб диамин-бирикмаларни олиш мумкин.

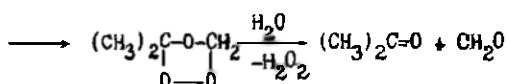
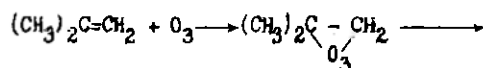
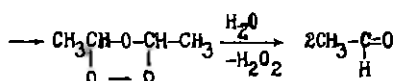
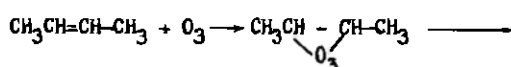
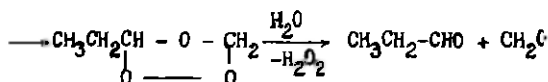
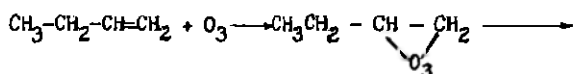
Алкенлар озон билан осон реакцияга киришади ва портлаш хусусиятига эга бўлган мольозонидлар ва озонидларни ҳосил қилади. Реакцияда дастлаб қарорсиз оралик маҳсулот мольозонид ҳосил бўлади ва у қайта гурухланиш натижасида озонидга айланади:



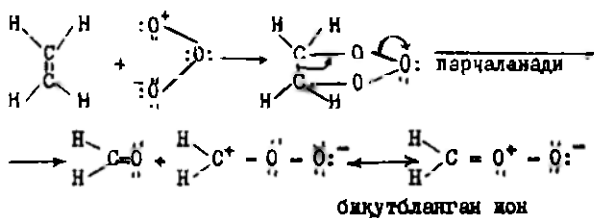
Озонидлар сув билан гидролизга учраб, альдегид, кетон ва водород пероксидни ҳосил қилади:



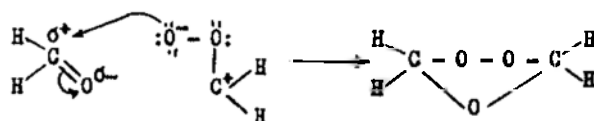
Озонлаш реакцияси алкенларни тузилишини аниқлаш учун ишлатилади, чунки оксидланиш қўш боғнинг узилиши ҳисобига боради. Шунинг учун бутеннинг изомерлари оксидланса турли альдегид ёки кетонлар ҳосил бўлади:



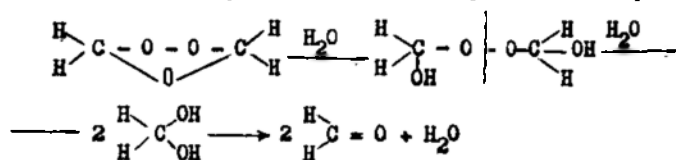
Озонолиз реакцияси қуйидагича боради деб тахмин этилади:



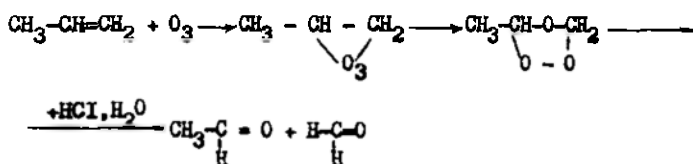
Бу ҳосил бўлган заррачалар бир-бири билан реакцияга киришиб озонидга айланади:



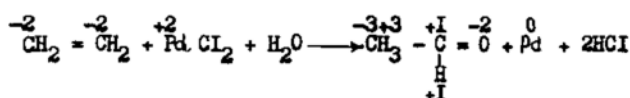
Озонид эса сув билан ёки қайтариш билан парчаланади:



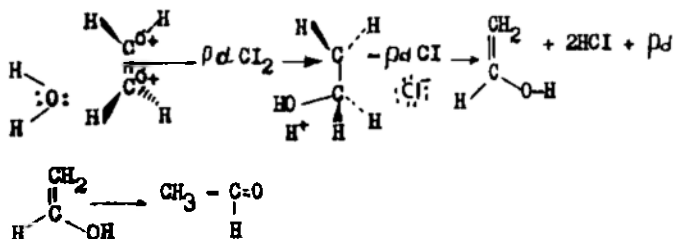
Озонолиз реакциясида альдегид ҳосил бўлса, у водород пероксид ҳисобига оксидланиб кислотага ўтади. Альдегид олиш учун гидролиз реакцияси Zn, Na/Al ва сирка кислота ёки HCl иштирокида қайтариш билан олиб борилади:



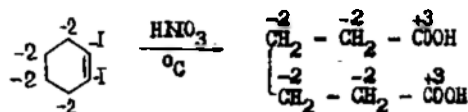
Алкенларни оксидлаш палладий тузлари иштирокида олиб борилса альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:

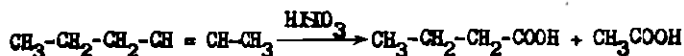


Этен PdCl₂ билан π-комплекс беради, ва унда қўш боғ нуклеофил реагентга нисбатан фаол бўлиб қолади:

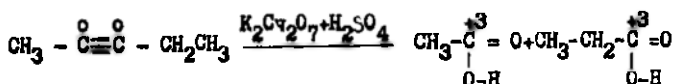


Сирка альдегид саноатда шу усулда олинади. Кучли оксидловчи нитрат кислота (p=1,4) таъсирида алкен молекуласининг қўш боғи узилади ва карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексен нитрат кислота билан қиздирилса адипин кислота ҳосил бўлади:

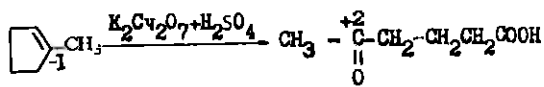




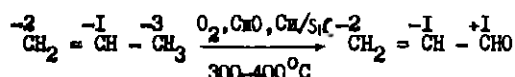
Алкенларни калий перманганат, бихромат ва сульфат кислота таъсирида карбон кислоталарга оксидланади:



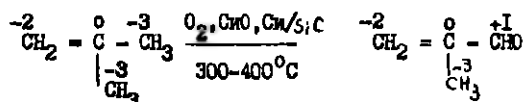
Бихромат ва сульфат кислота билан метилциклопентенини γ-ацетилмой кислотага оксидлаш мумкин:



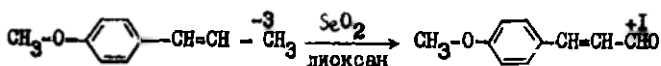
Аммо айрим оксидловчилар таъсирида ва реакция шароитига қараб қўш боғнинг α-ҳолатидаги метилен ёки метил гуруҳларни ҳам оксидлаш мумкин. Масалан, саноатда аралаш катализаторларни қўллаб, пропен ҳаво кислороди билан акролеинга оксидланади:



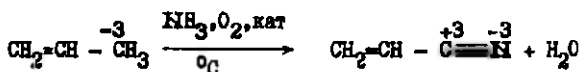
Шунга ўхшаш 2-метилпропендан α-метилакролеин олинади:



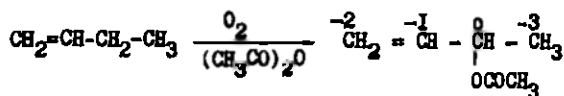
Айрим β- метилстиролларнинг метил гуруҳини селен оксиди таъсирида оксидлаб тўйинмаган альдегидлар синтез қилинади:



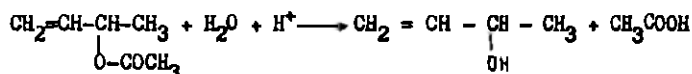
Саноатда акрилнитрил ва бензонитрил каби техник материалларнинг синтези аммонолизли оксидлаш усули билан олиб боришга асосланган:



Қуш боғга нисбатан α -ҳолатда жойлашган метилен гуруҳ анча осон спиртгача оксидланади. Оксидлаш селен оксиди, сирка ангидриди ва сирка кислота иштирокида боради:

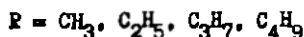
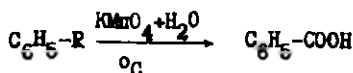


ва сўнггра ҳосил бўлган мураккаб эфирни гидролиз қилинса 3-бутен-2-ол ҳосил бўлади:

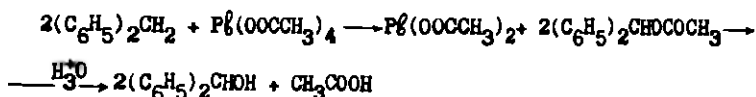
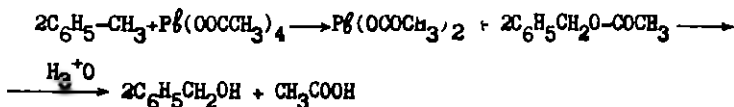


Алкилбензолларни оксидлаш шароитга ва оксидловчи реагентнинг фаоллигига қараб спиртлар, альдегидлар ва кислоталарни беради.

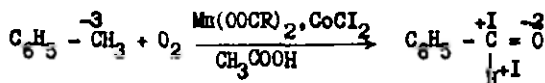
Ҳар қандай алкилбензолни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси ёки калий перманганат ёки нитрат кислотанинг сувли эритмаси билан оксидланса бензой кислота ҳосил бўлади:



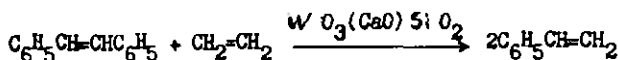
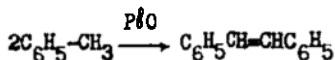
Айрим ҳолларда оксидловчиларни ўзгартириб оралик маҳсулотларини ажратиш мумкин. Масалан, толуол ёки дифенилметанни қурғошин тетраацетат таъсирида оксидлаб ва ҳосил бўлган ацетатларни гидролиз қилинса спиртлар олинади:



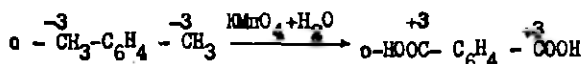
Агар оксидлаш ҳаво кислороди билан марганец, кобальт тузлари ёки хром оксиди катализаторлигида олиб борилса бензой альдегид ҳосил бўлади:



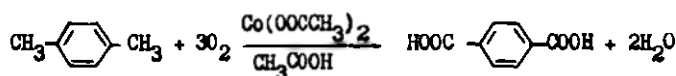
Реакция суюк фазда эритувчисиз ёки сирка кислотада ўтказилади. Толуолни PbO билан оксидланганда сим-дифенилэтен ҳосил бўлади ва унинг этен билан махсус тайёрланган катализатор — $\text{WO}_3(\text{CaO})\text{SiO}_2$ иштирокидаги метатезис реакциясидан фойдаланиб стирол олинади:



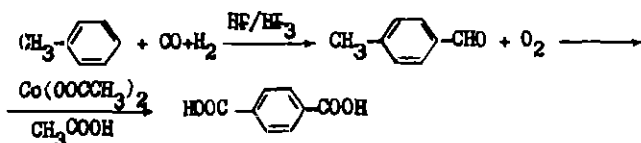
Диалкилбензоллар KMnO_4 нинг суви эритмасида оксидланса фтал кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, о-ксилолдан фтал кислота олинади:



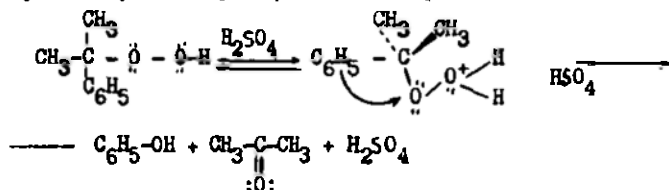
Агар п-ксилолни кислород билан кобальт ацетат иштирокида сирка кислота эритмасида оксидланса терефтал кислота ҳосил бўлади:



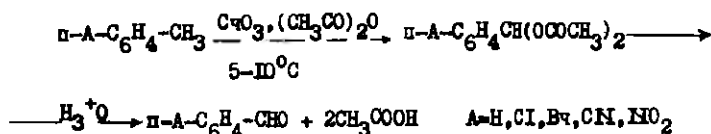
Яқинда толуол ва углерод оксиди (синтез-газ) дан икки босқичда терефтал кислота олиш усули ишлаб чиқилди:



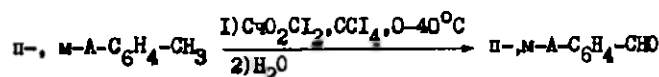
Изопропилбензолни оксидлаш натижасида ҳосил бўлган кумилгидропероксиддан фенол ва ацетон олинади:



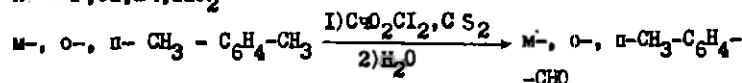
Бензол гомологлари ани альдегид ва кетонларга оксид-
лаш мумкин. Алкилбензолларни хром оксиди ва сирка
ангидриди аралашмасида оксидланса альдегидларни беради:



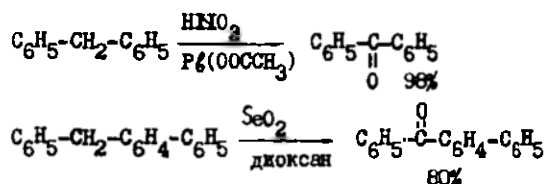
Агар оксидланишни хромилхлорид билан CCl_4 ёки CS_2
эритмасида олиб борилса альдегиднинг унуми юқори бўлади:



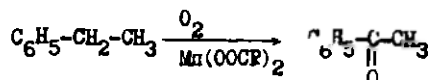
А = F, Cl, Br, NO_2



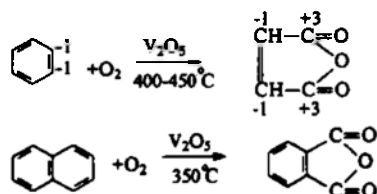
Диарилметан бирикмаларини султирилган нитрат
кислота ёки селен оксиди таъсирида оксидлаб, саноатда
дифенилкетонлар олинади:



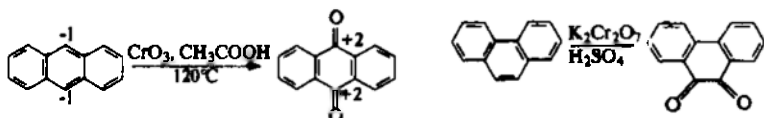
Этилбензол ҳаво кислороди ва марганец тузлари катали-
заторлигида оксидланса ацетофенон ҳосил бўлади:



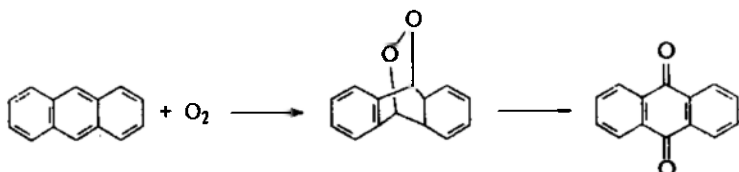
Бензол ва нафталин ҳаво кислороди ва ванадий-(V)
оксиди иштирокида оксидланса малеин ва фтал ангидрид-
ларини беради:



