
"ORGANIK REAKSIYALAR MEXANIZMI"
fani bo'yicha ma'ruzalar matni



UDK: 547.7.(075)

BBK: 24.2я73

O-64

Organik kimyo nazariy asoslari
Uslubiy qo'llanma. –Samarqand: SamDU nashri. 2012. -73 bet

Davlat ta'lim standarti dasturi asosida yozilgan mazkur uslubiy qo'llanma organik kimyo fanining rivojlanish tarixi, organik moddalarning tuzilish nazariyasi, to'yingan uglerod atomida o'rin olish reaksiyalari, to'yinmagan birikmalarga birikish reaksiyalari, siklobirikish reaksiyalari va aromatik qatorda o'rin olish reaksiyalari kabi dolzarb mavzularga bag'ishlangan.

Ushbu uslubiy qo'llanma universitet kimyo fakulteti organik kimyo fani bo'yicha mutaxassislikdan o'tayotgan talabalar uchun mo'ljallangan. Undan shuningdek organik kimyo bo'yicha magistratura va aspirantura yo'nalishida bo'lgan izlanuvchilar ham foydalanmalar foydadan holi bo'lmaydi.

Tuzuvchilar

dots. M. Alimova
Q.O. Zohidov

Ma'sul muharrir

dots. M.A. Solexova

Taqrizchilar

dots. N.Q. Xolmirqozov
dots. S.S. Yusupova

So'z boshi

Ma'lumki organik kimyo fanining jadal rivojlanib borayotganligi ko'p jihatdan organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasining yaratilishi bilan chambarchas bog'liqdir. Organik kimyoning yetakchi darg'alaridan bo'lgan rus olimi A.M. Butlerov tomonidan yaratilib (1861), keyinchalik uning shogirdlari tomonidan yanada rivojlantirilgan mazkur nazariya organik kimyo osmonida yo'lchi yulduz bo'ldi desak hech mubolag'a bo'lmaydi. Bu nazariyani va organik kimyoni nazariy asoslarini bilmay turib kimyogar –organik hech qanaqa yutuqlarga erisha olmaydi. Yuqorida aytilganlardan kelib chiqqan holda va davlat ta'limi standartlari dasturiga tayangan holda biz organik kimyo nazariy asoslariga bag'ishlangan ushbu uslubiy qo'llanmani yozishga jazm qildik.

Uslubiy qo'llanmamizning birinchi mavzusi kimyoviy tuzilish nazariyasining tarixiga bag'ishlangan bo'lib, biz unda organik kimyo fani bosib o'tgan sermashaqqat va sharaflı yo'lni baqadri imkon ochib berishga harakat qildik. O'tmishda o'tgan kimyogar olimlar tomonidan yaratilgan nazariyalar, ularning yutuq va kamchiliklari ko'rsatilib, rus olimi A.M. Butlerov tomonidan yaratilgan organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi batafsil yoritildi. Ushbu mavzudan shuningdek uglerod atomi elektron qobig'ining tuzilishi to'g'risida kvanto-mexanik tushunchalar va moddalar reaksiyon qobilyatining ularning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi to'g'risidagi elektron tushunchalar ham o'rin olgan.

To'yingan uglerod atomidagi o'rin olish reaksiyalariga bag'ishlangan ikkinchi mavzuda o'rin olish reaksiyalarining turlari ko'rsatilib, dastur bo'yicha nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari, ularning mexanizmlari va ularga ta'sir etuvchi faktorlar batafsil yoritib berilgan.

Uslubiy qo'llanmaning uchinchi mavzusi to'yinmagan birikmalarga birikish reaksiyalariga bag'ishlangan bo'lib, unda galogenlarning, galogenvodorodlarning elektrofil birikish mexanizmi, Markovnikov qoidasi va elektrofil birikish reaksiyasining kinetikasi to'g'risida ma'lumotlar berilgan.

Organik kimyoda muhim ahamiyat kasb etgan Dils-Alderning siklobirikish reaksiyalari va ularning mexanizmlari to'g'risida batafsil ma'lumotlar uslubiy qo'llanmaning to'rtinchi mavzusidan o'rin olgan.

Beshinchi mavzu o'zida aromatik qatordagi o'rin olish reaksiyalarini mujassamlantirgan bo'lib, unda Xyukkelning aromatiklik qoidasi, "nobenzoid" aromatik sistemalar, benzol halqasida boradigan elektrofil, nukleofil va radikal o'rin olish reaksiyalari va ularning mexanizmlari to'g'risidagi ma'lumotlar bilan boyitilgan.

Uslubiy qo'llanmaning oltinchi mavzusi molekulyar qayta guruhlanishga bag'ishlangan bo'lib, biz bu mavzuni ham to'laqonli ochib berishga harakat qildik. Ushbu uslubiy qo'llanma talabalarning organik kimyo fanidan olayotgan bilim va ko'nikmalarining bir sistemaga solishga xizmat qiladi deb umid qilamiz hamda qo'llanmani o'qib, unga o'z tanqid, taklif va mulohazalarini bildirgan ustozlarimizga va talabalarimizga o'z minnatdorchiligimizni izhor etamiz.

№1 MAVZU: KIMYOVIY TUZILISH NAZARIYASI

1. Mavzu rejasi: Tuzilish nazariyasining asosiy holatlari;

-kimyoviy tuzilish nazariyasining hozirgi zamon holati;

-uglerod atomining elektron qobig'ining tuzilishi haqida kvanto-mexanik tushunchalar;

-reaksion qobilyatning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi to'g'risidagi elektron tushunchalar.

2. Tayanch iboralar: Tuzilish, nazariya, Butlerov, izomeriya, elektron qobig', zarracha, kvanto-mexanik, reaksiya qobilyat, elektron tushuncha.

3. Maqsadi: kimyoviy tuzilish nazariyasining hozirgi zamon holati to'g'risida uglerod atomi elektron qobig'ining tuzilishi haqida va reaksiya qobilyatning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi to'g'risida elektron tushunchalar berish;

4. Dars o'tish vositalari: O'UM, ma'ruza matni, kompyuter, slaydlar;

5. Dars o'tish usuli: ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum.

6. Mavzuning mazmuni:

Qadim zamonlarda odamlar organik moddalarni olish va ishlatish sohasida amaliy tajribalarga ega bo'lganlar. Uzum sharbatini bijg'itib sirka olishni, o'simliklardan shakar, moy olishni, yog'larni ishqorlar bilan qaynatib sovun hosil qilishni yaxshi bilishgan. Lekin insonlar tomonidan tabiat mahsulotlaridan ajratib olib ishlatilgan mahsulotlarning ko'pchiligi aralashmalardan iborat bo'lgan. Sof holdagi moddalarni dastlab 900 yillarda arab alkimyogarlari hosil qildilar. Ular uzum sirkasidan sirka kislotasini, musallas ichimligidan etil spirtini sof holda ajratib olishdi. XVIII asrga kelib qator organik moddalar: mochevina hamda vino, olma, limon va gall kislotalari sof holda ajratib olindi.

Kimyoning dastlabki rivojlanish davrida organik va anorganik moddalar bir-biridan farq qilinmagan Fransuz olimi Lemer 1675 yilda kimyo bo'yicha birinchi kitobini yozdi va u tabiatda uchraydigan moddalarni ma'lum bir sinflarga to'plab ularni uch turga bo'ldi:

1. O'simliklardan olinadigan moddalar

2. Hayvonlardan olinadigan moddalar

3. Mineral moddalar

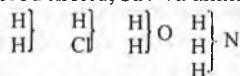
Shved olimi Berselius 1806 yil o'simlik va hayvonlardan olinadigan moddalarni organik moddalar deb atashni taklif qildi. Kimyoning organik moddalarni o'rganadigan bo'limi organik kimyo deb ataldi.

O'sha davrda kimyoda Berseliusning vitalistik (lotincha *vita* - bu hayot, *its* - kuch demakdir) nazariyasi mavjud bo'lib, bu nazariyaga binoan organik birikmalar o'simlik va hayvon organizmida qandaydir "hayotiy kuch" ta'sirida vujudga keladi. Shu sababli ularni sun'iy usullar bilan olish mumkin emas degan noto'g'ri tushuncha hukmronlik qilar edi. Bu idealistik ta'limot organik kimyo fanining rivojlanishiga to'sqinlik qilib keldi. 1824 yilda Berseliusning shogirdi, nemis olimi Vyoler tomonidan disandan oksalat kislotani, 1828 yilda anorganik tuz - ammoniy izosianatdan mochevinani sintez qilinishi bu nazariyaga berilgan kuchli zarba bo'ldi.

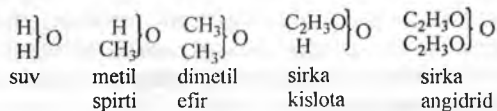
1845 yilda nemis kimyogari Kolbe tomonidan sirka kislotaning, 1854 yilda fransuz kimyogari Bertlo yog'ni, 1861 yilda rus olimi A.M. Butlerov chumoli

aldegididan shakarsimon moddani sintez qilishi vitalistik nazariyani chippakka chiqardi va organik kimyo fanining rivojlanishiga keng yo'l ochdi.

Shundan so'ng Berselius, Libix va Vyoler kabi kimyogar olimlar (1830 yillarda) organik moddalar tuzilishining radikallar nazariyasini taklif etishdi. Bu nazariya mualliflarining fikricha organik birikmalarda sodir bo'ladigan o'zgarishlarda, molekulasining bir qismi (ular uni "radikal" deb atashgan) o'zgarishga uchramasdan dastlabki moddadan reaksiya mahsulotiga o'tadi. Ular organik birikmalarning molekulari elektrostatik tortishish kuchlari hisobga birikkan qarama-qarshi zaryadlangan radikallardan iborat degan fikrni olg'a surishgan. Ammo keyinchalik yig'ilgan tajriba natijalarini tushintirib berishga bu nazariya ojizlik qildi. Bu nazariyaning o'rniga XIX asr ning 40 yillarida Jerar va Loran tomonidan yaratilgan "tiplar nazariyasi" kirib keldi. Bu nazariya tarafdorlari "radikallar nazariyasiga" qarama-qarshi o'laroq asosiy e'tiborni organik birikma molekulasining reaksiya jarayonida o'zgaradigan qismiga qaratishdi. Tiplar nazariyasi mualliflari anorganik va organik moddalar orasida chuqur yaqinlik bor deb hisoblashdi. Ularning fikricha organik moddalarni anorganik moddalar molekularida atomlarning radikallarga o'rin almashgan hosilalari deb qarash mumkin. Bunda hosil bo'ladigan organik moddalar anorganik moddalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular moddalarni to'rtta asosiy tipga: vodorod, vodorod xlorid, suv va ammiak tipiga bo'lib chiqishdi.



Masalan suv tipiga quyidagi moddalarni kirgizishdi:



Tiplar nazariyasining mualliflari ancha yutuqlarga erishishgan bo'lishsada organik birikmalarning tuzilishini kimyoviy tajribalar orqali aniqlab bo'lmaydi degan noto'g'ri aqidaga suyanib qolishgan edi.

XIX asrning 60-yillarida organik kimyoda juda katta eksperimental material yig'ilgan bo'lib, u tiplar nazariyasining bir qancha bandlarini shubha ostida qoldirdi. Bu vaqtga kelib uglerod atomining to'rt valentligi (Kolbe, Kekule) va uning boshqa uglerod atomlari birikib bog' hosil qilish qobiliyati (Kekule, Kuper) aniqlandi.

Biroq erishilgan bu yutuqlarni, dalillarni umumlashtirib tushintirib beradigan va keyingi tadqiqotlar uchun nazariy asos bo'lib xizmat qiladigan nazariya hali yo'q edi. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi deb ataluvchi bunday nazariya Qozon universitetining professori A.M. Butlerov tomonidan yaratilib, 1861 yilda tabiatshunoslarning Germaniyada bo'lib o'tgan s'yezdida e'lon qilindi.

Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi atom va molekular moddalarning haqiqiy mavjud bo'lgan qismidir, atomlar molekulada o'zaro ma'lum tartibda birikkan va ularning birikish tartibini kimyoviy usullar yordamida isbotlash mumkin degan xulosaga asoslanadi. A.M. Butlerovning organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

quyidagicha ta'riflanadi: "Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibiga kiruvchi zarrachalarning tabiatiga, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishiga bog'liq". Ushbu nazariyadan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1. Organik moddalar molekulasidagi hamma atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda bog'langan, bunda ularning bir-biri bilan birikishi valentlik asosida bo'ladi.

Molekulasida atomlarning birikish tartibini va ular bog'larining tabiatini A.M. Butlerov kimyoviy tuzilish deb atadi.

Uglerod atomlarining zanjirli ochiq yoki halqali holda bo'lishi, bir-biri bilan bir bog', qo'shbog' yoki uchbog' orqali birikishi mumkin.

2. Moddalarning kimyoviy xossalari molekulaning tarkibiga va kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Kimyoviy tuzilishining bu qo'ltasi izomeriya hodisasini tushuntirib beradi.

3. Reaksiyalarda molekulaning hamma qismi emas, balki ma'lum qismi o'zgarishga ega bo'ladi. Tufayli moddaning kimyoviy o'zgarishini o'rganish orqali uning kimyoviy tuzilishini aniqlash mumkin.

4. Moddaning xossasini o'rganib uning tuzilishini aniqlash va ushbu modda tuzilishini hamda ma'lum darajada uning xossasini ham aks ettiradigan formula bilan ifodalash mumkin.

5. Molekula tarkibiga kirgan funksional guruhning xossasi o'zgarmas bo'lmasdan, balki shu guruh birikkan atom yoki atomlar guruhining ta'sirida o'zgaradi.

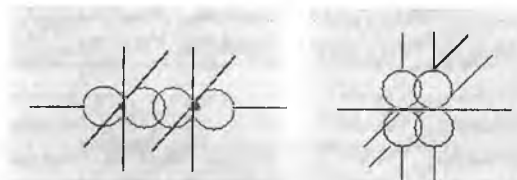
A.M. Butlerovning bu nazariyasi organik kimyoning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'ldi. Bu nazariyaning rivojlanishi va boyishida olimning shogirdlari va izdoshlari V.V. Markovnikov, A.M. Zaysev, Ye. Ye. Vagner, A.Ye. Arbuzov va boshqalar katta hissa qo'shdilar.

Organik birikmalarning xossasi ularning elektron va fazoviy tuzilishiga ham bog'liq ekanligi hozirgi kunda hamмага ma'lum. Shunga ko'ra A.M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasining hozirgi zamon ta'rifini quyidagicha ifodalash mumkin: "Murakkab zarrachaning tabiatini uning tarkibiga hamda kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liq".

Uglerod atomining elektron qobig'ining tuzilishi haqida kvanto-mexanik tushunchalar

Molekulyar orbitalida sharsimon simmetrikga ega bo'lgan faqat bitta 1s-elektron orbitali aylanadigan vodorod atomidan farqli o'laroq, uglerod atomida bog' hosil qiluvchi elektronlar aksial simmetriyaga ega bo'lib, 2p-holatda joylashgan bo'ladi. Bu holda ikkala uglerod atomlari xususiy funksiyalarining bir-birini qoplashi nafaqat yadrolar o'rtasidagi masofaga, balki 2p- orbitalarning o'zaro orientatsiyasiga ham bog'liq bo'ladi.

