

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

Қ.Н.АХМЕДОВ, Х.Й.ЙЎЛДОШЕВ

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ

(Қайта ишланган 2-нашр)

Ўқув қўлланма

Иккинчи қисм

Тошкент
«Университет»
2003

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

Қўлланманинг иккинчи қисми олти бобдан иборат бўлиб, ҳар бир боб материаллари органик реакцияларнинг механизмлари асосида синфлаштирилган ва таҳлил қилиб берилган. Қўлланмадан университетларнинг бакалаврият талабалари, магистрлари, аспирантлари ва ўқитувчилари фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар: проф. А. А. Зияев, проф. Д. Ю. Юсупов

Қудрат Нигматович Аҳмедов, Ҳоджимурод Йўлдошев

ОРГАНИК КИМЁ УСУЛЛАРИ (иккинчи қисм)

Муҳаррир *А. Абдушукуров*

Босишга рухсат этилди 10.06.2003 й. Қоғоз бичими 60x84¹/₁₆. Нашриёт ҳисоб табоғи 16,6. Шартли босма табоғи 26,4. Адади 1000 нусха. Буюртма № 47.

«Университет» нашриёти. Тошкент — 700174. Талабалар шаҳарчаси, М. Улуғбек номидаги ЎзМУ маъмурий бино, 2 қават, 7-хона.

Ўзбекистон Матбуот ва ахборот агентлигининг Янгийўл китоб фабрикасида босилди. Янгийўл ш., Самарқанд кўчаси, 44.

1. Боб. Ароматик қатордаги алмашиниш реакциялари

§ 1. Ароматик бирикмаларда борадиган реакциялар ҳақида умумий тушунчалар

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

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

Бензол ҳалқасининг барқарорлигини Э. Хюккель (1931й.) квант кимёвий ҳисоблашлар асосида тушунтириб берди. Очиқ занжирли бирикмадан ёпиқ занжирли конъюгирланган система ҳосил бўлганда, ҳалқа бўлиб π -электронларнинг делокалланиши содир бўлади ва натижада маълум қисм энергиянинг камайиши кузатилади. Бу энергияга делокалланиш энергияси дейилади. Шунинг учун бундай системада бирикиш реакцияси қийин боради, чунки бирикиш барқарор конъюгирланган системанинг бузилишига олиб келади.

Бу хилдаги ҳалқали системалар учун иккита боғловчи молекуляр (айниган) орбиталларнинг бўлиши характерли бўлади. Иккала молекуляр орбиталларнинг энергия қийматлари бир хил бўлади. Конъюгирланган ҳалқали система барқарор бўлиши учун боғловчи молекуляр орбиталлар электронлар билан тўлиши керак.

Назарий ҳисоблашлар ҳам кўрсатадики, жуда барқарор ҳалқали системалар бўлиши учун иккала боғловчи молекуляр орбиталлар π -электронлар билан тўлган бўлиши зарур. Бундан ташқари, ҳалқали системада битта куйи жойлашган молекуляр орбиталь бўлиб, унинг бир жуфт π -электронлари бор. Бу орбиталнинг энергияси боғловчи молекуляр (айниган) орбиталларнинг энергиясидан кичик бўлади.

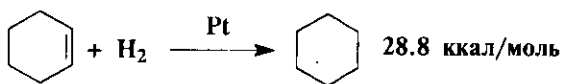
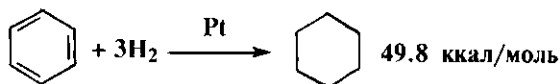
Шу айтилганларга асосланиб, Э.Хюккель ўзининг конъюгирланган ҳалқа тутган системаларнинг барқарорлиги қоидасини яратди.

Э. Хюккелнинг қоидасига биноан текис тузилишга эга бўлган ёпиқ ҳалқали конъюгирланган системалар ҳалқада $(4n+2)\pi$ электронлар тутса, термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади. Бунда $n=0,1,2\dots n$ натурал сонлардир.

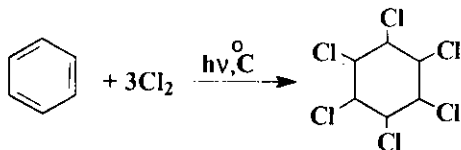
Демак, конъюгирланган ҳалқа тутган системалар 2,6,10,14,18... π -электронлар тутса, молекулалар барқарор бўлади.

Э.Хюккель қоидаси асосида ароматик бирикмаларнинг барқарорлигини ва реакцияга киришиш қобилиятини тушунтириш мумкин бўлади.

Бензол ва циклогексенни гидрогенлашда ажралиб чиқадиган иссиқликни таққослаб қанча фарқ борлигини билиш мумкин:

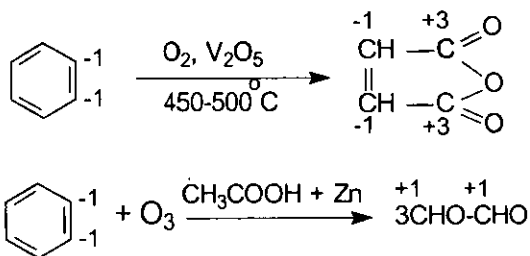


Агар бензол ҳалқасида ҳам худди циклогексенга ўхшаш учта конъюгирланмаган қўш боғлар бўлганда эди, гидрогенлаш реакциясида уч барабар кўп иссиқлик ажралиб чиқиб, $28.8 \times 3 = 86,4$ ккал./молга тенг бўлар эди. Аммо бензолни гидрогенлашда $49,8$ ккал/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Ҳисоблаб топилган ва бензолни гидрогенлашда ажралиб чиққан иссиқлик фарқи $86,4 - 49,8 = 36,6$ ккал/молга тенг. Бу иссиқлик барқарорлик (делокалланиш) ёки резонанс энергияси деб аталади. Демак, бензол ҳалқаси кутилганга нисбатан ҳам мустаҳкам молекула бўлиб, у ҳосил бўлганда $36,6$ ккал/моль энергия кам ажралиб чиқади. Ҳалқали делокалланиш натижасида молекуланинг барқарорлиги ортади. Шунинг учун бензолни хлорлаш нур ва қиздириш таъсирида боради:



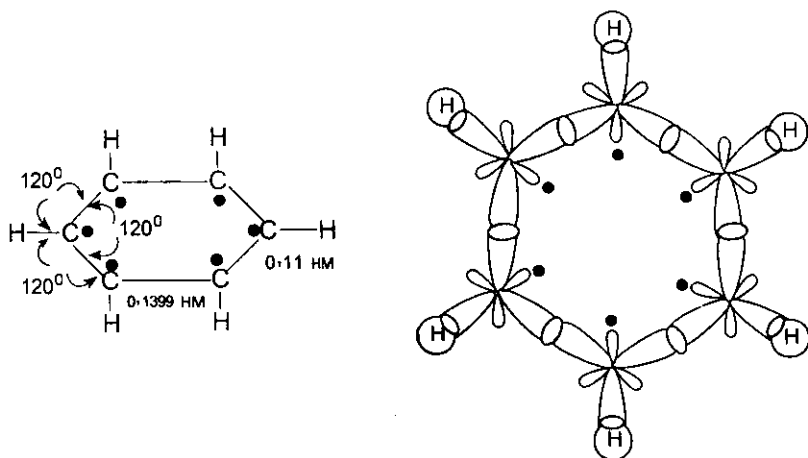
Бензолни оксидлаш ҳам кислород билан юқори ҳароратда ката-

лизатор (V_2O_5) иштирокида ёки кучли оксидловчилар таъсирида бо-
ради:



Бензолни электронографик текшириш шуни кўрсатадики, моле-
кула юқори симметрияга эга бўлиб, тўғри ясси олти қиррали бур-
чакдан иборат. Углерод атомлари тўғри олти қиррали ёпиқ занжир-
нинг буцакларида жойлашган бўлиб, боғлар орасидаги бурчак 120° ,
углерод-углерод боғларининг узунлиги эса $0,1399$ нм га тенг бўлиб,
қиймат жиҳатидан эквивалентдир.

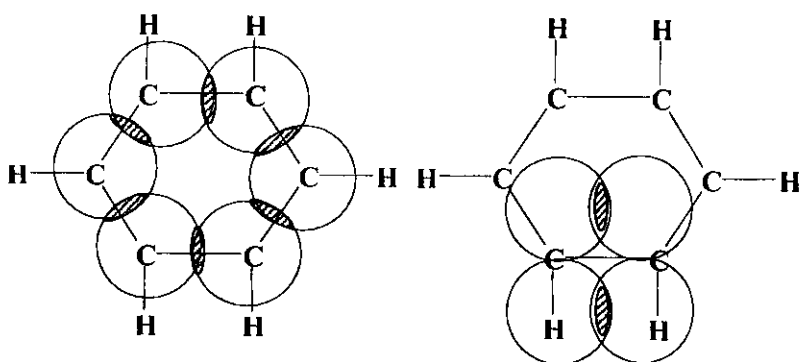
Қуйидаги расмда бензол молекуласи σ -боғларининг схемаси кел-
тирилган:



Расм 1. Бензол молекуласи σ - боғларининг ҳосил бўлиш схемаси

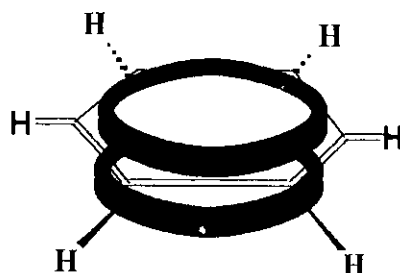
Расм 1 дан кўриниб турибдики, бензол молекуласини ташкил
қилувчи ҳамма углерод атомлари sp^2 - гибридланиш ҳолатида бўлиб,
ҳар бир атом учтадан σ -боғ ҳосил қилади ва яна биттадан p -орбита-
лини бериб, конюгирланган олтига π -электронлар системасини ҳосил
қилишга сарфлайди. Бу p -орбиталлар бир-бирини максимал қоплай-

ди ва умумий π - электронлар системасини ҳосил қилади. p -Орбиталларнинг кўриниши гантелга ўхшаган бўлиб, бензол ҳалқаси текислигига нисбатан перпендикуляр ҳолда жойлашган ва бир-бирини бензол текислиги устида ва остида ёнлама қоплайди. Буни бензол молекуласи π -боғларини ҳосил бўлиш схемасида кўриш мумкин (Расм 2):



Расм 2. Бензол молекуласи π -боғларини ҳосил бўлиш схемаси

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



Бензол молекуласининг дипол momenti нолга тенг, чунки у қутбланган эмас.

Алкилбензоллар қутбланган бўлганлиги сабабли дипол momenti-га эгадирлар. Дипол momenti алкил гуруҳдан бензол ҳалқаси томон йўналган. Қуйида айрим ароматик бирикмаларнинг дипол momenti қийматлари (μ) келтирилган.

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

Бензол ва унинг гомологлари шароитга ва ҳужум қилаётган реагентнинг табиатига қараб қуйидаги тур реакцияларга киришади:

1. Электрофил ўрин алмашилиш реакциялари;
2. Радикал ўрин алмашилиш реакциялари;
3. Бирикиш реакциялари.

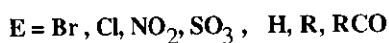
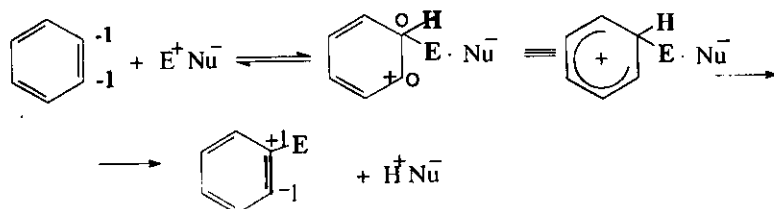
Мана шу реакциялардан биз асосан электрофил механизмда борадиган ўрин алмашилиш реакцияларини кўриб чиқамиз.

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

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

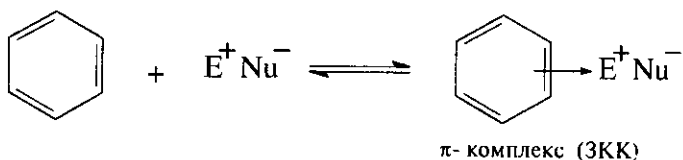
Ароматик бирикмаларни галогенлаш, нитролаш, сульфолаш, алкиллаш ва ациллаш реакциялари S_E2 электрофил ўрин алмашилиш механизми бўйича боради.

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

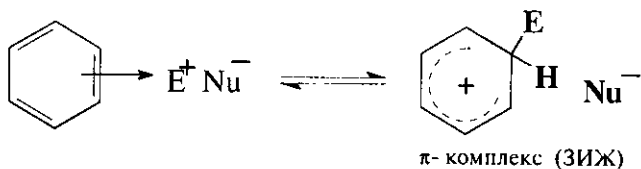


Бензол ва унинг гомологлари ҳар қандай электрофил реагентлар билан реакцияга киришганда оралиқ комплекслар ҳосил қилади.

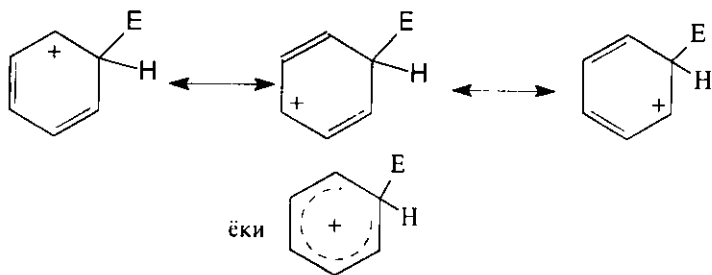
Дастлаб, электрофил заррача-карбокатион ёки кучли қутбланган молекуланинг мусбат зарядланган қисми $E^+ Nu^-$ ароматик бирикмага ҳужум қилиб, унинг π -электронлари ҳисобига π -комплекс ёки заряд кўчган комплекс (ЗКК) ҳосил қилади:



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



σ -Комплекс конъюгирланган карбокатион бўлиб, мусбат заряд бешта углерод атомлари орасида делокалланган, олтинчи углерод атоми эса sp^3 — гибридланиш ҳолатида бўлиб, конъюгирланган системада қатнашмайди. Конъюгирланган карбокатиондаги электрон зичлигининг тақсимланишини учта резонанс формулалар орқали тасвирлаш мумкин:

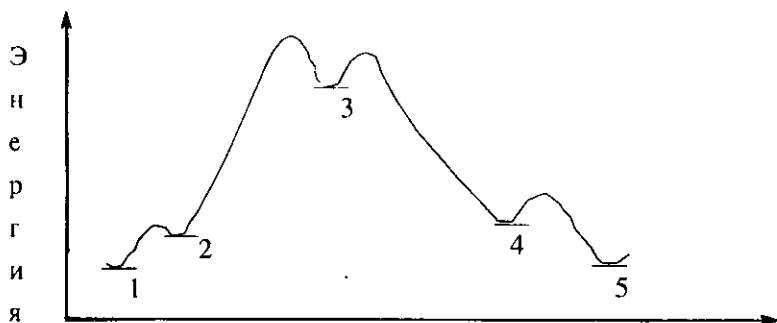


σ -Комплекс барқарорлиги кам бўлган заррача бўлиб, унинг ҳосил бўлиши бензол ҳалқасининг мустақкам π -электронлар системаси-

нинг бузилишига олиб келади. σ -Комплекسدан H^+ ёки E^+ осон ажралиб чиқиб, яна барқарор бензол системаси ҳосил бўлади. Аммо кўп ҳолларда σ -комплексдан протон осон ажралиб чиқади ва алмашган бензол ҳосил бўлади. Шуни айтиш лозимки, оралиқ маҳсулот сифатида бошқа π -комплекс ҳосил бўлиши мумкин. Бу комплексда эса электрофил заррача вазифасини протон ўтайди.

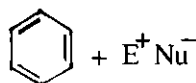
Электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг тезлиги σ -комплекснинг ҳосил бўлиши билан аниқланади.

Куйидаги 3-расмда электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг энергетик диаграммаси келтирилган:

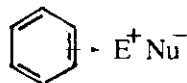


Расм 3. Электрофил алмашиниш реакциясининг энергетик диаграммаси

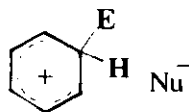
1. Дастлабки ҳолатнинг энергияси



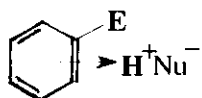
2. π -комплекс — 1 нинг энергияси



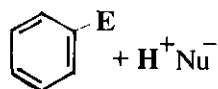
3. σ -комплекснинг энергияси —



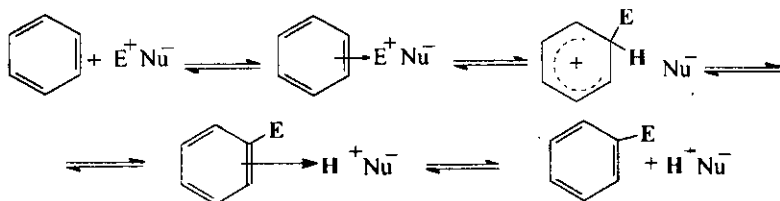
4. π -комплекс — 2-нинг энергияси



5. Охирги ҳолатнинг энергияси



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



Ароматик бирикмаларда борадиган электрофил ўрин алмашилиш реакциялари қайтар реакциялардир. Уларнинг йўналиши энергетик омилларга (бошланғич ва охири ҳолатининг энергиясига, C—E боғнинг энергиясига) ва электрофил E⁺Nu⁻ ва электрофугнинг H⁺ Nu⁻ нисбий фаоллигига боғлиқ.

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

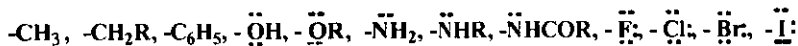
Агар кираётган гуруҳ σ-комплексда мумкин қадар маълум бир ҳолатга йўналтирилган бўлса, электронодонор ўринбосарлар σ-комплексни барқарорлаштиради.

Бензол ҳалқасининг о- ёки п-ҳолатларида жойлашган ўринбосарлар таъсирида σ-комплекснинг барқарорлиги ошади ва унинг мусбат заряд қиймати камаяди.

Ўринбосарларнинг σ-комплексда қатнашишини кўрсатмоқ учун резонанс формулалардан фойдаланиш мумкин.

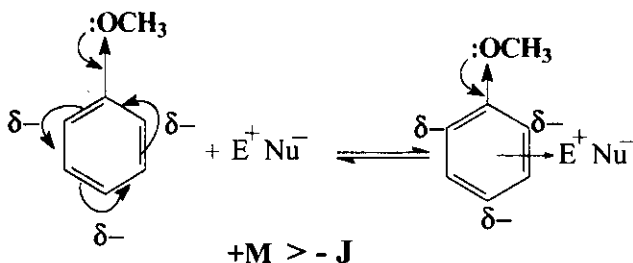
Ўринбосарлар ўз хусусиятига қараб икки хил бўлади: 1. Электронодонор ўринбосарлар; 2. Электроноакцептор ўринбосарлар.

1. Электронодонор ўринбосарлар:

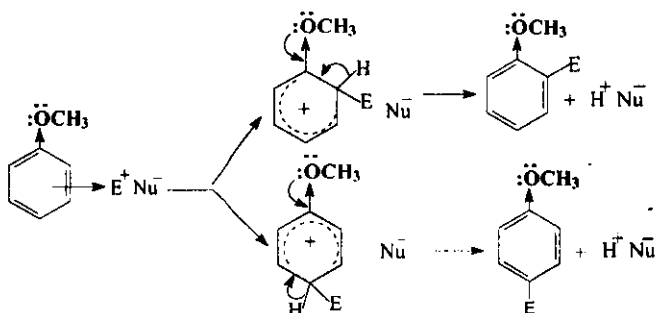


Бу ўринбосарлар биринчи қатор ўринбосарлари - орто-, пара-ҳолатларга йўналтирувчилар деб аталади. Биринчи қатор ўринбосарлари бензол ҳалқасидаги электрофил ўрин алмашилиш реакцияларини боришини осонлаштиради ва кираётган электрофилни асосан,

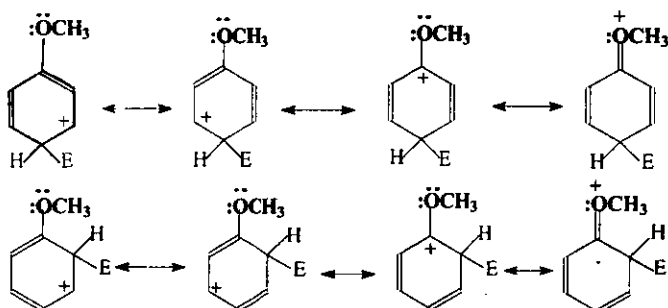
о- ва п-ҳолатларга йўналтиради, чунки, электронодонор ўринбосарлар σ -комплексдаги мусбат заряд қийматини камайтиради ва унинг барқарорлигини оширади. Буни эса анизолда борадиган электрофил алмашиниш реакциясида яққол кўриш мумкин:



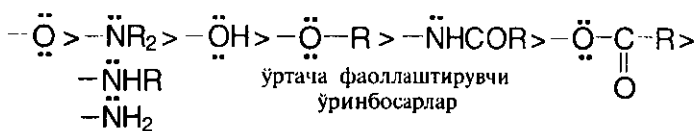
Электронодонор ўринбосар - метокси гуруҳ σ -комплексдаги мусбат зарядни делокалланишида қуйидагича қатнашади:



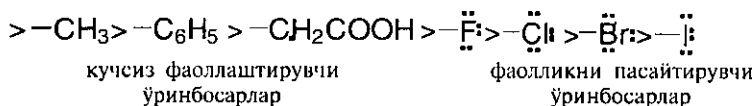
σ -Комплекс барқарорлиги ошишини резонанс формулалар орқали аниқроқ кўрсатиш мумкин:



Шуни айтиш керакки, тажриба усули билан биринчи гуруҳ ўринбосарларнинг nisбий фаоллаштириш қатори аниқланган бўлиб, у қуйидаги тартибда ўзгаради:



кучли фаоллаштирувчи
ўринбосарлар



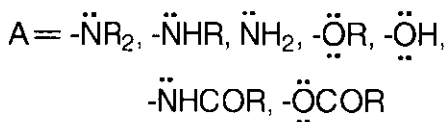
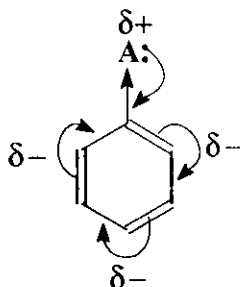
Электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг йўналиши ва тезлиги биринчидан, турғун ҳолатда бўлган реакцияга киришмаган молекула электрон булути зичлигининг тақсимланишига яъни, статик омилга, иккинчидан, реакция вақтида ароматик ҳалқа электрон булути зичлигини қайта тақсимланишига яъни динамик омилга боғлиқ.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

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

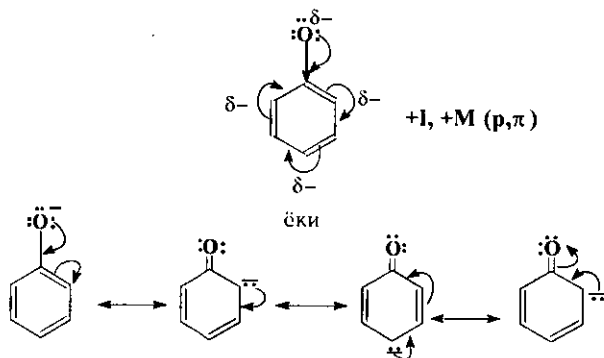
Бензол ҳалқаси ўринбосарларининг таркибидаги гетероатомлари тақсимланган электрон жуфтларига эга бўлса, улар мусбат (p, π-туташиш) мезомер таъсир ёки манфий индукцион таъсир намоён қилади.

Манфий индукцион таъсирнинг йўналишини электроманфийлиги углерод атомига нисбатан катта бўлган гетероатомлар аниқлайди.

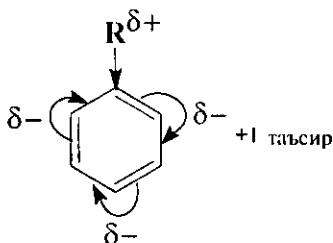
Азот ва кислород атоми тутган ўринбосарларнинг +M таъсири –I таъсирдан кучлироқ бўлганлиги сабабли, бундай ўринбосарлар ароматик ҳалқани фаоллаштиради, яъни ҳалқанинг электрон булути зичлигини бензолга нисбатан кескин оширади. Буни қуйидаги формула орқали тасвирлаш мумкин:



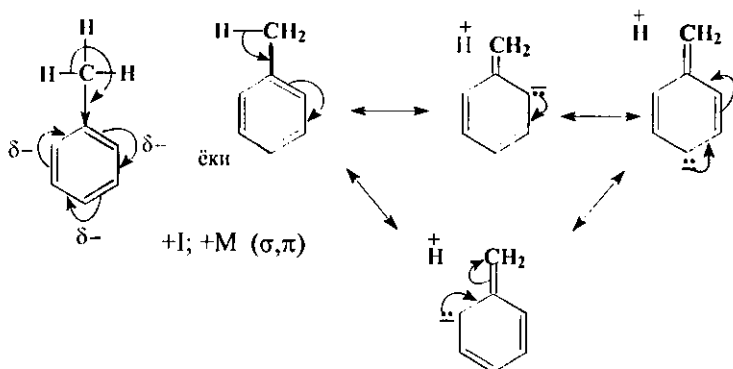
Кислороднинг аниони энг кучли орто-, пара-ҳолатга йўналтирувчи ўринбосар бўлиб, у +M таъсир (p, π-туташиш) ва +I таъсирни намоён қилади. Бу ҳолатни қуйидаги резонанс формулалар ёрдамида тасвирлаш мумкин:



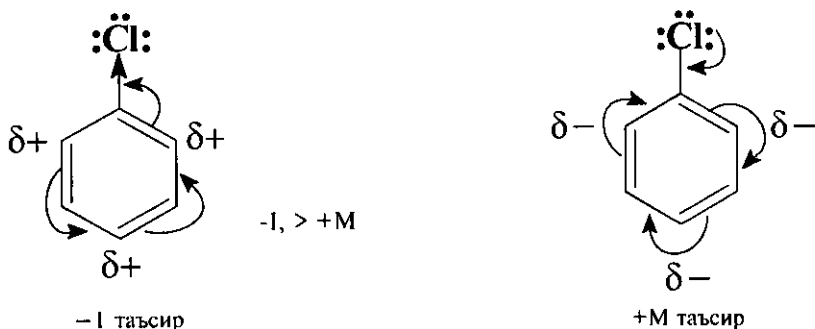
Алкил радикаллар мусбат индукцион таъсир ҳисобига ароматик ҳалқанинг электрон булути зичлигини оширади:



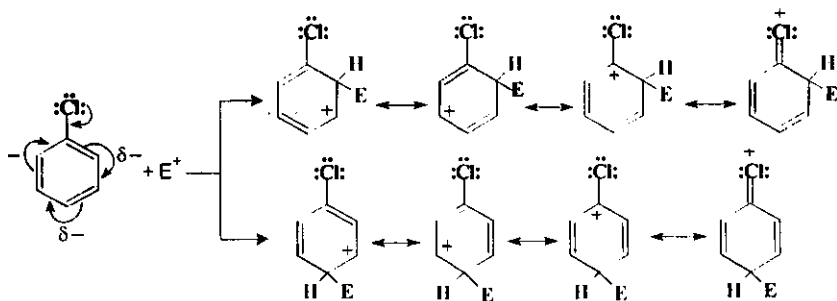
Метил гуруҳнинг ароматик ҳалқа билан таъсирлашуви +I таъсир ва +M таъсир (σ,π-туташиш) ҳисобига содир бўлади:



Агар молекула таркибида галоген атоми бўлса ароматик ҳалқанинг реакцияга киришиш қобилияти нисбатан ёмонроқ бўлади. Шунга қарамасдан галогенларнинг орто-, пара-ҳолатларга йўналтириш таъсири кучли ифодаланган бўлади. Ҳалқанинг реакцияга киришиш қобилиятининг пасайишига галоген атомининг кучли электроманфий элемент эканлиги сабабчи бўлади. Галогенарен молекуласининг турғун ҳолатдаги электрон булути зичлигининг тақсимланишига галоген атомининг манфий индукцион таъсири таъсир қилади ва натижада реакцияга киришмаётган молекуланинг орто- ва пара-ҳолатларида қисман мусбат заряд ҳосил бўлади:



Демак, хлорбензол молекуласи турғун ҳолатда бўлганда, электрон булути зичлигининг тақсимланиши орто- ва пара- алмашиниш боришига мойиллик бермайди. Аммо электрофил реагент ҳужум қилган пайтида галогеннинг +M мезомер таъсири (p, π -туташиш) асосий ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлади ва орто-, пара-алмашиниш содир бўлади. Бу жараённи қуйидаги резонанс формулалар орқали ифодалаш мумкин:

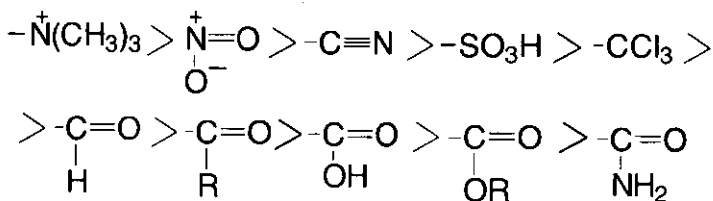


II. Электроноакцептор ўринбосарлар:

$-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{N}^+(\text{R})_3$

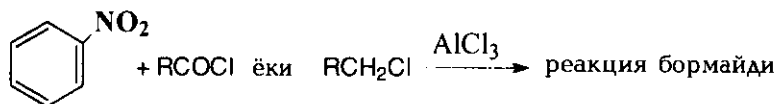
Бу ўринбосарларни иккинчи қатор ўринбосарлари -мета ҳолатга йўналтирувчилар деб аталади. Иккинчи қатор ўринбосарлари бор бирикмаларда электрофил ўрин алмашилиш реакциялари ёмон ва қаттиқ шароитда боради. Иккинчи қатор ўринбосарлари ароматик ҳалқанинг S_E2 механизм бўйича реакцияга кириш қобилиятини пайсайтиради.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

Мета-ҳолатга йўналтирувчи ўринбосарларнинг фаоллиги қуйидаги тартибда камаяди:

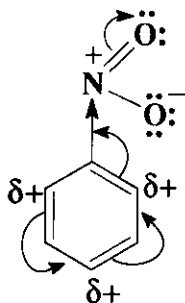


Иккинчи қатор ўринбосарлари айрим электрофил ўрин алмашилиш реакцияларининг бормаслигига сабабчи бўлади.

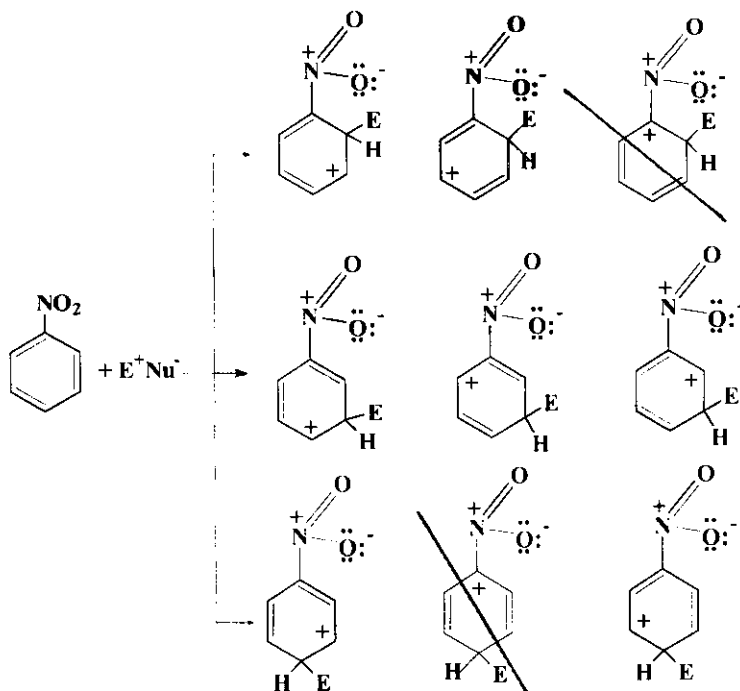
Нитробензол, бензой альдегидни Фридель-Крафтс реакцияси бўйича алкиллаш ва ациллаш мумкин эмас:



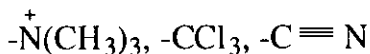
Электронпоакцептор $-NO_2$, $-C\equiv N$, $-COR$, $-CHO$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONaI$ ўринбосарларнинг ароматик ҳалқа билан таъсирлашуви манфий индукцион ва мезомер таъсирлар ҳисобига бўлади:



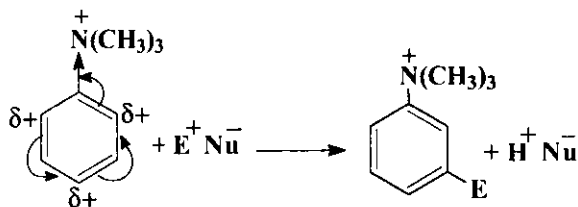
Агар биз нитробензол молекуласида электрофил алмашинишда ҳосил бўладиган σ -комплексларнинг тузилишини ва уларнинг барқарорлигини солиштирсак, бунда уч турли йўналиш бўлиши мумкин:



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

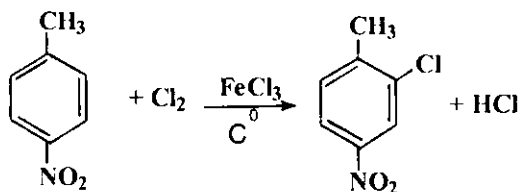


каби ўринбосарлар $-I$ таъсирга эга (μ таъсир нолга тенг) бўлиб, электрофил ўрин алмашиниш реакциялари боришини қийинлаштиради ва электрофил заррачани m -ҳолатга йўналтиради:

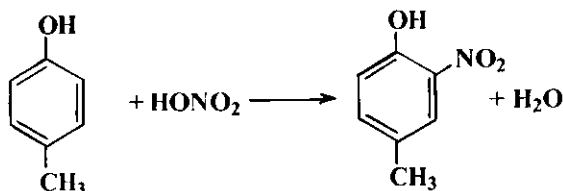


Бензол ҳалқасида иккита ўринбўсар бўлса, йўналтириш келишилган ёки келишилмаган бўлади.

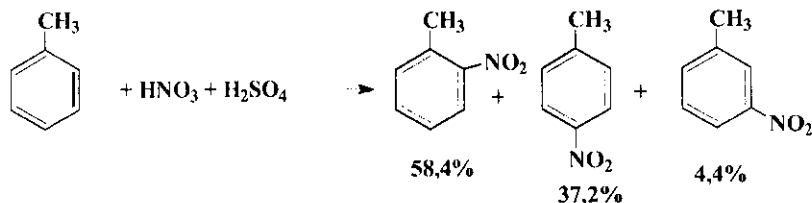
п-Нитрогтолуолни нитроланса, кираётган хлор муайян бир ҳолатга йўналтирилади. Бу келишилган йўналтиришга мисол бўлади:



Қуйидаги реакция эса келишилмаган йўналтиришга мисолдир:



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



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

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

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

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

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

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

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

Жадвал

Моноалкилбензолларни нитролаш маҳсулотларининг унуми ва изомерларининг нисбати

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

Пара-нитробирималарни кўп миқдорда (72,7%) ҳосил бўлиши-ни электрон ва фазовий тушунчалар ёрдамида тушунтириш мумкин.

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

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

Орто- ва пара-изомерларнинг нисбатига ўринбосарнинг -I таъсири кучли таъсир қилади. Индукцион таъсир орто-ҳолатнинг реакцияга киришиш қобилиятини кескин камайтиради. Аммо ўринбосарнинг пара-ҳолатга таъсири нисбатан кам бўлади. Шунинг учун фтор-, бром-, хлор- ва иодбензоллар нитроланганда орто-изомер 12-38%, мета-изомер 0,9-1,8% ва пара-изомер 87-60% атрофида ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, реагентнинг тузилиши ва табиати ароматик ҳалқада борадиган электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг тезлигига ва танловчанлигига таъсир қилади.

Электрофил реагент қанча кучсиз Льюис кислотаси бўлса, унинг бензол гомологлари билан реакцияси тезлиги орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Электрофил реагент қанча кучли Льюис кислотаси бўлса, реакциялар тезлиги орасидаги фарқ шунча кичик бўлади.

Қуйидаги жадвалда толуолни бензолга нисбатан нисбий реакцияга киришини қобилияти ва турли электрофил ўрин алмашиниш реакциялардаги изомерларнинг тақсимланиши келтирилган (жадвалга қаранг).

Жадвал

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

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

Демак, электрофил реагент қанча фаол бўлса, субстрат-ароматик ҳалқанинг асослик хоссаси изомерларнинг ҳосил бўлишига шунча кам таъсир қилади.

Электрофил реагентнинг бензол гомологларининг орто-, пара- ва мета-ҳолатларининг реакцияга киришдаги танловчанлиги унинг кислоталик хоссасига боғлиқ бўлади.

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

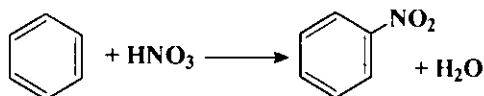
§ 2. Нитролаш реакциялари

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

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

Реакцияларни олиб боришда нитроловчи агентларнинг электрофил кучини ва концентрациясини, реакция ҳароратини, давомийлигини, эритувчиларни ўзгартириш мумкин.

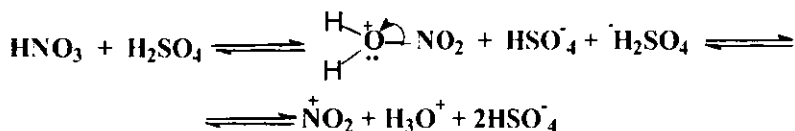
Бензол концентранган нитрат кислота билан жуда секин нитролаш реакциясига киришади ва нитробензолни беради:



Агар реакция концентранган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмасида олиб борилса, реакциянинг тезлиги кескин ортади.

Умуман, бензол ва унинг гомологлари нитролаш реакцияси кислоталарнинг 1:2 нисбати аралашмасида 50–60°C атрофида олиб борилади.

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

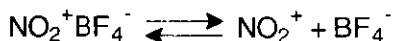


Нитрат кислота сульфат кислотада HO^- ва NO_2^+ ионларга диссоцияланади. Нитрат кислотанинг диссоцияланишидан олдин унинг гидроксил гуруҳи протонлашади. 1 моль нитрат кислота ва 2 моль сульфат кислота орасида реакция бориб, юқоридаги мувозанат рўй беради.

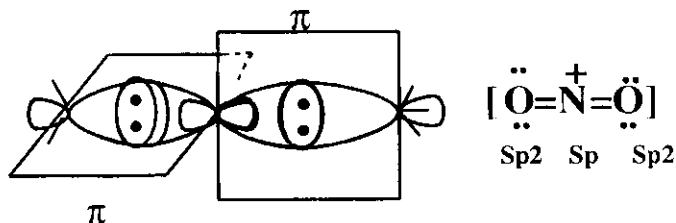
Умуман, нитроний катион бирор анион A^- билан боғланган бўлади. A^- анионнинг табиатига қараб, озми ёки кўпми қутбланган боғ ($\text{N}^{\delta+} - \text{A}^{\delta-}$) ҳосил бўлади ва натижада нитроловчи агентнинг фаоллиги ўзгаради:



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

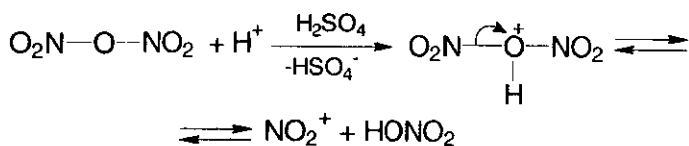


$\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ тузининг кристаллари рентгенструктур анализ қилиб, нитроний катионнинг тузилиши аниқланган. Нитроний катион чизикли тузилишга эга бўлиб, азот sp -, кислород эса sp^2 -гибридланиш ҳолатларида бўлади. Азотнинг гибридланган иккита орбиталлари чизикли, гибридланган орбиталлари эса ўзаро перпендикуляр жойлашган (расм 4) бўлади:

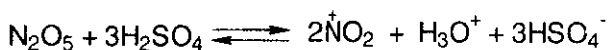


Расм 4. Нитроний катионининг тузилиши

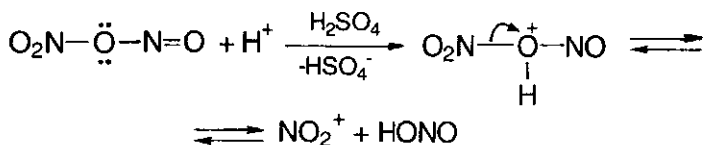
Азот (V)- оксиди кучли нитроловчи агентлар қаторига кириди. Унинг фаоллигини ошириш учун сульфат кислота ёки BF_3 қўшилади. Катализатор азот оксидининг марказий кислород атоми билан таъсирлашиб комплекс ҳосил қилади. У диссоциацияга учраб, нитроний катион ва нитрат кислота молекуласини беради:



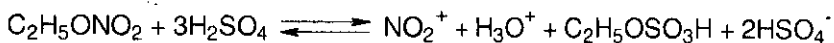
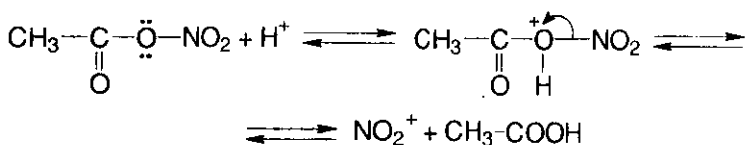
Бу аралашманинг молекуляр массаси криоскопик усул билан аниқланганда 1 моль азот (V)- оксиди ва 3 моль сульфат кислота иштирок этиши, яъни олтига заррача борлиги топилган:



Азот (IV)- оксидининг димери ҳам протон ва апротон катализаторлар - H_2SO_4 , AlCl_3 , BF_3 таъсирида:

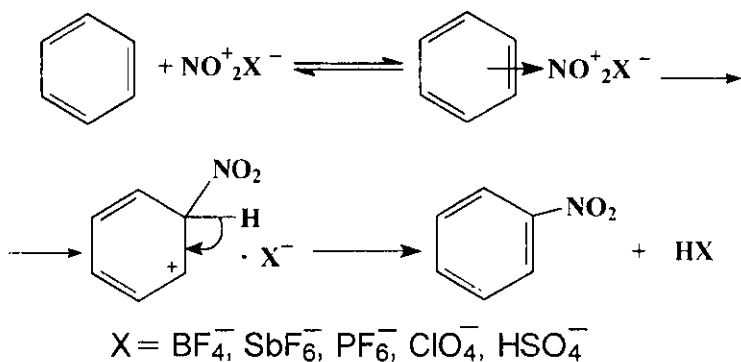


Ацетил- ва этилнитратлар ҳам концентрланган сульфат кислота билан таъсирлашиб кучли нитроловчи агентларга ўтади:

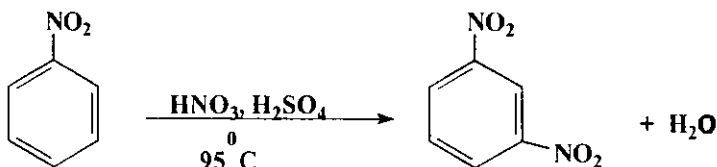


Бу нитроловчи агентлар билан фаол ароматик бирикмаларни нитролаш мумкин. Масалан, полиҳалқа ва гетероҳалқа тугган бирикмалар ацилнитратлар — $\text{CH}_3\text{COO}-\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{NO}_2$, билан нитроланади.

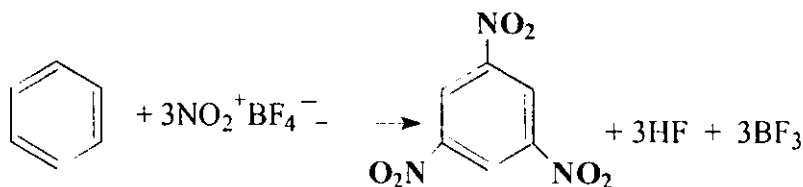
Ароматик бирикмаларни нитролаш турли ўтиш ҳолатлари — π - ва σ — комплекслар ҳосил қилиш билан боради. Электрофил заррача вазифасини нитроний катион ёки унинг бошқа анионлар билан ҳосил қилган ион жуфтлари NO_2^+X^- бажаради:



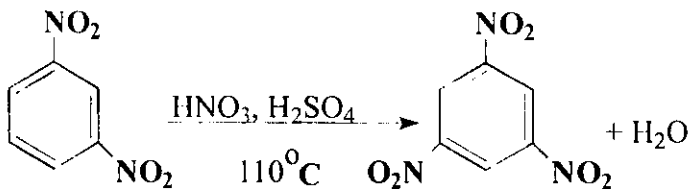
Бензол ҳалқасига иккинчи нитрогуруҳни киритиш нисбатан қийинлашади, чунки NO_2 кучли электроноакцептор ўринбосардир. Шунинг учун нитролаш концентранган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси билан 95°C да олиб борилади:



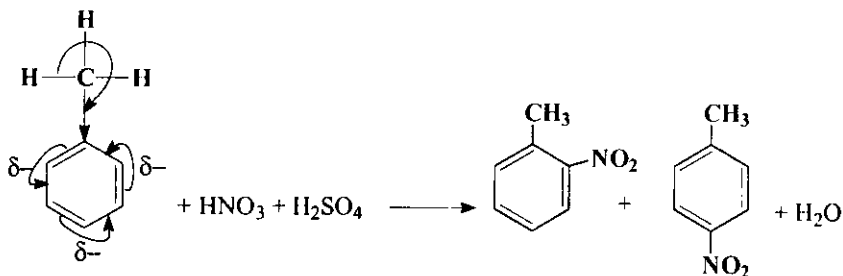
Агар бензол нитроний тетрафторборат билан нитроланса озгина бўлса ҳам 1,3,5-тринитробензол ҳосил бўлади:



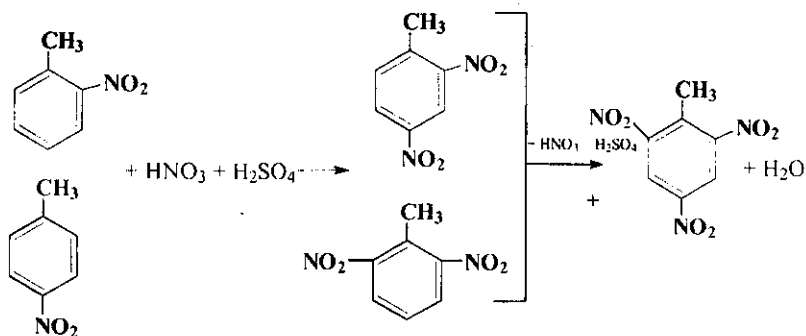
м — Динитробензолни нитролаш эса юқори ҳароратда (110°C) сувсиз нитрат кислота билан олеум иштирокида олиб борилади:



Бензолга нисбатан унинг гомологлари нитролаш реакциясига осон киришади, чунки алкил гуруҳ ҳалқанинг фаоллигини оширади. Тoluол нисбатан юқори фаолликка эга бўлган ароматик бирикма, чунки метил гуруҳ ўзининг +I ва +M таъсирлари ҳисобига ҳалқанинг орто- ва пара- ҳолатларининг электрон булути зичлигини оширади:



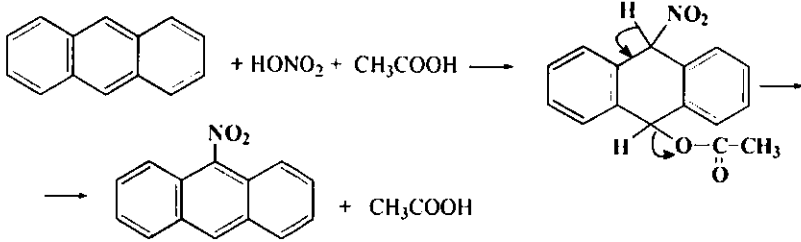
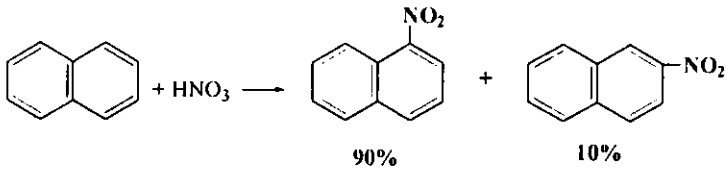
Тoluолни нитролаш саноат аҳамиятига эга бўлиб, реакция натижасида 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади. Дастлаб о- ва п-нитротолуол кейин эса динитротолуол ва ниҳоят 2,4,6-тринитротолуол ҳосил бўлади:



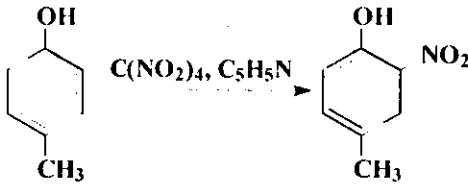
Тoluол молекуласига биринчи нитрогуруҳни киритиш оддий нитроловчи аралашма ёрдамида 20°C да иккинчисини концентрланган нитрат ва сульфат кислота билан 60°C да ва ниҳоят учинчисини киритиш 110°C да олиб бoрилади.

2,4,6-Тринитротолуол кучли портлаш хусусиятига эга, шунинг учун ўқ-дорилар тайёрлашда ишлатилади.

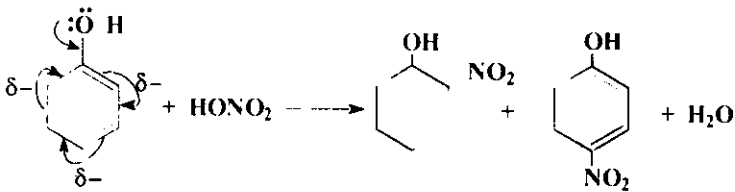
Нафталин ва айниқса, антрацен бензолга нисбатан осон нитроланади. Нафталин концентрланган нитрат кислота билан, антрацен эса нитрат кислотанинг сирка килотадаги эритмасида нитроланади:



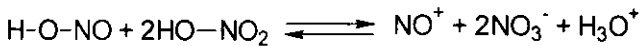
Фенол ва ароматик аминларни нитролаш учун жуда майин нитроловчи реагентлар - $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ва суюлтирилган нитрат кислота иш-латилади:



Фенол осон нитроланади, чунки OH гуруҳ кучли электронодонор ўринбосар бўлганлиги учун ҳалқанинг фаоллигини оширади. Шунинг учун нитролаш суюлтирилган нитрат кислота билан 20°C да олиб борилади:

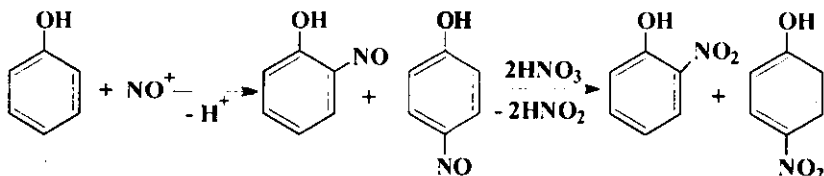


Реакция нитрат кислота таркибидаги нитрит кислотадан ҳосил бўладиган нитрозоний катионинг ҳужуми билан боради:

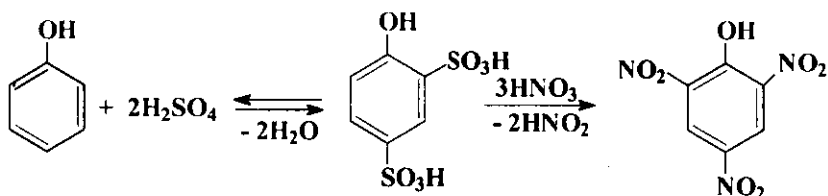


Нитрозоний катион электрофил реагент бўлиб, фенол билан S_E2 механизмда реакцияга киришади.

Реакция натижасида о- ва п-нитрозофеноллар ҳосил бўлади, улар нитрат кислота ҳисобига оксидланиб, нитробирикмаларга ўтади:

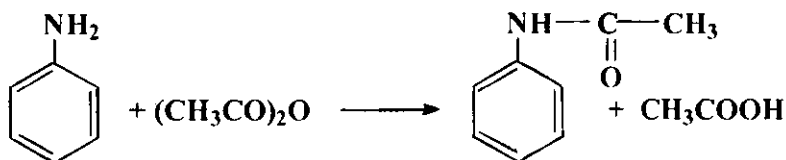


Фенол молекуласига тўғридан-тўғри бир неча нитрогуруҳни киритиб бўлмайди. Бундай бирикмаларни олиш учун, дастлаб фенол сульфоланади ва фенол дисульфокислотага айлантирилади. Сўнгра о- ва п-ҳолатда жойлашган сульфокислота қолдиғи нитрогуруҳ ёрдамида сиқиб чиқарилади, ҳатто фенолнинг бўш о-ҳолатига ҳам учинчи нитрогуруҳ киритилади:

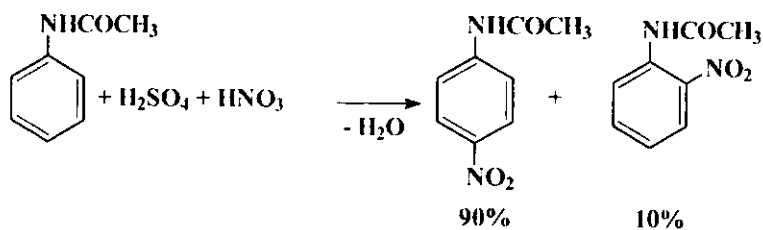


Ароматик аминларни тўғридан-тўғри нитролаш мумкин эмас, чунки улар нитрат кислота таъсирида оксидланади ёки туз беради. Бу туз нитроланса, асосан м-нитроаминобирикма ҳосил бўлади.

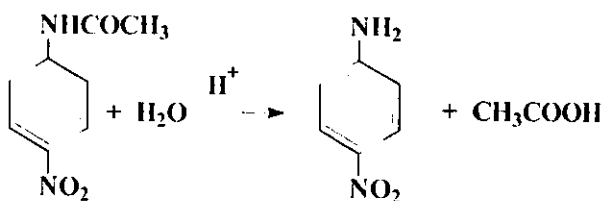
о- ва п-нитроаминобирикмаларни синтез қилиш учун, дастлаб аминугуруҳни ациллаш орқали ҳимоя қилинади ва ацетоаминогуруҳга айлантирилади. Шундай қилинса, оксидланиш реакциялари бормайди:



Ацетиламинугуруҳ электронодонор хусусиятини сақлаб қолади, кираётган нитрогуруҳни о- ва п-ҳолатга йўналтиради. Агар нитролаш реакцияси паст ҳароратда (0°C) олиб борилса, асосан п-изомер ҳосил бўлади:

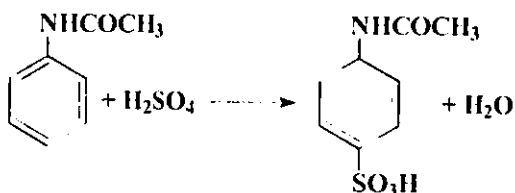


Бу аралашма суюлтирилган ишқор ёки кислота билан қиздирилса, фақат p-нитроанилин ажратиб олинади:

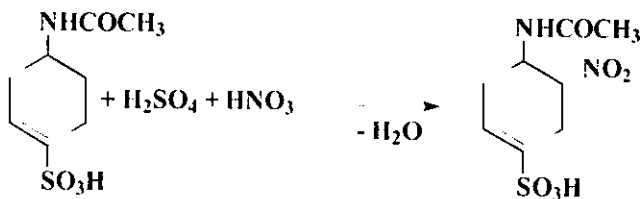


o-Нитроанилин ёки o-нитроацетанилид олиш учун икки хил усулдан фойдаланилади:

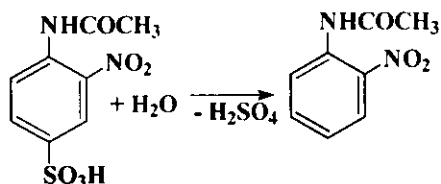
1. Ацетанилид сульфат кислота билан сульфоланади:



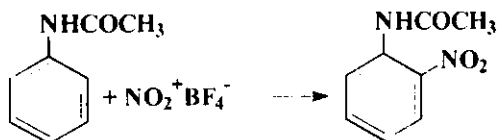
Ҳосил бўлган сульфобирикмага нитроловчи аралашма таъсир этилса, нитролаш реакцияси кетади:



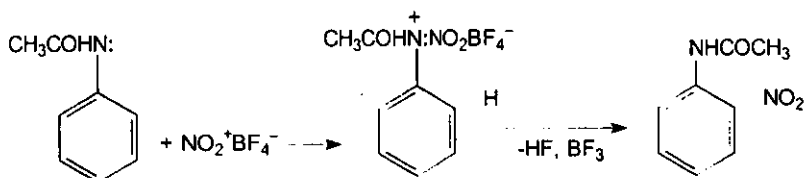
Сульфогурӯҳни чиқариб юбориш учун реакция маҳсулотни сув билан қайнатилади:



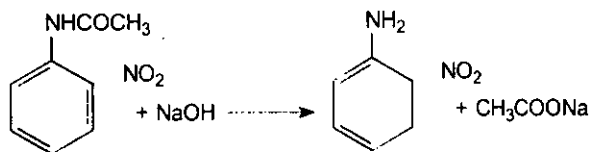
2. Агар ацетанилид нитроний тетрафторборат билан нитроланса, фақат о-нитроацетанилид ҳосил бўлади:



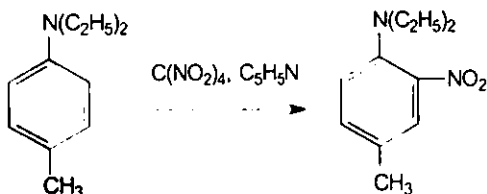
Бу реакцияда азотнинг тақсимланмаган электронлари ҳисобига комплекс ҳосил бўлади ва ички молекуляр ўзгариш ҳисобига о-нитроацетанилидга ўтади:



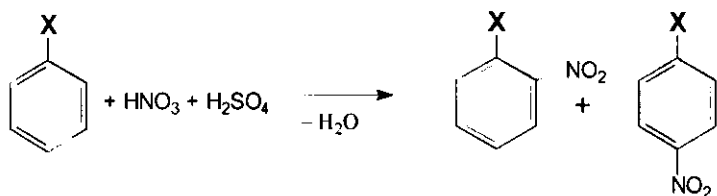
о-Нитроацетанилид гидролиз қилинса, о-нитроанилинга айланади:



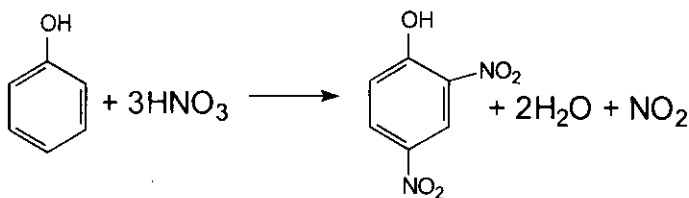
Учламчи аминларни нитролаш тетранитрометан $-\text{C}(\text{NO}_2)_4$ билан пиридин эритмасида олиб борилади:



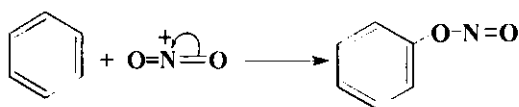
Галогенбензолларни нитролаш нисбатан қийин боради. Галоген атоми кучли индукцион таъсирга эга бўлганлиги учун бензол ҳалқаси электрофил алмашиниш реакциясига ёмонроқ киришади. Аммо галогенбензол нитроловчи аралашма билан 150^oСда ва узоқ вақт давомида қиздирилса, орто- ва пара-галогеннитробензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



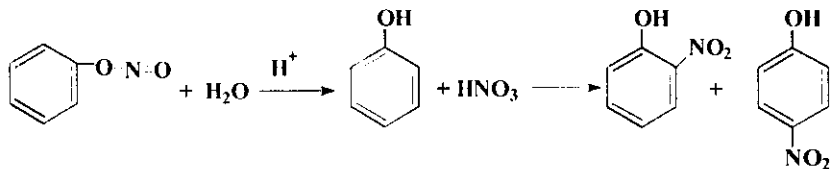
Ароматик углеводородларни нитролаш вақтида қўшимча реакциялар боради. Айниқса, катализатор -Hg(NO₃)₂ иштирокида бензол оксидланиб фенолга, у нитролашга учраб, 2,4-динитрофенолга ўтади:



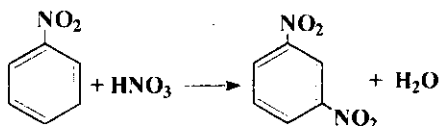
Агар нитролаш реакциясида нитроний катион бензол ҳалқасига кислороди билан ҳужум қилса нитрозоефир ҳосил бўлади:



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



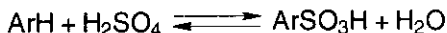
Реакцияда қўшимча маҳсулот сифатида яна м-динитробензол ҳосил бўлади:



§ 3. Сульфолаш реакциялари

Ароматик бирикмалар молекуласи таркибига сульфогуруҳ кириш реакциясига сульфолаш деб аталади.

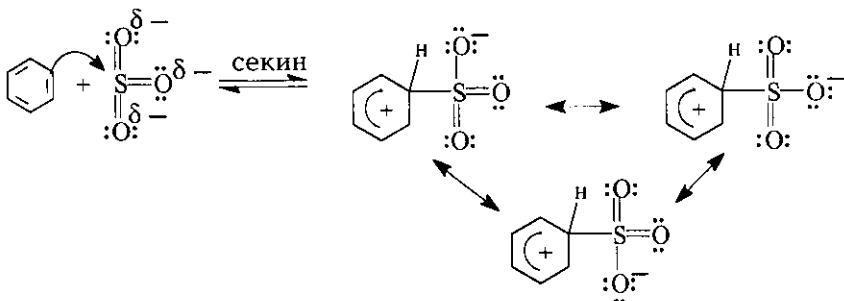
Ароматик бирикмаларни сульфолаш сульфат кислота, олеум, сульфат ангидрид, хлорсульфон кислота, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ ва AlCl_3 , пиридин сульфотриоксид, диоксансульфотриоксидлар билан олиб борилади. Сульфолаш электрофил ўрин алмашилиш реакцияси бўлиб, уни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



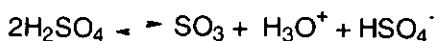
Бензолни сульфолаш тутайдиган сульфат кислота (сульфат кислотада сульфат ангидриди эриган) билан олиб борилади.

Сульфолаш реакциясининг механизми хлорлаш, нитролаш реакция механизлари каби батафсил ўрганилган эмас. Эҳтимол, асосий сульфоловчи реагент вазифасини тутайдиган сульфат кислотадаги сульфат ангидриди бажаради.

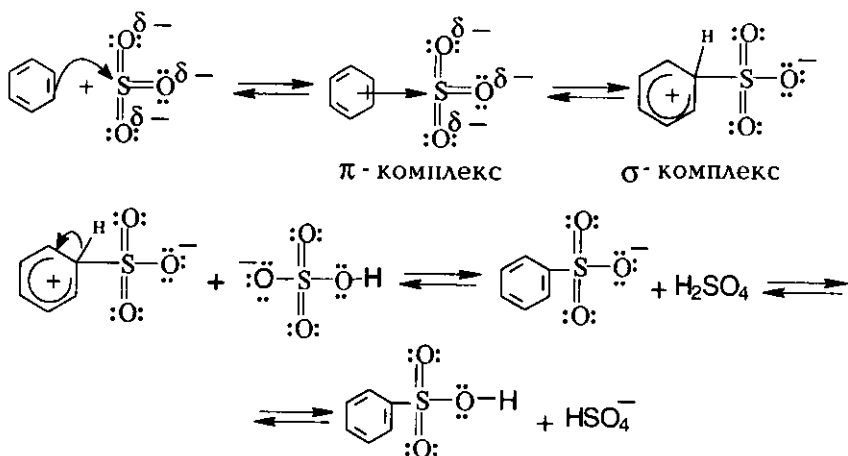
Сульфолаш жараёни бензол молекуласининг бир жуфт электронларини сульфат ангидриднинг олтингурут атомига беришдан бошланади. Икки сабабга кўра олтингурут электрон жуфтларининг акцептори вазифасини ўтайди. Биринчидан, олтингурут атомининг электроманфийлиги ($\alpha = 2,5$) кислородга нисбатан ($\alpha = 3,5$) кичик бўлганлиги учун, унда электрон булuti зичлигининг каммати мавжуд. Иккинчидан, ҳосил бўладиган SO_3 -гуруҳланишнинг резонанс барқарорлигида бўлади:



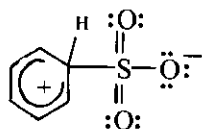
Сульфат ангидрид олеумда эркин ҳолда ва сульфат кислотадан қуйидагича ҳосил бўлади:



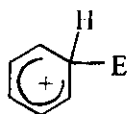
Сульфат ангидрид бензол билан қуйидагича реакцияга киришади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган σ -комплекс



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



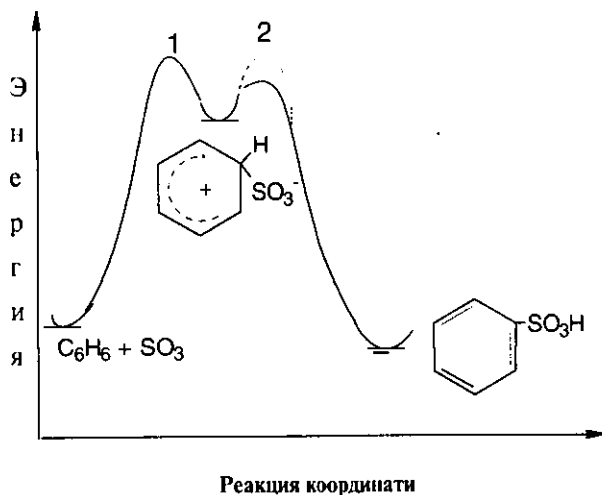
эса карбокатиондан иборат.

Сульфоланг бошқа электрофил ўрин алмашиниш реакциялари-

дан фарқ қилади. Биринчидан, у қайтар жараён, иккинчидан эса реакция учун озгина миқдорда изотоп эффект мавжудлиги характерли ҳисобланади. Бу реакциянинг асосий хусусиятини яхшироқ тушуниш учун унинг энергетик профилини кўздан кечириш лозим. Сульфолаш реакциясида SO_3 ни бензол — SO_3 аддуктидан тортиб олиш учун энергетик тўсиқ жуда кам энергия талаб этади, чунки реакция қайтар ва σ — комплекснинг икки томонидаги энергетик тўсиқ баландлиги тахминан бир хил. Демак, ўтиш ҳолатлари энергиялари ҳам бир хил бўлади (расм 5).

Бикутбланган σ — комплексдан протонни тортиб олиш бошқа σ — комплексдан протонни тортиб олишга қараганда қийинроқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, бикутбланган σ — комплексдан протонни тортиб оладиган қарши анион $:\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ни комплексга яқинлашиши қийин, чунки бу анион билан комплексдаги SO_3^- гуруҳнинг манфий заряди орасида бир-бирини итариш содир бўлади.