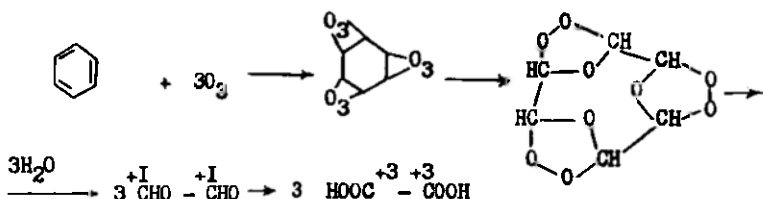
Конденсирланган ароматик бирикмалардан антрацен ва фенантрен нафталинга нисбатан осон оксидланади ва антрахинон ва фенантренхинонларни ҳосил қилади:



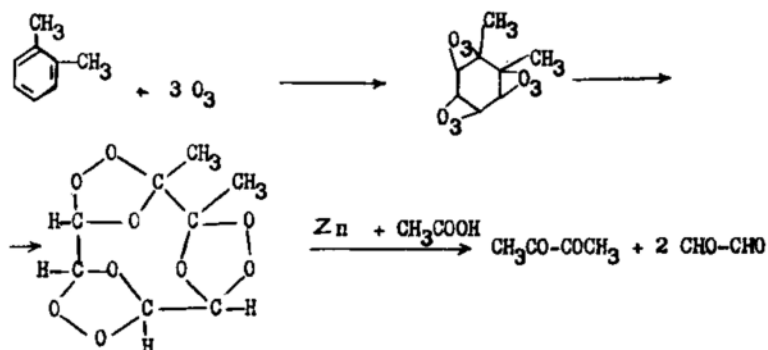
Антрацен ҳаво кислороди ва ультрабинафша нур таъсирида дастлаб фотооксидга ва охири антрахинонга айланади:



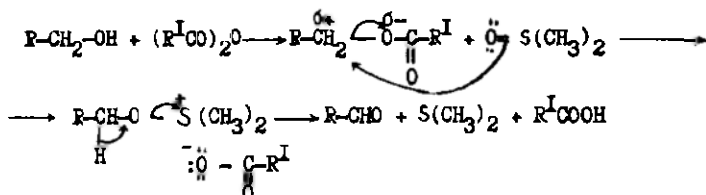
Бензол ва унинг гомологлари озон билан реакцияга киришиб триозонидларни беради. Уларни парчалаш эса диальдегидларни ёки карбон кислоталарни беради:



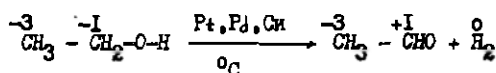
о-Ксилолни озонлаш уч хил дикарбонил бирикмаларни беради:



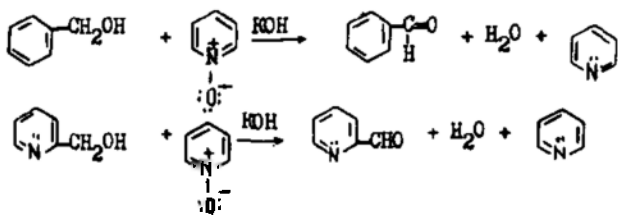
$\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ билан олиб борилади. Диметилсульфоксид ёрдамида спиртларни оксидланганда сирка, трифторсирка, метансульфон, трифторметансульфон кислоталарнинг ангидридлари, оксалат ва *n*-толуосульфокислotalарнинг хлорангидридлари қўшилади. Реакциянинг дастлабки босқичида мураккаб эфир ҳосил бўлади, у диметилсульфоксид билан реакцияга киришади:



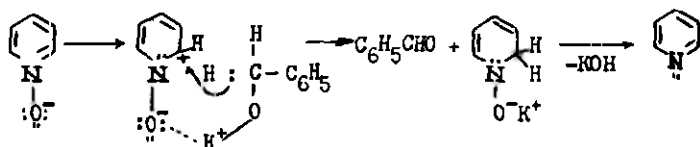
Спиртларни таркибидаги водородни дегидрогенлаш йўли билан чиқариб юбориш мумкин:



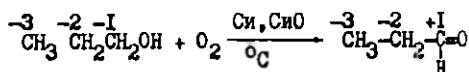
Айрим ароматик и гетероароматик спиртларнинг алкоholesялари пиридин N-оксиди таъсирида дегидрогенлаш реакциясига киришади:



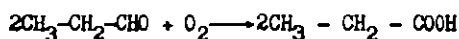
Пиридиннинг N-оксиди 1,3-диполь сифатида α-карбокатион маркази билан алкоholesятдан гидрид ионни тортиб олади ва бензил спиртни бензальдегидга айлантиради:



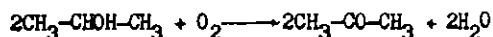
Бирламчи спиртлар кислород ёрдамида оксидланганда дастлаб альдегидлар ҳосил бўлади:



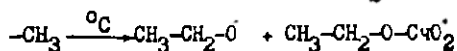
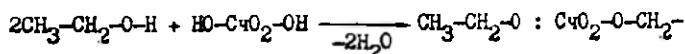
Альдегиднинг қайнаш ҳарорати доимо спиртнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади, шунинг учун реакция вақтида ҳосил бўлган альдегид ҳайдаб турилади. Акс ҳолда альдегид осон оксидланиб карбон кислотага айланади:



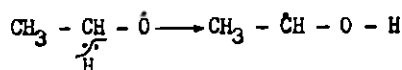
Иккиламчи спиртлар оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, пропанол-2 оксидланса ацетон ҳосил бўлади:



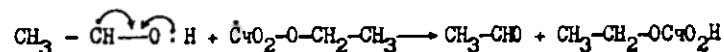
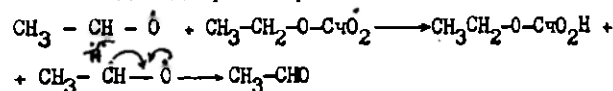
Оксидловчи реагентлар сифатида калий перманганат, натрий бихромат ва H_2SO_4 аралашмаси ҳамда хром оксиди ишлатилади. Оксидлаш гомолитик жараён бўлиб, реакция эркин радикал ҳосил қилиб кетади. Шу оксидловчилар ишлатилганда кислотали муҳитда оралик маҳсулотлар-мураккаб эфирлар ҳосил бўлади ва улар гомолитик парчаланади ва оксидлаш жараёни занжирли давом этади:



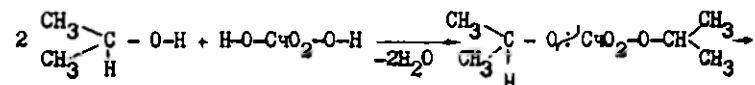
Эркин этокси радикал қайта гуруҳланиши натижасида гидроксилалкил радикалга айланади:

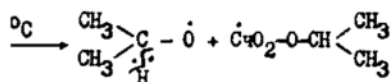


Бу радикаллар бошқа эркин радикаллар билан таъсирлашиб альдегидларни беради:

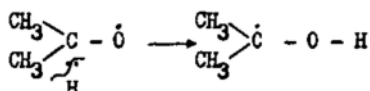


Иккиламчи спиртлар ҳам худди шундай тартибда оксидланиб кетонларни беради:

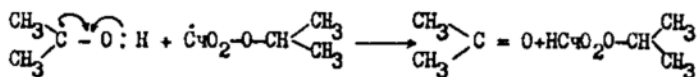
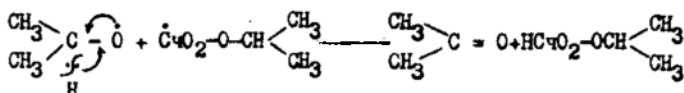




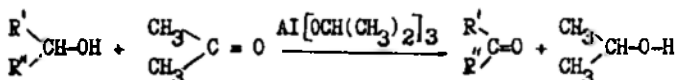
Ҳосил бўлган пропоксид радикал ҳам қайта гуруҳланиб гидроксиизопропил радикалга ўтади:



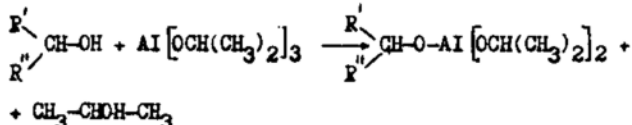
Эркин радикаллар бошқа эркин радикаллар билан реакцияга киришиб кетон ҳосил қилади:



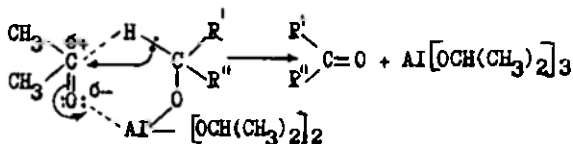
Учламчи спиртлар фақат кислотали муҳитда ва юқори ҳароратда оксидланади. Иккиламчи спиртларни Оппенауэр усули билан оксидлаш кўп қўлланилади. Бу реакцияда иккиламчи спиртга алюминий алкоғоляти иштирокида ортиқча миқдорда олинган кетон таъсир эттирилади: Масалан,



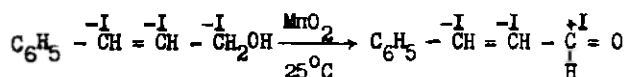
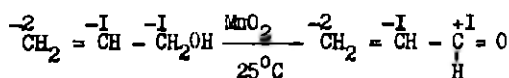
Реакция механизми бўйича дастлаб иккиламчи спирт алюминий изопропилат билан реакцияга киришади ва аралаш алкоғолятни беради:



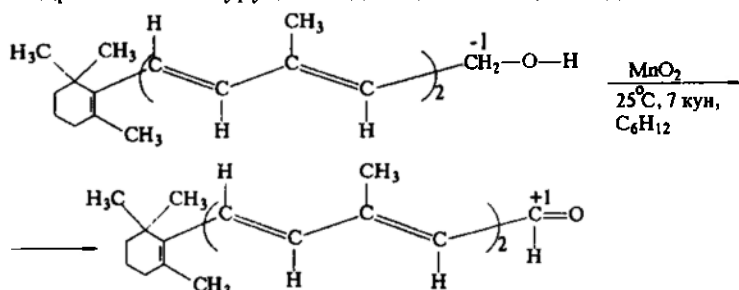
Аралаш алкоғолят кетон билан комплекс ҳосил қилиб, карбонил углерод атомининг мусбат заряд қийматини оширади ва гидрид ўтишни осонлаштиради:



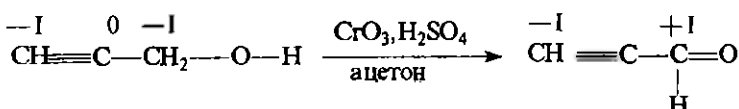
Таркибида фаол қўш боғ тутган спиртларни альдегидларгача оксидлаш учун янги тайёрланган марганец (IV) — оксиддан фойдаланилади:



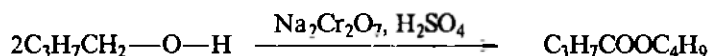
Айниқса, витамин А марганец (IV) оксид билан оксидланса, қўш боғлар сақланиб қолади ва фақат спиртнинг гидроксиметил гуруҳи альдегидгача оксидланади:



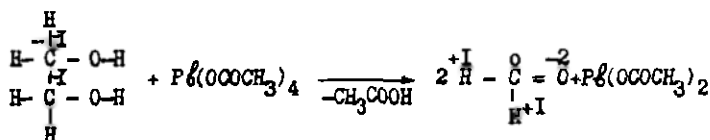
Тўйинмаган спиртларни хемоселектив оксидлаш учун хром оксидининг ацетондаги эритмаси ишлатилади:



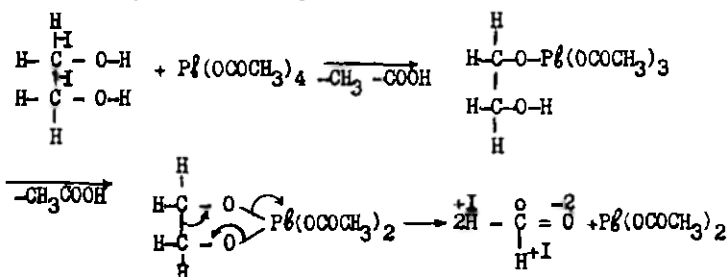
Хром оксидининг сульфат кислота билан аралашмасининг пиридиндаги эритмаси бирламчи ва иккиламчи спиртларни карбон кислоталаргача оксидлайди. Бирламчи спиртларни бихромат ва сульфат кислота аралашмаси билан оксидланса карбон кислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:



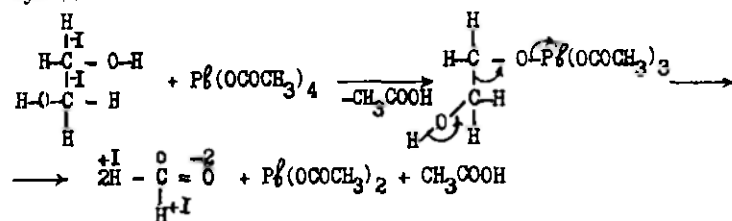
Икки атомли спиртлар—гликолар, ва умуман, кўп атомли спиртлар кўргошин тетраацетат ёки периодат кислота билан оксидланганда углерод—углерод боғининг узилиши рўй беради ва карбонил бирикмалар ҳосил бўлади. Цис- ва транс—гликоларни оксидлаш учун кўргошин тетраацетат қўлланилади:



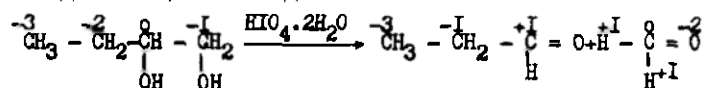
Реакция қуйидагича боради:



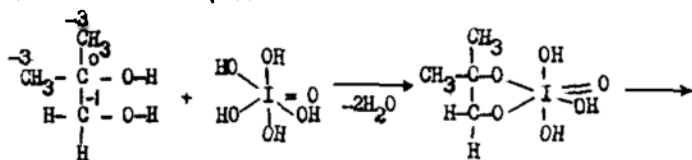
Цис—гликоллаарга нисбатан транс—гликоллаар кийинрок оксидланади ва реакциянинг бориш тартиби қуйидагича бўлади:

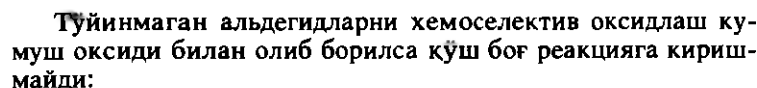
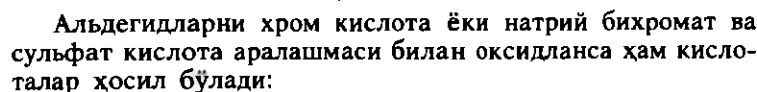
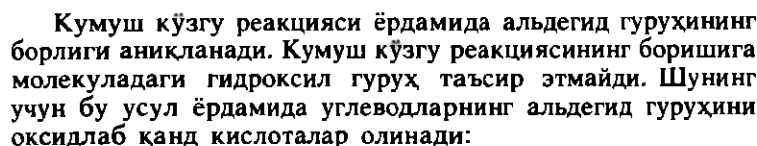
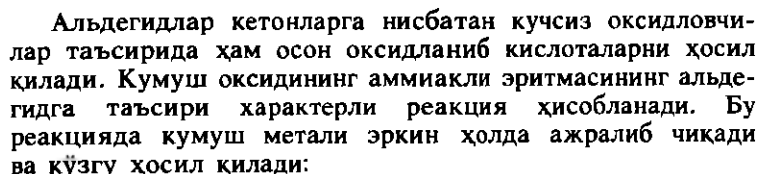