1a rasmda keltirilgan holatga ko'ra qoplanish yadrolar bir-biridan ancha uzoq masofada bo'lganda yuzaga keladi. p-orbitalarning o'zaro bir-birini qoplashuvi uchun esa yadrolarning bir-biriga yaqinlashuvi talab qilinadi. Masofa qisqara borgach kulon itarish kuchlari o'rganligi sababli a holatga nisbatan b holatda qoplanish kam bo'ladi, ya'ni b holatda bog'ning oriyentatsiyasi a holatga nisbatan kuchsiz bo'ladi.



p- σ -bog'

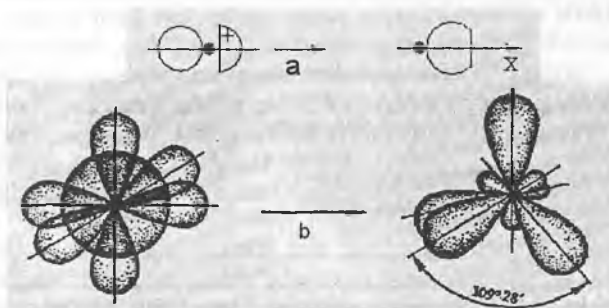
p- π -bog'

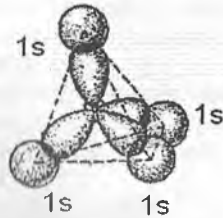
Agar p-orbitallar uchun ikkala qoplanish ham mumkin bo'lsa, ulardan p-orbitalning uzun o'qi bo'yicha qoplashuv ehtimoli katta bo'ladi va bu maksimal qoplashuv prinsipi deb ataladi. p- orbitallar ishtirok etadigan valentlikning bunday yo'nalishi o'z ifodasini shunday topadi.

Agar elektron bulutlar molekula hosil qilayotgan atomlar markaz (yadro)larini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'yicha qoplansa, σ - (sigma) bog'lar hosil bo'ladi. Qoplanish yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziqqa perpendikulyar yo'nalishda sodir bo'lsa, π (pi) bog' yuzaga keladi. d-AO larning to'rtala pallasi ham bir-biri bilan qoplanishidan hosil bo'ladigan bog' δ (delta) bog' deyiladi.

Uglerod atomining to'rt valentligiga e'tibor beradigan bo'lsak, 2s orbitaldagi bitta elektroni qo'zg'algan holatda 2 p_z -bo'sh orbitalga ko'chib o'tadi. Lekin bunda hosil bo'ladigan bog'lar bir-biriga teng bo'lmaydi va to'g'ri tetraedrik shaklga ega bo'lgan metan molekulasining tuzilishini tushuntirib berolmaydi. Bu kamchilikni gibrilanish nazariyasi bartaraf etadi.

L. Poling turli atom orbitallari bir -biri bilan qo'shilib ulardan "o'rtacha" yoki "oraliq" orbitallar vujudga keladi degan fikrni aytdi Masalan, uglerod atomining bitta s- va uchta p-orbitali qo'shilib, to'rtta bir xil "oraliq" orbital hosil bo'ladi. Oraliq orbital gibril orbital deb ataladi. (Gibril so'zi qo'shilish, chatishish degan ma'noni anglatadi). Uglerod atomidagi bitta s va uchta p-orbitalning qo'shilishidan hosil bo'lgan to'rtta gibril orbital bir xil shakl va energiyaga ega. Gibril orbitalda uni hosil qilgan dastlabki orbitalarning shakli ma'lum darajada saqlanib qoladi. (2-rasm, a). Chizmadan ko'rinadiki, gibril orbitalarning bir tomonida elektron buluti ko'p,



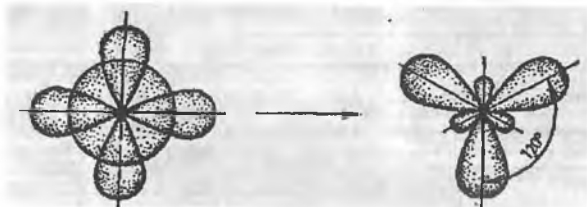


c

2-rasm. A-gibrid orbital; B-s- va p-orbitallardan uglerod gibrid orbitallarining hosil bo'lishi; c-metan molekulasi uchun hosil bo'lishi.

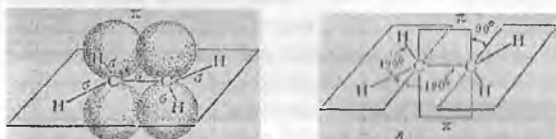
ikkinchi tomonida esa kam. Gibrid orbital boshqa orbitalni ana shu elektron ko'p tomoni bilan qoplaydi. Natijada qoplanish maksimal, yadrolar o'rtasida elektron bulutining zichligi ortadi, yuzaga keladigan bog' ham barqaror bo'ladi. 2b-rasmda uglerodning bitta 2s va uchta 2p-orbitallardan to'rtta gibrid orbitalning hosil bo'lishi ko'rsatilgan bo'lib, to'rtta gibrid orbital tetraedr markazidan uning uchlari tomon yo'nalib joylashadi, ikkinchidan, gibrid orbitallar va 1s orbitaldan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarining tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod atomlarining (aniqrog'i elektron juftlarining) bir-biridan maksimal uzoqlikda turishini ta'minlaydi. (2b-rasm). Bu esa ularning o'zaro itarilish energiyasi juda kam bo'lishiga sababchi bo'ladi. Gibrid orbitallarining yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^{\circ}28'$ ga teng sp^3 -gibridlanish uglerod atomining birlamchi valentlik holati deyiladi.

Orbitallarining gibridlanishiga sabab sistema energiyasining kamayishidir. Uglerod atomida gibrid orbitallarining hosil bo'lishida, eng avvalo s- orbitallardagi juftlashgan elektronlarning bittasi p-orbitalga o'tadi. Buning uchun ma'lum darajada Q_1 miqdor energiya sarflanadi. 2b-rasimning keyingi bosqichi s va p orbitallardan gibrid orbitallar hosil bo'lishidan iborat. Bunda ham energiya yutiladi (Q_2). Uchinchi bosqichda gibrid va s-orbitallardan metan molekulasini hosil bo'ladi; gibrid va s-orbitallar qoplanib kimyoviy bog'ni vujudga keltiradi. Bog' hosil bo'lganda energiya (Q_3) ajralib chiqadi. Gibrid orbitallar maksimal qoplana olganidan bog' hosil bo'lganda ajraladigan energiya $Q_3, Q_1 + Q_2$ yig'indidan katta. Bog' hosil bo'lishigacha sistemaning yutgan energiyasi, keyinchalik sistema chiqargan energiya (Q_3) dan kichik, gibridlanish sodir bo'lishi hisobiga sistema o'z energiyasini $Q_3 - (Q_1 + Q_2) = Q_4$ miqdorga kamaytiradi. Sistema energiyasining kamayishi bilan boradigan har qanday jarayon uning barqarorligini oshirgani uchun gibridlanish sodir bo'ladi. sp^3 -gibridlanishda 3 ta p-orbital ishtirok etsa, gibridlanishda 2 ta p- va 1 ta s-orbital ishtirok etishi ham mumkin. Bitta p-orbital o'zgarishsiz qoladi. Natijada uchta bir xil gibrid orbital hosil bo'ladi. Gibrid orbitallar o'zaro 120° burchak ostida joylashadi, bunda ularning bir-biridan itarilish minimal bo'ladi. Bu orbitallar fazoviy bo'lmasdan yassidir. (3-rasm) Bunday gibridlanishga sp^2 -gibridlanish, shu holatdagi uglerod atomi esa "ikkilamchi valentlik holatida" deyiladi. sp^2 -gibridlangan ikkita uglerod atomi bir-biri bilan bog'langanda bir-birini qoplaydi.



3-rasm. sp^2 -gibridlanish

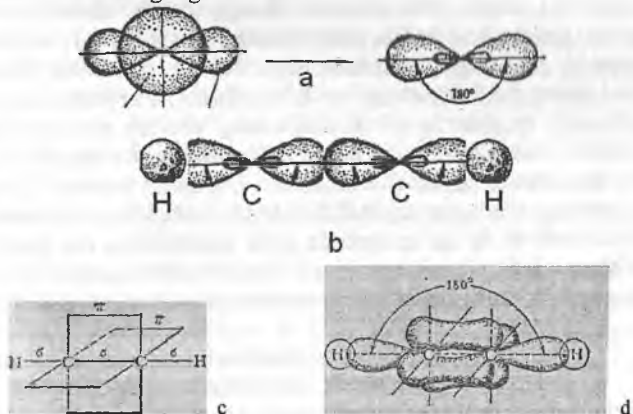
Bunda σ -bog' hosil bo'ladi. Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan p-orbital ham bir-birini qoplaydi. Qoplanish etilen molekulasida joylashgan tekislikka perpendikulyar yo'nalishda sodir bo'ladi. (4b-rasm) (π -bog'). Etilen molekulasida C=C bog'ning bittasi σ , ikkinchisi π -bog' bo'ladi. Etilendagi orbitallarning bunday qoplanishiga σ - π - qoplanish deyiladi va u Xyukkel va Penni tomonidan tavsiya etilgan.



4-rasm. Etilen molekulasining σ -bog'ning tuzilishi (a), π -bog'ning tuzilishi (b).

Agar gibridlanish bitta s va bitta p-orbital hisobiga sodir bo'lsa, bunday gibridlanish diagonal yoki sp -gibridlanish deyiladi. Hosil bo'ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashsagina ular o'rtasidagi masofa maksimal bo'ladi. (5a-rasm).

sp - gibridlanish holatidagi uglerod atomi "uchlamchi valentlik holatida" deyiladi.



5-Rasm

Diagonal gibridlanishda uglerod atomida ikkita "foydalanilmagan" sof p-orbital ortib qoladi. Ikkita sp - uglerod atomlaridan asetilen molekulasida hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ -bog' hosil qilib bog'lanadi (5b-rasm). Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitanan p-orbital esa bir-birini o'zaro perpendikulyar tekislikda qoplaydi

(5c, d-rasmlar.). Asetilen molekulasidagi uglerod atomlari ikkita π -va bitta σ -bog' orqali bog'langan.

Jadval 1

Bog'lar uzunligi va energiyasining gibridlanish turi bilan bog'liqligi

Birikma	Bog' uzunligi A°	Gibridlanish turi	Bog' energiyasi kkal/mol	Birikma	Bog' uzunligi A°	Gibridlanish turi	Bog' energiyasi kkal/mol
CH ₃ -CH ₃	1,102	sp ³ -s (C-H)	102	CH ₃ -CH ₃	1,54	sp ³ -sp ³	83
CH ₂ =CH ₂	1,086	sp ² -s (C-H)	106	CH ₂ =CH ₂	1,34	sp ² -sp ²	146
CH≡CH	1,057	sp-s (C-H)	121	CH≡CH	1,20	sp-sp	199

Birinchi jadvalda etan-etilen – asetilendagi C-C va C-H bog'lar uzunligi va energiyasini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, bu qatorda C-C bog'ning uzunligi kamayib, energiyasi ortib boradi. Bu uglerodning gibridlanish holati bilan tushuntiriladi. s-orbital sharsimon bo'lganligi uchun u yadrodan p-orbitalga nisbatan kamroq masofaga cho'ziladi. Boshqacha aytganda, yadro atrofida s-orbitali bo'lgan atom p-orbitali bo'lgan atomga nisbatan kamroq hajmi egallaydi. Gibrid orbitali atom esa oraliq hajmi egallaydi. Gibrid orbitalda s-orbitalning hissasi qancha ko'p bo'lsa gibridlanishga uchragan atom o'lchami shuncha kichik bo'ladi.

sp³ - gibridlanishida gibrid orbitalda s-orbitalning hissasi 25% ga teng. Bu hissa sp²- da 33.3%, sp da 50% ni tashkil etadi. sp³ → sp² → sp gibridlanishlarda C-C bog'ning uzunligi kamayib boradi va shu sababli uning mustahkamligi va bog' energiyasi shuncha ortadi. Gibridlanish xarakterining o'zgarishi bilan. C-C bog'lar uzunligi va energiyasining o'zgarishidagi qonuniyatlar C-H bog' uchun ham xos bo'lib, faqat bunda bog'lar uzunligining kamayishi va uning energiyasining ortishi asta-sekin sodir bo'ladi (jadval 1).

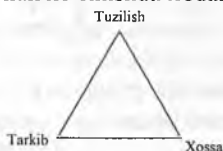
Gibrid orbitalda s-orbitalning hissasi ortib borishi bilan uglerod atomining elektromanfiyligi ham ortib boradi. Bunga sabab shuki, gibrid orbitalning cho'zilganligi qancha kam bo'lsa, uning yana bir gibrid orbital yoki biror atom orbitali bilan qoplanish joyi yadroga shuncha yaqin bo'ladi. Qoplanish joyida elektron jufti joylashgani uchun bu juft yadroga kuchli tortiladi, ya'ni yadro uni kuchliroq ushlab turadi. sp³, sp², sp qatorda gibrid orbitalning cho'zilganligi kamayib borganidan uglerod atomi yadrolarining juftlarni tortib turishi kuchayadi. Bu esa uglerod atomining elektromanfiyligi ortishini bildiradi. Haqiqatan ham sp³- gibridlanish holatida uglerod atomining elektromanfiyligi 2,5 bo'lsa, sp²- da 2,8 ga, sp holatda 3,1 ga teng.

Elektromanfiylik sp³, sp², sp qatorda oshib borishi bilan shu gibrid orbitalar hosil qiladigan kimyoviy bog'larning qutblanuvchanligi ortib boradi. sp³-sp²-sp qatorda C-H bog'larning qutblanganligi ortadi, uglerod atomining kovalent radiusi kamayadi.

Reaksiyon qobiliyatning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi to'g'risida elektron tushunchalar

A.M. Butlerov tomonidan organik moddalar tuzilish nazariyasining yaratilganligi organik kimyo fanining rivojlanishiga keng yo'l ochib berdi. Ayniqsa, 1874 yili Vant-Goff va Le-Bel tomonidan stereoximiyaga asos solingandan so'ng, tuzilish prinsipi moddaning xossalari nafaqat uning kimyoviy, balki fazoviy tuzilishi bilan bog'liqligi haqidagi tushunchalar bilan to'ldirildi. Boshqacha aytganda tuzilish prinsipi endi

tekislikdan fazoga ko'chirildi. Atomlarning murakkabligi aniqlangan keyin esa tuzilish prinsipi moddaning xossalari uning elektron tuzilishi bilan bog'liqligi haqidagi tasavvular bilan yana ham boyidi. Molekulalar va boshqa kichik zarrachalarning bir – biridan farqi, ularning elektron tuzilishi bilan bog'liqligi aniqlandi. Agar XIX asrda asosiy e'tibor moddaning ichki tuzilishini o'rganishga qaratilgan bo'lsa, XX asrning boshlaridan moddaning xossalari uning tuzilishi bilan bog'lab o'rganish diqqat markazida bo'lib qoldi. Tabiatshunos filosoflar G.V. Bikov va B.M. Kedrov bu bog'lanishlarni matematik uchburchak ko'rinishda ifodaladilar.