Шундай қилиб, реакциянинг охири босқичида σ — комплексдаги $\text{C}-\text{H}$ боғдан протонни тортиб олиш нитролаш ва галогенлаш реакцияларидагига нисбатан жуда секин боради, бунинг натижасида қисман изотоп эффект содир бўлади.



Расм 5. Бензолни сульфолаш (—) ва пердейтеробензол (— — —) реакцияларининг энергетик диаграммаси.

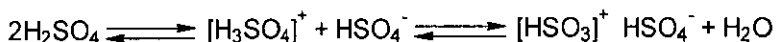
1 — ўтиш ҳолати (—)

2 — ўтиш ҳолати (— — —)

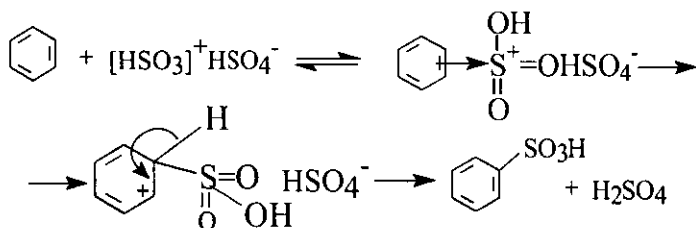
5-Расмдан кўриниб турибдики 1-ўтиш ҳолати билан 2-ўтиш ҳолати энергияси бир-бирига жуда яқин ва реакция қайтар.

σ — Комплексадаги C—H боғни узишга қараганда C—D боғни узиш учун энергия кўпроқ талаб этилади. Демак, ҳар гал молекула охириги ўтиш ҳолатлари орқали ўтганда C—D боғни узиш учун C—H боғга nisbatan энергия кўп сарф бўлади.

Протонлашган сульфат ангидрид сульфат кислотадан ҳосил бўлади ва кислота қолдиғи билан ион жуфтини беради:

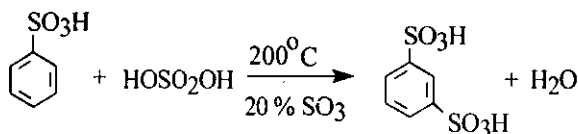


Ион жуфти бензол ҳалқасига хужум қилади ва ўтиш комплексларини (π — ёки ЗКК ҳамда σ — ёки зич ион жуфти) ҳосил қилади:



Сульфолаш реакциясининг бошқа электрофил реакциялардан фарқи шуки, бу реакция қайтардир, яъни сульфолаш жараёнида ҳосил бўлган сув сульфобирикмани гидролизлайди. Шу сабабли олеум таркибида сульфат ангидриднинг миқдори қанча кўп бўлса, реакция шунча яхши боради.

Бензол ҳалқасига биринчи сульфогуруҳ киритиш паст ҳароратда боради. Лекин иккинчи сульфогуруҳни киритиш учун эса 200°C дан юқорида 20% ли олеум билан қиздириш талаб қилинади:



Сульфобирикмалар олишнинг иккинчи усулида 1 моль ароматик бирикмага 2 моль хлорсульфон кислота таъсир эттирилади:



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

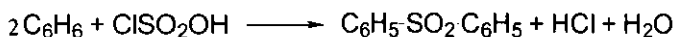
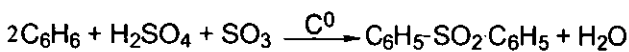
Сульфокислота олишнинг учинчи усулида ароматик бирикмаларга олтинугурт (IV)-оксиди, концентрланган хлорид кислота ва AlCl_3 таъсир эттирилади:



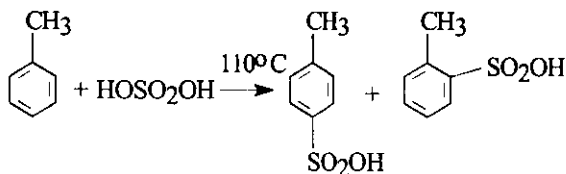
Ароматик бирикмаларни сульфолашда турли реакциялар боради: Биринчи реакция-сульфолаш реакциясининг қайтар реакция эканлигидир.

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

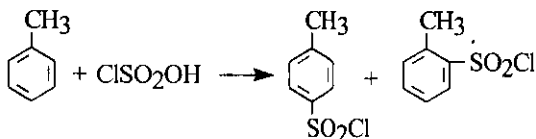
Учинчи қўшимча реакция-сульфонлар ҳосил бўлади:



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

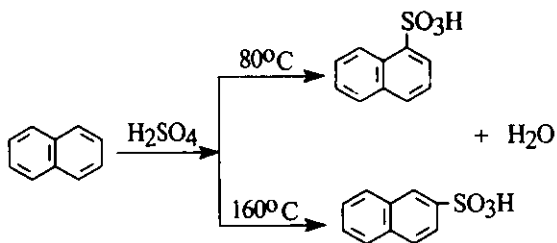


Толуолни сульфоҳлорлаш сахарин олишнинг бир босқичи ҳисобланади. Сульфоҳлорлаш хлорсульфон кислота билан олиб борилади. Реакция натижасида пара- ва орто-толуолсульфоҳлоридларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

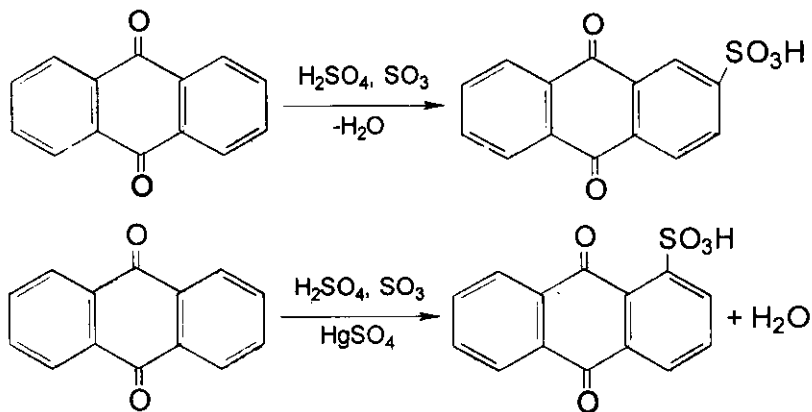


Аралашмадан кристалл пара-толуолсульфоҳлорид суюқ орто-толуолсульфоҳлориддан филтрлаб ажратиб олинади.

Нафталинни сульфолаганда реакция шароитига қараб, α - ёки β -нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади. Паст ҳароратда асосан, α -, юқори ҳароратда эса β -нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади:

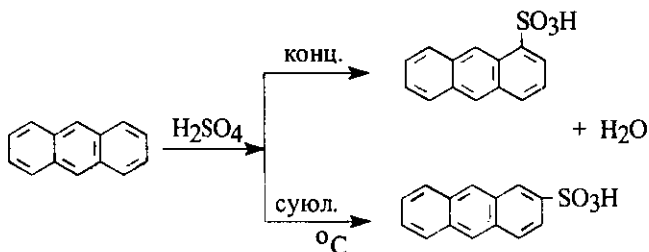


Антрахинон сульфоланганда β-антрахинонсульфо кислота ҳосил бўлади. Аммо реакцияда катализатор сифатида симоб сульфат (М.А.Ильинский 1891 йил) қўлланилса, асосан α-изомер чиқади:



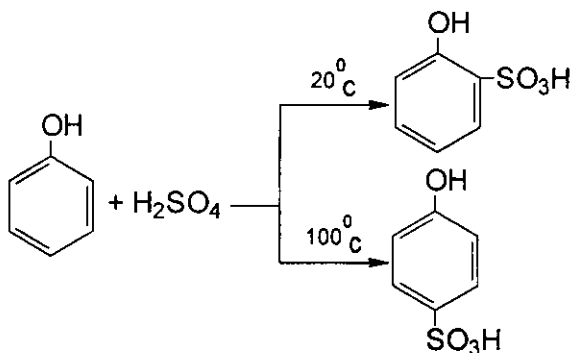
Катализатор антрахиноннинг α-ҳолати ҳисобига симборганик бирикма ҳосил қилади ва у сульфат ангидрид таъсирида α-антрахинонсульфо кислотасига айланади.

Антраценни сульфолаш эса ҳароратта ва сульфат кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Паст ҳарорат ва концентранган сульфат кислотасида асосан α-антраценсульфо кислота, юқори ҳарорат ва суюлтирилган кислотасида эса β-антраценсульфо кислота ҳосил бўлади:



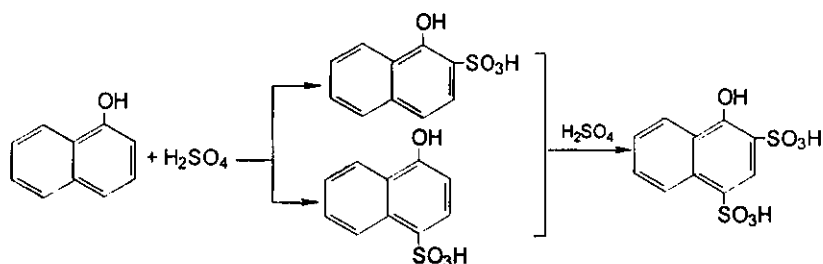
Фенол ва нафтолларни сульфолаш катта аҳамиятга эга, чунки улардан олинadиган бўёқларнинг сувда эрувчанлиги юқоридир.

Фенол сульфолаганда, о- ва п-фенолсульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади, уй ҳароратида о-изомер, 100°C да эса п-изомер ҳосил бўлади:

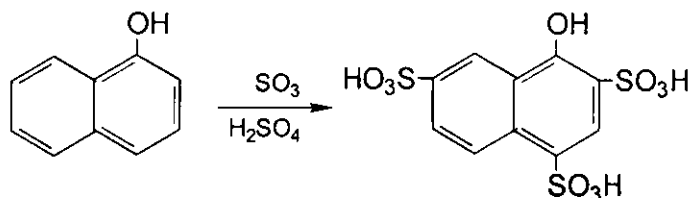


Фенолга майин таъсир этадиган сульфолаш агентларидан пиринсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид таъсир этилса, фақат п-фенолсульфокислота ҳосил бўлади.

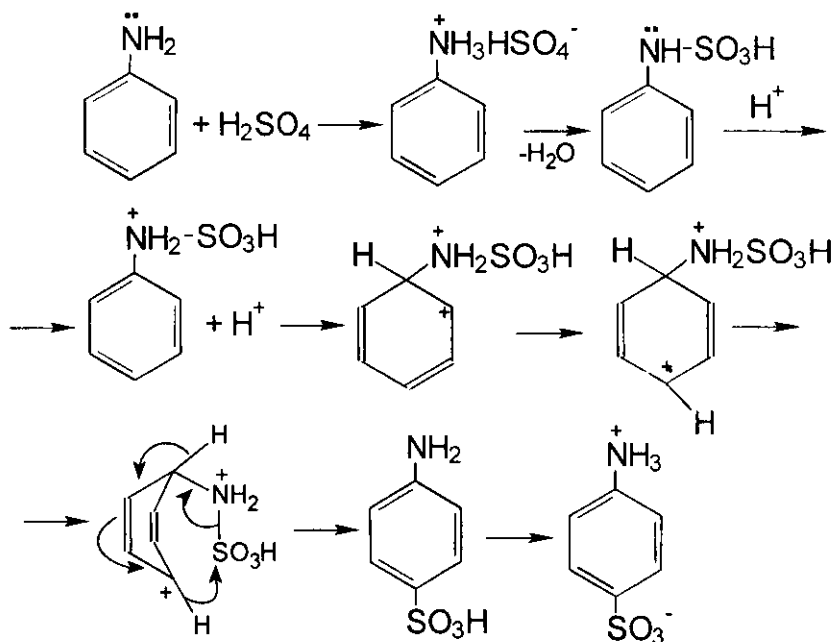
α -Нафтол сульфолаганса, дастлаб 1-нафтол-2- ва 1-нафтол-4-сульфокислоталарни ҳосил қилади. Агар нафтолни сульфат кислота билан сульфолаш узоқроқ вақт ичида олиб борилса, 1-нафтол-2,4-дисульфокислота ҳосил бўлади:



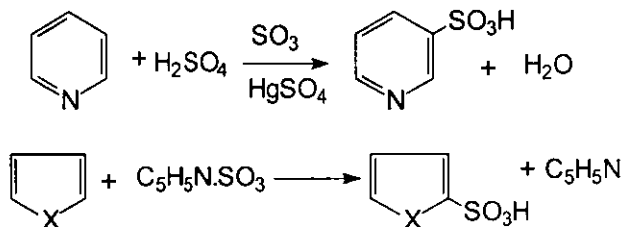
Тугайдиган сульфат кислота ёрдамида сульфолаганса, фақатгина битта модда-1-нафтол-2,4,7-трисульфокислота ҳосил бўлади:



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



Гетероҳалқа тутган бирикмалар-пиридин, фуран, тиофен, пиррол, пиридинсульфотриоксид, диоксансульфотриоксид ва бошқалар таъсирида осон сулфоланади:

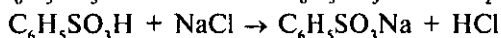
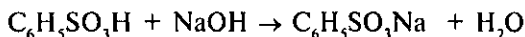


X=O, S, NH

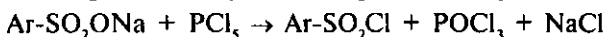
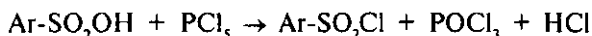
Сульфоқислоталар оқ, сув тортиб олувчи моддалар бўлиб, сувда жуда яхши эрийди, аммо натрийли тузи деярли эримайди.

Сульфокислоталардан турли органик бирикмалар синтез қилинади:

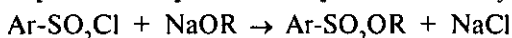
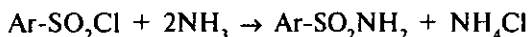
1. Сульфокислоталарни тузга айлантириш учун уларга ош тузи, ишқор таъсир этилади:



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

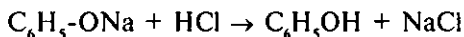
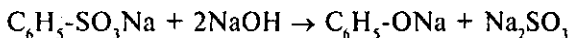


3. Сульфохлоридлар аммиак ёки аминлар билан сульфокислотанинг амидларини, алкоголятлар билан мураккаб эфирларини ҳосил қилади:

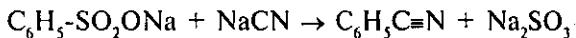


Сульфокислоталарнинг амидлари ёки уларнинг галогенли бирикмалари дезинфекция қилувчи моддалар ва доривор препаратлар сифатида ишлатилади.

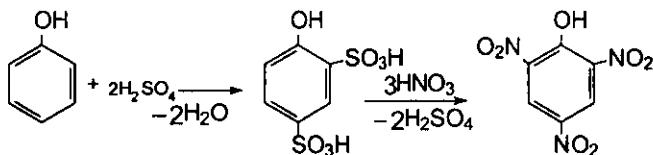
Сульфокислота сульфогуруҳини ўзини ҳам турли нуклеофил реагентлар билан алмаштириш мумкин. Сульфокислотанинг натрийли тузи ишқорлар билан қиздирилганда фенол ҳосил бўлади:



Сульфогуруҳнинг ўрнига нитрил гуруҳ киритиш мумкин:



Шунингдек сульфогуруҳни нитрогуруҳга алмаштириш мумкин. Пикрин кислота олиш реакциясида фенол дастлаб сульфоланади сўнгра унга концентранган кислота қўшилади:



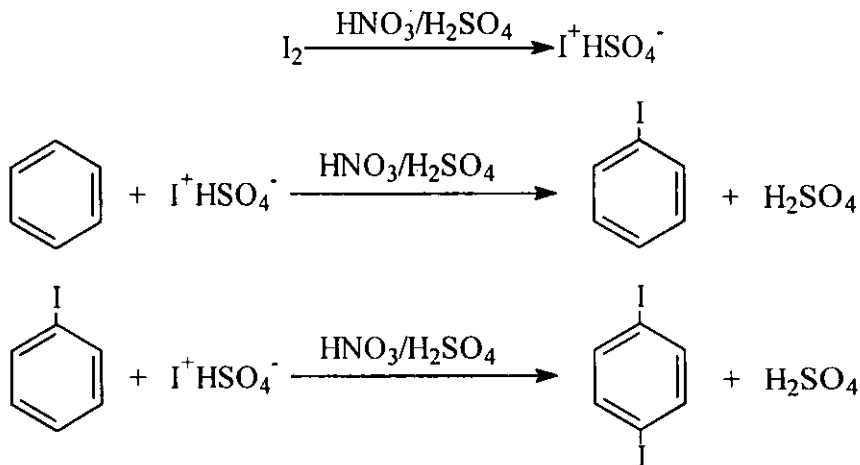
Бу мисолда иккита сульфогуруҳ нитрогуруҳга алмашади ва ҳатто учинчи нитрогуруҳ фенолнинг 6 ҳолатига киради.

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

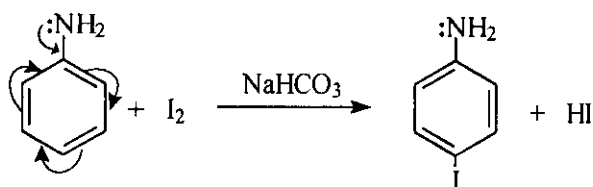
§ 4. ГАЛОГЕНЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

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

Ароматик бирикмаларни йодлаш оксидловчилар (HIO_3 , HNO_3 + H_2SO_4 , H_2O_2 , HgO) иштирокида олиб борилади. Оксидловчилар йодни кучли электрофил реагент-йод катионига I^+ айлантириб беради:

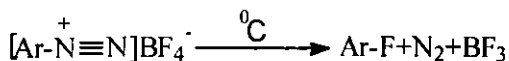


Фаол ароматик бирикмалар-аминлар, феноллар йод ёки хлорйод I^+Cl^- билан реакцияга киришади. Анилин йод билан оддий ҳароратда катализаторсиз реакцияга киришиб, пара-йоданилинни беради:

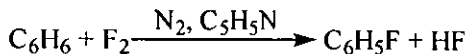


Реакция натижасида ҳосил бўлган HI, NaHCO₃ ёрдамида нейтралланади.

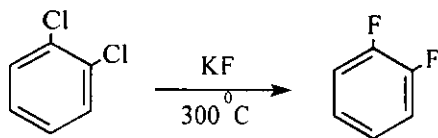
Ароматик бирикмаларни тўғридан-тўғри фторлаш камдан-кам ишлатилади, чунки реакция жуда шиддатли кетади ва алмашилиш реакциясидан ташқари углерод-углерод боғининг узилиши ҳамда бириқиш реакцияси боради. Шунинг учун фторароматик бирикмалар диазобирикмалар орқали синтез қилинади:



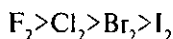
Монофтор бирикма олиш учун бензолнинг пиридиндаги эритмасига -15°C да фторнинг азотда суолтирилгани таъсир эттирилади:



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

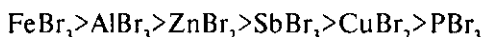


Галогенларнинг аренлар билан реакцияга кириш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камаяди:

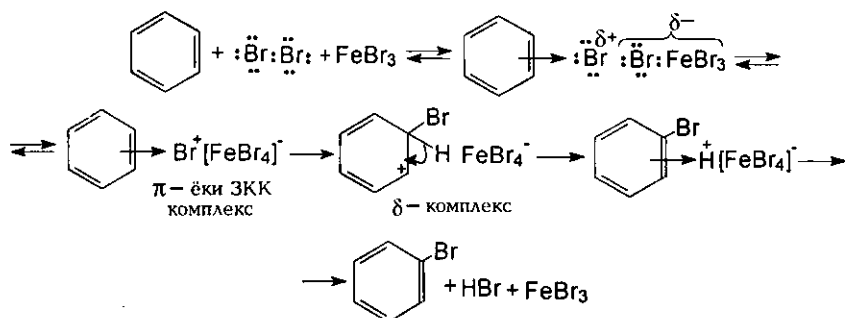


Аренларни галогенлаш учун Льюис кислоталардан — FeCl₃, FeBr₃, ZnCl₂, AlCl₃, айрим фаоллаштирувчи реагентлардан — I₂, Ag⁺ClO₄⁻, ҳамда қутбли эритувчилардан — диоксан, сув, сирка кислота ва нит-

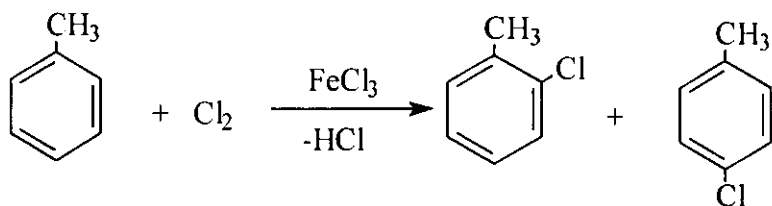
робирикмалардан фойдаланиш мумкин. Катализаторларнинг фаоллиги қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



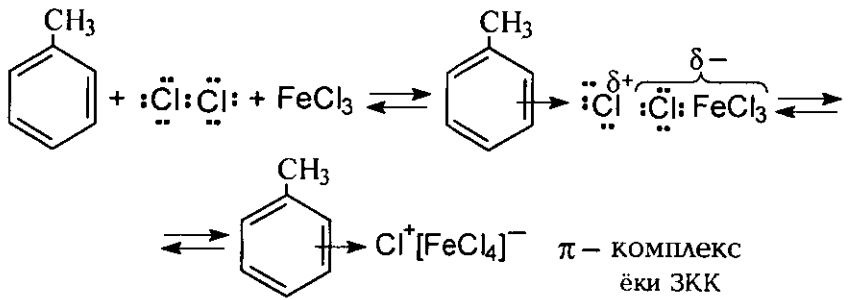
Асосли хоссаси юқори бўлган, яъни кучли электронодонор ўринбосарлар тутган аренларнинг ўзи галоген молекуласини қутблашда қатнашади ва σ -комплекс (ёки зич ион жуфти) ҳосил қилишини энгиллаштиради. Умуман, аренларни галогенлаш электрофил ўрин олиш реакциясидир. Дастлаб галоген молекуласи арен, катализатор иштирокида қутбланади, сўнгра π - (ёки заряд кўчган) ва σ -комплекслар орқали бромбензол ҳосил бўлади:



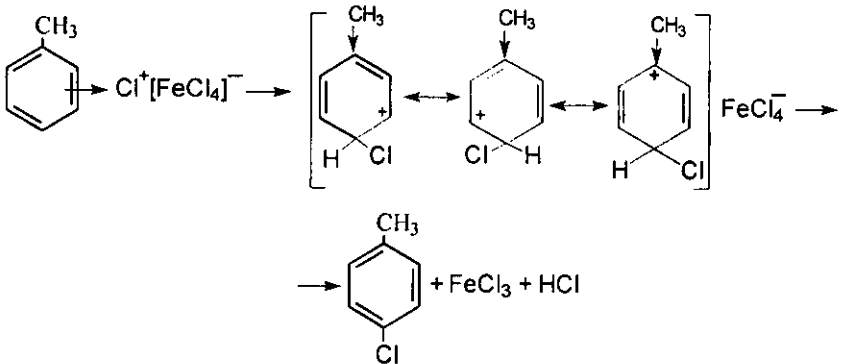
Моноалкиларенлар галоген билан аренга нисбатан осон реакцияга киришади. Алкил гуруҳлар электронодонор хусусиятга эга бўлгани учун ҳосил бўладиган σ -комплексдаги мусбат заряднинг делокаллашда қатнашади ва электрофил заррача-галогенни о- ва п-ҳолатга йўналтиради. Масалан, толуол FeCl_3 иштирокида осон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



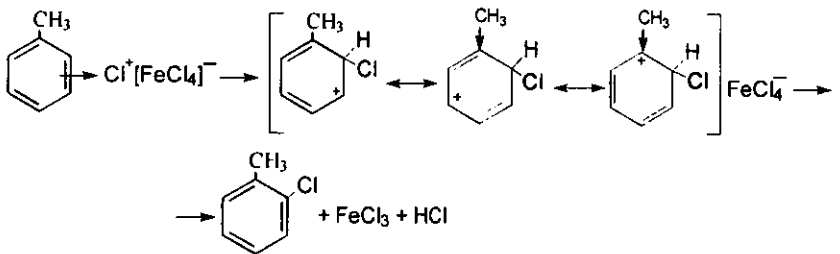
Реакциянинг механизми қуйидагича:



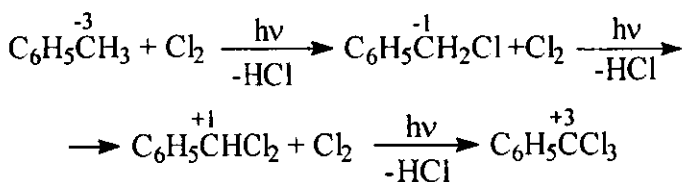
пара-ҳолатни хлорлаш:



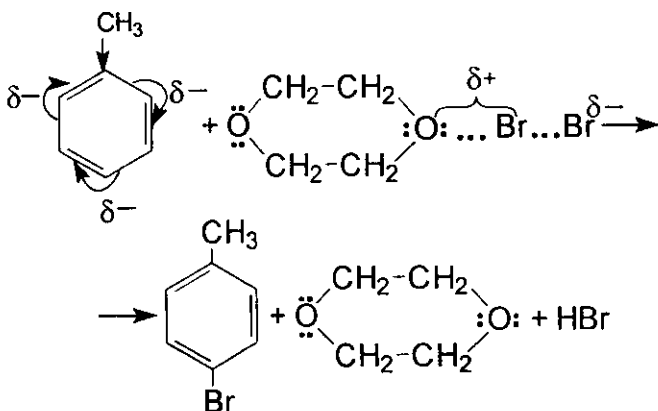
орто-ҳолатни хлорлаш:



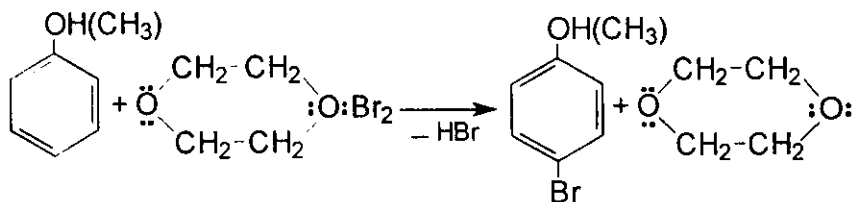
Худди шу реакция катализаторсиз нур таъсирида олиб борилса, хлор ён занжирдаги водородлар ўрнига алмашади ва бензилхлорид, бензилиденхлорид ва бензотрихлоридларни ҳосил қилади:



Агар толуолни бромлаш майин галогенлаш агенти-диоксандибромид билан олиб борилса, асосан п-бромтолуол ҳосил бўлади. Электрофил реагентнинг ҳажми катта бўлганлиги учун бром фазовий жиҳатдан қаршилиги камроқ бўлган п-ҳолатга ҳужум қилади:



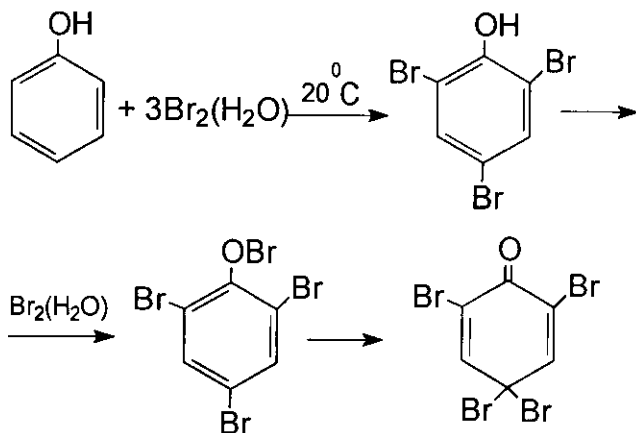
Фенол, анизол, анилин ва диметиланилин диоксандибромид ёрдамида бромланса, п-бромфенол, п-броманизол, п-броманилин, п-бром-N,N-диметиланилинларни ҳосил қилади:



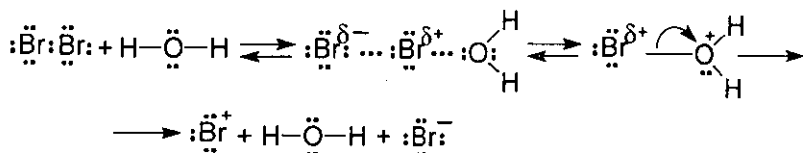
Биринчи гуруҳ ўринбосарларини тутган ароматик бирикмаларни (NH_2, OH) галогенлаш уй ҳароратида ва катализаторсиз олиб борилади.

Фенол бромли сув ёрдамида бромланса, бирдан учта водородини галогенга алмаштириши мумкин. Бунинг натижасида оқ чўкма — 2,4,6 — трибромфенол ҳосил бўлади. Агар бромли сув ортиқча миқ-

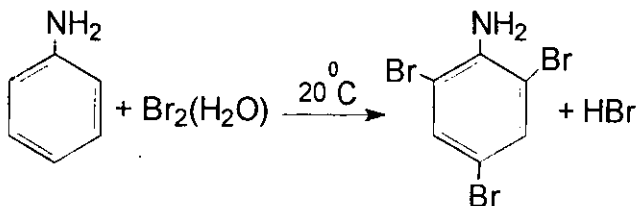
дорда олинса, «трибромфенолбром»га айланади. У эса ўз навбатида 2,4,4,6 — тетрабромциклогекса — 2,5 — диенонга ўтади:



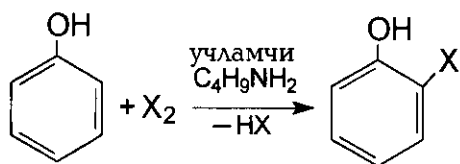
Сув бром молекуласини фаоллаштиради:



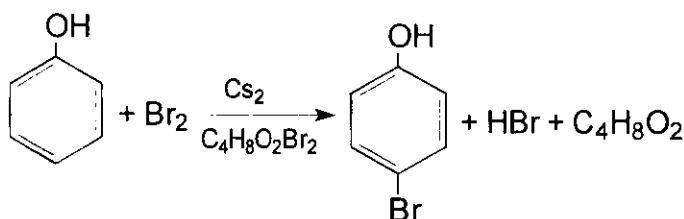
Шунга ўхшаш бромли сув таъсирида анилин ҳам осон бромланади ва 2,4,6 — триброманилин ҳосил қилади:



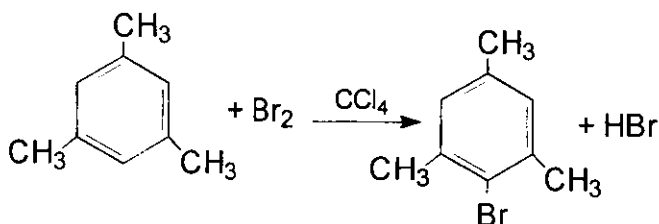
Моно- ёки дигалогенбирикмаларни олиш учун галогенлаш қутб-сиз эритувчи ССl₄ да олиб бориледи. Агар фенолни хлорлаш ёки бромлаш реакцияси паст ҳароратда (қуруқ муз билан совутиб) ва бутиламин эритмасида олиб борилса, фақат о-галогенфенол ҳосил бўлади:



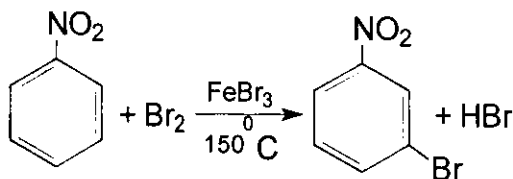
Диоксандибромид ёки бром билан CS_2 эритмасида бромланса, аксинча *p*-бромфенол олинади:



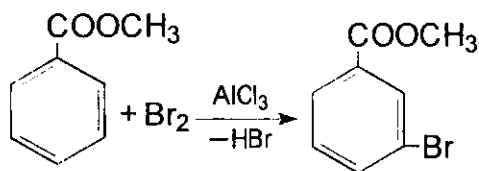
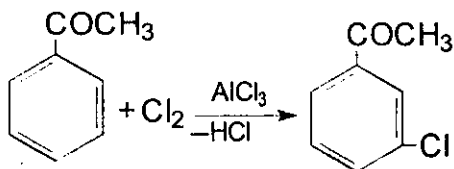
Мезитилен ҳам осон бромланади, ҳатто катализатор ишлатмаса ҳам бўлади:



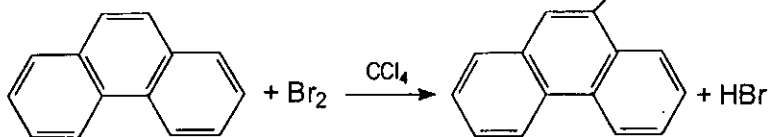
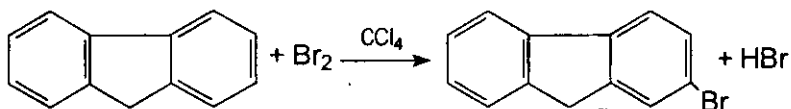
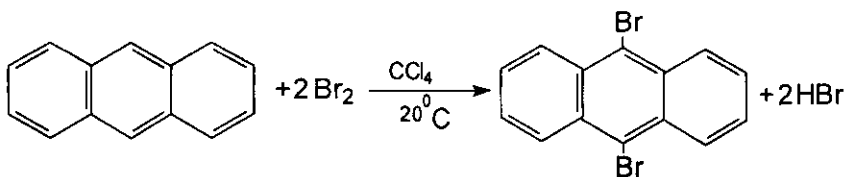
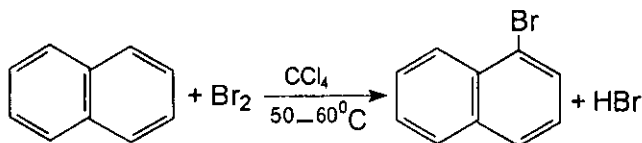
Иккинчи гуруҳ — электроноакцептор ўринбосарлар тутган аренлар галоген билан анча қийин реакцияга киришади ва асосан мета-изомерларни беради. Бу реакция секин боради ва юқори ҳароратда ҳамда жуда фаол катализаторлар иштирокида кетади. Масалан, нитробензолни бромлаш учун реакция аралашмаси узоқ вақт давомида 150°C да қиздирилади:



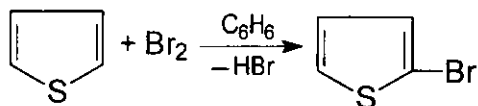
Ацетофенонни хлорлаш ва метилбензоатни бромлаш эса AlCl_3 иштирокида боради:



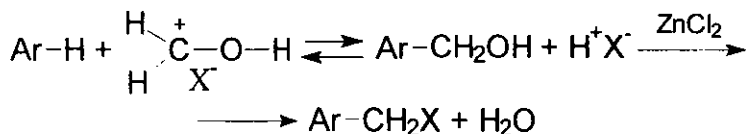
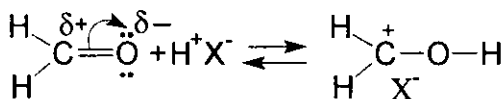
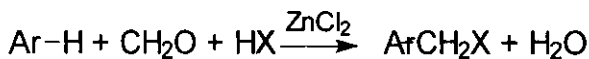
Полиҳалқа тутган ароматик бирикмалар — нафталин, антрацен, фенантрен бромнинг CCl_4 эритмаси билан бромланса, моно- ёки дибромҳосилалар олинади:



Беш аъзоли гетероҳалқа тутган фуран ва тиофенни ҳам бромлаш мумкин:



Ён занжирда галоген тутган ароматик бирикмаларни олиш учун хлорметиллаш реакциясидан фойдаланилади. Бу реакцияда чумоли альдегиди, HX ва катализатор ишлатилади. Реакция ZnCl_2 , AlCl_3 иштирокида электрофил ўрин алмашиниш механизмда боради:



§ 5. Углерод — углерод боғлари ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар

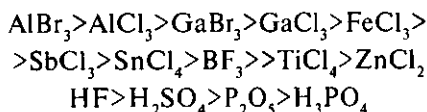
1. Ароматик бирикмаларни алкиллаш

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

Француз кимёгари Ш. Фридель ва унинг америкалик ўқувчиси Дж. Крафтс 1877 йилда бензол ва амилхлорид аралашмасига озгина миқдорда алюминий хлорид қўшиб қиздириб, амилбензол олишган. Бу реакция органик кимёда Фридель-Крафтс реакцияси номи билан машҳур бўлиб, турли алкилароматик бирикмаларни синтез қилишда қўлланилади. Алкиллаш реакциясида алкилловчи реагентлар сифатида галогеналканлар, бензилхлорид ва турли гуруҳ тутган алмашган бензилхлоридлар, алкенлар (алифатик, ароматик ва ҳалқа тутган), спиртлар ишлатилади. Айниқса, молекуляр массаси кичик

бўлган алкенлар ва спиртлар арзон ва осон олинadиган бирикмалар ҳисобланади. Шунинг учун бу моддалардан фойдаланиб, саноатда бензол ва унинг гомологларини алкиллаб, турли алкилароматик бирикмалар олинади.

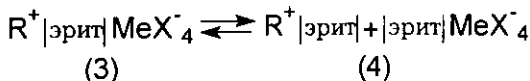
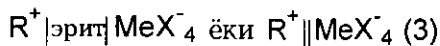
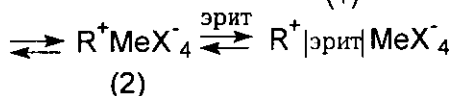
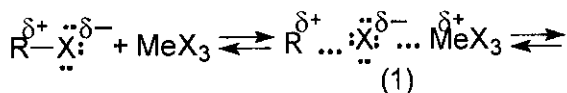
Фридель-Крафтс реакциясида катализатор сифатида протон ва апротон кислоталар ишлатилади. Катализаторларнинг фаоллиги ва уларнинг алкиллаш реакциясидаги катализаторлик қилиш қобилияти қуйидаги қаторда камайиб боради:



Катализаторлар алкиловчи реагентлар билан таъсирлашиб, углерод-галоген боғининг кутбланиши ва галогеналканнинг электрофиллик хоссасини оширади.

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

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



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

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

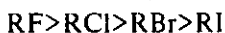


Учламчи галогеналканлар осон қутбланади. Улар катализатор билан таъсирлашиб, етарли даражада барқарор бўлган карбокатионлар ва уларнинг эритувчи билан ҳосил қилган ион жуфтлари ҳосил бўлади (4). Бирламчи галогеналканлар катализаторлар билан таъсирлашуви натижасида қутбланади (1-2).

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

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

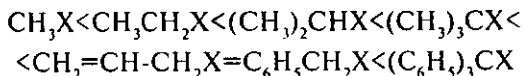
Демак, галогеналканлардаги галоген атомининг Льюис кислота-си билан мослашишга мойиллиги галоген атомининг қутбланишининг ортиши билан камаяди. Шундай қилиб, фторли бирикмалардан йодли бирикмаларга ўтган сари мослашиши камаяди:



Галоген атоми радиусининг ортиши катализаторлар билан комплекс ҳосил қилишини қийинлаштиради.

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

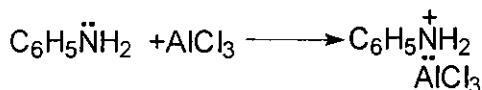
Шунинг учун бензол метилбромид билан $AlBr_3$ таъсирида метилйодидга нисбатан 200 марта тезроқ реакцияга киришади. Реакциянинг тезлиги галогеналкандаги радикалнинг тузилишига ва ҳосил бўлаётган ион жуфтидаги карбокатионнинг барқарорлигига боғлиқ. Галогенбирикмаларнинг Фридель-Крафтс реакциясидаги реакция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



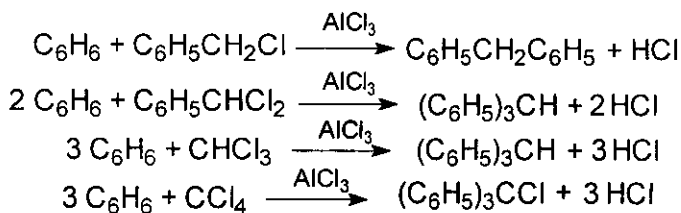
Алкиллаш реакциясининг боришига ароматик субстратнинг асослиги ҳам таъсир қилади. Субстратнинг асослиги ортган сари

унинг реакцияга киришиш қобилияти ортади. Масалан, $C_6H_6 < C_6H_5CH_3 < CH_3C_6H_4CH_3$. Аммо бензол ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлар бўлса, алкиллаш реакциясининг бориши қийинлашади. Масалан, нитробензолни алкиллаш мумкин эмас.

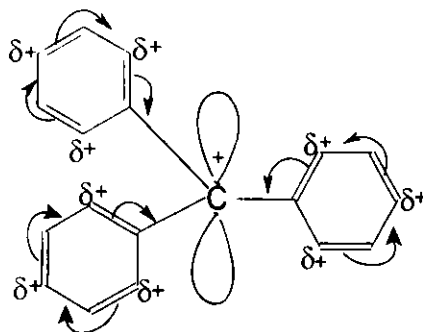
Ароматик ҳалқада $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ гуруҳлар бўлса, бундай ароматик бирикмаларни алкиллаш мумкин эмас, чунки $AlCl_3$ улар билан барқарор комплекс ҳосил қилади:



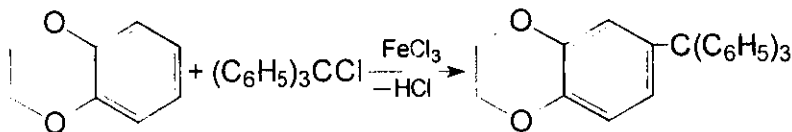
Алкиллаш учун турли хил ди-, три- ва тетрагалогенли бирикмаларни ҳам қўллаш мумкин. Масалан, бензолни бензилхлорид ва тетрахлорметан билан алюминий хлорид иштирокида алкиллаб, юқори унум билан дифенилметан, трифенилметан олинади:



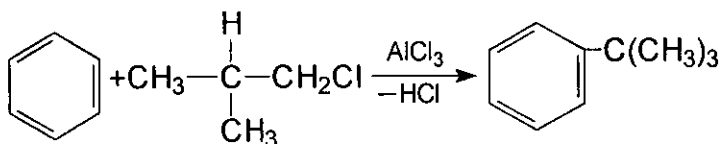
Реакция натижасида ҳосил бўлган трифенилхлорметан тўртинчи бензол молекуласини алкиллай олмайди деб ёзади А.Е.Агрономов ўзининг «Органик кимёнинг танланган боблари» (М.: Химия, 1990 й.) китобида, чунки оралиқ трифенилметилкарбокатиондаги мусбат заряднинг қиймати учта бензол ҳалқалари орасида кучли тақсимланган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



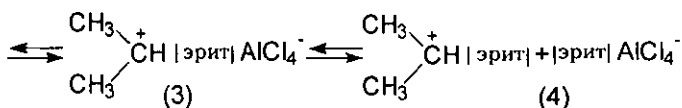
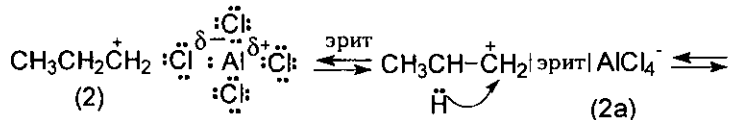
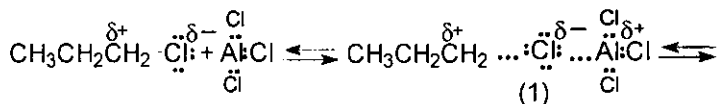
Аммо К.Н. Ахмедов трифенилметил радикалини ҳажми катта бензодиоксан-1,4 молекуласи таркибига киритиш мумкин эканлигини исботлади. Бензодиоксан-1,4 ни трифенилхлорметан билан кам миқдордаги $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ва трифенилметанол билан полифосфат кислота иштирокида алкиллаб, юқори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



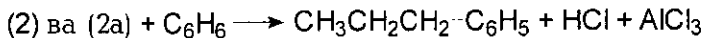
Ароматик бирикмаларни нормал занжирли галоидалкиллар билан алкиллаш реакцияси жараёнида изомерланиш кетади. Масалан, бензолнинг 1-хлоропропан билан реакциясида н-пропилбензол (28%) ва изопропилбензол (72%) ҳосил бўлади. Унинг изобутилхлорид билан реакциясида эса асосан учламчи бутилбензол олинади:



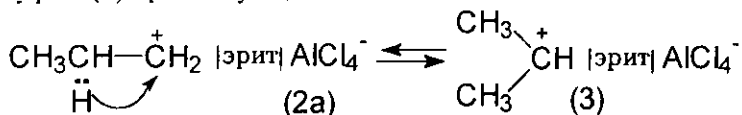
1-Хлоропропан билан AlCl_3 куйидаги комплексларни беради:



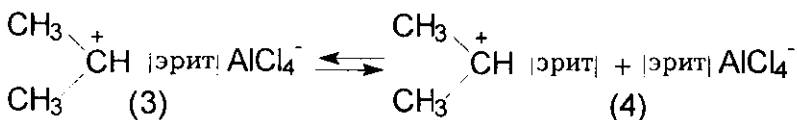
Комплекс (2) ва (2a) ион жуфтлари бўлиб, агар улар бензол билан реакцияга киришса, н-пропилбензолни ҳосил қилади:



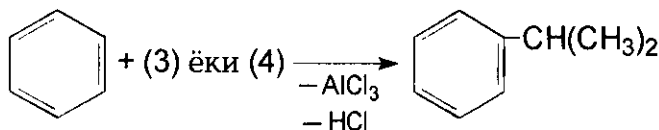
Аmmo бу реакциянинг тезлигига қараганда 1,2-гидрид (:H⁻) ўтишининг (2a) тезлиги юқори бўлганлиги учун nisbatan барқарор ион жуфти (3) ҳосил бўлади:



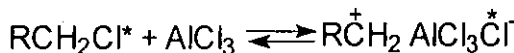
Реакция жараёнида радикалнинг тузилишига қараб, комплекс (3)нинг карбокатион (4)га ўтиши мумкин:



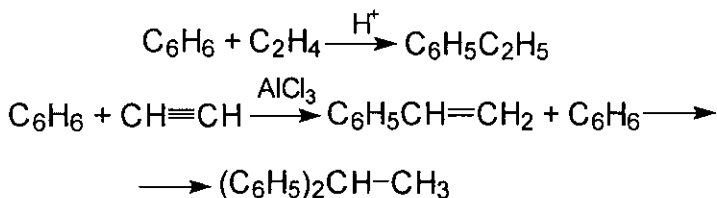
Комплекс (3) ёки (4) бензол ҳалқаси билан таъсирлашиб, даставвал π- ва σ-комплекслар ҳосил қилади ва кейин эса реакция маҳсулоти изопропилбензолни беради:



Реакция жараёнида оралиқ комплекс анион-AlCl₄⁻ ҳосил бўлиши нишонланган хлоралкан олиб исботланган. Бунинг учун нишонланган хлор атоми тутган RCH₂Cl* ни AlCl₃ билан таъсирлашувидан ажралиб чиқадиган HCl ва AlCl₃ текширилганда нишонланган хлор уларнинг таркибига кирганлиги аниқланган:

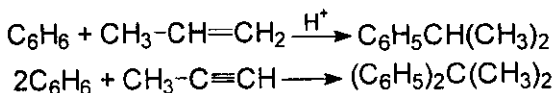


Фридель-Крафтс бўйича ароматик бирикмаларни алкиллаш учун этилен ва ацетилен углеводородларни ҳам қўллаш мумкин:

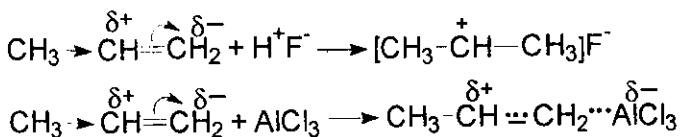


Бу реакцияларда катализатор вазифасини апротон (AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂) ва айниқса, протон кислоталар (HF, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, BF₃, HClO₄) бажаради.

Этилен ва ацетиленнинг гомологлари билан реакция Марковни-ков қоидасига асосан боради:



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

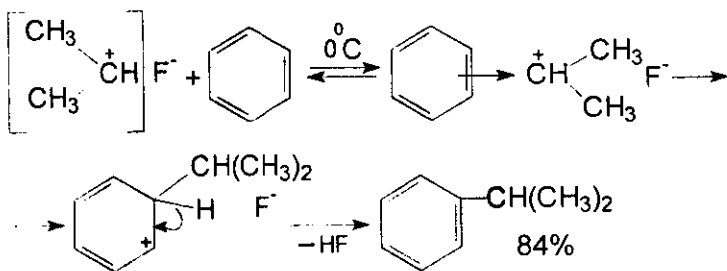


Алкенларнинг реакция қобилияти ҳосил бўладиган карбокатионнинг барқарорлилига боғлиқ ва қуйидаги қатор бўйича ортади:



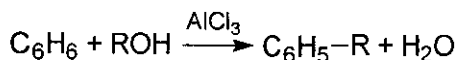
Концентранган ёки сувли сульфат кислотадаги карбокатионнинг яшаш вақти шунчалик каттаки, у ароматик ҳалқа билан π - ва σ -комплекслар ҳосил қилгунча турли ўзгаришларга учраши мумкин (гидрид силжиш, карбоанионнинг кўчиши ва протоннинг ажралиши).

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



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

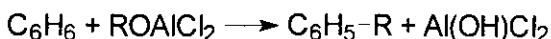
Фридель-Крафтс реакциясида алкилловчи реагент сифатида спиртларни қўллаш мумкин. Бундай реакцияларни академик И.П. Цукерваник ва унинг шогирдлари Н.Г.Сидорова, А.Р. Абдурасулевалар ўрганишган. Уларнинг аниқлашича, учламчи спиртлар, аллил спирти, бензил спирти, дифенил- ва трифенилметаноллар осон, бирламчи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



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

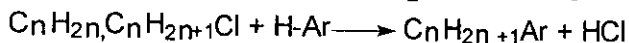
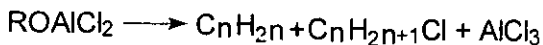


Алкоксиалюминийхлоридлар ароматик бирикма билан реакцияга киришиб, алкилбензолни беради:



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

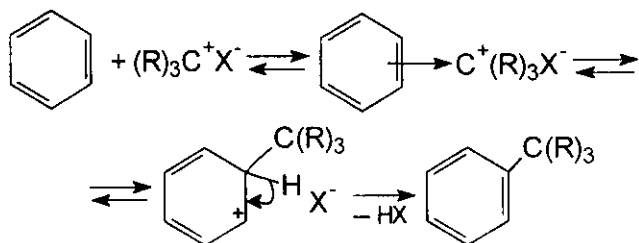
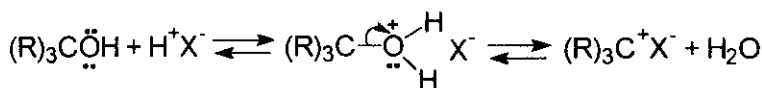
Бирламчи ва иккиламчи спиртларнинг алкоксиалюминийхлоридлари ҳарорат таъсирида парчаланиб, алкенлар ва галогеналканларни беради, уларнинг ароматик бирикмалар билан реакцияси алкилароматик бирикмаларни ҳосил қилади:



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

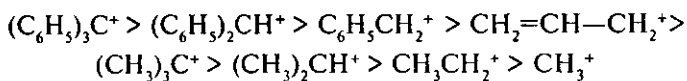


Катализатор сифатида кислоталар — H_3PO_4 , BF_3 , H_2SO_4 , HX ишлатилса, реакциянинг биринчи босқичида спиртларнинг протонланиши натижасида ион жуфтлари ёки карбокатионлар ҳосил бўлади. Бу ионлар ароматик субстрат билан реакцияга киришиб, алкилбензолларни беради. Масалан,



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

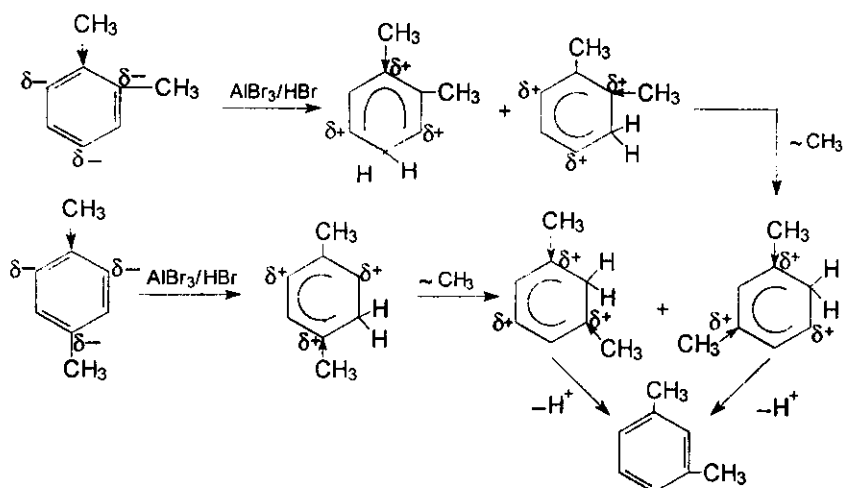
Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш қайтар жараён бўлиб, реакциянинг ўнгга ёки чапга бориши, реакцияда ҳосил бўладиган алкилкарбокатионнинг барқарорлигига ва реакция шароитига боғлиқ бўлади. Карбокатионнинг ҳосил бўлиши ва барқарорлиги қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



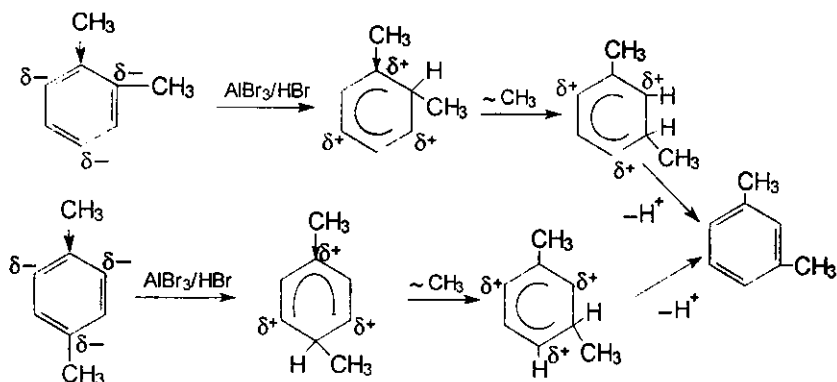
Алкилароматик бирикмаларнинг молекуласидан ажралиб чиқадиган алкил гуруҳ дастлаб молекула таъсир доирасида бўлади ва унинг бирор бошқа ҳолатига бирикади ёки бошқа молекулани алкиллайди.

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

Ароматик бирикмалар Н-электрофиллар билан таъсирлашади. Кучли кислоталар аренлар билан π-комплекс ҳосил қилади. Ўта кучли кислоталарнинг (HF+SbF₅, HF+PF₅, HF+BF₃, SbF₅+FSO₃H) протони эса аренларга бирикиб, σ-комплекс ҳосил қилади. Масалан, протоннинг о- ва п-ксилолларга бирикишидан σ-комплекслар ҳосил бўлади. Бу комплекслардаги мусбат заряд ҳалқа бўйлаб делокаллашади ва метил гуруҳ эса қўшни углерод атомига кўчади ва м-ксилолнинг σ-комплекси ҳосил бўлади. Шу комплексдаги мусбат заряд қиймати қисман иккита метил гуруҳларининг +I таъсири ҳисобига камаёди ва энергетик жиҳатдан қулай бўлган тузилишга (м-ксилолга) ўтади:



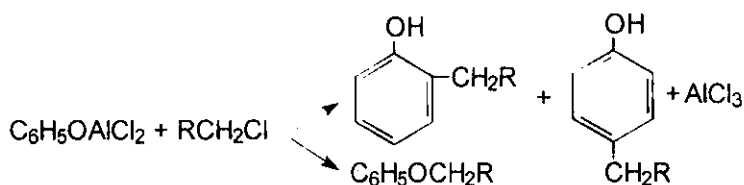
Бундан ташқари протон о- ва п-қилотларнинг метил гуруҳлари жойлашган о- ва п-қолатларига ипса-хужум қилиб, σ -комплекслари ҳосил қилиши мумкин ва улардаги метил гуруҳнинг кўчиши натижасида м-қилот ҳосил бўлади:



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



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



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

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

Фенол циклогексанол, бензил спирти циклогексен билан 0,3 моль H_3PO_4 , H_2SO_4 , полифосфат кислота иштирокида реакцияга киришиб, 80—90% унум билан о- ва п-алкилфенолларнинг аралашмасини беради. Аралашмада о-изомернинг миқдори 63—66%ни ташкил этади. Бунда изомерларнинг 0,5 о:п нисбати 0,81—0,95 тенг бўлиб, бу қиймат 1 дан кичик.

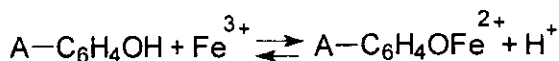
Фенол ва унинг гомологларини хлорциклоалканлар (Қ.Н. Ахмедов), бензилхлорид ва алмашган бензилхлоридлар (Х.С. Тожимухамедов), бромалканлар (М.К. Алиева) билан кам миқдордаги ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1,06 \cdot 10^{-3}$ моль) металлларнинг тузлари иштирокида алкиланса, асосан С-алкилмаҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу маҳсулотларнинг таркибида о-алкилфенолларнинг миқдори кўпроқни ташкил этади. Айрим ҳолларда озгина миқдорда алкилфенил эфирларнинг ҳосил бўлиши аниқланган.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Электрофил алмашилиш реакцияларида турли изомерларнинг ҳосил бўлиши фақат ароматик бирикманинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, балки ҳужум қилаётган электрофил реагентга ҳам боғлиқ бўлади.

Шундай қилиб, айтиш мумкинки, юқорида қайд қилинган 1, 2, 3 омиллар алкилфенолларнинг о- ва п-изомерларини ҳосил бўлишида кучли таъсир қилади. Агар фенолни циклогексиллаш ва бензиллаш реакциясида ҳосил бўладиган изомерларнинг 0,5 о:п нисба-

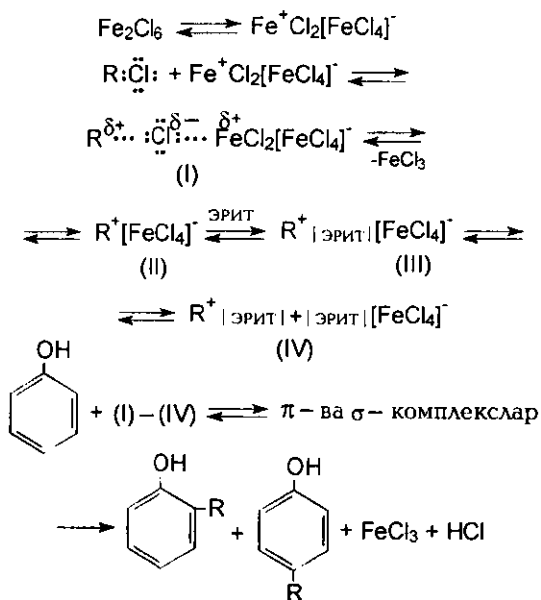
тини бир-бирига таққосласак, улар тахминан бир хил қийматга (0,63—1,68; 0,60—1) эга эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Иккала ҳолатда ҳам улар бир-бирдан деярли фарқ қилмайди ва 0,5 о:п нисбат молекуланинг турғун ҳолати учун ҳисобланган қиймати 1 га яқин. Бу эса фенолни хлорциклоалканлар ва бензилхлорид билан алкилланганда ҳосил бўладиган оралиқ комплекслар таркибида циклоалкил ёки бензил туридаги карбокатионларнинг катализатор билан берган ион жуфтлари қатнашади деб тахмин қилишга асос бўлади.

Катализаторлар реакция вақтида турли ҳолатларда бўлиши мумкин. Агар катализатор димер- Fe_2Cl_6 ёки мураккаб автокомплекс ҳолида бўлса, реакция яхши унум билан боради. Димер реакция аралашмасидаги HCl , фенол ва реакция ҳарорати таъсирида автокомплекс ҳосил қилиб ажралади.

Катализатор галоидалкиллар билан таъсирлашиб оралиқ комплекс бирикмаларни беради ва у фенол билан реакцияга киришиб, алкилфенолларнинг о- ва п-изомерларини ҳосил қилади.

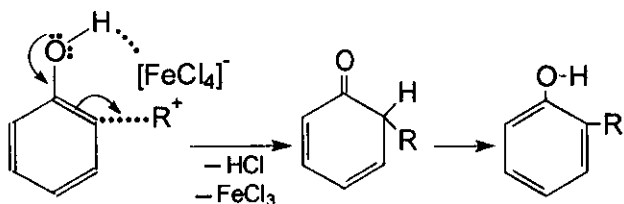
Галоидалкил катализатор билан таъсирлашганда, фазовий ажратилган (I) ва зич ион (II) жуфтлари ҳосил бўлади. Зич ион жуфти (II) эритувчи (фенол ва бошқалар) билан таъсирлашиб, эритувчи ажратган ион жуфтига (III) ўтади.

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

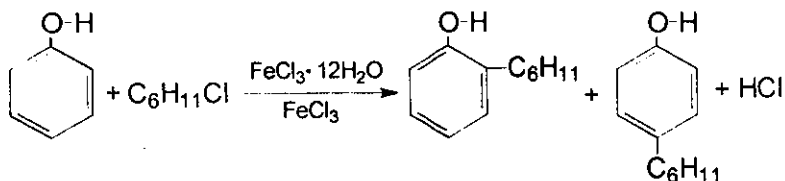


Агар катализатор таркибида сув молекулалари бўлса, алкилфенолларнинг унуми нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Эҳтимол, катализатор ва унинг таркибидаги сув галоидалкилнинг углерод-галоген боғининг қутбланишини осонлаштиради ва реакция унумини ошишига сабабчи бўлади.

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

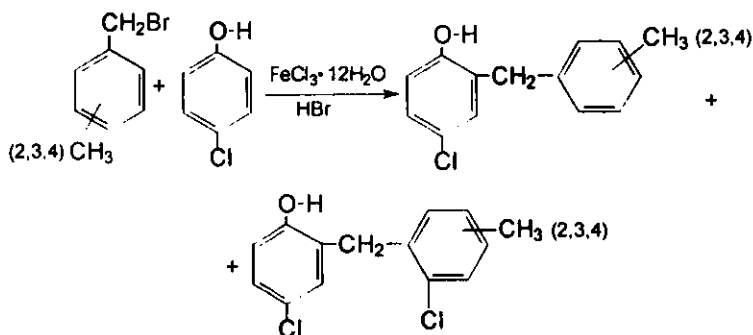


Фенол билан хлорциклогексан аралашмаси $6,2 \cdot 10^{-4}$ моль сувли ёки сувсиз темир (III) — хлорид иштирокида $140-150^{\circ}\text{C}$ да 20 минут қиздирилса, 86% унум билан о- ва п-циклогексилфенолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



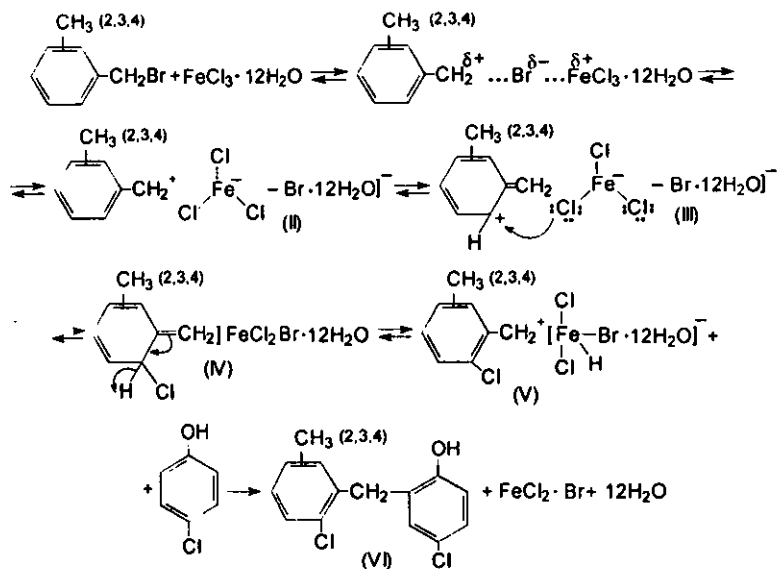
Аралашмадаги о-циклогексилфенолнинг миқдори 60—70% га, изомерларнинг 0,5 о:п нисбати эса 0,65 га тенг бўлади. Бу усул А.Р. Абдурасулева, Қ.Н. Ахмедов томонидан ишлаб чиқилган ва 1968 йилдан бери Украинанинг Черкасси шаҳридаги кимё реактивлар заводида қўлланиб келинмоқда.

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

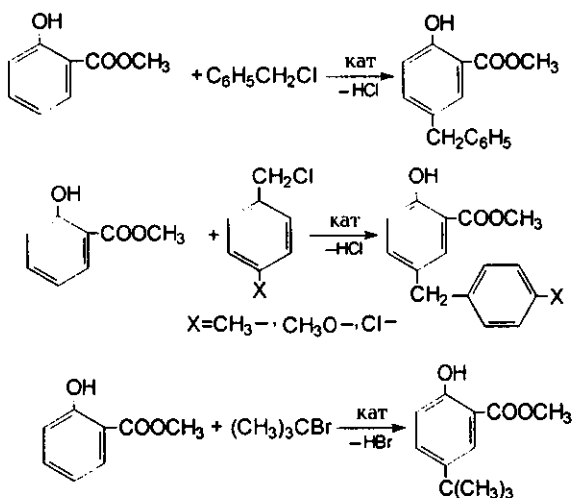


Бу турдаги бирикманинг ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин.

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



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



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

1. Алкиллаш реакциясини моноалкилbenзол ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш қийин, чунки у бензолга nisbatan фаол бўлганлиги учун полиалкилbenзол ҳосил қилади.
2. Бензол ва унинг гомологларини бирламчи галогеналканлар билан алкилланганда, изомеризация реакцияси кетганлиги учун юқори унум билан n-алкилароматик бирикмалар олиб бўлмайди.
3. Алкиллаш реакцияси қайтар жараёнدير. Шунинг учун дезалкиллаш реакцияси жуда осон кетади. Айниқса, алкил радикал тармоқланган бўлса, дезалкиллаш реакцияси тезроқ боради. Дезалкиллаш реакциясидан фойдаланиб, саноатда диизопропилbenзолдан изопропилbenзол олинади.

4. Алкиллаш жараёнида ҳосил бўладиган моддалар диспропорцияланиш реакциясига учрайди. Масалан, моноэтилбензолдан бензол ва 1,3-диэтилбензол ҳосил бўлади.

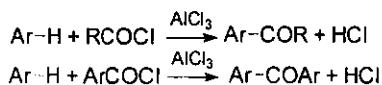
o- ва p-Ксилолларнинг $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ билан протонланиши натижасида термодинамик жиҳатдан барқарор бўлган m-ксилол ҳосил бўлади.

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

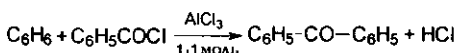
6. p-Диалкилбензолларни ҳажми катта бўлган учламчи галогенланклар билан алкиллаб бўлмайди.