Периодат кислота гликоллаарни оксидлашда жуда яхши оксидловчи ҳисобланади:

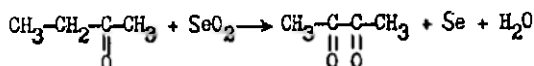
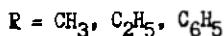
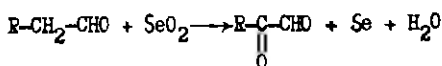
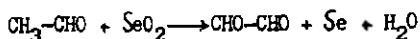


Кейинги текширишларнинг кўрсатишича периодат кислотанинг брутто формуласи H_5IO_6 экан. Бу кислотанинг $\text{B}_5(\text{IO}_6)_2$ тузи синтез қилинган. Периодат кислотанинг суви эритмаси жуда юмшоқ оксидловчи ҳисобланади. Икки атомли спиртни оксидлаш реакцияси оралиқ маҳсулот ҳосил қилиш билан боради:

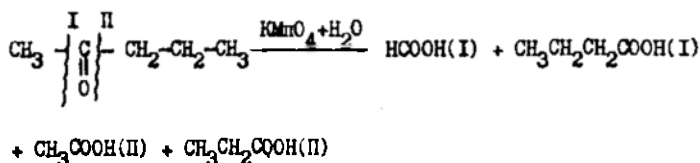




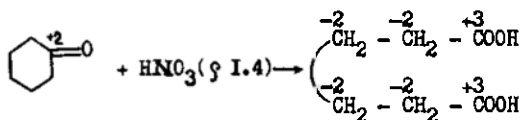
Альдегид ва кетонлар селен оксиди билан оксидланса оксидланиш карбонил гуруҳга нисбатан α —ҳолатда жойлашган метил- ёки метиленгуруҳлар ҳисобига боради ва α —дикарбонил бирикмалар ҳосил бўлади:



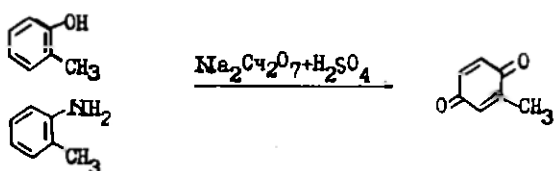
Кетонлар альдегидларга нисбатан анча қийин оксидланади ва оксидланиш карбонил гуруҳнинг икки ёнида боради ҳамда углерод—углерод боғининг узилиши ҳисобига тўртта кислотанинг аралашмаси ҳосил бўлади (Попов қондаси). Масалан, метилпропилкетон оксидланганда қуйидаги кислоталар ҳосил бўлади:



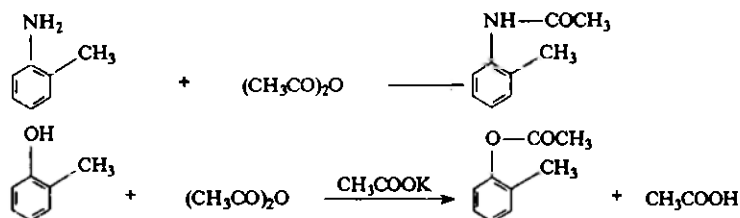
Халқа тутган кетонлар оксидланганда икки асосли карбон кислота ҳосил бўлади. Масалан, циклогексанон концентрланган нитрат кислота билан оксидланса адипин кислота ҳосил бўлади:



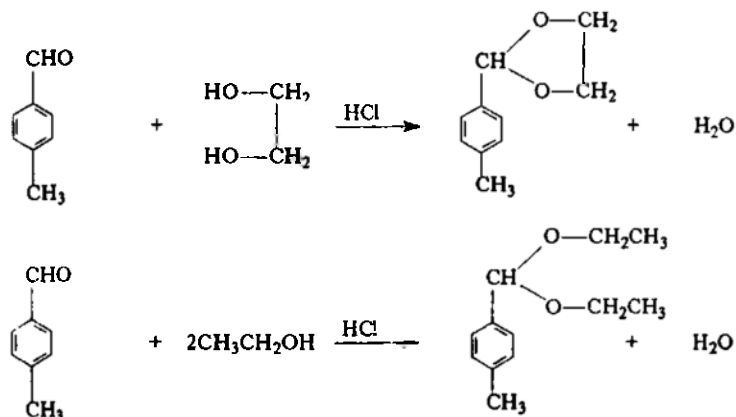
Айрим ҳолларда осон оксидланувчи функциональ гуруҳларни (масалан, гидроксил, альдегид, amino гуруҳлар) оксидланишдан кимёвий жиҳатдан ҳимоя қилиш зарурати пайдо бўлади. Шундай ҳолларда функциональ гуруҳларни сирка ангидриди ёки спиртлар билан реакцияга киритилиб, оксидланишга барқарор бўлган ҳолатларига ўтказилади. Масалан, феноллар, аминларни тўғридан-тўғри оксидланса хинонлар ҳосил бўлади:



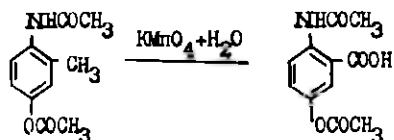
Ароматик халқадаги amino- ва гидроксил гуруҳни сақлаб қолган ҳолда метил гуруҳни карбоксил гуруҳгача оксидлаш лозим бўлса, дастлаб amino- ва гидроксил гуруҳ сирка ангидриди таъсирида химоя этилади:

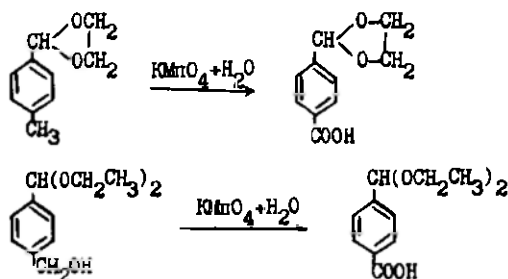


Толуил альдегиддаги ёки формилбензил спиртидаги альдегид гуруҳларни оксидлашдан сақлаш учун улардан ацеталлар олинади:

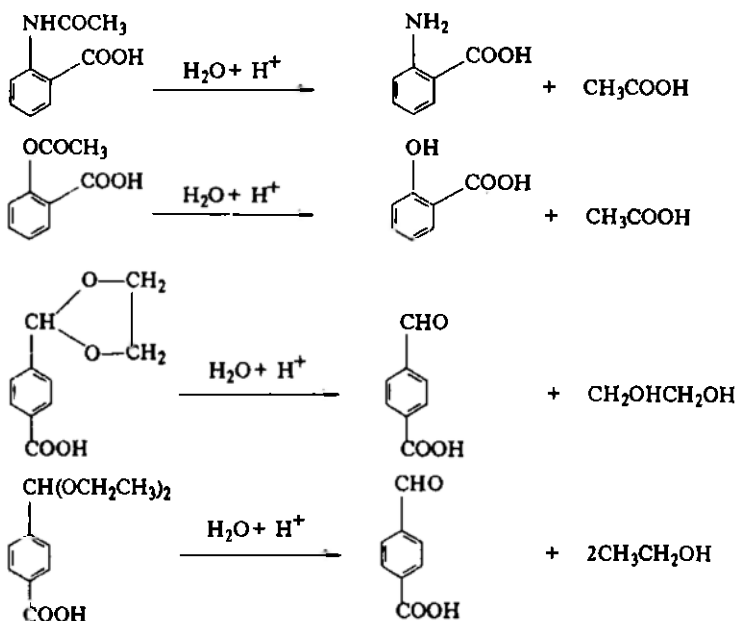


Бу бирикмалар оксидланса метил- ва гидроксиметил гуруҳлар карбоксилгача оксидланади:

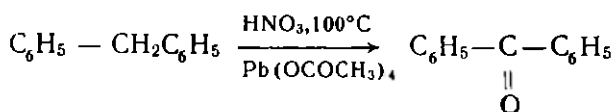




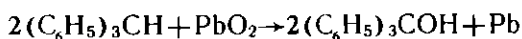
Сунгра химояловчи гурухлар гидролиз қилиб, чиқариб ташланади:



Бир неча фенол гуруҳи тутган ароматик бирикмаларни ҳам оксидлаш мумкин. Дифенилметан султирилган нитрат кислота ва озгина миқдордаги қўроғшин тетраацетат таъсирида оксидланса юқори унум (98%) билан бензофенон олинади:



Айниқса, молекула таркибида фенил гуруҳларни сони кўп бўлса, оксидланиш шунча осон кетади:



VII Б О Б. ҚАЙТАРИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик кимёда қайтариш реакциялари деб бирор молекула таркибига водород атомларини киритишга ёки бирор молекуладаги кислород атомлари сонини камайтиришга айтилади. Қайтариш реакциялари органик кимёда кенг тарқалган усул бўлиб, лабораторияда ва саноатда турли-туман моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Ёғларни гидрогенлаш, ҳар хил бўёқ маҳсулотларини тайёрлаш, доривор моддаларнинг синтези ҳамда аъло навли мотор ёкилғиси—изооктанни—2,2,4—триметилпентенни гидрогенлаш реакциялари қайтаришга мисол бўлади.

Ҳозирги даврда қайтариш реакцияси ёрдамида молекуласи битта углерод атоми (C_1 молекула кимёси) тутган бирикмалардан тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар, альдегид-кетонлар, моно- ва дикарбон кислоталар, мураккаб эфирлар кўп минг тонналаб синтез қилинади.

Қайтарувчи реагентлар вазифасини турли бирикмалар бажаради. Ишқорий ва ишқорий—ер—металлар билан абсолют спиртда ёки аммиакда, металларнинг амальгамаси ва қалай кислотали муҳитда, темир нейтраль ёки кислотали шароитда, рух ва алюминий ишқорий ва кислотали муҳитда, литий алюмогидрид, литий ёки натрий боргидридлар, қалай (II), Fe(II), Ti(III) ларнинг тузлари, сульфидлар ва гидросульфидлар (Na_2S , KHS), натрий дитионит (натрий тетраоксодисульфат — $Na_2S_2O_4$), гидразин ва қатор бошқа бирикмалар, ҳамда электрокимёвий қайтариш усули қўлланилади.

Умуман, органик бирикмаларни қайтариш реакцияларини компонентларнинг агрегат ҳолатига қараб, иккита синфга бўлиш мумкин: гомоген катализ ва гетероген катализ. Агар реакциянинг дастлабки моддалари ва катализатор реакция аралашмасида эриган бўлса, гомоген катализ деб аталади.

Гомоген катализ ўз навбатида ишлатиладиган катализаторларнинг турига қараб, кислота—асос, оксидланиш—қайтарилиш, ферментатив, координацион ёки металлокомплекс ва газ фазадаги гомоген катализга бўлинади. Карбон

кислота ва спиртлардан минераль кислоталар катализаторлигида мураккаб эфирлар олиш гомоген катализга мисол бўлади. Тирик организмларда мураккаб оксил катализаторлар—ферментларнинг таъсирида борадиган биокимёвий жараёнларнинг ферментатив катализи гомоген—каталитик жараёнларга киради.

Ҳозирги даврда истиқболли усул фазалараро катализ ҳисобланади. Бу катализ ёрдамида ўзаро аралашмайдиган иккита суюқликда борадиган реакция тезлигини бир неча марта ошириш мумкин.

Туртламчи аммоний ва фосфоний тузлари фазалараро катализатор вазифасини бажаради. Бу тузлар ҳам сувда, ҳам органик эритувчиларда яхши эрийди ва аорганик реагентларни органик фазага ўтказди, ва реакция шу фазда боради.

Кислота-асос катализи органик кимёда турли-туман органик синф бирикмаларини синтез қилишда қўп ишлатилади. Кислотали катализни икки турга бўлиш мумкин: ўзига ҳос кислотали катализ ва умумий кислотали катализ. Ўзига ҳос кислотали катализ гидроксоний H_3O^+ иони таъсирида боради. Бунда субстратнинг протонлашиш босқичи реакция тезлигини аниқламайди. Субстратнинг протонлашган ва протонлашмаган шакллари орасида мувозанат мавжуд бўлади ва протонлашмаган шаклининг миқдори гидроксоний иони концентрациясининг ортиши билан камаёди. Ўзига ҳос кислотали катализ реакциясининг тезлиги муҳитнинг pH га боғлиқ бўлади. Мураккаб эфирларнинг ва ацеталларнинг гидролизи ўзига ҳос кислотали катализга мисол бўлади.

Агар субстратнинг протонлашиши бутун жараённинг тезлигини аниқлайдиган босқич бўлса умумий кислотали катализ боради. Бундай ҳолатда протонларнинг манбаи вазифасини на фақат гидроксоний H_3O^+ иони, балки эритмадаги ҳамма протондонор кислоталар—Бренстед кислоталари $-\text{CH}_3\text{COOH}$, NH_4^+ , H_2PO_4^- бажаради. Шунинг учун умумий кислотали катализда реакциянинг тезлиги эритманинг pH ва кучсиз кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Электрофилъ ва нуклеофилъ катализ. Электрофилъ катализда Льюис кислоталари— AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 қўлланилади. Фридель—Крафтс реакцияси электрофилъ катализга мисол бўлади. Нуклеофилъ катализаторларга—пиридин, ароматик ва алифатик аминлар ва гетероҳалкали аминлар киради.

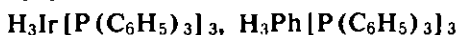
тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлади. Агар реакция диган катализ валент ҳолатини ўзгартириши мумкин бўладиган металлларнинг ионлари иштирокида боради. Ион-катализатор қайтарилган шаклда бўлса, у оксидловчи билан агар оксидланган шаклда бўлса қайтарувчи билан таъсирлашади ва реакция тезлигини оширади. Ёғларни оғир металллар тузларининг таъсирида қуриши ва мис, марганец, кобальт, темир тузларининг иштирокида спиртларни, аминларни, аутооксидланиши мисол бўлади.

Металлокомплекс катализида турли ўзгарувчан валентли металлларнинг (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni ва Cu) тузлари ва комплекслари ишлатилади.

Реагентларнинг мувофиқлашиши элементларнинг электронларининг тузилишини ўзгартиради, натижада лиганд-молекуласининг ўзгаришлари содир бўлади, бу ўзгаришлар элементларнинг эркин ҳолати учун хос эмас.

Металлокомплекс катализининг афзаллиги шундан иборатки, улар юқори селективликка эга, реакция паст ҳароратда боради. Агар унинг оптик жиҳатдан фаол лигандлар билан комплекси катализатор сифатида ишлатилса, фазовий изомерлардан бири ҳосил бўлади, яъни ассиметрик синтез амалга ошади. Металлокомплекс катализаторларга анорганик ва органик кислоталарнинг тузлари ва комплекслари киради: $K_3[Co(CN)_6]$, $H_2[PtCl_6]$, $Fe(CO)_4$, $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $Ph_6(CO)_5$, $(RCOO)Me$.

Ўзгарувчан валентли металлларнинг азот ва фосфор органик бирикмалар билан ҳосил қилган комплекслари қайтариш учун катализаторлар вазифасини ўтайди:



Триалкил—ёки триарилфосфинлар ва фосфитлар лигандлар сифатида жуда кўп қўлланилади.