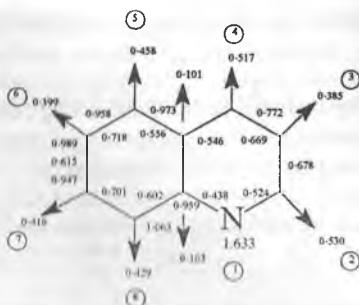


Dalton atomistikasiga qadar kimyogarlarni asosan tarkib –xossa bog'lanish qiziqtirgan va modda tuzilishi haqida ham hech qanday tushuncha bo'lmagan. Kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilgandan so'ng esa asosiy etibor tarkib- tuzilish bog'lanishga qaratildi. Hozirgi vaqtda esa “kimyoning asosiy vazifasi” bo'lgan, moddaning reaksiyaga kirishishi qobilyatining uning tarkibi va xossasi bilan bog'liqligi masalasi (ya'ni tarkib-xossa va tuzilish–xossa bog'lanishlar) ni o'rganish kuchaydi.

Shu tariqa kimyoda “molekulaning reaksiyaga kirishish qobilyati” tushunchasi paydo bo'ldi. Avval boshda faqat molekulalarning reaksiyaga kirishish qobilyatigina nazarda tutilgan bo'lsa, keyin uni kimyoviy reaksiyalarning oraliq mahsulotlariga ham tatbiq etish masalasi ko'tariladi.

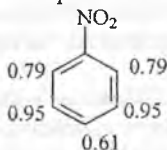
Reaksiyon qobilyatning modda tuzilishiga bog'liqligini geteroatom tutmaydigan alternant uglevodorodlar butadiyen va benzol misolida ko'rib chiqadigan bo'lsak, ularda π - elektronlar molekulasidagi barcha atomlarda baravar taqsimlanganligidan, uning zichligi asosida molekuladagi eletrofil yoki nukleofil hujumiga qulay atomlar (markazlar) ni ko'rsatib bo'lmaydi. Lekin bu molekulalardagi barcha uglerod atomlari elektrofil ta'sirga moyillik ko'rsatadi. Elektrofil zarracha butadiyenda C_1 va C_4 , benzolda esa halqadagi uglerod atomlarining biriga hujum qilishi tajribada tasdiqlangan. Statik metodga kiruvchi chetki elektronlar metodi va o'z-o'zida qutblanuvchanlik buning sababini tushintirib beradi. Elektrofil zarracha molekulasidagi elektron zichlikning ko'p, nukleofil reagent esa kam joyiga hujum qiladi.

Geterosiklik birikmalar misolida π -elektron zichlikdan foydalanib, elektrofil va nukleofil reaksiyalar ketishi ehtimolligi ko'p bo'lgan markazlarni aniqlash uchun misol tariqasida xinolinga e'tibor qaratadigan bo'lsak, uning molekulyar diagrammasidan ko'rinadiki, elektronlar eng zich holat C_8 (1.003), zichlikning eng kam joyi esa 4-holatdagi uglerod atomi hisoblanadi (0.772):



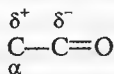
U holda, elektrofil o'rin olish C_8 nukleofil o'rin olish reaksiyasi C_4 atomda borish kerak. Radikal o'rin olish reaksiyasining C_2 holatda borish ehtimoli ko'p. Bu xulosa tajriba natijalariga muvofiq keladi.

Nitrobenzolda aksincha, π -elektronlar zichligi -meta holatlarda katta. Haqiqatan ham, nitrobenzolda elektrofil hujum qilganda -meta izomer hosil bo'ladi. Shunday qilib π -elektron zichlik taqsimlanishidan foydalanib, elektrofil va nukleofil reaksiyalar boradigan markazlar to'g'risida xulosa chiqarish mumkin.

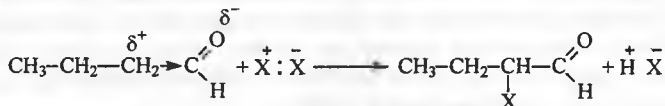


Shuningdek organik birikmalarning turli sinflariga mansub molekullardagi reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan holatlarni aniqlashda induktiv va mezomer effektlar muhim rol o'ynaydi.

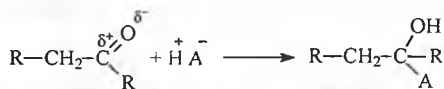
Masalan:



1) Ma'lumki karbonil guruhi manfiy induktiv effekt namoyon qiladi. Shu effekt tufayli, karbonil guruh tutuvchi aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, karbon kislotalarda karbonilga nisbatan α -holatda joylashgan vodorod atomlarining kislotaligi ortadi, chunki shu vodorod bog'langan uglerod atomida elektron zichlik kamayadi. Natijada bu birikmalar galogenlar bilan ta'sirlashganda α -vodorod atomlari galogenga almashadi.



2. Karbonil gruppadagi elektron siljish tufayli aldegid va ketonlarda nukleofil birikish karbonil uglerodida boradi.

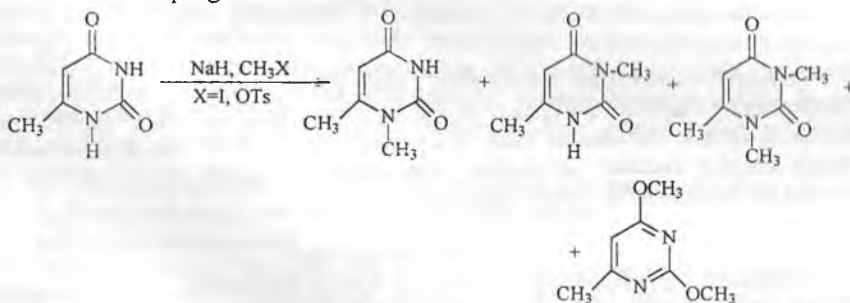


3. Induktiv effekt birikmaning kislotalilik kuchiga katta ta'sir ko'rsatadi.

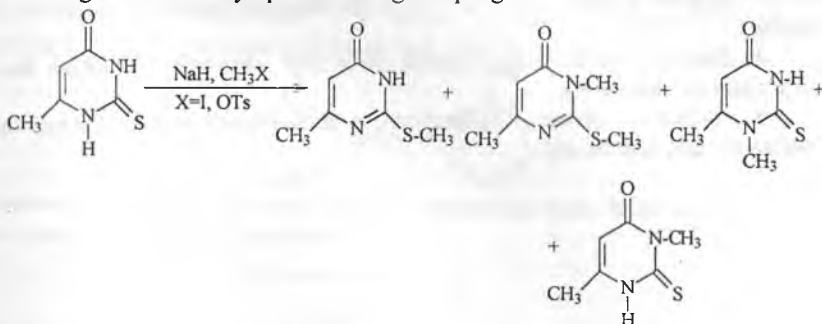
4. Mezomer effekt tufayli vinil galogenidlaridagi galogen alkil galogenidlardagiga nisbatan kam harakatchan.

5. Induktiv va mezomer effektlar aromatik halqaga ikkinchi o'rinbosar kiritilganda uning boradigan holati, ya'ni halqadagi orientatsiyani belgilaydi.

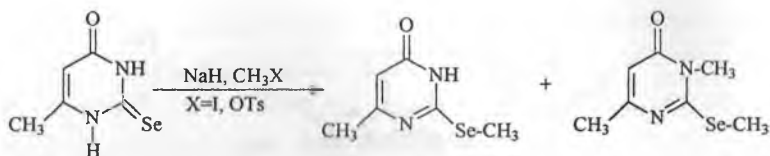
Organik moddalarning reaksiya qobiliyatiga kimyoviy tuzilishining bog'liqligini 2-okso-, tiokso-, selenokso-, -aminopirimidinonlarning alkilash reaksiyalari misolida ko'rishimiz mumkin. 6-metil-2-okso-pirimidinon-4ni turli xil absolyut erituvchilarda (etanol, asetonitril, dioksan, DMFA, DMSO) va har xil metillash agentlari (metil yodid, metil tozilat) bilan turli xil haroratlarda metillanganda har xil metil hosilalari hosil bo'lishi aniqlangan.



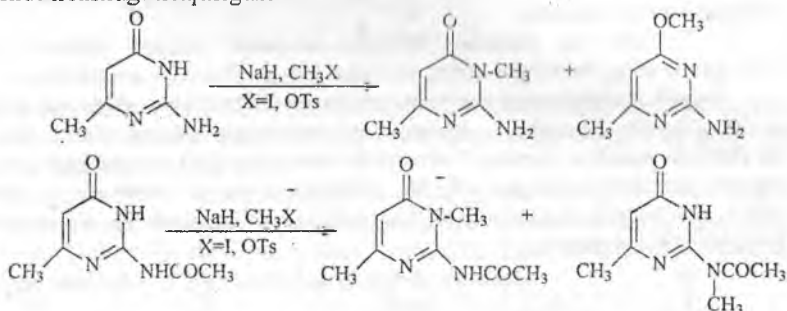
2-Holatda tiokso grupp bo'lganda N¹,N³ alkil mahsulotlarga nisbatan S-alkil mahsulotning unumi ancha yuqori bo'lishi aniqlangan.



2-holatda selenokso guruh bo'lganda metillash reaksiyasi natijasida asosan 2-metilseleno mahsulot hosil bo'lishi qayd etilgan.



Ikkinchi holatda amino- yoki -asetilamino guruhlar bo'lganda reaksiya o'ziga xos yo'nalishda ketishligi aniqlangan.



Yuqorida keltirilgan misollardan shu narsa ma'lum bo'ladiki, organik moddalarning reaksiya qobiliyati ularning kimyoviy tuzilishiga chambarchas bog'liq bo'lar ekan. Shu narsalardan kelib chiqib moddalarning kimyoviy tuzilishini bilgan holda ularning reaksiya qobiliyatlari, reaksiyalarning u yoki bu yo'nalishda sodir bo'lishini oldindan aytib berish mumkin bo'lar ekan.

Nazorat savollari

1. Organik kimyo fanining rivojlanish tarixini so'zlab bering.
2. A.M. Butlerovning "Organik moddalar tuzilish nazariyasi"ni mohiyatini qoidalar bilan tushintirib bering.
3. Uglarod atomining sp^3 , sp^2 va sp g'ibridlanish holatlari to'g'risida tushincha bering.
4. Reaksiya qobiliyatining organik birikmalar kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi to'g'risida so'zlab bering.
5. 2-Okso-, -tiokso-, -selenokso-, -aminopirimidinon-4 larning alkilash reaksiyalarini yozib bering.

MAVZU №2 TO'YINGAN UGLEROD ATOMIDAGI O'RIN OLISH REAKSIYALARI

1. Mavzu rejası: O'rin olish reaksiyalarining sinflanishi. Nukleofil o'rin olish. Uning ikki mexanizmi. S_N1 va S_N2 . Alkilgalogenidlarning solvolizi va ularning S_N1 va S_N2 mexanizmlari bilan tanishtirish;

-Benzil va alkilgalogenidlar S_N - reaksiyon qobilyati. Nukleofil o'rin olish mexanizmlari va stereokimyosi bilan tanishtirish;

-Bimolekulyar mexanizm.

-Monomolekulyar mexanizm. O'rin olish va ajralish reaksiyalarining nisbatiga ta'sir etuvchi faktorlar. Bu reaksiyalarining yo'nalishi. Zaysev va Gofman qoidalari. Ajralish reaksiyalarining stereokimyosi bilan tanishtirish;

2. Tavanch iboralar: O'rin olish, solvoliz, nukleofil, mexanizm, S_N1 va S_N2 , alkilgalogenid, reaksiyon qobilyat, stereokimyoy, bimolekulyar, monomolekulyar, Zaysev, Gofman, yo'nalish.

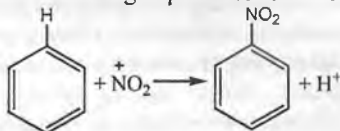
3. Maqsadi: O'rin olish reaksiyalarining sinflanishi to'g'risida; Nukleofil o'rin olishning S_N1 va S_N2 mexanizmlari to'g'risida; benzil va alkilgalogenidlarning S_N -reaksiyon qobilyati, nukleofil o'rin olish mexanizmlari va stereokimyosi to'g'risida; bimolekulyar va monomolekulyar mexanizm to'g'risida; o'rin olish va ajralish reaksiyalarining nisbatiga ta'sir etuvchi faktorlar, reaksiyalarining yo'nalishi, Zaysev va Gofman qoidalari hamda ajralish reaksiyalarining stereokimyosi to'g'risida tushunchalar berish.

4. Dars o'tish vositalari: O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

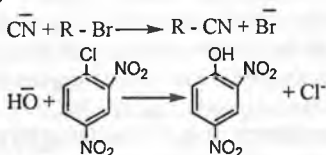
5. Dars o'tish usuli: ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum

6. Mavzuning mazmuni:

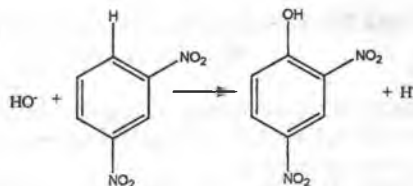
Organik kimyoda o'rin olish reaksiyalari ikki-uch guruhga: radikal, elektrofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalariga bo'linadi. O'rin olish reaksiyalarida uglerod atomidagi vodorod atomining yoki boshqa atom va atomlar guruhining almashinishi sodir bo'ladi. Radikal va elektrofil o'rin olish reaksiyalarida ko'pchilik hollarda vodorod atomining almashinishi ro'y beradi. Aromatik halqada vodorodning almashinishi elektrofil o'rin almashinishiga tipik misol bo'la oladi.



Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida esa vodorodning emas, balki boshqa element atomlarining o'rin almashtirishi yuz beradi.



Shuning bilan birgalikda vodorod atomining nukleofil o'rin olish reaksiyalari ham ma'lum:



Bundan tashqari nukleofil o'rin olish reaksiyalari radikal ish-tirokida ham sodir bo'lishi mumkin.

Hozirgi davrga kelib nukleofil o'rin olish reaksiyalari yetarlicha o'rganilgan bo'lib, bunda Ingold va uning shogirdlarining xizmatlari beqiyosdir. Nukleofil o'rin olishning klassik misoli sifatida galoid alkilning ishqor ta'sirida spirtga aylanish reaksiyasini keltirish mumkin:



Bu tipdagi reaksiyalar kinetikasini o'rganish shuni ko'rsatadiki, ular bir-biridan farq qiluvchi ikki xil mexanizmda kechar ekan:

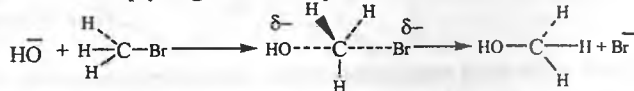


yoki



Ko'pchilik hollarda reaksiyalar ikkala mexanizm aralashgan holda sodir bo'ladi. Shuning bilan birgalikda ba'zibir reaksiyalar u yoki bu mexanizmining o'zi bo'yicha ham yuz beradi. Masalan metil bromid ishqorning suvli eritmasida gidrolizga uchraganda, reaksiya (1) tenglama bo'yicha kechadi. Bu shundan dalolat beradiki, reaksiyaning sekin kechuvchi birinchisi bosqichida galoid alkil va gidroksil ioni baravar ishtirok etishadi.