2. Ароматик бирикмаларни ациллаш

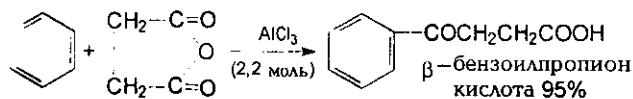
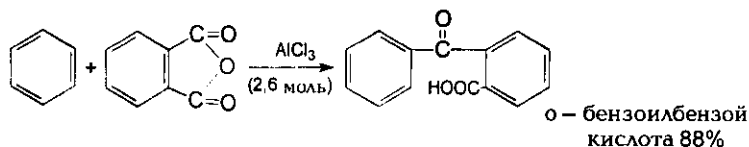
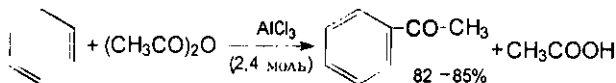
Ароматик ҳалқа водороди ўрнига кислота қолдиғи-ацил гуруҳ киритишга ациллаш реакцияси деб аталади. Ациллаш реакцияси учун кислоталарнинг турли ҳосилаларини, альдегидларни, кетонларни ва бошқа бирикмаларни қўллаш мумкин. Аммо асосий ацилловчи реагентлар сифатида галогенангидридлар, кислота ангидридлари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



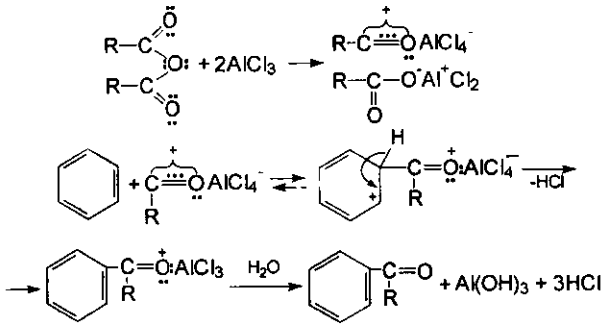
Реакция паст ҳароратда ва юқори унум билан боради. Масалан, диарилкетон-бензофенон бензолдан ва бензоилхлориддан 1,1 моль AlCl_3 иштирокида 82% унум билан синтез қилинади:



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



Ацилловчи реагент кислота ангидриди бўлса 2 моль AlCl_3 ни боғлайди:

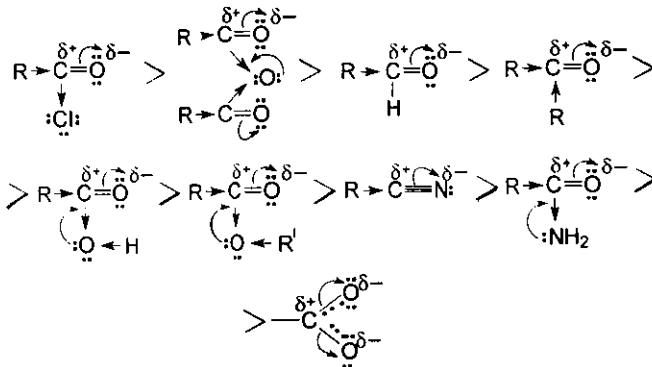


Тоза кетон кетоннинг алюминий хлорид билан комплексидан сув ёки ишқор эритмаси таъсир этиб ажратиб олинади.

Кучли қутбли эритувчилар таъсирида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, диэлектрик ўтказувчанлиги 6,1) реакция мувозанати ацилий катион (3) ҳосил қилиш томонига силжийди, агар эритувчи қутбсиз бўлса (CHCl_3 , диэлектрик ўтказувчанлиги 5,05) фақат заряд кўчган комплексда (2) тўхтайти.

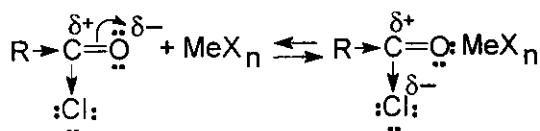
Фридель-Крафтс бўйича ациллаш асосан катализаторнинг ацилий иони билан ҳосил қилган ион жуфтлари орқали боради. Бунга қуйидаги мисолни келтириш мумкин. Толуолни CH_3COF , CH_3COCl , CH_3COBr ва сирка ангидриди билан нитробензолда ҳар хил Фридель-Крафтс катализаторлари иштирокида ацилланса, реакциялар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

Ацилловчи реагентлар сифатида кислоталарнинг ҳосилаларини ва айрим карбонил бирикмаларни ишлатиш мумкин. Уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:

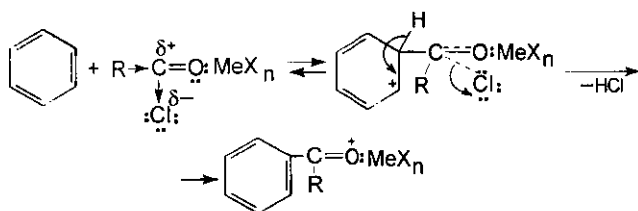


ЎЗМУнинг органик кимё кафедрасида ароматик бирикмаларни галогенангидридлар, ангидридлар билан кам миқдорда Льюис кислоталарини қўллаб, ацилароматик бирикмаларни юқори унум билан олиш усулини акад. И.П. Цукерваник, профессорлар Н.Г. Сидорова, Х.Й. Йўлдошев ва бошқалар ишлаб чиқиб, назарий жиҳатдан асослаб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

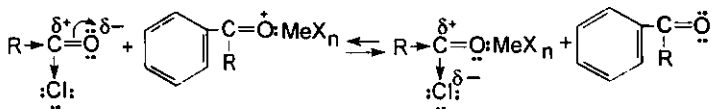
Металл галогенидларининг нисбий каталитик фаоллигини текшириш шуни кўрсатдики, кучли Льюис кислоталари яхши катализатор вазифасини бажаради. Улар ацилловчи агентлар билан мустақкам донор-акцептор боғини ҳосил қилади. Бу боғ мустақкамлигининг ортиши карбонил углерод атомидаги мусбат заряд қийматини оширади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



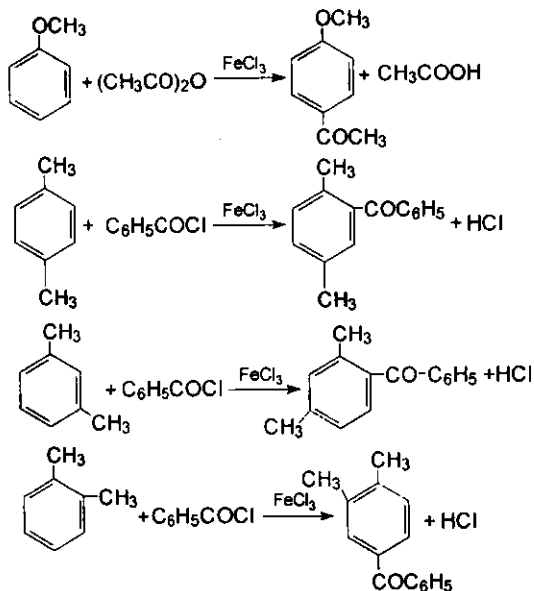
Льюис кислотанинг акцепторлик хоссаси қанча кучли бўлса, комплекс шунча осон ҳосил бўлади. Реакциянинг иккинчи босқичида бу комплекс ароматик ҳалқага ҳужум қилиб, янги кетон-катализатор комплексни беради:



Бундай комплекс жараённинг ингибитори ҳисобланади. Аммо комплекс реакция муҳитида хлорангидрид таъсирида парчаланadi, яъни мувозанат ҳосил бўлади. Мувозанатнинг ҳолати металл галогениднинг кислоталик хоссасига боғлиқ:



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



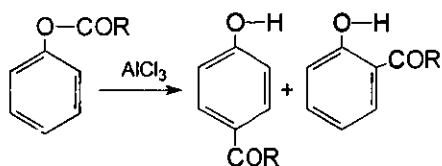
Ациллаш реакциясининг алкиллашдан айрим фарқлари бор:

1. Ациллаш реакцияси қайтмас жараёнدير;
 2. Ациллаш реакциясида ацилловчи агентнинг табиатига қараб бир молдан ортиқ миқдорда катализатор ишлатилади.

3. Ациллаш реакцияси нисбатан секинроқ борса ҳам, юқори селективликка эга. Шунинг учун моноалкилбензоллар ацилланганда ~98% пара изомер ҳосил бўлади.

4. Ароматик ҳалқага биттадан ортиқ ацил гуруҳ киритиш қийин, кучли электроноакцептор ўринбосар бўлса, ҳатто реакция бутунлай бормайди ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$).

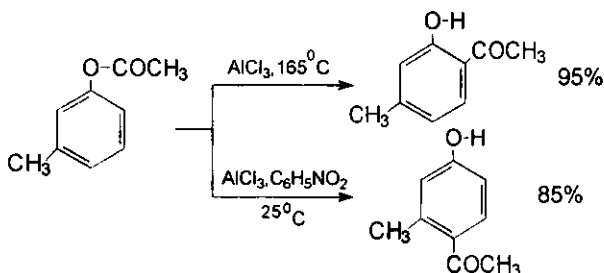
Фрис қайта гуруҳланиши. Фенолларнинг мураккаб эфирларини AlCl_3 иштирокида қиздирилса, о- ва п-ацилфеноллар ҳосил бўлади:



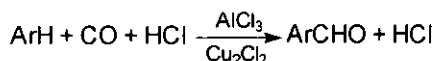
Бу реакция К. Фрис (1908) қайта гуруҳланиши номи билан маълумдир. Фрис қайта гуруҳланишида AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , полифосфат кислота катализатор вазифасини бажаради.

Ҳозиргача бу реакция ичкимолекуляр қайта гуруҳланиш ёки иккинчи фенол эфири молекуласини ациллаш орқали бориши ҳақида аниқ бир фикр йўқ. Эҳтимол, реакция икки йўналишда ҳам борар. Дастлабки ҳосил бўлган ион жуфти аста-секин диссоцияга учрама-са, молекулалараро реакциянинг ҳиссаси ортади.

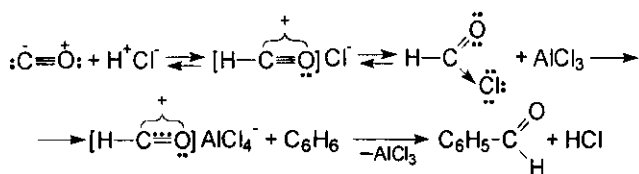
Фрис қайта гуруҳланишининг бориши ҳароратга боғлиқ бўлиб, уй ҳароратида асосан п-ацилфеноллар, юқорида ($>150^\circ\text{C}$) эса о-ацилфеноллар ортиқроқ ҳосил бўлади:



Янги С—С боғлари ҳосил қилишда карбон кислоталарнинг бошқа ҳосилаларидан ҳам Фридель-Крафтс реакциясида фойдаланиш мумкин. Айниқса, нитриллар билан HCN реакциялари яхши ўрганилган. Гаттерман-Кох реакцияси 1887 йилда очилган. Бу реакцияда ароматик бирикмалар HCl ва CO аралашмаси билан AlCl_3 , ZnCl_2 ва Cu_2Cl_2 таъсирида альдегидларни ҳосил қилади:

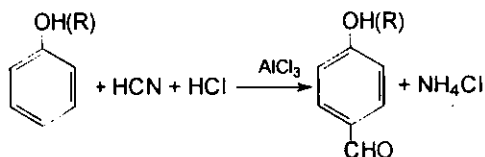


Реакция формилхлорид ҳосил қилиб кетади деб тахмин қилинади:

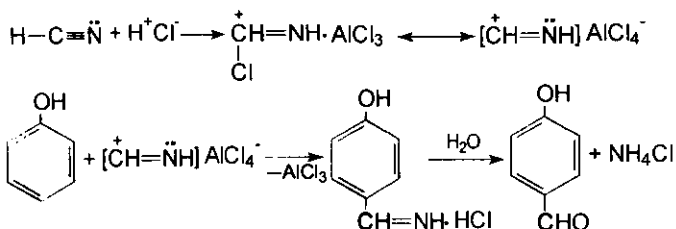


Бу реакция фенолларда ва аминларда бормайди.

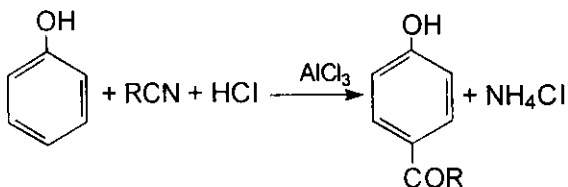
Гаттерман реакцияси 1906 йилда кашф этилган бўлиб, фенолларга ва уларнинг эфирларига HCN ва қуруқ HCl катализаторлар (AlCl_3 , ZnCl_2) иштирокида ацилловчи реагент сифатида таъсир қилади:



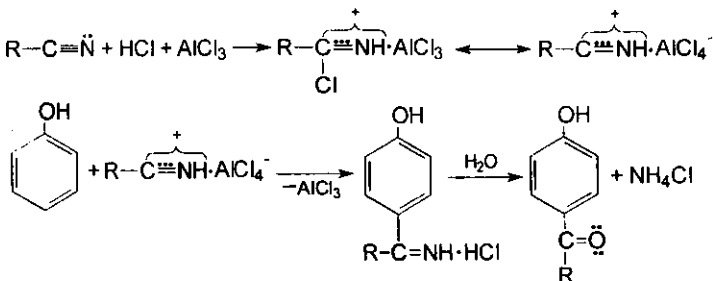
Бу реакция қуйидаги оралиқ маҳсулот ҳосил қилиш билан бо-
ради:



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

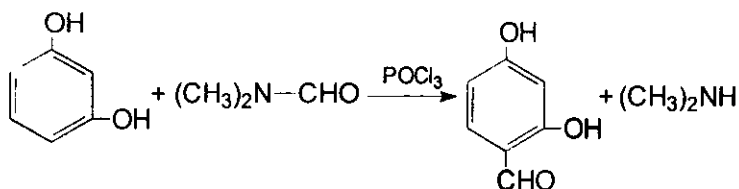


Реакция қуйидаги механизм бўйича боради:

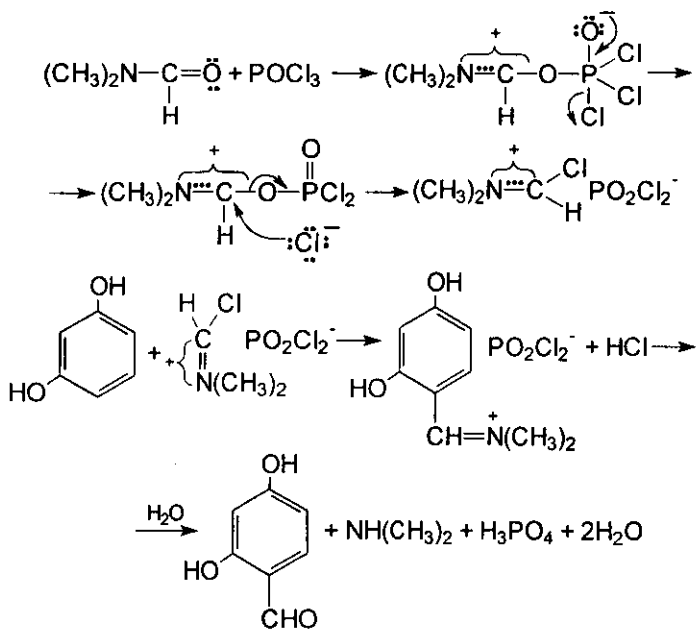


Вильсмейер реакцияси ҳам 1927 йилда очилган.

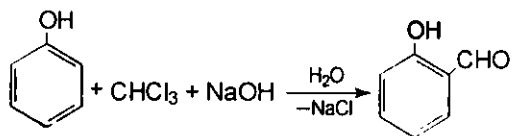
Фаол ароматик бирикмаларга-фенол, N,N-диметиланилин, тиофен, индол ва анизолга диметилформамид ва POCl_3 таъсир этилганда ароматик альдегидлар ҳосил бўлади:



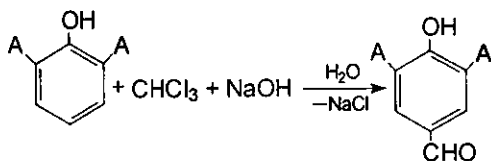
Реакция куйидаги механизм бўйича боради:



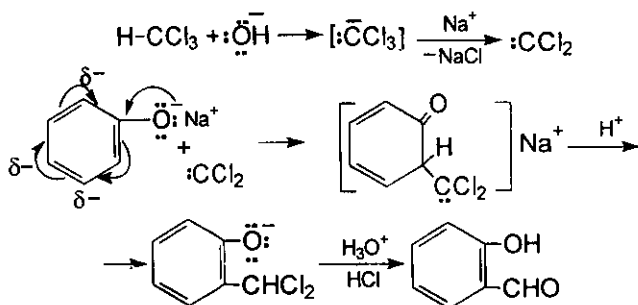
Реймер-Тиман реакцияси (1876 йил). Феноллар хлороформ ва ишқор билан реакцияга киришиб, альдегидофенолларни ҳосил қилади. Реакция селектив кетиб, 2-формилфеноллар ҳосил бўлади:



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

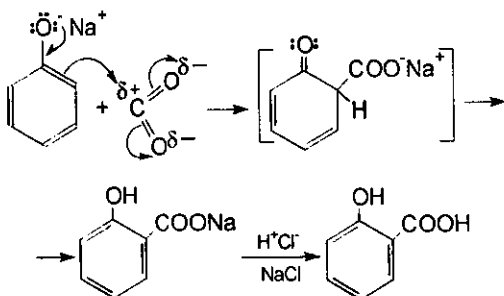


Оралиқ маҳсулот сифатида дихлоркарбен ҳосил бўлади ва у амбидент фенолят ионга электрофил таъсир қилади:



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

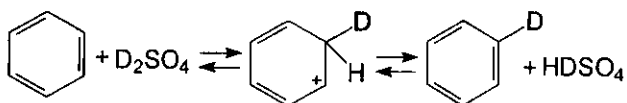
Карбонат ангидрид кучсиз электрофил бўлса ҳам, нуклеофиллиги юқори фенолятлар билан осон реакцияга киришади. Реакция куйидагича боради деб тахмин қилинади:



Дейтерейлаш ва протонланиш реакциялари ҳам электрофил механизмда боради.

Бензол ва унинг гомологлари дейтерий сульфат кислота билан

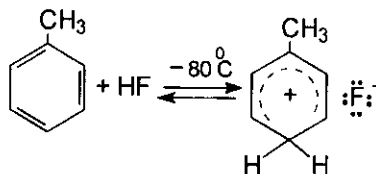
реакцияга киришиб, дейтерий алмашган бирикмаларни ҳосил қилади:



Агар кислота ортиқча миқдорда олинса, пердейтеробензол — C_6D_6 ҳосил бўлади. Шунни айтиш лозимки, σ -комплекс ҳосил қилиш босқичи изотоп алмашилиш жараёнининг тезлигини аниқлайди.

σ -Комплекс ҳосил бўлишини исботлаш учун толуол ва бошқа метилбензолларнинг водород фториддаги эритмаларининг электр ўтказувчанлиги ўлчанади.

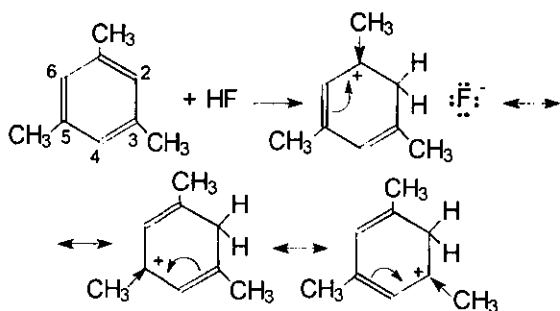
Толуол билан водород фторид таъсирлашади. Электрофил водород толуолнинг p -ҳолатига ҳужум қилади ва σ -комплексга айлантиради:



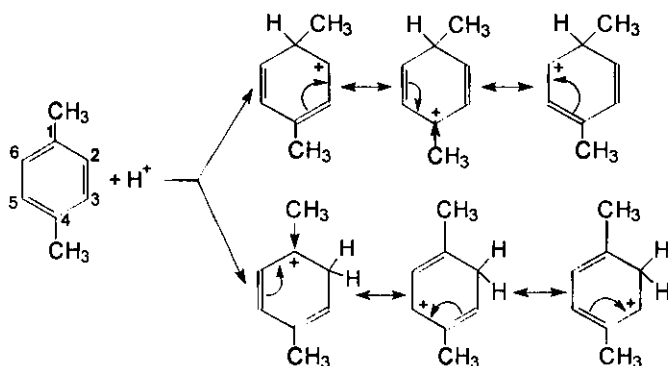
Реакцияда мувозанат ҳосил бўлади. Агар унинг концентрацияси ошса, эритманинг электр ўтказувчанлиги кескин ортади. Метил радикаллариининг сони ва уларнинг ҳалқада жойлашган ҳолати электр ўтказувчанликка катта таъсир қилади. Масалан, гексаметилбензолнинг HF эритмаси, толуолнинг водород фториддаги эритмасидан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

Шунингдек, мезитиленининг водород фториддаги эритмаси, p -ксилонинг эритмасига қараганда 26 марта электр токини яхши ўтказилади. Бунинг сабаби мезитилен протонлашганда ҳосил бўладиган карбокатионнинг барқарорлигидадир. Протонлашиш мезитилендаги C1 ва C2-атомлари ҳисобига боради. Айниқса, C2-атоми бўйича протонлашганда ҳосил бўладиган σ -комплексдаги мусбат заряд бутун ҳалқа бўйлаб, ҳамда учта метил гуруҳларининг индукцион (+I) таъсири ҳисобига делокаллашгандир.

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



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



Аммо мезитилендаги C2-атоми ҳисобига ҳосил бўлган σ -комплекс p-ксиллдаги C1 ва C2-атомлари ҳисобига вужудга келган σ -комплексларга қараганда ҳам барқарордир. Шунинг учун мезитилен билан HF дан ҳосил қилинган эритманинг электр ўтказувчанлиги юқоридир.

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

3. Гидроксиметиллаш

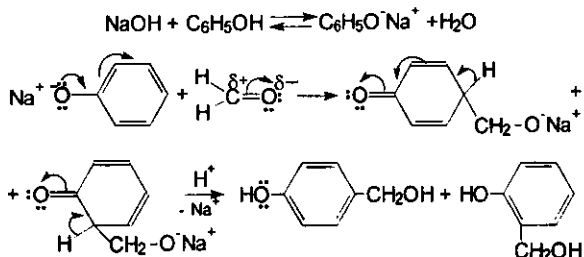
Ароматик бирикмаларнинг водороди ўрнига гидроксиметил гуруҳини киритишга гидроксиметиллаш деб аталади.

Фенол, крезоллар, икки атомли феноллар, ароматик аминлар ишқорий (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_3 , NaOH , KOH) ёки кислотали (HCl ,

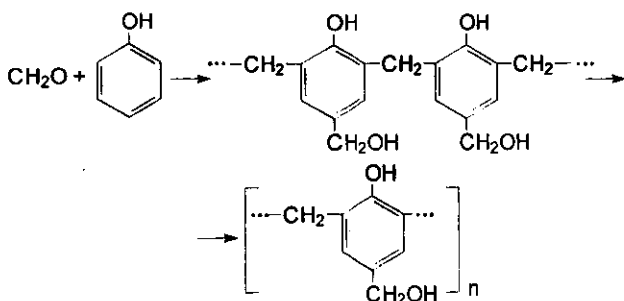
H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) муҳитда формальдегид билан реакцияга киришиб, полимер маҳсулотларни беради.

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

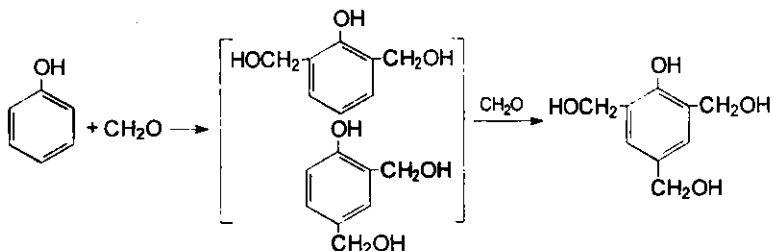
Фенол ишқорий шароитда формальдегид билан бирикиш реакциясига киришади ва гидроксиметил спиртини беради:



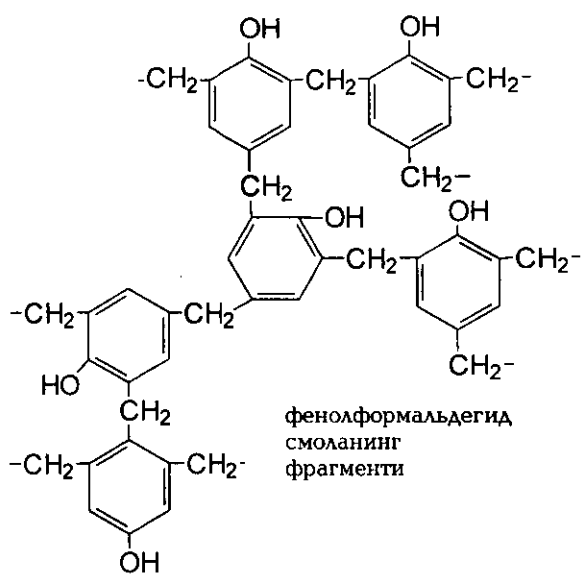
Агар формальдегид реакцияга ортиқча миқдорда олинса, эркин гидроксиметилгурӯҳларига эга чизикли полимерлар ҳосил бўлади:



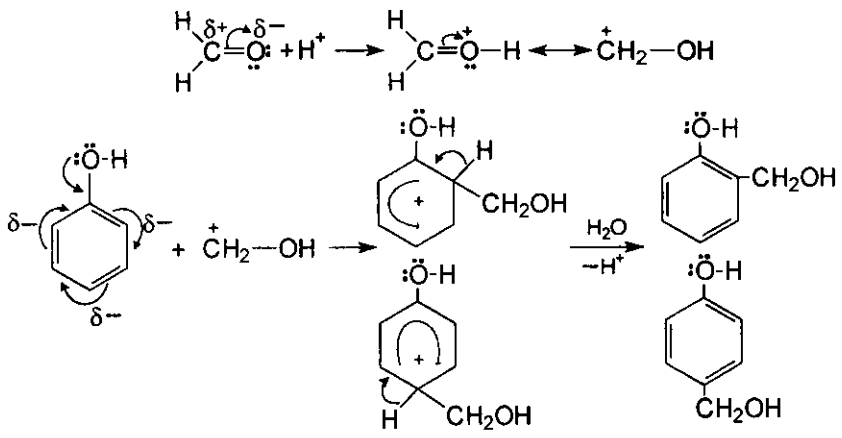
Реакция натижасида бис- ва трис(гидроксиметил)феноллар ҳам ҳосил бўлади:

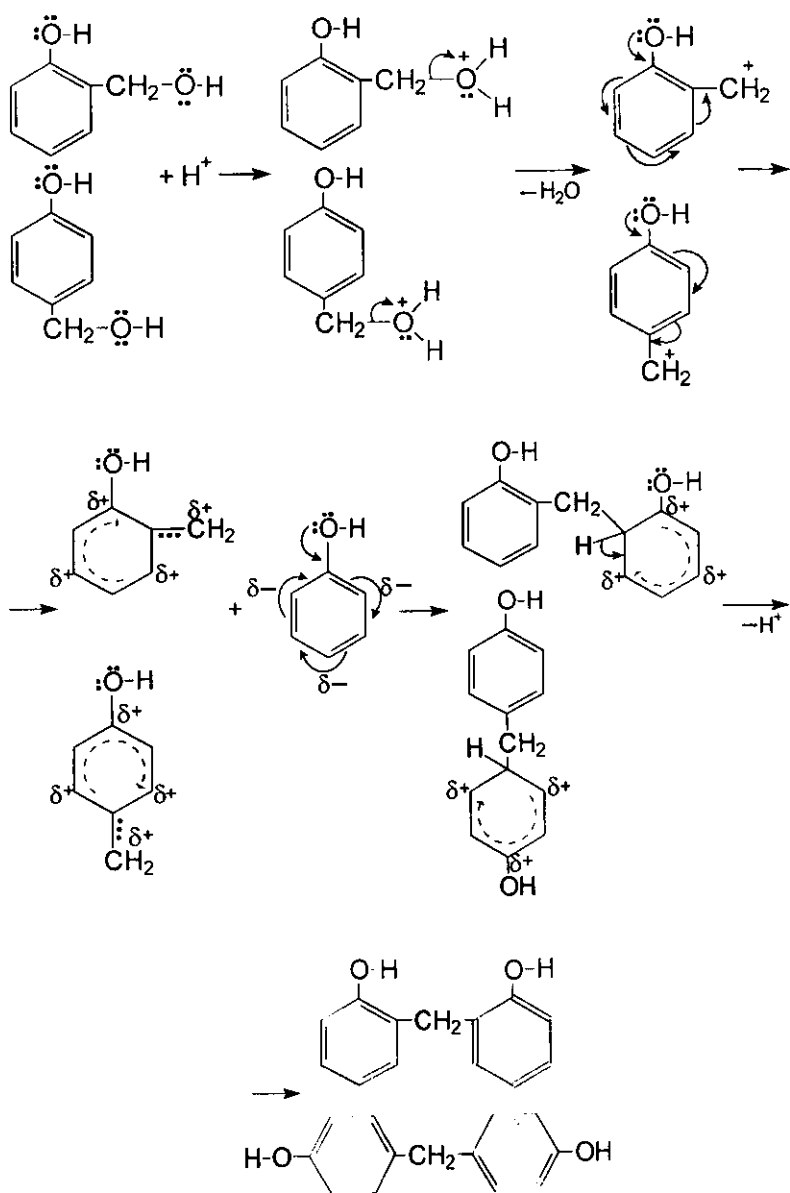


Гидроксиметиллаш фенолнинг ҳамма орто- ва пара-ҳолатларида борса уч ўлчамли тузилишга эга бўлган полимер-фенолформальдегид смола ҳосил бўлади:



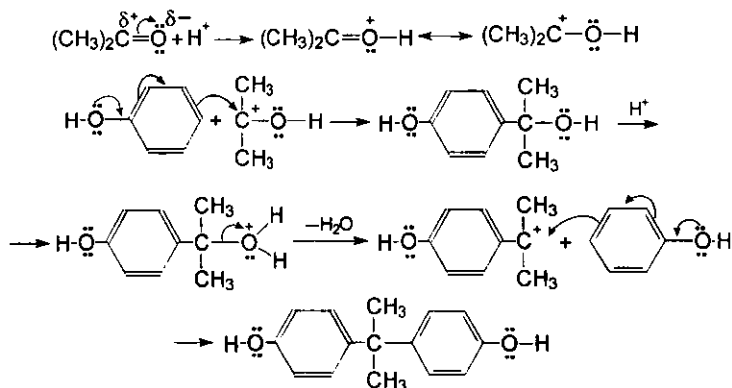
Формальдегид билан фенол реакцияси кислотали муҳитда қуйидагича боради:



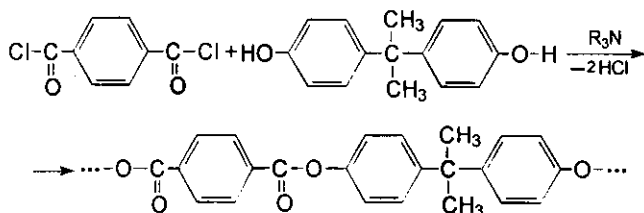


Икки атомли феноллар, ароматик аминлар юқоридаги каби реакцияга киришади.

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



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



Бундай полимер маҳсулотлар халқ ҳўжалигида ишлатилади.

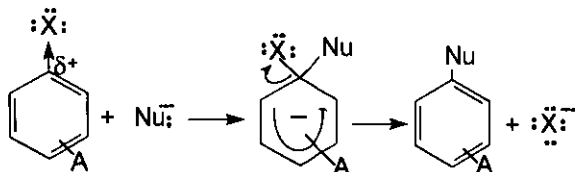
§.6 Ароматик қатордаги нуклеофил алмашиниш реакциялари

Ўтган давр ичида органик кимёгарлар ароматик бирикмалар фақат электрофил алмашиниш реакцияларига эмас, балки яна нуклеофил алмашиниш реакцияларига киришиши мумкинлигини тан олишди. Бу реакцияларнинг механизми турлича бўлиб, молекуланинг ароматик қисми субстратнинг ва нуклеофил табиатига ҳамда реакция шароитига боғлиқдир.

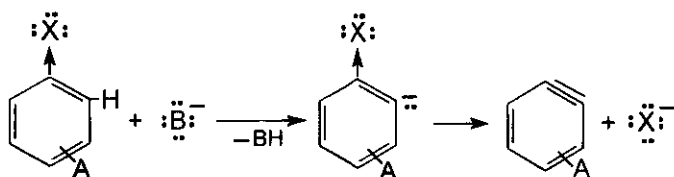
Умумий ҳолда, ароматик қаторда борадиган нуклеофил алмаши-

ниш реакциялари турли хил бўлиши мумкин. Аммо биз тўрт хил механизм тўғрисида фикр юритамиз:

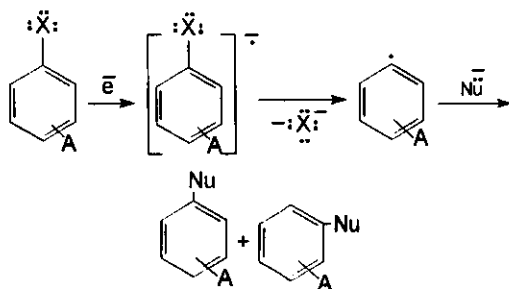
1. $S_N Ar(S_N2)$ механизмда борадиган реакциялар:



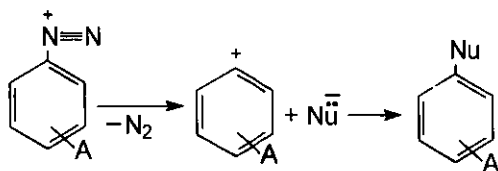
2. Арин-кине-алмашилиш механизмида борадиган реакциялар.



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



4. S_N1 нуклеofil мономолекуляр механизмида борадиган реакциялар:

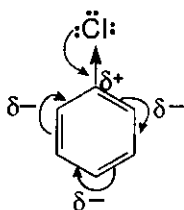


Диазоний тузлари ёлғиз арил-катион ҳосил қилувчи ароматик субстратлар бўлиб, буларда чиқиб кетувчи гуруҳ вазифасини азот ўтайди.

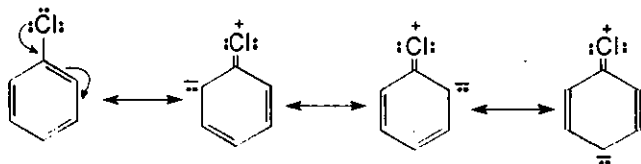
1-4 Реакциялар бир ёки бир неча оралиқ босқичлардан сўнг алмашилиш маҳсулотларини беради.

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

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

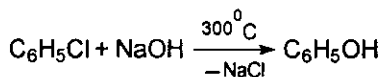


Хуллас хлорбензол молекуласида (p,п-туташиш) конъюгирланган таъсирлашиш мавжуд бўлиб, хлор кам ҳаракатчан бўлади:



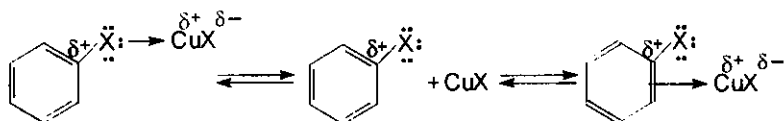
Шу таъсирлар сабабли галоген ва углерод орасидаги масофа қисқаради ва натижада галоген нуклеофил реагентлар билан алмашилиш реакциясига қийин киришади.

Шунинг учун галогенаренлар билан нуклеофил реагентлар реакцияси қаттиқ шароитда боради:



Бу реакция мис, бир валентли мис тузлари иштирокида боради ва фенол ҳосил бўлади. Мис тузларининг вазифаси тўла аниқланган

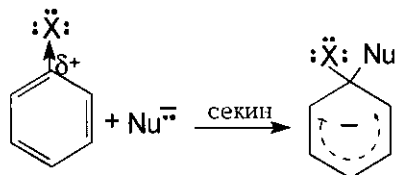
эмас. Аммо тахмин қилинишича, мис иони фаол заррача бўлиб, акцептор сифатида иштирок этади ва галоген билан ёки бензол ҳалқасининг π -электронлари ҳисобига заряд кўчган комплекс ҳосил қилади:



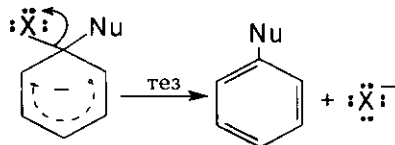
Иккала ҳолатда ҳам углерод атомида электронлар зичлиги камади ва натижада реакция бориши нисбатан енгиллашади.

Биз қўлланманинг биринчи қисмида галогеналканлар ва галогенаренларнинг реакцияга киришиш қобилияти ҳақида фикр юритган эдик. Бу ерда эса асосан галогенаренларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияларига ва уларнинг механизмига тўхталамиз.

Галогенаренларда борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари $S_N2(S_NAr)$ механизмида кетади. Бу реакция икки босқичда боради. Биринчи босқичда нуклеофил галоген боғланган углерод (sp^2) атомига ҳужум қилади ва оралик маҳсулот-анионни ҳосил қилади:



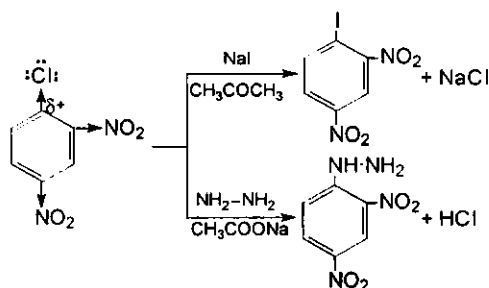
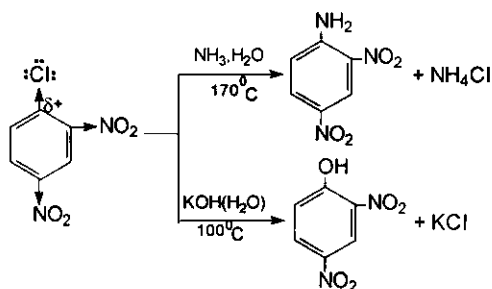
Бундай анионда ароматик ҳалқанинг π -электронлар булути системаси бузилади ва реакция марказидаги углерод атомининг гибридланиши sp^2 дан sp^3 га ўзгаради. Иккинчи босқичда эса анион X^- чиқиб кетади ва натижада ҳалқанинг секстет электронлар булути тикланади ва нуклеофил алмашиниш содир бўлади:



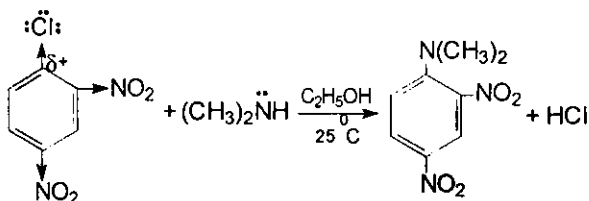
$S_N2(S_NAr)$ реакцияларнинг боришига электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар турлича таъсир қилади.

Ароматик ҳалқада электроноакцептор ўринбосарлар $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\dot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$ галогенга нисбатан о-ва п-ҳолатларда жойлашганда

галогенареннинг нуклеофил алмашиниш реакция тезлигини оширади. Масалан, 2,4-динитро-1-хлоробензолдаги хлорни турли нуклеофилларга осон алмаштириш мумкин:

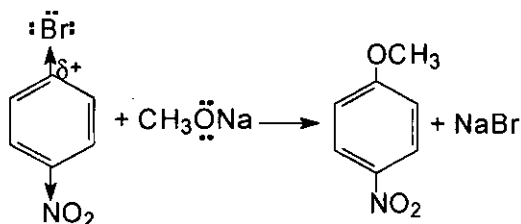


2,4-динитро-1-хлоробензолнинг асослик хоссаи кучли бўлган аминлар билан реакцияси натижасида уламчи аминларни синтез қилиш мумкин. Масалан, 2,4-динитро-1-хлоробензолнинг диметил-амин билан реакцияси 25°C ва спирт эритмасида жуда осон боради. Бу реакциянинг тезлиги хлоробензолга нисбатан тахминан 10⁸ марта катта:

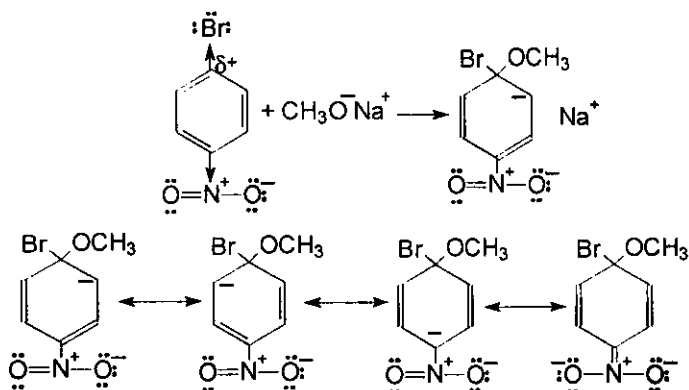


Демак, электроноакцептор ўринбосарлар оралиқ ҳолатда ҳосил бўладиган бирикманинг барқарорлигини оширади ва S_NAr нуклеофил алмашиниш реакциясининг боришини осонлаштиради. Масалан, п-бромонитробензолнинг метилат ион билан реакциясида ҳо-

сил бўладиган оралиқ маҳсулотдаги манфий заряднинг қийматини камайтиришда нитрогуруҳ қатнашади:

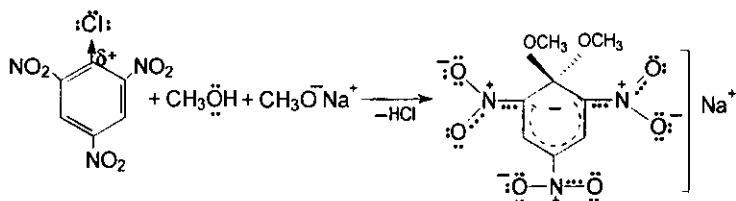


Бу реакцияни резонанс тузилишини ёзилса, нитрогуруҳнинг иштироки яққол кўринади:



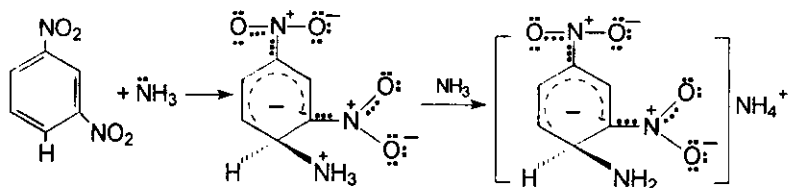
Айрим пайтларда оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Бунга Мейзенгеймер томонидан ажратиб олинган тузни классик мисол тариқасида келтирсак бўлади.

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



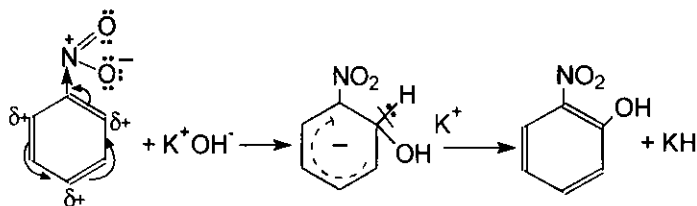
Бундай туз биринчи марта 1902 йилда ажратиб олинган. Ҳозирги вақтда шунга ўхшаш тузларнинг тузилиши ПМР-спектр ва рентге-

ноструктур ёрдамида анализ қилинган. Ҳаттоки ўзида ди-ва тринитрогуроҳ туган ароматик бирикмаларда ҳам оралиқ маҳсулот ҳосил бўлишини кузатиш мумкин. Масалан, 2,4-динитробензол аммиак билан реакцияга киришиб, қуйидаги тузни беради:

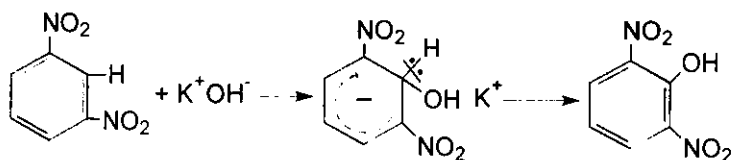


Бу тузнинг аммиакли эритмаси электр токини ўтказиш хоссасига эга.

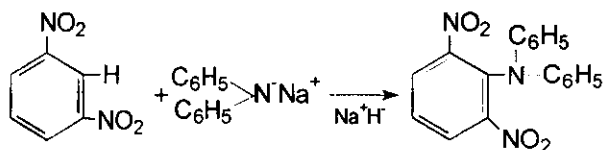
Бензол ҳалқасида электронодонор ўринбосарлар бўлса, ҳалқа водородини нуклеофилга алмашиниши камдан-кам ҳолатларда рўй бериши мумкин. Аммо электроноакцептор ўринбосарлар туган ароматик бирикмаларнинг о- ва п-ҳолатдаги водородини-гидрид ион (H^-) ҳолида сиқиб чиқариши мумкин. Масалан, нитробензолни KOH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



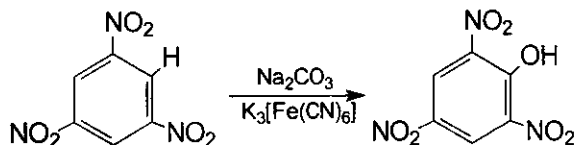
Айниқса, динитробензол ва тринитробензоллардаги водород кучли нуклеофил реагентлар таъсирида алмашиниш реакциясига осон киришади:



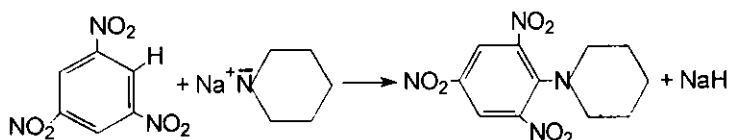
Унинг натрий дифениламин билан реакцияси натижасида трифениламин бирикмаларининг ҳосиласини олиш мумкин:



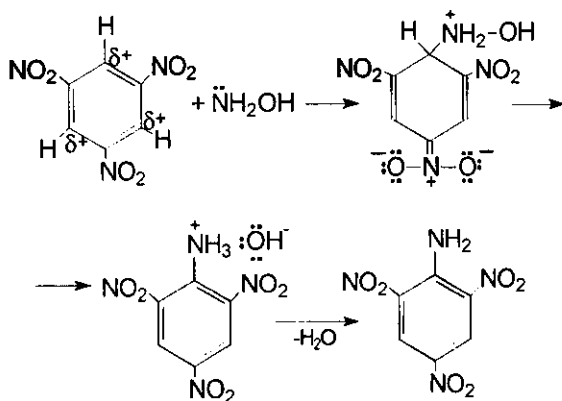
2,4,6-Тринитробензолга соданинг сувли эритмаси билан сариқ қон тузи $K_3[Fe(CN)_6]$ таъсир эттирилса, пикрин кислота ҳосил бўлади:



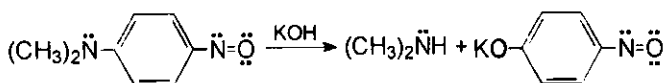
Сариқ қон тузи гидрид (H:) ионни оксидлаш учун қўлланилади. Агар нуклеофил реагент сифатида натрий пиперидин олинса, гидрид ион пиперидин қолдиғига алмашади:



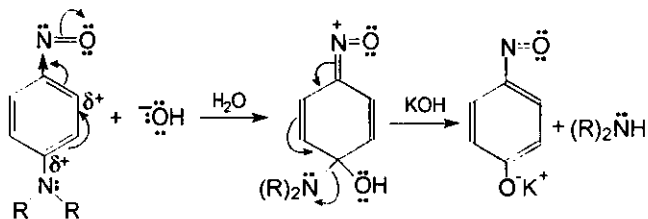
2,4,6-Тринитробензолга гидроксилламин таъсир қилиб, 2,4,6-тринитроанилин (пикрамид) олинади:



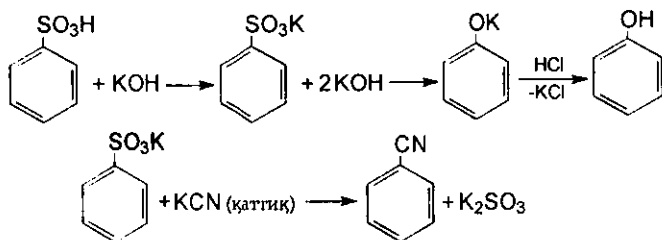
Иккиламчи аминларни синтез қилиш учун п-нитрозодиалкиланилинларни ишқор иштирокида қиздириш керак. Бу иккиламчи алифатик аминларни тоза ҳолда олиш усули ҳисобланади:



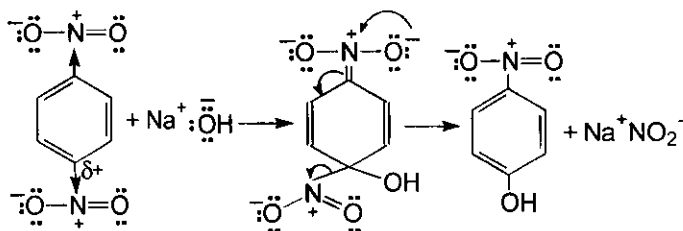
Реакция қуйидаги механизмда боради:



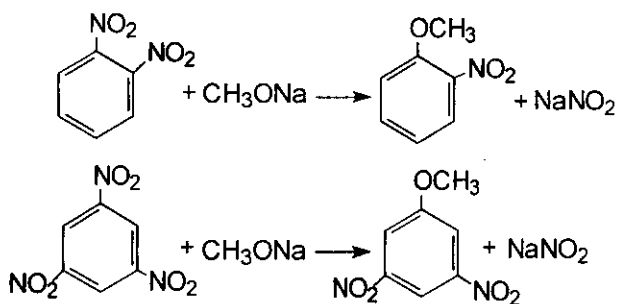
Нуклеофил алмашиниш реакцияларида галоген атомининг фаоллигини нитрогуруҳдан ташқари бошқа электроноакцептор гуруҳлар ҳам ошириши мумкин, масалан CN ёки SO_3H . Аммо сульфогуруҳнинг ўзи қаттиқ шароитда нуклеофил реагентлар билан реакцияга киришиб кетади:



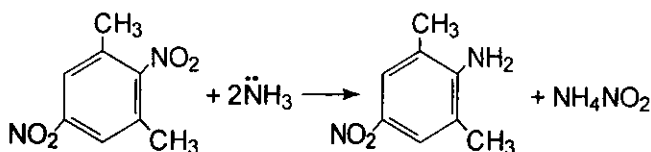
Агар иккита нитрогуруҳлар ароматик ҳалқада бир-бирига нисбатан о- ёки п-ҳолатларда жойлашган бўлса, улар бир-бирини фаоллаштиради ва нитрогуруҳнинг бири сиқиб чиқарилади яъни ўзига хос нуклеофил алмашиниш содир бўлади:



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



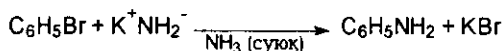
Агар реакция учун 2,5-динитро-м-ксилол олинса, 2-ҳолатда жойлашган нитрогуруҳ нуклеофил аммиак билан реакцияга киришади:



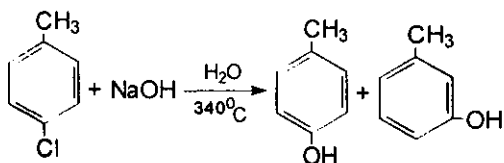
Бунинг сабаби 2-ҳолатда жойлашган нитрогуруҳ иккита метил радикалининг фазовий қаршилик қилиши натижасида бензол ҳалқасининг текислигида ётмайди. Нитрогуруҳ боғининг бензол ҳалқасининг π -электронларига мезомер таъсири пасаяди, натижада о- ва п-ҳолатда жойлашган углерод атомларининг мусбат заряд қиймати камаяди. С2 ва С5 атомларидаги σ^+ нинг фарқи катта бўлади. Шунинг учун нуклеофил NH_3 фақат С2 га ҳужум қилади ва 2-амино-5-нитро-м-ксилолни ҳосил қилади.

Айрим нуклеофил алмашиниш реакциялари характери билан $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (ёки $\text{S}_{\text{N}}1$) механизмида борадиган реакциялардан кескин фарқ қилади.

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

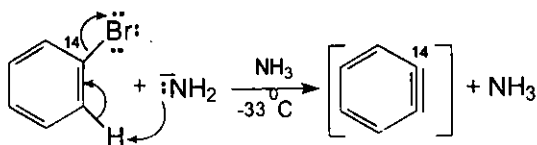


Агар галогенаренлар ҳалқасида электронодонор ўринбосар бўлса, реакция 340° да боради ва иккита модданинг аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан, п-хлортолуол натрий гидроксиднинг эритмаси билан қиздирилса, п- ва м-крезолларнинг тенг миқдордаги аралашмаси ҳосил бўлади:

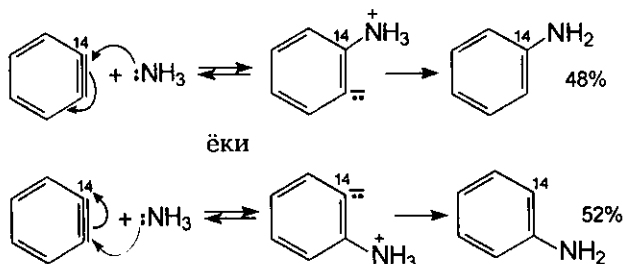


Бу турдаги реакцияларнинг механизми яхши ўрганилган бўлиб, арин механизми-кине-алмашилиш реакциялари деб аталади. Бундай номланишни Баннет 1951 йилда таклиф этган. Реакция ажралиш ва бириктиш орқали боради. Бундай реакция механизмини ўрганиш учун нишонланган 1-¹⁴C-бромбензол олинган.

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

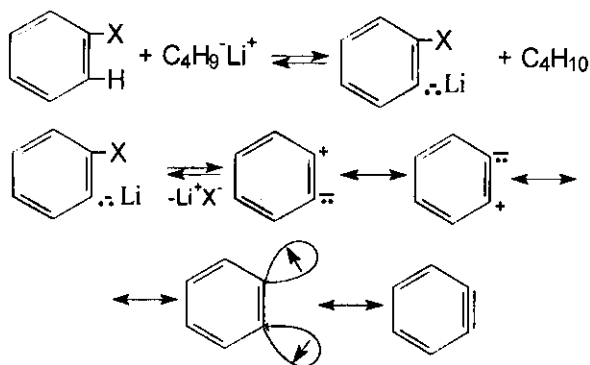


Иккинчи босқичда дегидробензол бир лаҳзада нуклеофил NH₃ ни бириктиради. Уч боғ тутган иккита углерод атомларига NH₃ нинг бириктиш эҳтимоллиги бир хил бўлганлиги учун тахминан тенг миқдордаги биринчи ва иккинчи ҳолати нишонланган анилин ҳосил бўлади:

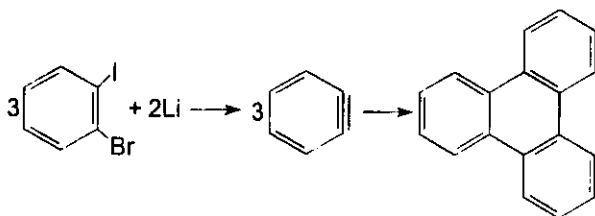


Кучли асос-литийорганик бирикма ёки калий амид галогенбензолдан протонни тортиб олади ва карбанионни ҳосил қилади. У галогенид ионини ажратиб чиқариб, ўзига хос нейтрал заррача-дегидробензол-аринга айланади (Г.Виттиг, 1942 й).

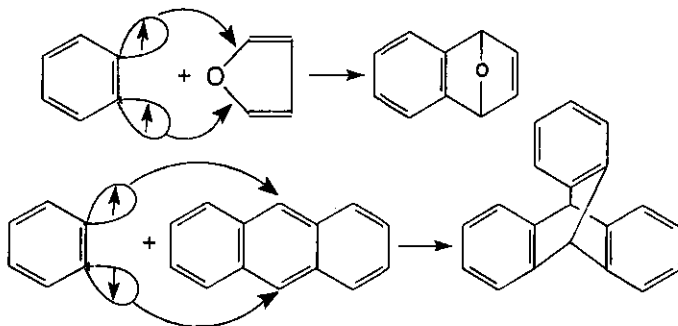
Дегидробензол тузилишини тасвирлаш қийин бўлганлиги учун фақат заряди қўшни углерод атомларида лаколлашган ва бирадикал мезомер тузилиш формулаларини ёзиш мумкин:



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

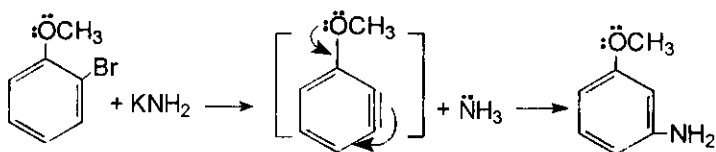


Бензин уч боғнинг ҳисобига фуран ва антрацен билан реакцияга киришиб, 1,4-эпокси-1,4-дегидронафталин ва триптицен ҳосил қилади:

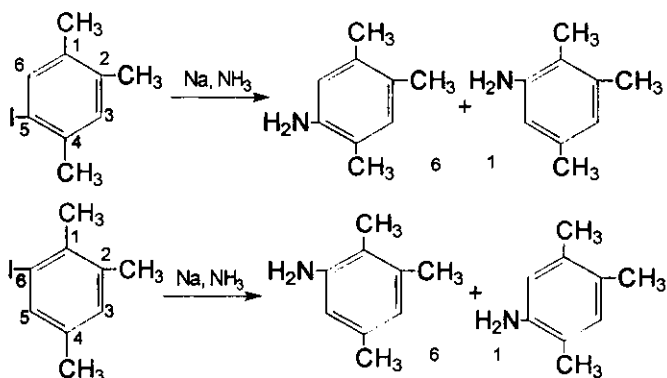


о-Бромоанизолга калий амид таъсир қилинса, асосан м-аминоанизол олинади. Реакцияда носимметрик оралиқ маҳсулот ҳосил бўла-

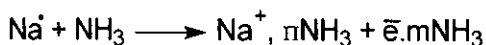
ди. Ундаги метоксигуруҳ кираётган нуклеофил реагентни мета-ҳолатга йўналтиради:



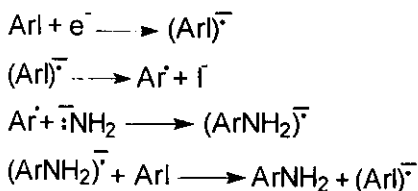
3. Галогенарен халқасида бир нечта электронодонор гуруҳ бўлса, реакция бошқачароқ механизмда боради. Масалан, 5-ёки 6-иодо-1,2,4-триметилбензолнинг аммиакдаги эритмасига натрий таъсир қилинганда, икки хил модда ҳосил бўлади ва уларнинг бир-бирига нисбати 6:1 га тенг:



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



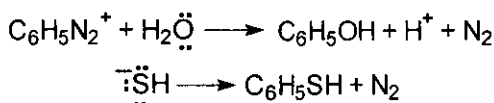
Сольватланган электрон эса реакцияни эркин анион-радикал механизмда боришини таъминлайди:



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

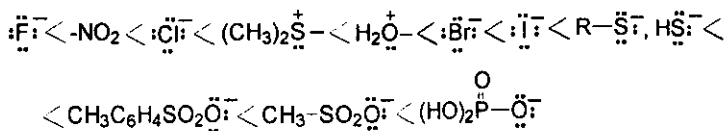
$S_{RN}1$ -мономолекуляр нуклеофил алмашилишидир. Реакциянинг боришига R^- , RO^- , Ag^- ва COO^- гуруҳлар таъсир қилмайди. Аммо $(CH_3)_2N^-$, кслород аниони ва $-NO_2$ гуруҳлар реакциянинг боришини енгиллаштиради.

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

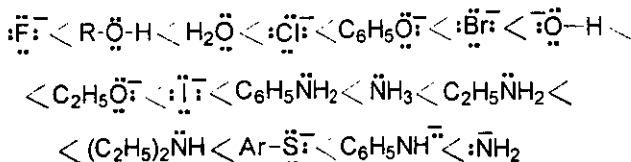


Шундай қилиб, биз ароматик қаторда борадиган нуклеофил алмашилиш реакцияларининг тўрт тури ҳақида фикр юритдик. Аммо шуни айтиш мумкинки, бу реакцияларнинг осон ёки қийин боришига ҳалқадан чиқиб кетаётган ёки ҳужум қилаётган нуклеофил реагентнинг реакция қобилияти, протон ва апротон эритувчиларнинг табиати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

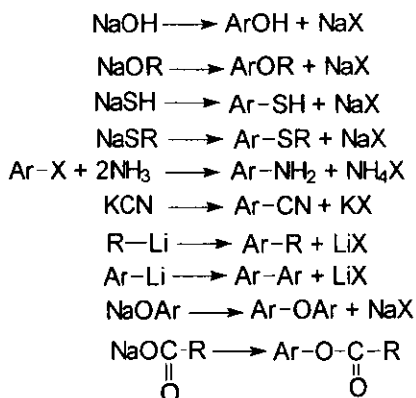
Нуклеофил алмашилиш реакцияларининг боришига чиқиб кетаётган гуруҳларнинг нуклеофил реакция қобилияти таъсир қилади ва қуйидаги қатор бўйича ортиб боради:



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



Галогенаренларнинг қуйидаги реакциялари нуклеофил алмаши-ниш механизмида боради:



II БОБ. НИТРОГУРУҲНИ ҚАЙТАРИШ

Реакция муҳитига ва қайтарувчининг табиатига қараб ароматик нитробирикмалар қайтарилганда аминлардан ташқари турли маҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилади. Ароматик нитробирикмаларни кислотали ишқорий ва нейтрал муҳитда қайтариш мумкин

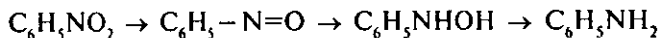
1. Кислотали муҳитда қайтариш

Нитробирикмаларни кислотали муҳитда қайтарилса ароматик аминлар ҳосил бўлади.

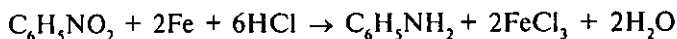
Органик кимё тарихидан маълумки 1842 йилда рус кимёгари Н.Зинин нитробензолни водород сульфид ёрдамида қайтариб биринчи марта анилинни синтез қилган:



Кейинчалик эса қайтарувчи сифатида аммоний сульфид қўлланилган. Нитробирикмаларни кислотали муҳитда қайтарилганда реакция қуйидаги босқичлар орқали боради:

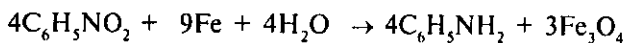


Нитробензолни темир ва хлорид кислота билан қайтарилса анилин ҳосил бўлади. Кислотанинг миқдори реакция тенгламаси бўйича ҳисобланганига қараганда 1/40 қисми ишлатилади:

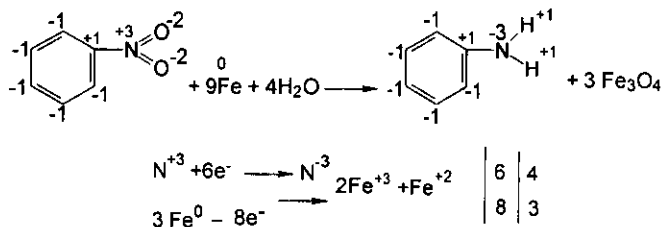


Худди шундай натижага чўян қириндиси ва FeCl_3 , NaCl , NH_4Cl ,

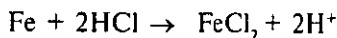
CH₃COONa, электролитларнинг сувли эритмаси ишлатилганда ҳам эришилади:



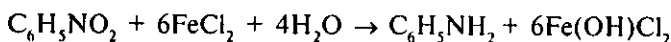
Реакцияда оксидланиш-қайтарилиш содир бўлишини ва реакция коэффициентларини қуйидагича ҳисоблаш мумкин:



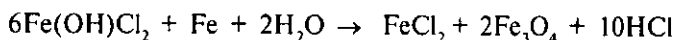
Озгина миқдордаги хлорид кислота темир билан реакцияга киришади:



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

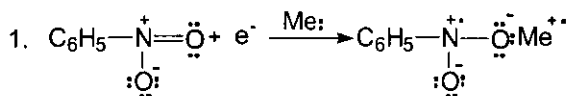


Темирнинг гидроксихлориди яна темир ва сув билан реакцияга киришади:

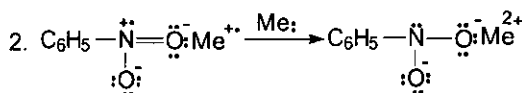


Бу усул саноатда ишлатилади. Кислотали муҳитда оралиқ маҳсулотлар-нитрозобензол ва фенилгидроксиламинларни ажратиб олиб бўлмайди. Аммо аралашмада хлорид кислота кўпроқ бўлса қўшимча маҳсулотлар тариқасида п-хлоранилин ва п-аминофенол ҳосил бўлади. Умуман, нитробирикмаларни кислотали шароитда металллар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

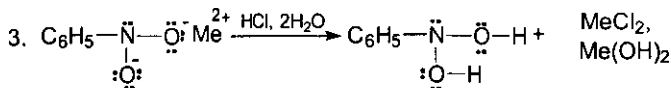
Металлнинг электрони нитрогуруҳнинг электроманфий элементи кислородга ўтиши натижасида азот кислород қўш боғи узилиб, қуйидаги анион радикал ҳосил бўлади:



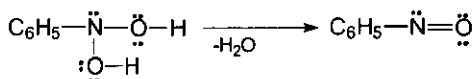
Сўнгра анион радикал металдан иккинчи электронни азотга бириктиради ва азотдаги мусбат заряд йўқолади, унинг электрон жуфти тикланади:



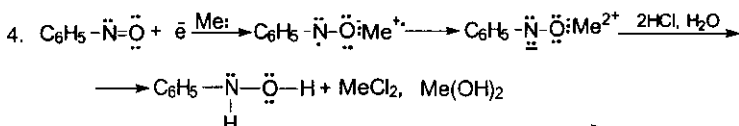
Реакция натижасида ҳосил бўлган дианион сувдан ёки кислота-дан иккита протонни бириктириб, диол ва металлнинг тузи ёки гидроксидини беради:



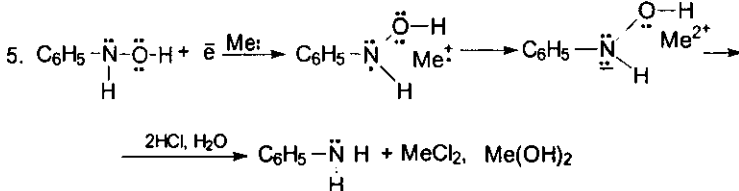
Диол бир молекула сувни чиқариб, нитрозобирикма ҳосил қилади:



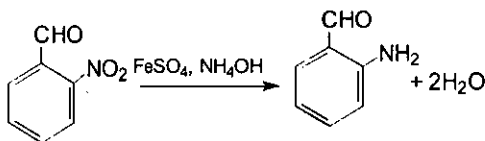
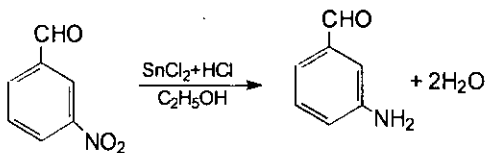
Нитрозобензол ҳам қайтарилиб фенолгидроксиламинга ўтади:



Фенолгидроксиламин қайтарилса анилин ҳосил бўлади:

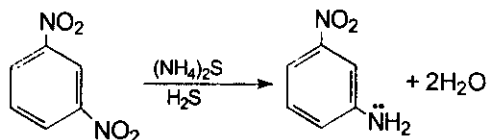


Қайтарувчилар сифатида рух, қалай металлари, қалай ва титан тузларини ишлатиш мумкин. Агар $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ ва $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$, Me_2S_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ каби аралашмалар ишлатилса, ароматик ҳалқадagi бошқа функционал гуруҳлар қайтарилмайди:

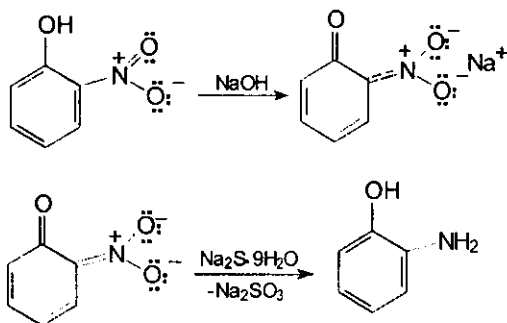


Агар ароматик ҳалқада бир нечта нитрогуруҳ тутган бўлса ва фақат битта нитрогуруҳни қайтариш учун қисман (парциал) қайтариш усулидан фойдаланилади.