Хелат тузилишга эга бўлган 1,3—дикетонларнинг метал ҳосилалари органик эритувчиларда эрийди ва яхши катализаторлар ҳисобланади. Ферроцен— $Fe(C_5H_5)_2$ ва унинг аналоглари $(C_2H_5)_2TiCl_2$ ни органик π—лигандлар билан комплекслари, ўзгарувчан валентли металлларнинг аллил ҳосилалари, турли табиатга эга бўлган лигандлар билан берган аралаш комплекслари $(H)Rh[P(C_6H_5)_3]_3$ (Co), кўп ядроли комплекслари— $(Co)_4—Co(Co)_4$ ва ўзида оралиқ метал атомларини тутган ва бир-бирлари билан ўзаро боғланган ўнлаб бирикмалар-мураккаб системалар гомоген катализаторлар сифатида ишлатилади:

$\text{Al}_2[\text{Rh}_6\text{Ir}_6(\text{CO})_{30}]_3$, $\text{Al}_2[\text{Rh}_3\text{Ir}_3(\text{CO})_{30}]$, $\text{Al}_2[\text{Rh}_6\text{Co}_3(\text{CO})_{30}]_6$

Умуман, металлокомплекс катализ органик кимё учун катта аҳамиятга эга бўлиб, турли бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади.

Гетероген катализ деб, суюқ ёки газ фазада катализатор юзасида борадиган жараёнга айтилади. Кимёвий саноатда ишлаб чиқариладиган маҳсулотларнинг 70% гетероген катализ ёрдамида синтез қилинади.

Қўпинча катализаторлар вазифасини жуда майдаланган металллар бажаради. Айниқса, платина, палладий, рутений, родий ва никелни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Шу катализаторлардан платина, палладий ва никель нисбатан қўпроқ ишлатилади. Аммо никелнинг фаоллиги платинага ва палладийга қараганда пастроқ бўлганлиги сабабли, у қўлланилганда қайтариш юқори ҳароратда ва босим остида олиб борилади.

Ҳозирги даврда техникада қўлланиладиган гетероген-каталитик жараёнларнинг асосийлари қуйидагилардан иборат:

1. Тўйинган углеводородлардан— C_{12} — C_{16} ларни крекинг қилиб, бензин фракциясига мос келадиган C_7 — C_9 углеводородларни олиш.

2. Каталитик риформинг — бир вақтнинг ўзида C_6 — C_8 углеводородларни дегидрогенлашга, изомеризацияга ва циклизацияга учратиб ароматик углеводородлар — бензол, толуол ва ксилолларни олиш.

3. Каталитик алкиллаш билан кумол, этилбензол ва умуман, алкилбензолларни синтез қилиш.

4. Алкенларни гидратлаш орқали спиртлар олиш.

5. Саноатда дегидрогенлаш билан этилбензолдан стирол, алканлардан алкенлар ва алкенлардан диен углеводородлар синтез қилиш.

6. Оксидлаш ва оксидлаш алмашилиш орқали бензолдан малеин ангидриди, нафталин ва о-ксилолдан фтал ангидриди олиш. Этандан этилен оксиди, пропендан акролеин, метанолдан чумоли альдегиди синтез қилиш саноат миқёсида олиб бориладиган жараёнлардир.

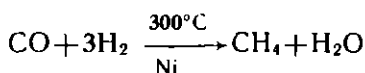
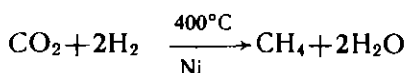
7. Таркибида $\text{C}=\text{O}$, CO_2 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{NR}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, NO_2 боғлари тутган бирикмалардан гидрогенлаш билан органик бирикмалар синтез қилиш.

Тошқўмир, кўмир, қўш ва уч боғ тутган очиқ ёки ёпиқ занжирли бирикмаларни ҳамда турли функциональ гуруҳлар—F, —Cl, —Br, —I, —OH, — $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{>C}=\text{O}$, —COOH, —COOR, —NO₂, —NO тутган органик бирикма-

ларни қайтариб ҳар хил моддалар олиши қайтаришга мисол бўлади.

Тошқўмир ва бошқа турли қўмирларни қайтариб углеводородлар олинади. Бунинг учун тошқўмир ёки қўнғир қўмир майдаланиб оғир ёғлар билан аралаштирилади ва молибден, вольфрам, никель оксидлари ва сульфидлари иштирокида водород билан 450—500°C да ва 20—30 МПа босим остида қайтарилади. Реакция натижасида турли алканлар ва циклоалканлар ҳосил бўлади. Улар мотор ёкилғиси сифатида ишлатилади.

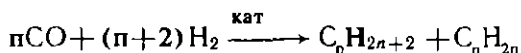
Қўмирни чала ёқишдан ис газини ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Шунинг учун ис газини ва карбонат ангидрид-ни гидрогенлаш ёки уларни қайта ишлашнинг турли усуллари пайдо бўлган. Ис газини ва карбонат ангидрид гидрогенланса метан ҳосил бўлади. Катализатор сифатида никель метали ишлатилади (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1905):



Ис газини каталитик гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторнинг табиати ва ҳароратга қараб ҳар турли маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Ис газини водород билан 180—300°C ҳароратда кобальт ва темир тутган катализаторлар таъсирида қайтарилса алканларни беради.

Углеводородларни CO ва H₂ дан синтез қилиш усули 1926 йилда Ф. Фишер ва Х. Тропш томонидан очилган. Ўттизинчи йилларнинг охирига келиб, Германияда шу реакциянинг саноат усули ишлаб чиқилди. Реакциянинг асосида CO ни гидрогенлаш ётган бўлиб, алканлар билан алкенларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

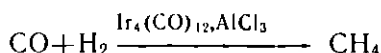


Агар катализатор махсус тайёрланган бўлса ҳосил бўладиган бирикмаларнинг нисбатини ўзгартириш мумкин. Масалан, кобальт металининг торий ва магний билан биргаликда кизельгурда чуқутирилган аралашмаси жуда яхши катализатор вазифасини ўтайди. Реакция нормаль ёки қисман босим остида (1,0—1,5 МПа) ва юқори ҳароратда (200°C) ўтказилганда, 80% нормаль ва 5% изо

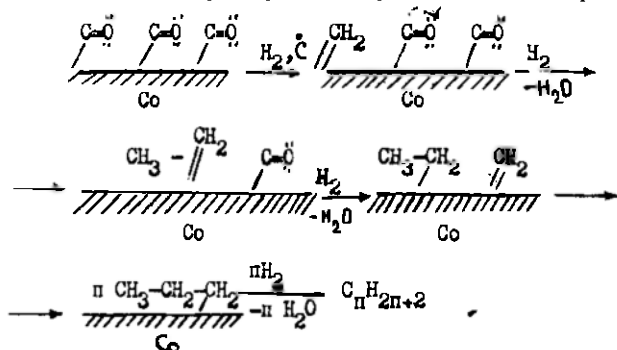
тузилишга эга бўлган алканлар ҳосил бўлад. Агар реакция босими 10 МПа бўлса асосан юқори молекулали алканлар ҳосил бўлади. Фишер—Тропш усули бўйича 1944 йилда Германияда 600 минг тонна юқори молекулали алканлар синтез қилинган.

Ҳозирги даврда Фишер—Тропш усулидан фойдаланиб, мотор ёқилғилари ва айрим углеводородлар олинади.

Реакция учун турли каталитик системалар таклиф этилган ва амалиётда синаб кўрилган. Аммо шуни айтиш лозимки, энг самарали катализатор қаттиқ юзага ёткизилган никель металидир. Графит ва оралик металллардан тайёрланган катализаторлар ишлатилса асосан метан 95% унум билан ҳосил бўлади. Иридий металининг карбонил кластери алюминий хлорид билан биргаликда ишлатилса фақат метан чиқади:

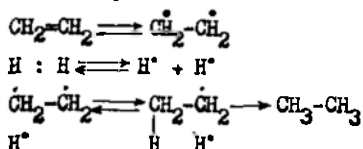


Реакция механизми жуда мураккаб бўлиб, жараён катализатор юзасида СО—нинг сорбцияси билан боради. Катализатор юзасида кобальт металининг карбонил бирикмаси ҳосил бўлади. Водород эса сорбцияланган углерод оксидига бирикади ва катализатор юзаси билан боғланган карбен— CH_2 ва CH_3 радикаларини ҳосил қилади. Карбен эса $\text{Co}-\text{CH}_3$ боғини узиб, углерод занжирини ўсишини таъминлайди. Бу жараённи қуйидагича тасвирлаш мумкин:

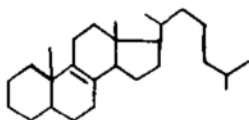


Қайтариш реакцияларининг орасида қўш ва уч бог тутган бирикмаларни қайтариш алоҳида аҳамиятга эга. Гидрогенлаш молекуляр водород ҳисобига ва айрим ҳолларда водородини осон берадиган бирикмалар ҳисобига боради. Гетероген гидрогенлашда катализатор вазифасини майда дисперс металллар: Pt, Pd, Ro, Ru бажаради. Улар

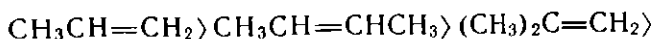
водород молекулаларини яхши адсорбциялайди ва фаоллаштиради. Аммо ҳозирги давргача гетероген—каталитик гидрогенлашнинг механизми охиригача аниқланган бўлмаса ҳам метал юзасига адсорбцияланган водород молекуласи гомолитик парчаланиши аниқланган. Тўйинмаган бирикманинг молекуласи ҳам катализатор юзасига адсорбцияланган бўлиб, у ҳам фаоллашади. Алкен молекуласининг катализатор юзасига адсорбцияланиши фазовий жиҳатдан қулай томондан содир бўлади ва адсорбцияланган водороднинг бирикиши ҳам шу томондан рўй беради. Натижада иккита водород атоми қўш боғ π —электрон булутининг бир томонидан бирикади ва цис-бирикиш кетади. Агар гидрогенлаш H_2 ва D_2 аралашмаси билан олиб борилса, водород ва битта изотоп атомининг бирикиши кузатилади. Шу омиллар кўрсатадики қўш боғни гетероген—каталитик гидрогенлаш гомолитик принцинга яқин боради:

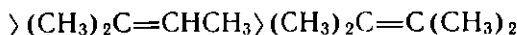


Биринчи босқичда алкен битта адсорбцияланган водород атомини бириктиради ва адсорбцияланган монорадикал ҳосил бўлади. Кейинги босқичда монорадикалга иккинчи водород атоми бошқа водород молекуласидан бирикади ва қайтарилган бирикма молекуласининг десорбцияси кузатилади. Алкенларни нормаль шароитда қайтариб юқори унум билан маҳсулотларни олиш мумкин. Аммо молекуласи фазовий жиҳатдан етишиш қийин бўлган қўш боғ тутган бирикмалар бундан мустасно бўлади. Масалан, циклогексан—ҳалқаларининг уланган жойида қўш боғ тутган бўлса, уни қайтариш мушкул бўлади:



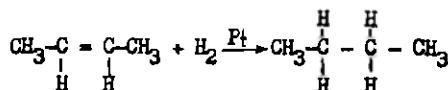
Қўш боғ тутган углерод атомларида жойлашган алкил гуруҳларнинг сони ортган сари алкенларнинг гидрогенлаш реакциясига киришиш қобилияти қўйидаги қатор бўйича камайиб боради:



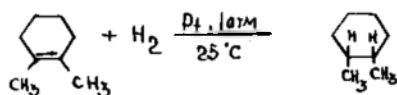


Триалкилалкенларни ва айниқса, тетраалкилалкенларни гидрогенлаш юқори ҳароратда ва босим остида боради.

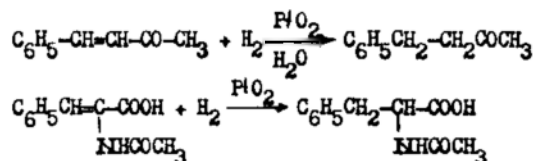
Геометрик изомерлар ичида цис-изомер транс-изомерга қараганда осон гидрогенланади. Масалан, цис-бутен-2 транс-бутен-2 га нисбатан осон гидрогенланади:



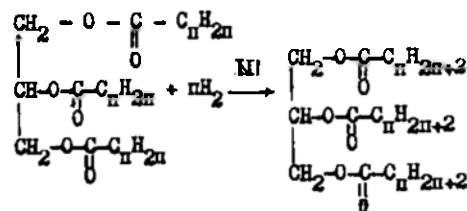
Циклогексен ҳалқаси тутган бирикмаларни ҳам гидрогенлаш цис-бирикишдан иборат. Масалан, 2,4-диметилциклогексен каталитик қайтарилса, цис-1,2-диметилциклогексан ҳосил бўлади:



Алкен молекуласида турли функциональ гуруҳлар—OH, —OR, >C=O, —COOH, —COOR, —CONHR, —CONR₂—C≡N, —NH₂, —NO₂, —NO мавжуд бўлса, улар қўш богни гидрогенлашга ҳалакит бермайди, аммо OH, COOH, NH₂ дан бошқа гуруҳлар ҳам қайтарилади:

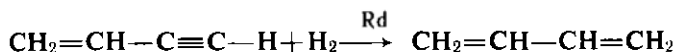
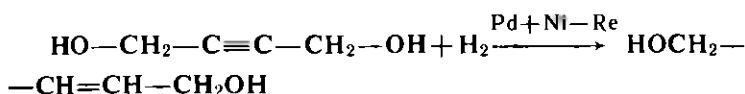
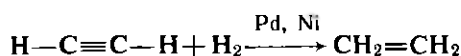


Тўйинмаган карбон кислоталарнинг триглицеридларини водород билан никель катализатори таъсирида селектив гидрогенлаб, саноатда шуларга муносиб тўйинган эфирлар олинади:

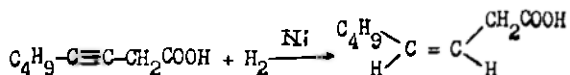
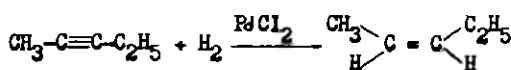


Уч боғ тутган бирикмаларни гетероген-каталитик гидрогенлаш ўзининг моҳияти билан қўш боғни гидрогенлашга ўхшаб кетади. Биринчи босқичда гидрогенлаш ўзига хос цис-бирикиш бўлиб, худди шундай қўш боғни гидрогенлашга нисбатан осонроқ боради. Шунга мувофиқ, алкинларни гидрогенлашни алкен ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш мумкин бўлса, уч боғни қўш боғ бўлган ҳолда ҳам селектив гидрогенлаш мумкин. Бунинг учун фаоллиги нисбатан пастроқ бўлган ва таркиби мураккаб катализаторлар қўлланилади

(Pd—CaCO₃—PbO, Pd+Ni—Re ва бошқалар):

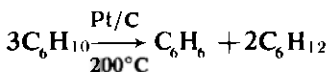


Алкинларни гидрогенлаш натижасида цис-алкенлар ҳосил бўлади:



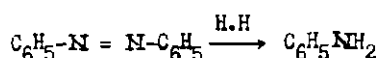
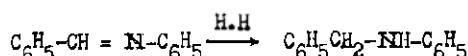
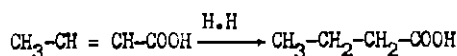
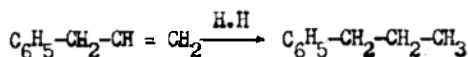
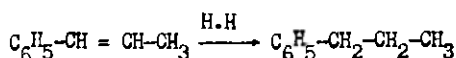
NO, + Ni
N₂H₄