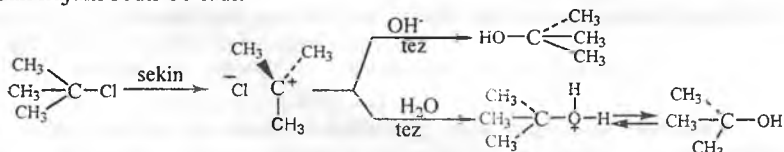
Ingoldning taklifiga ko'ra reaksiyaning o'tish bosqichida hujum qilayotgan gidroksil ioni bilan ta'sirlashayotgan uglerod atomi orasida vujudga keladigan bog' brom atomi to'lasincha uzilib ketishidan oldin yuzaga keladi. Bunda C-Br bog'ning o'zilishi uchun kerak bo'ladigan energiyaning ma'lum qismi C-OH bog'ning hosil bo'lishi natijasida ajralib chiqadigan energiya hisobiga to'ldiriladi. Hisob-kitoblar shuni ko'rsatadiki, gidroksil ionning alkil galogenidga yaqinlashuvi uglerod va brom atomlari markazlarini birlashtiruvchi chiziq (liniya) yo'nalishida o'tganda eng kam energiya sarf bo'ladi. Uni quyidagi sxema bo'yicha tasvirlash mumkin.



O'tish holatida gidroksil guruhining manfiy zaryadi brom atomi tomon yo'nalishda taqsimlanadi, hujum qilinyotgan uglerod atomining vodorodlari o'tish holatida esa rasmdagi tekislikka tekislikka perpendikulyar bo'lgan bir tekislikda joylashishadi (planarli joylashuv). Bu tipdagi o'rin olishni Ingold bimolekulyar o'rin almashinish deb atadi va S_N2 belgi bilan belgilashni taklif qildi.

Uchlamchi butil xloridning ishqoriy muhitdagi gidrolizi olib qaraladigan bo'lsa, bunda reaksiya tezligi gidroksil ionlarining konsentrasiyasiga bog'liq bo'lmaydi va shu sababli bu ionlar reaksiyaning birinchi bosqichida ishtirok etmaydi. Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilgalogenid kuchsiz ionlanishga uchraydi. Ionlanishdan so'ng

reaksiyaning ikkinchi tez bosqichi, ya'ni OH^- ion tomonidan yoki erituvchi molekulasida tomondan hujum sodir bo'ladi.



Bu tipdagi mexanizm monomolekulyar nukleofil o'rin almashinish deb ataladi va $\text{S}_{\text{N}}1$ belgisi bilan belgilanadi.

Alkil galogenidning boshlang'ich ionlanishuvi hosil bo'layotgan ionlarning solvatlanish energiyasi hisobiga ro'y beradi.

O'zida musbat zaryad saqlagan uglerod atomi tutgan uchlamchi butil kationi karboniy ioni bo'lib, uning hosil bo'lishida uglerod atomi boshlang'ich tetraedrik holatdan, metil guruhlarini bir-biridan maksimal uzoqlashgan, birmuncha barqaror bo'lgan planar holatni egallaydi. OH^- ioni yoki erituvchi molekulasida xoxlagan tarafdin hujum qilishi mumkin bo'ladi. Agar planar holatning yuziga kelishi fazoviy yoki boshqa faktorlarning ta'sirida qiyinlashadigan bo'lsa, karboniy ionning hosil bo'lishi mumkin bo'lmaydi yoki qiyinchilik bilan kechadi. Shu sababli ionlanish va reaksiyaning $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda kechishi sodir bo'lmaydi.

Agar $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm bo'yicha kechadigan reaksiyada erituvchi (masalan, suv) reaksiyada nukleofil reagent sifatida ishtirok etsa, bunday reaksiyaning tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$\text{Tezlik} = [\text{RHal}] [\text{H}_2\text{O}]$$

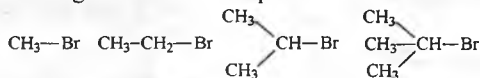
Biroq suvning konsentratsiyasi bu yerda doimiy bo'lganligi bois reaksiya tezligi $[\text{RHal}]$ konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Shuning uchun ayni reaksiyaning kinetikasini faqat suvli eritmalarda o'rganish reaksiya $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm bo'yicha kechadi degan noto'g'ri xulosaga olib kelishi mumkin.

Ta'sirlashayotgan moddaning erituvchi molekullari tomonidan hujumga uchrashi solvoliz deb ataladi.

Erituvchining ta'siri: U yoki bu reaksiyaning mexanizmga erituvchining tabiati kuchli ta'sir ko'rsatadi. Foydalanilayotgan erituvchining qutbliligi qancha katta bo'lsa reaksiyaning $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm bo'yicha kechish ehtimoli shuncha ko'p bo'ladi. Shuning uchun bitta erituvchini boshqasiga almashtirish ko'pincha reaksiya mexanizmining o'zgarishiga olib keladi. Bunga sabab shuki, qutbli erituvchilarda boshqa erituvchilarga nisbatan ionlanish osonlikcha ro'y beradi. Solvatlanish jarayonida ajralib chiqayotgan kuchli miqdordagi energiya yangidan yangi dastlabki moddalarning ionlanishiga sabab bo'lishi mumkin. Bu esa reaksiya tezligining oshishiga olib keladi. Bunday effektlarning kuchli ta'siri reaksiyani ionlarning solvatlanishi mumkin bo'lmagan gaz fazasida o'tkazilganida yaqqol namoyon bo'ladi. Gaz fazasida reaksiyaning $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm bo'yicha kechishi erituvchilarda o'tkazilganida qaraganda kam bo'ladi.

Toza etanolga nisbatan etanolning 50% li eritmasida uchlamchi butil xloridning gidrolizi 30000 marta ortadi.

Alkilgalogenid tuzilishining ta'siri: Agar quyidagi alkilgalogenidlarning gidroliz reaksiyalari tezligiga etibor qaratiladigan bo'lsa, qatorning birinchi va oxirgi a'zolari oson gidrolizlanadi, o'rtasidagi ikkitasi esa barqaror hisoblanadi.



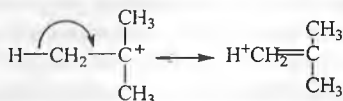
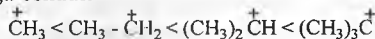
Yuqorida keltirilgan alkil galoidlarini ishqorning suvli-, spirtli eritmasida gidrolizlanish reaksiyalari kinetikasini o'rganish shuni ko'rsatadiki, metil va etil bromidlar bimolekulyar mexanizm bo'yicha, izopropil bromid mono va bimolekulyar mexanizmlar bo'yicha (bunda bimolekulyar mexanizm ustunlik qiladi), uchlamchi butil bromid esa to'lasincha S_N1 mexanizm bo'yicha gidrolizga uchraydi.

Bunga sabab shuki metil guruhlarining induktiv effekti tufayli brom bilan bog'langan uglerod atomining elektromanfiyligi ortib boradi va OH gruppasi tomondan bo'ladigan hujumga befarq bo'lib qoladi. Natijada reaksiyaning S_N2 mexanizm bo'yicha kechish ehtimoli kamayadi.

Izopropil bromidda $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$ bu effekt yanada kuchli namoyon bo'ladi va natijada S_N2 bo'yicha gidrolizlanish ehtimoli yanada kamayadi. Boshqa tarafdin manfiy zaryadning uglerod atomidan qisman brom tomoniga siljishi izopropil bromidning qutblanishiga sabab bo'ladi. Bu esa reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha kechishiga zamin yaratadi.

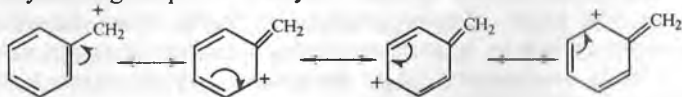
Uchlamchi butil bromidda esa $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ S_N2 amalda mumkin bo'lmay qoladi va gidroliz faqat S_N1 mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi.

Hosil bo'ladigan karboniy ionlarining barqarorligi musbat zaryadlangan uglerod atomi bilan bog'langan α -uglerod atomlaridan vodorod atomlarining giperkonyugasiyasi hisobiga oshadi.



Agar quyidagi qatorga e'tiborni qaratadigan bo'lsak, unda reaksiyaning S_N1 mezanizm bo'yicha kechishi qatorning ikkinchi vakilidan CH_3-Cl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$

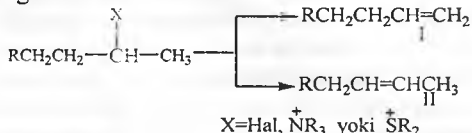
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ boshlanadi. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ birikmaning ionlanish darajasi shunchalik kuchliki, uning suyuq SO_2 dagi eritmasi elektr o'tkazuvchanlik qobiliyatiga ega. Ionlarga dissosialanishning bunchalik osonlashuviga va reaksiyaning S_N1 bo'yicha kechishiga sabab shuki, hosil bo'ladigan musbat zaryadning delokallashuvi tufayli karboniy ionning barqarorlashuvi yuz beradi.



Benzil xloridning reaksiya qobiliyati uchlamchi butil xloridnikiga o'xshaydi. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ dan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ o'tgan sari hosil bo'ladigan karboniy ionning barqarorlashuvi yanada kuchayadi, bu esa o'z navbatida reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha kechishiga zamin yaratadi.

E2 mexanizm bo'vicha ajralish oriyentatsiyasi. Zavsev va Goffman qoidalari.

Alkilgalogendlar $R-Hal$ va RN^+R_3 hamda RS^+R_2 tipidagi oniy tuzlarining asoslar katalizatorligida sodir bo'ladigan ko'pchilik ajralish reaksiyalari bittadan ortiq olefinning hosil bo'lishiga olib kelishi kerak edi.



Hosil bo'ladigan olefinlarning nisbiy miqdorlari uchta faktorga bog'liq bo'ladi:

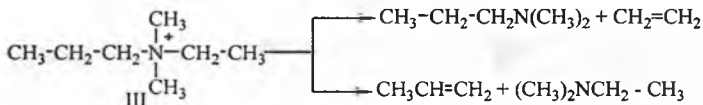
- 1) protonning alternativ β - holatdan uzilishning osonligiga;
- 2) hosil bo'ladigan olefinlarning nisbiy barqarorligiga;
- 3) fazoviy effektlarga;

Eksperimental ma'lumotlarni tadqiq qilish natijasida bir-biriga zid bo'lgan ikkita qoida vujudga keldi. Ulardan birinchisi Zaysev qoidasi bo'lib, unga ko'ra ajralish reaksiyasi natijasida o'zida ko'p alkil guruhleri tutgan olefin (II) hosil bo'ladi. Goffman qoidasi bo'yicha esa o'zida kamroq alkil guruhleri tutgan olefin (I) hosil bo'ladi.

Zaysevning qoidasi alkilgalogenidlarning ajralish reaksiyalari uchun xos bo'lib, uni ikkinchi faktordan kelib chiqqan holda tushuntirish mumkin. Ko'p alkil guruhleri tutgan olefin kam alkil guruhleri tutgan izomeriga nisbatan alkil guruhlar vodorod atomlarining giperkonyugasiyasi tufayli barqaror bo'ladi. Jumladan II birikma qo'sh bog' bilan bog'langan beshta C-H bog'ga ega, I birikma esa faqat ikkita C-H bog'ga ega xolos.

Shuni esdan chiqarmaslik kerakki, E_2 mexanizm bo'yicha kechadigan reaksiyaning o'tish holatida alkil guruhlarining giperkonyugasiya effekti oxirgi mahsulotnikiga nisbatan kuchli bo'ladi, bu esa yetakchi rol o'ynaydi. Hosil bo'ladigan qo'sh bog'dagi alkil guruhlarining giperkonyugasiyasi o'tish holatining energiyasini pasaytiradi, bu esa uning hosil bo'lish ehtimolini kuchaytiradi. Oniyli tuzlarning ajralish reaksiyalari Goffman qoidasiga bo'ysunadi.

Masalan III birikma qizdirilganda giperkonyugasiya natijasida barqaror bo'ladigan propilen o'rniiga asosan etilen hosil bo'ladi:

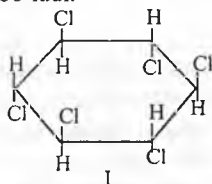


Bu holda I faktor asosiy rol o'ynaydi deb aytish mumkin. n-propil o'rinbosardagi metil guruhining induktiv effekti undagi β -uglerod atomi vodorodining ajralish qobiliyatini susaytiradi. Etil o'rinbosarda esa bu effekt bo'lmaganligi sababli etil guruhidagi β -uglerod atomidan vodorodning uzilishi osonlashadi.

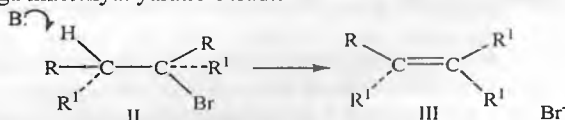
Shunday qilib Zaysev qoidasiga binoan ajralish alkil guruhlarining giperkonyugasiyasiga muvofiq sodir bo'lsa, Goffman qoidasi esa induktiv effektlarni hisobga olmaydi.

Ajralish reaksiyalarining stereokimyosi

Shu narsa aniqlanganki agar chiqib ketayotgan guruhlar bir-biriga nisbatan trans holatda joylashgan bo'lsa ajralish reaksiyalarining E2 mexanizm bo'yicha kechishi juda tez sodir bo'ladi. Masalan geksaxlorsiklogeksan $C_6H_6Cl_6$ ning qo'yidagi stereoizomerlaridan HCl ni ajralishi boshqalariga nisbatan 10000 marta sekin ro'y beradi. Unda bir-biriga nisbatan trans holatda joylashgan ikkita vodorod va xlor atomlarining yo'qligi bunga sabab bo'ladi.

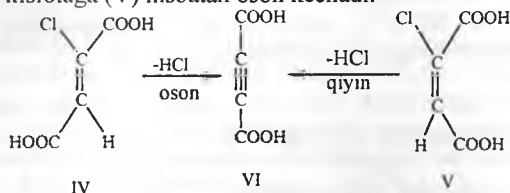


Balkim β - uglerod atomidan protonning uzilishi natijasida vujudga keladigan elektron juft α - uglerod atomiga "orqa" tarafdun hujum qiladi, bu esa chiqib ketayotgan guruhga imkoniyat yaratib beradi:

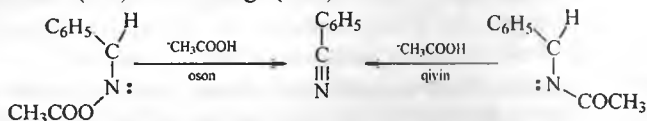


Taxminlarga ko'ra o'tish holatida hujum qilayotgan asos atomi, ajralayotgan vodorod atomi, C_β va C_α atomlari hamda ajralayotgan guruh bir tekislikda yotishi kerak. Lekin stereoxususiy trans- ajralishda boshqa faktorlar ham rol o'ynaydi.