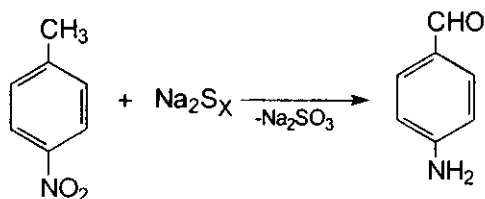
Қайтарувчи сифатида водород сульфид ёки аммоний сульфид ишлатилади:



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



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

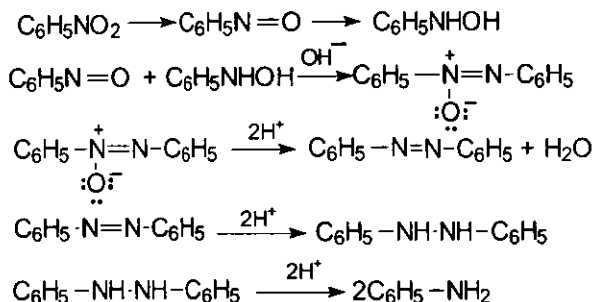


2. Ишқорий муҳитда қайтариш

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

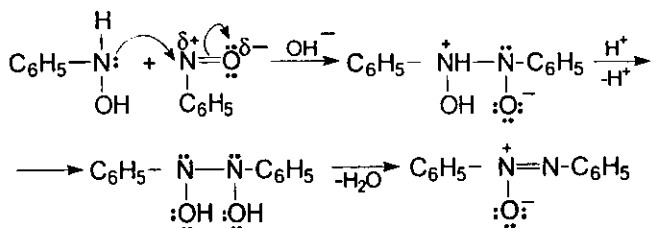
концентрациясига қараб, азоксибензол, азобензол ва гидразобензол ҳосил бўлади. Гидразобензол қайтарилиб анилин олинади.

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

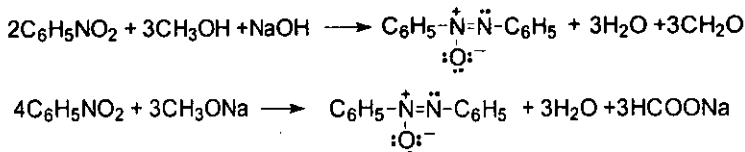


Шу маҳсулотларининг ҳар бирини маълум шароитларда ажратиб олиш мумкин Аммо нитрозобензолни қайтарилган маҳсулотлар орасидан ажратиб олиб бўлмайди, чунки у водородни жуда осон бириктиради ва фенолгидроксиламинга айланади.

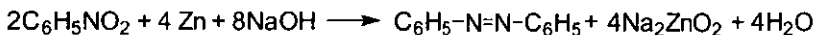
Фенилгидроксиламин нитрозобензол билан кукун ҳолдаги озгина миқдор ишқор иштирокида конденсацияга киришади ва азоксибензолни ҳосил қилади:



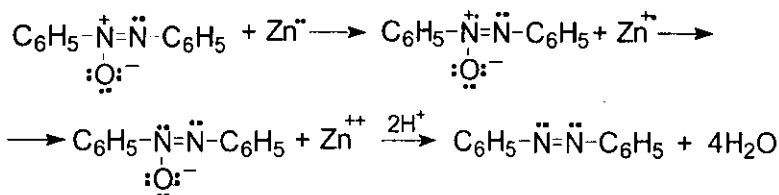
Азоксибензол нитробензолдан метил спирти ёки натрий метилатни ишқор эритмасида қайтариб олинади:



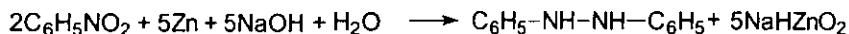
Нитробензол ишқор эритмасида темир ёки рух, қалай (II)-хлорид, натрий станнит ёки литийалюмогидрид билан эфирда қайтарилганда азобензол ҳосил бўлади:



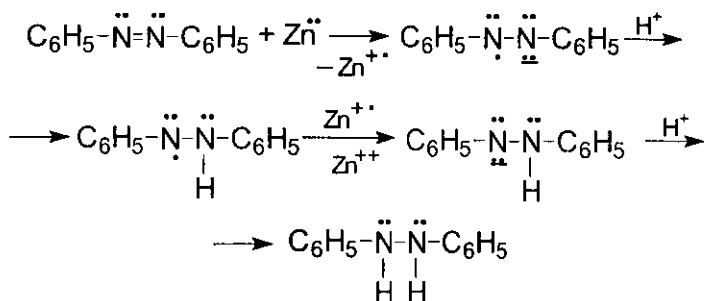
Реакция боришини юқоридаги каби электрон тенглама билан ёзилса, нитробензолдан ҳосил бўлган азоксибензол рух металидан иккита электрон олиб, иккита протон ҳисобига қайтарилади ва азобензолга ўтади:



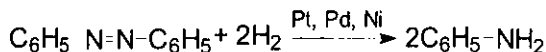
Нитробензолни рух метали билан ишқор эритмасида ёки азобензолни майин шароитда қайтариб гидразобензол олинади:



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



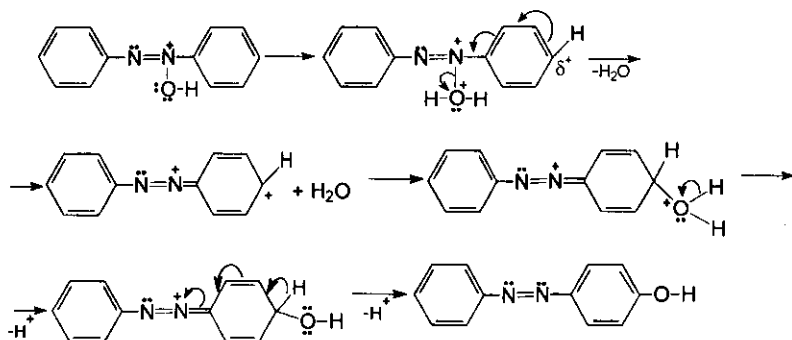
Азобензол кучли қайтарувчилар HI, SnCl₂, NaHSO₃ ёки каталитик гидрогенлаш усули билан қайтарилса икки молекула анилин ҳосил бўлади:



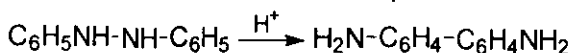
Азоксисензол кислота таъсирида қайтадан гуруҳланишга учрайди ва гидроксиазобензолга айланади:



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

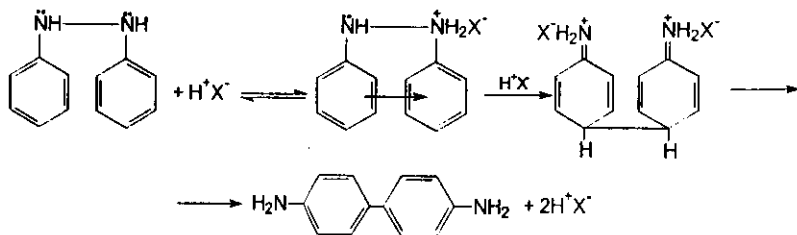


Реакция маҳсулотидан бири гидразобензол ҳавода осон оксидланадиган қарорсиз бирикма. Гидразобензол кислотали муҳитда қайта гуруҳланишга учрайди ва бензидинни беради:

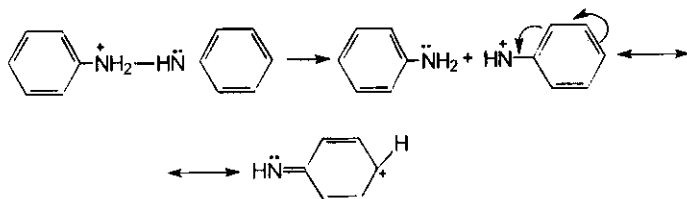


Бундай ўзгариш реакцияда ҳосил бўлган модда номи билан бензидин қайта гуруҳланиши дейилади. Бу реакцияни биринчи марта Н.Н.Зинин 1845 йилда ўрганган.

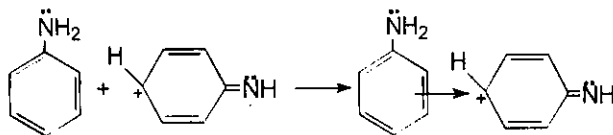
Реакция ички молекуляр механизмда боради деб тахмин қилинади. Дастлаб, азот атомларининг протонланиши кузатилади. Кейин эса донор-акцептор комплексида азот-азот боғининг узилиши ва углерод-углерод боғининг ички молекуляр қайта гуруҳланиши содир бўлади:



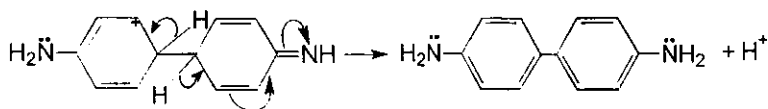
Адабиётда эса яна иккинчи хил механизм ҳам таклиф этилган. Маълум бўлишича, гидразобензолнинг тузини олиш қийин, чунки у жуда тез қайта гуруҳланишга учрайди. Аммо гидразобензолга $(C_2H_5)_2\overset{+}{O}HCl$ таъсир этилса, туз ҳосил бўлади. Кейин эса туз молекуласида қайта гуруҳланиш боради. Азот-азот боғи гетеролитик узилади:



Бундай электрофил заррача анилин билан π -комплекс ҳосил қилади:

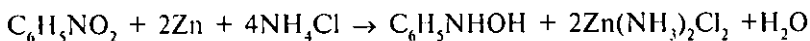


у σ -комплексга ўтади ва бензидинни беради:



3. Нейтрал муҳитда қайтариш

Нитробензолни нейтрал муҳитда қайтариш учун рух кукунининг аммоний хлориддаги эритмасидан фойдаланилади. Қайтарувчи сифатида темир ҳамда алюминий амальгамасини ҳам қўллаш мумкин:

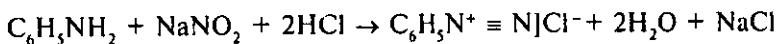


Реакция жараёнида аммоний хлорид гидролизга учраганлиги сабабли муҳит кислотали бўлади. Нитробензол шу шароитда рух метали ҳисобига қайтарилади ва фенолгидроксиламинга ўтади. Реакция боришини юқоридаги 1-4 тенгламалар орқали ифодалаш мумкин (92-бетга қаранг).

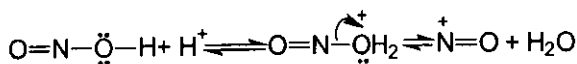
III БОБ. ДИАЗОБИРИКМАЛАР

Бирламчи ароматик аминларга кислотали муҳитда нитрозириловчи реагентлар ($\text{NaNO}_2 + \text{H}^+\text{X}^-$, NOX , $\text{NO}^+ \text{BF}_4^-$, $\text{RONO} + \text{H}^+\text{X}^-$) таъсир эттирилса, диазоний тузлари ҳосил бўлади. Бундай реакциялар диазотирлаш реакциялари деб аталади. Диазотирлаш реакцияси 1858 йилда П. Гресс томонидан очилган.

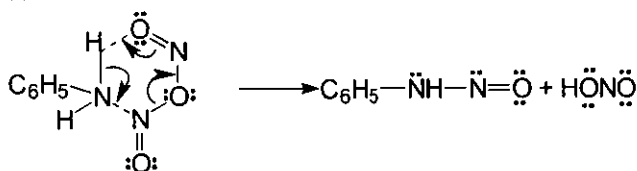
Диазобирикмалар фақат паст ҳороратда қарорли бўлганлиги учун реакциялар 0-5° С атрофида олиб борилади:



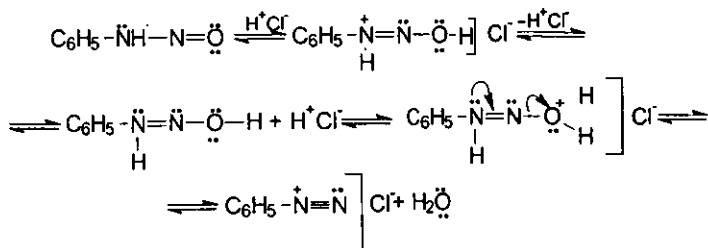
Нитрит кислота кучсиз бўлганлиги сабабли электрофиллик хусусияти ҳам жуда пастроқ. Унинг электрофиллигини ошириш учун кучли кислоталар қўшилади. Кучли кислота нитрит кислота билан реакцияга киришиб, нитрозоний катионини ҳосил қилади:



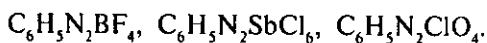
Нитрозоний катиони нитрит кислота билан реакцияга киришиб, азот (III)-оксидни ҳосил қилади. Азот (III)-оксидида икки чеккадаги кислород атомларининг электрон зичлиги юқори бўлганлиги учун азот атомларининг электрофиллиги ортади. Кейинги босқичда азот (III)-оксид аминлар билан реакцияга киришади. Шунинг учун 1 моль аминга 2 моль нитрит кислота талаб қилинади. Демак, нитрит кислота ёки азот (III)-оксид аминлар билан бифункционал реагент сифатида реакцияга киришади. Реакция олти-аззоли ўтиш ҳолати орқали боради:



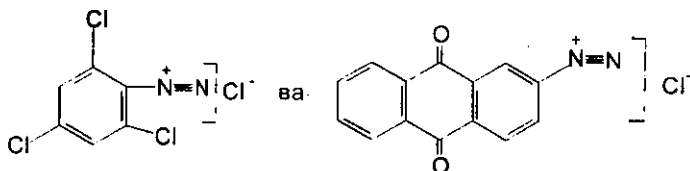
Реакция натижасида N-нитрозоамин кислотали муҳитда таутомер шаклига, яъни диазогидратга ўтади:



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



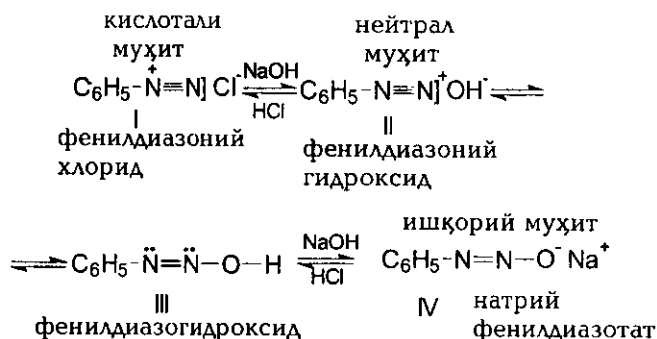
Куйидагилар эса:



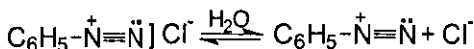
жуда барқарор тузлар ҳисобланади. Фенолдиазоний тетрафторборат эса нисбатан қарорли туз. Фенолдиазонийнинг қуруқ ҳолдаги перхлорат ва нитрат каби тузлари озгина турткидан портлаш хусусиятига эга.

Диазобирикмалар бир неча шаклда мавжуд бўлиб, улар эритмаларда бирдан бирига ўтиб туради.

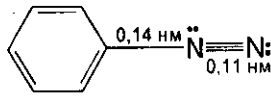
Аммо айрим шаклларини эркин ҳолда ажратиб олинмаган. Куйидаги схемада диазобирикманинг кислотали, нейтрал ва ишқорий шароитда мавжуд бўлиб турадиган асосий шакллари келтирилган:



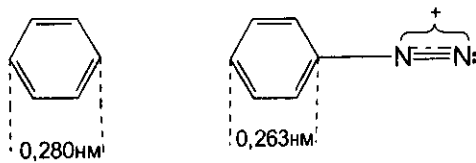
Кислотали муҳитда фенолдиазоний хлорид шаклида бўлиб, унинг сувли эритмаси тўла диссоцияланган ҳолда бўлади:



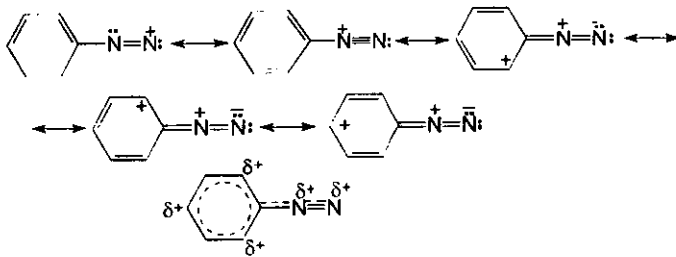
Фенолдиазоний катиондаги C-N-N боғлар битта чизиқда ётади ва азот-азот боғи ўзининг характери ҳамда узунлиги билан уч боғга яқин:



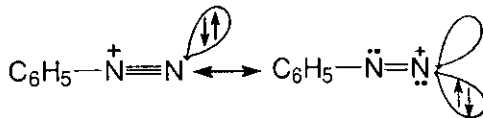
Умуман, фенилдиазоний катиони конъюгирланган ион бўлганлиги учун ароматик ҳалқанинг π -электронлари уч боғ билан таъсирлашган бўлади. Диазоний гуруҳ таъсирида бензол ҳалқаси ўзининг симметрик шаклини йўқотади. Бунинг натижасида бензолдаги $C_1 - C_4$ орасидаги масофа 0,280 нм дан диазоний катионига ўтганда 0,263 нм га тенг бўлиб қолади:



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



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

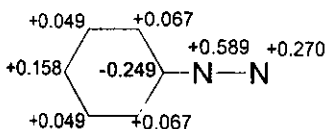


Бунинг натижасида иккинчи азот атоми қисман мусбат зарядланади.

Бу ҳолат юқорида келтирилган тенгламалар орқали ифодаланган.

Квант кимёвий ҳисоблаш маълумотлари фенилдиазоний катионидаги мусбат заряд қиймати иккала азот атомлари орасида тақсим-

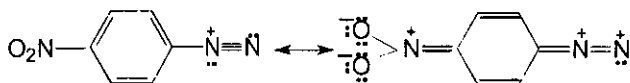
ланганлиги ва четдаги азот атомида заряднинг қиймати, биринчисига нисбатан икки марта кам эканлигини тасдиқлайди:



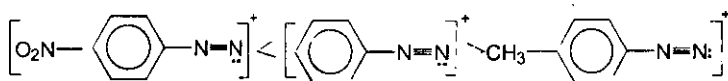
Диазоний гуруҳида четки азот атомида электрон зичлигини камайиши, уни фақат реакцияга киришиш қобилияти фаол феноллар ва аминлар билан электрофил реагент сифатида таъсирлашишига сабабчи бўлади.

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

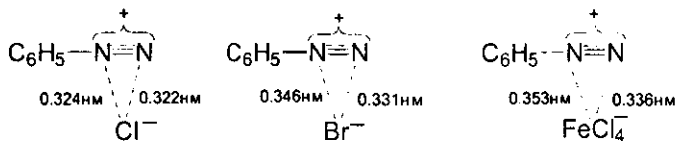
Агар бензол ҳалқасининг о-ёки п- ҳолатларида электроноакцептор ўринбосарлар бўлса, улар электрон булути зичлигини ўзига тортади ҳамда катионнинг четки азот атомидаги заряд қийматини ва унинг электрофиллик хоссасини оширади:



Қуйидаги қаторда фенилдиазоний катионларининг электрофиллик хоссасини камайиши келтирилган:



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

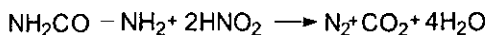


Диазоний иони кучли электроноакцептор хусусиятига эга.

Диазотирлаш реакциясининг тугаганлигини билиш учун иодо-крахмал қоғозидан фойдаланилади. Агарда реакция аралашмасида ор-тиқча миқдорда нитрит кислотаси бўлса, иодокрахмал қоғознинг ранги кўкаради:

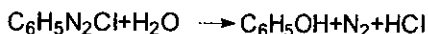


Ортиқча нитрит кислотани йўқотиш учун мочевина қўшилади:

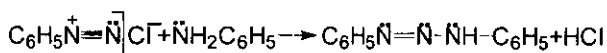


Диазотирлаш реакциясида қуйидаги қўшимча жараён ҳам боради:

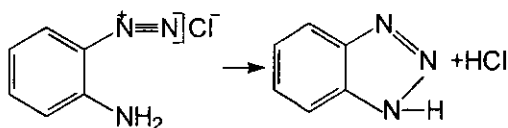
1. Ҳар доим қўшимча маҳсулот сифатида фенол ҳосил бўлади:



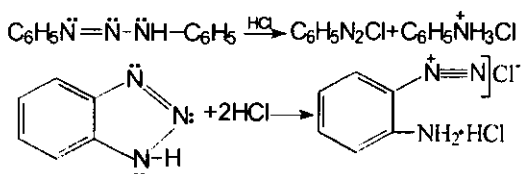
2. Агар диазотирлаш учун минерал кислота камроқ олинса, қуйидаги реакция бўйича диазоаминобензол ҳосил бўлади:



3. Асослик хоссаси катта бўлган о-фенилендиамин диазотирланса гетероҳалқа тугган бирикма-бензотриазол ҳосил бўлади:



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



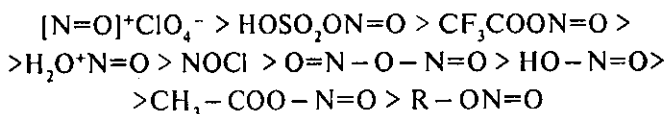
Диазотирлаш усуллари

Диазотирлаш реакциясининг бориши ароматик аминнинг тузилишига ва диазотирловчи реагентнинг кучига боғлиқ. Ароматик аминдаги азотнинг жуфт электронларининг ҳаракатчанлиги ёки асослиги ҳалқадаги ўринбосарларнинг характериға боғлиқ. Ароматик ҳалқада биринчи қатор ўринбосарлари бўлса, аминоғуруҳдаги азот атомининг жуфт электронларининг реакция қобилияти ошади ва диазотирлаш реакциясининг бориши енгиллашади. Диазотирлаш учун эса майин таъсир қиладиган диазотирловчи реагентлар ишлатилади. Агар бензол ҳалқасида иккинчи тур ўринбосарлари бўлса, улар амина-

гуруҳнинг реакция қобилиятини кескин камайтиради, Масалан м-нитроанилиннинг асослиги анилиннинг асослигига қараганда 90 марта кичик. Динитроанилинлар эса ҳаттоки нитрит кислота билан реакцияга киришмайди.

Иккинчи гуруҳ ўринбосарлари тутган ароматик аминларни диазотирлаш учун кучли нитрозиловчи реагентлар олиш керак бўлади.

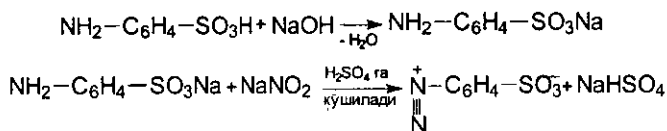
Диазотирлаш реакциясида қўлланиладиган нитрозиловчи реагентларнинг реакция қобилияти (электрофиллик кучи) куйидаги қатор бўйича камаяди:



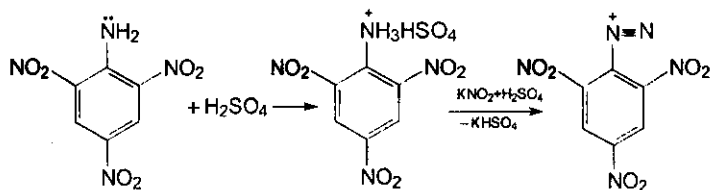
Ароматик аминларнинг тузилишига қараб, нитрозиловчи реагентлар танлаб олинади. Ҳозирги вақтда диазотирлашнинг тўрт усули ишлатилади.

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

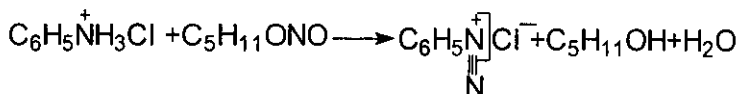
2. Агар бензол ҳалқасида аминогуруҳ билан бирга иккинчи тур ўринбосарларидан-карбоксил ва сульфогуруҳлар бўлса, бундай бирикмалар ишқорда эритилади. Бу эритмага натрий нитрит қўшилади. Кейин эса ҳосил бўлган аралашма ортиқча миқдорда олинган минерал кислотага қўшилади:



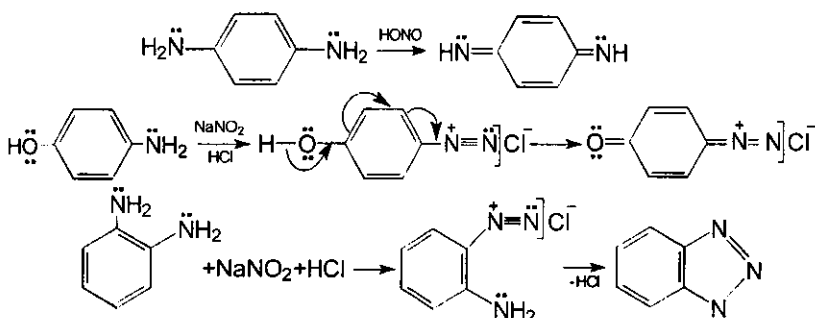
3. Бензол ҳалқасида аминогуруҳдан ташқари иккита ёки учта электроноакцептор гуруҳлар тутган аминлар бўлса, улар концентранган сульфат кислотада (ёки H_3PO_4 аралашмасида) эритилади. Ҳосил бўлган эритма аста-секин нитрозилсульфат кислотага қўшилади. Аминларни диазотирлаш айрим ҳолларда муз сирка кислотасида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



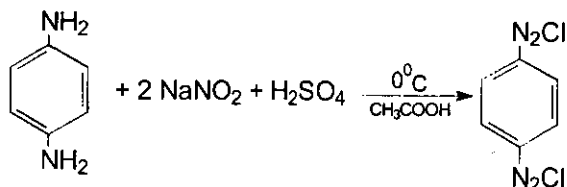
4. Агар ароматик аминнинг асослилиги юқори бўлса ёки кислота-лар таъсирида парчаланса, уларни диазотирлаш учун Кневенгель усулидан фойдаланади. Бунинг учун амин тузининг органик эритув-чидаги (ёки сувдаги) аралашмасига амилнитрит қўшилади ва ҳосил бўлган диазоний тузи чўкмага тушади:



Аминофеноллар, п-фенилдиамин, о-фенилдиаминларни тўғри-дан-тўғри диазотирланса, гетероҳалқа тугган ёки хинон туридаги бирикмалар ҳосил бўлади:

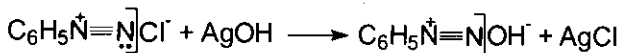


Иккала аминогурухни диазотирлаш учун диаминнинг сирка кис-лотадаги эритмаси натрий нитритнинг сульфат кислотасидаги эрит-масига қўшилади:



Диазоний тузларининг кўпчилиги сувда яхши эрийди ва диссо-цияланади.

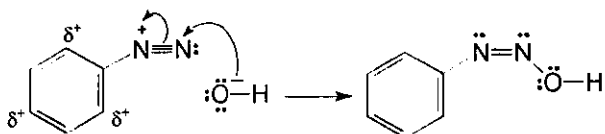
Фенилдиазоний хлоридга нам ҳолдаги кумуш оксиди қўшилса, оралиқ маҳсулот сифатида фенилдиазоний гидроксид ҳосил бўлади:



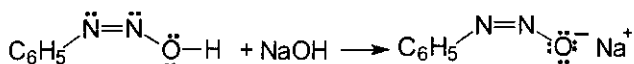
Дастлаб эритма кучли электр ўтказувчанликка ва ишқорий муҳитга эга бўлади. Аммо у тезда фенилдиазогидроксидга ўтади ва бу ҳоссаларини йўқотади.

Диазоний катион жуда осон гидроксил иони билан реакцияга киришади. Бунда азот атомлари ўзининг sp -гибридланиш ҳолатидан sp^2 -гибридланиш ҳолатига ўтади.

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

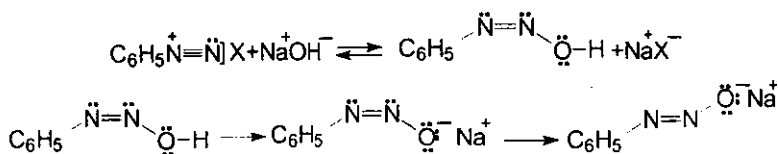


Бу бирикма диазокислота бўлиб, ишқор билан реакцияга киришади ва син-диазотатларни беради:

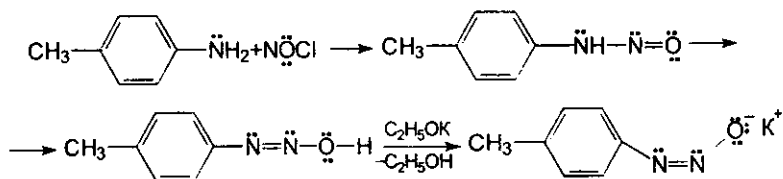


А.Ганчнинг (1894 йил) фикри бўйича икки хил-син- ва анти-диазотатлар бўлиб, булар геометрик изомерлардир.

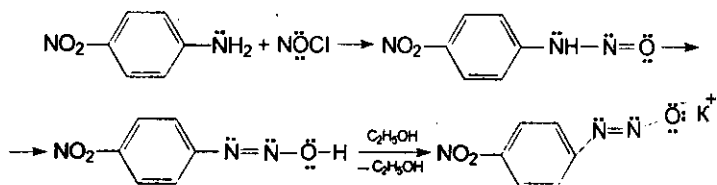
Агар диазоний тузларига ишқор ($pH=10-12$) қўшилса син-диазотат ҳосил бўлади ва аста-секин анти-диазотатга ўтади. Масалан,



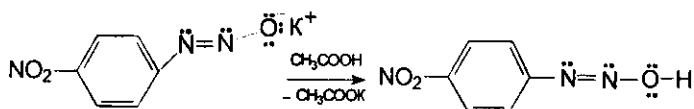
1963 йилда Мюллер томонидан турли моддалардан диазотатларнинг син-ва анти-шакллари ажратиб олинган. Мюллер p -толуидини диазотирлаб, диазотатнинг син-шаклини олган:



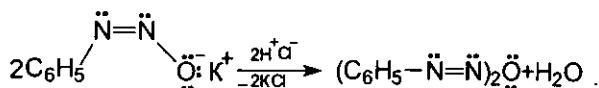
p-Нитроанилинни худди шундай усул билан диазотирлаб, анти-диазотатни ҳосил қилган:



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

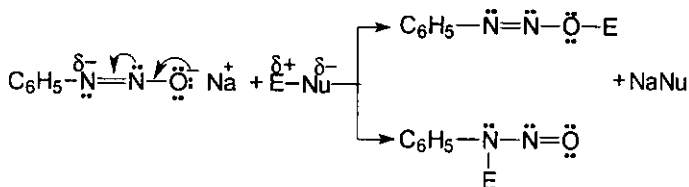


Бу кислота жуда кучсиз кислотадир. Шу усул билан син-диазотатдан диазокислотани олиб бўлмайди, чунки у осон оксидга ўтиб кетади:



Аммо син-диазотат азобирикиш реакциясига киришади.

Диазотат-ион конъюгирланган амбидент анион бўлиб, бир қанча нуклеофил реакция марказига эгадир. Шунинг учун электрофил ре-агентнинг ҳужуми О ёки N атомларига қаратилган бўлиши мумкин:



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

1. Азот чиқиши ва диазоний гуруҳнинг алмашилиши билан борадиган реакциялар;
2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар.

§1. Азот чиқиши ва diaзоний гуруҳнинг алмашилиши билан борадиган реакциялар

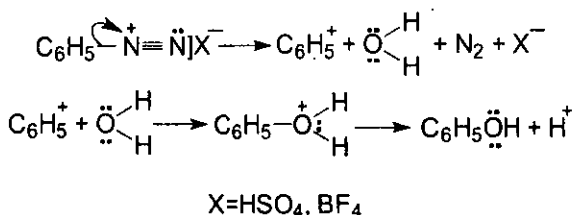
Умуман, diaзоний тузлари ва бирикмалари жуда қарорсиз бўлиб, асосан сувли эритмада синтез қилинади.

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

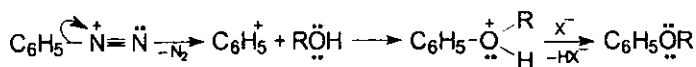
Ароматик ҳалқадаги diaзогуруҳни турли функционал гуруҳларга алмаштириш мумкин: F, Cl, Br, I, CN, OH, H, Ag, NO₂, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO₃H₂, AsO₃H₂. Бундай реакцияларнинг амалий аҳамияти катта.

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

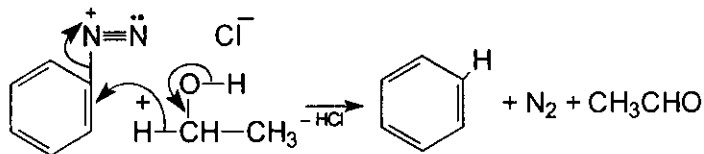
Diaзоний тузлари қиздирилса, ўз-ўзидан C:N боғнинг узилиши кетади ва реакция қобилияти кучли бўлган фенол-катион ҳосил бўлади. Реакция S_NI механизмида боради. Бунга diaзоний тузларининг сув, спирт, тиол, C₆H₅OCSSH ва HS-CH₂COOH лар билан реакцияси мисол бўлади. Diaзоний тузларининг сувли эритмаси кучсиз нуклеофил ёки комплекс анионлар билан қиздирилса, феноллар ҳосил бўлади. Масалан,



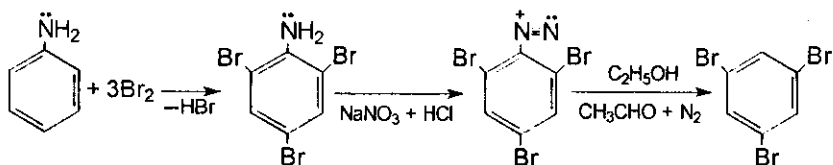
Diaзоний тузларини спиртлар билан қиздирилса, фенолнинг эфири ва бензол ҳосил бўлади: фенолнинг эфири ҳосил бўлиши билан борадиган реакция S_NI механизмида боради (А.Е.Агрономов):



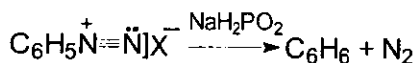
Бензол ҳосил бўлиши эса қуйидаги оралик ҳолати орқали, спиртдан гидрид ион кўчиш билан боради:



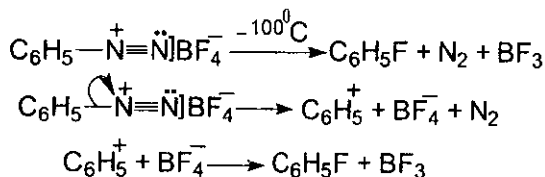
Аммо О.Я.Нейланд ўзининг “Органик кимё” китобида шу реакцияларни радикал механизмда боради деб ёзди. Реакция препаратив аҳамиятга эга, чунки ароматик аминлардан аминогурӯҳ чиқариб юборилади. Шунинг учун бу реакция дезаминлаш ёки аминогурӯҳни йўқотиш деб аталади. Бу реакция ёрдамида тўғридан-тўғри олиш мумкин бўлмаган моддалар синтез қилинади. Масалан, 1,3,5-трибромбензолни олиш учун анилин бромланади ва сўнгра дезаминлаш реакцияси олиб борилади:



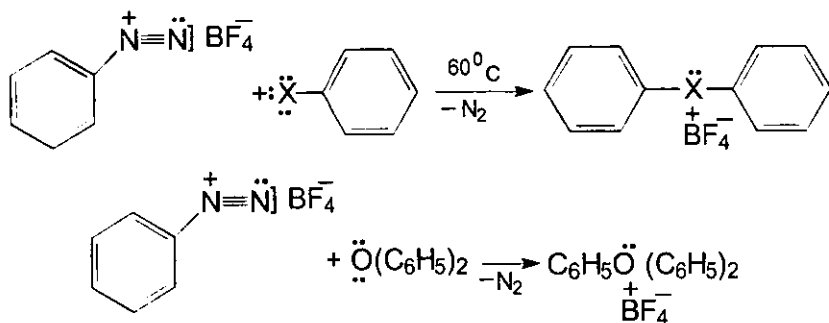
Диазогурӯҳни водородга алмаштиришнинг яна қуйидаги усули бор. Бунда диазоний тузлари гипофосфитнинг натрий тузи билан қайтариледи:



Фенилдиазонийнинг тетрафторборат тузлари 100°C атропоида қиздирилса, улар парчаланиб, фтораренларни ҳосил қилади. Бу Бальц-Шиман реакцияси деб юритилади:

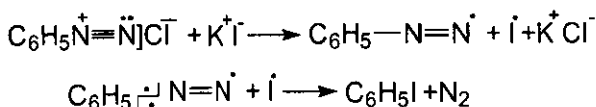


Реакция фенил-катион ҳосил қилиб боришини А.Н.Несмеянов ва Т.П.Толстая исботлаганлар. Бунинг учун улар диазоний тузларини, айниқса, фенилдиазонийтетрафторборатни термик парчалашни кучсиз нуклеофиллар-хлор-, бромбензолларда ва дифенил эфирида олиб боришган. Реакция натижасида ҳосил бўлган фенил-катион галогеннинг ёки кислороднинг жуфт электронлари ҳисобида ковалент боғ ҳосил қилади;

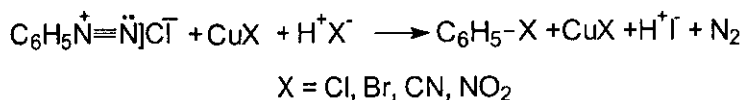


Диазоний тузларининг реакциялари бир валентли мис тузлари ёки мис кукуни иштирокида олиб борилса, углерод-азот ковалент боғнинг гомолитик узилиши содир бўлади. Бунга тузларнинг нуклеофил анионлар ва алкенлар билан реакцияси мисол бўлади.

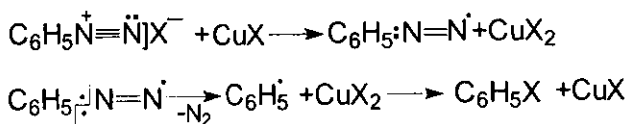
Диазоний тузининг эритмасига KI қўшилса, диазогуруҳ иодга алмашади. Реакция эркин радикал механизмда боради:



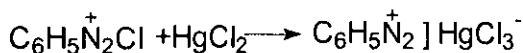
Бром ва хлорнинг тузлари диазоний тузлари билан реакцияга киришмайди, чунки бу ионлар кучсиз электронодонор хусусиятга эга. Реакция фақат бир валентли мис тузлари иштирокида боради. Буни 1884 йилда Т Зандмейер аниқлаган:



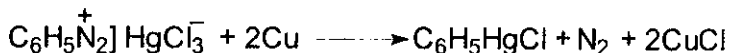
Шундай усул билан хлораренлар, бромаренлар, цианоаренлар, нитроаренлар олинади. Бир валентли мис иони электрон ташувчи вазифасини бажаради:



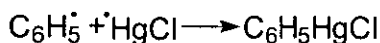
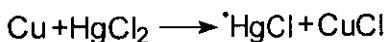
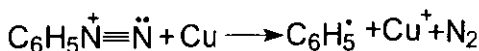
Диазоний тузларини симоб, сурьма, висмут, қалай тузлари билан ҳосил қилган комплексларини парчалаб, металлорганик бирикмалар олинади. Бу усулни академик А. Н. Несмеяновнинг диазоусули деб аталади ва 1959 йилда очилган:



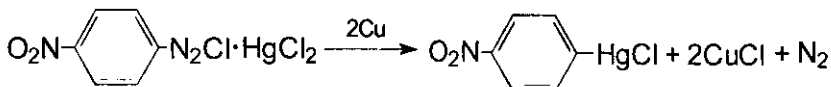
Агар шу туз мис кукуни иштирокида қиздирилса, аралаш симоб органик бирикма олинади:



Реакция қўйидаги механизм бўйича боради:

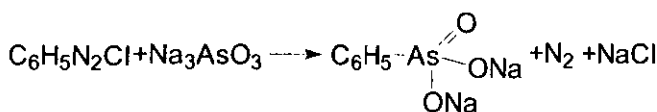


Несмеянов реакциясининг Гриньяр реакциясидан афзаллиги шуки, бу усулда ҳатто молекуласида электроноакцептор гуруҳ (NO_2 , SO_3H) туган металлорганик бирикмаларни ҳам олиш мумкин:

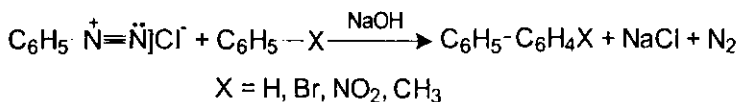


Реакция сирка этил эфирида ёки ацетонда олиб борилади.

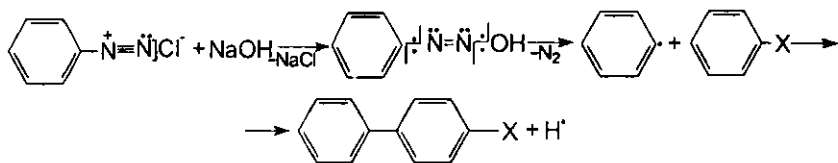
Диазоний тузларини Na_3AsO_3 ёрдамида парчалашни Барт реакцияси деб аталади:



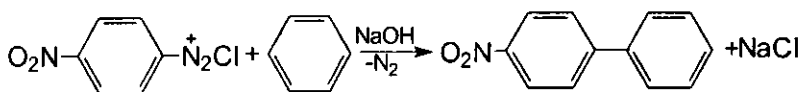
Бифенилнинг носимметрик ҳосилаларини олиш учун Гамберг-Бахман-Хей реакциясидан фойданалиди. Бунинг учун диазоний тузларининг ортиқча миқдордаги ароматик бирикма билан аралашмасига кучли аралаштириб туриб, ишқорнинг сувли эритмаси қўшилади:



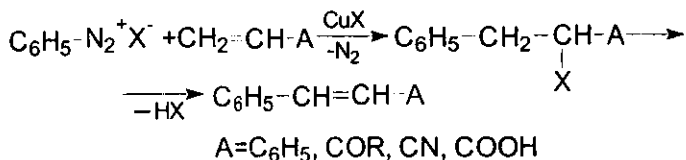
Реакция натижасида бифенилнинг янги ҳосилалари олинади. Реакция қўйидагича боради:



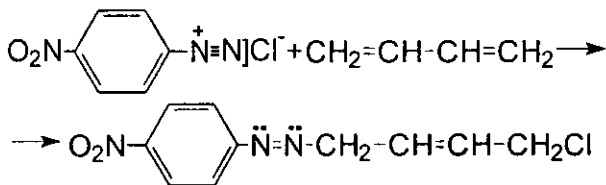
Агар диазоний тузида ўринбосар нитрогурух бўлса ҳам п-изомери беради:



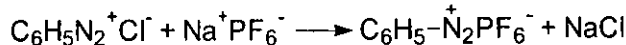
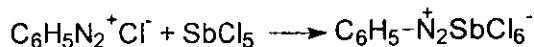
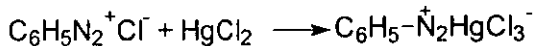
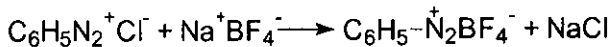
Диазоний тузлари ёрдамида молекуласида фаол қўш боғ тутган бирикмалар таркибига фенил радикал киритиш мумкин. Бу реакцияни Х. Меервейн-Кельш очишган:



Диазоний тузлари бутадиен-1,3 билан реакцияга киришади:



Реакция радикал механизмида боради. Фенилдиазоний хлорид тузини комплекс тузлар ҳолида чўктириш мумкин:



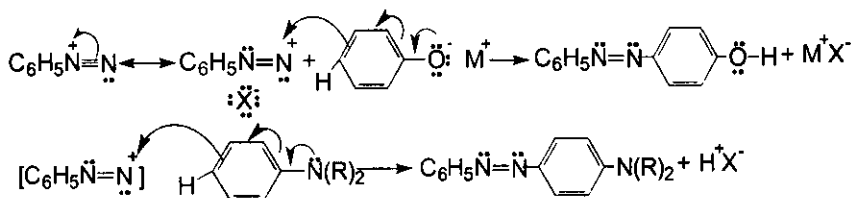
Фенилдиазонийтетрафторборат тузи жуда мустаҳкам бўлиб, уни узоқ вақт сақлаш мумкин.

§2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар

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

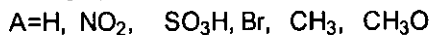
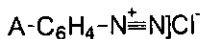
Диазоний катион кучсиз электрофил бўлиб, ундаги мусбат заряд қийматининг тақсимланишига бензол ҳалқасининг π -электронлари таъсир этади.

Диазоний тузларининг ароматик аминлар ва фенолятлар билан реакциясида азобирикмалар ҳосил бўлади, реакция электрофил алмашиниш механизм бўйича боради. Бу турдаги реакциялар азобирикши реакциялари деб аталади ва саноатда азобуёқлар олишда кенг қўлланилади. Азобирикши реакциясига киришаётган диазобирикма диазокомпонент деб, ароматик амин ёки фенол азокомпонент деб аталади:

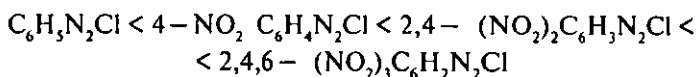


Азобирикши реакцияси қўидаги ҳолларда осон боради: диазокомпонент таркибида битта ёки бир нечта электроноакцептор ўринбосарлар ҳалқанинг о-ва п-ҳолатларида бўлса, бундай гуруҳлар диазоний катиондаги мусбат заряд қиймати ва электрофиллик хосасини оширади. Аксинча, диазокомпонентнинг бензол ҳалқасида биринчи тур ўринбосари бўлса, азобирикши реакциясини секинлаштиради. Азокомпонент таркибида электронодонор гуруҳлар тутса реакциянинг тезлиги ошади ва осон боради. Электроноакцептор гуруҳлар тутса, реакциянинг бориши қийинлашади ва ҳатто бормайди. Масалан, нитробензол азобирикши реакциясига киришмайди.

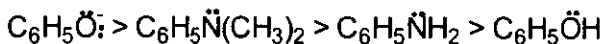
Турли хил ўринбосарлар диазоний тузларининг п-ҳолатида жойлашган бўлса, азобирикши реакциясининг нисбий тезлиги қўидагича ўзгаради:



Диазоний тузларининг электрофил реакцияга киришиш қобилияти қуйидаги қатор бўйича ортади:

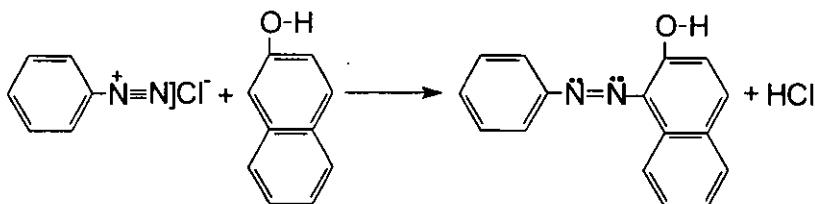


Азокомпонентларнинг реакцияга киришиш қобилияти эса қуйидаги қатор бўйича камаяди:

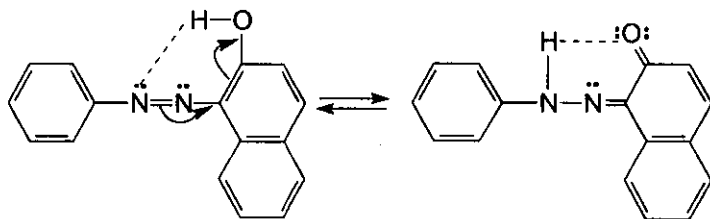


Феноллар азобирикиш реакциясига кучсиз ишқорий муҳитда киришади. Агар кучли ишқорий муҳит бўлса, диазоний тузи антидиазотатга айланиб қолади ва реакция бормайди. Анти-диазотат кучсиз электрофил заррача бўлганлиги учун азобирикиш реакциясига киришмайди.

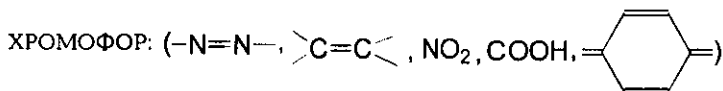
β -Нафтол эса азобирикиш реакциясига α -ҳолатдаги водород ҳисобига киришади:



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



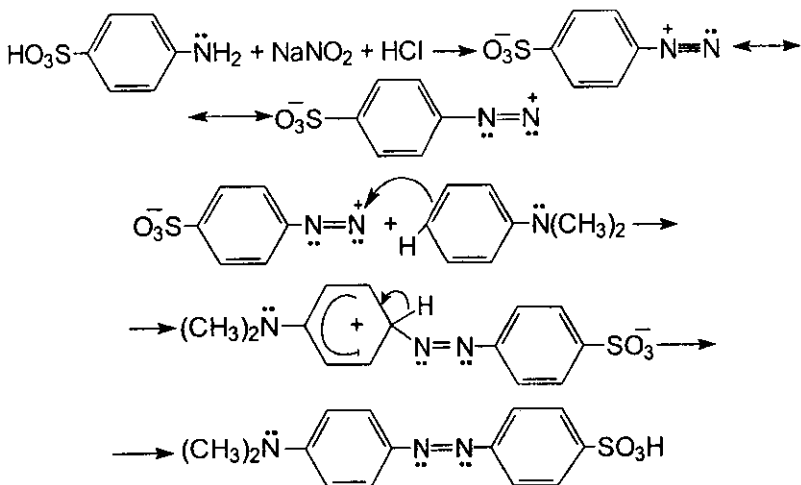
Азобирикмалар бўёқ олиш учун диазогурухдан ($-\text{N}=\text{N}-$) ташқари уларнинг таркибида гидроксил ёки аминогурух бўлиши керак. Умуман, моддалар бўёқ бўлишлари учун таркибида



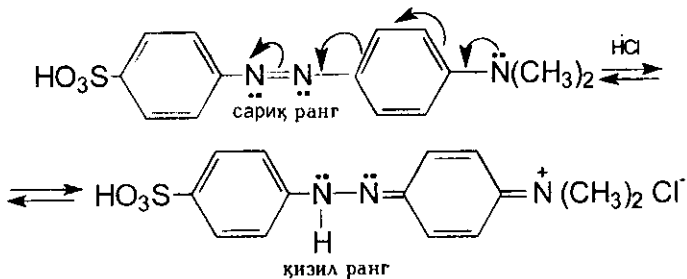
ВА АУКСОХРОМ: ($-\text{OH}$, $-\text{O}^-$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)

гурухлар бўлиши лозим.

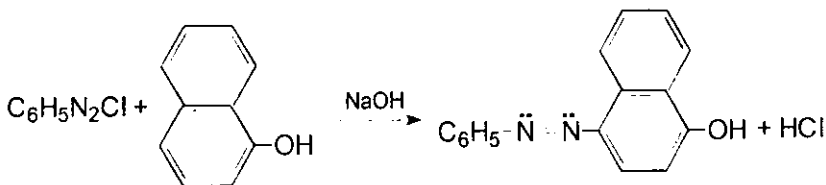
Метилоранж (гелиантин) бўёғи қандай олинишини кўрайлик: дастлаб сульфонил кислота диазотирланади, сўнгра у диметиланилин билан азобирикиш реакцияга киритилади:



Метилоранж индикатор бўлиб, ишқорий шароитда сариқ, кислотали муҳитда хиноид тузилишига ўтиб, қизил ранг беради:

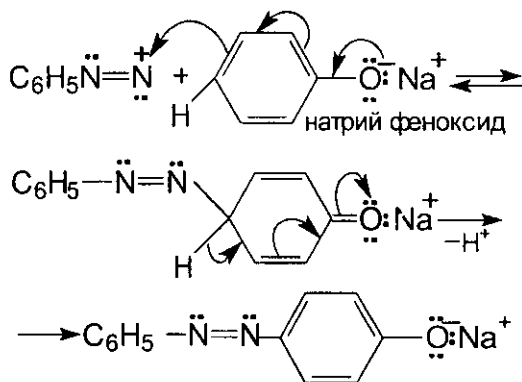


α -Нафтолда азобирикиш реакцияси 4-ҳолатдаги водород атоми ҳисобига боради:

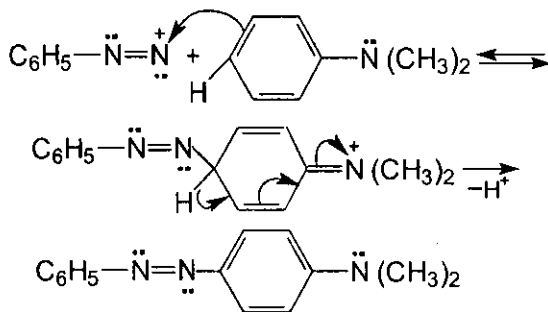


Азобирикиш реакцияси маълум бир кислотали муҳитда олиб борилади. Кўпинча рН 3.5-9 орасида олиб борилади. рН нинг оптимал қиймати диазокомпонентнинг хоссасига боғлиқ бўлади. Феноллар билан азобирикиш рН 7-9 оралиғида олиб борилади. Агар рН нинг қиймати 9 дан ошса диазоний катион дианотатга айланиб кетади ва у азобирикиш реакциясига киришмайди. Фенол ва нафтоллар билан азобирикиш реакцияси кучсиз ишқорий муҳитда ўтказилади.

Азобирикиш қуйидаги механизм бўйича боради:



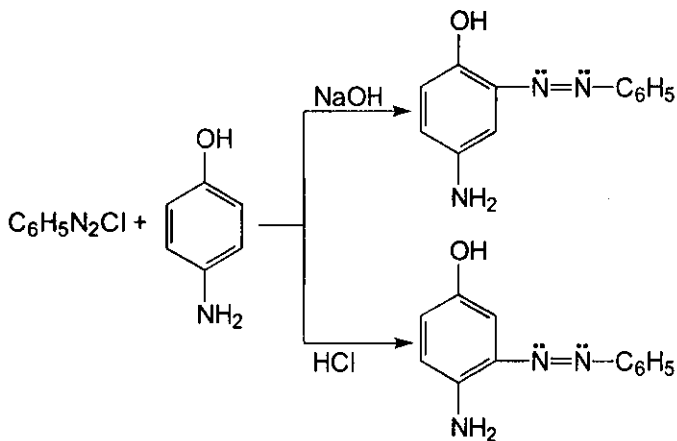
Ароматик аминлар билан азобирикиш реакцияси кучсиз муҳитда олиб борилади:



Бунда рН нинг оптимал қиймати 5—9 оралиғида бўлиши керак. Агар рН < 5 бўлса аминлар туз ҳосил қилади ва азобирикиш реакциясига киришмайди, чунки ҳосил бўлган аммоний катион —NH_3^+ электронодонорлик хоссасини йўқотиб, электрофил заррача вазифасини ўтайди.

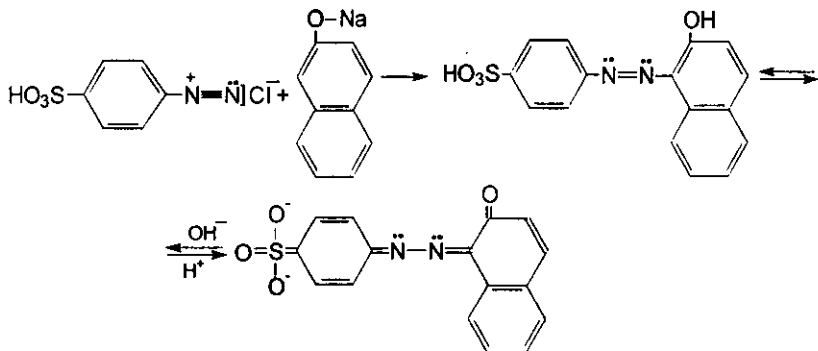
Ароматик аминлар сувда ёмон эрийди, агар унга кислота қўшилса, унинг эрувчанлиги ортади. Қуйидаги мисолда шароитга қараб, п-аминофенолни икки хил диазотирлашга киритиш мумкинлиги кўрсатилган:

Кучсиз ишқорий шароитда гидроксилгуруҳ, кучсиз кислотали муҳитда аминогуруҳ диазогуруҳни о-ҳолатга йўналтиради:

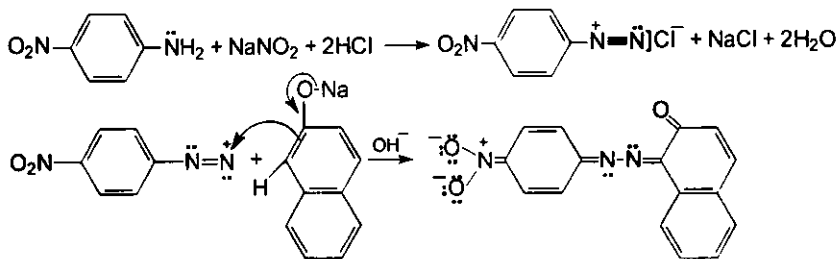


Азобирикмалар буюқ бўла олиши учун диазогуруҳдан (–N=N–) ташқари уларнинг таркибидаги гидроксил ёки аминогуруҳлар бўлиши керак.

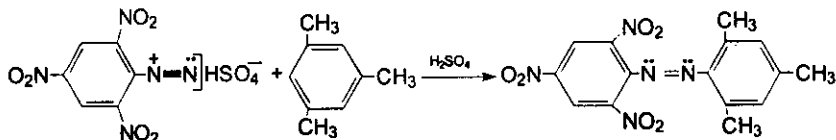
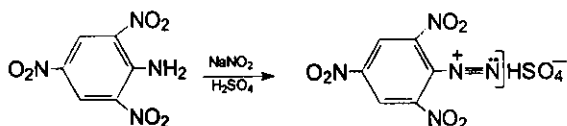
β-Нафтолоранж буюғини синтез қилиш учун диазотирланган сульфонил кислота β-нафтол билан реакцияга киритилади:



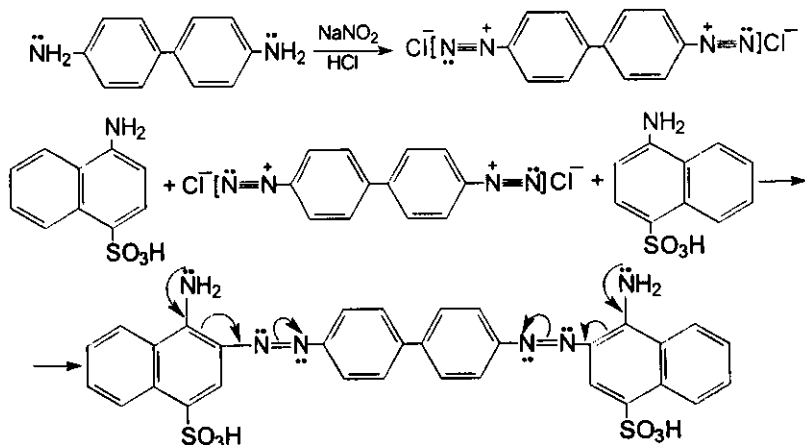
п-Нитроанилин диазотирлаб, β-нафтол билан реакцияга киритилса, п-нитроанилин қизили ҳосил бўлади:



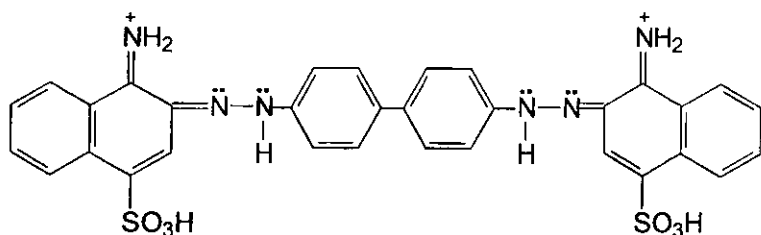
Агар диазоний тузи бир нечта нитрогурӯҳ тугса, жуда фаол бўлади ва ҳаттоки углеводородлар билан ҳам реакцияга киришади:



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



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



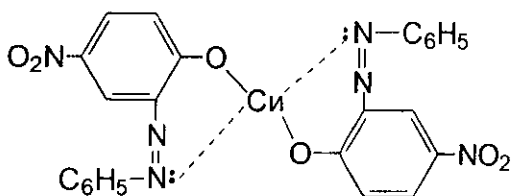
Азобирикиш реакциясининг маҳсулотлари рангли бўлганлиги сабабли азобўёқлар сифатида ишлатилади.

Азобўёқлар билан бўяшнинг бир нечта турлари бўлиб, улар са-
ноатда қўлланилади:

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

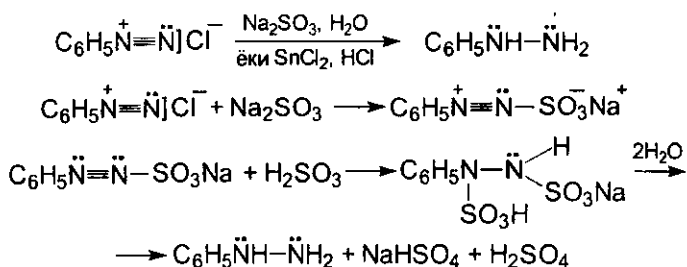
2.Очилтириш билан бўяйдиган бўёқларга β -нафтолоранж, п-нит-
роанилин қизили киради. Бу бўёқлар сувда эримайди, шунинг учун
уларни матонинг юзида синтез қилинади. β -Нафтолоранжни олиш
учун мато β -нафтолнинг ишқорий эритмаси билан ҳўлланади ва
0–5° С даги п-нитробензолдиазоний хлориднинг эритмасига туши-
рилса, азобирикиш реакцияси кетади ва ранг пайдо бўлади.

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



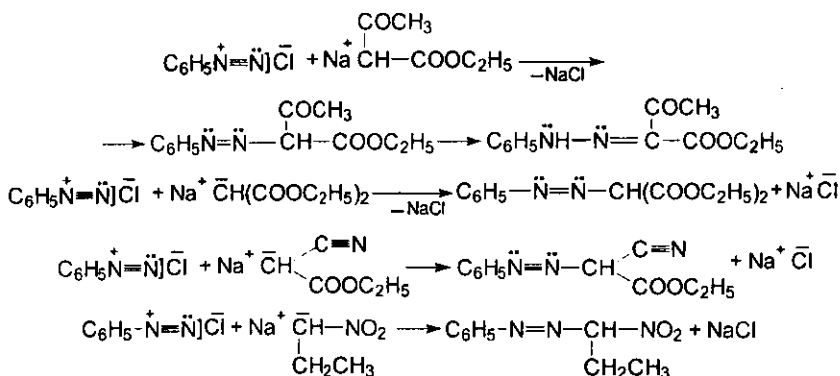
Бундай комплекс ҳосил қиладиган бўёқларга гидроксibenзой
кислоталарнинг ва 8- гидроксихинолиннинг ҳосилалари киради.

Азот чиқмасдан борадиган реакцияларга диазоний тузларини
арилгидразинларгача қайтариш мисол бўлади. Диазоний тузларига
натрий сульфит ёки қалай (II)-хлорид таъсир қилинса, қайтариш
кетади:



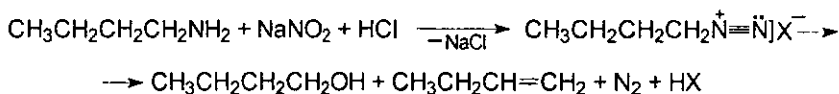
Фенилгидразин карбонил гуруҳлар тутган органик бирикмаларни сифат ва миқдорий анализ қилиш учун ишлатилади.

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



IV БОБ. АЛИФАТИК ҚАТОР ДИАЗОБИРИКМАЛАРИ

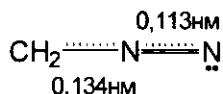
Қўлланманинг биринчи қисмида, биз алифатик қатор аминлари диазотирилганса, диазобирикма тузлари ҳосил бўлмасдан спиртларга ва алкенларга ўтиши ҳақида фикр юритган эдик. Масалан,



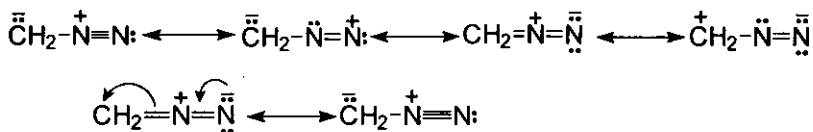
Аммо шунга қарамасдан айрим алифатик қатор диазобирикмаларни олиш ва турли органик моддаларни синтез қилишда қўллаш мумкин.

Алифатик диазобирикмаларнинг энг оддийси диазометан бўлиб, у қуйидаги эмпирик формулага эга: CH_2N_2 .

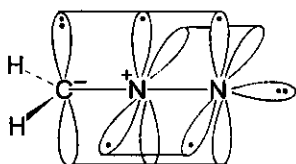
Диазометанда $\text{C}-\text{N}$ боғнинг узунлиги 0.134 нм ва $\text{N}-\text{N}$ боғиники эса 0.113 нм га тенг. Шунинг учун диазометан формуласини қуйидагича ёзиш тўғрироқ бўлади:



Диазометан дипол моментга (1.4 μD) эга бўлганлиги сабабли қутбланган молекула. Унда мусбат заряд марказий азот атомида, ор-тиқча электрон зичлиги эса четки азот атомида мужасамланган:



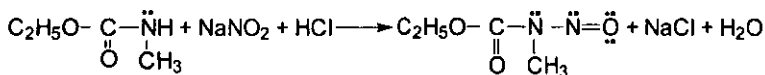
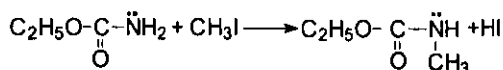
Қуйидаги расмда диазометан π -орбиталларининг қопланишининг кўриниши тасвирланган:



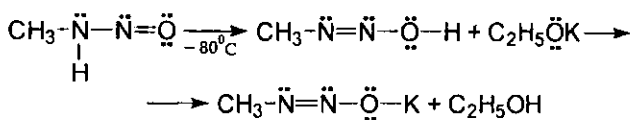
Расм. Диазометан π -орбиталлари қопланишининг кўриниши

Диазоалканларнинг $\text{C}-\text{N}-\text{N}$ боғлари чизиқли тузилишга эга. Бунинг натижасида ўзига хос конъюгирланган қўш боғли система ҳосил бўлади ва уни юқоридаги бир неча мезомер тузилиш формулалар ёки боғлари текис тақсимланган битта тузилиш формула орқали тасвирлаш мумкин.