Каталитик-гидрогенлаш усулининг энг қулай усули водородни кўчиши билан борадиган гидрогенлаш ҳисобланади. Бу усул бўйича газ ҳолдаги водород ўрнига, водородини осон берадиган органик бирикмалар, кўпинча циклогексен, чумоли кислота, камроқ эса 1,4-дигидронафталин, тетралин, циклогексанол қўлланилади. Айниқса, самарали катализатор вазифасини кўмирдаги палладий бажаради. Шу турдаги реакцияларнинг энг оддийси циклогексенни циклогексан ва бензолга айланишидир:

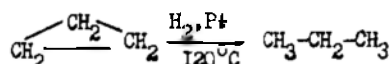


Бир молекула циклогексендан ажралиб чиққан водород унинг икки молекуласини циклогексангача қайтаради. Бундай жараён Зелинскийнинг «қайтмас катализи» номи билан

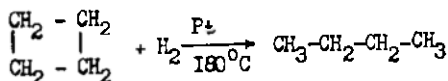
маълумдир. Водород қўчиши билан ажратилган ёки фаоллашган (ароматик ҳалқа ёки карбоксил гуруҳи ҳисобига) $C \equiv C$ богни, $C \equiv N$ ва $N \equiv N$ боғларни гидрогенлаш мумкин:



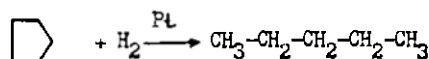
Циклоалканлар ҳам водород билан катализаторлар иштирокида реакцияга киришиб алканларни беради. Реакциянинг осон ёки қийин бориши ҳалқанинг тузилишига ва энергиясига боғлиқ. Умуман, углерод-углероднинг сигма боғи л-боғга нисбатан катта энергияга эга бўлиб, гидрогенолизи қаттиқ шароитда боради. Циклопропаннинг $C-C$ боғи ўзининг энергияси ва тузилиши жиҳатдан алкенларнинг л боғига жуда яқин бўлиб, Pt, Pd, Ni катализаторлигида гидрогенлашга осон киришади ва пропанни ҳосил қилади:



Циклобутан нисбатан камроқ кучланган бўлиб, унинг углерод-углерод боғини ўзиш учун каталитик гидрогенлашни $180^\circ C$ да олиб бориш керак:



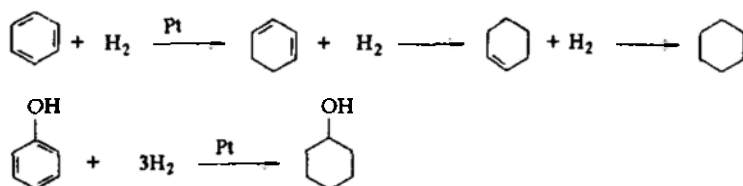
Циклопентанни гидрогенлаш $300-310^\circ C$ да боради:



Циклогексанни шундай шароитда гидрогенлаш мумкин эмас.

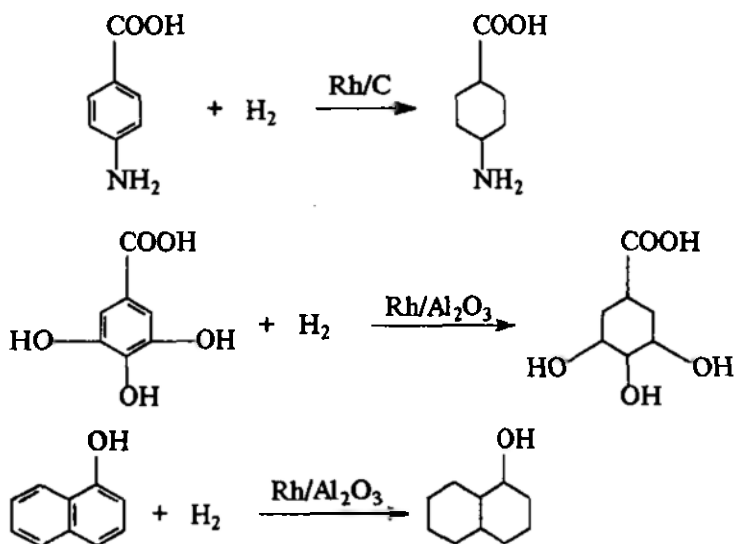
Ароматик углеводородларни гидрогенлашнинг биринчи боскичида битта қўш боғни қайтариш учун қўшимча энергия талаб этилади, чунки резонанс энергиясининг активацион қаршилигини енгиш зарур бўлади.

Шу сабабга кўра ароматик углеводородларни гидрогенлаш юқори босим ва юқори ҳароратда 150—160°C да платина ёки никель катализаторлигида боради. Шундай усул билан фенолларни ва нафтолларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

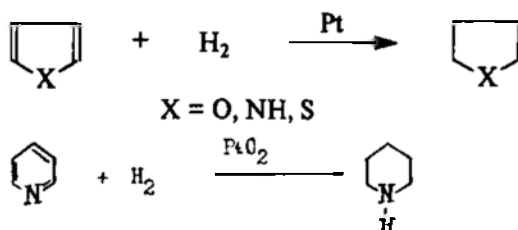


Нафталин ва унинг гомологларини нисбатан селектив гидрогенлаш мумкин, уларни шароитга қараб, тетралингача ёки декалингача қайтариш мумкин. Антрацен ва фенантрен гидрогенланса дастлаб мезо-дигидро, аста-секин эса тетра-, окта- ва пергидрохосилаларни беради.

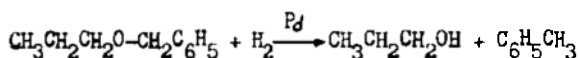
Ароматик карбон кислоталарнинг ядросини гидрогенлаш учун фаолроқ, аммо селективлиги пастроқ родий катализаторлари қўлланилади:



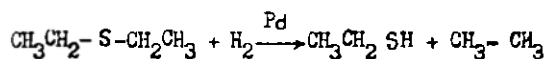
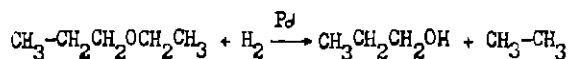
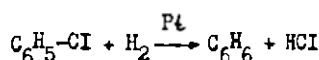
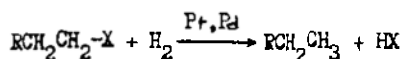
Ароматик бирикмаларга ўхшаб, О- ва N-атоми тутган гетероҳалқали бирикмаларни ҳам тўйинган гетероҳалқали бирикмаларгача гидрогенлаш мумкин:



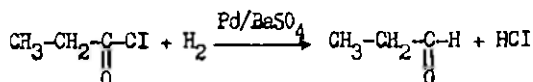
Бензил эфирларини қайтариш билан спиртларнинг ҳимоя гуруҳи олиб ташланади:



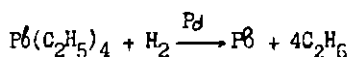
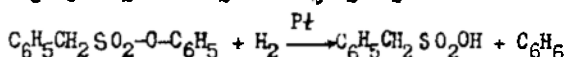
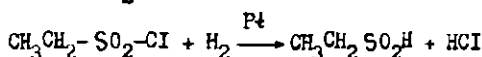
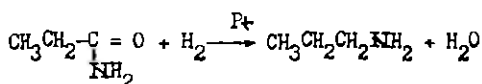
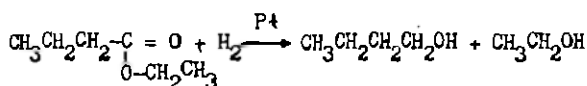
Углеводородларнинг турли-туман ҳосилалари — гало-генбирикмаларни, спиртларни, оддий эфирларни, тиоэфирларни, кислота хлорангидридларини, мураккаб эфирларини, амидларини, сульфокислота эфирларини, уларнинг хлорангидридларини, аминларни, металлорганик бирикмаларни водород билан қайтариш мумкин:



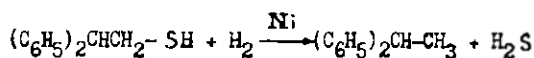
Карбон кислотага нисбатан унинг ҳосилалари осон қайтарилади. Айниқса, хлорангидридлар палладий иштирокита водород билан альдегидгача қайтарилади:



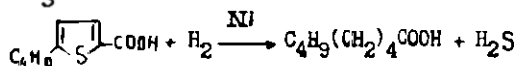
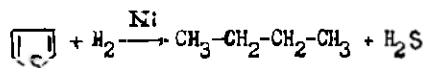
Бу реакцияни Розенмунд очган. Палладий катализаторининг фаоллигини пасайтириш учун у олтингугурт тутган тузлар билан ишланади. Кўпинча бундай катализатор ўзининг таркибида 5% палладий ва 95% барий сульфат тутади:



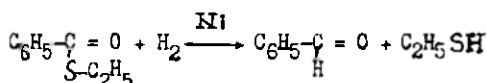
Қайтариш реакциясидан фойдаланиб, олтингугурт тутган органик бирикмаларни десульфидлаш катта аҳамиятга эга:



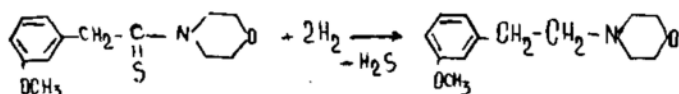
Тиофен бирикмаларини ҳам десульфидлаш мумкин:



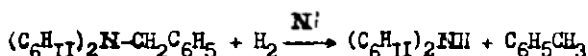
Тиозфирларни альдегидларгача қайтариш учун Реней катализатори иштирокида водород билан гидрогенланади:



Вильгеродт-Киндлер реакцияси ёрдамида олинадиган тиоамидлар десульфидлашга учратилса аминларни беради:



Айрим азот тутган бирикмаларни қайтариб, N-бензил химояси олиб ташланади ва гетероҳалқали бирикмалар олинади:

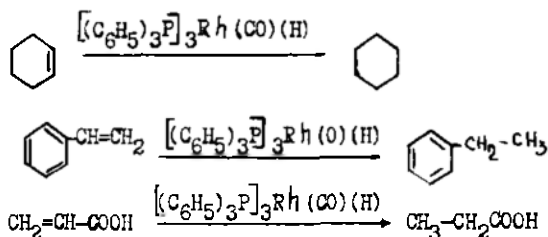


Умуман, метал катализаторлар иштирокида гидрогенлаш айрим камчиликларга эга. Қайтариш жараёнида алкенлардаги углерод-углерод боғининг узилиши ёки алкенларни изомеризацияга учраши кузатилади.

Ҳозир эса гидрогенлаш учун шу камчиликлардан ҳоли бўлган органик эритувчиларда яхши эрийдиган комплекс катализаторлар топилган. Узгарувчан валентли металлларнинг турли комплекс бирикмалари (кобальт карбонили, Ru, Rh, Pt нинг фосфин комплекслари — $[(C_6H_5)_3P]_2PtCl_2$, $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl_2$, бис-циклопентадиенилванадий, кобальт циангидриди, Циглер-Натта катализаторлари ва бошқалар) гомоген катализаторлар ролини бажаради. Мана шундай катализаторлар молекуляр водородни бириктириб моно ёки дигидрид комплексларни ҳосил қилади ва улар «гидрид» фаоллигини аниқ намоён қилади. Ундан ташқари, катализатор ўзининг мувофиқлаштириши ҳисобига алкен π -боғини фаоллаштиради ва натижада катализатордаги водороднинг субстратга қўчиши осонлашади.

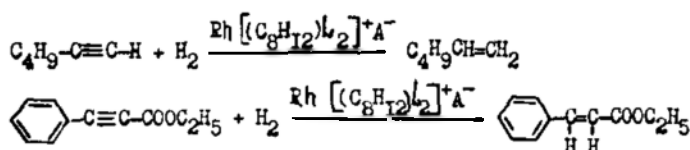
Гомоген каталитик гидрогенлаш гетероген гидрогенлашдан юқори танловчанлиги яъни ўринбосарларнинг фазовий жиҳатдан қўш боғни тўсиши, катализаторнинг фазовий тузилиши ва умуман, ҳосил бўладиган комплекснинг тузилиши билан фарқ қилади. Аммо гомоген катализ учун катализаторнинг захарланиши хос эмас.

Гомоген каталитик гидрогенлаш усули билан турли органик синф бирикмаларни қайтариш мумкин:



Этилен боғининг sp^2 -гибридланган углерод атомида электроноакцептор ўринбосарлар — $>C=O$, $COOR$, $COOH$, CN бўлса, улар қўш боғнинг фаоллигини оширади.

Алкинларнинг sp -гибридланган углерод атомининг бири — OR , $-COOH$ ва $-COOR$ гуруҳлар билан боғланган бўлса гомоген каталитик гидрогенлашда $C\equiv C$ боғ қўш боғгача селектив қайтарилади ва цис-алкенларни юқори унум билан беради:



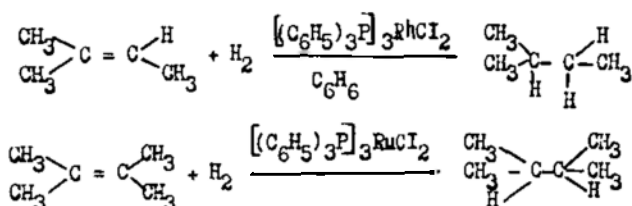
C_8H_{12} — норборнадиен

$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$;

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

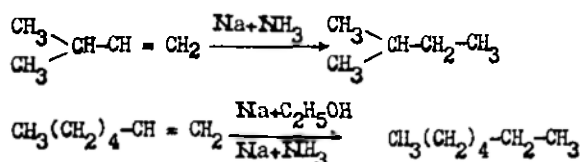
$\text{A} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$

Гомоген катализаторлар тасирида оддий ҳароратда ва босимда три- ва тетраметилалкенларни ҳам гидрогенлаш мумкин:

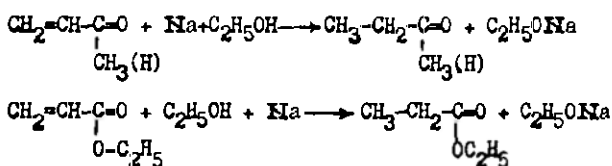


Мана шундай алкенларни қисман бўлса ҳам (11—20%) натрий билан суяқ аммиакда қайтариш мумкин. Реакцияни метил ва этил спиртлари эритмасида олиб борса бўлади.