Ko'rib chiqilgan geksaxlorsiklogeksan misolida oddiy bog' atrofida aylanish, chiqib ketayotgan guruhlarning qulay holatni egallashiga to'sqinlik qiladi. Bu esa o'z navbatida ajralishni qiyinlashtiradi. Xuddi shunga o'xshash holat aralashgan olefinlarning asetilen hosilalariga aylanishida kuzatiladi. Masalan xlorfumar kislotalning (IV) asoslar ta'sirida HCl ni ajratib asetilen dikarbon kislotaga (VI) aylanishi xloralein kislotaga (V) nisbatan oson kechadi.

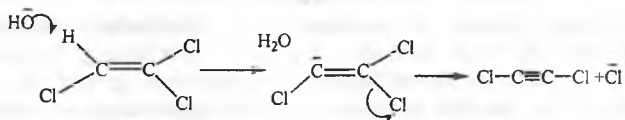


Benzaldoksimesetatdan sirka kislotalning ajralib benzonitrilning (IX) hosil bo'lishi ham anti- izomerdan (VII) sin-izomerga (VIII) nisbatan oson kechadi.

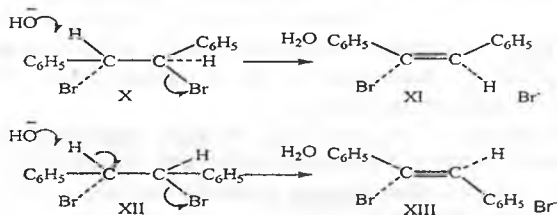


Geksaxlorsiklogeksanga (I) o'xshagan trans- ajralish mumkin bo'lmagan hollarda ba'zida sharoitni tanlab sis-ajralish o'tkazish mumkin. Ehtimol sis-ajralish juda yuqori aktivlanish energiyasini talab qiluvchi karbanion hosil bo'lish jarayonini o'z ichiga

oladi. Masalan trixloretilendan HCl ning ajralishi karbanion hosil bo'lish bosqichi orqali o'tadi.



Bog' atrofida aylanish qiyin bo'lmagan birikmalarda ajralib chiqadigan guruhlar ajralish vaqtida bir-biridan ancha uzoqroq joylashadi. Masalan mezo-dibromstilbendan (X) to'yinmagan – sis birikma (XI), D L- izomeridan (XII) esa trans- izomerii (XIII) hosil bo'ladi:



Nazorat savollari

1. O'rin olish reaksiyalarining turlari to'g'risida tushincha bering.
2. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari va uning S_N1 hamda S_N2 mehanizmlarini konkret misollar bilan tushintiring.
3. E2 mexanizm bo'yicha boradigan ajralish reaksiyalariga misollar keltiring.
4. Zaysev va Goffman qoidalari o'rtasidagi farq nimadan iborat?
5. Ajralish reaksiyalarida steriokimyoning ro'li to'g'risida gapirib bering.

MAVZU №3 TO'YINMAGAN BIRIKMALARGA BIRIKISH REAKSIYALARI

1. Mavzu rejası: To'yinmagan C-C bog'lariga birikish reaksiyalari. Galogenlarning elektrofil birikishi. Elektrofil birikishning bosqichli mexanizmi. Galogenvodorodlarning elektrofil birikishi. Markovnikov qoidasi bilan tanishtirish;

-Oralama qo'shbog'li birikmalarga birikish reaksiyalari. Elektrofil birikish reaksiyasining kinetikasi. To'yinmagan uglerod atomi bilan bog'langan radikallarning elektrofil birikish reaksiyasi tezligiga ta'siri bilan tanishtirish;

-C=O bog'iga birikish reaksiyalari. Nukleofil reagentlarning birikish mexanizmi. Karbonil guruhi bilan bog'liq radikallarning, uning reaksiyon qobilyatiga ta'siri. Katalizatorlar ishtirokida nukleofil birikish. Karbonil guruhiga radikal birikish bilan tanishtirish;

2. Tavanch iboralar: To'yinmagan, elektrofil birikish, reaksiyalar mexanizmi, bosqichli, oralama, qo'shbog', reaksiyalar kinetikasi, radikal, tezlik, C=O bog', nukleofil reagent, reaksiyon qobilyat, katalizator.

3. Maqsadi. To'yinmagan C-C bog'lariga birikish reaksiyalari to'g'risida; Galogenlarning elektrofil birikishi to'g'risida; Elektrofil birikishning bosqichli mexanizmi to'g'risida; Galogenvodorodlarning elektrofil birikishi va Markovnikov qoidasi to'g'risida tushunchalar berish; Oralama qo'shbog'li birikmalarga birikish reaksiyalari to'g'risida; Elektrofil birikish reaksiyasining kinetikasi to'g'risida; To'yinmagan uglerod atomi bilan bog'langan radikallarning elektrofil birikish reaksiyasi tezligiga ta'siri to'g'risida tushunchalar berish.

C=O bog'iga birikish reaksiyalari to'g'risida; Nukleofil reagentlarning birikish mexanizmlari to'g'risida; Karbonil guruh bilan bog'liq radikallarning, uning reaksiyon qobilyatiga ta'siri to'g'risida; Katalizatorlar ishtirokida nukleofil birikish va karbonil guruhga radikal birikish haqida tushunchalar berish.

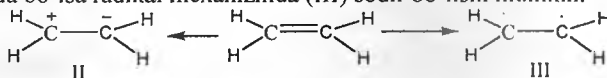
4. Dars o'tish vositalari: O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

5. Dars o'tish usuli: ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum.

6. Mavzuning mazmuni: Uglerod-uglerod qo'shbog'i mustahkam σ -bog'dan va unga nisbatan boshqa tekislikda joylashgan kuchsiz π -bog'dan tashkil topgan.



π -orbitalning juft elektronlari uglerod atomi yadrolari tomonidan kuchsiz tutib turiladi va shu sababli σ -bog' elektronlariga qaraganda oson qutblanadi, bu esa to'yinmagan birikmalarning o'ziga xos reaksiyon qobilyatni namoyon qilishiga olib keladi. Bu tipdagi birikmalarga birikish reaksiyalari π -elektronlarning nima ta'sirida qutblanishiga qarab: agar tegishli reagentlar ta'sirida bo'lsa ionli (II), agar boshqa faktorlar ta'sirida bo'lsa radikal mexanizmida (III) sodir bo'lishi mumkin.

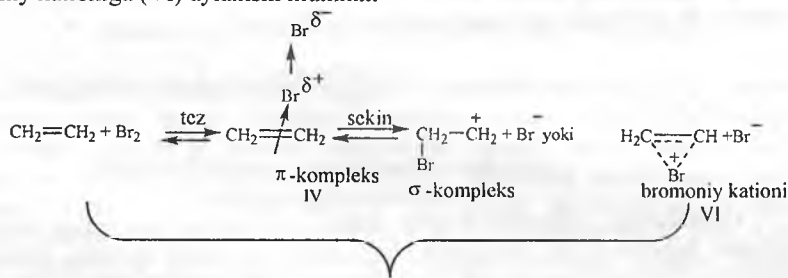


Ionli mexanizmida asosan qutbli erituvchilarda, radikal mexanizmida esa reaksiya qutbsiz erituvchilarda boshqa radikallar ta'sirida yoki yorug'lik nuri ta'sirida ro'y beradi.

π -elektronlar C=C qo'shbog'li nukleofil himoya qilish vazifasini bajaradi va shu sababli bunaqa sistemalar uchun X^+ tipidagi kationlar va elektronodefisit zarrachalar bilan reaksiyaga kirishish xos bo'ladi.

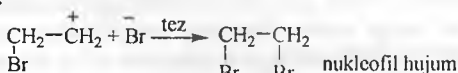
Galogenlarning elektrofil birikishi

Olefinlarga galogenlarning, masalan bromning birikishi bir bosqichdan iborat bo'lmasdan balki ikki bosqichni o'z ichiga olib, musbat qutblangan brom atomi inisiatorligida amalga oshadi. Brom molekulasini olefinning π -elektron bulutiga yaqinlashganda qutblanishga uchraydi. Avval brom π -elektronlar bilan ta'sirlashib π -kompleksni hosil qiladi. So'ngra hosil bo'lgan kompleks uzilib, brom atomi uglerod atomi bilan σ -bog' orqali bog'langan karbonyon (π -kompleks)ga (v) aylanadi, u esa bromniy kationiga (VI) aylanishi mumkin.



Elektrofil hujum

Karbocation yoki bromniy kationi brom anioni tomonidan hujumga uchrab 1,2-dibrometanga aylanadi.

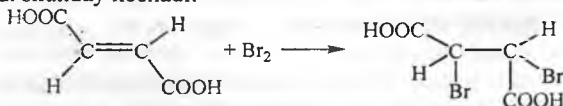


Birinchi bosqich-etilenga bromning elektrofil hujumi natijasida karbocationning hosil bo'lishi sekin, ikkinchi bosqich, ya'ni karbocationga bromning nukleofil birikishi tez sodir bo'ladi. Shuning uchun butun reaksiyaning tezligi birinchi reaksiyaning tezligiga bog'liq bo'ladi.

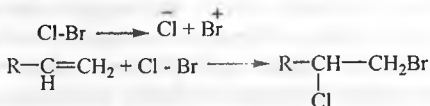
Galogenlardan fluor olefinlar bilan portlash oqali reaksiyaga kirishadi, yod esa qiyinchilik bilan ta'sirlashadi (amalda reaksiya sodir bo'lmaydi). Alken molekulasiga elektrondonor o'rinbosarlarini kiritilishi birikish reaksiyasini tezlashtiradi, elektron akseptor o'rinbosarlarning kiritilishi esa reaksiyani sekinlashtiradi. Masalan etilen va uning hosilalariga bromning birikishi nisbiy tezligi quyidagicha o'zgaradi (metanol, 25 C⁰ da).

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$
Alken					
Nisbiy tezligi	1	97	$4,2 \cdot 10^3$	$93 \cdot 10^4$	0,04

Elektronoakseptor guruhlari ta'sirida aktivligi susaygan olefinlarga bromning birikishi ham huddi shunday kechadi.



Aralashgan galogenidlarning (ClI, ClBr) qo'llanilishiga esa ham birikishni tezlashtiradi.



Br⁺ kationining manbai bo'lmish N-bromasetamid CH₃CONHBr, F⁻ anionining manbai HF ishtirogida qo'yidagi reaksiyani sodir etadi.



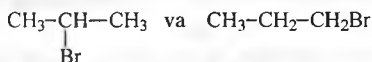
Galogenvodorodlarning bosqichli birikishi

Markovnikov qoidasi

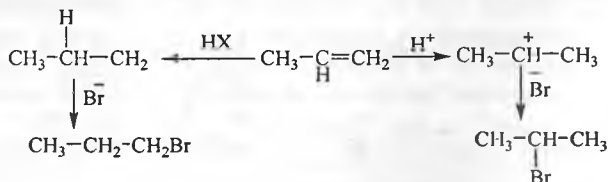
Olefinlarning galogenvodorodlar bilan reaksiyasida protonning birikishi hal qiluvchi bosqich bo'lib hisoblanadi. (π-kompleksning hosil bo'lishi). Reaksiya Hal⁻ anionining hujumi bilan tugaydi. Bu xulosa qo'yidagi qatorda galogenvodorodlarning birikishga moyilligining oshishi bilan, ya'ni kislota kuchining oshishi bilan tasdiqlanadi. HF < HCl < HBr < HI

Keltirilgan qator nafaqat galogenvodorodning o'z vodorodini berishi osonlashuvi bilan, balkim Hal⁻ anioni nukleofilligining oshishi bilan ham tushintirilishi mumkin, lekin Hal⁻ ishtirokida boradigan bosqich jarayonni to'liq hal qilmaydi.

Nosimmetrik tuzilishli olefinlarga, masalan propilenga vodorod bromidning birikishi ikki xil mahsulotning hosil bo'lishi bilan borishi kerak edi.



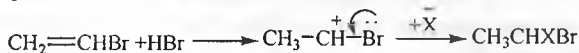
Aslida esa faqat ikkilamchi karboniy ionining hosil bo'lishi natijasida birinchi mahsulotning hosil bo'lishi kuzatiladi va bu narsa Markovnikov qoidasini nazariy jihatdan asoslab beradi.



Markovnikov qoidasiga ko'ra nosimmetrik olefinlarga birikish reaksiyalarida galogen yoki boshqa nukleofil guruh to'yinmagan uglerod atomining eng ko'p tarmoqlanganiga birikadi.

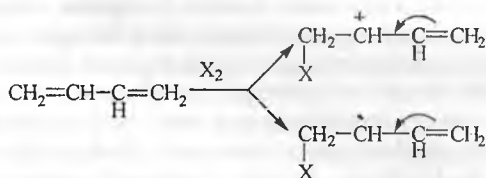
Olefinlarga galogenvodorodlarni birikish reaksiyalarini o'rganishning bir qancha eksperimental qiyinchiliklari mavjud. Suvli eritmalarda birikish reaksiyalari bilan birga kislotali-katalitik gidratlanish ham yuz berishi mumkin. Qutbliligi pastroq erituvchilarda esa reaksiya mexanizmi o'zgarib (Markovnikov qoidasiga teskari) HBr ning birikish reaksiyasida asosan $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ radikal hosil bo'lganligi bois $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ mahsulot hosil bo'ladi.

Vinilgalogenidlarga galogenvodorodlarning birikishi 1,1-digalogen hosilalarining hosil bo'lishi bilan kechadi. Bunga sabab shuki hosil bo'ladigan kation galogenning +J effekti tufayli barqarorlashadi.



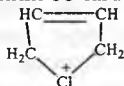
Oralama qo'shbog'li birikmalarga birikish reaksiyalari

Kuchlangan diyenlarga delokallashgan π -orbitallarning mavjudligi reaksiyon qobiliyatning butun sistema bo'yicha tarqalishiga sabab bo'ladi. Qo'shbog'lari kuchlanmagan diyenlarga nisbatan kuchlangan diyenlar ancha barqaror bo'lib jumladan bu ularning gidrogenlanish issiqliklari natijalarini taqqoslaganda yaqqol namoyon bo'ladi. O'zaro ta'sirlashuvchi π -orbitallar sistemasining ko'payishi hisobiga vujudga keladigan delokallanish energiyasi 6 kkal/molni tashkil etadi. Lekin shunga qaramasdan kuchlangan diyenlar kuchlanmaganlariga nisbatan birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Bunga sabab shuki birikish reaksiyalarida vujudga keladigan oraliq holat allil tuzilishiga ega bo'lib, u izomerlangan diyenlarga nisbatan kuchlangan diyenlardan osonlikcha hosil bo'ladi.



Masalan kuchlangan diyenlar natriy bilan spirtida qaytarilganda digidrohosiylar hosil bo'ladi, lekin kuchlanmagan diyenlar va oddiy olefinlar bu sharoitlarda qaytarilmaydi.