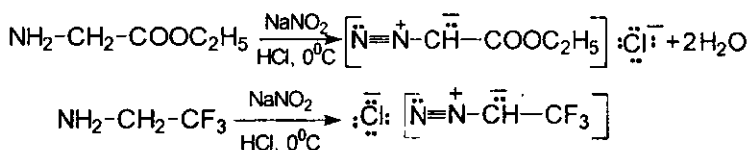
Диазометан мочевинадан, метиламиндан, гуанидин ва этилкарбаматдан олинади. Бунинг учун бу моддалар метилиодид билан алкилланади. Сўнгра бу бирикмаларга кислотали муҳитда натрий нитрит қўшиб, нитрозириллаш олиб борилади (Пехман, 1884й):



Нитрозирилланган бирикманинг эфиридаги эритмасига ишқор таъсир



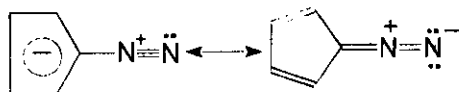
Алифатик диазобирикмалар ҳам ароматик диазобирикмаларга ўхшаш бўлиб, молекуласига электроноакцептор-мураккаб эфир, трифторметил, трихлорметил, асил гуруҳлар киритилса, уларнинг барқарорлиги ортади. Шунинг учун diaзоний тузларини олишда ўзида фақат электроноакцептор ўринбосар тутган бирикмалар қўлланилади. Масалан,



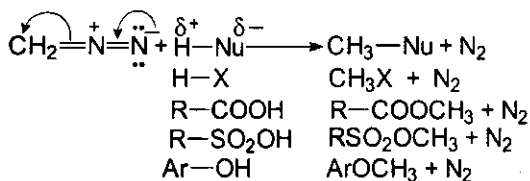
Диазометан органик молекула таркибига метил радикали киришиш учун ишлатилади. Метиллаш реакцияси юқори унум билан ва катта тезликда боради.

Диазометандан ташқари диазопропан, дефенилдиазометан, трифторметилдиазоэтан, диазокетонлар ҳам маълумдир.

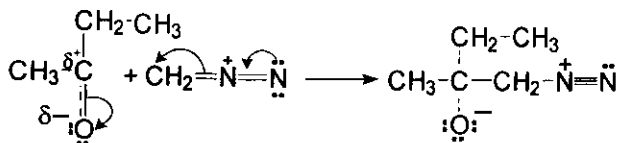
Халқа тутган диазобирикмалардан диазоциклопентадиен жуда барқарор. Бу бирикмада ортиқча электрон зичлиги четки азот атомидан углерод атомига қараб силжийди. Унинг формуласининг қуйидагича ёзиш мумкин:



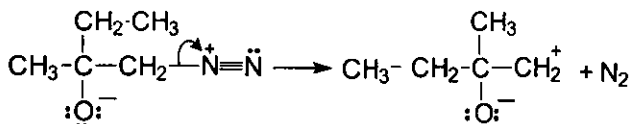
Алифатик диазобирикмалар ва айниқса, диазометан кучли асос ёки нуклеофил реагент вазифасини бажаради. У минерал ва карбон кислоталар, феноллар, еноллар билан асос сифатида реакцияга киришиб, оддий ва мураккаб эфирларни ҳосил қилади. Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



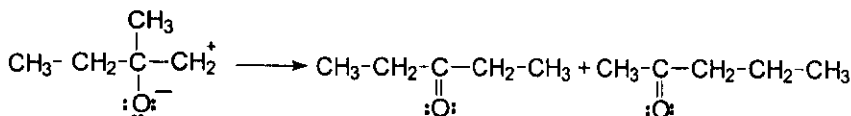
Диазометан С-нуклеофил сифатида альдегид ва кетонларнинг карбонил гуруҳига бирикади. Дастлаб, бирикиш натижасида биқутбланган ион ҳосил бўлади:



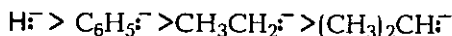
Бу қутбланган иондан азот молекуласи чиқиб кетади ва қуйидаги ион ҳосил бўлади:



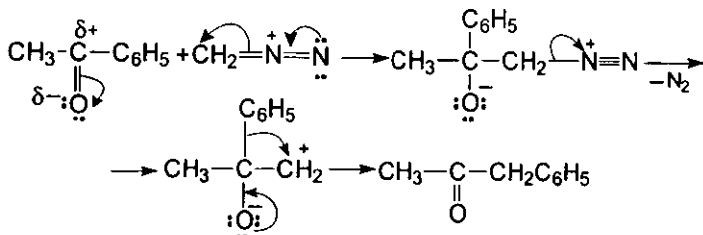
Сўнгра реакция шароитига ва карбонил катионнинг тузилишига қараб, эпоксид ёки радикалнинг ўтиши ҳисобига янги кетон ҳосил бўлади. Юқоридаги қутбланган иондан икки хил кетон ҳосил бўлади:



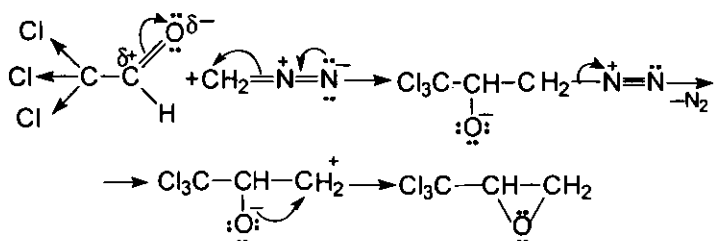
Бу моддаларнинг нисбати радикалларнинг анион ҳолда кўчишига боғлиқ. Умуман, айрим анионларнинг кўчиш қобилиятини қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:



Агар ацетофенон диазометан билан реакцияга киритилса, асосан бензилметилкетонга айланади:

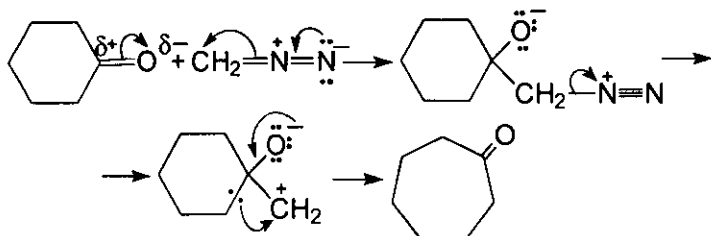


Демак, реакциянинг йўналишига карбонил гуруҳ билан боғланган радикалнинг тузилиши катта таъсир қилади. Радикал электроноакцептор ўринбосар тутган бўлса фақат эпоксид ҳосил бўлади:

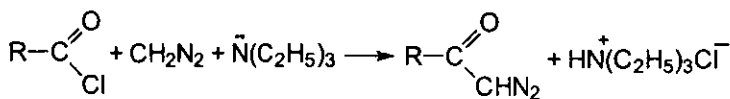


Диазометанинг ҳалқа тутган кетонлар билан реакциясида асосан ҳалқанинг кенгайиши содир бўлади.

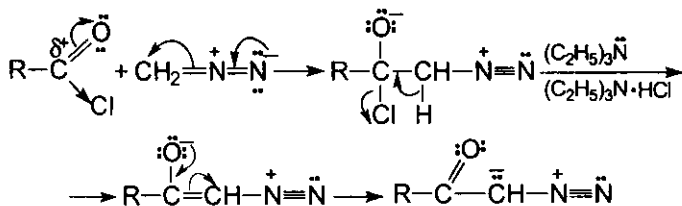
Циклогексанон диазометан билан реакцияга киришиб, юқори унум билан циклогептанонни ҳосил қилади:



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

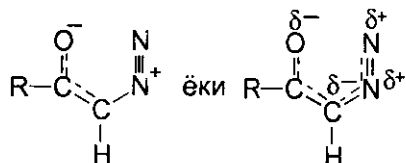


Ациллаш реакциясини 1935 йилда Ф. Арндт ва Б.Эйстерт ўрғанишган. Ациллаш бикутбланган ион ҳосил қилиш орқали боради:

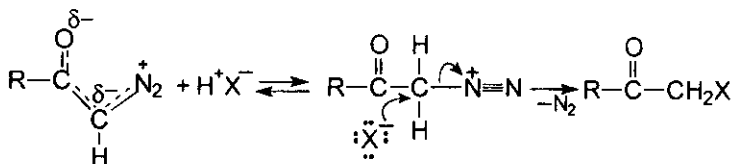


α -Диазокетонлар диазоалканларга нисбатан барқаророқ. Аммо уларни узоқ сақлаб бўлмайди, чунки вақт ўтиши билан портлаши мумкин.

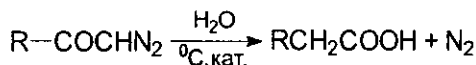
α -Диазокетонлар ички туз ҳосил қила оладилар, сабаби молекула diazonий катион ва енолят иондан иборат. Натижада молекула иккала қисмининг π -электронлари орасида ўзаро таъсирлашиш рўй беради ва умумий π -электронларнинг қуйидагича тақсимланиши содир бўлади:



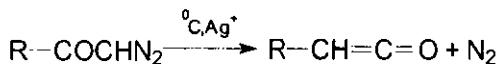
α -Диазокетонлар учун электрофил реагентлар билан борадиган реакциялар, термик, каталитик ва фотохимёвий парчаланish реакциялари характерлидир. Кучли кислоталар таъсирида протонланиш ва азотнинг ажралтиб чиқиши билан гидроксикарбонил бирикмалар ва галоген карбонил бирикмалар ҳосил бўлади:



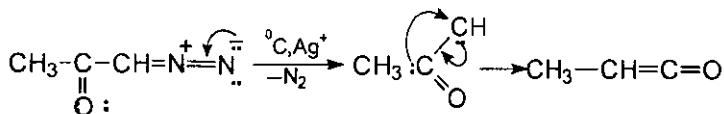
Уларнинг каталитик ва фото-химёвий парчаланishi натижасида азот ажралади ва карбон кислоталар ёки уларнинг ҳосиласи чиқади:



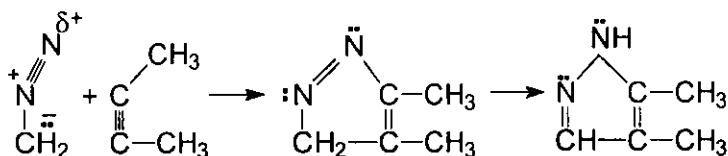
α -Диазокетонлар кумуш тузлари иштирокида қиздирилса, Вольф (1912 йил) қайта гуруҳланишга учрайди ва дастлаб кетен чиқади:



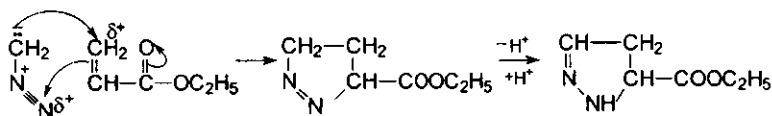
α -Диазокетонларни каталитик ёки фотохимёвий парчалаганда кетокарбенлар ҳосил қилади ва улар қайта гуруҳланиб, кетенларга ўтади деб тахмин қилинади:



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

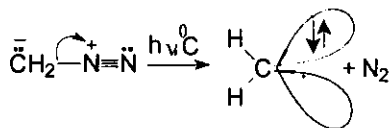


Агар этилен боғи электроноакцептор гуруҳлар таъсирида бўлса, фаол бўлади ва диазометаннинг нуклеофил бирикиши осон кетади. Мисол тариқасида унинг акрил кислотасининг этил эфири билан реакциясини ёзиш мумкин:



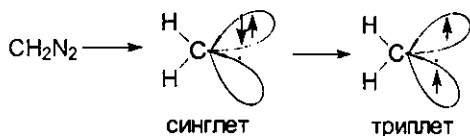
Бу реакция 1,3-диқутбли бирикишдир.

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

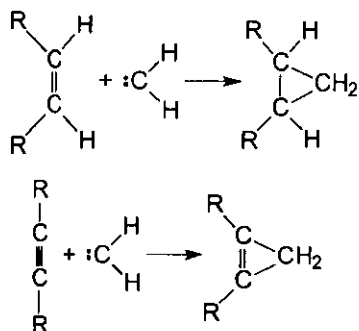


Дастлаб карбен қўзғалган синглет ҳолатда бўлади ва иккала валент электронлар антипараллел спинларга эга бўлиб, жуфтлашгандир.

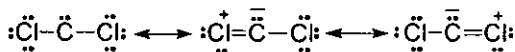
Электронлар S-характерга эга бўлган орбиталга жойлашган бўлиб, карбен углерод-водород боғлари орасидаги бурчак 103° га тенг ва битта p-орбитали бўш. Карбен бошқа молекула билан тўқнашса, триплет ҳолатига ўтади, бунда унинг энергияси камаяди. Карбен триплет ҳолатида бўлганда ҳар бир жуфтлашмаган электрони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



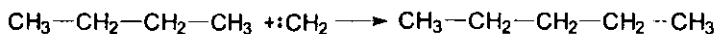
Карбен синглет ҳолатида бўлганда эса алкенлар ва алкинлар билан бўш p-орбитали ҳисобига бирикиб, циклопропан ҳосилаларини беради:



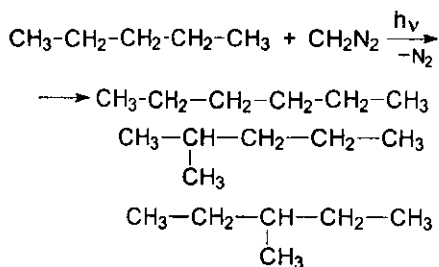
Синглет ва триплет ҳолатдаги метилен карбен, дихлоркарбеннинг (:CCl_2) шундай шаклларига қараганда реакцияга яхши киришади. Дихлоркарбеннинг бундай барқарорлигининг сабаби хлор атомларининг борлиги билан боғлиқ. Хлор атомларининг жуфт электронларини углероднинг бўш орбиталига кўчиши карбеннинг барқарорлигини оширади:



Синглет метилenni алканларнинг C—H боғига киргиши оson бўлса, дихлоркарбен эса бундай реакцияга киришмайди:



Синглет метилен карбеннинг реакцияга киришиш қобилияти шунчалик кучлики, у алканлар билан реакцияга киришганда бирламчи, иккиламчи ва учламчи C—H боғлар орасидаги фарқи йўқолади, реакциянинг танловчанлиги деярли йўқ бўлиб, натижада углеводородларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



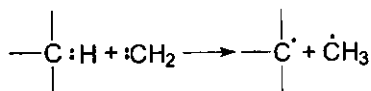
Триплет карбен синглет карбендан фарқ қилиб, алканлардан водородни танлаб тортиб олади. Шунинг учун унинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи С—Н боғлардан водород атомига тортиб олишининг нисбий тезлиги жуда юқори бўлиб, 1:14:150 га тенг бўлади.

Синглет ва триплет карбенларнинг С—Н боғга киришдаги танловчанлиги қуйидагича тушунтириш мумкин.

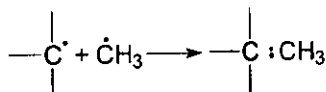
Синглет карбен алканнинг С—Н боғига тўғридан-тўғри ҳалқали ўтиш ҳолат ҳосил қилиб киради.

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

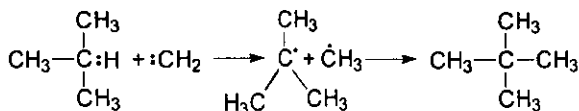
Биринчи босқичда у алкан молекуласидан водородни тортиб олиб радикал ҳосил қилади;



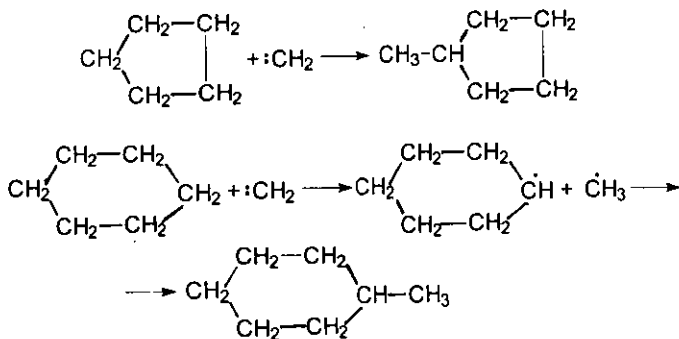
Иккинчи босқичда радикаллар бирикади:



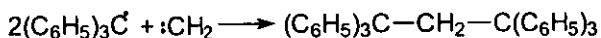
Учламчи С—Н боғдан водородни тортиб олиш нисбатан осон боради, чунки реакция натижасида барқарор учламчи радикал ҳосил бўлади:



Триплет карбеннинг циклопентан ва циклогексан билан реакцияси ҳам шундай боради:



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



V БОБ. КАРБО-ВА ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

§1. Карбоҳалқали бирикмалар

Органик бирикмалар углерод атомларининг ўзаро боғланишига қараб, очиқ ва ёпиқ занжирли бўлади. Ёпиқ занжирли бирикмалар ўз навбатида карбоҳалқали ва гетероҳалқали бирикмаларга бўлинади. Карбоҳалқали бирикмаларнинг ҳалқаси фақат углерод атомларидан ташкил топган бўлади. Гетероҳалқали бирикмаларнинг ҳалқасида эса углерод атомларидан ташқари олтингугурт, азот, кислород ва бошқа элементлар бўлади. Карбоҳалқали бирикмаларни ароматик углеводородларга ва циклоалканларга бўлиш мумкин.

Биз асосан карбоҳалқали бирикмалар ва уларнинг олиш усуллари ҳамда кимёвий хоссалари билан танишиб чақамиз.

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

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

1. Кичик ҳалқали бирикмалар: 3 ва 4 аъзоли циклопропан ва циклобутанлар киради;

2. Нормал ҳалқали бирикмалар: 5—7 аъзоли циклопентан, циклогексан, циклогептанлар киради:

3. Ўрта ҳалқали бирикмалар: C_8 дан то C_{11} гача бўлган циклоалканлар киради:

4. Макроҳалқали бирикмалар: C_{12} ва ундан ортиқ аъзоли циклоалканлар киради.

Карбоҳалқали бирикмалардан беш ва олти аъзоли бирикмалар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар катта аҳамиятга эга. Бу бирикмалар барқарор бўлиб, алифатик углеводородлар каби реакцияларга осон киради.

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

Ҳалқадаги угле-родлар сони n	Ёниш иссиқлиги кЖ моль ⁻¹	Кучланиш энергияси кЖмоль ⁻¹	Битта СН ₂ нинг кучланиш энергияси кЖмоль ⁻¹	Тетраэдрик бурчакдан фарқи	Кучланиш тури.
3 4	2091,2 2743,9	115,5 109,6	38,5 27,4	24°44' 9°44'	Бурчак кучланиши
5 6 7	3320 3951,8 4635,9	27,2 0 25,9	5,4 0 3,7	0°44' -5°16' -9°33'	Бурчак ва торсион (қисман)
8 9 10	5310,3 5979,8 6635,8	41,8 52,7 50,2	5,2 5,8 5,0	-12°46' -17°54' -18°54'	Бурчак ва торсион кучланиш, трансаннуляр таъсирлашиш
12	7917,8	15,1	1,2	-20°16'	кучланиш
13 14 15	4583,1 9219,9 9884,7	21,8 0 6,3	1,7 0 0,4	-21°25' -22°25' -23°16'	деярли йўқ

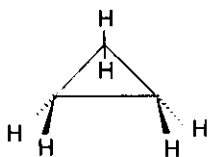
Жадвалдан кўриниб турибдики, кучланиш энергияси циклопропандан циклогексанга ўтган сари камаяди, циклоалканларнинг барқарорлиги эса ошади, сўнгра циклонанга қараб камаяди, макроҳалқали бирикмаларда энг юқори бўлади. Айниқса, кичик ва ўрта ҳалқали циклоалканларда кучланиш энергияси юқори.

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

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

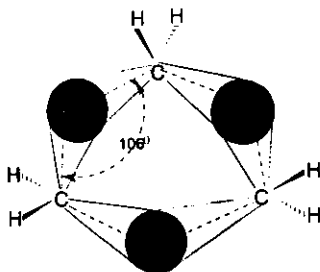
1890 йилда Г. Заксе ва 1918 йилда Э.Мор циклогексан ҳалқаси бир текисликда ётмайди деб айтишади. Ҳозир эса ҳатто циклобутан ва циклопентан ҳалқаларининг ҳам бир текисликда ётмаслиги исботланган. Бу ҳалқалардаги кучланиш Байер ва торсион ёки Питцер кучланишлари ҳисобига ҳосил бўлади.

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



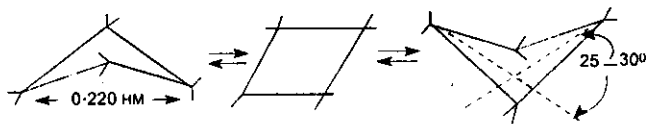
қарама-қарши боғларнинг кучланиши

Ҳозирги вақтда циклопропан учун углерод-углероднинг “банан боғлари” деб номланган тури таклиф этилган. Бунга биноан, циклопропандаги боғловчи орбиталлар юқори электрон зичликка эга бўлиб, тенг ёнли учбурчакнинг ташқарисида ётади. Учбурчакнинг учларида эса углерод атомларининг ядроси ётади. Натижада уч аъзоли ҳалқанинг валент бурчаклари 106° га тенг ва нисбий барқарор бўлади. Циклопропандаги углерод-углерод боғларининг узунлиги алканлардаги узунлигидан кичик ва $0,1526$ нм га тенг:



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

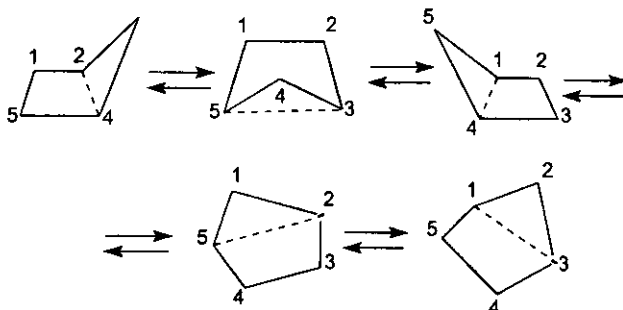
Циклобутан молекуласидаги углерод атомлари торсион кучланиш ҳисобига битта текисликда ётмайди:



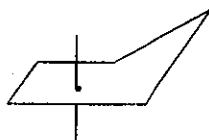
Демак, циклобутан молекуласи қисман эгилган ва шунинг учун валент бурчаклари циклопропанга нисбатан камроқ кучланган бўлади.

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

Циклопентан молекуласи қисман очилган конвертни эслатади:

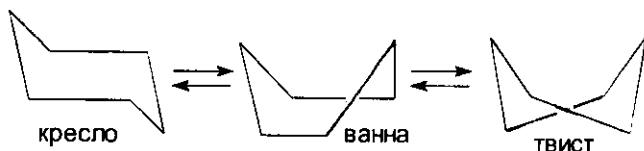


Демак, циклопентан ҳалқасидаги ҳар битта углерод атоми кетма-кет кўтарилиб, тушиб туради ва натижада ҳалқа бирор ўқ атрофида айлангаётгандай туйилади:

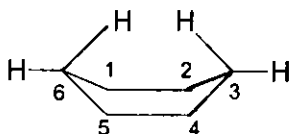


Умуман, бу жараённи псевдоайланиш деб айтилади.

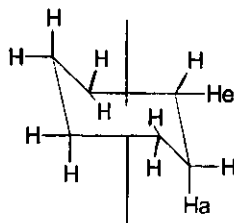
Циклогексан ҳалқаси учун эса бир қанча шакллар тўғри келади:



Циклогексан ҳалқасининг кресло шакли торсион кучланишдан ҳоли бўлиб, жуда барқарор конформацияга эга. Аммо, циклогексан ҳалқасининг ванна шакли торсион кучланишнинг мавжудлиги ҳисобига энергетик жиҳатдан ноқулай конформацияга эга ва ҳалқадаги С1 ва С2 углеродлар ҳамда шуларга мос равишда С4 ва С5 углеродлар атомлари жуфт-жуфт бўлиб, тўсилган ҳолатда жойлашган бўлади. С3 ва С6 углерод атомларининг водородлари ҳалқанинг ичига йўналган, уларнинг орасида ўзаро итариш кучи вужудга келади. Бундай тур таъсирлашишга трансаннуляр кучланиш ёки Прелог кучланиши деб аталади:



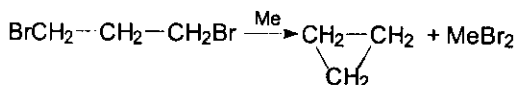
Циклогексан ҳалқасининг кресло ва ванна шаклларидан ташқари “бурилган ванна”, твист- ва ярим твист конформациялари ҳам мавжуддир. Циклогексан ҳалқасининг водород атомлари икки хил ҳолатда бўлиб, бир-бирдан фазовий жойланиши билан фарқ қилади: H_a (аксиал ҳолат) ва H_e (экваториал ҳолат).



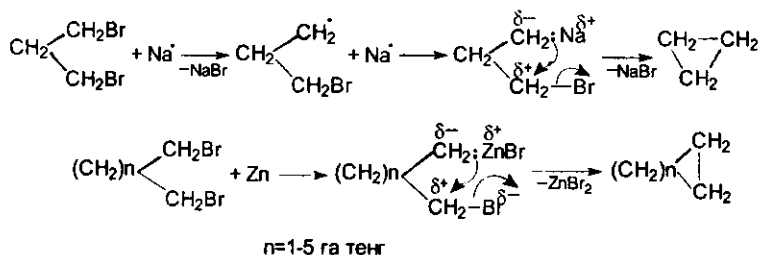
Учинчи тартибли симметрия ўқи

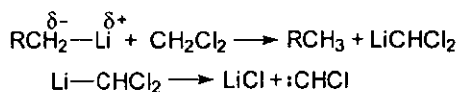
Биз уларнинг тузилиши ҳақида қисқача маълумот бердик. Энди уларнинг олиниши ва кимёвий хоссаларига тўхталамиз. Циклоалканларни турли усуллар билан синтез қилиш мумкин. Аммо ҳамма полиметилен углеводородларни олишнинг универсал усуллари кўп эмас.

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

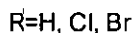
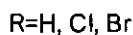
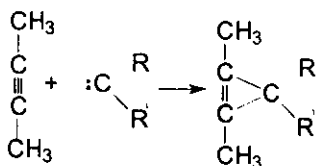
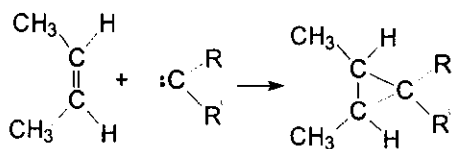


Бу реакцияни ички молекуляр Вюрц реакцияси деб қараш мумкин. Шу хилдаги реакцияларни Фрейнд (1882 йилда) ва Густавсон (1887 йилда) ўрганишган. Реакция оралиқ металлорганик бирикма ҳосил қилиш билан боради:

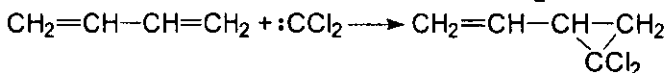
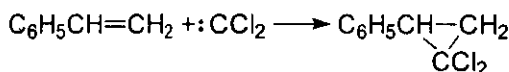
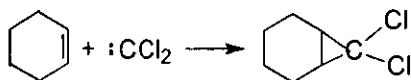




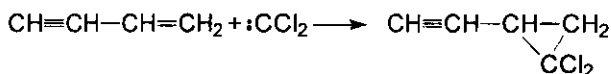
Карбенлар қўш ва уч боғли бирикмаларга осон бирикади:



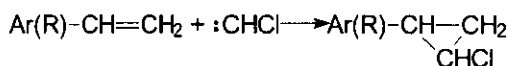
Карбенларнинг циклогексен, стирол, бутадиен билан реакцияси юқори унум билан боради:



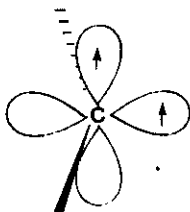
Диен углеводородларда 1,2-бирикиш кетади. Агар тўйинмаган углеводород молекуласида ҳам қўш, ҳам уч боғ бўлса, ҳалқа ҳосил қилиб бирикиш фақат фаол этилен боғи ҳисобига боради:



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

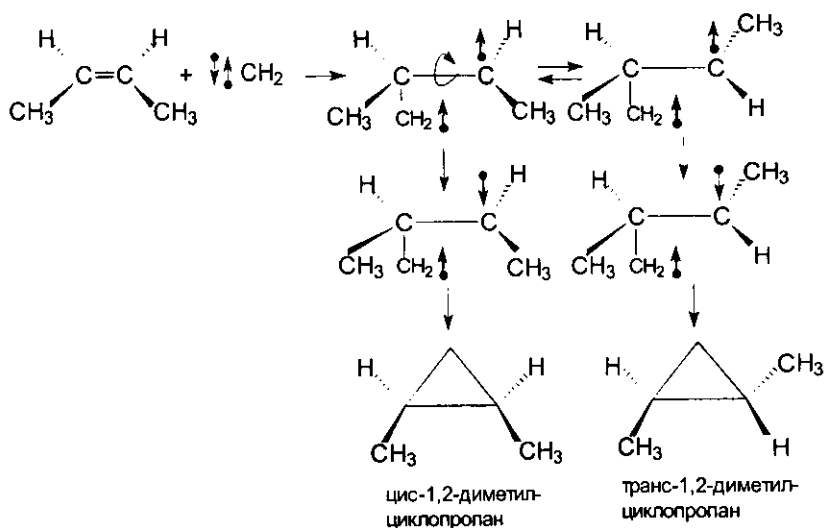


Метилен карбен триплет ҳолатда бўлганда ундаги боғловчи иккала электронлар параллель спинларга эга бўлиб, иккита бўш орбиталларда жойлашган бўлади:



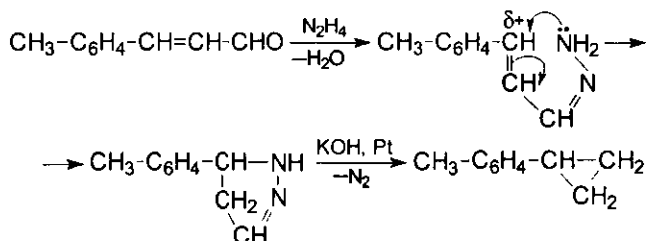
Шундай қилиб, триплет ҳолатдаги метилен карбеннинг иккита p-орбиталининг ҳар бирида биттадан жуфтлашмаган электронлар бўлиб, бирадикалдан иборат.

Триплет карбеннинг бирикиши фазовий жиҳатдан ўзига хос синхрон жараён бўлмасдан, реакция натижасида оралиқ параллель спинларга эга бўлган бирадикал ҳосил бўлади, у секин эркин айланишга учраб, реакция маҳсулоти-циклопропаннинг цис- ва транс- изомерларининг аралашмасини беради. Масалан:

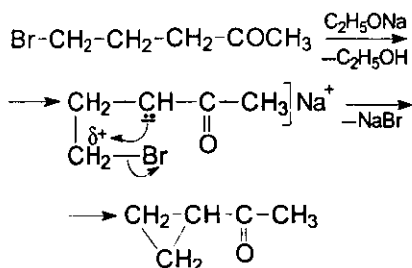


Уч аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни Симонс-Смит реакцияси орқали ҳам синтез қилинади. Бунинг учун диодометан мис-руҳ қотишмаси билан реакцияга киритилади. Дастлаб руҳ органик бирикма ҳосил бўлади ва у алкенга бириккади:

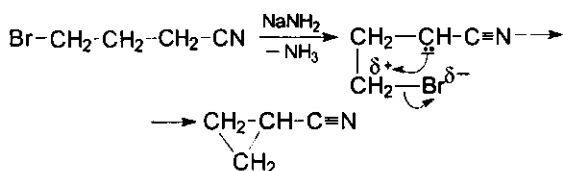
Айрим уч аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни α , β -тўйинмаган альдегидлар ёки кетонларнинг гидразин билан берадиган гетероҳалқали бирикмаларини парчалаб олиш мумкин:



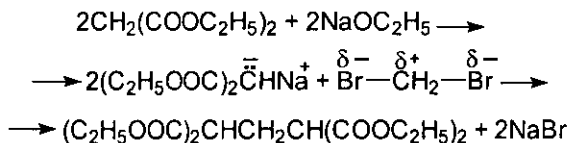
γ -Бромкетонларни ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан қиздирилса ҳам циклопропаннинг ҳосиласи ҳосил бўлади:



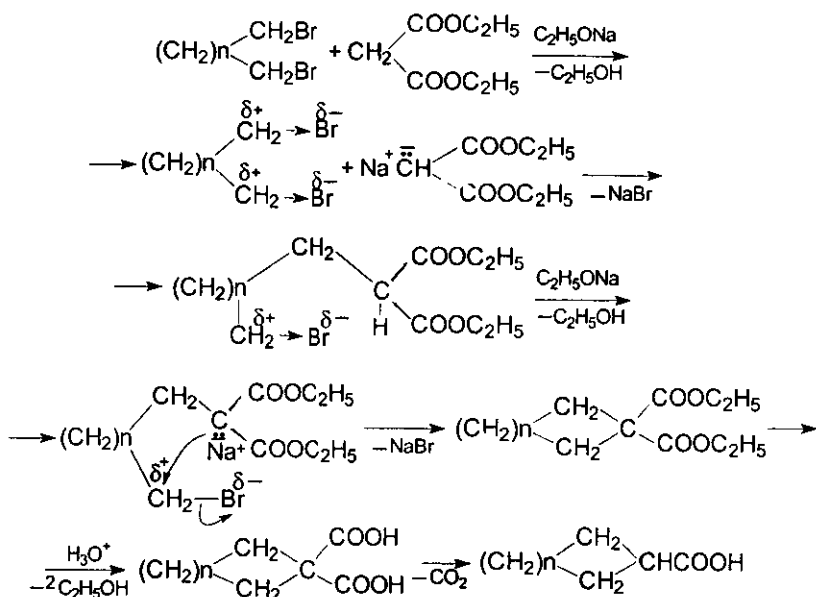
Худди шундай реакция билан γ -бромобутиронитрилдан натрий амид таъсирида циклопропанонитрил синтез қилинади:



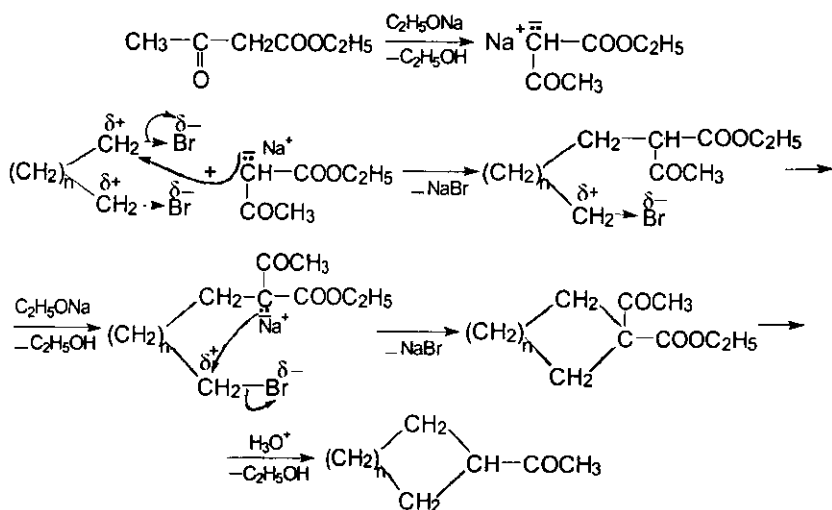
Уч-етти аъзоли ҳалқа тутган бирикмалар олишнинг махсус усуллари ҳам бор. Бунга мисол қилиб, дибромалканларнинг малон эфири билан натрий этилат иштирокидаги реакциясини келтириш мумкин. Масалан, малон эфирига дибромометан қўшиб, натрий этилат билан қиздирилса, тетракарбон кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади:



кида реакцияга киритиб, уч-етти аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни олиш мумкин:

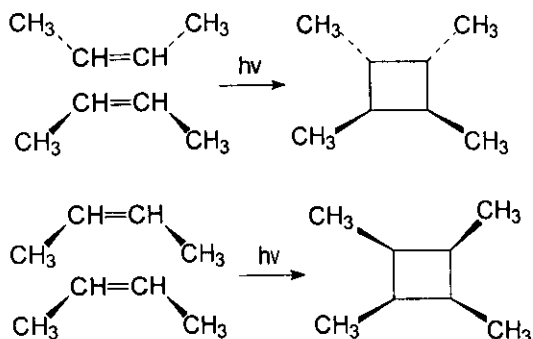


Худди шундай реакцияга ацетосирка эфири ҳам киришади:

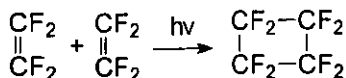


Тўрт аъзоли ҳалқа тутган бирикмаларни олиш учун алкенлар-

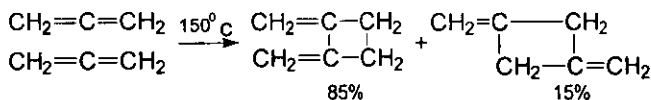
нинг алкенлар ёки алкинлар ҳамда кетенларнинг кетенлар ва диазо-метан билан реакцияларидан фойдаланиш мумкин. Икки молекула алкеннинг [2 + 2] циклобирикиши фақат ультрабинафша нур таъсирида боради. Ультрабинафша нур алкен молекуласини қўзғалган ҳолатга ўтказди. Масалан, цис-бутен-2 дан нур таъсирида 1,2,3,4-тетраметилциклобутаннинг иккита изомери ҳосил бўлади, чунки реакция вақтида иккита бутен молекуласи икки хил ҳолатда бўлиши мумкин:



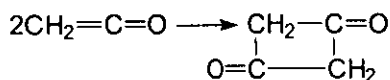
Худди шундай шароитда тетрафтороэтилен [2+2] циклобирикишга учрайди ва юқори унум билан (95%) октафтороциклобутанга айланади:



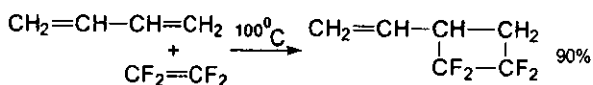
Аллен туридаги диенлар 150°C да қиздирилса, 1,2-диметиленциклобутан (85%) билан 1,3-диметиленциклобутанларнинг (15%) аралашмасини беради (С.В.Лебедев, 1935 йил):



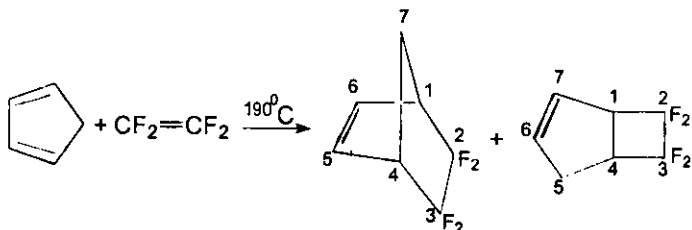
Кетенлар эса ҳатто оддий ҳароратда ҳам димерланишга киришади:



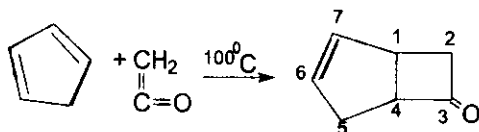
Алкенлар, аллен ва кетенлар билан конъюгирланган боғ тутган углеводородлар орасида 100°C да молекулалараро 1,2-бирикиш реакцияси боради:



Аммо тетрафтороэтиленнинг циклопентадиенга бирикиши икки хил модда беради:

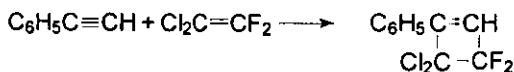
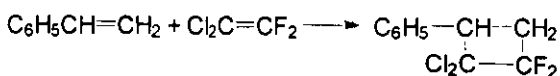


Кетен ҳам тетрафтороэтиленга ўхшаб, циклопентадиенга бирикиб, бицикло [2,3,0] гептен-6-он-3 ни, яъни циклобутаноннинг ҳосиласини беради. Бирикиш 100°C да толуол эритмасида боради:

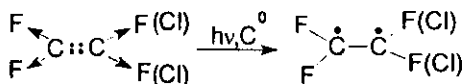


Бицикло [2,3,0] гептен-6-он-3

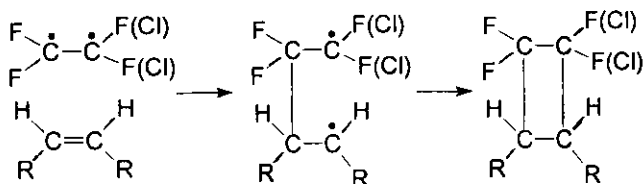
Стирол, фенилацетилен, акрилонитрил фаол қўш ёки уч боғ тутган тўйинмаган бирикмалар бўлиб, улар ҳам [2+2] ҳалқа ҳосил қилиб бирикиб, циклобутаннинг ҳар хил ҳосилаларини беради.



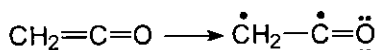
Биз кўриб чиққан реакциялар нур ёки ҳарорат таъсирида боради. π -боғнинг диссоцияланиш энергияси σ -боғга нисбатан кичик бўлганлиги сабабли, у нур ёки ҳарорат таъсирида гомолитик узилади. Молекуласида электроноакцептор фтор ва хлор бўлган тетрафторэтен ва дифтордихлорэтенларнинг π -боғларининг бирадикал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



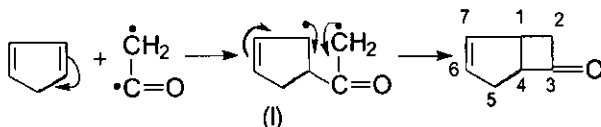
Ҳосил бўлган бирадикал тўйинмаган бирикмаларга бирикади ва тўрт аъзоли ҳалқали бирикмаларни беради:



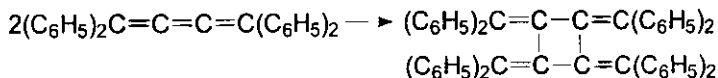
Кетен билан циклопентадиен реакциясида ҳам бирадикал ҳосил бўлади. Нур таъсирида кетен қуйидаги бирадикалга ўтади:



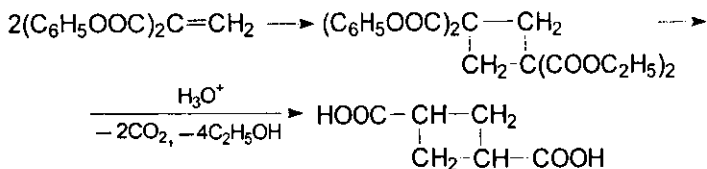
У циклопентадиен билан таъсирлашади ва нисбатан барқарор бирадикал I га ўтади:



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

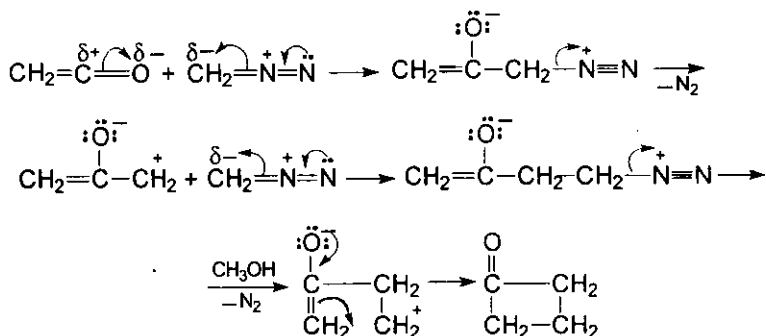


Метиленмалон эфир ҳам худди шундай димерланади. Сўнгра димерни гидролизлаб, декарбоксиллашга учратилса, транс-циклобутандикарбон кислота ҳосил бўлади:



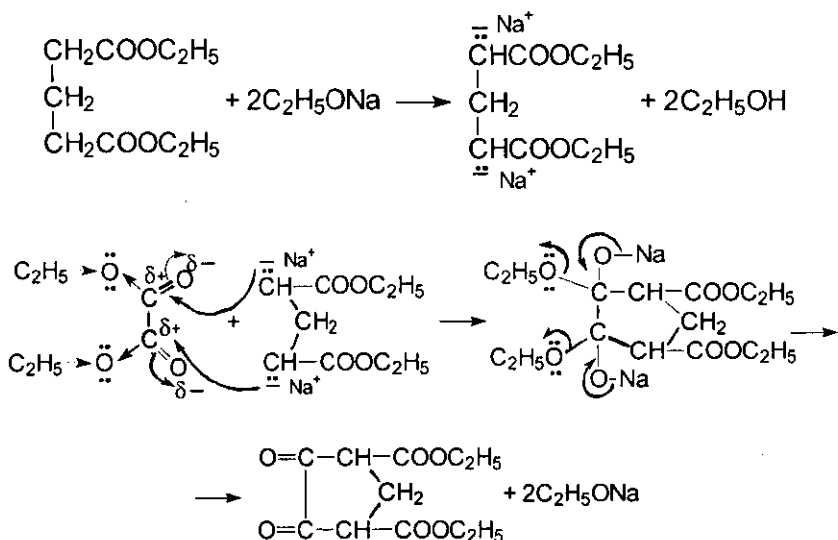
Диазометан молекуласи углерод атомининг электрон зичлиги орт-

ганлиги сабабли нуклеофил вазифасини ўтайди ва кетен молекула-сига хужум қилади. Бунда реакция қобилияти кучли бўлган оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади ва у иккинчи диазотетан молекуласи билан таъсирлашиб, циклобутанонга айланади:



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

Реакция қуйидаги механизмда боради:



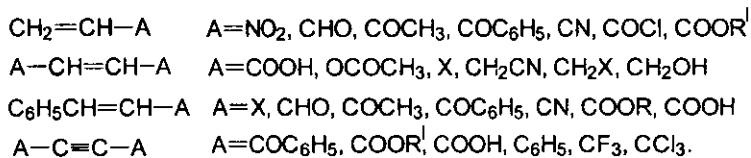
Олти аъзоли ҳалқа тутган циклоалканлар олишнинг турли усуллари маълум. Шу усуллардан бири 1927 йилда С.В.Лебедев томони-

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

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

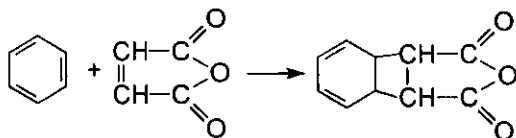
Умуман, электронодонор алкилгуруҳ тутган ва цисоид конфигурацияга эга бўлган диенлар Дильс-Альдер реакциясига осон киришади.

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

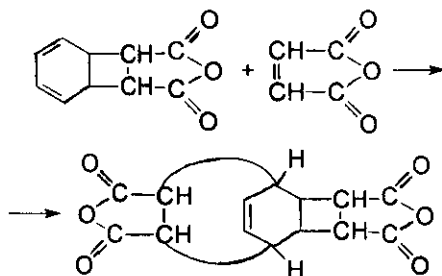


Малеин ангидриди ва п-бензохинон диен синтезида диенофил сифатида ишлатилади.

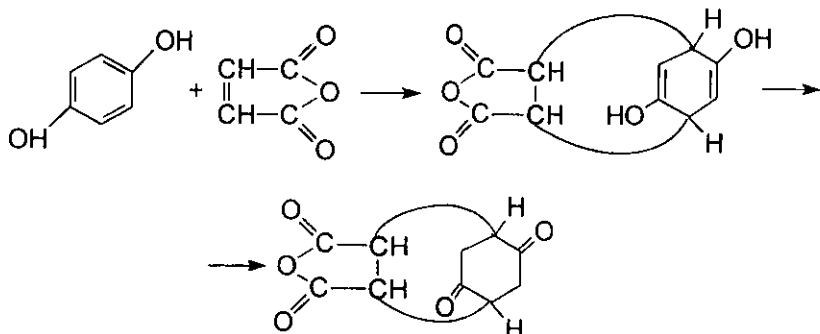
Аренлар оддий диен синтезига киришмайди. Аммо ультрабинафша нур таъсирида икки молекула малеин ангидриди билан реакцияга киришади. Дастлаб, арен бир молекула ангидрид билан реакцияга киришади ва тўрт аъзоли ҳалқали бирикмани беради:



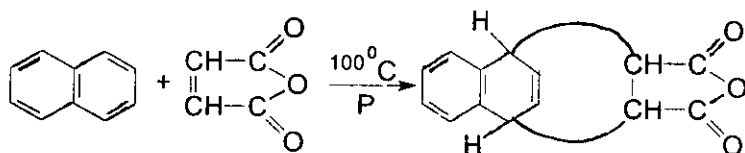
Сўнгра иккинчи молекула малеин ангидриди билан реакцияга киришиб, қуйидаги бирикмани ҳосил қилади:



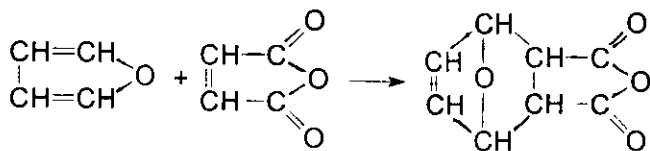
Агар бензол ҳалқасида электронодонор ўринбосарлар бўлса, диен синтези яхши боради. Электронодонор ўринбосарлар диен синтези боришини енгиллаштиради ва мураккаб аддукт ҳосил қилади:



Бензолга нисбатан нафталин диен синтезига енгилроқ шароитда киришади ва юқори унум билан аддукт беради:



Гетероҳақа тутган бирикма-фуран малейн ангидриди билан таъ-сирлашиб, кўприкли бирикма ҳосил қилади:

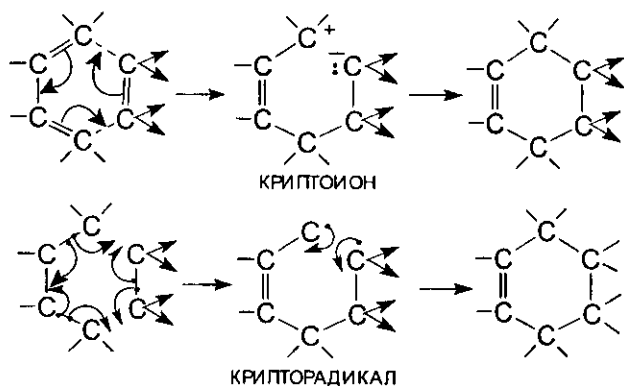


Бошқа гетероҳалқали бирикмалар диен синтезига киришмайди.

Умуман, Дильс-Альдер реакцияси қайтар бўлиб, юқори ҳаро-ратда аддукт дастлабки моддаларга парчаланadi. Бу реакция меха-низми ҳақида турли хил фикрлар ва мулоҳазалар маълум. Шунини айтиш лозимки, энг фаол диенларга молекуласида алкил гуруҳ тут-ган бирикмалар, диенофилларга эса молекуласида иккита ва ундан ортиқ электроноакцептор ўринбосарлар тутган алкенлар кирази.

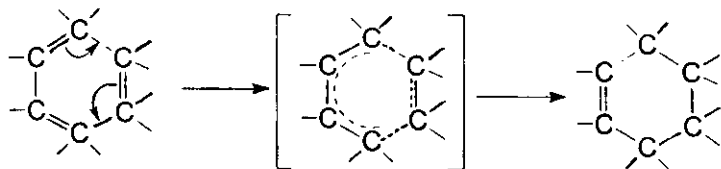
Диен синтези реакциянинг ҳаракатга келтирувчи кучи диендан диенофилга электронларнинг силжиши ҳисобига боради ва оралиқ

маҳсулот сифатида рангли ионли комплекс ҳосил бўлади. Бундай реакцияда қатнашаётган молекулалар бир-бирига жуда яқин ва параллел текисликларда жойлашган бўлиб, уларнинг ўзаро тортилиш кучларидан юқори даражада фойдаланилади. Бу жараённи қуйидаги шаклда тасвирлаш мумкин:



Аммо диен синтези фазовий жиҳатдан ўзига хос реакция бўлганлиги сабабли криптоион ва крипторадикал ҳосил қилиб кетади деган фикрлар бир-бирига қарама-қаршидир. Ундан ташқари айрим тажрибада олинган натижалар ҳам криптоион ҳосил қилиб кетишига қаршидир. Дильс-Альдер реакциясининг тезлигига эритувчиларнинг табиати таъсир қилмайди. Бизга маълумки агар реакция кўш қутбланган оралиқ маҳсулот ҳосил қилиб кетса, реакциянинг тезлиги қутбли эритувчилар ишлатилганда ортади. Мана шу айтилганларга асосланиб, Дильс-Альдер реакцияси фаол комплекс ҳосил қилиб кетади деган тахмин тўғрироқ бўлса керак.

Диен билан диенофил ўзаро таъсирлашганда диен молекуласининг иккала четдаги углерод атоми диенофил билан тўқнашиши керак. Агар фаоллаштириш энергияси катта бўлса, иккала молекула ўртасида электронларнинг қайта тақсимланиши бир вақтнинг ўзида содир бўлади. Бу келишилган жараён бўлиб, ҳамма электронларнинг силжиши бир вақтнинг ўзида рўй беради:



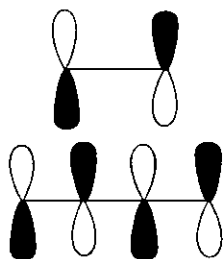
Фаол комплексда боғ ҳосил бўлганда, учта π -боғлар узилади.

реакцияларнинг бориши учун кам ёки кўп фаоллаштириш энергияси кераклигини олдиндан айтиб бериш мумкин.

Агар келишилган перициклик реакциялар учун фаоллаштириш энергияси камроқ кетиши талаб қилинадиган бўлса, симметрия бўйича рухсат берилган реакциялар деб аталади. Аксинча, бундай реакцияларнинг бориши учун катта фаоллаштириш энергияси талаб қилинадиган бўлса, симметрия бўйича рухсат берилмаган реакциялар деб аталади.

Орбитал симметриянинг сақланиши ҳақидаги тушунчани диен синтезининг [2+4]-циклобирикиш реакцияларининг боришини тушутириб бериш учун ҳам қўллаш мумкин. Бу жараёнда диенларнинг битта ЮБО (юқори банд) орбитали этиленнинг БМО (боғламовчи молекуляр) орбитали билан таъсирлашади деб қаралади.

Агар бу орбиталлар турли симметрияга эга бўлиб, бир-бирини максимал қопламаса, реакция симметрия бўйича рухсат этилмаган дейилади:

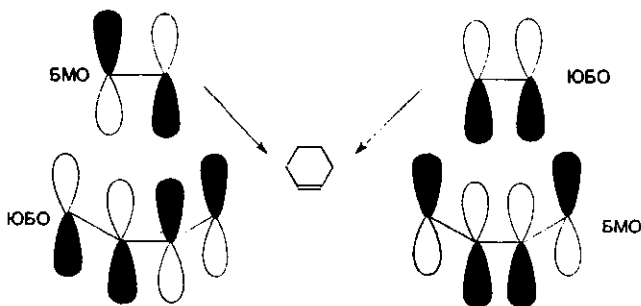


БМО — боғламовчи молекуляр орбитал

Реакция симметрия бўйича рухсат этилмаган

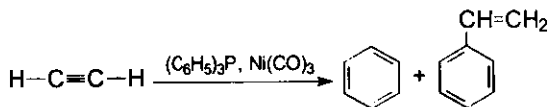
ЮБО — юқори банд орбитал

Кўзғалган ҳолатдаги диен молекуласидаги электронлар БМО ҳолатда бўлади ва ЮБО ҳолатга ўтади ҳамда таъсирлашаётган орбиталларнинг симметрияси мослашади ва натижада реакция симметрия бўйича рухсат этилган бўлиб қолади. Шундай қилиб, диен синтези симметрия жиҳатдан рухсат этилган бўлиб, бироз қиздиришни талаб қилади:

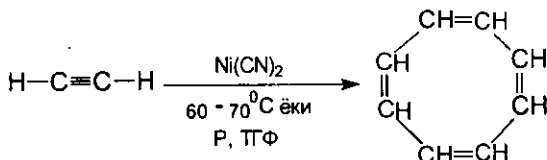


Ацетилен ва унинг гомологлари ҳалқаланиш реакцияси натижа-
сида бензол ва унинг ҳосилаларини беради.

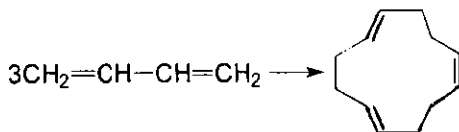
1866 йилда Бертло биринчи бўлиб, ацетилен тримеризацияга уч-
раб, бензол ҳосил қилишини аниқлади. Агар реакцияни Реппе так-
лиф этгандек 60-70°C да аралаш катализаторлар-трикарбонил (три-
фенилфосфин)-никель иштирокида олиб борилса, 88% унум билан
бензол ва 12% стирол ҳосил бўлади:



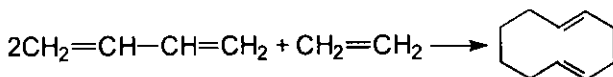
Ацетилен $\text{Ni}(\text{CN})_2$ иштирокида ТГФ эритмасида тетрамеризация-
га учраб, циклооктатетраен-1,3,5,7 ни ҳосил қилади:



1956 йилда Вальке томонидан диен углеводородларнинг цикло-
полимеризация реакцияси очилди. Масалан, бутадиен-1,3 металл-
комплекс катализаторлар таъсирида Z, E, E-циклододекатриен-1,5,9
ҳосил қилади:

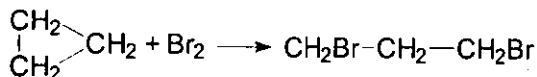


Агар катализатор сифатида ўзгарувчан валентли металлларнинг π-
аллил комплекслари ишлатилса, E,E,E-циклододекатриен-1,5,9 ва
Z,Z,E-циклододекатриен-1,5,9 ларнинг аралашмаси чиқади. Шу усул-
дан фойдаланиб, бутадиен-1,3 ва этилен аралашмасидан циклодека-
диен олиш мумкин:

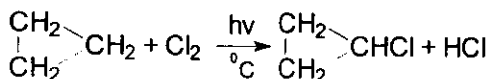


Энди айрим карбоҳалқали бирикмаларнинг кимёвий хоссалари-
ни кўриб чиқамиз. Ҳалқанинг катта-кичиклигига қараб, бирикиш
ва алмашилиш реакциялари боради.

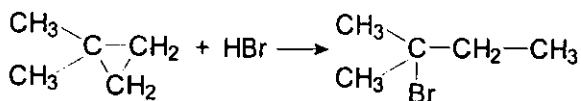
Айниқса, уч аъзоли карбоҳалқали бирикмалар алкенларга ўхшаб бирикиш реакциясига осон киришади. Масалан, циклопропан ҳарорат ёки нур таъсирида бромни бириктиради:



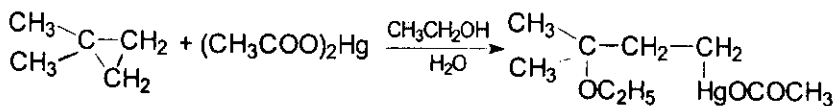
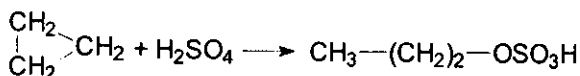
Реакциянинг боришига галогеннинг табиати таъсир қилади. У хлор билан нур таъсирида алмашиниш реакциясига киришади:



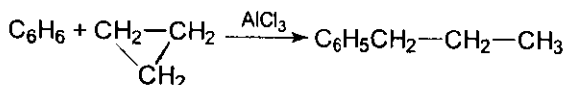
Циклопропан ва унинг гомологлари водород бромид билан реакцияга киришади. Реакция Марковников қондасига биноан боради:



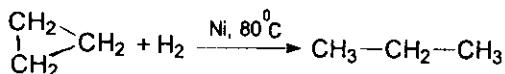
Циклопропан ва унинг гомологлари сульфат кислота ҳамда сиобнинг ацетат тузлари билан реакцияга киришиб, очиқ занжирли бирикмаларни ҳосил қиладилар:



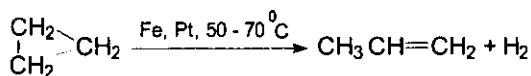
Ҳалқали бирикмалардан циклопропан Фридель-Крафтс реакциясида алкилловчи реагент сифатида ишлатилади. Унинг бензол билан реакциясида фақат н-пропилбензол ҳосил бўлади:



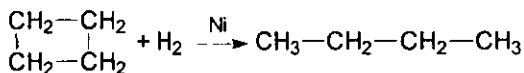
Ҳалқа тутган бирикмалар алкенлардан фарқ қилиб, фақат юқори ҳароратда водород билан реакцияга киришади ва н-алканларни беради:



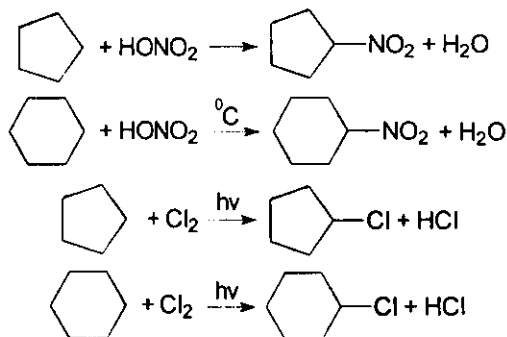
Циклопропан оддий шароитда O_3 ва $KMnO_4$ билан реакцияга киришмайди. Циклопропан қиздирилган Fe , Pt , ёки Al_2O_3 юзасидан ўтказилса, пропенга айланади:



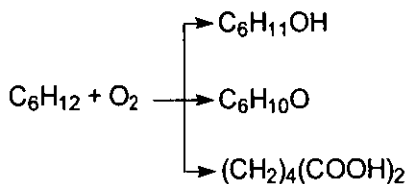
Циклобутан циклопропанга нисбатан бирикиш реакцияларига ёмонроқ киришади. Циклобутан галоген ва галоген водород кислота-лар билан реакцияга киришмайди. Аммо, $120^\circ C$ да никель катализи-атори иштирокида водородни бириктириб, бутанга ўтади:



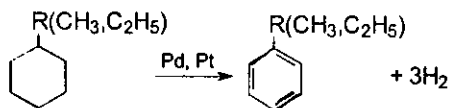
Циклопентан ва циклогексан алканлар каби, алмашиниш реак-цияларига киришади. Уларни ёруғлик таъсирида хлорлаш, сульфог-лорлаш, нитролаш ва сульфоксидлаш реакцияларига киритиш мум-кин:



Циклогексан полиамид толаларини олиш учун асосий хом ашё ҳисбланади. Циклогексан ҳаво кислороди билан катализаторлар иш-тирокида оксидланса, шароитга қараб циклогексанол, циклогекса-нон ёки адипин кислота олиш мумкин:



Циклогексан ва унинг гомологлари катализатор иштирокида де-гидрогенлаш реакциясига учраб, бензол ва унинг ҳосилаларини беради:



§2. Гетероҳалқали бирикмалар

Гетероҳалқали бирикмалар деб, молекуласида углерод атомларидан ташқари гетероатомлар тутган бирикмаларга айтилади.

Гетероҳалқали бирикмалар турли туман бўлиб, улар уч, тўрт, беш, олти, етти, саккиз аъзоли, конденсирланган ва молекула таркибида бир неча гетероатом тутган бўлиши мумкин. Гетероҳалқали бирикмалар орасида беш ва олти аъзоли ҳалқалилари табиатда энг кўп тарқалган.

Табиатда ва техникада гетероҳалқали бирикмаларнинг аҳамияти жуда катта.

Ўсимликнинг хлорофилли, қон гемини, гетероауксин, индиго, пенициллин каби муҳим табиий моддалар гетеробирикмалар синфига киради.

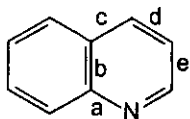
Гетероҳалқали бирикмалар орасида кўп буёқ ва сульфидли буёқларнинг жуда муҳим турлари, шунингдек ҳар хил дори моддалар-сульфидин, сульфазол, безгакка қарши ишлатиладиган синтетик препаратлар- акрихин, плазмохин ва бошқалар учрайди.

Биз бу бобда гетероҳалқали ва айрим конденсирланган гетероҳалқали бирикмаларнинг номенклатураси, олиш усуллари ва уларнинг хоссаларига қисқача тўхталамиз. Бу бирикмаларнинг кўпида π -электронларнинг умумий сони Хюккелнинг $4n+2$ формуласига мос келади.

ИЮПАК номенклатураси бўйича уч аъзоли ҳалқали бирикмалар -*ирин* ёки -*ирен* (азот атоми бўлмаса), тўрт аъзоли ҳалқалари -*ет*, беш аъзоли ҳалқалари -*ол*, олти аъзоли ҳалқалари -*ин*, етти аъзоли ҳалқалиги -*енин* ва саккиз аъзоли ҳалқали бирикмалар номларининг охири -*оцин* билан яқунланади. Мабодо, ҳалқада гетероатом сони икки, уч ёки тўрт ва ҳақозо бўлса, уларга мос равишда *ди-*, *три-*, *тетра-* сўзлари қўшилади. Бордию, бирикма таркибида ҳар хил гетероатом бўлса, уларни олдинма-кетин айтилишида маълум тартибга риоя қилинади, яъни қуйидагича: *окса-*, *тиа-*, *селена-*, *теллура-*, *аза-* ва ҳақозо. Бу қатор элементларнинг электроманфийлигига асосланган.

Гетероҳалқали бирикмалар бензол ҳалқаси билан конденсирланган бўлса, уларнинг номига бенз — ёки бензо — каби қўшимча қўшилади, масалан, бензофуран, бензопиррол, бензимидазол. Бензол ҳалқаси икки ёки ундан ортиқ бўлса, шунга мос равишда *добенз-* (*дибензо-*), *трибенз-* (*трибензо-*) ва ҳ.к.зо. деб юритилади.

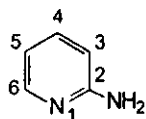
Бензол ҳалқасининг гетероҳалқа билан бирлашган жойларидаги гетероатомнинг углерод атоми билан ҳосил қилган боғларини а, b, с, d ва ҳ.к.зо ҳарфлар билан белгиланади, масалан,



Бу бензо[b]пиридин, чунки модда ҳосил бўлишида b боғ қатнашяпти

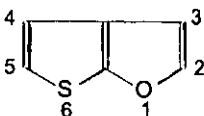
Гетероҳалқали бирикмаларнинг қай даражада тўйинганлигига қараб ҳам ном берилади. Масалан, агар ҳалқа тўла гидрогенланган бўлса, унинг номининг охирига *идин* ёки *-ан* (азот атоми бўлмаса) қўшилади. Қисман гидрогенланган гетероҳалқали бирикмаларни номлашда *дигидро-*, *тетрагидро-* каби олд сўзлари қўшилади.