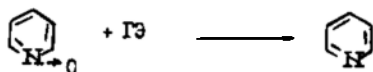
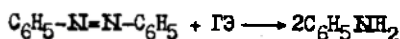
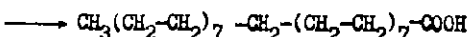
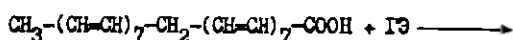
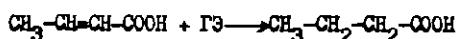
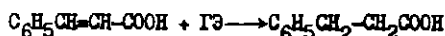
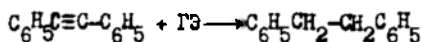
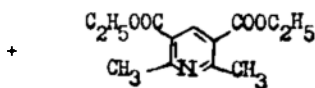
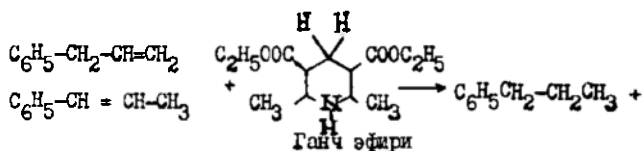
Аммо три- ва тетраалкенларга нисбатан моноалкилалкенлар осонроқ қайтарилади:



Агар қўш боғ тутган углерод атоми электроноакцептор ғуруҳлар-карбонил ёки карбоксил билан боғланган бўлса гидрогенлаш нисбатан енгил боради:



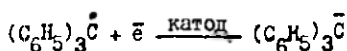
Айрим органик бирикмаларни ҳам қайтарувчи сифатида ишлатиш мумкин. Бу бирикмалар осон дегидрогенлашга учраб, самарали гидрид донор вазифани ўтайди. Мана шуларга дегидроароматик гетероҳалқали бирикмалар 1,2-дигидрохинолинлар ва айниқса, Ганч эфири (ГЭ)-1,4-дигидро-2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбон кислотанинг диэтил эфири киради. Пропенил- ва аллилбензолларни, инден, транс-стильбен, толан, аценафтилен, 1,2-дифенил-ацетилен, бутен-3 кислота, кротон, олеин, сорбин, малеин, мукон кислоталарни бензилиденанилдаги $C=N$, азобензолнинг $N=N$ боғларини ГЭ билан қайтариш мумкин. Бу эфир билан алифатик ва гетероароматик N-оксидларни, азоксибирикмаларни ва бошқаларни ҳам қайтарилди:



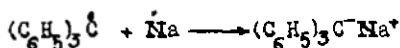
Қайтариш учун кўпгина элементар реакциялар ва усуллар қўлланилади. Энг оддий қайтариш реакциясига радикалга электроннинг бирикиши мисол бўлади.

Барқарор радикал ва карбокатионларни электрокимёвий усулда қайтариш мумкин. Трифенилметил радикали султирилган сульфат кислотада электрокимёвий қайта-

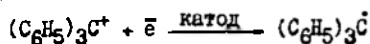
рилса углерод атомнинг бўш орбитали битта электрон бириктириб трифенилметил анионга айланади:



Бу радикални натрий метали билан кимёвий қайтаришда ҳам худди шундай натижа олинади:

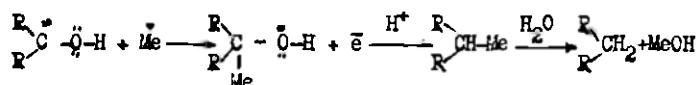
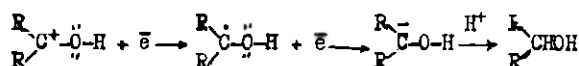
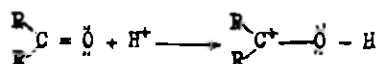


Барқарор трифенилметил карбокатион радикалга ўхшаб, суюлтирилган сульфат кислота эритмасида маълум бир потенциалда қайтарилса трифенилметил радикали ҳосил бўлади:



Айниқса, альдегид ва кетонлардан кислотали муҳитда осон ҳосил бўладиган карбокатионларни метал катодда бир электрон билан қайтариш катта синтетик аҳамиятга эга.

Бу усулда қайтариш билан металлорганик бирикмалар, углеводородлар ва спиртлар олинади. Реакциянинг биринчи босқичида альдегид ва кетонлар кислотадан протонни бириктириб олади ва ҳосил бўлган карбокатион битта электрон бириктириб радикалларга айланади. Бу радикалларни бир электрон билан қайтариш натижасида металлорганик (электрод метали ҳисобига) бирикмаларни, спиртларни ёки углеводородларни беради:

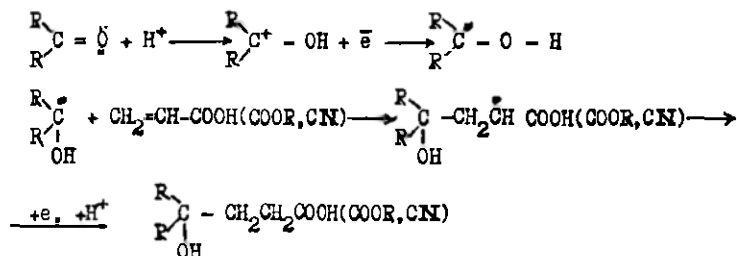


Альдегид ва кетонларни кучли минераль кислоталар (H_2SO_4 , HClO_4) эритмасида чуқурроқ қайтарилса 4 та протон ва 4 та электронни кетма-кет бириктириб углеводородларни ҳосил қилади. Бундай қайтариш платина, палладий, рух ва кобальт электродларидан фойдаланилганда содир бўлади.

Алифатик альдегидлар ва кетонлар, гидроксикислота-

лар, ҳалқа тутган кетонлар ҳамда амидлар ва лактимларни худди шундай усулда қайтариш мумкин.

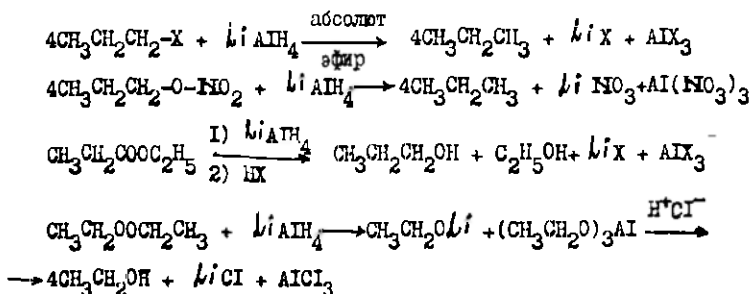
Карбонил бирикмаларни қайтариш жараёнининг биринчи босқичида ҳосил бўладиган радикаллар, реакция аралашмасидан фаол алкен бирикмалар билан реакцияга киришади. Бундай фаол бирикмаларга — тўйинмаган кислоталар, эфирлар ва нитриллар киради. Улар радикаллар билан реакцияга киришиб γ-гидроксикислоталар (ёки лактонлар), уларнинг эфирлари ёки нитриллари ҳосил бўлади:

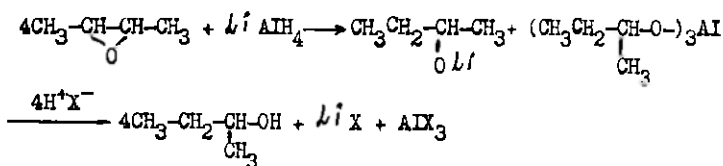


Ҳар турли органик синф бирикмаларни қайтариб, углеводородлар, спиртлар, аминлар олинади. Бунинг учун турли катализаторлар ишлатилади.

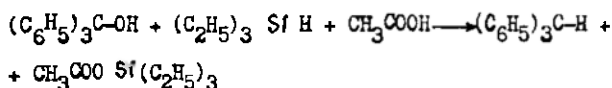
Қутбланган сима боғлар тутган углерод атомида гетеролитик қайтариш металлларнинг гидридлари ҳисобиға бимолекуляр нуклеофил алмашиниш бўйича боради. Қайтарувчи реагентлар ролини литий алюмогидрид ва натрий боргидридлар ўйнайди.

Металлларнинг гидридлари билан галогеналканларни, мураккаб эфирларни, гидропероксидларни, диалкилпероксидларни, α-оксидларни, айрим спиртларни ва олтингугурт тутган бирикмаларни қайтарилади:

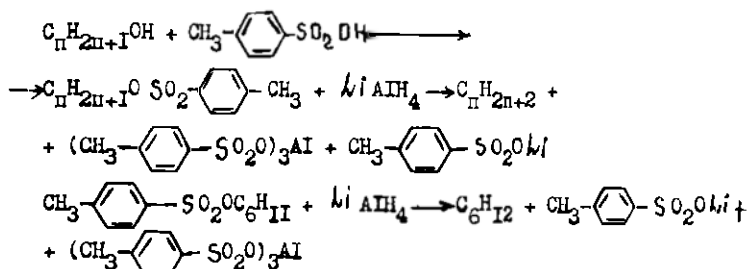




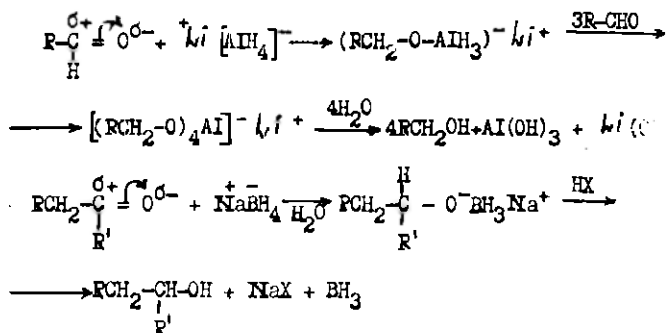
Спиртдан фақат трифенилметанол триэтилсилан билан сирка кислотада қайтарилади:



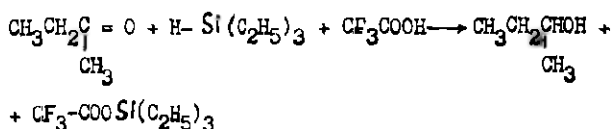
Умуман, спиртларни қайтариш учун уларни сульфон ва фосфор кислоталарнинг эфирларига ўтказилади ва кейин литий алюмогидрид билан қайтарилади:



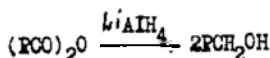
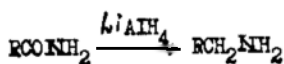
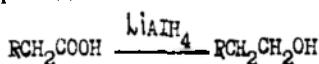
Литий алюмогидрид ва унинг алкил- ва алкоксиал-машганлари, литий боргидрид, натрий боргидридлар қайтарувчи реагентлар сифатида ишлатилади. Бу қайтарувчилар таъсирида альдегидлардан ва кетонлардан спиртлар олинади. Қайтаришда карбонил гуруҳга Н-нуклеофилнинг, яъни донор гидрид-ион (H^-)нинг бирикиши содир бўлади:



Триэтилсилан ҳам донор-гидрид вазифасини бажаради. Альдегид ва кетонларни қайтариш кучли трифторсирка кислота эритмасида олиб борилади:

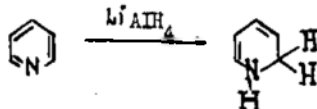
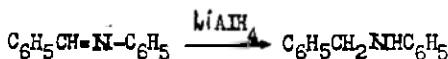
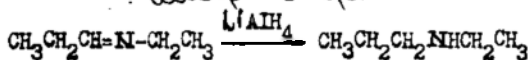


Литий алюмогидрид ёрдамида альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталар, ангидридлар, мураккаб эфирларни, галогенангидридларни спиртларгача, хинонларни гидро-хинонларгача, ҳалқали ангидридларни лактонларгача қайтарилади:

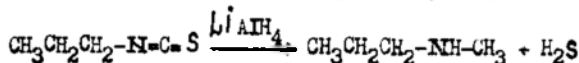
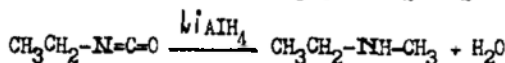
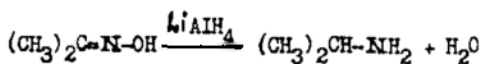


SH меркаптол

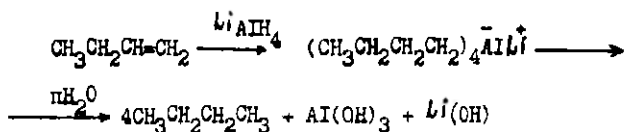
Шунга ўхшаш C=N боғи тутган иминлар, шифф асослари, гидразонлар, гетероҳалқали бирикмаларни қайтариш мумкин:



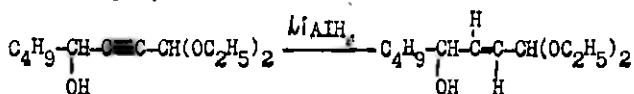
Кетонларнинг оксимлари, изоцианатлар, изотиоцианатлар анча чуқурроқ қайтарилади:



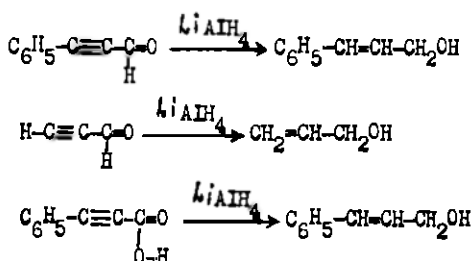
Моно- ва диалмашган носимметрик алкенларни ва циклоалкенларни 110—120°C да қайтариш мумкин:



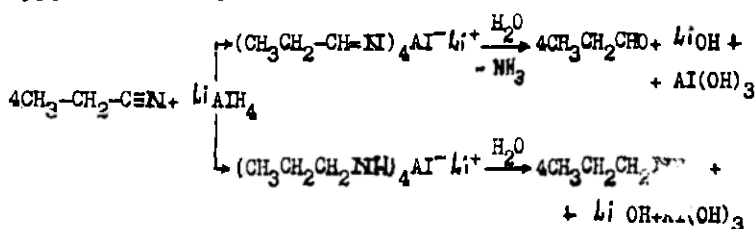
Алоҳида олинган уч боғли бирикмалар литий алюмогидридининг таъсирига жуда чидамли. Алмашган пропаргил спиртини литий алюмогидрид билан қайтарилса транс-бирикиш содир бўлади:



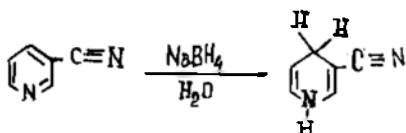
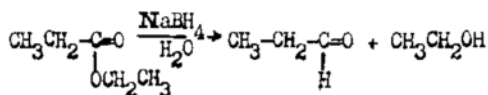
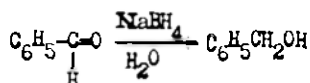
Туташ боғ тутган системаларнинг уч боғи карбонил, карбоксил ва мураккаб эфир гуруҳлари ҳисобига фаоллашади ва қўш боғгача осон қайтарилади ва шу билан бирга функциональ гуруҳларнинг қайтарилиши содир бўлади:



Нитрилларнинг уч боғи нисбатан қутбланган боғ бўлганлиги учун литий алюмогидридининг миқдорига ва реакциянинг шароитига қараб, иминогуруҳгача ёки аминогуруҳгача қайтарилади:



Натрий боргидрид литий алюмогидридга нисбатан кучсизроқ қайтарувчи бўлса ҳам селектив реагентдир. Бу реагент билан альдегидларни, кетонларни, мураккаб эфирларни, хлорангидридларни, азометин бирикмаларни спиртда ёки сувда қайтариш мумкин:



Умуман, гидрид комплекс катализаторларнинг селективлиги (хемоселективлиги, фазовий жиҳатдан селективлиги) кўпгина омилларга боғлиқ:

— элементнинг (Al, B) мувофиқлаштирувчи хусусиятига;
— гидрид комплекснинг катионига — LiAlH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$;

— комплекс ҳосил бўлишда қўшиладиган қўшимчаларга — LiCl , MgCl_2 , AlCl_3 ;

— комплекснинг битта ёки бир неча водородининг ўрнига фазовий жиҳатдан кучли тўсадиган ўринбосаларнинг алмашилишига боғлиқ бўлади.

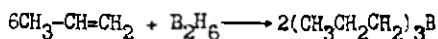
Бунинг учун катализаторнинг водороди ўрнига қутбли ёки ҳажми катта алкокси—, изоалкил—, арил— ва ҳалқали гуруҳлар туркуми каби ўринбосарлар киритилади.