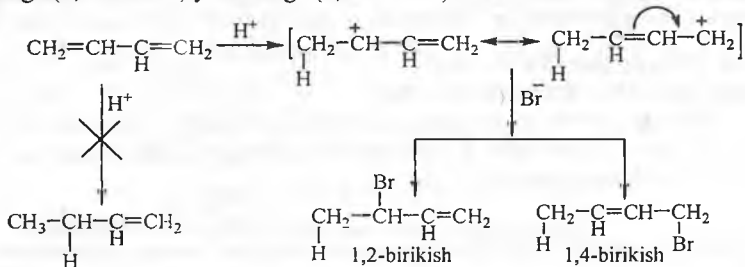
Butadiyenga xlorning birikish jarayonida reaksiyaning oraliq siklik xloroniy ioni hosil bo'lishi bilan borishini kutish mumkin bo'ladi.



Ammo haqiqatda esa bunday ion hosil bo'lmaydi, chunki xlorning butadiyenga birikishi natijasida trans-dixlor buten hosil bo'ladi. Agar xloroniy ioni hosil bo'lganda edi Cl⁻ anioni unga hujum qilishi natijasida sis-birikma vujudga kelardi.

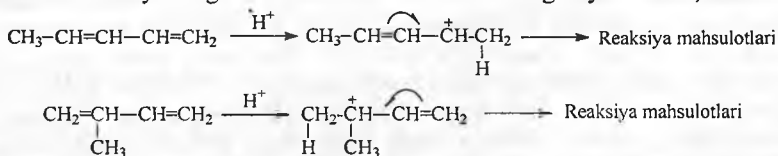
Butadiyenga galogenvodorodlar birikish reaksiyasida avval π -kompleks, keyin esa σ -kompleks hosil bo'ladi. C-1 atomining protonlanishi C-2ga nisbatan oson kechadi, chunki birinchi holatda delokalizasiya tufayli barqarorlashgan ikkilamchi

karboniy kationi hosil bo'ladi. Ikkilamchi holatda esa birlamchi karboniy kationi hosil bo'lishi mumkin edi, bu esa haqiqatda ro'y bermaydi. Hosil bo'ladigan allil kationi Br⁻ anioni C-2 ga (1,2-birikish) yoki C-4ga (1,4-birikish) birikishi mumkin.



1,2-birikish faqat past temperaturada va qutbsiz erituvchilarda, 1,4- birikish esa yuqori temperaturada va qutbli erituvchilarda sodir bo'ladi. Temperaturaning ta'siri 1,2-birikishga qaraganda 1,4- birikishning aktivlanish energiyasining yuqoriligi bilan tushintiriladi.

Nossimmetrik diyenlarga birikish esa xuddi alkenlar singari yuz beradi, masalan:



Elektrofil birikish reaksiyasining kinetikasi

Shu narsani esdan chiqarmaslik kerakki, hozirgacha π -komplekslarning elektrofil birikish yoki almashinish reaksiyalaridagi roli to'lasincha yechilmagan. Olefinlarga bromning birikish reaksiyasini spektroskopik o'rganish natijasida π -komplekslarning juda qisqa muddat mavjud bo'la oladigan zarrachalar ekanligi qayd qilingan. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra π -komplekslarning hosil bo'lishi karbkation hosil bo'lishiga zamin yaratadigan shiddatli jarayon hisoblanadi. Reaksiyaning tezligi karbkation hosil bo'lishiga bog'liq bo'lib, π -komplekslarning roli reagentlarni reaksiyaning sodir bo'lish yo'nalishiga to'g'ri yo'naltirishdan iborat bo'ladi.

Elektrofil reagentlarning qo'shbo'g'lari bilan ta'sirlashish tezligi kislotasoz ta'sirlashuv kuchiga bog'liq bo'lib, bunda reagent ham yetarlicha ta'sir ko'rsatadi. Reagentning kislotaligi qancha yuqori bo'lsa, qo'shbo'g'dan π -kompleks va karbkation shuncha osonlik bilan vujudga keladi. Buni galogenlarning qo'shbo'g'ga birikishi misolida ko'rib chiqadigan bo'lsak, Lyus kislotalari sifatida ularning kuchi elektromanfiyligi oshgan sari ortib boradi va eng reaksiyon qobiliyati kuchli galogen fluor hisoblanadi. Galogenlar va intergalogen birikmalarning reaksiyon qobiliyati kutilgan natijani beradi va bu narsa ularning nisbiy tezliklarida yaqqol namoyon bo'ladi.

I-I 1, I-Br 3000, I-Cl 100000, Br-Br 10000, Br-Cl 4000000

Yuqorida keltirilgandan ko'rinib turibdiki I ning kuchi intergalogen birikmalarda boshqa galogenlar (Br va Cl) elektromanfiyligi hisobiga kuchayar ekan.

I-Br va I-Cl ishlatilgan – ikkala holatda ham π -kompleks va karbkation faqat iod atomi ishtirokida hosil bo'ladi. Brom iodga nisbatan kuchli Lyus kislotasi hisoblanadi. Xlor esa ikkala holatda ham bir xil ta'sir ko'rsatadi.

Elektrofilning reaksiyon qobiliyati musbat zaryadning qisman yoki to'lasincha delokallanishi natijasida ortadi, masalan $\text{NO-Br} < \text{Br}_3^-$ (tribomid ion) $< \text{Br-Br} < \text{Br-Cl} < \text{Br}^+$ (suvda). Iod kuchsiz Lyus kislotasi hisoblanadi, shuning uchun uni olefinga birikishi katalizator vositasida amalga oshadi. Qutbsiz erituvchilarda yodning o'zi katalizatorlik vazifasini bajaradi, chunki uning tashqi elektron qobig'i to'lmagan bo'lib, osonlikcha kompleks hosil qiladi. ($\text{I}_2 \cdot \text{I} = \text{I}_3^-$)

Shunga muvofiq reaksiya bu holda uchinchi (ba'zida to'rtinchi) tartibga ega bo'ladi. $\frac{dx}{dt} = k[\text{olefin}] [\text{I}_2]^2$. Agar qutbli erituvchi ishlatilsa (masalan suv), birikish reaksiyasi ikkinchi tartibda ega bo'ladi, chunki yod molekulasidan elektrofil tortilish vodorod bog'i hisobiga amalda oshadi. Kuchsiz nukleofilarning reaksiyasida erituvchi katta rol o'ynadi. Masalan: penten-1 brom bilan reaksiyasi turli xil erituvchilarda quyidagicha tezlikda ta'sirlashadi.

$\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$ (freon -112) da -1
metanolda -10^6
suvda -10^{11}

Karbon kislotalarning katalitik ta'siri ularning kislotaligi oshishi bilan ortadi.

Qutbsiz erituvchilarda mo'l miqdor brom ishlatilganida reaksiya uchinchi tartibga ega bo'ladi.

Xuddi galogenlarga o'xshab protonli kislotalarning reaksiyon qobiliyatining ortishi ularning kislotalik kuchining oshishi bilan ortadi: $\text{HCl} < \text{H-Br} < \text{H-I}$ yoki $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{HCOOH} < \text{CF}_3\text{COOH}$. Lyus kislotalari ham galogenvodorodlarning qo'shbog'ga nisbatan reaksiyon qobiliyatini kuchaytiradi.

To'yinmagan uglerod atomi bilan bog'langan radikallarning elektrofil birikish reaksiyasiga tezligiga ta'siri. Karbonil guruhi ta'siri

To'yinmagan uglerod atomi bilan bog'langan elektrodonor radikallar elektrofil birikish reaksiyasining tezligini oshiradi, elektronakseptor radikallar esa susaytiradi.

Vinil bromidga vodorod bromidning birikish reaksiyasi tezligi etilening o'ziga vodorod bromid birikishidan 34 marta past bo'ladi.

Agar o'rinbosar kuchli elektronakseptor ta'siriga ega bo'lsa birikish reaksiyasining yo'nalishi o'zgaradi.

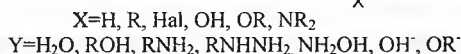
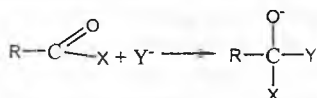
Ma'lumki $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{CN}, \text{COOH}, \text{CF}_3$) tipidagi birikmalarda galogenvodorodlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi va qo'shbog' elektron zichligining kamayishi natijasida reaksiya tezligi susayadi.



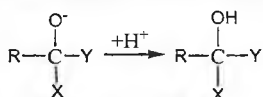
C=O bog'iga birikish reaksiyalari.
Nukleofil reagentlarning birikish mexanizmi

C=O bog'i aldegidlar, ketonlar, kislotalar va ularning hosilalarida uchraydi va ular uchun nukleofil reagentlarning C=O bog'ning π - bog'iga birikish reaksiyalari xarakterlidir.

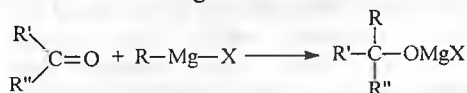
Birikish reaksiyasining birinchi bosqichi tetraedrik uglerod atomi tutgan oraliq intermediatning hosil bo'lishi bilan boradi:



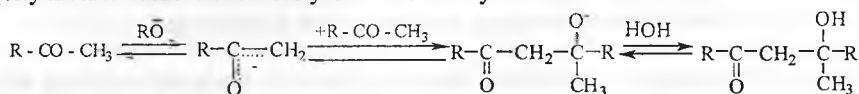
Hosil bo'ladigan oraliq intermediat anion protonni biriktirib reaksiya mahsulotiga aylanadi.



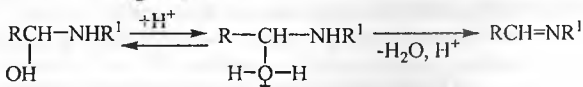
Reaksiyaning keyingi yo'nalishi X ning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Agar X-H yoki alkil radikali bo'lsa reaksiya haqiqiy mahsulot hosil bo'lish bosqichida to'xtaydi. HCN, NaHSO₃, RMeX kabi birikmalarning birikishi shu tartibda boradi.



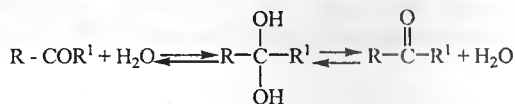
Shunga o'xshash karbonil birikmalarning kondensasiya reaksiyalari, xususan ishqoriy muhitda aldol kondensasiyasi ham shunday kechadi.



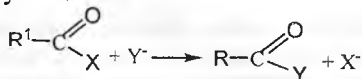
Azot tutuvchi nukleofillar NH₂OH, NH₂NHR, NH₂NHCONH₂, RNH₂ va boshqalar birikkanda esa reaksiya oxirgi mahsulot hosil bo'lish bosqichida to'xtamaydi. Hosil bo'lgan gidroksil guruhga nisbatan α -holatda yetarlicha protonlashgan vodorod atomi bo'lganligi bois reaksiya natijasida suv ajralib qo'sh bog' hosil bo'lishi mumkin.



Karbonil guruhga suv va spirtlarning birikish reaksiyalari ham shu asnoda kechadi.

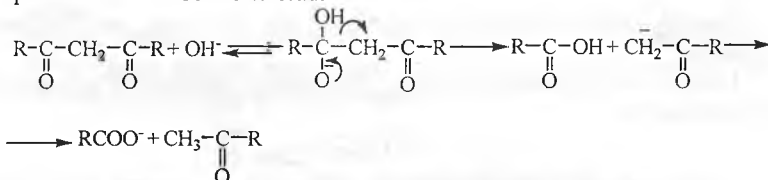


Agar RCOX dagi X-guruhi anion sifatida yaxshi ajraladigan guruh bo'lsa nukleofil almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi:



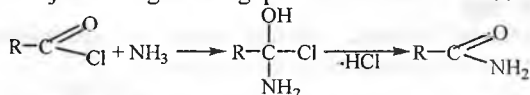
X=OH, OR, Hal, OCOR va boshqalar.

X ning ajralib chiqishi C-C bog'larning uzilib chiqishi bilan ro'y bermaydi, chunki karbanionlar uzilib chiqishi qiyin bo'lgan guruhlar hisoblanadi. Faqatgina ular juda kuchli elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida stabillashgandagina shunday reaksiya sodir bo'ladi. Bu turdagi reaksiyalarga β -dikarbonil birikmalarni ishqoriy muhitda parchalanishi misol bo'la oladi.



Trigalogenmetilketonlarning parchalanishi ham shunga o'xshash kechadi.

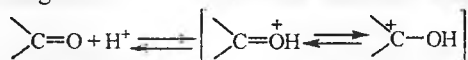
Birikish reaksiyasi mahsulotining parchalanishidan eng protonlashgan vodorod atomi bilan eng yaxshi ajraluvchi guruhning qo'shilib uzilishi sodir bo'ladi.



Shu narsani esdan chiqarmaslik kerakki, karbonil guruhiga birikish reaksiyalari odatda qaytar reaksiyalar bo'lib, to'g'ri sharoit tanlanganda ularni kerakli yo'nalishiga yo'naltirish mumkin.

Katalizator ishtirokida nukleofil birikish

Agar C=O bog'ning reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, nukleofil reagent ham yuqori aktivlikka ega bo'lsa, reaksiya katalizatorlar ishtirokisiz amalga oshadi. Aksincha ta'sirlashayotgan reagentlarning aktivligi past bo'lgan hollarda katalizatorlar qo'llaniladi. Karbonil guruhning nukleofilini oshishi bilan boradigan kislotali kataliz uni protonlash orqali amalga oshiriladi.



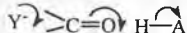
Katalizning bu turi masalan, murakkab efirlarning kislotali gidrolizida uchraydi. Bu holda reaksiya tezligi vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$v = k[\text{>C=O}][Y^-][H^+]$$

Karbonil birikmalarning hammasi protonlanganda reaksiya tezligi maksimal qiymatga erishadi. Karbonil guruhining asosligi juda past bo'lganligi bois pH ning eng past qiymatlarida ham reaksiya tezligi oshib boradi. Masalan nukleofil sifatida suv bo'lganda shunday hodisa kuzatiladi. Lekin azot tutuvchi nukleofillar bilan reaksiyada karbonil guruh bilan birga nukleofil reagent ham protonlanadi. Bu esa uning nukleofil aktivligi yo'qolishiga olib keladi. Shuning uchun har bir reaksiya uchun pH ning

nukleofil reagent va karbonil birikmaning asosligi bog'liq bo'lgan qiymatini topish lozim bo'ladi.

Ko'pchilik karbonil guruhga birikish reaksiyalarida protonning karbonil birikmaga to'lasincha o'tishi majburiy bo'lmasdan, balkim C=O bog'ning aktivlanishi umumiy kislotali katalizi hisobiga yuz beradi. Nukleofil reagent bilan ta'sirlashganda uglerod-nukleofil bog'ining sinxron hosil bo'lishi va dissosiyalanmagan kislot molekulasidan kislorod atomiga protonning o'tishi sodir bo'ladi:

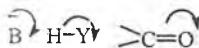


Bu holda reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$v = k \{ >C=O \} [Y] \cdot [HA]$$

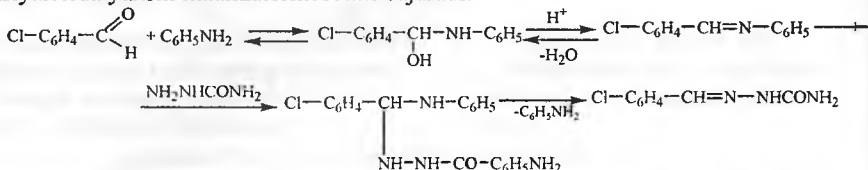
Umumiy kislotali kataliz nukleofilning aktivligi juda past bo'lgan hollarda qo'llaniladi.