Гетероҳалқали бирикмаларнинг функционал ҳосилаларига ўтилса, улар боғланган атомлар номерланади, бу ҳолда номерлаш гетероатомдан бошланади. Масалан,



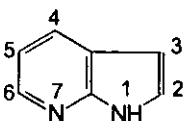
Агар модда таркибида бир неча гетероатом бўлса, асос сифатида азот тутувчи ҳалқа танлаб олинади, мабодо азот атоми бўлмаса, электроманфийлиги юқори

бўлган гетероатом асос этиб танланади (O, S, N). Масалан,

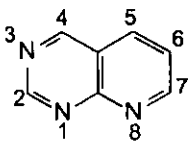


Тиено(2,3-*b*)фуранда олтингугурт атомига нисбатан электроманфийлиги юқори бўлган кислород атоми тутувчи ҳалқа асос сифатида олинади.

Гетероҳалқали бирикмалар икки ёки ундан ортиқ гетероатом тутган бўлса, бу бирикмаларни номерлашни Н (экстра водород атоми) ёки радикал тутган атомдан бошланади. Бордию, гетероҳалқали бирикма ҳар хил катталиқдаги гетероҳалқа тутган бўлса, улардан каттаси асос сифатида олинади ва номерланади:



Пирроло[2,3-*b*]пиридиндаги пиридин ҳалқаси асос деб танлаб олинган.



Агар гетероҳалқали бирикмалар бир хил катталикдаги конденсирланган гетероҳалқалардан иборат бўлса, кўпроқ гетероатом тутган ҳалқа асос сифатида олинади ва номерланади. Масалан: Пиридо[2,3-d] пиримидин

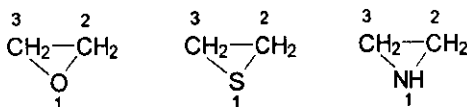
Шуни айтиш лозимки, гетероҳалқали бирикмалар учун тасодифий номлаш ҳам сақланиб қолган, масалан, фуран, тиофен ва ҳ.к.

1. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

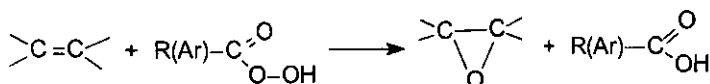
Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар халқ ҳўжалигида, кимё соноатида, тиббиёт ва қишлоқ ҳўжалигида муҳим роль ўйнайди.

Гетероҳалқали бирикмаларнинг энг оддийси уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар ҳисобланади.

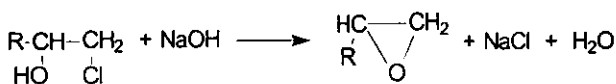
Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмаларга оксиранлар, тиранлар ва азиридинлар киради:



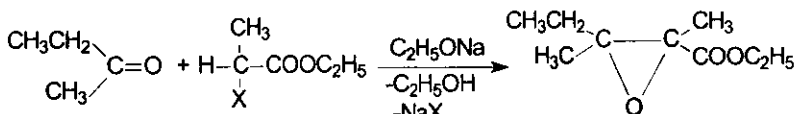
Бу гетероҳалқали бирикмалардан оксиранлар (эпоксидлар) эфир мойларининг таркибида учрайди. Аммо улар асосан алкенларни надкислоталар билан оксидлаб олинади:



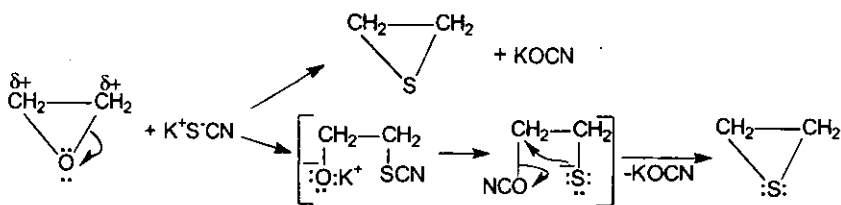
Галогеналканолларнинг кучли асослар билан реакциясидан ҳам оксиранлар ҳосил бўлади:



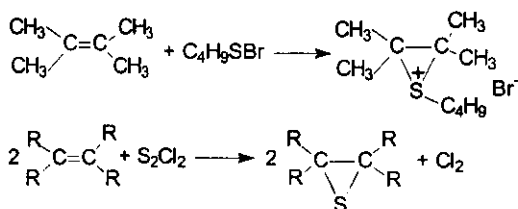
α-Галогенкислота эфирларининг альдегид ва кетонлар билан натрий этилат иштирокидаги реакциясидан оксиранлар синтез қилинади (Дарзан реакцияси, 1904 й.):



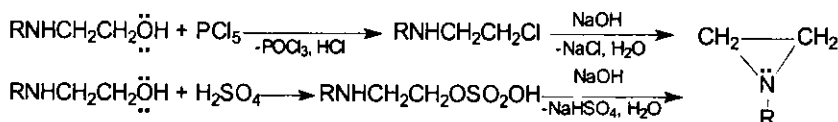
Тиранлар эса оксиранлардан калий тиоцианат таъсир этиб синтез қилинади:



Алкенларга S-галогентиолларнинг бирикишидан тиранларнинг тузи ва хлоротингугурт билан реакциясидан эса тиран ҳосил бўлади:



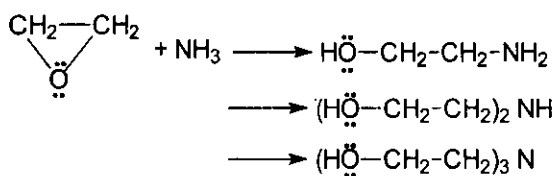
Азиридинлар β-аминоспиртлардан, β-галогеноиминлардан (Габриэль, 1888 й.) ёки β-аминоспиртларнинг нордон сульфат эфирларидан ишқор таъсирида олинади:



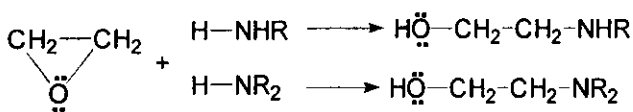
Бу уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар биологик жиҳатдан катта аҳамиятга эга, улардан турли органик бирикмалар ва доривор моддалар синтез қилинади. Улардан озгина миқдорда полимерларнинг таркибига қўшилса, полимер маҳсулотларнинг сифати яхшиланади.

Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар қутбланган молекулалар бўлиб, дипол моментига эга. Масалан, оксираннинг дипол momenti μ 1,88 D га тенг. Молекула мунтазам учбурчакдан иборат бўлиб, унинг бурчаклари $\sim 60^\circ$ га тенг. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар молекуласидаги C—O ва C—N боғлар қутбланган ва ундан ташқари кислород ва азот атомларининг тақсимланмаган электрон жуфтлари мавжуд.

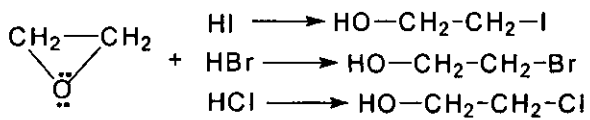
Шунинг учун, оксиранлар ва тиранлар нуклеофил ва электрофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Масалан, оксиранларнинг — NH₃, RNH₂, R:Me, RMgX каби нуклеофиллар билан реакциялари оддий шароитда боради:



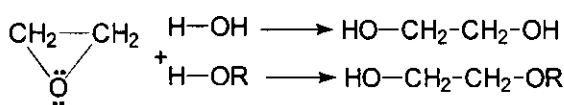
Бирламчи ва иккиламчи аминлар аммиакдан фарқ қилиб, оксиран билан қуйидагича реакцияга киришади:



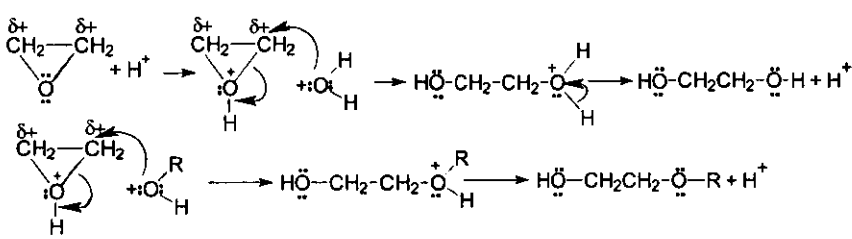
Оксиран водород йодид ва ҳатто водород хлорид, водород бромид кислоталарнинг сувли эритмалари билан реакцияга киришади ва галогенгидринларни беради:



Кам миқдордаги катализаторлар иштирокида оксиран сув ва спиртлар билан реакцияга киришади:



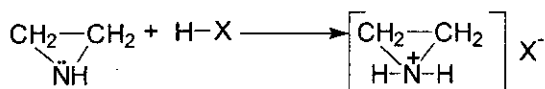
Катализатор вазифасини HX ва H_2SO_4 бажаради. Катализатор оксиран молекуласи билан қуйидагича таъсирлашади:



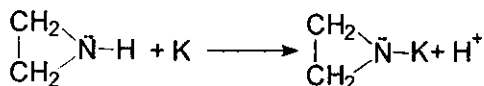
Оксираннинг сув ва спиртлар билан реакцияси натижасида этиленгликол ва турли целлозольвлар ҳосил бўлади.

Носимметрик оксиранлар кислота таъсирида спиртлар билан бошқачароқ реакцияга киришади ва реакция $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмида боради:

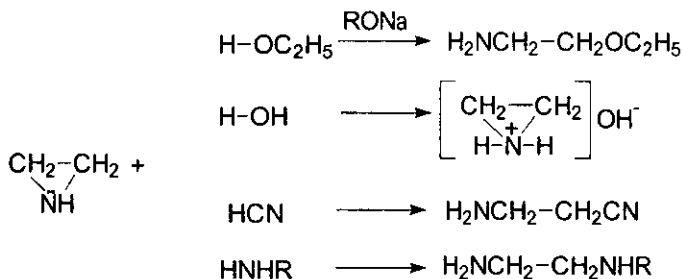
Азиридин ва унинг ҳосилалари асослар бўлиб, аммиакка ўхшаш кислоталар билан туз ҳосил қилади:



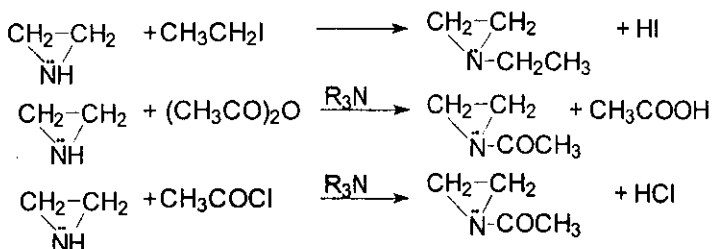
Азиридин калий метали ёки калий ва натрий қотишмаси билан калийли тузини беради:



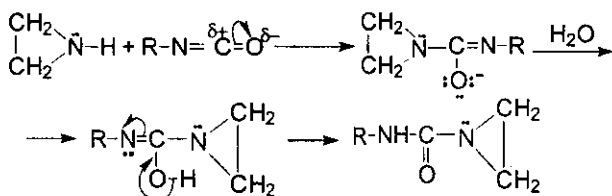
Азиридин нуклеофил реагентлар билан қуйидагича реакцияга киришади:

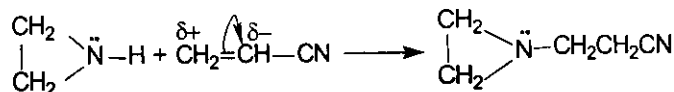
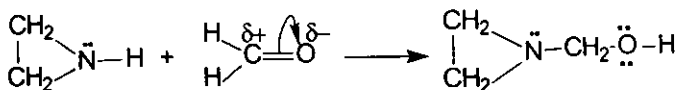
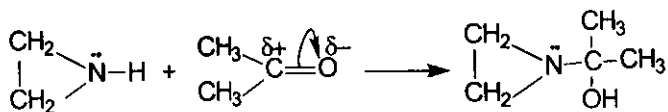


Азиридин бирикмаларини алкиллаш ва ациллаш мумкин:

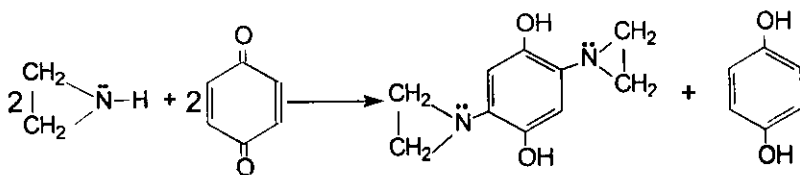


Азиридин фаол қўш боғли бирикмаларга нуклеофил сифатида осон бирикади:



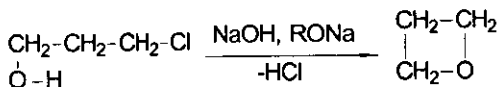


Бензохинон билан эса аддукт ҳосил қилади:

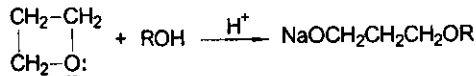
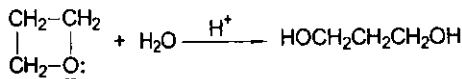


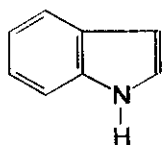
2. Тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикмалар — оксетанлар

Оксетан тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикма бўлиб, асосан γ -галогеналканоллардан синтез қилинади. Реакция ишқорий ёки алко-голятлар иштирокида боради:

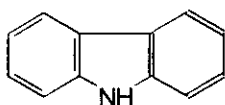


Оксетан кимёвий хоссаси жиҳатидан оксиранга ўхшаш бўлса ҳам нуклеофил реагентлар билан реакцияга нисбатан секин киришади, чунки ундаги бурчак кучланиш фарқи нисбатан кичик:

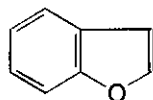




индол



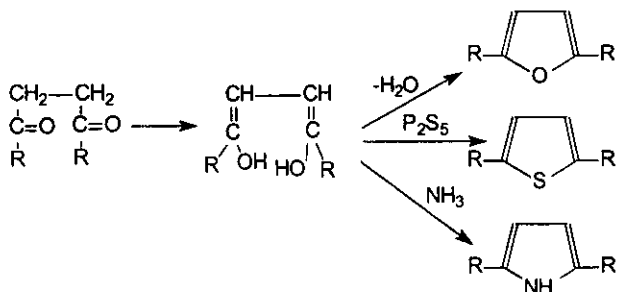
карбазол



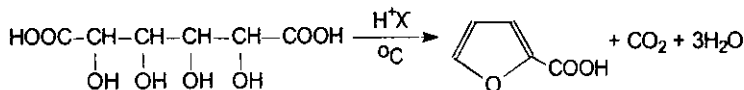
Бензо [b] фуран

Бундай бирикмаларни олишни умумий усуллари бор.

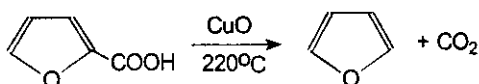
1,1,4-Дигидроксибирикмаларга турли реагентлар таъсир этиб, гетероҳалқали бирикмаларни олиш мумкин. Бу йўл билан фуран олиш учун 1,4-дигидроксибирикмага (1,4-диоксобирикмаларни ҳам қўллаш мумкин, чунки бундай бирикмалар таутомерия натижасида дигидроксибирикмалар ҳосил қилади.) сувни тортиб олувчи моддалар (CH_3COCl , P_2O_5 ва бошқалар), тиофен олиш учун P_2S_5 , пиррол олиш учун эса аммиак таъсир эттирилади:



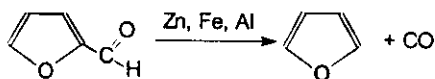
2. Қандларни оксидланишидан ҳосил бўлган олти атомли икки асосли карбон кислоталардан беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар олинади. Бу усул билан асосан фуран ва унинг ҳосилалари синтез қилинади:



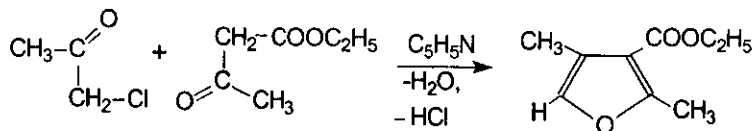
Бу мисолда слиз кислотадан пирослиз кислота — α -фуранкарбон кислота ҳосил бўлганлигини кўрдик. Агар пирослиз кислота мис оксиди билан натрон оҳаги иштирокида 220°C гача қиздирилса, декарбоксиллаш кетади ва фуран ҳосил бўлади:



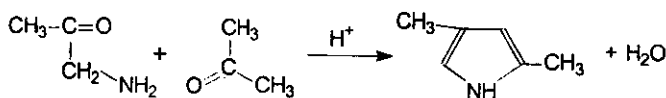
Фурфурол ҳам катализаторлар иштирокида қиздирилса, декарбониллашга учраб, фуранга ўтади:



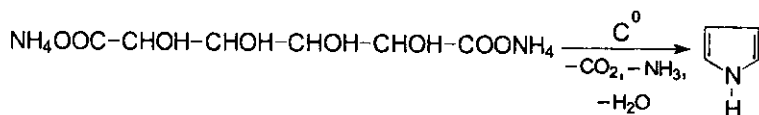
3. α -Галогенкетонларнинг β -кетокарбон кислоталарнинг конденсацияси пиридин таъсирида боради ва фуран қатори бирикмаларни беради (Фейст, 1902 йил, Бернари, 1912 йил);



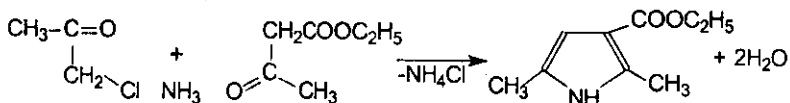
4. Пиррол ва унинг гомологлари олишда Кнорр (1886 й.) усулидан фойдаланиш мумкин. Бунинг учун α -аминокетон билан ацетон кислотали муҳитда конденсацияланиш реакциясига киритилади:



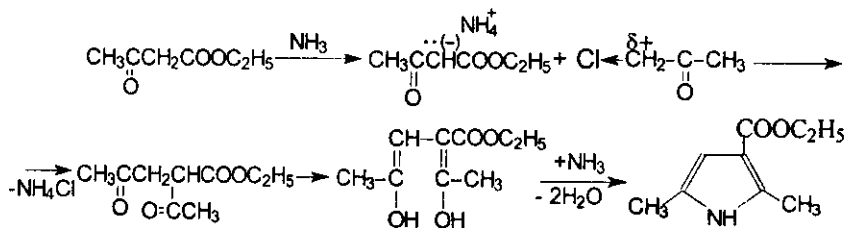
5. Слиз кислотанинг аммоний тузи қиздирилса пирролни беради:



6. Карбонил гуруҳ тутган бирикмалардан пиррол ҳосилаларига ўтиш мумкин. Пиррол ва унинг ҳосилаларини α -хлоркетон ҳамда ацетосирка эфирига аммиак таъсир эттириб синтез қилиш мумкин. Бу реакция 1890 йили Ганч томонидан очилган:

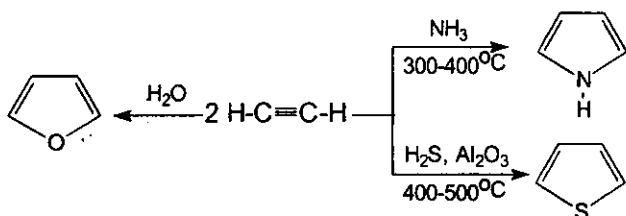


Муаллиф бу реакцияни қуйидагича боради деб ҳисоблайди:

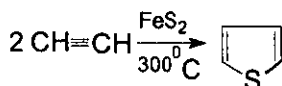


7. Фуран, тиофен ва пирролни ацетилендан олиш мумкин. Реак-

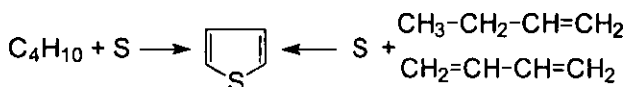
цияни аммиак билан олиб борилса — пиррол, сув билан — фуран, водород сульфид билан — тиофен ҳосил бўлади:



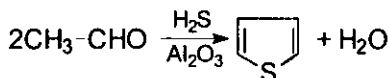
8. Ацетилен юқори ҳароратда қиздирилган пирит юзасидан ўтказилса, тиофен ҳосил бўлади:



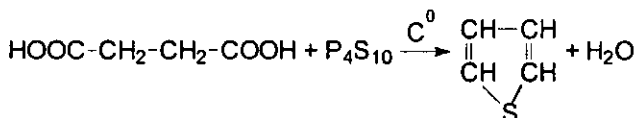
9. Бутан, бутен-1 ва бутадиен-1, олтингугурт билан $500-600^\circ\text{C}$ да қиздирилса, тиофен ҳосил бўлади:



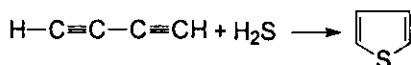
10. Ацетальдегид билан водород сульфид аралашмаси Al_2O_3 юзасидан 300°C да ўтказилса, яхши унум билан тиофен олинади:



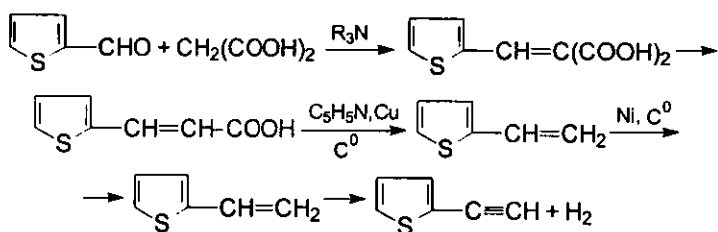
11. Янтарь кислота ва фосфорнинг олтингугуртли бирикмасининг аралашмаси қиздирилса тиофен ҳосил бўлади:



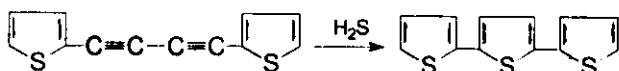
12. Водород сульфиднинг ацетилен бирикмалари билан реакция натижасида ҳам тиофен ҳосил бўлади:



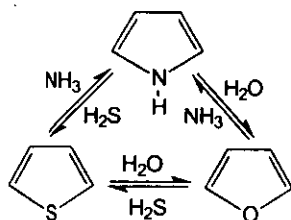
13. Тиофен альдегидининг малон кислота билан конденсацияси R_3N иштирокида олиб бориб, реакция маҳсулоти β -тиофенакрил кислотани декарбоксиллаш орқали винилтиофен олиш мумкин. Винилтиофендан дегидрогенлаш орқали этинилтиофенга ўтилади.



Охирги модда ҳаво кислороди ва мис катализаторлигида оксидланса 1,4-дителифенил-1,3-бутадиин ҳосил бўлади. Бу бирикманинг водород сульфид билан реакцияси эса қуйидаги маҳсулотни беради:



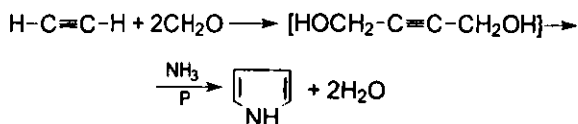
14. Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар юқори ҳароратда сув, аммиак ёки водород сульфид иштирокида бир-бирига ўта олади. Бу реакцияларни 1963 йили Ю.К.Юрьев очган:



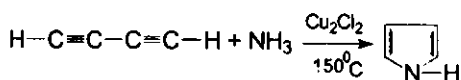
Амалиётда эса фурандан пиррол ва тифен олинади, чунки қолган реакцияларнинг унуми 2% дан ошмайди.

Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларни олишнинг бошқа усуллари ҳам маълум.

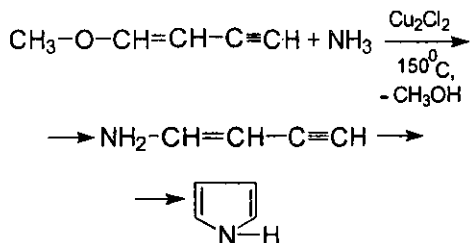
15. Ацетилен, формальдегид ва аммиак аралашмаси босим остида реакцияга киришиб, пиррол ҳосил қилади:



16. Диацетилен ва аммиак аралашмаси Cu_2Cl_2 катализаторларидан 150°C ўтказилса, 29% унум билан пиррол ҳосил бўлади:

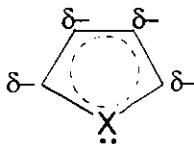


4-Метокси-3-бутен-1-ин худди юқоридек реакцияси натижасида юқори унум билан пиррол ҳосил бўлади:



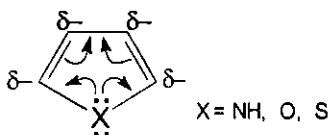
Пиррол, фуран ва тиофен молекулалари конъюгирланган боғлар ва тақсимланмаган электронлар жуфтига эга бўлган гетероатомларни тутати. Бунинг натижасида олтига π -электронлар тугган конъюгирланган боғлар системасидан ташкил топган ҳалқа ҳосил бўлади. Шунинг учун Хюккелнинг конъюгирланган ҳалқа тугган бирикмаларнинг барқарорлиги тўғрисидаги қондасини беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларга ҳам қўллаш мумкин. Бу бирикмалар ароматик хусусиятни намоён қилади.

Гетероатомнинг тақсимланмаган электрон жуфти электронодонор сифатида таъсир қилади ва ҳалқадаги углерод атомининг π -электрон булутининг зичлигини оширади:



Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларнинг делокалланиш энергияси бензолга (150 кДж/мол) нисбатан кичик. Бу энергия тиофенда ~120 кДж/мол, пирролда ~110 кДж/мол ва фуранда ~ 80 кДж/молга тенг.

Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар кутбланган бўлганлиги учун дипол моментга эга. Дипол momenti гетероатомдан ҳалқага томон йўналгандир:



Пиррол, фуран ва тиофендаги боғларнинг узунлиги оддий боғ-

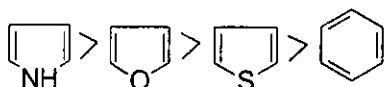
ларнинг узунлигидан қисқароқ. Масалан, C—C 0,135—0,144 нм, C—N 0,145—0,147 нм, C—O 0,140—0,142 нм C—S 0,18 нм га тенг.

Пиррол, фуран ва тиофен электронодонор бирикмалардир. Уларнинг ионланиш энергияси бензолга нисбатан кичик. Қуйидаги жадвалда бензол, пиррол, фуран ва тиофенларнинг ионланиш энергияси дипол моментларининг қиймати келтирилган:

Ҳалқали бирикма	Дипол momenti, μ , D	Ионланиш энергияси, эВ
Бензол	0	9,24
Пиррол	1,75	8,2
Фуран	0,70	8,9
Тиофен	0,55	9,0

Хюккелнинг тақрибий МО усули бўйича ҳисоблашлари кўрсатадики, бу гетероҳалқали бирикмалар барқарорлигининг сабаби ҳалқа π -электронлари булутининг делокаллашганидадир. Ҳалқанинг делокаллашиш энергияси гетероатомнинг электроманфийлигига ва C—X боғининг резонанс интегралига боғлиқ. Гетероатомнинг электроманфийлиги ортган сари делокаллашиш энергияси камаяди. Ҳалқанинг делокаллашиш энергияси тахминан 0,6 β (фуран) дан 0,9 β (тиофен) га ўзгаради. Бензол учун бу қиймат $\sim 1 \beta$ га тенг. Гетероҳалқа α -ҳолатининг электрон булути зичлиги β -ҳолатиникига нисбатан юқори. Шунинг учун беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар турли электрофил реагентлар билан осон реакцияга киришиб, α -ҳолатидаги водород алмашган бирикмаларни беради.

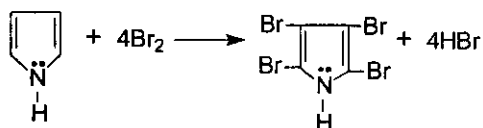
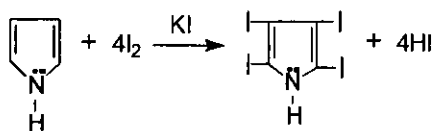
Бензол, пиррол, фуран, тиофен ва уларнинг ҳосилалари ҳар хил электрофил реагентлар билан реакцияга киришганда, уларнинг фаллиги қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:



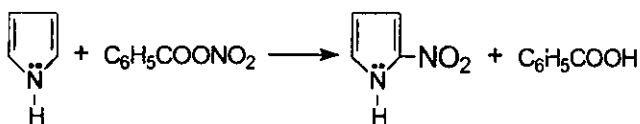
Бу эса уларнинг ионланиш энергиясининг камайишиган мос келади. Аммо гетероҳалқанинг турига электрофил реагентининг фаллигига ва реакциянинг шароитига қараб, улар электрофил алмашиниш, бирикиш реакцияларига киришиб, ҳар хил маҳсулотларни ҳосил қилади. Улар ацидофоблик хоссани намоён қилади.

Пиррол ўзининг хоссалари билан фенолга ўхшайди. Пирролда электронодонорлик хусусияти кучли намоён бўлганлиги сабабли турли электрофил алмашиниш реакцияларига осон киришади.

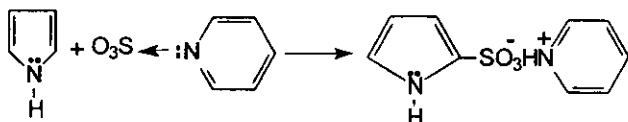
Пирролга бромли сув ёки иод таъсир эттирилса, тетрагалогенпирролни беради:



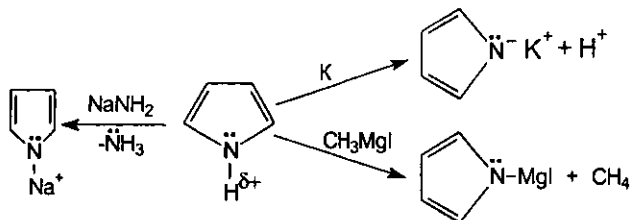
Пирролни тўғридан-тўғри нитролаб бўлмайди. Нитролаш учун ацетилнитрат ёки бензоилнитрат таъсир эттирилса, α -нитропиррол ҳосил бўлади:



Сульфолаш А.П.Терентьев бўйича пиридинсульфотриоксид ёрдамида олиб борилади:

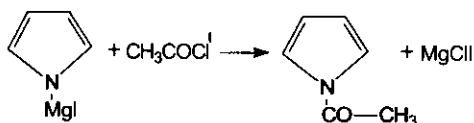
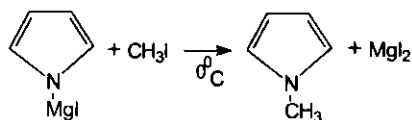


Пиррол кутбланган N—H боғга эга бўлиб, у кучсиз кислота. Унинг рКа ~16,5 га тенг. У ўзининг кислоталик хоссаси билан этанолга яқин. Пиррол натрий амиди, калий метали ва магнийорганик бирикмалар билан реакцияга киришиб, ўз водородини металга алмаштира олади:

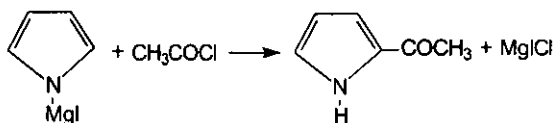


Айниқса, пирролнинг магнийорганик бирикмасидан органик синтезларда кенг фойдаланилади.

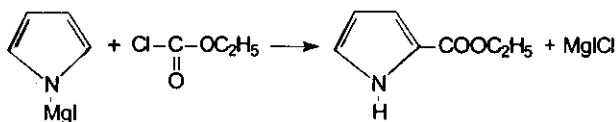
Пиррилмагниййодидни алкиллаш ва ациллаш мумкин. Реакция нолдан паст ҳароратда олиб борилса, N-алкил — ёки N-ацил-пирроллар олинади:



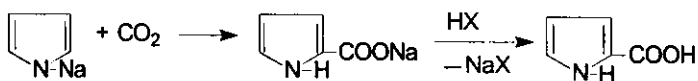
Юқори ҳароратда эса α -алкил — ёки α -ацилпирроллар ҳосил бўлади:



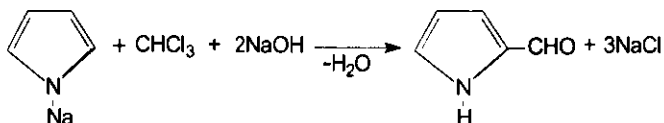
Пиррилмагнийиодиддан этилхлорформиат таъсирида α -пирролкарбон кислотанинг эфирларини олиш мумкин:



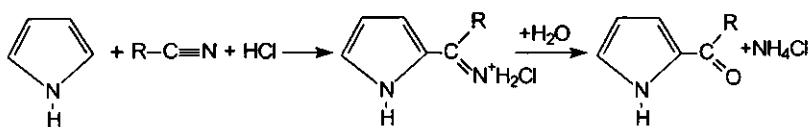
Пирролнинг ишқордаги эритмасига CO_2 юборилса пирролкарбон кислота ҳосил бўлади:



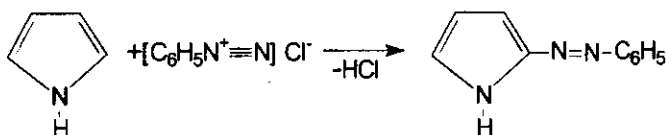
Пирролнинг натрийли бирикмаларидан Реймер-Тиман реакциясига ўхшатиб пирролкарбальдегид олинади:



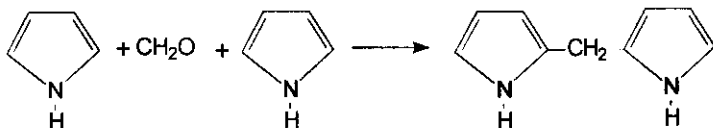
Пиррол кислоталарга ўта таъсирчан модда бўлишига қарамасдан, ундан кислота нитрили билан Хеш реакциясига киришиб, альдегид ва кетонларни ҳосил қилади:



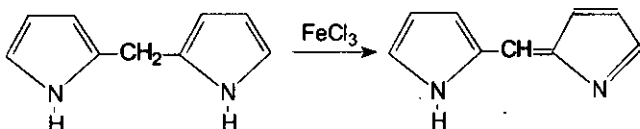
Пиррол азобириқиш реакциясига киришади ва диазобирикмаларни беради:



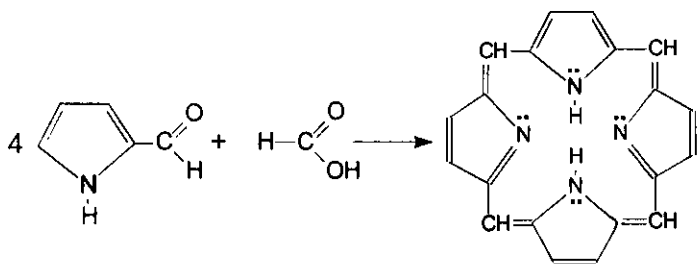
Пиррол фенолга ўхшаб, формальдегид билан поликонденсация реакциясига киришиб, дипиррилметан бирикмасини беради:



Дипиррилметанни FeCl_3 билан оксидланса, пиррометенга ўтади:

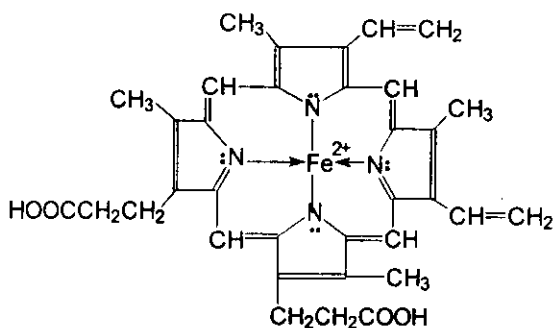


Пирролкарбальдегид билан чумоли кислотанинг аралашмаси қиздирилса, порфин ҳосил бўлади:



Порфинлар ҳам ароматик бирикмалар бўлиб, MgCl_2 , FeCl_2 ёки $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ билан реакцияга киришиб, комплекс бирикмаларни беради. Порфиннинг Fe^{2+} ион билан комплекси гемоглобин, Mg^{2+} билан комплекси эса хлорофиллнинг таркибига киради.

Қонга қизил ранг берувчи модда-гемоглобин оқсил модда хромопротеид бўлиб, қизил ранг берувчи оқсил қисми глобин ва оқсилмас пигмент қисми гем $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ дан иборат. Гем порфирин бўлиб, темир Fe^{2+} иони билан комплекс ҳосил қилиб боғланган:



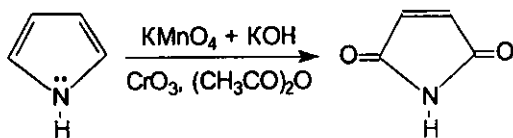
Г. Фишер гемни тузилишини 1927 йилда аниқлади ва уни синтез қилди. Порфирин системаси ароматиклик хусусиятини намоён қилади. Азот атомларидан иккита заряд бутун ароматик системалар бўйича делокаллашган.

Гем ўпкадан тўқималарга кислород ва тўқималардан ўпкага карбонат ангидридни ташийди. Бунда кислород молекуласи порфирин ядроси ичига кириб “клатрат” кучлар ҳисобига тортилади ва ўпкадан тўқималарга ва аксинча тўқималардан CO_2 молекуласини ўпкага ташийди.

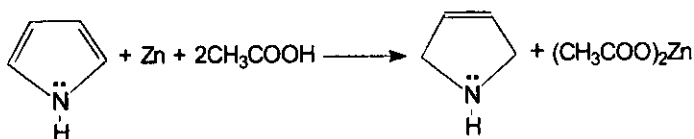
Хлорофилл тузилишини Г. Фишер аниқлаган. Ўсимлик тўқимасини хромопластларида хлорофилл оқсил пластин билан боғланган бўлиб, хромопротеид хлоропластинини ҳосил қилади. Биринчи марта синтетик хлорофилл Гарвард университети олими Р. Вудворд томонидан олинган. Хлорофиллдаги порфирин ҳалқасининг конъюгирланган қўш боғлар системаси 26 умумлашган электронлардан ($4n+2$ да $n=6$ га тенг) иборат бўлиб, Хюккел қондасига биноан ароматик хоссасини намоён қилади.

Хлорофилл ўсимликларнинг ривожланишида муҳим роль ўйнаб, фотосинтез жараёнининг сенсibiliзатори ҳисобланади. Хлорофилл молекуласи қуёш нуруни ютиб, тўқимада фотосинтез жараёнини бошлаш учун зарур бўлган маълум тўлқин узунлиқтаги энергияни етказиб беради.

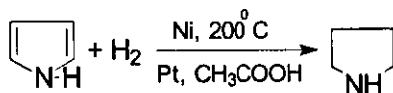
Пирролни оксидлаш ва қайтариш мумкин. Агар пиррол $KMnO_4$ нинг ишқорли эритмаси ёки CrO_3 нинг сирка ангидриддаги эритмаси билан оксидланса, малеин кислотанинг имида ҳосил бўлади:



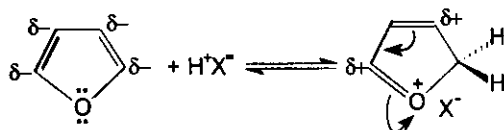
Пирролни бензолга ўхшаб қисман ёки тўла қайтариш мумкин. Қайтариш рух метали ва сирка кислота билан олиб борилса, чала қайтариш рўй беради ва пирролинга ўтади:



Пирролни никель, платина катализаторлари иштирокида водород билан қайтарилса, у тўла қайтарилиб пирролидин ҳосил бўлади:



Фуран минерал кислоталар таъсирида протонни бириктиради:



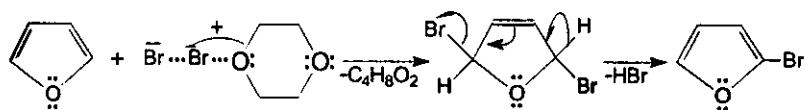
Кўпинча протонланиш α -углерод ҳисобига боради, ёпиқ конъюгирланган системанинг барқарорлиги бузилади ва натижада олигомерланиш, полимерланиш кетади:



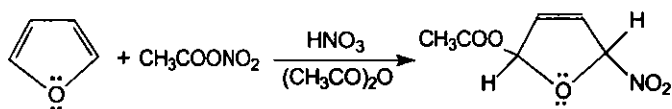
Фуран кислоталарнинг таъсирига беқарор бўлишига қарамасдан сульфолан, нитролан, Фридель-Крафтс бўйича ациллан, галогенлан, азобирикиш реакцияларига киришади. Аммо реакцияларнинг шароити бензолда борадиган реакциялар шароитидан фарқ қилади.

Фуран ҳалқасидаги кслород атомининг р-электронлари диен системанинг π -электронлари билан нисбатан камроқ таъсирлашган бўлганлиги учун электрофил алмашиниш реакциялари асосан

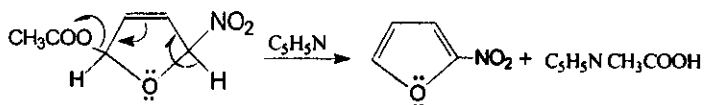
1,4-бирикиш орқали боради. Масалан, фуран пиридиндибромид ёки диоксандибромид ёрдамида бромланса, 1,4-бирикиш кетади ва кейин бу маҳсулот α -бромфуранга айланади:



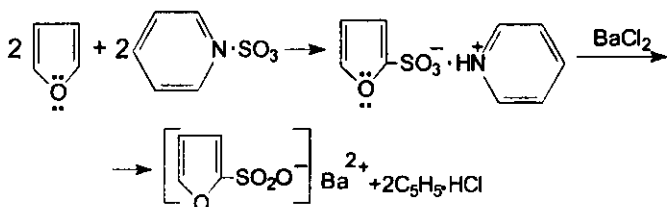
Айрим реакцияларда 1,4- бирикиш маҳсулотини ажратиб олиш мумкин. Масалан, фуранни нитролаш ацетилнитрат таъсирида олиб борилса, 1,4- бирикиш маҳсулоти чўкмага тушади:



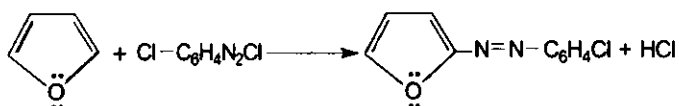
Агар унга пиридин қўшилса, α -нитрофуранга айланади:



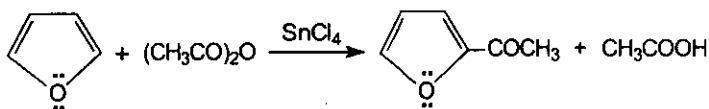
Фуран реакция қобилияти нисбатан пастроқ бўлган пиридин-сульфотриоксид билан оддий шароитда таъсирлашиб сульфобирикмага айланади, уни барийли туз ҳолида чўктириш мумкин:



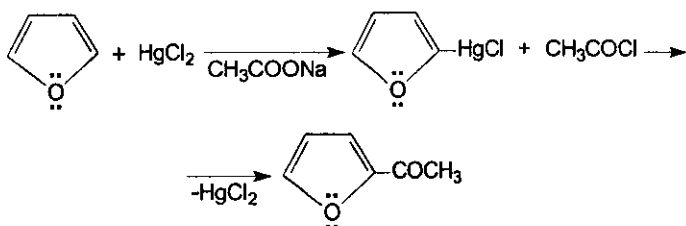
Фуран diaзоний тузлари билан реакцияга киришади ва diaзобирикмани беради:



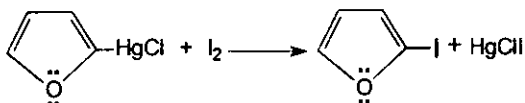
Фуран ва унинг ҳосилаларини Фридель-Крафтс бўйича сирка ангидриди билан кучсиз катализатор SnCl_4 иштирокида ацилланса, ацетил бирикмани беради:



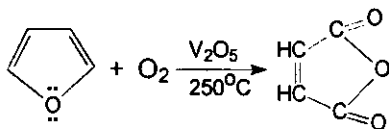
Аммо кейинги пайтда ациллаш ва иодлаш реакцияларини олиб бориш учун фуранни симоб тузлари билан берган металлорганик бирикмаларидан фойдаланилмоқда. Бунинг учун фуранни натрий ацетатдаги аралашмасига HgCl_2 таъсир эттирилади ва симоборганик бирикма олинади. Сўнгра унга ацетилхлорид қўшилса, α -ацетилфуран ҳосил бўлади:



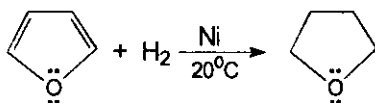
Худди шундай симобли бирикмадан α -иодфуран олиш мумкин:



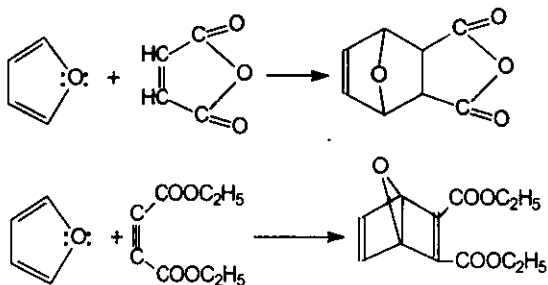
Фуран кислород ва V_2O_5 иштирокида юқори ҳароратда (250°C) оксидланса, бензолга ўхшаб малеин ангидридини беради:



Агар фуран водород ва никель метали таъсирида хона ҳароратида қайтарилса, тетрагидрофуранга айланади:



Фуран ва унинг ҳосилалари 1,3-диенларга ўхшаб малеин ангидриди билан диен синтезига киришади:



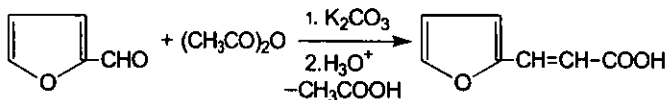
Академик И.П. Цукерваник бу реакция асосида олинган эндо-тални ғўза баргини тўктирувчи восита сифатида қўллаган.

Фуран бирикмаларининг ичида амалий ва назарий жиҳатдан аҳамиятлиси фурфурол ҳисобланади.

Фурфурол альдегидларга хос бирикиш, алмашиниш ва конденсация реакцияларига киришади.

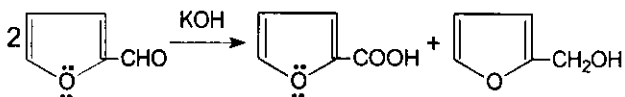
Бу тур реакциялардан фақат конденсация реакцияларига қисман тўхталамиз.

Фурфурол натрий ацетат ёки поташ иштирокида сирка альдеги-ди билан Перкин реакциясига киришади:

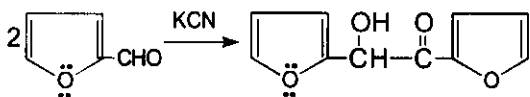


У икки асосли карбон кислота ҳамда пиридин иштирокида қиз-дирилса, Кневенгель реакцияси бориши натижасида β- фурилак-рил кислота ҳосил қилади. Конденсация реакцияларининг механиз-ми қўлланманинг биринчи қисмида тўла берилган бўлганлиги учун бу ерда умумий реакция ҳолида келтирилган.

Фурфурол бензальдегидга ўхшаб, бир вақтнинг ўзида бир моле-куласи оксидланса, иккинчиси қайтарилади:

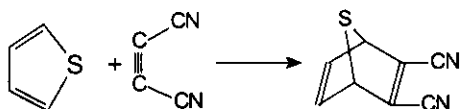


Фурфурол ҳам калий циан иштирокида бензоин конденсацияга киришади ва фуруинни ҳосил қилади:



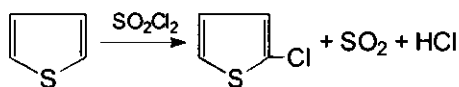
Фуруин эса фурил кислота олиш учун ишлатилади.

Тиофен беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар ичида ўзининг хоссалари билан бензолга жуда ўхшаб кетади. Тиофеннинг π -электронларининг донорлик хусусияти нисбатан камроқ бўлганлиги учун бирикиш реакцияларига мойиллиги паст. Тиофен, фуран ва пирролдан фарқ қилиб, диенофил билан реакцияга ёмон киришади. Аммо фаоллиги кучли бўлган изатин ва ацетилендикарбон кислотанинг нитрили билан реакцияга киришиб, аддукт беради:

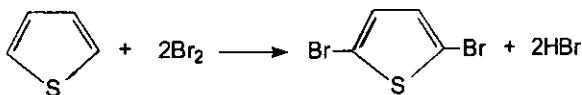


Тиофен бензолга қараганда электрофил алмашиниш реакцияларига осонроқ киришади.

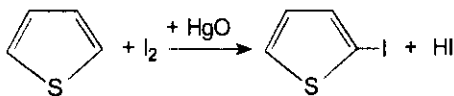
Тиофен уй ҳароратида бром, хлор билан реакцияга киришади. Реакция натижасида моно-, ди- ва полигалогидли тиофенлар ҳосил бўлади. Тиофенни хлорлаш учун сульфурил хлориддан фойдаланиш мумкин:



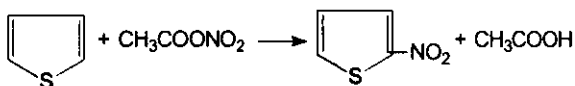
Тиофен бромнинг бензолдаги эритмаси ёки бромсукцинимид таъсирида бромланса α,α -дибромтиофен ҳосил бўлади:



Агар унга катализатор иштирокида йоднинг бўлаклари қўшилса, α -иодотиофен ҳосил бўлади:

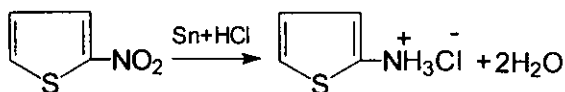


Тиофен фуранга нисбатан кислота ва оксидловчилар таъсирига жуда чидамли бирикма. Аммо нитрат кислота тиофен молекуласини бутунлай оксидлаб юборади. Шу сабабдан тиофенни ацетилнитрат таъсирида нитроланади:

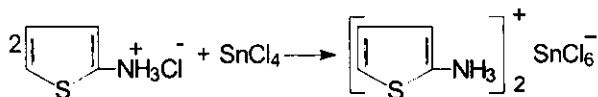


Шу реакция тошқўмир смоласидан олинган бензолни тиофендан тозалашда қўлланилади.

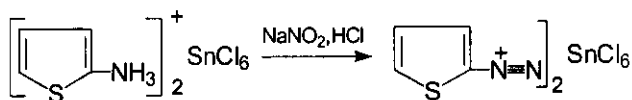
α -Нитротиофен кислотали муҳитда металллар ($\text{Sn} + \text{HCl}$) билан қайтарилса амин ҳосил бўлади:



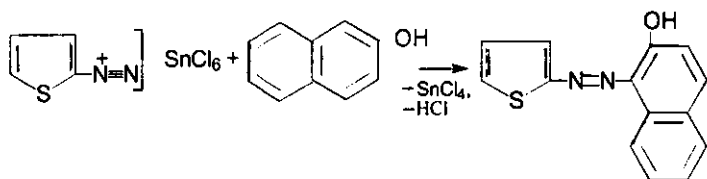
Бу амин эса қалай (IV)-хлорид билан туз беради:



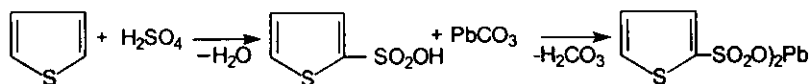
Тузга кислотали муҳитда натрий нитрит қўшилса диазоний бирикмени беради:



Бу диазоний бирикма феноллар билан азобирикиш реакциясига киришади ва азобуёғини беради:

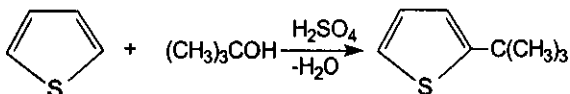
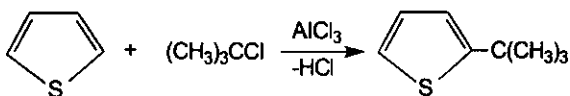


Тиофен бензолдан фарқ қилиб, совуқда сульфоланади ва PbCO_3 билан реакцияга киришиб сувда эрийдиган туз ҳосил қилади:

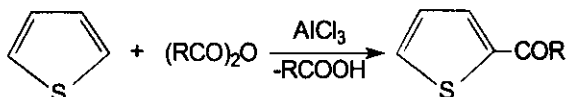
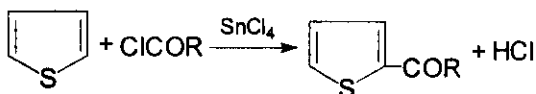


Бу реакция бензолни тиофендан тозалашда қўлланилади.

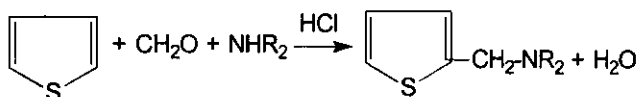
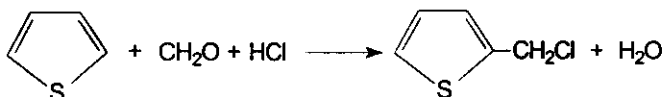
Тиофенни алкенлар, галогеналканлар, спиртлар билан BF_3 , H_2SO_4 , SnCl_4 , AlCl_3 катализаторлар таъсирида алкилланса, алкилтиофенларни беради:



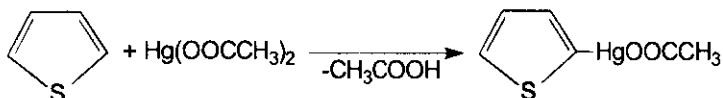
Кислотанинг хлорангидриди ёки ангидридлари таъсирида ацилланса, α -ацилтиофенларни беради:



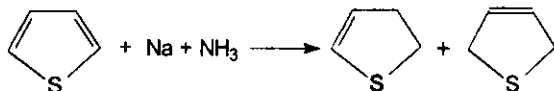
Тиофен хлорметиллаш, формиллаш, аминометиллаш (Манних) реакцияларига киришади:



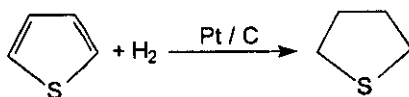
У симоб тузлари билан реакцияга киришиб, α -моноалмашган бирикмани беради:



Тиофен бензолга ўхшаш оксидловчилар таъсирига чидамли (KMnO_4). Аммо тиофенни ҳам фуран ва пиррол каби, қисман ёки тўла қайтариш мумкин:



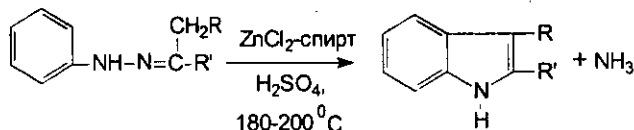
Агар тажрибада водород ва платинанинг кўмир сатҳига чўқтирилгани ишлатилса, тўла қайтариш бориб тетрагидротиофен ҳосил бўлади:



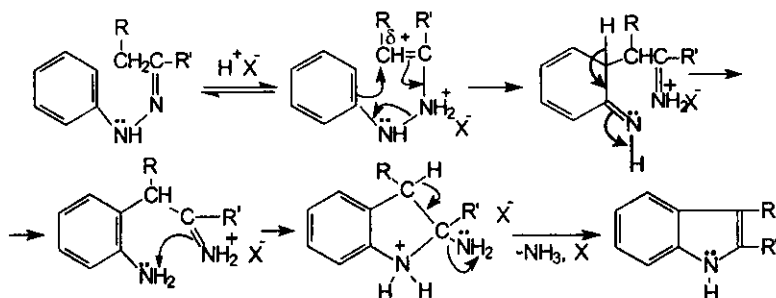
Шундай қилиб, биз беш аъзоли гетероҳалқали бирикмаларни олиш ва кимёвий хоссаларини батафсил кўриб чиқдик.

4. Конденсирланган беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

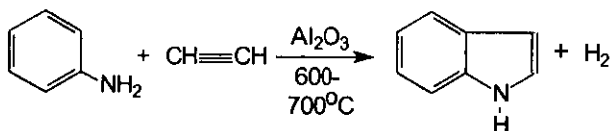
Беш аъзоли битта гетероатом тутган конденсирланган бирикмаларга индол ва карбазол мисол бўлади. Индол ва карбазол тошкўмир смоласидан ажратиб олинади. Индол табиий бирикмаларнинг таркибида ҳам учрайди. Аммо индол ва унинг ҳосилалари синтез усули билан олинади. Индол ва унинг ҳосилаларини олишнинг кенг тарқалган усули фенилгидразонларнинг ҳалқа ҳосил қилиши ҳисобланади. Бу реакцияни H_2SO_4 , HCl , ZnCl_2 , H_3PO_4 , BF_3 иштирокида олиб борилади. Индол олиш усулини немис олими Э.Фишер томонидан 1883 йили очилган:



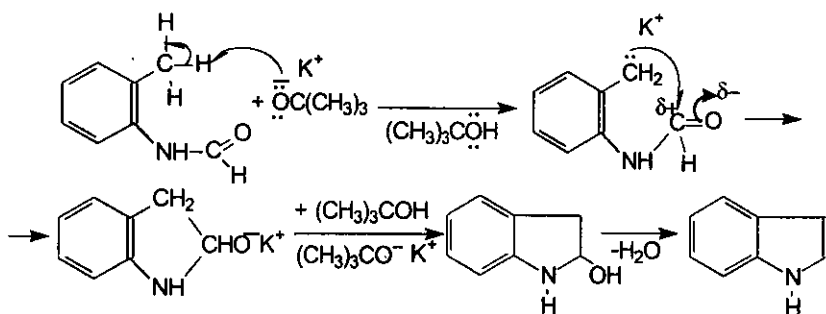
Фишер реакциясида гидразонлар қайта гуруҳланиб, гидразинларга айланади. Гидразинлар сигматроп қайта гуруҳланишига учраб, пиррол ҳалқасини ҳосил қилади:



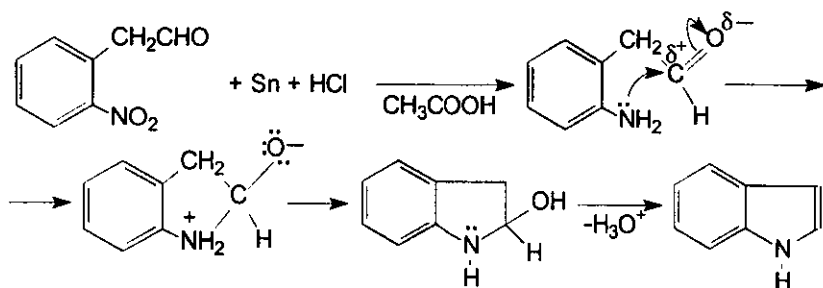
Анилин буғи билан ацетилен аралашмаси юқори ҳароратда найчадаги Al_2O_3 устидан ўтказилса, индол ҳосил бўлади:



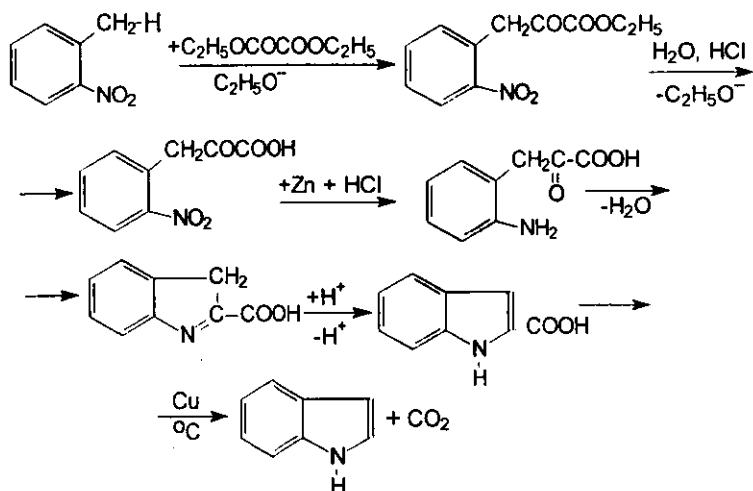
N-Формил-o-толуидиндан кучли асос учламчи бутоксид калий ёрдамида индол олиш мумкин:



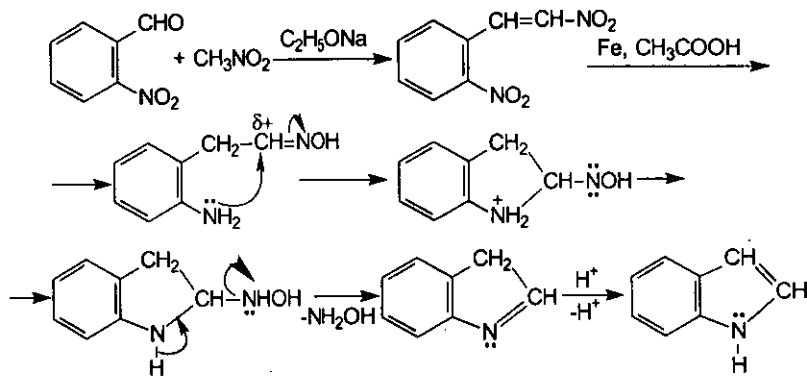
o-Нитрофенилацетальдегиддан бир вақтнинг ўзида қайтариб ($Sn+HCl$) туриб, индол ҳалқасига ўтиш мумкин:



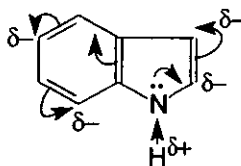
o-Нитротолуолнинг диэтилоксалат билан мураккаб эфир конденсациясидан (Райссерт, 1897 й) ҳосил бўлган o-нитрофенилкетопропион кислота этил эфирини рух метали ёрдамида қайтарилса, o-аминофенилкетопропион кислотага ўтилади. Уни мис катализатори таъсирида декарбоксиллашга учратиб индол олинади:



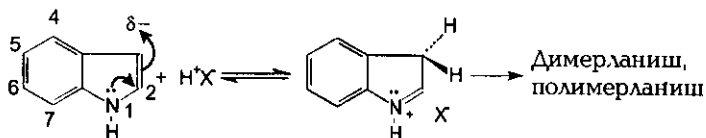
Индол ва унинг гомологлари ни бошқа синтез усуллари ҳам бор. Масалан, Неницеску усули бўйича синтез қилиш мумкин. *o*-Нитробензальдегид кучли асос таъсирида нитрометан билан кротон конденсацияга киришади. Реакция натижасида олинган тўйинмаган нитробирикма темир ва сирка кислота таъсирида қайтарилди:



Кимёвий хоссалари жиҳатидан индол пирролга ўхшаб кетди. Индолдаги азот атоми электронодонор сифатида таъсир кўрсатади ва углерод атомларида электронлар зичлигининг ортиши содир бўлади. Индолнинг дипол momenti $2,05 \mu\text{D}$ бўлиб, молекула кутбланган. Индол электронодонор бирикма бўлиб, ионланиш энергияси $7,8 \text{ эВ}$ га тенг:

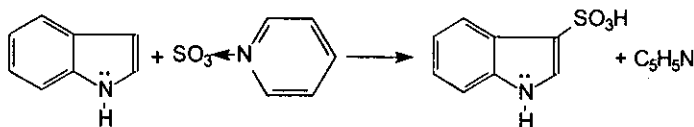


Индол кучсиз асос бўлиб, турли электрофил реагентлар билан реакцияга киришади. Бензол ҳалқасининг таъсирида индолнинг 3-ҳолатидаги водороди реакциясига осон киришади. Агар индолга кучли кислота таъсир эттирилса, протон 3-ҳолатга бирикади, натижада конъюгирланган система бузилади ва фаол қўш боғ $C=N^+$ ҳосил бўлиб, димерланиш, олигомерланиш реакциялари боради:

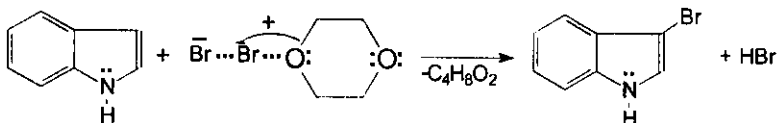


Индол электронодонор ва ацидофоблик хусусиятига эга бўлганлиги учун кучли электрофиллар уни оксидлаши ва олигомерлаши мумкин, ammo кучсиз электрофил реагентлар таъсирида 3-ҳолатида алмашиниш рўй беради.

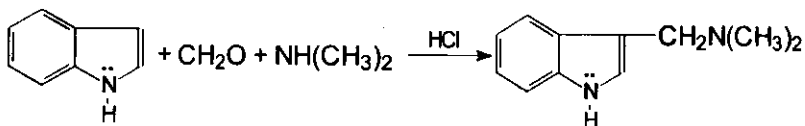
Пиридинсульфотриоксид ёрдамида индолга сульфогуруҳ кири-тилади:



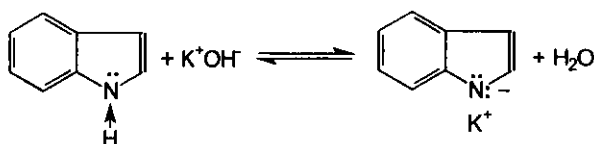
Диоксандибромид таъсирида индолни бромлаш мумкин:



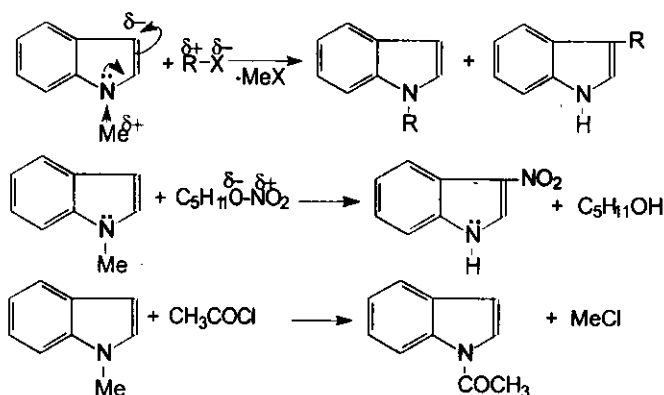
Формальдегид ва иккиламчи амин индол билан Манних реак-циясига киришади;



Нитролаш, нитрозирлаш, алкиллаш ва ациллаш юмшоқ шароитда индолнинг металл тузлари орқали амалга оширилади. Индолга ишқорлар, алкогольятлар, металлорганик бирикмалар таъсир эттирилса, унинг металл ҳосиласи олинади:

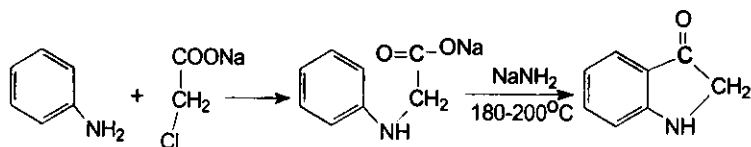


Индолнинг бундай тузи кучли нуклеофил реакцияга киришиш қобилиятини намоён қилгани учун уни алкиллаш, ациллаш, нитролаш мумкин. Реакция маркази азот атоми ва 3-ҳолатдаги углерод атоми ҳисобланади. N-ва C-реакция маҳсулотларининг нисбати ҳароратга, эритувчига ва металнинг табиатига боғлиқ бўлади:

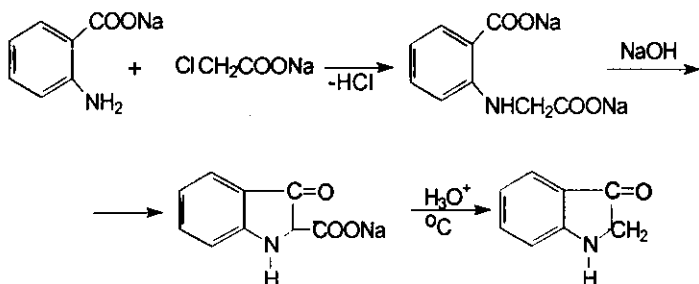


Индолнинг кислород тутган бирикмаларига индоксил, оксиндол, диоксиндол ва изатин киради. Шулардан индоксил ва изатин индиго бўёғининг sanoatда олишдаги оралиқ маҳсулотлардир. Индоксил sanoatда икки хил йўл билан олинади:

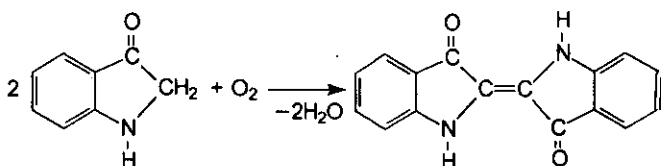
1. Анилин ва монохлорсирка кислотадан олиш:



2. Антранил кислота ва монохлорсирка кислотадан олиш:

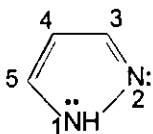


Шу икки усул билан олинган индоксил оксидланиб, индигого айлантирилади. Оксидлаш ишқорий муҳитда ҳаво кислороди ҳисобига боради:



5. Беш аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар

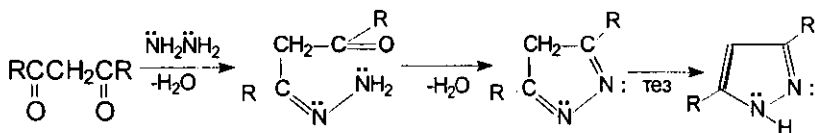
Беш аъзоли икки гетероатомли гетероҳалқали бирикмаларга пиразол, имидазол, оксазол, тиазол ва уларнинг ҳосилалари киради. Бу бирикмаларнинг баъзи ҳосилалари тиббиётда кенг ишлатилади.