Альдегидларни кетонлар иштирокида $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{AlH}_2]$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CO}]_3\text{AlH}$, $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{BH}]$ катализаторларни қўллаб, ҳамда кетонларни эса альдегидлар бўлганда $\text{Na}[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{AlH}_2$ ёки натрий боргидрид билан GeCl_3 иштирокида хемоселектив қайтаришга эришиш мумкин. Кетонларни LiAlH_4 ёки NaBH_4 каби қайтарувчилар билан қайтариш эса жуда паст фазовий селективлиги билан фарқ қилади. Аммо литий три-иккиламчи-бутилгидрид билан қайтарилса фазовий селективлиги 100% ни ташкил қилади. Мана шундай фазовий селективликка калий триизопропилборгидрид бўлганда ҳам эришиш мумкин.

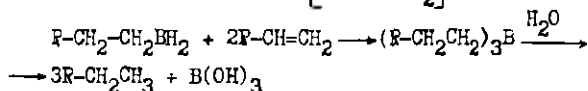
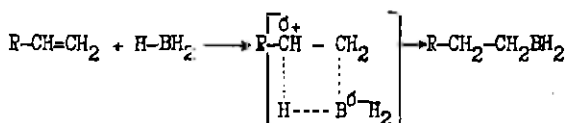
Қайтарувчи гидрид ионларнинг фаоллигини алюминий ва боргидридларни қўллаб кескин ошириш мумкин. Бу қайтарувчилар Льюис кислоталарига киради ва фаол электрофилъ реагентлар ҳисобланади.

Симметрик бўлмаган алкенларга алюминий ва боргидридлар бирикканда водород кўп углеводород атомига бор ёки алюминий кам жойга эса водород бирикади. Алюминий ва

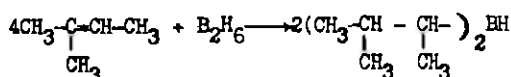
бор алкен қўш боғининг камрок алмашган углерод атоми билан боғланади. Буни пропен ва B_2H_6 мисолида кўриш мумкин:



Алюминий ва боргидридларнинг алкен молекуласига бирикиши электрофилъ ҳалқали механизмда боради. Реакция водород атомига нисбатан ҳажми катта алюминий ва бор атомлари фазовий қаршилиги кам углерод атомига боғланади. Масалан,

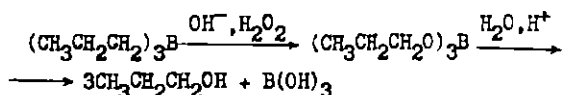


Алкенларни гидроборлаш реакциясининг боришига ўринбосарларнинг ҳажми катта таъсир қилади ва ди- ёки фақат монобор бирикмаларни беради:

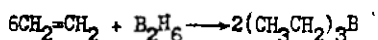


Гидроборлаш реакцияси ёрдамида цис-алкенларни транс-алкенардан ажратиш мумкин, чунки боргидрид фақат цис-изомерлар билан реакцияга киришади.

Триалкилборларни ишқорий шароитда водород пероксид билан оксидлаб ва кислота ёрдамида парчаланса бирламчи спиртлар ҳосил бўлади:

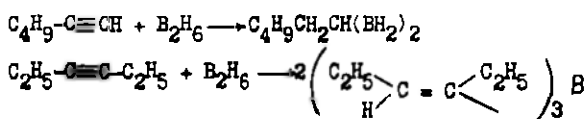


Қўш ва уч бог тутган бирикмаларни қайтаришда диборан ва алкилборгидридлардан фойдаланиш мумкин. Бу реакциялар ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади. Бу реакцияни гидроборлаш деб аталади ва у Липскомб томонидан очилган:

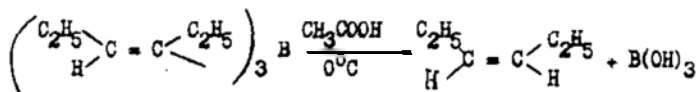


Алкинлар ҳам алкенларга ўхшаш углерод—углерод уч

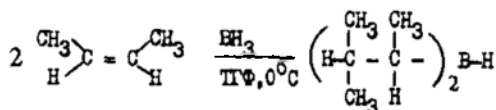
боғининг ҳисобига боргидридлар билан реакцияга киришиб борнинг бирикмаларини беради:



Агар охирги бирикмага паст ҳароратда сирка кислота таъсир эттирилса, 90% унум билан цис-гексен—3 ҳосил бўлади:

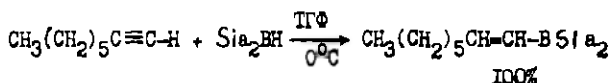


Юқорида биз 2—Метилбутен-2 ни боргидрид билан реакциясидан дисиамилборан ҳосил бўлиши ҳақида фикр юритган эдик:

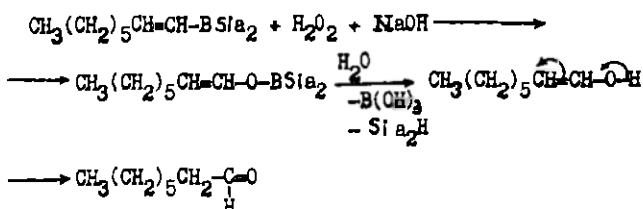


Бу бирикмани дисиамилборан деб аталади ва қуйидагича белгиланади — $\text{Si}_2\text{a}_2\text{BH}$.

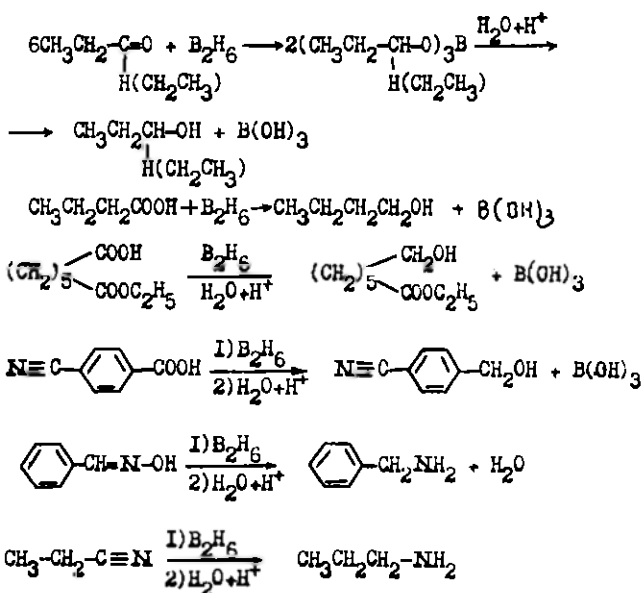
Моноалкинларни гидроборлашда шу бирикма ишлатилади:



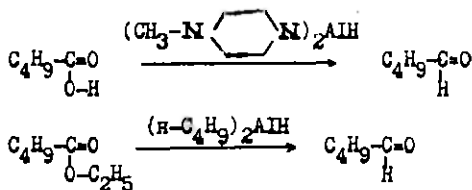
Охирги бирикмани водород пероксид ва ишқор эритмасида оксидаб, 70% унум билан октаналь олинади:



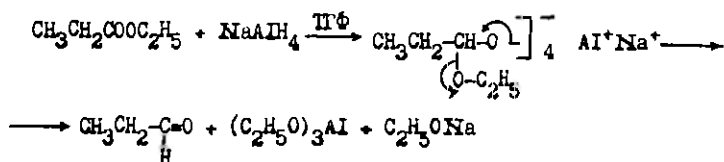
Боргидрид таъсирида альдегидларни, кетонларни, карбон кислоталарни ва хатто $\text{C}\equiv\text{N}$ боғи тутган бирикмаларни қайтариш мумкин:



Кислота ва унинг мураккаб эфирларини фаоллиги нисбатан пастроқ бўлган алюминий гидридлар билан қайтарилса альдегидлар ҳосил бўлади:

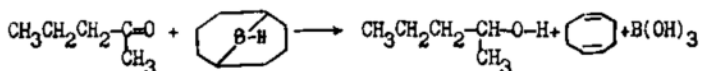


Агар мураккаб эфирларни қайтаришда натрий алюмогидрид қўлланилса, реакцияни альдегид ҳосил бўлиш боскичида тўхтатиш мумкин:

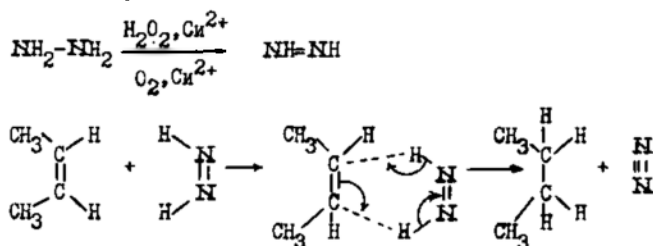


Боргидриднинг таркибига ҳажми катта радикаллар киритилса унинг хемо- ва фазовий селективлиги ортади.

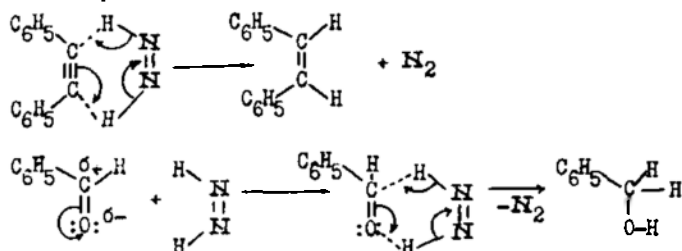
Эндоциклик иккиламчи боран—9—ББН (В—(3—пина-
нил—9—борбицкло [3, 3, 1]нонан) тўйинмаган карбонил
бирикмаларнинг галоген, эпокси-, карбокси-, эфир, суль-
фид, дисульфид ва нитрогуруҳларга тегмасдан карбонил
гуруҳни селектив қайтаради. Бундай реагент носимметрик
кетонларни юкори, альдегидларни эса 100% оптик тозалик
билан спиртларгача қайтаради:



Алкенларни қайтариш учун махсус реагент-гидразин
қўлланилади. Қайтариш мис тузи ва водород пероксид
иштирокида боради. Буларнинг таъсирида, гидразин ди-
мидга ўтади, у ўзининг водородларини алкенга ҳалқа
ҳосил қилиш орқали беради:

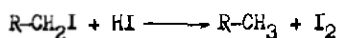
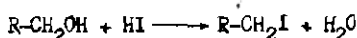


Диимид $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ боғи тутган бирикмалар-
ни ҳам қайтаради:



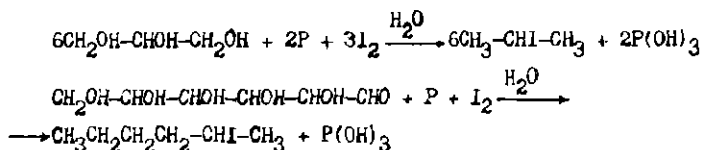
Спиртларнинг гидроксил гуруҳини қайтариш учун HI ,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$ ва рух кукунининг сув ёки сирка кислота
билан реакциясидан фойдаланиш мумкин. Бу реакция
натижасида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади.

Алифатик қаторнинг бирламчи спиртларини HI билан
қайтарилса яхши натижа беради. Реакциянинг биринчи
босқичида, спирт билан HI таъсирлашиб иодалкан ҳосил
бўлади. Иккинчи босқичда иодалкан HI таъсирида қай-
тарилади:

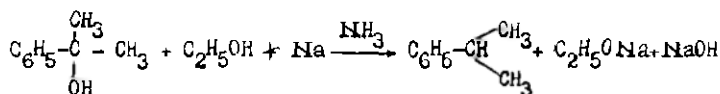
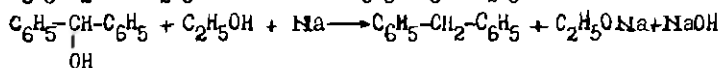
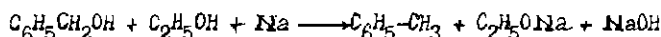


Иодни боғлаш учун реакция аралашмасига қизил фосфор қўшилади ва PI_3 ҳосил қилинади. Агар шу аралашмага сув қўшилса HI ажралиб чиқади ва яна спирт билан реакцияга киришади.

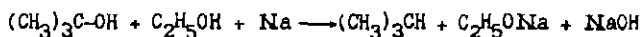
Қўп атомли спиртлар иод ва фосфор иштирокида қайтарилса иккиламчи иодалканлар ҳосил бўлади:



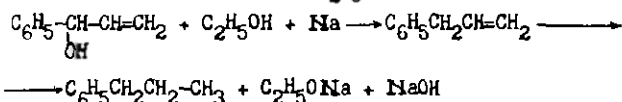
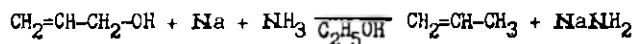
Қўпгина органик бирикмаларни Буво ва Блан усули бўйича ишқорий металллар билан спиртда аммиак эритмасида қайтариледи. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи ароматик қатор спиртларини натрий билан спиртда қайтарилганда углеводородлар ҳосил бўлади:



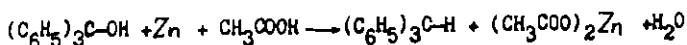
Шу усул билан алифатик қатор спиртларини ҳам қайтариш мумкин:



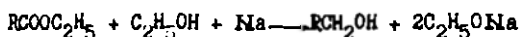
Агар спирт молекуласи таркибида қўш боғ бўлса қайтариш жуда осон боради:



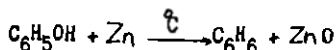
Учламчи ароматик спирт — трифенилметанол рух ва сирка кислота ёрдамида қайтарилса, юқори унум билан трифенилметан ҳосил бўлади:



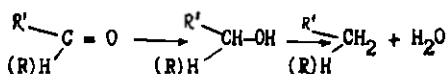
Кислота мураккаб эфирларини Буво ва Блан (1903 й.) бўйича этил спиртда натрий метали билан қайтарилганда спирт ҳосил бўлади:



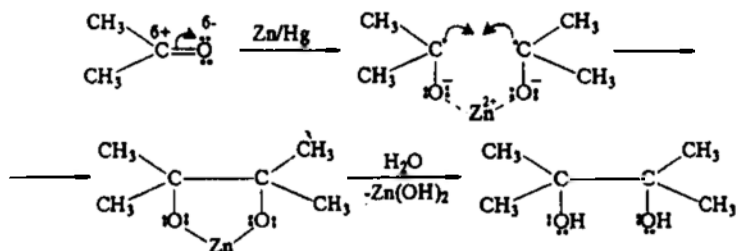
Рух метали билан фенолни бензолгача қайтариш мумкин. Бунинг учун фенолнинг буғлари қиздирилган рух метали юзасидан ўтказилади:



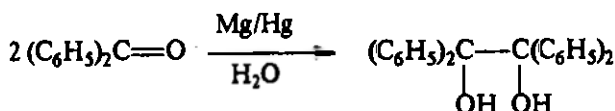
Альдегидларни ва кетонларни шароитга ва қайтарувчи реагентнинг табиатига қараб спиртларгача ёки алканларгача қайтариш мумкин:

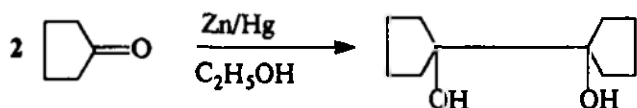


Альдегид ва кетонларни спиртда натрий метали ёки унинг амальгамаси таъсирида қайтарилса спиртлар ҳосил бўлишини юқорида кўрдик. Аммо қайтариш магний, алюминий, рух металлари ва уларнинг амальгамаси билан олиб борилса икки атомли спиртлар — пинаконлар ҳосил бўлади. Реакциянинг биринчи босқичида карбонил гуруҳга металдан электроннинг ўтиши содир бўлади ва анион—радикал ҳосил бўлади. Анион—радикал эса осон димерга ўтади:

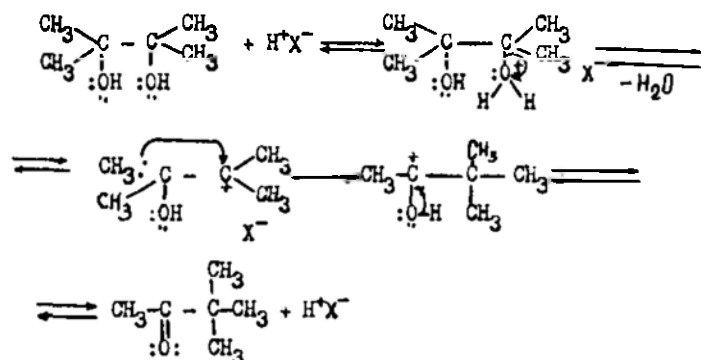


Шундай усул билан кетонларни пинаконларгача қайтариш мумкин:

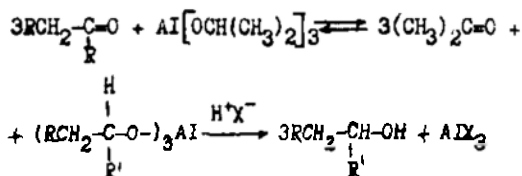




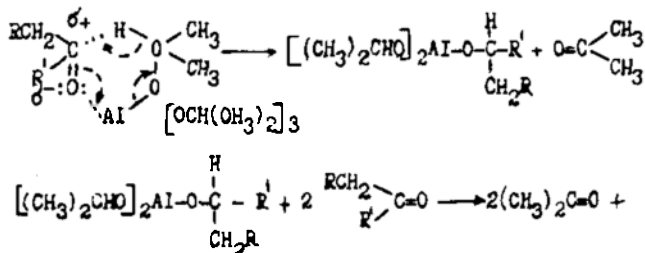
Пинаконлар кислотали муҳитда пинаколин қайта гуруҳланишига учрайди ва пинаколинларга айланади:

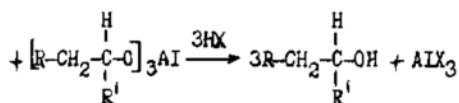


Кетонларни спиртларга қайтариш учун алюминий металининг пропанол-2 ёки циклогексанол билан берадиган алкоголятларидан фойдаланилади. Бу реакцияни Х. Меервейн ва Верлей (1929 йилда) ва улардан илгари В. Понндорф (1926 йилда) очишган:

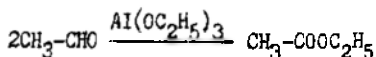


Реакция қайтар бўлганлиги учун ҳосил бўлган ацетон реакция аралашмасидан ҳайдаб турилади. Реакция гидрид-ион (H^-) ўтиши билан боради:

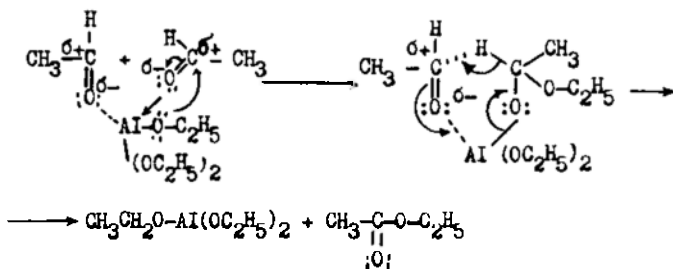




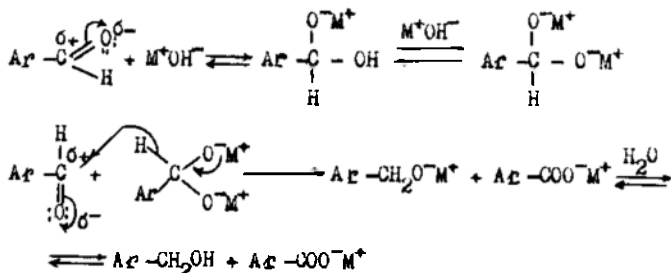
Катализатор — алюминий алкоголят кўпроқ микдорда олинади. Агар катализатор кам олинса реакция натижа-сида эфир ҳосил бўлади. Альдегид худди шундай шароитда алюминий алкоголяти иштирокида қайтарилса мураккаб эфир ҳосил бўлади. Бу реакцияда бир молекула альдегид қайтарилса иккинчиси оксидланади:



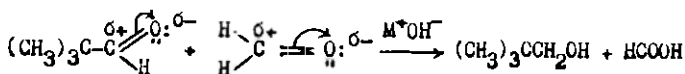
Шу усул билан саноатда сирка этил эфири олинади. Бу турдаги реакцияларни В. Е. Тищенко 1906 йилда ўрган-ган. Реакция қуйидаги механизмда боради:



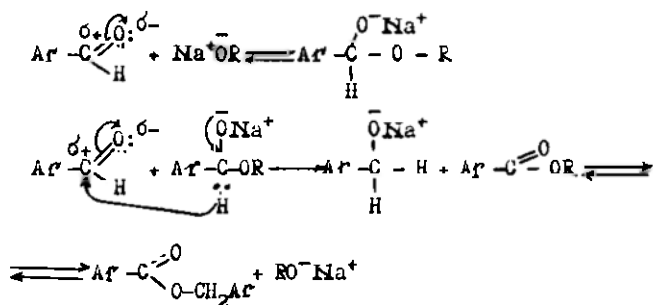
Ароматик, гетероҳалқали ва енол—шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ишқор ва ишқорий—ер металллар таъсирида оксидланиш ва қайтариш реакциясига киришади. Альдегидларнинг шундай реакцияга киришини Канниццаро 1853 йилда очган. Бу реакцияда ҳам бир молекула альде-гид қайтарилса, иккинчиси оксидланади. Реакция гидрид—ион (H⁻) ўтиши билан боради:



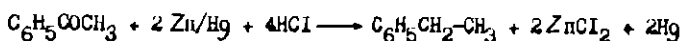
Енол—шаклга ўтмайдиган алифатик альдегидлар ҳам худди шундай реакцияга киришади. Мана шундай альдегидларга формальдегид ва учламчи радикал тутган оксобирикмалар киради:



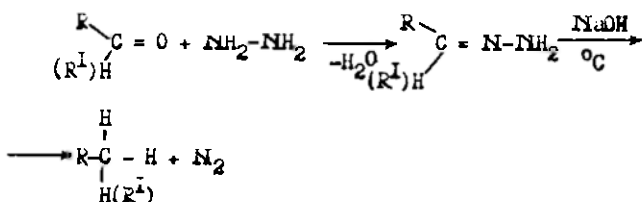
Ароматик альдегидларга алкоголятлар таъсир эттирилса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакцияни Л. Кляйзен 1887 йилда кашф этган. Алкоголятнинг концентрацияси эквимольяр миқдорининг 10—20% ташкил этса, фақат диспропорцияланиш реакциясидан ташқари перэтерификация реакцияси ҳам кетади:



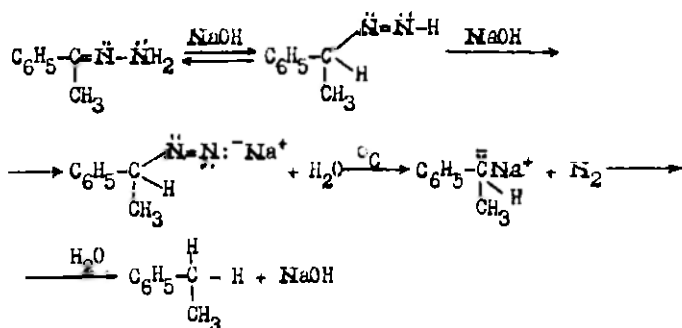
Карбонил бирикмаларни рух амальгамаси билан кислотали муҳитда қайтарилса асосан алканлар ҳосил бўлади:



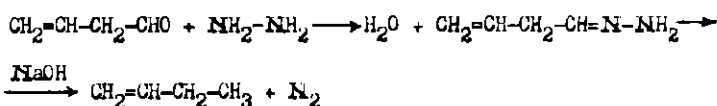
Альдегид ва кетонларни рух амальгамаси таъсирида қайтаришни Клеменсен очган. Бундан ташқари карбонил гуруҳли бирикмаларни Кижнер-Вольф усули билан қайтариш мумкин. Кижнер (1910 йилда), Вольф эса 1912 йилда бу реакцияни очишган. Бунинг учун альдегид ёки кетон гидразонга айлантирилади ва 150—200°C да ишқор ёки алкоголят иштирокида қиздирилади:



Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

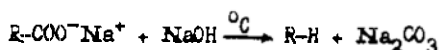


Шу усул билан тўйинмаган оксобирикмаларнинг қўш боғига таъсир этмасдан селектив қайтариш мумкин:

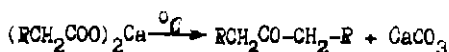


Карбон кислота ва унинг ҳосилаларини қайтариш билан альдегид, спирт ёки алкан олиш мумкин.

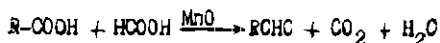
Карбон кислота тузларини ишқорлар иштирокида 250—300°C киздирилса, парчаланиш кетади ва алкан ҳосил бўлади:



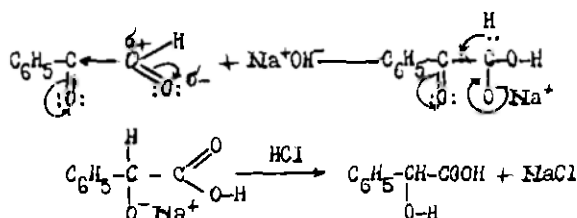
Карбон кислоталарнинг кальцийли, барийли, торийли, церийли тузлари киздирилганда кетонларга ўтади:



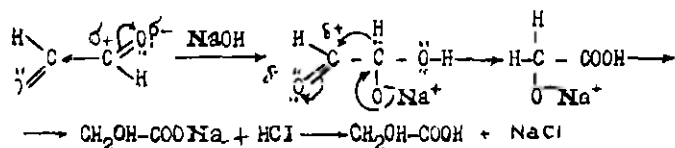
Агар қайтариладиган кислота ортиқча миқдордаги чумоли кислота аралашмаси билан MnO катализатор юзасидан 300—400°C да ўтказилса (юқори унум билан) альдегид олинади:



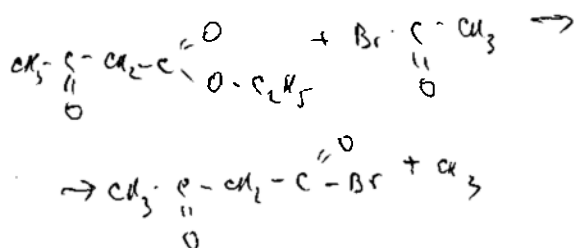
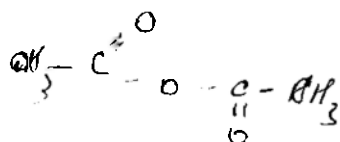
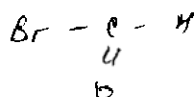
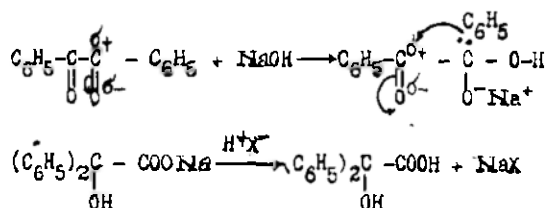
Айрим ичкимолекуляр қайтариш реакцияларини кўриб чиқамиз. Иккита карбонил гуруҳи тутган бирикмаларда ичкимолекуляр қайтариш кетади. Масалан, фенолглиоксаль ишқор эритмасида ичкимолекуляр қайтаришга киришади:



удди шундай реакцияга глиоксаль ҳам киришади:



им реакцияларда гидрид ўтиш бўлмасдан фенил гуруҳ
и. Бунга 1838—39 йилда Б. Либих ва Н. Зинин томон
кашф этилган бензилни ишқор эритмасида бензил
отага ўтиши мисол бўлади:



Фойдаланилган адабиётлар

1. Нейланд О. Я. Органическая химия. М.: «Высшая школа», 1990 г.
2. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1. 700 с. Т. 2. 6. Перевод с англ. под редак. проф. Н. И. Суворова, М.: «Мир». 19.
3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Пере с нем. под редак. проф. В. М. Потапова, М.: «Химия». 1979 г. 83.
4. Марч Дж. Органическая химия. Т. 1. 380 с., Т. 2. 504 с. Т. 3. 46. Т. 4. 468 с. Перевод с англ. под редак. чл.-корр. АН СССР И. П. лецкой. М.: «Мир». 1987 г.
5. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1. 84 и Т. 2. 888 с. Перевод с англ. под редак. акад. А. Н. Несмеянова. «Мир». 1988 г.
6. Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии. М.: «Хим» 1990 г. 560 с.
7. Гинзбург О. Ф., Завгородний В. С., Зубрицкий Л. М., Павлова J Ралль К. Б., Севбо Д. П., Стадничук М. Д. Практикум по органиче химии. Синтез и идентификация органических соединений. Под г проф. О. Ф. Гинзбурга и член-корр. АН СССР А. А. Петров «Высшая школа». 1989 г. 317 с.
8. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Перевод с англ. под д-ра умч. наук Л. А. Яновской. М.: «Мир». 1987 г. 485 с.
9. Курбатов Ю. В. Принципы и методы окисления и восстано органических соединений. Учебное пособие. Изд-во СамГУ. 259 с.

МУНДАРИЖА

- | | |
|-----|--|
| I | Боб. Алифатик қаторидаги радикал алмашиниш реакциялари |
| II | Боб. Тўйланган углевод атомида борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари |
| III | Боб. Электрофил бирикмиш реакциялари |
| | 1. Алкиллаш реакциялари |
| | 2. Ациллаш реакциялари |
| | 3. Аминлаш реакциялари |
| IV | Боб. Металлорганик бирикмалар ёрдамида синтезлар |
| | 1. Магнийорганик бирикмалар |
| | 2. Рухорганик бирикмалар |
| | 3. Литийорганик бирикмалар |
| | 4. Натрийорганик бирикмалар |
| V | Боб. Конденсация реакциялари ва карбонил бирикмаларнинг таутомерияси |
| | 1. Альдол-кродон конденсацияси |
| | 2. Мураккаб эфирлар конденсацияси |
| | 2а. Бензоин конденсацияси |
| | 2б. Кето-енол таутомерланиш |
| | 3. Ацетоспирт кислота эфири асосида синтезлар |
| | 4. Малон эфири асосида синтезлар |
| VI | Боб. Оксидланиш реакциялари |
| VII | Боб. Қайтариш реакциялари |
| | Фойдаланилган адабиётлар |