Umumiy asosli katalizda nukleofil birikmaning aktivlanishi quyidagi mexanizm bo'yicha kechadi:



Xuddi umumiy kislotali katalizda bo'lgani kabi umumiy asosli kataliz ham nukleofil reagentning reaksiya qobiliyati past bo'lgan hollarda va undan proton osonlikcha ajraladigan hollarda qo'llaniladi. Masalan suv va spirtlarning birikishi bunga misol bo'ladi.

Ba'zi hollarda birlamchi aminlar oksim va semikarbazonlar hosil bo'lish reaksiyalarida yaxshi katalizatorlik rolini bajaradi:

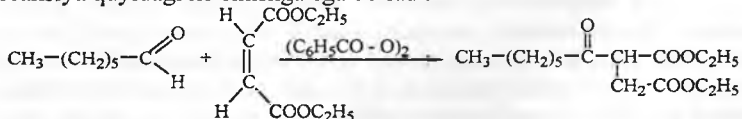


Reaksiyaning tezligi p-xlorbenziliden anilinning hosil bo'lish tezligiga bog'liq bo'ladi.

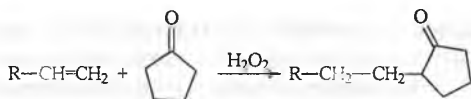
Shunday qilib nukleofil birikish reaksiyalarida katalizning turlari xilma-xil bo'lib, u ta'sirlashayotgan moddalar tuzilishiga va reaksiyalarning o'tkazilish sharoitiga bog'liq bo'ladi.

Karbonil guruhga radikal birikish

Peroksidlar parchalaganda hosil bo'ladigan erkin radikal aldegidning vodorodini uzilishiga sabab bo'lishi mumkin. Hosil bo'lgan radikal qo'shbo'g'ga hujum qiladi. Umumiy reaksiya quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.



Ketonlar radikal inisiatorlar ta'sirida qo'shbo'g'li birikmalar bilan birikish reaksiyalariga kirishadi.



Nazorat savollari

1. To'yinmagan birikinalarga galogenlarning birikishini mexanizmlari bilan yozib bering.
2. Galogenvadorodlarning alkenlarga Markovnikov qoidasiga binoan birikishining shart- sharoitlari bilan tushintirib bering.
3. Dien uglevodorodlariga birikish reaksiyalarini mexanizmlari bilan ifodalab bering.
4. Elektrofil birikish reaksiyalarining kinetikasi to'g'risida tushincha bering.
5. To'yinmagan uglerod atomi bilan bog'langan radikallar elektrofil birikish reaksiyalariga qanday ta'sir ko'rsatadi?

Mavzu №4. SIKLO BIRIKUSH REAKSIYALARI

1. **Mavzu rejası:** Polienlarning siklobirikishi, termik reaksiyalari uchun tanlash qoidalari bilan tanishtirish; 6-ta elektron qatnashuvi bilan boradigan siklobirikish va ajralish reaksiyalari bilan tanishtirish;

-Dils-Alder reaksiyasi bilan tanishtirish;

-1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyasi bilan tanishtirish;

-2+2+2 siklobirikish reaksiyasi va eliminlash bilan tanishtirish;

-siklobirikish reaksiyasida simmetriyaning ro'li bilan tanishtirish;

2. Tayanch iboralar: Polien, termik, siklobirikish reaksiyasi, 6-elektronli, ajralish reaksiyalari, Dils-Alder, dipolyar, eliminlash, simmetriya.

3. **Maqsadi:** Polienlarning siklobirikish termik reaksiyalari uchun tanlash qoidalari to'g'risida; 6-ta elektron qatnashishi bilan boradigan siklobirikish va ajralish reaksiyalari to'g'risida; Dils-Alder reaksiyasi to'g'risida; 1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyasi to'g'risida; 2+2+2 siklobirikish reaksiyasi va elimenlanish to'g'risida hamda siklobirikish reaksiyasida simmetriyaning ro'li haqida tushinchalar berish;

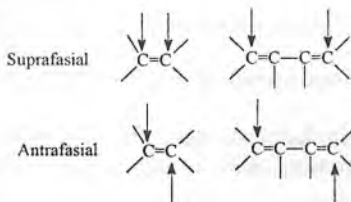
4. **Dars o'tish vositalari:** O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

5. **Dars o'tish usuli:** Ma'ruza, pinbord, aqliy hujum.

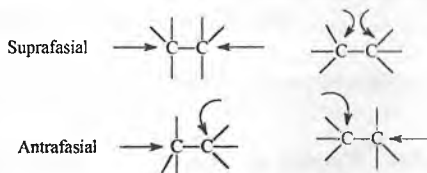
Polienlarning siklobirikish termik reaksiyalari uchun tanlash qoidalari

Vudvord va Gofman bo'yicha agar suprafasial jarayonda ishtirok etadigan elektronlarning umumiy soni $4q+2$ ga, antrafasial jarayonda esa $4r$ element ishtirok etsa, ularning soni toq bo'lsa, elektrosiklik reaksiyaning termik yo'l bilan sodir bo'lishi mumkin bo'ladi.

π -elektron juftlar molekulaning faqat bir tomonidan ishtirok etsa suprafasial jarayonda ishtirok etadi, agar har ikkala tomonidan ishtirok etsa antrafasial jarayonda ishtirok etadi deb hisoblanadi.

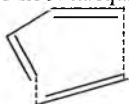


Agar konfiguratsiya saqlanib qolsa yoki birdaniga molekulaning ikki chekkasidan inversiyasi kuzatilsa σ bog'lar suprafasial ishtirok etadi, agar konfiguratsiyaning bir tomondan saqlanishi, ikkinchi tomondan inversiyasi kuzatilsa σ bog'lar antrafasial ishtirok etadi.



Bu qoidani qo'llash uchun reaksiyada ishtirok etadigan σ -yoki π - elektronlarni ixtiyoriy tarzda $(4q+2)$ yoki $4r$ elektron tutgan gruppaga birlashtirish kerak bo'ladikim, bunda q yoki r butun sonlarga yoki nolga teng bo'ladi (bunda qo'shbog'larning qutblanuvchanligi farq qilmaydi). Bu elektronlar yoki elementlarning suprafasial yoki antarafasial jarayonlarda ishtirok etish – etmasliga qarab o'tish holati haqida xulosa chiqarish mumkin va nihoyat muvofiq ravishda suprafasial va antarafasial jarayonlarda effektiv ishtirok etadigan $(4q+2)_s$ va $(4r)_A$ elementlar to'g'risida xulosa chiqarish mumkin.

Misol tariqasida diyen sintezini ko'rib chiqish mumkin:

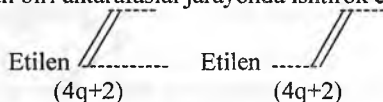


butadiyen: 4 ta elektronli [$4r(r=1)$]

etilen: 2 ta elektronli [$4q+2(q=0)$]

Antarafasial jarayonda ishtirok etadigan $4r$ tipidagi elementlar yo'q. Jarayonda suprafasial ishtirok etadigan $4q+2$ tipidagi element – etilen bor. Shundan kelib chiqqan holda elementlarning umumiy soni $(4q+2)_s + (4r)_A = 1+0=1$ teng, ya'ni bunda reaksiya termik usulda sodir bo'lishi mumkin.

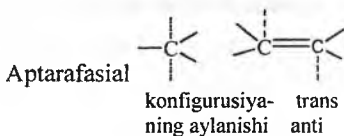
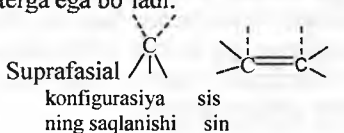
Xuddi shunday etilening dimerlanish reaksiyasida ikkita $4q+2$ element bo'lib, ularning ikkalasi ham suprafasial jarayonda ishtirok etishi mumkin emas. Yig'indi toq sonli bo'lishi uchun ulardan biri antarafasial jarayonda ishtirok etishi kerak.



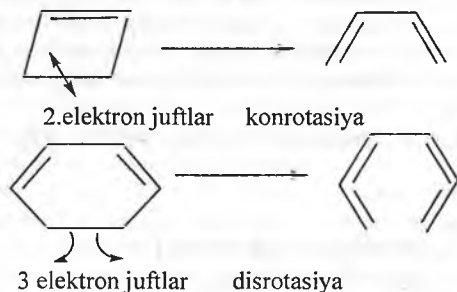
Tanlashning bu usullarini qo'llash har doim ham oson kechmaydi, shu sababli sixron reaksiyalar konsepsiyasini (Matye) qo'llash yaxshiroq natijalar beradi.

Toq elektronlar (1,3,5 va boshqalar) ishtirokida sodir bo'ladigan reaksiyalar agar molekulaning faqat bir tomonidan bog' hosil bo'lishiga (uzilishiga) sabab bo'lsa, suprafasial reaksiyalarga muvofiq keladi. Ularning oraliq holati Xyukkel tipidagi aromatik xarakterga ega bo'ladi.

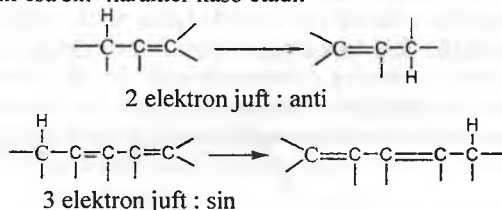
Juft elektronlar (2,4,6 va boshqalar) ishtirokida sodir bo'ladigan reaksiyalar agar molekulaning har ikki tarafidan hosil bo'lishiga (uzilishiga) sabab bo'lsa, antarafasial reaksiyalarga muvofiq keladi. Ularning oraliq holati Myobius tipidagi aromatik xarakterga ega bo'ladi.



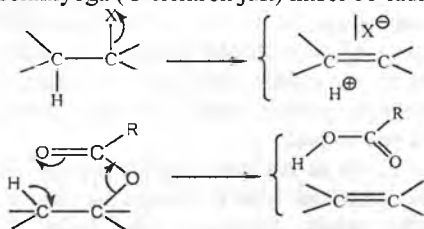
Kuchlangan sistemalardan halqalarning hosil bo'lishi va ochilishida toq sondagi elektron juftlar qatnashsa, disrotator reaksiyalar, agar juft sondagi elektronlar qatnashsa konrotator reaksiyalar deyiladi.



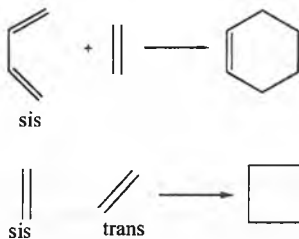
Vodorodning 1 chi holatdan 3 chi holatga ko'chib o'tishi anti-xarakter, 5 chi holatga ko'chib o'tishi esa sin-xarakter kasb etadi.



E2 tipidagi sixron eliminlanish trans- stereo kimyoga (2 ta elektron juft), termik eliminlanish esa sis- stereokimyoga (3 elektron juft) misol bo'ladi.

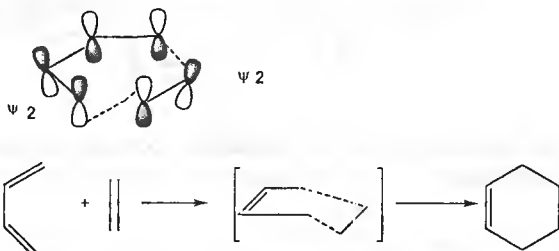


Ba'zibir reaksiyalar ikki xil ehtimolga ega bo'ladi. Masalan 3ta elektron juftlar ishtirok etadigan diyen sintezida ikkala ishtirokchi diyen uchun ham sis, diyenofil uchun ham sis ham stereokimyo sinfasial xarakterga ega bo'ladi. Olefinlarning faqat ikkita elektron juftlari ishtirokida kechadigan dimerlanish reaksiyasi esa reagentlardan biri uchun sinxron tipidagi apofasial xarakterdagi jarayon kechadi.



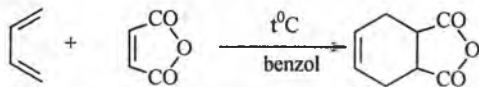
6-ta elektron qatnashishi bilan boradigan siklobirikish va ajralish reaksiyalari. Dils-Alder reaksiyasi

Butadiyen va olefin o'rtasida boradigan siklobirikish reaksiyasi butadiyenning simmetriya tekisligiga nisbatan simmetrik bo'lgan quyi valent orbitalining (ψ_2) olefinning xuddi shuningdek simmetriya tekisligiga nisbatan simmetrik bo'lgan yuqori band orbitali (ψ_2) bilan birlashishiga olib keladi. Ikkala reaktivning molekulari ham suprafasial holatni egallaydi va oraliq mahsulot ham simmetriya tekisligiga nisbatan simmetrik holatda bo'ladi.

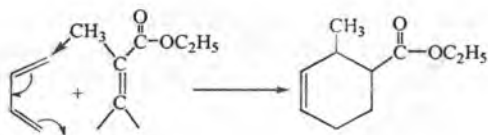


Bu reaksiya diyen sintezi yoki Dils-Alder reaksiyalari nomi bilan mashhur. Bu reaksiyalar organik kimyoda mukammal o'rganilgan reaksiyalardan hisoblanadi.

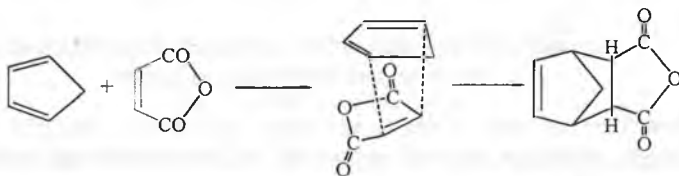
Oltita elektron ishtirokida boradigan bunday reaksiyalar olefinida ikkita elektronoakseptor o'rinbosar bo'lsa oson kechadi (bunday olefinlar diyenofillar deyiladi).



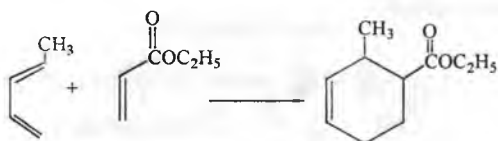
Birikish yo'nalishi elektronlarning elektrondonor va elektronoakseptor effektlar ta'sirida sixron ko'chishi sxemasiga muvofiq keladi.



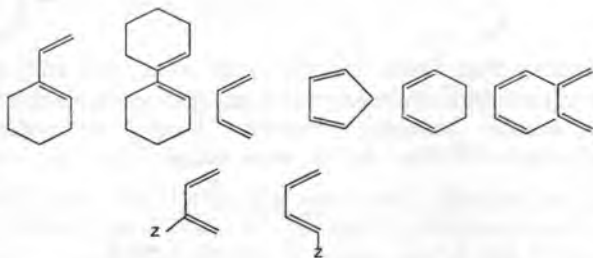
Bundan tashqari reaksiya yuqori darajada stereoselektiv bo'lib, u qo'shbog'ga nisbatan sis-birikish, diyenga nisbatan endo- birikish holatida kechadi. Siklopeptadiyen va maliyen anhidridning birikishida hosil bo'ladigan 4 assimetrik markazning konfiguratsiyalari oraliq holatining stereospesifik hosil bo'lishi orqali tutashadi.