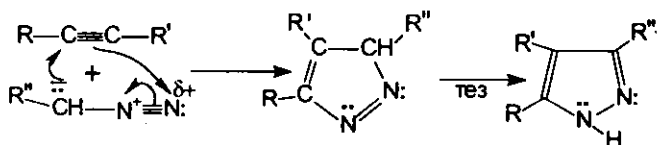
1. Пиразол. Бу моддани номланишида иккиламчи азот атомидан бошлаб, ҳалқадаги иккинчи учламчи азот атоми томон номерланади:

Кўриниб турибдики, пиразолнинг 4 та моно алмашинган ҳосилалари, яъни R 1-, 3-, 4- ва 5-ҳолатларда бўлиши мумкин

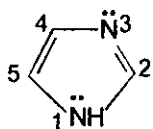
Пиразол ва унинг ҳосилаларини β-дикарбонил бирикмаларнинг гидразин ёки унинг ҳосилаларининг реакциясидан олиш мумкин:



Ацетилен ва унинг ҳосилаларини диазоалканлар билан реакцияга киришиши натижасида ҳам пиразоллар ҳосил бўлади:

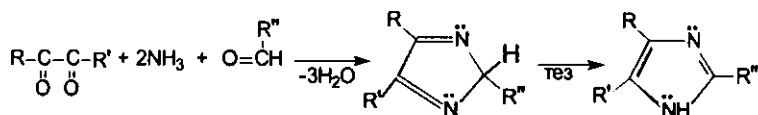


2. Имидазол

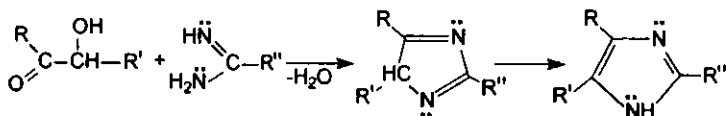


Имидазолда ҳам юқорида келтирилган сингари номерлаш олиб борилади. Күриниб турибдики, бу моддада азот атомлари 1-,3-ҳолатларда жойлашган. Имидазолнинг асосий реакция марказлари 1-, 2-, 4- ва 5-ҳолатлари ҳисобланади.

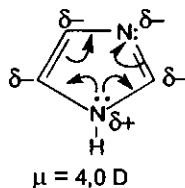
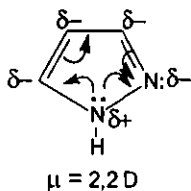
Агар пиразол β-дикарбонил бирикмалардан олинган бўлса, имидазол α-дикарбонил бирикмалардан ҳосил қилинади:



Имидазол ва унинг ҳосилаларини α-гидроксикарбонилли бирикмаларнинг амидинлар билан реакцияси натижасида ҳосил қилиш мумкин:

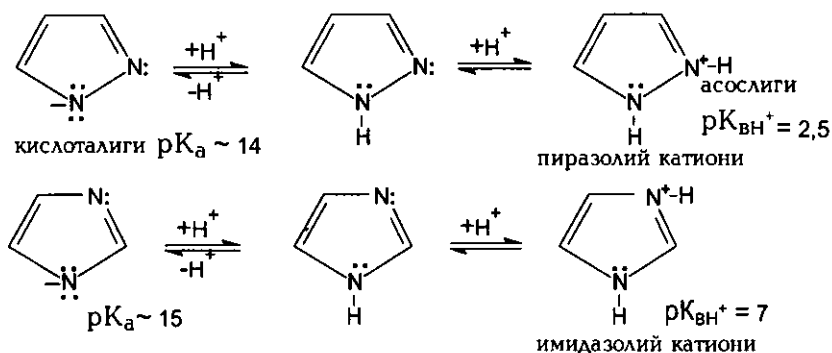


Пиразол ва имидазол ҳалқаларининг ароматиклик хоссасини намён қилишида иккиламчи азот атомининг умумлашмаган р-электронлари ҳам иштирок этиб, Хюккелнинг конъюгирланган ҳалқа тутган бирикмаларнинг барқарорлиги тўғрисидаги қондасига мос келадиган 6 π-электронлар системасини ташкил этади. Пиразол ва имидазол молекулалари қутбланган бўлганлиги учун дипол моментига эга ва у гетероатомдан ҳалқага томон йўналган бўлади:



Бу бирикмалар пирролга нисбатан турғунроқдир, чунки пиразол ва имидазол молекулаларида битта углерод атоми ўрнига кўш боғ ҳосил қилувчи электроманфий учламчи азот атоми бор. Учламчи азот атомидаги умумлашмаган электрон жуфтлари ҳалқадан ташқарига йўналган ва электронларнинг делокалланишида деярли қатнашмайди. Пиразол ва имидазол молекулаларидаги иккиламчи азот атомларининг умумлашмаган электрон жуфтлари ҳалқа молекуляр орбиталларини ҳосил бўлишида кўпроқ қатнашади.

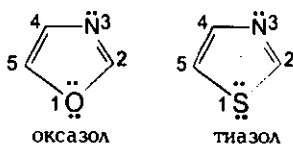
Кимёвий жиҳатдан пиразол ва имидазол амфотерлик хусусиятини намоён этади, яъни кучсиз NH-кислота ҳамда ўртача кучга эга бўлган асосдир:



Демак, имидазол пиразолга нисбатан юқори асослик хусусиятини намоён этади.

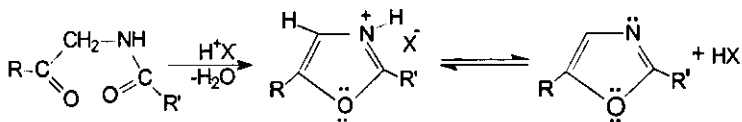
Бу икки гетероҳалқали бирикмалар электрофил реагентлар билан реакцияга киришади. Реакцияда электрофил реагентнинг ҳужуми учламчи азот атомига йўналган бўлади. Ҳосил бўлган турғун пиразолий ва имидазолий катионлари кучли электрофил реагентлар билан (нитролаш, сульфолаш, галогенлаш) реакцияга киришиб, пиразолдан 4-ҳолати, имидазолдан эса 4— ёки 5-ҳолати алмашинган ҳосилалари олинади. Аммо, электрофил алмашиниш реакцияларидан алкиллаш ва ациллаш реакциялари азот атомига йўналган бўлади.

3. Оксазол, тиазол. Оксазол ва тиазол ҳам имидазолга ўхшаш бирикмалар бўлиб, имидазолдаги иккиламчи азот O ёки S атомларига алмашган. Шунинг учун бу моддаларнинг хоссалари фуран ва тиофенларникига ўхшаб кетади:

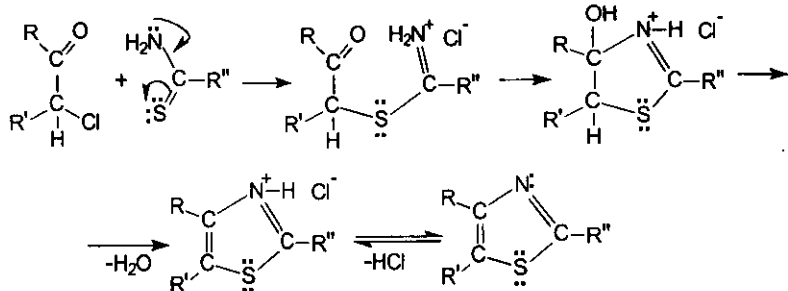


Оксазол, тиазол ва уларнинг баъзи бирикмалари доривор моддалар, витаминлар ва антибиотикларнинг таркибига киради.

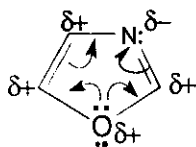
Оксазолларни олиш учун α -ациламинокарбонил бирикмалардан фойдаланилади:



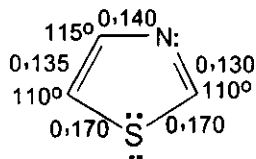
Тиазолларни олиш учун Ганч (1888) усулидан фойдаланилади:



Оксазол ва тиазол молекулаларида ҳам π -электронлар системасининг беш аъзоли ҳалқа бўлаб делокалланиши туфайли молекула барқарор бўлади:

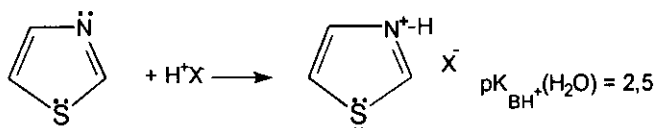


Азот атоми электронни тортиш хусусиятига эга бўлганлиги учун, ҳалқадаги бошқа атомлар қисман мусбат зарядланган бўлади.



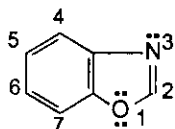
Атомлар орасидаги боғларнинг узунлиги деярли тенглашган, бундай ҳол конъюгирланган системалар учун хос.

Оксазол ва тиазол кучсиз асос хоссасини намоён этади, яъни кислоталар билан туз беради:



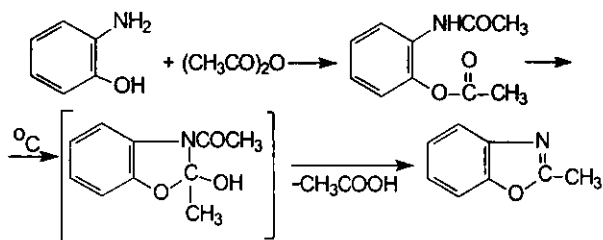
Бу моддаларда алкиллаш реакциялари азот атомига йўналган бўлиб, N-алкилоксазолий ва N-алкилтиазолий тузлари ҳосил бўлади.

4. Бензоксазол



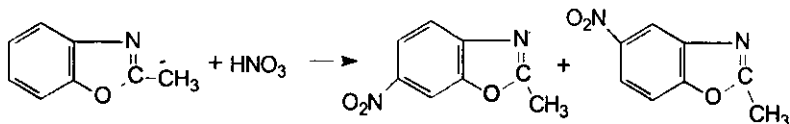
Бензоксазол, оксазолни бензол билан конденсирланган ҳосиласидир.

Бензоксазолларни асосан o-аминофенолга карбон кислота ёки уларнинг ҳосилаларини (асосан ангидридлари) таъсир эттириб олинади:



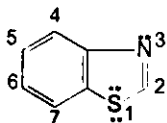
Бензоксазоллар олишнинг бошқа усуллари ҳам мавжуд.

Бензоксазолда бензол ҳалқасининг электрооакцепторлик хусусияти жуда оз даражада сезилади, бунга сабаб — оксазол молекуласидаги иккита электроманфий элемент азот ва кислород атомларининг мавжудлигидадир. Шунинг учун бензоксазолнинг кимёвий хоссалари оксазолнинг хусусиятига жуда ўхшаш, яъни у ҳам кучсиз асос бўлиб, оксазол сингари RI билан алкилланиб, тўртламчи аммоний тузларни ҳосил қилади. Бензоксазолда электрофил алмашиниш реакцияси бензол ҳалқасининг водороди ҳисобига содир бўлади:

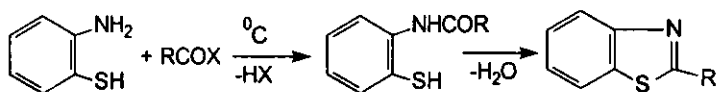


Оксазол сингари бензоксазолни 2-ҳолатидаги ўринбосарларнинг реакцияга киришиш қобилияти юқори. Масалан, 2-метилбензоксазол альдегидлар билан конденсацияга учраса, 2-галогенли ҳосиласи нуклеофил реагентлар билан осон реакцияга киришади. Бензоксазолнинг 2-ҳолатига нуклеофил алмашиниш реакцияси тўғрисида бошқа маълумотлар ҳам маълум.

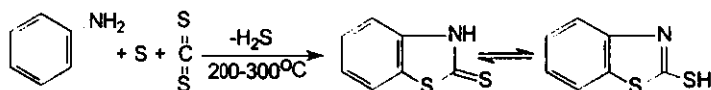
5. Бензтиазол



Бу модда о-аминотиофенол ва карбон кислоталарнинг ангидридлари ёки уларнинг хлорангидридларидан фойдаланилган ҳолда олинади:

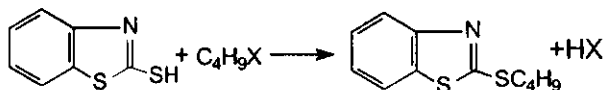


Реакция натижасида оралиқ модда сифатида S-ациламинотиофеноллар ҳосил бўлади. Бу реакцияда карбон кислота ўрнига альдегид ишлатса ҳам бўлади. Бензтиазол молекуласини ҳосил қилишнинг қатор усуллари мавжуд, аммо биз яна бир усулини келтириш билан кифояланамиз:



Ҳосил бўлган бирикма таутомер ҳолатида бўлиб, маълум шароитларда бензтиазолин-2-тион ёки 2-меркаптобензтиазол тузилишига эга бўлади.

Бензтиазолнинг 2-ҳолати ҳам реакцияга осон киришади. Электрофил реагентларнинг хужуми ҳалқанинг 6-ёки 5-ҳолатига йўналган бўлади. Бу моддалар устида академик И.П.Цукерваник, Н.К.Рожкова ва уларнинг шогирдлари кенг тадқиқот ишларини амалга оширганлар. Улар 2-меркаптобензтиазолни алкиллаш реакцияси 2-ҳолатга кетишини исботлашган ва шу ишлар натижасида гўза баргини тўқиш учун дефолиант — бутилкаптакс препаратини синтез қилиб, қишлоқ хўжалигида қўллаганлар:



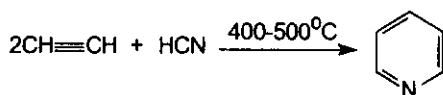
6. Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар

Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмаларда ҳалқани ташкил қилишда бешта углерод атомларидан ташқари яна битта гетероатом (N, O, S) қатнашади. Бу тур бирикмаларга пиридин, пирил тузлари ҳамда уларнинг ҳосилалари киради.

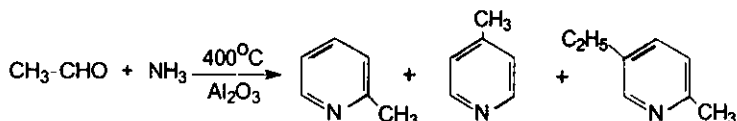
Пиридин ва унинг алкилалмашган бирикмалари тошқўмирни қуруқ ҳайдашда ҳосил бўладиган тошқўмир смоласидан олинади. Бу эса пиридин маҳсулотлари олишнинг саноат усули ҳисобланади.

Ацетилен ва HCN аралашмаси қиздирилган найчадан ўтказилса, пиридин ҳосил бўлади. Бу усул биринчи марта 1877 йилда Рамзай

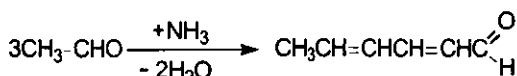
томонидан тақлиф этилган, аммо унуми юқори бўлмагани учун препаратив аҳамиятга эга эмас:



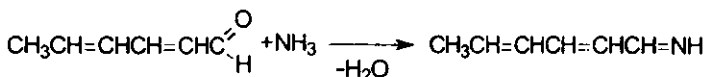
Альдегид ва аммиак 400°C да Al_2O_3 устидан ўтказилса, алкилпирдинларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



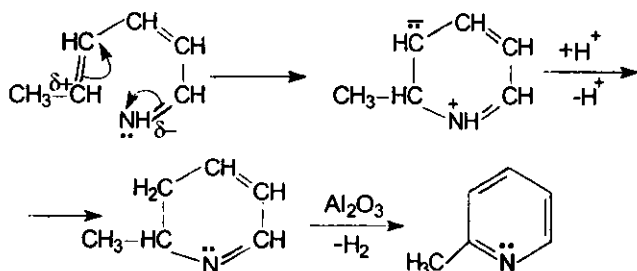
Реакцияда уч молекула сирка альдегиди аммиакнинг катализаторлигида альдол конденсацияга киришади. Конденсация реакцияси бир қанча йўналишда боради. Лекин биз шу йўналишлардан бири, α -пиколиннинг ҳосил бўлиш тартибини кўриб чиқамиз. Аввало сирка альдегид альдол-кротон конденсацияга киришиб, гексадиен-2,4-альни ҳосил қилади:



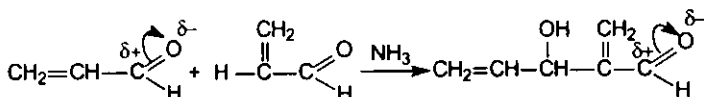
Ўз навбатида альдегид аммиак билан таъсирлашади ва гексадиен-2,4-альнинг имианига айланади:



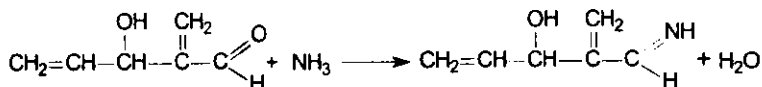
Бу бирикма куйидаги тартибда ҳалқа ҳосил қилади:



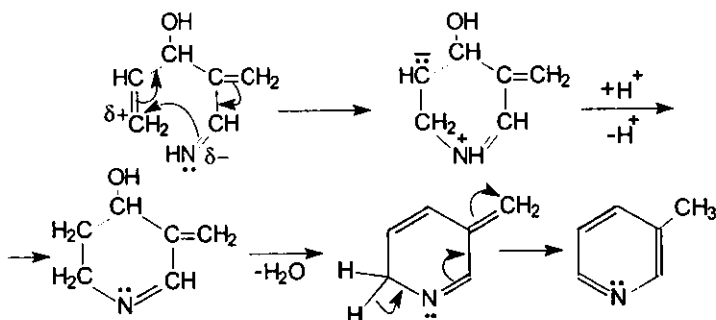
β -Пиколин эса икки молекула акролеин ва аммиакдан олинади. Дастлаб, икки молекула альдегид аммиак тасирида альдол-кротон конденсацияга киришади:



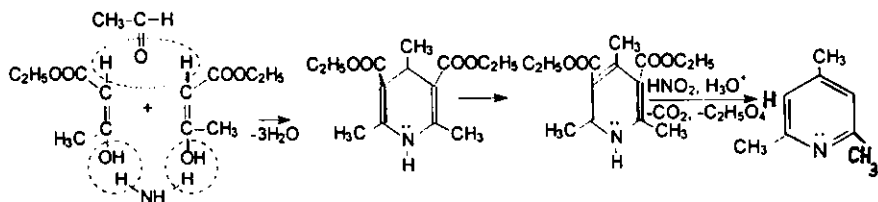
Сўнгра альдол-кродон конденсация маҳсулоти аммиак билан имин бирикмага ўтади:



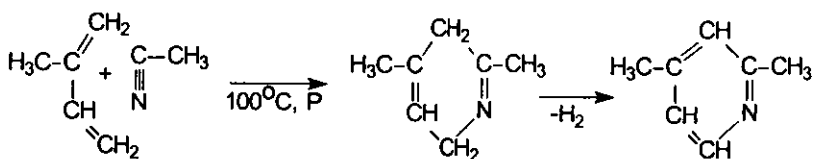
Альдимин куйидагича ҳалқа ҳосил қилади:



Пиридин ва унинг алкил ҳосилалари ацетосирка эфиридан, альдегид ва аммиакдан олинади. Реакция натижасида ҳосил бўлган 1,4-дигидропиридинлар нитрат кислота ёки азот оксидлари таъсирида оксидланса, 2,4,6-триалкилпиридинларга айланади. Шу усул билан пиридин бирикмаларини олишни Ганч 1882 йили очган. Реакция ацетосирка эфирининг енол шакли орқали боради:

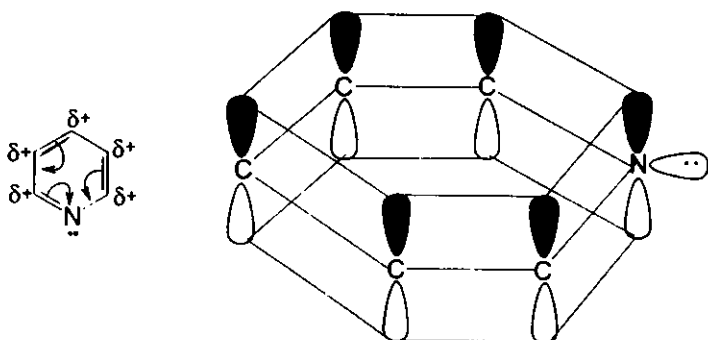


Алкил- ва арил- алмашинган пиридинлар диен синтези ёрдамида олинади. Бу реакцияда 2-метил- ёки 2,3-диметилбутадиеенларга кислота нитрили ёки дициан таъсир эттирилади. Реакция юқори ҳароратда ва босим остида олиб борилади:



Пиридин ҳалқаси олтита π -электронлардан ташкил топган конъюгирланган боғлар системадан иборат бўлиб, фақат ҳалқанинг олтинчи аъзоси бўлган азот атоми sp^2 -гибридланиш ҳолатида қатнашади.

Азотнинг тақсимланмаган электронлар жуфти ўзининг фазовий жойлашиши сабабли конъюгирланган система ҳосил қилишда умуман қатнашмайди.



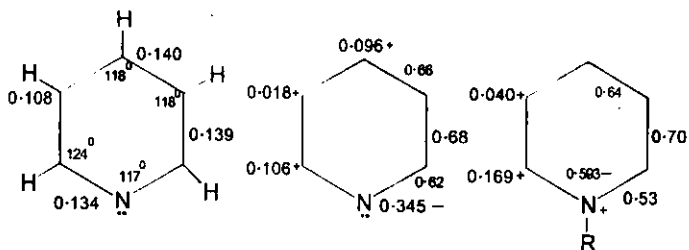
Азот атомининг электроноакцептор таъсири натижасида пиридин молекуласи қутбланган ва ҳамма углерод атомлари қисман мусбат зарядланган. Унинг дипол моменти 2,2 μD га тенг.

Пиридиннинг электронодонорлик хоссаси бензолга нисбатан камайган. Азотнинг тақсимланмаган электрон жуфтидан (ИЭ=9,6 эВ) ва конъюгирланган боғли системанинг жуда банд молекуляр орбиталидан электронни (ИЭ=9,75 эВ) тортиб олиш учун кўрсатилган миқдордаги энергияни сарф қилиш лозим бўлади. Электрофил реагентлар дастлаб азот атомига ҳужум қилади.

Рентгенструктур анализнинг кўрсатишича пиридиндаги С—С боғнинг узунлиги 0.139—0.140 нм бўлиб, бензолдаги С—С боғнинг узунлигига тенг.

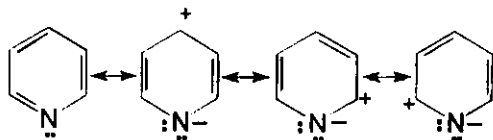
Хюккелнинг тақрибий МО усули буйича ҳисоблашнинг кўрсатишича, пиридин ҳалқасининг углерод атомлари қисман мусбат зарядланган.

Қуйида пиридин молекуласидаги эффектив зарядларнинг қийматлари ва π -боғларнинг тартиби келтирилган.



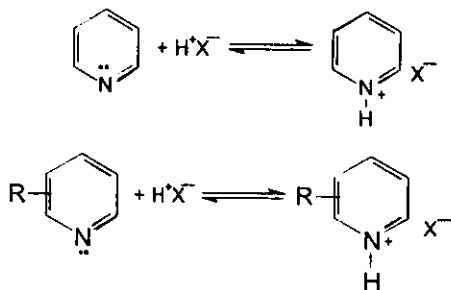
Агар электрофил реагент азот атомига ҳужум қилиб бирикса, ҳалқада эффектив мусбат зарядларнинг қийматлари ортади ва бу айниқса, α -, γ -ҳолатларда сезиларли даражада бўлади.

Агар пиридиннинг резонанс формулаларига эътибор берилса, азот атомида электрон булути зичлигининг максимал ҳамда 2,6-ва 4-ҳолатларда эса минимал эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин:



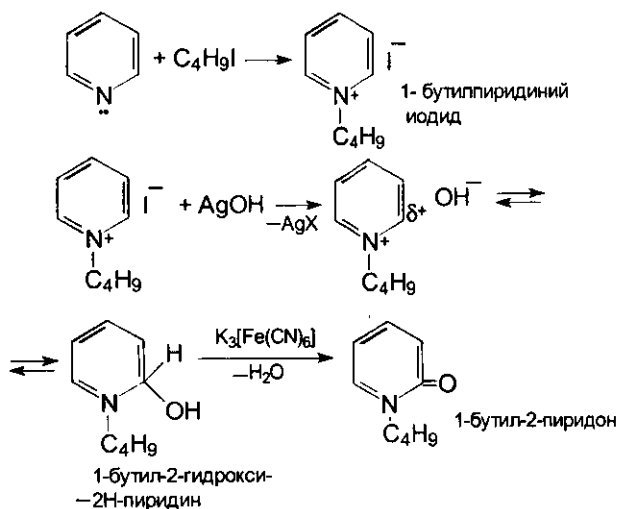
Пиридин системаси ҳалқа делокаланиш энергияси қийматининг (0,99-1,03 β) катталиги билан характерланади ва бензол ҳалқасининг делокаланиш энергиясига яқин. Бу эса пиридин ҳалқасини бензола ўхшаш барқарор ҳалқали система эканлигини билдиради.

Пиридиннинг $pK_a \approx 5$ тенг. Пиридин ва унинг ҳосилалари асос бўлиб, кислоталар билан тўртламчи пиридин тузларини ҳосил қилади:

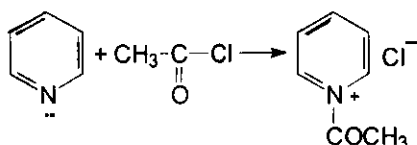


Пиридин алкилгалогенидлар билан ҳам тўртламчи тузларни беради. Бу тузлар рангсиз бўлиб, сувда яхши эрийди ва нам кумуш оксиди таъсирида тўртламчи гидроксидларга айланади. Улар нуклеофил алмашилиш натижасида 1-алкил-2-гидрокси-2Н-пиридинларга

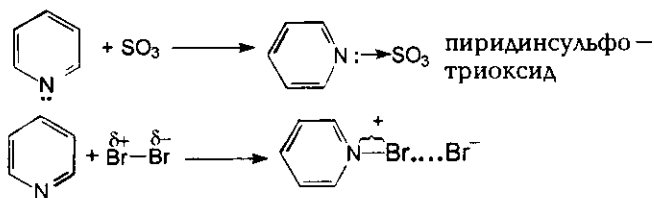
ўтиб туради. Агар бу бирикма калий гексацианоферрат (III)— билан оксидланса 1-алкил-2-пиридон ҳосил бўлади:



Галогенангидридлар пиридин билан реакцияга киришиб N-ацил ҳосилаларини беради:

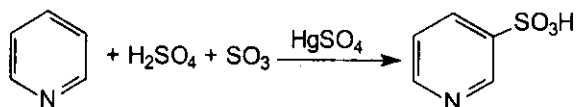


Электрофил реагентлар азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти ҳисобига бирикеди. Бундай бирикмалар кристалл бўлганлиги учун уларни ажратиш олиш мумкин. Пиридин сульфат ангидридини осон бириктириб олади. Бром билан эса комплекс ҳосил қилади:

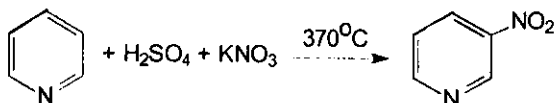


Пиридин электрофил алмашиниш реакцияларига жуда ёмон киришади. У ўзининг реакцияга киришиш қобилияти билан нитробензолга ўхшайди. Электрофил алмашиниш 230-300°да боради ва ўринбосар гетероатомга нисбатан β-ҳолатга киради.

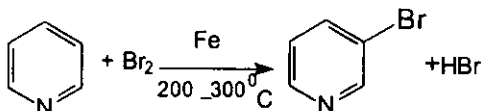
Пиридин олеум билан симоб сульфат иштирокида 200-250°C да реакцияга киришади. Реакция натижасида β-пиридинсульфокислотани ҳосил қилади:



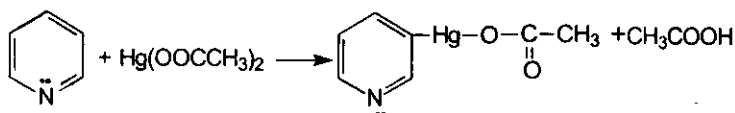
Пиридин, сульфат кислота ва калий нитрат таъсирида 370°C да β-нитропиридинни беради:



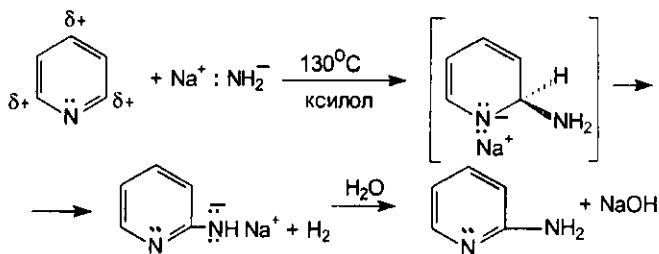
Пиридинни бромлаш ҳам нисбатан секин боради ва реакция натижасида β-бромпиридин ҳосил бўлади:



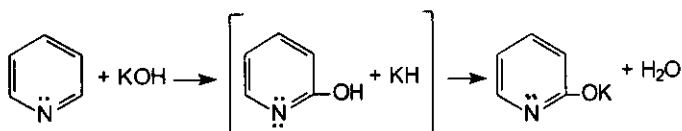
Аммо пиридин симоб ацетат билан жуда осон реакцияга киришади:



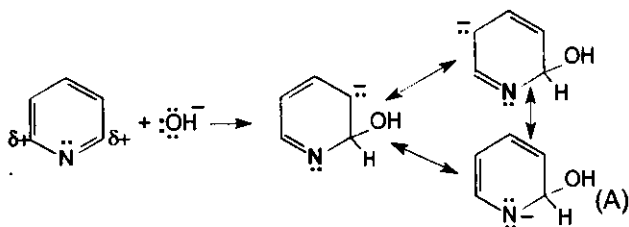
Пиридин учун Фридель-Крафтс бўйича алкиллаш ва ациллаш реакциялари характерли эмас. Аммо шуни айтиш мумкинки, пиридин ва унинг ҳосилалари кучли нуклеофил реагентлар билан алмашиш реакцияларига анча осон киришади. Бундай реакцияларга А.Е. Чичибабин томонидан 1914 йили очилган пиридиннинг натрий амид билан реакцияси мисол бўлади:



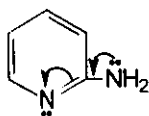
Юқори ҳароратда (400°C) шундай реакция КОН билан ҳам олиб бориш мумкин:



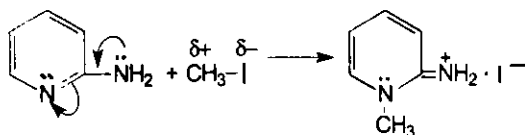
Пиридиннинг α -ҳолатдаги водородини OH га алмашинишни статик ва динамик омиллар енгиллаштиради. Қуйидаги резонанс формулада (A) кўрсатилганидек, манфий заряд асосан электроманфий азот атомида бўлгани учун молекула жуда барқарордир:



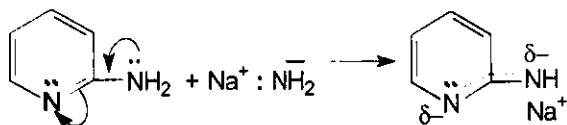
α - ва γ -Аминопиридинлар асос хоссасини намоён қилади: Бунинг сабаби аминогуруҳнинг +M-таъсири гетероҳалқадаги азот атоми билан ўзаро таъсирлашган бўлиб, унинг нуклеофиллик ва асослик хоссасини оширади.



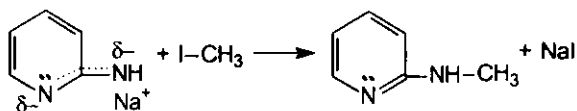
Шунинг учун унга метилиодид қўшилса, у нуклеофил вазифасини ўтайди:



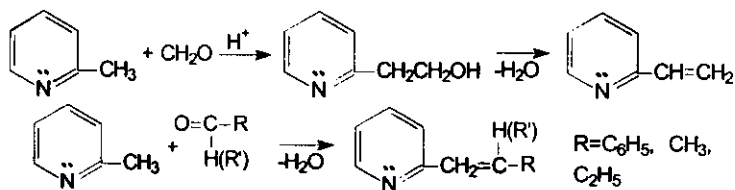
Аминогуруҳнинг водородини кучли асос таъсирида тўртинчи олиш натижасида ҳосил бўлган аниондаги манфий заряд иккала азот орасида тақсимланган:



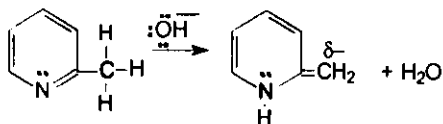
Агар бу бирикмага метилйодид таъсир эттирилса, α -метиламинопиридин ҳосил бўлади:



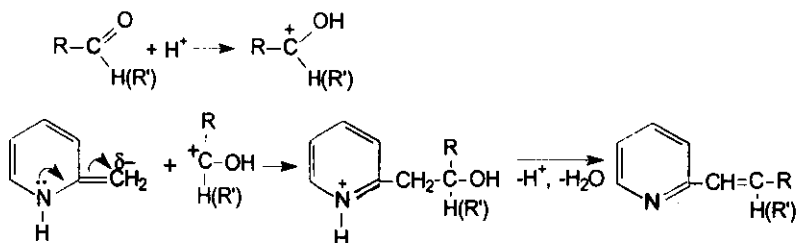
Ҳатто α -метилпиридиндаги метил гуруҳининг водороди ҳам ҳаракатчан бўлиб қолади. α -Пиколиндаги метил гуруҳининг реакция қобилияти метилкетонларнинг реакция қобилиятига яқин. Шунинг учун α -пиколин асослар ёки кислоталар иштирокида альдегид ва кетонлар билан конденсация реакциясига киришади:



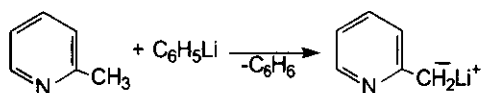
Бу реакциялар қуйидаги механизмда боради. Дастлаб, α -метилпиколин метилен компонентга айланади:



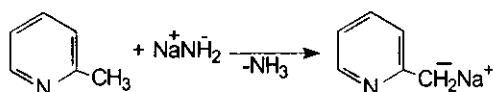
Сўнгра у протонланган альдегид ва кетон билан реакцияга киришади:



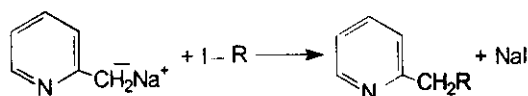
Кучли асослар таъсирида α -метилпиколиннинг водородини тортиб олиш мумкин. Масалан, α -метилпиколинга фениллитий шундай таъсир этади:



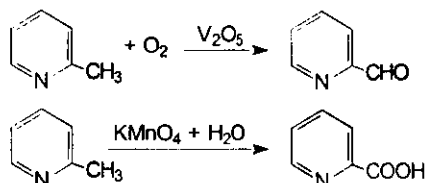
α -Пиколинга натрий амиди қўшилса ҳам шундай реакция бо-
ради:



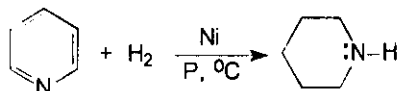
Агар охириги маҳсулотга галогеналканлар таъсир эттирилса, на-
трий радикалга алмашади:



α -ва γ -Пиколиндаги метил гуруҳи осон оксидланади. Оксидла-
ниш шароитга қараб кислота ёки альдегидни беради:

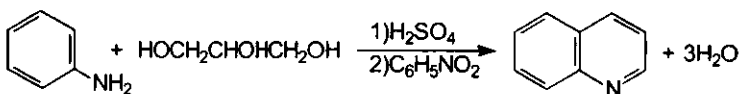


Оксидлаш реакциялари жуда осон борса ҳам пиридин бирикма-
ларини водород билан қайтариш жуда қаттиқ шароитда боради. Ма-
салан, пиридин ва унинг гомологлари юқори ҳароратда, босим ости-
да никель катализатори ёрдамида қайтарилса, пиперидин ва унинг
ҳосилаларига айланади:

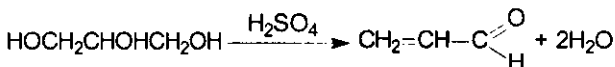


Хинолин ва изохинолинлар тошқўмир смоласидан олинади. Ун-
дан ташқари смолада метилхинолинлар ҳам учрайди. Хинолин ва унинг
ҳосилалари асосан ароматик аминлардан олинади.

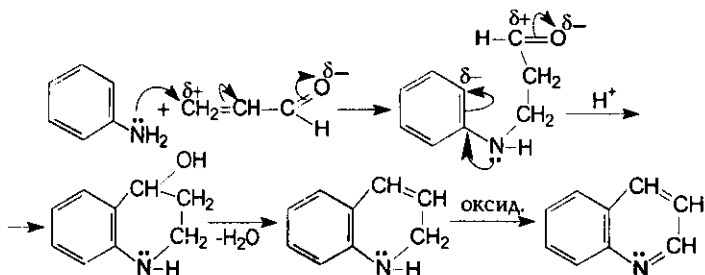
Ариламинлар ва глицериндан сульфат кислота, нитробензол,
 As_2O_5 , темир(II)— сульфатлар ёрдамида хинолин ва унинг гомолог-
лари синтез қилинади. Бу усулни 1880 йилда З.Скрауп очган бўлиб,
реакция унинг номи билан аталади:



Реакция қуйдаги босқичларда боради: дастлаб глицерин сульфат кислота таъсирида акролеинга айланади:

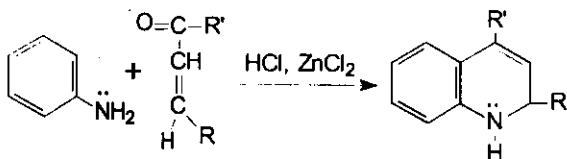


Сўнгра ҳосил бўлган акролеинга анилин бирикади:

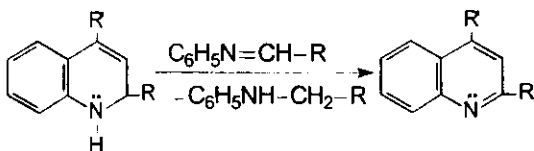


Реакция натижасида β-фениламинопропион альдегиди ҳосил бўлади, у оксидловчи таъсирида хинолинга айланади.

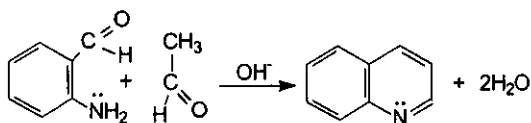
Хинолин гомологлари Дебнер-Миллер синтези орқали олинади. Бу реакцияда анилин ва ариламинларга альдегид ёки кетонлар таъсир эттирилади. Дастлаб, альдегид ва кетонлар альдол-кэтон конденсацияга киришиб, тўйинмаган бирикмаларга айланади. Реакциянинг давоми ва механизми Скрауп синтезидагидек боради ҳамда хинолиннинг ҳосиллари чиқади:



Альдегид ва анилиндан ҳосил бўлган альдимин оксидловчи ва-зифасини ўтайди:

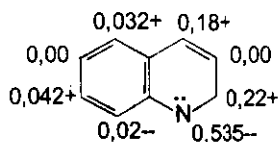


Иккала реакция ҳам катта аҳамиятга эга бўлиб, саноатда кенг қўлланилади. Хиолинни о-аминобензальдегиддан олиш мумкин. Бунинг учун унга сирка альдегид ишқор иштирокида таъсир эттирилади:

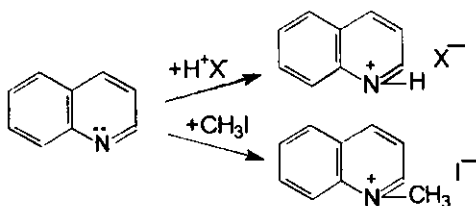


Хиолин тузилиши нафталинга ўхшаб, конъюгирланган π -электронлар системаси 10 π -электронлардан иборат ва улар ҳалқали молекуляр орбиталларда жойлашган. Азот атомининг тақсимланган электронлари ҳалқанинг π -электронлари зичлигининг тақсимланишига таъсир қилади.

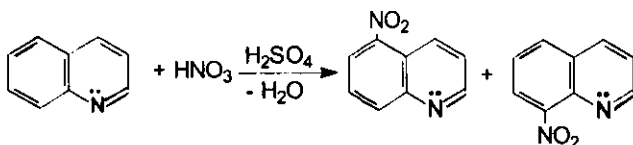
Хиолинда эффектив зарядларнинг тақсимланиши қуйидагича:



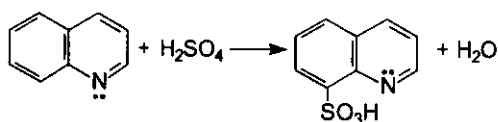
Демак, хиолин бензол ҳалқасининг углерод атомларини мусбат зарядлари қиймати кичик. Шунга қарамасдан, хиолин электрофил ва нуклеофил реакцияларга киришади. Хиолин кучсиз асос бўлгани учун кучли кислоталар билан туз ҳосил қилади. Метилиодид эса хиолиннинг иодометилатини беради:



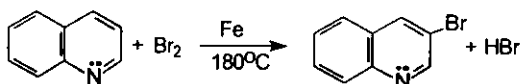
Хиолинни сульфолаш ва нитролаш бензолга нисбатан қийинроқ боради ва нитролаш асосан бензол ҳалқасининг 5- ва 8-ҳолатларига боради:



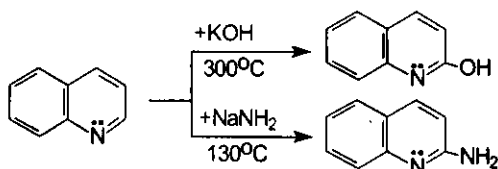
Сульфолаш эса селектив жараён бўлиб, 8-хинолинсульфокислотани беради:



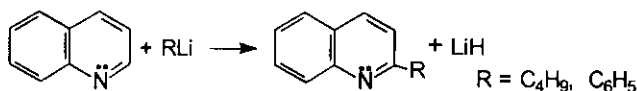
Бромлаш реакцияси нитролаш ва сульфолашдан фарқ қилиб, бром хинолиннинг 3-ҳолатига боради.



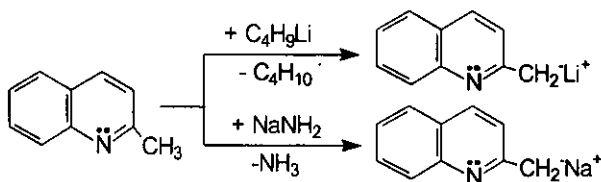
Хинолин нуклеофил реагентлар билан нисбатан осонроқ реакцияга киришади. Нуклеофил реагент молекулада мусбат заряд қиймати юқори бўлган 2-ҳолатга ҳужум қилади:



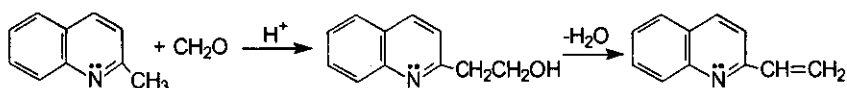
Кучли нуклеофил реагентлар-фениллитий ва бутиллитийлар ҳам худди шундай таъсир этади:



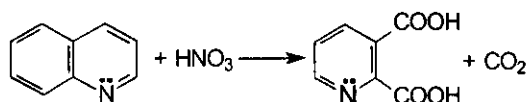
α -Метилхинолиннинг метил гуруҳининг водород атомлари кучли асослар иштирокида протон ҳолида ажралиб чиқади. Агар α -метилхинолинга бутиллитий ёки натрий амид таъсир эттирилса, алмашилиш реакцияси боради:



α -Метилхинолиндаги метил гуруҳ кислоталар таъсирида альдегид ва кетонлар билан конденсацияланиш реакциясига киришади:

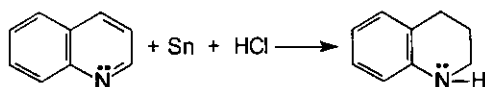


Хинолин ва унинг гомологларини оксидлаш ва қайтариш мумкин. Уни юқори ҳароратда кучли оксидловчилар- KMnO_4 , HNO_3 ёрдамида оксидланса, хинолин кислотага ўтади:

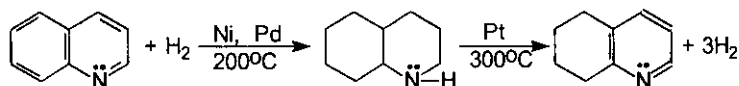


Аммо қайтариш шароитга ва қайтарувчи реагентнинг турига қараб, икки хил кетиши мумкин:

а) Хинолинга қалай ва HCl ёки спирт билан натрий таъсир этилса, фақат гетероҳалқа қайтарилади:

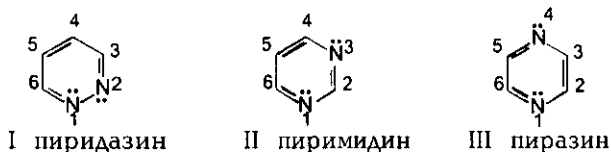


б) Агар хинолин водород билан Ni , Pd , Pt иштирокида қайтарилса, декагидрохинолин ва 5,6,7,8-тетрагидрохинолинларни олиш мумкин:



7. Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар

Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмаларга пиридазин, пиримидин, пиразин ва уларнинг баъзи ҳосилалари, ҳамда пурин ва айрим табиий моддалар-нуклеозидлар мисол бўлади:

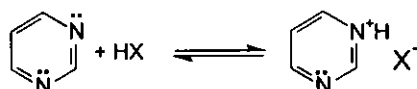


Келтирилган моддалар юқори ҳароратда суюқланидиган оқ кристаллар бўлиб, сувда яхши эрийди ва аксинча органик эритувчиларда ёмон эрийди.

Бу моддалар ўзининг хоссалари билан пиридин ва бензолга ўхшаш. Таркибидаги мавжуд бл-электронлар системаси молекуланинг тур-гунлигини таъминлайди.

Рентгеноструктур ўрганишлар пиридазин, пиримидин ва пира-зин молекуларидаги С—С боғларининг узунлиги пиридин ёки бензол таркибидаги С—С боғларининг узунлик қийматларига жуда яқин ва улар ўртача 0,134 нм га тенг.

Кимёвий хоссалари. Бу бирикмалар пиридинга нисбатан кучсиз асослардир, яъни асослик кўрсаткичи $RK_{BH} + (H_2O)$ пиридазинда 2,3,3, пиримидинда 1,3,3, пиразинда 0,6 га тенг (бу кўрсаткич пиридин учун 4,6 га тенг).



Молекуладаги иккинчи азот атомига ҳам кучли кислоталарнинг концентранган эритмасида протонни бириктириш мумкин.

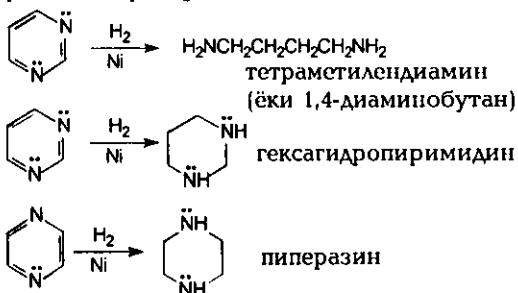
Электрофил реагентларнинг пиридазин, пиримидин, пиразин-лар билан реакцияси азот атомларининг бирига йўналади. Кучли ал-килловчи реагентлар уларнинг N-алкил ҳосилаларини ва тузларини беради. Масалан,



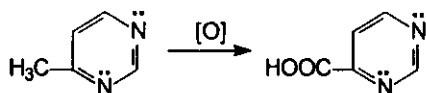
Бу гетероҳалқали бирикмаларда нитролаш, сульфолаш ва гало-генлаш реакциялари деярли содир бўлмайди. Пиридиндаги каби пи-ридазин, пиримидин, пиразинлар билан ҳам нуклеофил алмаши-ниш реакцияларини олиб бориш мумкин:



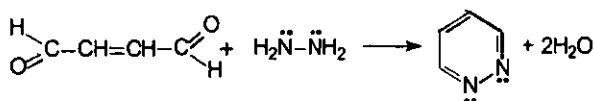
Қайтариш реакциялари қуйидагича кетади:



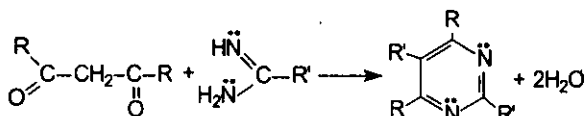
Пиридазин, пиримидин, пиазинлар оксидловчилар таъсирига чидамли. Аммо, кучли оксидловчилар — H_2O_2 ёки $RCOOH$ билан N-оксидлар ҳосил қилади. Уларнинг метилли ҳосилалари оддий оксидловчилар ($KMnO_4$, CrO_3) таъсирида карбон кислоталарга айланади:



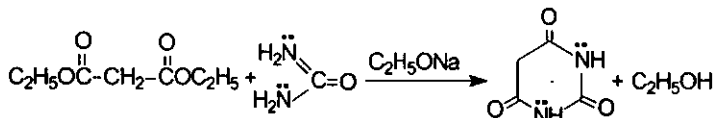
Олиш усуллари. Пиридазинни диальдегид ва гидразиндан олиш мумкин:



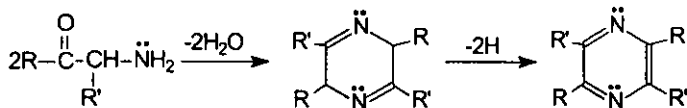
Пиримидинни эса β -дикарбонил бирикмаларга амидинлар таъсир эттириб олинади:



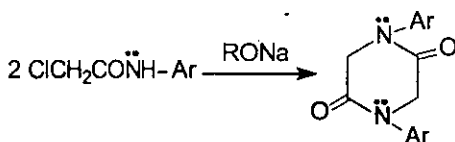
Унинг ҳосиласи барбитур кислота малон эфири ва мочевинадан синтез қилинади:



Пиазинни α -аминокарбонил бирикмалардан автоконденсацияланиш реакцияси натижасида ҳосил қилиш мумкин. Бу усулда аввал дигидропиазин ҳосил бўлади, уни дегидрогенлаш натижасида пиазин олинади:



Пиазиннинг карбонил гуруҳлари тутувчи ҳосилалари хлорацетанилидларнинг автоконденсация реакцияси орқали ҳам олиш мумкин:



1,4-Бис(арил)-2,5-дикетопиперазинлар одатда аминокислоталар ёки уларнинг мураккаб эфирларидан олинади.

Олти аъзоли икки гетероатомли бошқа баъзи гетероҳалқали бирикмаларни (пуринлар, нуклеин кислоталари ва ҳ.к.) махсус ўрганиш талаб этилади.

VI БОБ. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ АНИҚЛАШ

Номаълум модданинг бирор маълум модда билан айнан ўзи эканлигини аниқлашга-органик моддаларни-идентификация қилиш деб аталади. Агар бирор номаълум модданинг қайнаш ёки суюқланиш ҳарорати, зичлиги, синдириш кўрсаткичи, хроматограмма ва спектрларига мос келса, номаълум модда аниқланган ҳисобланади.

Органик бирикмаларни аниқлаш қуйидаги умумий тартиб бўйича олиб борилади:

Дастлабки текширишлар:

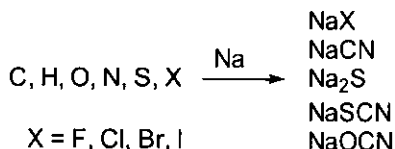
1. Модданинг ташқи кўриниши, ранги, ҳиди ҳамда физик ҳолатига аҳамият берилади.

2. Модданинг асосий физик доимийси — зичлиги, синдириш кўрсаткичи, қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари аниқланади. УФ-, ИҚ-, ПМР-спектрлари ҳамда хроматограммаси олинади. Дастлабки текширишларнинг аҳамияти жуда катта, чунки айрим ҳолларда модданинг ранги унинг қайси синфга оид эканлигини кўрсатиши мумкин. Масалан нитробирикмалар, хинонлар, азобирикмалар, барқарор карбокатионлар ва карбоанионлар рангли бўлса, айрим моддалар характерли ҳидга эга (масалан: спиртлар, нафталин, карбон кислоталар, уларнинг мураккаб эфирлари, феноллар ва уларнинг эфирлари, аминлар, альдегид ва кетонлар) бўлади. Меркаптанлар, тиофеноллар, п-крезол, изонитриллар, пентаметилендиамин қўланса ҳидли моддалар бўлиб, бир-биридан ўзига хос ҳиди билан ажралиб туради. Бензальдегид, нитробензол, бензонитрилнинг ҳиди аччиқ бодом ҳидини эслатади. Эвгенол, кумарин, ванилин, бутилацетат, изоамилацетат, метилсалицилатлар ҳам ўзига хос ва осон ёдда қоладиган ҳидга эга бўлган моддалар. Углеводородлар- гексан, бензол, толуол, ксилоллар, изопрен, инден, пинен ҳидларининг ҳар хиллиги билан бир-биридан фарқ қилади. Спектрларни ўрганиш орқали текширилатган модданинг таркибида қандай функционал гуруҳлар мавжудлиги аниқланилади.

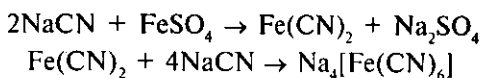
3. Модданинг ҳавода ёниши текширилади. Умуман, кўпчилик органик бирикмалар ҳавода яхши ёнади ва ёниш натижасида ҳеч қандай қолдиқ қолмайди. Агар бирикма таркибида металл бўлса, қолдиқ қолади. Шунингдек, модда ёнганда қора дуд ҳосил бўлса, уни тўйинмаган ёки ароматик углеводород қаториги хос эканлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин.

4. Модданинг элемент таркибини аниқлаш учун минераллаштирилади. Бунинг учун текшириляётган моддадан 50—100 мг пробиркага солиб, унинг устига бир бўлак натрий метали ташланади ва у қизил чўғ бўлгунча қиздирилади. Пробирка тезда совуқ сувга туширилади. Бунда пробирка синади ва ҳосил бўлган бирикмалар сувда эрийди.

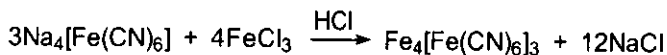
Модда таркибидаги элементлар натрий билан реакцияга киришиб, қуйидаги маҳсулотларни ҳосил қилади:



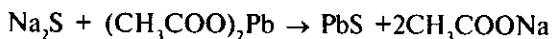
Ҳосил бўлган тузлар аралашмаси сувда эритилади ва эритма бир неча қисмларга бўлинади. Ҳар бир қисмидан элементлар аниқланади. Эритманинг бир қисмидан азот қидирилади. Бунинг учун эритмага темир (II)-сульфат қўшилади:



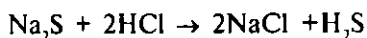
Реакция натижасида натрий ферроцианид ҳосил бўлади. Унга темир (III)-хлорид қўшилса, кўк рангли берлин лазури чўкмага тушади:



Эритманинг яна бир қисмидан олтингугурт иони қидирилади. Бунинг учун эритмага қўрғошин ацетат ёки натрий нитропруссид таъсир эттирилади. Агар текшириляётган модданинг таркибида олтингугурт иони бўлса, қўрғошин ацетатнинг сирка кислотадаги эритмаси қўшилса, қора чўкма ҳосил бўлади:



Эритманинг бир қисмига хлорид кислота қўшилса, водород сульфиднинг характерли ҳиди пайдо бўлади:



Натрий нитропруссид эса олтингугурт иони билан кўкиш бинафша ранг беради:

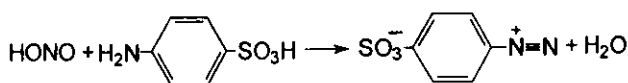


5. Агар органик модданинг таркибида бир вақтнинг ўзида олтингугурт ва азот бўлса, натрий роданид тузи ҳосил бўлади. Бу эритмага темир (III)-хлорид қўшилса, қизил ранг пайдо бўлади:



Айрим пайтларда органик моддалар таркибидаги азотни натрий метали билан боғлаб аниқлаб бўлмайди. Агар органик моддаларда азот бўш боғланган бўлса, у натрий метали билан реакцияга киришга улгурмасдан N_2 ҳолида ажралиб чиқади. Бундай бўш боғланган азотни аниқлаш учун Файгель усулидан фойдаланилади. Пробиркадаги органик модда MnO_2 қўшиб қиздириш билан оксидланади, азот эса нитрит кислотанинг буғи ҳолида ажралиб чиқади.

У эса Грисс реактиви билан намланган фильтр қоғоз рангини қизилга ўзгартиради. Грисс реактиви 1% сульфанил кислотасининг 30% ли CH_3COOH даги эритмасидир. Бунда қуйидаги диазотирлаш реакцияси боради:



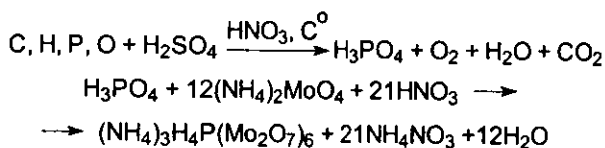
Эритманинг қолган қисмидан галоген борлиги аниқланади. Бунинг учун эритмага кумуш нитрат эритмаси қўшилади. Текширилаётган модда таркибида хлор ёки бром атоми бўлса, оқ рангли чўкма- AgCl , AgBr иод бўлса, сариқ рангли чўкма- AgI ҳосил бўлади.

Шунингдек, органик модда таркибидаги галоген атомларини Бейльштейн усули билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун текширилаётган модда учи дўмбоқ қилинган мис симда паст алангада қиздирилади. Агар модданинг таркибида галоген бўлса, аланганинг ранги яшилга бўялади (аммо бундай реакцияни айрим нитриллар ҳам бериши мумкин, чунки $\text{Si}(\text{CN})_2$ ҳам аланганинг рангини яшилга бўяйди).

6. Модданинг эрувчанлигини аниқлаш. Бунинг учун текширилаётган модда дастлаб сувда, сўнгра эфирда, 5%-ли HCl , 5%-ли NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , конц. H_2SO_4 ларда эритиб кўрилади. Модданинг эрувчанлигини аниқлаб, бу текширилаётган модда қайси синфга мансуб эканлиги ҳақида фикр юритиш мумкин бўлади. Масалан, карбон кислоталар содада, ишқорда, феноллар ишқорда, аминокбиркмалар эса кислоталарда эрийди.

7. Фосфорни аниқлаш

а) Кичкина (25 мл) Къельдаль колбасига 0,1 г фосфорорганик бирикма, 4 мл концентранган ва 1 мл 100 % ли H_2SO_4 қўшиб, мўрили шкафта SO_2 ажралиши тугагунча қиздирилади. Аралашма совутилади ва 100 % ли нитрат кислота қўшиб, тиниқ эритма ҳосил бўлгунча қиздирилади. Аралашма стаканга қуйилади ва унинг устига 3 мл 96 % ли сульфат кислота ва 100 мл нитрат кислотанинг 1:1 нисбатда қилиб тайёрланган эритмасидан 6 мл қўшиб, ҳарорат 80—100°C гача кўтарилади. Сўнгра эритмага 10 мл аммоний молибдат қўшилади. Сарик рангли аммоний фосформолибдатнинг чўкмаси ҳосил бўлади:



б) Пробиркага 0,1 г фосфор тутган органик бирикма ва мошдек натрий метали қўшиб қиздирилади. Реакция маҳсулоти 3 мл сувда эритилади. Эритмадан 1 мл олиб, 4 мл 100 % ли нитрат кислота қўшилади ва мўрили шкафта қиздирилади. Сўнгра эритмага 8 мл аммоний молибдат қўшиб, температура 80°C гача кўтарилади. Реакция натижасида аммоний фосформолибдатнинг сарик чўкмаси ҳосил бўлади.

в) ҳажми 50 мл бўлган стаканга 0,1 г фосфор тутган органик бирикма, 5 мл 60 % нитрат кислота, 0,3 г калий перманганат солиб, сим тўр устида 10 дақиқа қиздирилади. Сўнгра аралашмага оз-оздан қора чўкма эриб кетгунча NaNO_2 қўшилади. Аралашма совутилади ва 5 мл аммоний молибдат қўшилади. Модданинг таркибида фосфор бўлса, аммоний фосформолибдат сарик чўкма ҳолида чўкади.

ФУНКЦИОНАЛ ГУРУҲЛАРНИ АНИҚЛАШ

Органик моддалар таркибидаги элементлар сифат ва миқдорий жиҳатдан анализ қилингандан сўнг, функционал гуруҳларнинг борлиги аниқланади.

Функционал гуруҳ деб, органик молекула таркибидаги реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган атом ва атомлар гуруҳига айтилади.

Ҳозирги пайтда 100 дан ортиқ функционал гуруҳлар борлиги маълумдир. Масалан, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$ ва бошқалар мисол бўлади.

Демак, функционал гуруҳлар анализига органик молекулалар таркибига кирувчи турли гуруҳларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш киради.

Функционал гуруҳларни аниқлашда физикавий, кимёвий усуллар қўлланилади. Биз бу бўлимда фақат кимёвий ва айрим физикавий усулларга тўхталамиз.

Функционал гуруҳлар турли хил характерли сифат реакциялар ёрдамида аниқланади. Бундай реакцияларда ранг ўзгариши, газ ажралиши ёки чўкма тушиши кузатилади.

Функционал гуруҳларни аниқлашда қўлланиладиган реакцияларнинг сезгирлиги ва танловчанлигининг аҳамияти каттадир.

Органик модда қайси синфга мансуб эканлигини аниқлаш учун функционал гуруҳларга хос бир неча сифат реакциялари қилиб кўрилади. Кейин эса сифат реакцияларига ва физикавий-кимёвий маълумотларга асосланиб, модда тўғрисида қилинган хулоса, кристалл ҳосилалар олиш билан тасдиқланади. Ҳар бир моддани характерлаш учун энг камида иккита кристалл ҳосиласи олинади. Олинган моддаларнинг физикавий доимийси адабиётларда берилган доимий билан солиштирилади ва бир хил бўлса, қайси синфга мансублиги ва қандай модда эканлиги тўғрисида хулоса қилинади.

Миқдорий функционал анализ ёрдамида органик моддалардаги функционал гуруҳлар аниқланади, уларнинг эквивалент массаси топилади. Миқдорий функционал анализ моддаларнинг тозаллиги ҳақида хулоса қилишга ва аралашмада модданинг қанча миқдорда борлигини ҳисоблаб топишга ёрдам беради.

Номаълум органик моддаларнинг тузилишини аниқлаш учун фақат тоза моддалардан фойдаланиш зарур.

Номаълум модданинг тузилишини аниқлаш учун элементлар сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқланади. Бунинг асосида модданинг элементар таркиби ва молекуляр массаси топилади. Сўнгра функционал таҳлил қилиниб, модданинг қайси синфга мансублиги аниқланади. Модданинг тузилиши кимёвий ва физикавий усуллар билан тасдиқланади.

Органик моддаларнинг тузилишини аниқлашнинг асосий босқичига уларнинг қайси қаторга мансублигини, углерод скелетининг тузилишини ва функционал гуруҳларнинг занжирдаги ўрнини аниқлаш ҳисобланади.

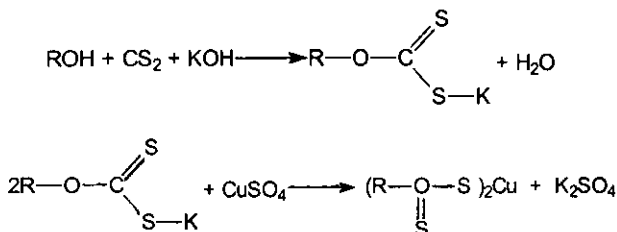
Бундай масалаларни ҳал қилишда оксидлаш, озонлаш, гидрогенлаш ва бошқа усуллардан фойдаланиш лозим. Номаълум моддани анализ қилишда физиквий тадқиқот усулларидан тўла фойдаланиш зарур бўлади.

Модда тузилишини аниқлашда олинган натижа тўғри эканлигига ишонч ҳосил қилиш учун у модда бошқа йўл билан синтез қили-

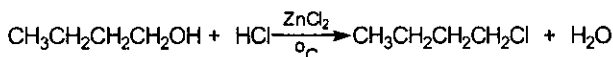
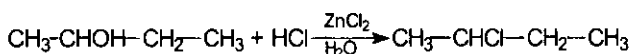
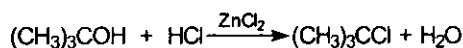
нади. Номатълум модда билан бошқа усулда олинган бирикманинг айнан бир хиллиги тасдиқланса, текширилатган модданинг тузилиши ҳақида аниқ хулоса қилиш мумкин бўлади.

1. Спиртларни аниқлаш

Спиртларни ксантогенат тузлари ҳолида аниқлаш мумкин. Бунинг учун спиртга ишқорий муҳитда углерод сульфид таъсир эттирилади. Сўнгра эритмага мис сульфат қўшилса, сариқ рангли ксантогенат чўкмага тушади:



2. Спиртлар Лукас реактиви ($\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$) ёрдамида аниқланади. Бу реактив ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни фарқлаш мумкин:



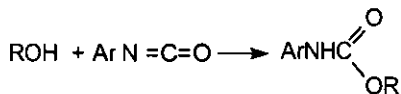
Учламчи спиртлар уй ҳароратида бир онда реакцияга киришиб галоидбирикмага айланади. Иккиламчи спиртлар эса реактивда эриб, 15—20 дақиқа қиздирилгандан сўнг мойсимон бирикма — иккиламчи галоидбирикмани ҳосил қилади.

Бирламчи спиртлар ҳам Лукас реактивида эрийди ва қиздирилганда бир соат ичида аста-секин галоидбирикмага ўтади. Аммо этил спирти Лукас реактиви билан реакцияга киришмайди.

Мис тузлари спиртлар билан кўк рангли комплекс ҳосил қилади. Реакцияларнинг кўпи ижобий натижа берса, текширилатган модданинг қайси спирт эканлигини аниқлаш учун ундан ҳосилалар олинади. Бу ҳосила, албатта кристалл модда бўлиши ва унинг суюқланиш ҳарорати тахмин қилинаётган модданинг адабиётда келтирилган ҳароратига тўғри келиши лозим.

Спиртлар учун қуйидаги ҳосилалар характерлидир:

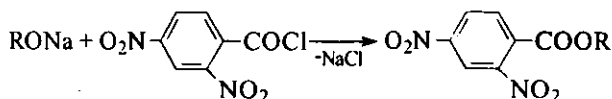
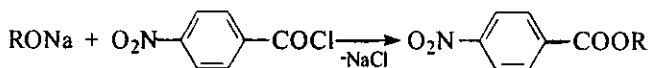
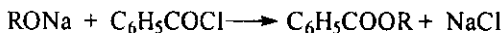
а) Спирталарга фенилизотиоцианат таъсир этиб, уретанлар олинади:



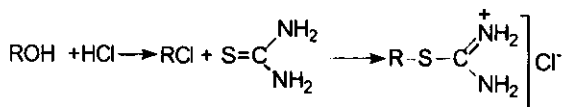
Уретанлар осон тозаланадиган кристалл моддалардир. Аммо учламчи спиртлардан уретан олиш қийин, чунки реакция шароитида учламчи спиртлар алкенларга айланиб кетади.

б) Спиртлардан бензоат, нитробензоат ёки динитробензоатлар олинади.

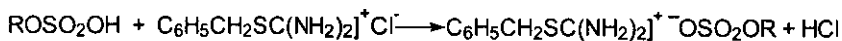
Бунинг учун спиртларнинг алкоholesларига кислота хлорангидриди қўшиб (Шоттен-Бауман усули) чайқатилади:



в) Спиртларни алкилтиурон тузларга

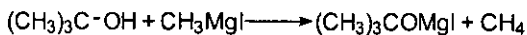


ёки бензилтиурон тузларга айлантириш мумкин:

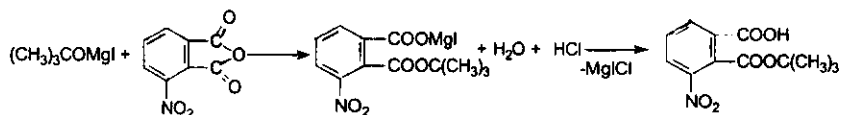


Бензилтиурон ёки алкилтиурон тузлари аниқ суюқланиш ҳароратига эга бўлган моддалардир.

Учламчи спиртларнинг мураккаб эфирларини олиш учун, дастлаб уларга магнийорганик бирикма таъсир қилинади:



Бу алкоholesга 3-нитрофтал кислота ангидриди қўшилса, мураккаб эфир ҳосил бўлади:



Спиртларни аниқлашда ИҚ — спектрлардан фойдаланиш мумкин. Спектрда С—О ва ОН боғларнинг валент ва деформацион тебранишлари кузатилади. Гидроксил гуруҳнинг валент тебранишларининг максимуми 3670—3000 см⁻¹ соҳада кузатилади. Аммо гидроксил гуруҳи водород боғи ҳосил қилса, ютилиш қисқа частотали соҳа томон силжийди ва ютилиш майдони кенгайди. Водород боғи қанча мустаҳкам бўлса, силжиш шунча кучли бўлади. 3350—3450 см⁻¹ соҳадаги энсиз ютилиш максимуми эса одатда эркин гидроксил гуруҳи учун хос бўлади. Агар водород боғи полимер турида бўлса, спектрда 3450—3200 см⁻¹ соҳада кенг ютилиш максимумини беради. Водород боғи хелат турида бўлса, жуда мустаҳкам бўлади ва силжиш қисқа частотали соҳага силжийди ва 3200—2500 см⁻¹ да кузатилади.

Спиртлардаги С—О боғларнинг валент тебранишлари 1200—1000 см⁻¹ орасида содир бўлади. Аммо С—О боғнинг валент тебранишига қўшни С—С боғнинг валент тебранишлари таъсир қилади. Натижада спиртларнинг спектрида С—С—О боғнинг асимметрик валент тебранишлари кузатилади.

С—С—О боғнинг спектрадаги ўрнига қараб, спиртларнинг тузилиши ҳақида фикр юритиш мумкин:

Бирламчи спиртларда ютилиш — 1050 см⁻¹;

Иккиламчи спиртларда ютилиш — 1100 см⁻¹;

Учламчи спиртларда ютилиш — 1150 см⁻¹ да содир бўлади.

Гидроксил гуруҳнинг деформацион тебранишлари δ ОН 1420—1330 см⁻¹ соҳада кузатилади:

νОН 3340 см⁻¹ да гидроксил гуруҳнинг валент тебранишлари;

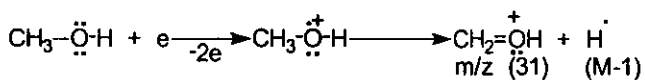
ν_{ас}СН₃ 2940 см⁻¹, 2830 см⁻¹ да метил радикалининг валент тебранишлари;

δ_{ас}СН₃ 1450 см⁻¹ да метил радикалининг деформацион тебранишлари;

νС—О 1060 см⁻¹ С—О боғнинг валент тебранишлари, бирламчи спирт учун хос.

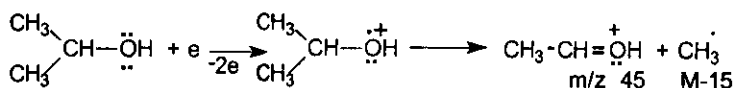
ПМР — спектрда спирт гидроксилнинг водороди аниқ ҳолатга эга эмас. Аммо тоза спиртнинг спектрида энсиз синглет сигнал 5.35 м.х. да кузатилади.

Масс — спектроскопияда спиртларнинг тузилишига қараб, характерли молекуляр ионлар ҳосил бўлади. Бирламчи спиртлар спектрида m/z 31 ион ҳосил бўлади:

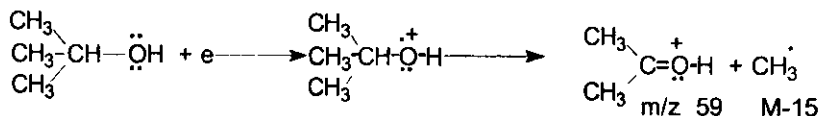


Умуман, бирламчи спиртларнинг спектрида m/z 31, 59, 73 ион-

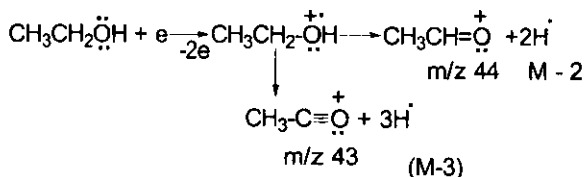
лар борлиги кузатилади. Бу ионлар эса спиртлардаги С—С—боғларнинг узилишидан ҳосил бўлади:



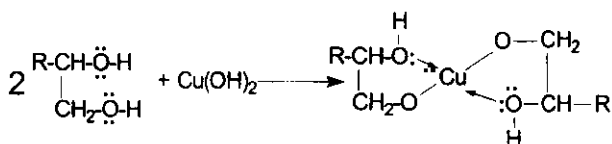
Учламчи спиртлар m/z 59 бўлган ион ҳосил қилиш билан парчаланadi:



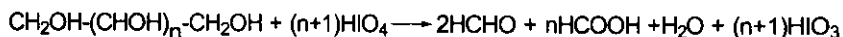
Бирламчи спиртлар бўлганда интенсивлиги кичик бўлган М-2 ва М-3 ионлар ҳосил бўлади:



Кўп атомли спиртлар мис (II)— гидроксиди билан оч ёки тўқ кўк ранг ҳосил қилади:



Кўп атомли спиртларни периодат кислота ёрдамида оксидланса углерод-углерод боғларининг узилиши содир бўлади ва чумоли альдегиди, чумоли кислотаси ҳосил бўлади:



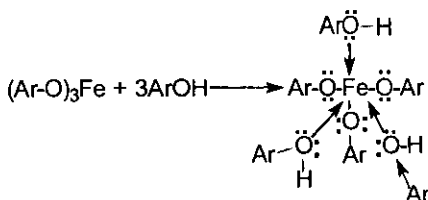
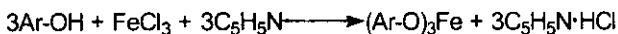
Реакция натижасида ҳосил бўлган альдегид ва кислотанинг турли ҳосиллари синтез қилинади.

2. Фенолларни аниқлаш

1. Феноллардаги гидроксил гуруҳ темир (III)- хлорид билан характерли ранг ҳосил қилади.

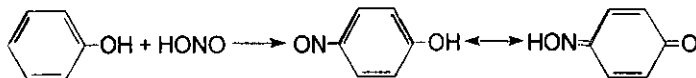
Бунинг учун фенол ва унинг гомологлари сувда ёки CHCl_3 да

эритилади. Эритмага темир (III)— хлориднинг сувдаги ёки SnCl_4 даги 1% эритмаси томчилатиб қўшилади ва аралашма чайқатилади. Реакцияни пиридин қўшиб ҳам олиб бориш мумкин:

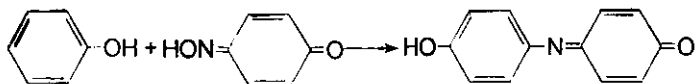


Эритманинг ранги фенол ва унинг гомологларининг тузилишига қараб, бинафша, қизил, яшил, сариқ бўлади.

2. Фенолларни нитрит кислота ёрдамида аниқлаш мумкин (Либерман реакцияси):

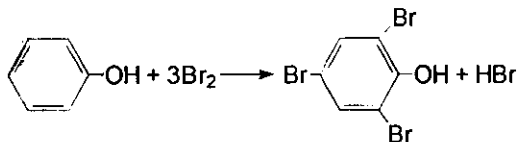


Феноллардаги гидроксил гуруҳга nisbatan п-ҳолатда жойлашган водород фаол бўлганлиги сабабли нитрит кислота таъсирида осонлик билан нитрозогуруҳга алмашади. Ҳосил бўлган нитрозофенол иккинчи фенол молекуласи билан индофенолни беради:



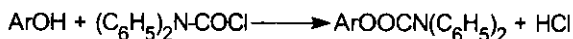
Индофенол ишқорий муҳитда кўк рангга, кислотали муҳитда қизил рангга ўтади.

3. Фенол бромли сув билан оқ чўкма ҳосил қилади:

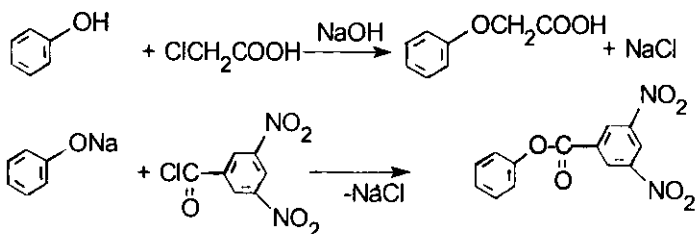


4. Феноллар ишқорда эрийди, аммо натрий бикарбонатдан H_2CO_3 сўқиб чиқармайди (карбон кислотадан фарқи).

Феноллар учун уретан ёки дифенилуретан ҳамда мураккаб эфир туридаги ҳосилалар олинади. Дифенилуретан олиш учун фенолга дифенилкарбонил хлорид таъсир эттирилади:



Булардан ташқари, феноллардан бензоат, динитробензоатлар ва дифенил эфирларини олиш осон. Фенол ва моноклоросирка кислотадан феноксисирка кислота олинади (ишқорий шароитда):



Фенолларнинг ИҚ — спектрида ҳам бензол ҳалқасига, гидроксил гуруҳи ва С—О боғлари учун характерли бўлган ютилишлар кузатилади.

Гидроксил гуруҳининг валент тебранишлари $3670\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Ароматик ҳалқа С—Н боғларининг ясси бўлмаган тебранишлари $860\text{--}700\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Орто- диалмашган феноллар учун $770\text{--}735\text{ см}^{-1}$ бўлган соҳа тўғри келади. Мета- ва пара- диалмашган ҳосилалари учун $810\text{--}750\text{ см}^{-1}$, $860\text{--}800\text{ см}^{-1}$ соҳалардаги интенсив бўлган максимумлар мос келади.

Фенол $\nu\text{C—O}$ боғининг валент тебраниши 1200 см^{-1} атрофида содир бўлади. Фенолдаги ОН нинг деформацион тебранишлари $1420\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ да кузатилади.

o-Крезолнинг ИҚ — спектрида қуйидаги характерли ютилиш максимумларини кузатиш мумкин:

νOH 3390 см^{-1} (водород боғланиш мавжуд);

$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 3021 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2924 см^{-1} тебранишлари;

$\delta_{\text{as}}\text{C—C}$ 1333 см^{-1} (ясси текис тебраниш);

$\nu\text{C—O}$ 1235 см^{-1} ; $\delta_{\text{CH—CH}}$ $1205, 1170, 1105, 1042\text{ см}^{-1}$ (текис тебранишлар);

$\delta_{\text{out}}\text{CH}$ $848, 752\text{ см}^{-1}$ (текисликдан ташқаридаги тебранишлар);

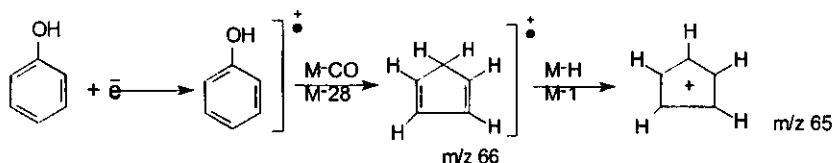
$\delta_{\text{in}}\text{CH}$ 714 см^{-1} (текисликдан ташқаридаги тебранишлар).

Фенолнинг ПМР — спектри: Фенол гидроксилнинг протони ҳам спирт гидроксилнинг протонига ўхшаш. Фенол гидроксилнинг протони бошқа фенолнинг гидроксил протони билан тез алмашилиб туради ва унинг сигнали кучсиз соҳада $6\text{--}7,5\text{ м.ҳ.}$ жойлашган бўлиб, энсиз синглет кўринишга эга. Гидроксил гуруҳи протонининг ҳолати фенолнинг концентрациясига, эритувчи ва ҳароратга боғлиқ. Фенолнинг 20% эритмасида протоннинг сигнали $6,7\text{ м.ҳ.}$ кузатилса,

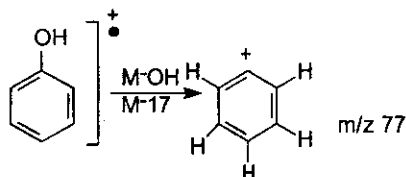
100% эритмада сигнал кучсиз майдонга 7,5 м.ҳ. силжийди. Фенил гуруҳи протонлари ҳам кучсиз майдонда 7,3 м.ҳ. кузатилади.

Фенолларнинг масс-спектри: Фенол молекуласига электронлар оқими таъсир қилинганда молекуляр ионларнинг чўққи (пик)лари ҳосил бўлади.

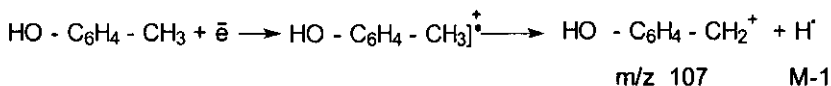
Бу молекуляр ионлар фенолларни аниқлашни осонлаштиради. Фенолда m/z 66 молекуляр ион чўққиси асосийдир, M-1 чўққи эса кичикдир:



Фенолдан m/z 77 ион қуйидагича ҳосил бўлади:

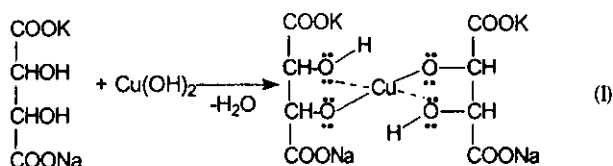


Крезолда M-1 ион жуда интенсив бўлиб, метил радикалининг C—H боғининг узилишидан ҳосил бўлади:



3. Альдегид ва кетонларни аниқлаш

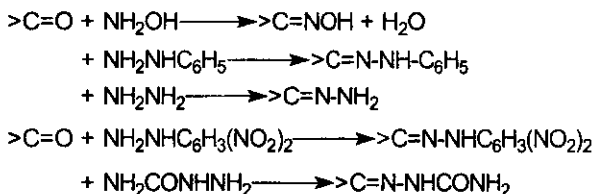
1. Альдегидлар Фелинг ёки Бенедикт реактиви ёрдамида осон аниқланади. Бу реактивларни ишлатишдан олдин тайёрлаш керак. Масалан, Фелинг реактиви тайёрлаш учун натрий, калий тартрат эритмасига янги тайёрланган мис гидроксиди қўшилади. Мис гидроксиди комплекс бирикма ҳосил қилиб эрийди:



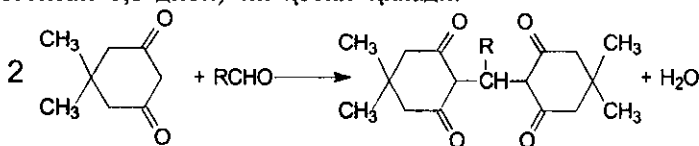
5. Альдегид ва метилкетонларга ишқорий муҳитда йод таъсир эттирилса, сариқ чўкма ҳолида CHI_3 ҳосил бўлади, бу реакция йодоформ реакцияси деб аталади:



Альдегид ва кетонлардан оксим, гидразон, фенилгидразон, 2,4-динитрофенилгидразон ва семикарбазон каби характерли ҳосилалар олинади:



Альдегидлар 5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (димедон) билан реакцияга киришади ва кристалл модда-алкилиден-бис(5,5-диметилциклогексан-1,3-дион) ни ҳосил қилади:

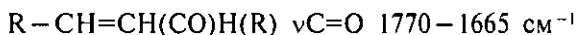


Бу реакция альдегидларни миқдорий жиҳатдан анализ қилишда ишлатилади.

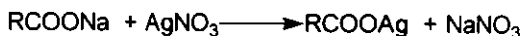
Альдегид ва кетонларнинг ИҚ — спектрларида карбонил гуруҳнинг валент тебранишларининг максимуми $1900\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Альдегидлар ва кетонларнинг тузилишига қараб, бу соҳада юқори ёки пастки частотали томон силжиши мумкин.

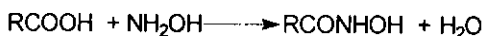
Алифатик альдегид ва кетонлар $1740\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ да ютади. Конъюгириланган боғ тутган альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳ частотаси 40 см^{-1} пастки соҳага силжийди. Масалан,



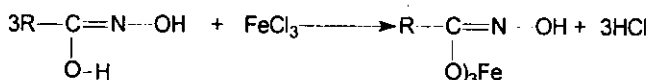
Ароматик альдегид ва кетонларнинг спектрида карбонил гуруҳнинг тебраниш частотаси 20 см^{-1} пастки соҳага силжийди, чунки ҳалқанинг π -электронлари карбонил гуруҳ билан ўзаро таъсирлашгандир:



3. Карбон кислоталар гидроксилламин таъсирида гидроксам кислоталарни беради:

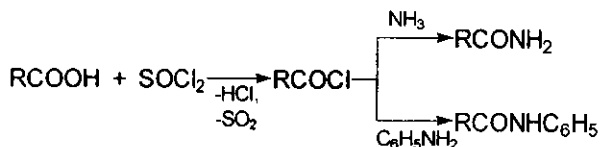


Бу кислота FeCl_3 билан қизил ранг ҳосил қилади (гидроксам намунаси):



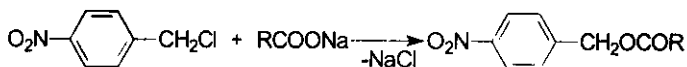
Карбон кислоталар учун қуйидаги ҳосилалар характерли ҳисобланади:

а) Амид олиш учун карбон кислота дастлаб хлорангидридга айлантирилади ва сўнгра аммиак, анилин ёки толуидинларни биронтаси таъсир эттирилади:

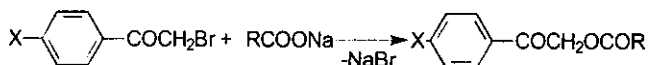


Амидлар кристалл моддалар (чумоли кислотанинг амидидан таъқари) бўлиб, қайта кристаллаб осон тозаланади ва улар аниқ суқкланиш ҳароратига эга.

б) Мураккаб эфир олиш учун карбон кислота тузига п-нитробензилхлорид таъсир эттирилади:

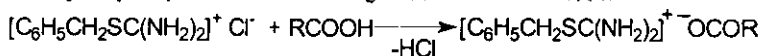


Бу реакцияда кристалл модда ҳосил бўлади. Карбон кислота туздан феноцилбромид билан янада характерли бўлган мураккаб эфир ҳосил бўлади:

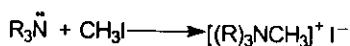


Бундай реакция бирор эритувчида осон боради.

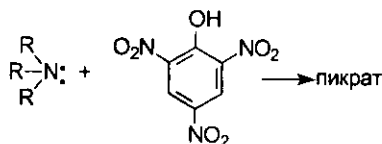
в) Карбон кислоталар учун жуда характерли ҳосила бензилтиуроний тузлари ҳисобланади ва қуйидагича олинади:



Карбон кислоталардаги карбоксил гуруҳни икки хил функцио-



Шунингдек, учламчи аминлар пикрин кислота билан пикратлар ҳосил қилиш хусусиятига эгадир:



Пикратлар сариқ рангли кристалл модда бўлиб, осонлик билан тозаланади.

Энди қисман бўлса ҳам аминокислоталарни аниқлаш тўғрисида фикр юритамиз.

Маълумки, аминокислоталар ўзида икки хил функционал гуруҳлар тутганлиги учун ички туз ҳолида бўлади. Шунинг учун улар юқори ҳароратда суюқланади, уларни ҳайдаш мумкин эмас, чунки учмайди, эфир, углеводородларда эримайди. Аммо аминокислоталарнинг тузлари сувда ёки спиртда эрийди. Ҳар битта аминокислоталар учун муҳитдаги водород ионлари маълум бир концентрацияда бўлганда ички туз ҳосил бўлади. Буни изоэлектрик нуқта деб айтилади:



Бундай туз электролиз қилинса, аминокислота анодга ҳам катодга ҳам бормайди.

Оқсиллар гидролиз қилинганда аминокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу аралашмадаги аминокислоталарни аниқлаш учун қоғоз хроматографияси усулидан фойдаланилади. Текшириляётган аминокислоталарнинг спиртли эритмасидан ва «гувоҳ» моддалар — валин, глицин, фенилаланинларнинг спиртли эритмаларидан махсус шаклда тайёрланган хроматография қоғозининг старт чизиғига бир неча томчи томизиб, сўнг қуритилади. Қоғоз н-бутанол:сирка кислота:сув (4:1:5) дан иборат эритувчилар аралашмаси солинган махсус идишга туширилади. Бир неча (2—10) соатдан сўнг хроматография қоғози идишдан олинад ва фронт чизиғи белгиланади. Қоғоз қуритилади ва сўнгра пуркагич билан нингидриннинг ацетондаги эритмаси сепилади ва иссиқ ҳавода қуритилади. Хроматография қоғозида турли хил рангдаги доғлар ҳосил бўлади. Доғларнинг чегараси қалам билан белгилаб олинад ва никель сульфат эритмаси билан доғлар мустаҳкамланади. Аниқланаётган аминокислоталарнинг R_f -қиймати «гувоҳ» моддаларнинг R_f -қиймати билан таққосланади ва қайси аминокислота эканлиги ҳақида фикр юритилади.

Аминокислоталарнинг аралашмасини аниқлаш учун автоматик анализатордан фойдаланиш мумкин. Бу усул ёрдамида оқсилдаги аминокислоталарнинг таркиби аниқланади.

Аминокислоталарни бир неча сифат реакциялари орқали билиш мумкин.

Аминларнинг ИҚ — спектрида N—H ва C—N боғларнинг характерли ютилиш чизиқлари кузатилади.

Бирламчи аминларнинг спектрида иккита максимум бўлиб, N—H боғнинг асимметрик ($\nu_{\text{ас}} \text{ N—H } 3500 \text{ см}^{-1}$) ва симметрик ($\nu_s \text{ N—H } 3400 \text{ см}^{-1}$) тебранишлари билан боғлиқдир.

Иккиламчи аминларнинг спектрида N—H боғнинг жуда кучсиз тебраниш чизиғи $3350\text{—}3310 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Учламчи аминлар бу соҳада ютилиш чизиғига эга эмас.

Аминобирикмаларда ҳам водород боғланиш бўлганлиги учун N—H боғнинг валент тебранишларининг частотаси қуйи соҳага тахминан 100 см^{-1} силжиган. Бирламчи алифатик аминлар $3400\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$ ва $3300\text{—}3250 \text{ см}^{-1}$ да характерли спектр чизиғига эга.

Ароматик аминлар эса 3400 см^{-1} дан юқори соҳада ютади. Бирламчи аминларнинг N—H боғининг деформацион тебранишлари $1650\text{—}1580 \text{ см}^{-1}$ (1500 см^{-1}) да пайдо бўлади.

Ароматик аминлар спектрининг бу чизиғи ароматик ҳалқанинг C—C боғларининг валент тебраниш чизиғи билан қўшилиб кетади.

Иккиламчи алифатик аминлар спектрида —N—H ни аниқлаш қийин бўлса, ароматик аминларда тахминан 1515 см^{-1} да ютилиш кузатилади.

$900\text{—}650 \text{ см}^{-1}$ орасида бирламчи аминлар кенг спектр чизиғига эга бўлиб, бу N—H боғнинг елпигичсимон деформацион тебранишларидир.

Бирламчи, иккиламчи ва учламчи алифатик аминлар учун $1250\text{—}1020 \text{ см}^{-1}$ соҳада ўртача интенсивликка эга бўлган спектр чизиғи намоён бўлади. Учламчи аминлар иккита максимумга эга.

Ароматик аминлар $1340\text{—}1250 \text{ см}^{-1}$ да кучли ютилиш чизиғига эга. Бу соҳада аминларни бир-биридан фарқини сезиш ҳам мумкин.

Бирламчи аминлар $1340\text{—}1250 \text{ см}^{-1}$ да, иккиламчи аминлар эса $1350\text{—}1280 \text{ см}^{-1}$ да, учламчи аминлар $1360\text{—}1310 \text{ см}^{-1}$ да нурни ютади.

Оддий шароитда олинган аминларнинг ПМР — спектрларида 0,5 м.ҳ. соҳада ажралмаган ва кенг кўринишга эга бўлган сигналлар бўлади. Булар N—H боғидаги протонларнинг ўзаро тез алмашиши натижасида ва азот атомининг квадрупол моменти ҳисобига содир бўлади.

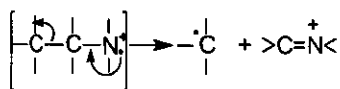
Аминларни аниқлаш учун ПМР — спектри трифторосирка кислотада олинади. Бунда $\text{RN}^+\text{H}_3^- \text{OOCF}_3$ туз ҳосил бўлади, N—C даги

протон мультиплет сигнал беради ва азотдаги протонлар сонини аниқлаш мумкин. Масалан, бензиламинни трифторосирка кислота билан ишлаб, ПМР — спектри олинса, CH_2 — гуруҳнинг протонлари 4.4 м.ҳ. да кватрет, N—H эса 5.16 м.ҳ. мультиплет сигнал беради. Бу сигналлар учта протон ажралиши натижасида пайдо бўлади.

Алифатик қатор моноаминлари тоқ масса зарядига эга бўлганлиги сабабли масс-спектрадаги молекуляр ионларнинг берган чўққиси интенсив бўлмайди. Айниқса, узун ёки тармоқланган занжир тутган аминларни аниқлаб бўлмайди.

Асосий чўққи азот атомининг α, β — ҳолатидаги углерод-углерод боғларининг узилиши ҳисобига пайдо бўлади. Тармоқланган занжирли аминлар учун асосий ионнинг $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ m/z 30 га тенг бўлади.

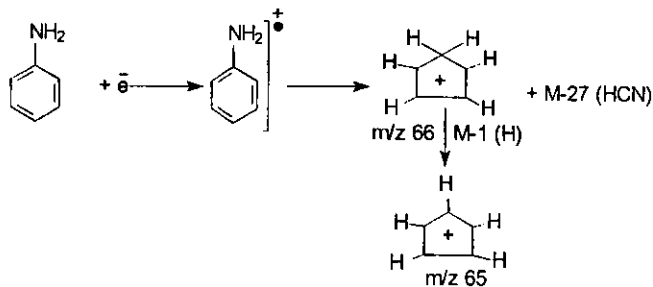
Электрон оқими таъсирида аминларда борадиган парчаланишнинг асосий йўналиши азот атомининг борлиги учун осонлашади:



Бундай парчаланиш натижасида сигналлари етарли даражада интенсив бўлган молекуляр ионлар ҳосил бўлади:

Бўлак		m/z	
CH_2NH_2^+	30		Бирламчи аминлар
RCHNH_2^+	$29+R$		Катта радикалнинг узилиши ҳисобига ҳосил бўлади
C_2H_4^+	42		ҳалқали аминлар учун
$[\text{M}-\text{HCN}]^+$	66		Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}-\text{H}]^+$	65		Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}]^+$	$66+R$		Ароматик аминлар
$[\text{M}-\text{HCN}-\text{H}]^+$	$65+R$		Ароматик аминлар

Анилин масс-спектрида максимал чўққилар m/z 66, m/z 65 билан бир қаторда $\text{M}-1^+$, $\text{M}-27^+$, $\text{M}-28^+$ ионлар ҳам учрайди:



Кислота амидларининг ИҚ-спектрида карбонил гуруҳнинг ютилиш чизиғи ν C=O 1690—1630 см^{-1} соҳада намоён бўлади, буни «амид-1» деб номланади. Бу чизиқ бирламчи ва иккиламчи амидларда ҳамда суюлтирилган эритмаларда кузатилади. 1620—1510 см^{-1} да N—H боғнинг деформацион тебранишлари кузатилади ва «амид-2» чизиғи деб аталади. Бу чизиқ бирламчи амидда 1620—1590 см^{-1} да, иккиламчи амидларда эса 1550—1510 см^{-1} да кузатилади.

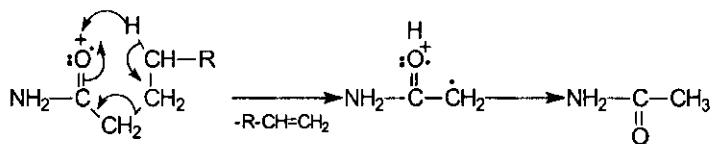
Бирламчи амидлардаги ν N—H боғнинг тебраниши —3500 ва 3400 см^{-1} да пайдо бўлади. Агар иккиламчи амидлар бўлса, ν N—H боғ битта тебраниш чизиғини беради. Амиднинг цис ёки транс изомер эканлигига қараб, тебраниш 3440—3420 см^{-1} ва 3460—3440 см^{-1} да кузатилади. 800—600 см^{-1} оралиғида N—H боғнинг елпигичсимон деформацион тебранишлари кузатилади. ν C—N боғнинг тебранишлари —1400 см^{-1} атрофида содир бўлади.

Амидларнинг ПМР — спектрида характерли сигналлар бўлиб, улар амидларни аниқлашда қўлланилади. Агар протон-кислота қолдиғининг α -ҳолатида бўлса, 2.0—2.4 м.ҳ. да сигнал пайдо бўлади.

Амин радикалининг қолдиғидаги протон эса 1.95—2.85 м.ҳ. сигнал беради. Амид N—H боғининг сигнали 5,85—8,5 м.ҳ. оралиқда кузатилади.

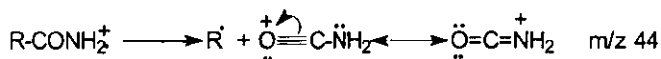
Амидларнинг масс-спектрида ҳам амин қолдиғининг ва кислота қисмининг тузилишига қараб турли молекуляр ионлар вужудга келиши кузатилади.

Тармоқланмаган моноамидлар занжирининг молекуляр ионларининг чўққиларида фарқ бор. Электронлар оқими таъсирида парчаланish кўпинча молекула ацил қисмининг узунлигига, азот атомида жойлашган алкил гуруҳларнинг сонига ва тармоқланишига боғлиқ. ҳамма тармоқланмаган узун занжирли амидларда максимал чўққи Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши натижасида рўй беради:



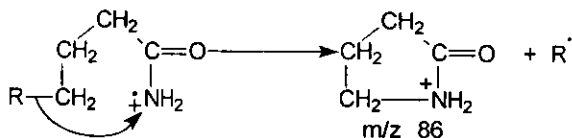
Агар α -ҳолатдаги углерод атоми тармоқланган бўлса m/z 73, 87 га тенг молекуляр ионларнинг чўққилари кузатилади.

Бирламчи амидларда R—C— боғнинг узилишидан m/z 44 бўлган интенсив чўққилар вужудга келади:

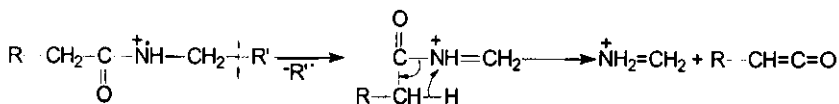


Бу максимал чўққи бўлиб, C_1 — C_3 амидларда ва изомой кислота-

нинг амидида кузатиш мумкин. Ўртача интенсивликка эга бўлган m/z 86 чўққи γ , δ ҳолатлардан углевод-углевод боғининг узилиши натижасида пайдо бўлади:

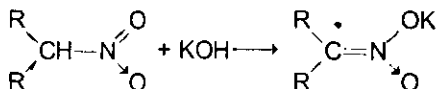
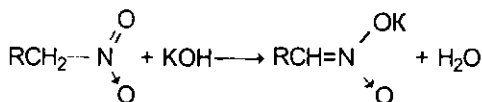


Агар иккиламчи ва учламчи амидлар молекуласининг кислота қисмининг γ -углевод атомида эркин водород атоми ва амин қисмининг азотида метил гуруҳлар бўлса, жуда кучли чўққи кузатилади. Парчланиш Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши орқали боради. Амиднинг алкил қисмида иккита ёки кўп углевод атоми тутса ва кислота қолдигида учтадан кам углевод атоми бўлса, бошқа турдаги парчланиш кетади. Бундай парчланишда азот атомининг β -ҳолатидаги N—алкил гуруҳининг ва карбонил C—N боғининг узилиши ҳамда ацил қисмининг α -водород атомининг қайта гуруҳланиши кузатилади:

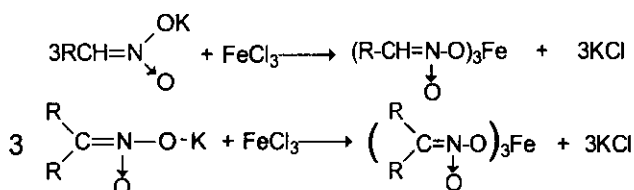


6. Нитробирикмаларни аниқлаш

Нитробирикмаларни аниқлаш учун турли сифат реакцияларидан фойдаланилади. Шундай реакциялардан бири Коновалов реакцияси ҳисобланади. Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмаларга ишқор эритмаси таъсир эттирилса, улар аци-шаклга ўтиб, туз ҳосил қилади:

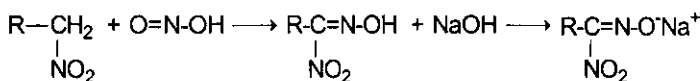


Агар аци-шаклнинг тузларига темир(III)-хлорид эритмаси қўшилса, эритма қизил рангга ўтади:

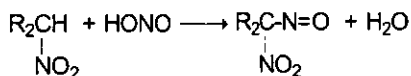


Бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмалар нитрит кислота таъсирида бир-бирдан фарқланади (В.Мейер реакцияси).

Бирламчи нитробирикмаларга нитрит кислота таъсир эттирилса, рангсиз нитрол кислота ҳосил бўлади. Аммо унинг ишқорлар билан берган тузи қизил ранглидир:

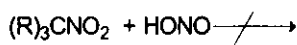


Нитрит кислота таъсирида иккиламчи нитробирикмалар псевдонитролларга айланади:

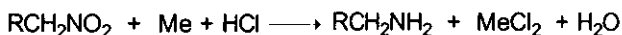


Псевдонитрол қаттиқ ҳолда рангсиз бўлиб, суюқланганда ва бирорта органик эритувчида эритилганда тўқ кўк ранг ҳосил бўлади.

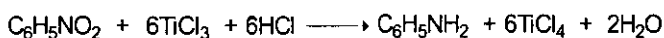
Учламчи нитробирикмалар нитрит кислота билан реакцияга киришмайди:



Нитробирикмаларни аниқлаш учун улар аминобирикмаларга айлантирилади. Бунинг учун нитробирикмалар металллар ва HCl билан қайтарилади:



Нитробирикмани титан тузлари билан кислотали муҳитда қайтарилади:



Сўнгра аминобирикмалар учун юқорида келтирилган характерли ҳосилалар олинади.

Нитробирикмаларнинг ИҚ — спектрида иккита интенсив ютилиш чизиғи мавжуддир. Бу ютилиш $1660-1625 \text{ cm}^{-1}$ ва $1300-1255$

см⁻¹ соҳада бўлиб, нитрогуруҳнинг симметрик ва асимметрик валент тебранишлари билан боғлиқ. Углерод-азот боғининг валент тебранишлари 850 см⁻¹ да кузатилади.

763—690 см⁻¹ да содир бўладиган ютилиш чизиғи нитрогуруҳнинг деформацион тебранишлари билан боғлиқдир.

Нитробирикмаларнинг ПМР спектрида нитрогуруҳга нисбатан α-ҳолатда жойлашган протонлар 4.3-4.6 м.ҳ. оралиқда сигналлар беради. Агар нитрогуруҳ ҳалқада жойлашган бўлса, ароматик протонлар бензолнинг протонларига нисбатан бир неча миллион ҳисса кучсиз майдонга силжиган бўлади.

Нитробирикмаларнинг масс-спектрида радикалнинг тузилишига қараб, молекуляр ионнинг чўққиси интенсив ёки кам интенсив бўлади.

Нитробирикмалардаги асосий чўққилар углерод-углерод боғларининг узилишидан, ҳаттоки M—NO₂ парчаланишидан ҳосил бўлади. Нитрогуруҳ борлигини жуда интенсив бўлган ион m/z 30 (NO⁺) дан билиш мумкин.

Ароматик нитробирикмаларнинг молекуляр иони чўққилари жуда интенсив бўлади. Характерли чўққилар NO₂ (M—46 чўққи максимал) радикалининг ажралишидан ҳосил бўлади. Агар нейтрал NO (M—30) ажралса, қайта гуруҳланиш содир бўлиб, фенокси-катион ҳосил бўлади.

Қуйидаги жадвалда нитробирикмаларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган бўлақлар ва уларнинг молекуляр массаси берилган:

Нитробирикма	Бўлак	Масса
Алифатик	[M—NO ₂] ⁺	—
	NO ⁺	30
	NO ₂ ⁺	46
Нитробирикма	Бўлак	Масса
Ароматик	[M—NO ₂] ⁺	77 C ₆ H ₅ NO ₂
	[M—NO] ⁺	93 C ₆ H ₅ NO ₂
	{M—[NO ₂ + C ₂ H ₂]} ⁺	—
	{M—[NO + CO]} ⁺	—
	NO ⁺	30

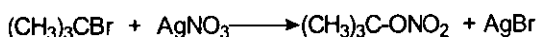
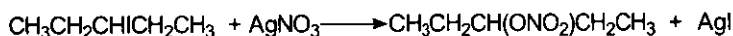
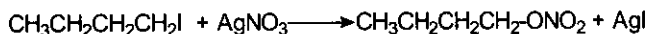
Шу бўлақларни аниқлаб, нитробирикмаларнинг тузилиши ҳақида фикр юритилади.

7. Галогенли бирикмаларни аниқлаш

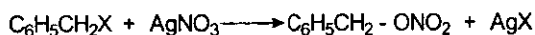
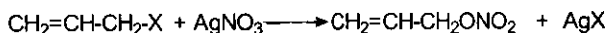
1. Шу бобнинг кириш қисмида айтилганидек, галогенли бирик-

маларнинг таркибидаги галоген атомлари Бейльштейн тажрибаси ёрдамида аниқланади. Таркибида галоген атоми тутган айрим бирикмаларни кумуш нитрат таъсирида ҳам аниқлаш мумкин.

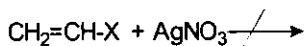
Галогенли бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятига қараб, уларни кумуш нитрат билан таъсирлашиши турлича боради. Галоген атомининг фаоллиги нормал бўлган галогенли бирикмалар кумуш нитрат билан реакцияга киришади:



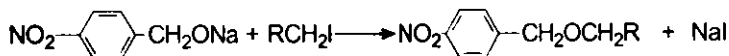
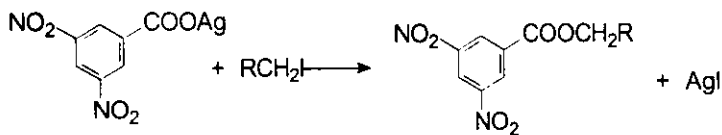
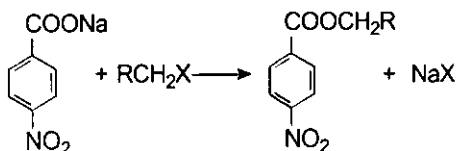
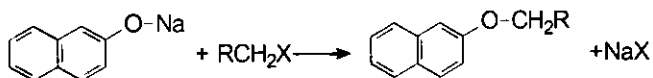
Галоген атомининг фаоллиги юқори бўлган аллил- ва бензилгалогенидлар кумуш нитрат билан реакцияга осон киришади ва чўкма ҳосил қилади:



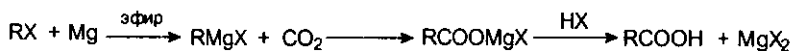
Аммо галогенли алкенлар ва галогенли аренлар кумуш нитрат билан реакцияга киришмайди:



Галогенли бирикмалардан оддий ва мураккаб эфирлар олинади:

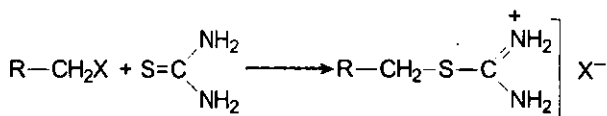


Галогенли бирикмалардан металлорганик бирикма олиб, унга CO_2 юборилса, карбон кислота ҳосил бўлади:

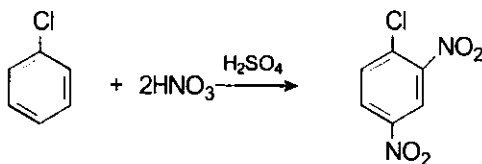


Карбон кислота эса тегишли ҳосиллага (масалан, анилидга) айлантирилади.

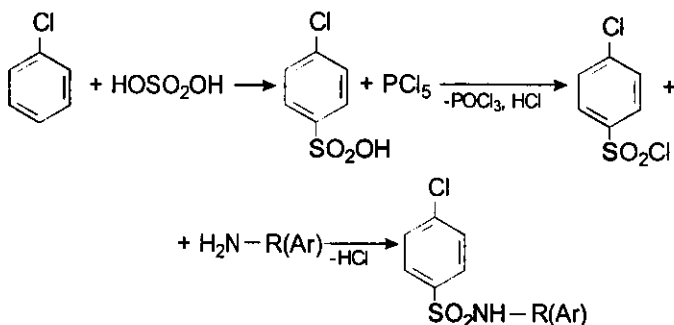
Галогенли бирикмалар S-алкилтиурон тузларини ҳосил қилади:



Галогенли аренлардан ҳосила олиш анча осон. Масалан, галогенли арен нитрат кислота ва H_2SO_4 таъсирида динитробирикмани беради. Бу бирикмалар, кўпинча кристалл моддалар:

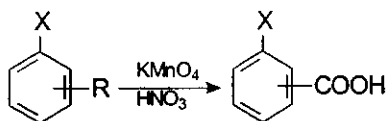


Галогенли аренларни сульфат кислота ёки хлорсульфон кислота таъсирида сульфокислотага, сўнгра сульфамидларга айлантирилади. Масалан,



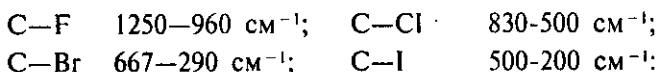
Арилсульфамидлар осон тозаланадиган кристалл моддалар.

Агар галогенли аренларнинг ён занжирида алкил гуруҳлар бўлса, уларни оксидлаб, галогенли арен кислоталарга ўтказилади:



Галогенли бирикмаларнинг таркибда галоген борлигини ИҚ — спектр ёрдамида аниқлаш мумкин.

Галогеннинг табиатига қараб, ИҚ — спектрда ютилиш ҳар хил соҳаларда кузатилади:



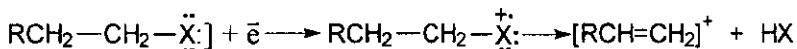
Галогенбирикмаларнинг ПМР-спектрида характерли кимёвий силжишлар рўй беради. Бу силжишлар галогеннинг табиатига ва радикалнинг тармоқланишига боғлиқдир. Масалан,

Галоген	CH ₃ X	RCH ₂ X	R ₂ CHX	R ₃ CX
F	4.25	4.50	4.05	2.22
Cl	3.05	3.45	4.05	2.22
Br	2.70	3.40	4.10	2.22
I	2.15	3.15	4.25	2.22

Агар галоид ароматик ҳалқада жойланган бўлса, кимёвий силжишлар 6.97—7.67 м.ҳ. оралиқда кузатилади.

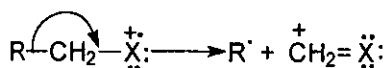
Галогенли бирикмаларнинг масс-спектри ҳам ўзига хослиги билан ажралиб туради. Галогенли бирикмаларда C—X боғнинг узилиши C—C боғнинг узилишидан осонроқдир.

Галогенли бирикмалар молекуласини электрон оқими билан бомбардимон қилинса, галогеннинг жуфт электронларига таъсир кўпроқ бўлади:

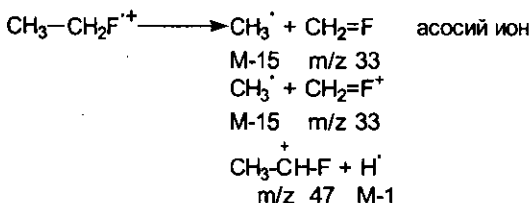


Молекуляр ионнинг ҳосил бўлиш тезлиги галогенли бирикмаларнинг табиатига қараб, қуйидаги қатор бўйича камаяди: RI > RBr > RCl > RF

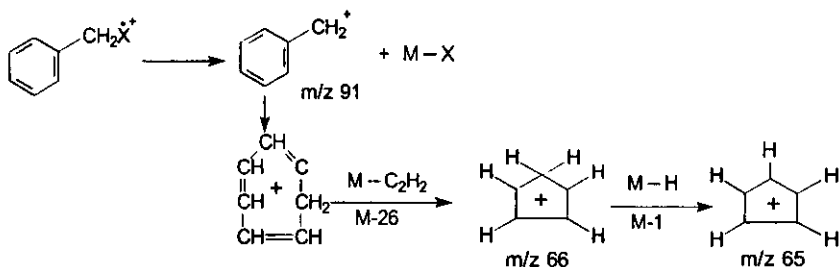
Галоген молекуляр ионларининг барқарорлиги қуйидаги қатор бўйича ўзгаради: I > Br > Cl > F



Фторалканларда қуйидаги ионлар жуда интенсив бўлади:



Агар галоген ароматик ҳалқанинг ён занжирида жойлашган бўлса, жуда осон аниқланади. Масалан, бензилгалогенид қуйидаги молекуляр ионларни беради:



8. Углеводородларни аниқлаш

Углеводородларни аниқлаш нуқтаи назаридан уларни учта катта гуруҳга бўлиш мумкин:

- I. Тўйинмаган углеводородлар (этилен ва ацетилен бирикмалари);
- II. Алканлар ва тўйинмаган ҳалқа тутган углеводородлар;
- III. Ароматик углеводородлар.

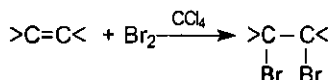
Дастлабки текширишларга асосланиб, уларнинг қайси турга кириши ҳақида фикр юритиш мумкин.

Биз биламизки, бензол ва унинг гомологлари, терпенлар характерли ҳидга эга. Полиҳалқали бирикмалар юқори суюқланиш ҳароратга эга бўлиб, органик эритувчиларда ёмон эрийди.

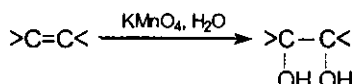
1. Тўйинмаган углеводородни аниқлаш

Углерод-углерод қўш боғини аниқлаш учун тўйинмаган углеводородларнинг сифат реакцияларидан фойдаланилади. Бунинг учун

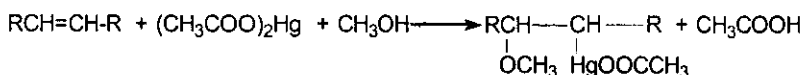
тўйинмаган углеводородларга бромнинг тетрахлорметандаги эритмаси қўшилганда унинг ранги ўзгарса, молекуланинг таркибида қўш боғ борлигини билдиради:



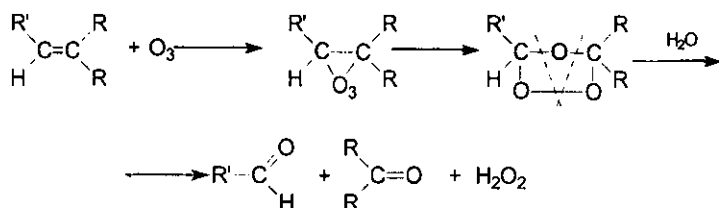
Қўш боғли тўйинмаган бирикмаларни аниқлаш учун калий перманганатнинг сувдаги эритмаси қўшилса, унинг ранги ўзгаради:



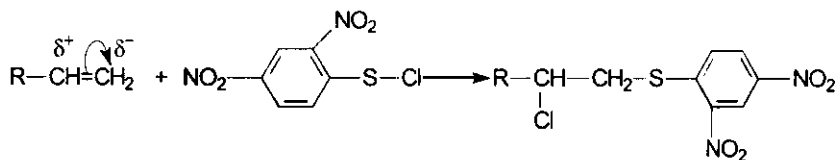
Этилен ва унинг гомологлари симобнинг ацетат тузлари билан реакцияга киришиб, кристалл ҳолдаги металлорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



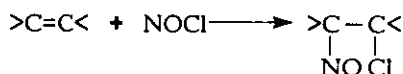
Этилен ва унинг гомологлари осон оксидланиб, альдегид ва кетонларни беради:



Алкенларни аниқлашда уларнинг кристалл ҳосилалари олинади. Бунинг учун алкенларга 2,4-динитробензолсульфенилхлорид таъсир қилинса, қўш боғнинг ҳисобига бирикиш кетади:



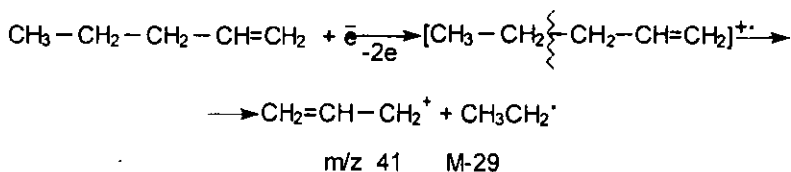
Қўш боғларнинг борлигини аниқлаш учун махсус реагент-нитрозилхлорид ишлатилса, кристалл маҳсулот чўкмага тушади:



Тўйинмаган углеводородларнинг таркибида қўш боғ борлиги учун ИҚ — спектрда 1680—1600 см⁻¹ соҳада характерли спектр чизигига эга бўлади. Бу қўш боғнинг валент тебранишлари натижасида ҳосил бўлади. Этилен ва унинг симметрик гомологларида қўш боғнинг валент тебранишларининг чизиги кузатилмайди. Аммо қўш боғнинг водородлари радикалларга алмашган бўлса, радикалнинг тузилишига ва молекуланинг геометриясига қараб, ютилиш юқори ёки қўйи частотали соҳага силжиши мумкин. $\nu = C-H$ нинг валент тебранишлари 3100—3000 см⁻¹ да кузатилади. $\delta = C-H$ боғнинг деформацион тебранишлари 1000—800 см⁻¹ да интенсив ва характерли спектр чизигига эга бўлади. Транс-изомер 970—960 см⁻¹ да, цис-изомер эса 750—650 см⁻¹ да ютилиш содир бўлади.

ПМР-спектри ҳам алкенларнинг тузилишини тасдиқлайди. ПМР-спектрдан фойдаланиб, қўш боғдаги ўринбосарларнинг сони ҳақида, цис-ва транс-изомерларининг геометрияси, ароматик ёки электроноакцептор ўринбосарлари борлиги ҳақида маълумот олиш мумкин.

Масс-спектр: алкенларнинг молекуласи электронлар оқими таъсирида қарорли молекуляр ионлар ҳосил қилиб парчаланadi. Масалан, пентен-1 ни парчаланишидан қарорли аллил катион ҳосил бўлади:



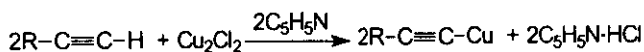
II. Ацетилен углеводородларни аниқлаш

Ацетилен ва унинг гомологлари уч боғ ҳамда фаол водород атоми тутган. Уч боғни ва фаол водородни турли реагентлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Ацетилен ва унинг моноалмашган гомологлари кумуш, мис ва симоб тузлари билан реакцияга киришиб, эримайдиган ацетиленидларни беради.

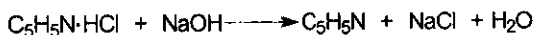
Ацетилен ва метилацетиленни миқдорий жиҳатдан аниқлаш учун уларнинг AgNO₃ билан реакциясидан фойдаланилади:



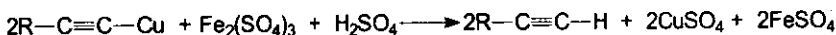
AgNO_3 ning ortiqchasi NH_4SCN taъsirida titrлаб аниқланади. Қуйидаги усул ацетилен ва унинг гомологлари аниқлашда кўп ишлатилади. Ацетилен ва унинг моноалмашган гомологлари пиридин иштирокида мис(I)-хлорид билан реакцияга киришиб, кристалл модда ва $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ туз ҳосил қилади:



Биринчи усул бўйича $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ тузи ишқор билан титрланади ва қанча кислота ҳосил бўлганлиги аниқланади:



Иккинчи усул бўйича миснинг берган ацетиленидга темир(III)-сульфат тузи, сульфат кислота қўшилади. Бунда қуйидаги реакция боради:



Реакция натижасида ҳосил бўлган темир (II)-сульфат калий перманганат эритмаси билан титрланади:



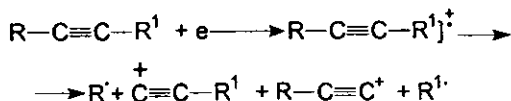
Ацетилен ва унинг симметрик гомологлари ИҚ — спектрида характерли ютилишга эга эмас.

Моноалкилацетиленларда $2200\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ соҳада характерли ютилиш бўлиб, унинг интенсивлиги радикалнинг тузилишига ва уч боғнинг ҳолатига боғлиқ. $\text{C}-\text{H}$ нинг валент тебранишлари 3300 см^{-1} да кузатилади. Агар уч боғ молекуланинг бошланишида бўлса, спектр чизиғи жуда интенсив бўлади.

Ацетилен углеводородларнинг ПМР-спектри сигналлари уларнинг тузилиши ва протонларнинг ўрнига қараб турли соҳада кузатилади.

Моноалкилацетиленларнинг уч боғ тутган углерод атомидаги протон 3.2. м.ҳ. да интенсив сигнал беради. Метил, метилен гуруҳларнинг протонларининг сигналлари кузатиладиган соҳада чиқади.

Масс-спектри: ацетилен углеводородларни электрон оқими таъсирида парчаланиши қуйидагича боради:



Парчаланиш натижасида турли молекуляр ионлар ҳосил бўлади.

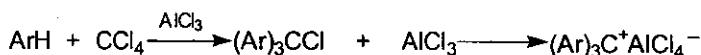
III. Ароматик углеводородларни аниқлаш

Ароматик углеводородлар ўткир ҳидга эга эканлиги билан ажралиб туради. Ундан ташқари улар қора дуд ҳосил қилиб ёнади.

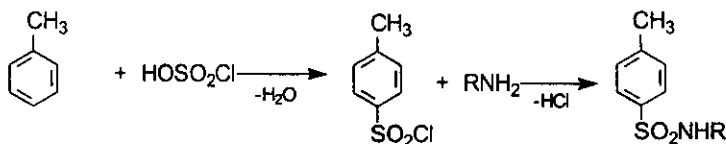
Ароматик углеводородлар борлигини аниқлаш учун Настюков реакциясидан фойдаланилади. Агар ароматик углеводородларга формалин билан сульфат кислотанинг аралашмаси таъсир қилинса, рангли полимерларнинг карбокатиони ҳосил бўлади:

$\text{ArH} + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ рангли полимерларнинг карбокатиони.

Ароматик бирикмаларни CCl_4 ва AlCl_3 ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бунда ҳам рангли комплекс бирикма ҳосил бўлади:

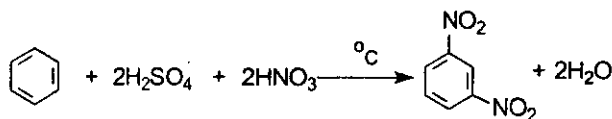


Ароматик бирикма эканлигига тўла ишонч ҳосил қилиш учун сульфолаш ва нитролаш реакцияси олиб бориш керак:



Ҳосил бўлган толуолсульфохлориддан юқоридаги реакция бўйича амидлар олинади.

Ароматик бирикмаларни нитролаб аниқлаш учун иккита нитрогурӯҳ киритиш керак. Динитробирикмалар эса кристалл моддалардир:



Ароматик ҳалқа борлигини ИҚ-спектр ёрдамида аниқлаш мумкин.

Ароматик ҳалқанинг $\text{C}=\text{H}$ боғларининг валент тебранишлари юқори частотали $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Бу спектр чизиғи ўртача интенсивликка эга бўлиб, кўпинча учта кичик максимумлардан иборат бўлади.

$\text{C}=\text{C}$ боғларининг валент тебранишлари ёки углерод-углерод боғларининг скелет тебранишлари $1625\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ да кузатилади. Спектрда кўпинча иккита максимум чизиқлар ҳосил бўлиб, 1600 см^{-1} , 1500 см^{-1} (1480 см^{-1}) да кузатилади. Агар ароматик ҳалқа қўш боғ

билан туташган бўлса, спектрда учинчи максимум 1580 см^{-1} да пайдо бўлади.

C—H нинг текис деформацион тебранишлари $1225\text{—}960\text{ см}^{-1}$ да ётади. C—H боғнинг текисликдан ташқаридаги деформацион тебранишлари $900\text{—}690\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Бу ютилиш чизиқлари характерли ва интенсив бўлганлиги учун ароматик бирикмаларни аниқлашда қўлланилади. Қуйидаги жадвалда ароматик ҳалқа ўринбосарларининг жойлашишига қараб, частоталарнинг қиймати турлича бўлиши мумкинлиги келтирилган. Бу частоталардан ароматик бирикмаларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлашда фойдаланилади.

C—H боғнинг текисликдан ташқаридаги деформацион тебранишлари

	Алмашиниш тури	Частота, см^{-1}	
		асосий	қўшимча
1	Бензол	671	—
2	Моноалмашган бензол	710—685	770—735
3	1,2-Алмашган бензол	770—735	—
4.	1,3-Алмашган бензол	725—685	810—750, 900—860
5	1,4-Алмашган бензол	840—800	—
6.	1,2,3-Алмашган бензол	800—770	720—685
7	1,2,4-Алмашган бензол	860—800	900—860
8	1,2,5-Алмашган бензол	900—800	865—810, 730—675

Бензолнинг ПМР-спектри 7.23 м.ҳ.да сигнал бўлиши билан характерланади. Аммо сигналнинг характери ҳалқадаги ўринбосарларнинг табиатига қараб ўзгариши мумкин. Агар бензол ҳалқаси электроноакцептор гуруҳлар $-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ турса, протонларнинг сигнали кучсиз майдонга силжиган бўлади. Ўринбосарлар $-\text{OH}$, NH_2 , NHR , $-\text{NR}_2$ бўлиб, тақсимланмаган электронлар жуфти турса, улардаги протоннинг сигнали 0,4—1 м.ҳ. кучли майдон томон силжиган бўлади. Ундан ташқари кимёвий силжиш ўринбосарнинг протонга нисбатан жойлашишига ҳам боғлиқдир.

Ўринбосар о-ҳолатда жойлашган бўлса, протоннинг сигналига

вий жиҳатдан инерт эканлиги текширилаётган моддани алканлар синфига мансуб эканлигини кўрсатади.

Алканларни аниқлаш учун физикавий тадқиқот усулларидадан фойдаланилади. Бунинг ИҚ- ва ПМР— спектрлари қўлланилади.

Алканларни ИҚ — спектрида ўзига хос ютилиш соҳаси мавжуд. Масалан, CH_2 учун валент ва деформацион тебранишлар характерли бўлади:

$$\nu_{\text{C-H}} 2850-3000 \text{ см}^{-1},$$

$$\delta_{\text{C-H}} 1380 \text{ см}^{-1}$$

CH_2 —метилен гуруҳи учун эса $\delta_{\text{C-H}} 1460-1470 \text{ см}^{-1}$ муҳим соҳа ҳисобланади.

ПМР спектрида кучли майдонда 0,2—1,7 м.ҳ да CH_3R нинг метил гуруҳининг протонлари 0,8—1,4 м.ҳ, $-\text{CH}_2\text{R}$ нинг метилен гуруҳининг протонлари 1,0—1,2 м.ҳ, $>\text{CH}-\text{R}$ метилен гуруҳининг протонлари 1,5—1,7 м.ҳ да характерли сигналларни беради.

Алканларнинг фрагментацияси мураккаб бўлганлиги учун масс-спектрлардан фойдаланиш махсус тайёргарликни талаб этади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. Содиқов О.С., Йўлдошев О.Е, Султонов Қ.Н. Органик химия. Т.: "Ўқитувчи".1971й. 760 б.
2. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: "Высшая школа", 1990г.750с.
3. Терней А. Современная органическая химия. Т.1. 700с. Т.2. 651с. Перевод с англ. под редак. проф. Н.И.Суворова. М.: "Мир". 1981г.
4. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Перевод с нем. под редак. проф. В.М. Потапова. М.: "Химия", 1979г. 832с.
5. Марч Дж. Органическая химия. Т.1. 380с., Т.2. 504 с., Т.3., 460с., Т.4. 468.с. Перевод с англ. под редак. академ. И.П.Белецкой М.: "Мир". 1988г.
6. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т.1., 842с. и Т.2. 888с. Перевод с англ. под редак. академ. А.Н.Несмеянова. М.: "Мир".1988г.
7. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: "Химия". 1990г. 560с.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. Перевод с англ. под редак. проф. Б.А.Руденко. М.: "Мир".1983г. 704с.
9. СильверSTEIN Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Перевод. англ. под редак. д-ра хим.наук А.А. Мальцева. М.: "Мир". 1977г. 586с.
10. Гинзбург О.Ф., Завгородний В.С., Зубрицкий Л.М., Павлова Л.А., Ралль К.Б., Севбо Д.П., Стадничук М.Д. Практикум по органической химии. М.: "Высшая школа". 1989г. 317с.
11. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Перевод с англ. под редак. д-ра хим. наук Л.А.Яновской. М.: "Мир".1987г. 485с.
12. Титце А., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Перевод с.нем. под редак. д-ра хим. наук Алексеева Ю.Е. М.: "Мир". 1999г. 704с.

МУНДАРИЖА

I Боб. Ароматик қатордаги алмашилиш реакциялари	3
§1. Ароматик бирикмаларда борадиган реакциялар ҳақида умумий тушунчалар	3
§2. Нитролаш реакциялари	20
§3. Сульфолаш реакциялари	30
§4. Галогенлаш реакциялари	39
§5. Углерод-углерод боғлари ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар	47
1. Ароматик бирикмаларни алкиллаш	47
2. Ароматик бирикмаларни ациллаш	63
3. Гидроксиметиллаш	73
§6. Ароматик қатордаги нуклеофил алмашилиш реакциялари	77
II Боб. Нитрогуруҳни қайтариш	91
1. Кислотали муҳитда қайтариш	91
2. Ишқорий муҳитда қайтариш	94
3. Нейтрал муҳитда қайтариш	98
III Боб. Диазобирикмалар	100
Диазотирлаш усуллари	104
§1. Азот чиқиши ва diaзоний гуруҳнинг алмашилиши билан борадиган реакциялар	109
§2. Азот чиқмасдан борадиган реакциялар	114
IV Боб. Алифатик қатор диазобирикмалари	121
V Боб. Карбо- ва гетероҳалқали бирикмалар	133
§1. Карбоҳалқали бирикмалар	133
§2. Гетероҳалқали бирикмалар	160
1. Уч аъзоли гетероҳалқали бирикмалар	162
2. Тўрт аъзоли гетероҳалқали бирикмалар — оксетанлар	167
3. Беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар	169
4. Конденсирланган беш аъзоли гетероҳалқали бирикмалар	187
5. Беш аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар	192
1. Пиразол	192
2. Имидазол	193
3. Оксазол, тиазол	194
4. Бензоксазол	196
5. Бензтиазол	196
6. Олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар	197
7. Олти аъзоли икки гетероатом тутган гетероҳалқали бирикмалар	210
VI Боб. Органик бирикмаларни аниқлаш	213
Функционал гуруҳларни аниқлаш	216
1. Спиртларни аниқлаш	218
2. Фенолларни аниқлаш	221
3. Альдегид ва кетонларни аниқлаш	224
4. Карбон кислоталарни аниқлаш	228
5. Аминобирикмаларни аниқлаш	231
6. Нитробирикмаларни аниқлаш	237
7. Галогенли бирикмаларни аниқлаш	239
8. Углеводородларни аниқлаш	243
I. Тўйинмаган углеводородларни аниқлаш	243
II. Ацетилен углеводородларни аниқлаш	245
III. Ароматик углеводородларни аниқлаш	247
IV. Алканларни аниқлаш	249
Фойдаланилган адабиётлар	251