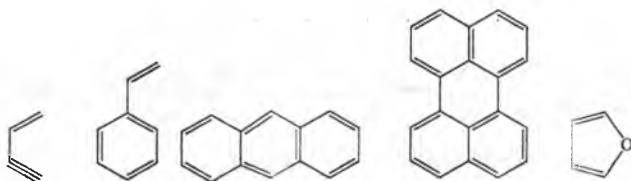
Ana shu sababga ko'ra trans- pentadiyen-1,3 ning akril efirlari bilan reaksiyalari sis-diaralashgan siklogeksen hosilalarining hosil bo'lishiga olib keladi.



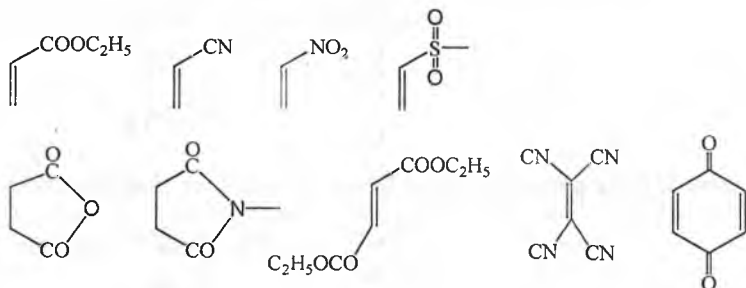
Dil-Alder reaksiyalari turli xil birikmalar o'rtasida kechadi. Asosiy diyenlar quyidagilar hisoblanadi:



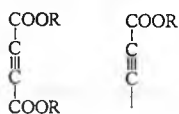
Diyen sinteziga shuningdek yeninlar, vinil aromatik hosilalar, aromatik va geterosiklik diyenlar ham kirishadi:



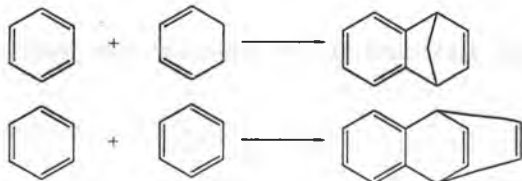
Diyenofillar odatda bir yoki bir necha elektron akseptor o'rinbosarlarga ega bo'ladi:



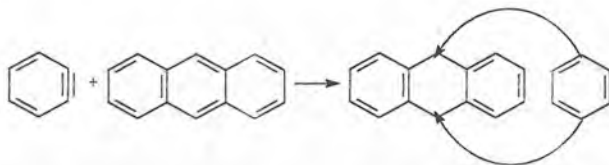
Asetilening hosilalar ham diyenofil rolini o'ynashi mumkin.



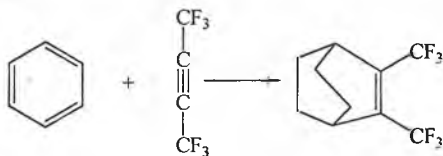
Oddiy olefinlar ham diyenofil vazifasini bajarish mumkin, lekin bunda yuqori temperatura (200-250°C) talab qilinadi. >C=C-Cl yoki >C=C-OR tipidagi vinil hosilalari ham shu tipga kiradi. Arinlar esa a'lo darajagi diyenofil xossasini namoyon qilib, nafaqat diyenlarga, hatto benzolga ham birikishi mumkin.



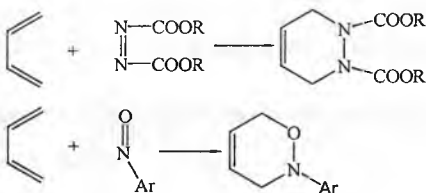
Antracen bilan triptisen hosil qiladi.



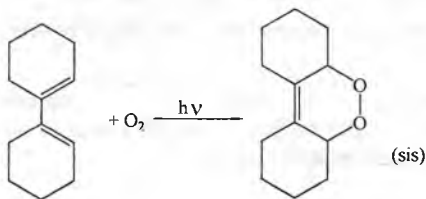
Bundan tashqari benzol qizdirilganda o'ta aktiv uchbog' tutgan birikmalarga diyen sifatida birikishi mumkin.



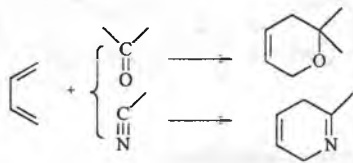
Diyenofil ikkita geteroatom tutgan birikmalar ham diyen sinteziga kirishadi.



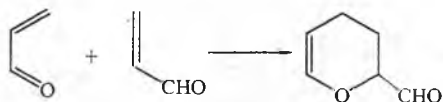
Kislorod yorug'lik nuri ta'sirida siklobirikish reaksiyasiga kirishadi.



Diyenofil tarkibida bitta geteroatom bo'lgan birikmalar ham diyen sinteziga kirishadi.

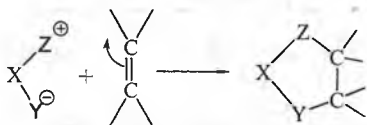


Geteroatom diyenda ham bo'lishi mumkin.


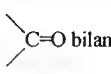

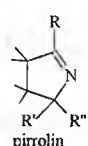
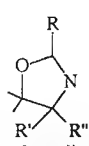
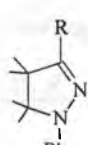
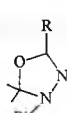




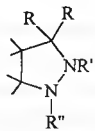

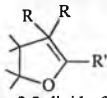
1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyasi

Bu guruh reaksiyalari molekulasining oxirida elektrofil (musbat) va nukleofil (manfiy) markazlar tutgan to'yingan strukturali birikmalarning 1,3-dipolyar birikish reaksiyalarida ko'rinadi. Bunday sistemalar sixron elektrofil va nukleofil hujum ta'sirida formula qo'shbo'g'larga birikishi mumkin.

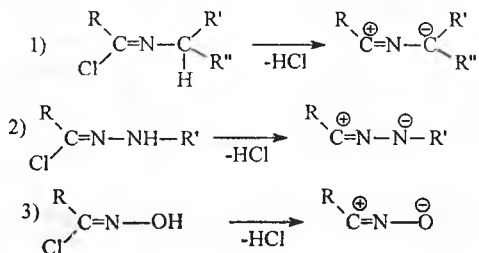


1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyalari juda ko'p uchraydi. Asosiy 1,3-dipolyar reagentlarga quyidagilar kiradi.

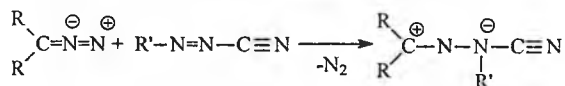
	1,2-Forma 1,3-Dipol	Hosil bo'ladigan geterosikl	
		 bilan	 bilan
«Alkilazid»	$R-\overset{\ominus}{N}-\overset{\oplus}{N}\equiv N \longleftrightarrow R-\overset{\ominus}{N}-$	 1.2.3-triazolin	
«Nitril-imid» (1)	$R-C\equiv N-\overset{\ominus}{C}(R')R'' \longleftrightarrow R-C\equiv N^{\oplus}$	 pirrolin	 oksazolin
«Nitril-imin» (2)	$R-C\equiv N^{\oplus}-N^{\ominus}-R' \longleftrightarrow R-C\equiv N^{\oplus}$	 pirazolin	 1.3.4-oksadiazalin

«Nitril-oksidi» (3)	$R-C \equiv N-O^{\ominus} \longleftrightarrow R-C^{\oplus}=N-O^{\ominus}$	 izoksazolin	 1.3.4-dioksazol
«Azometin-imin» (4)	$R-C^{\oplus}(R)-N^{\ominus}(R)-N-R' \longleftrightarrow R-C^{\oplus}(R)-N^{\ominus}(R)-N-R'$	 Pirazolidin	
«Nitron» (5)	$R-C^{\oplus}(R)=N-O^{\ominus} \longleftrightarrow R-C^{\oplus}(R)-N^{\ominus}-O^{\ominus}$	 Ikozsazolidin	
«Ketokarbin» (6)	$R-C^{\ominus}(R)-C=O \longleftrightarrow R-C^{\oplus}(R)=C-O^{\ominus}$	 2.3-digidrofurán	

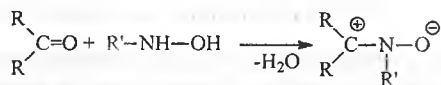
(1) va (3) moddalarning hosilalari tegishli azot tutgan karbon kislotalar hosilalaridan trietilamin ta'sirida galogenvodorodlar ajralishi natijasida hosil bo'ladi:



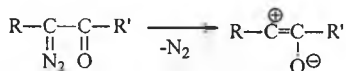
(4) birikma diazoalkanlarga diazosian ta'sir ettirib olinadi.



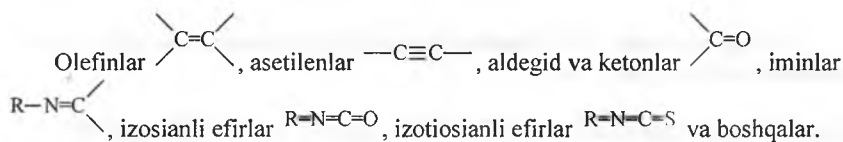
(5) birikma karbonil birikmaning gidrosilamin hosilasi bilan (in situ) ta'sirida olinadi.



(6) birikma esa diazoketonlarning fotolizida hosil bo'ladi.

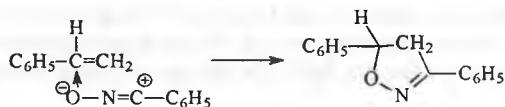


1,3-dipolyar birikishga quyidagi birikmalar moyil bo'ladi.

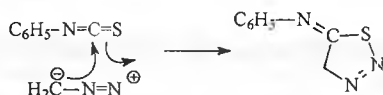


Bulardan tashqari 1,3-dipolyar birikish reaksiyasiga degidrobenzolning uchbog'i ham osonlikcha kirishadi. 1,3-dipolyar birikishga misollar:

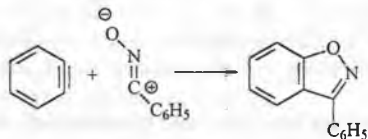
a) Benzonitril oksidning stirol bilan reaksiyasi



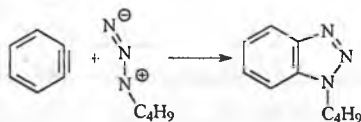
b) Diazometanning fenilizotiosianat bilan reaksiyasi



v) Degidrobenzolning benzonitril oksidiga birikish reaksiyasi.

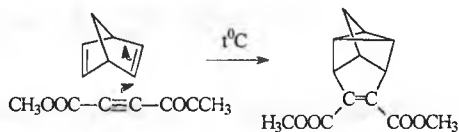


g) Degidrobenzolning butilazidga birikish reaksiyasi.

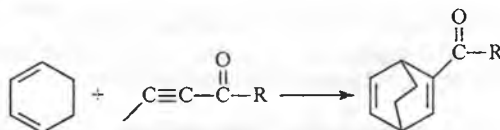


2+2+2 siklobirikish reaksiyasi va eliminlanish

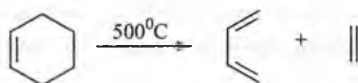
3- π sistema ishtirokida boradigan siklobirikish odatda ko'p uchraydi. Asosan ular ikkita qo'shbo'g'i orbitalari o'rtasida kuchli ta'sirlashuv bo'lgan sistemalarda oson kechadi. Masalan norkaradiyen asetilen dikarbon kislotasining dimetil efiri bilan siklobirikish reaksiyasiga kirishadi.



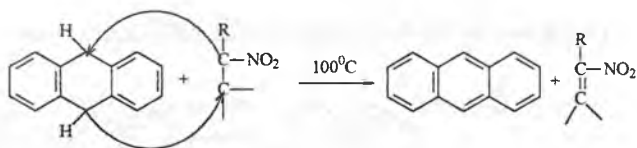
Siklogeksadiyen -1,3 alkil alkinilketonlar bilan ta'sirlashib siklogeksadiyen hosilalarini hosil qiladi.



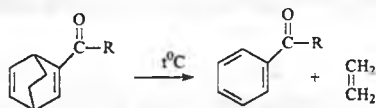
Eliminlanish reaksiyalariga keladigan bo'lsak Vudvord va Gofman ularni "xeletron" reaksiyalari deb atashgan. Bu yerda diyen sinteza teskari reaksiya nazarda tutilgan. Masalan, 500^oS da siklogeksen diyen va etilenga parchalanadi.



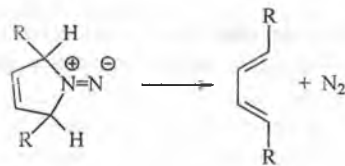
Agar hosil bo'ladigan fragmentlardan biri aromatik modda bo'lsa reaksiya yanada oson kechadi.



Siklogeksadiyenning hosilalari ham parchalanadi, bu reaksiya sikldagi yoki zanjirlarni almashinish reaksiyasini o'tkazishga imkon beradi.



Diazenlar va sulfonlar qizdirilganda butadiyen hosil bo'ladi.



Ikkita geteroatomli qo'shbo'g'i bo'lgan diyenlar qizdirilganda ham diyenlar hosil bo'ladi.



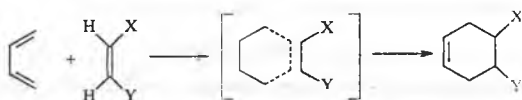
Siklobirikish reaksiyasida simmetriyaning roli

Shu narsa yaxshi aniqlanganki diyenlar diyen sintezi reaksiyasiga faqat sis konfiguratsiyaga kirishadi. Agar sis forma hosil bo'lmas ekan diyen siklobirikish reaksiyasiga umuman kirishmaydi. Sis formaga ega bo'lgan siklopentadiyen Dils-Alder reaksiyasiga juda aktiv kirishadi. Trans-piperilendagi metil gruppasi molekulaning sis-konformatsiyasini qabul qilishiga to'sqinlik qilmaganligi bois tetrasian etilen bilan sis piperilenga nisbatan 100000 marta tez kirishadi.

Sis - piperilening esa sisoid konformatsiyani qabul qilishi metil guruhi va vodorod atomining sterik itarishuvi sababli qiyinlashgan.



Reaksiyaning stereokimyoviy xususiyatlarini tushintirish mumkin bo'ladi, qachonki reaksiyaning oraliq mahsuloti siklik tuzilishiga ega bo'ladi deb tasavvur qilinsa.



Shunday qilib Dils-Alder reaksiyasi bir bosqichda siklik tuzilishli oraliq mahsulot hosil bo'lishi bilan boradi, chunki bunda yaxshi olti π elektron sistemasi vujudga keladi.

Nazorat savollari

1. Siklobirikish reaksiyalari mexanizmlari to'g'risida tushincha bering.
2. Dils-Alderning siklobirikish reaksiyalariga misollar keltiring.
3. Dienlar va diennofil birikmalarga misollar yozing.
4. 1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyalarini konkret misollar bilan ifodalang.
5. 2+2 siklobirikish reaksiyalari va eliminlash to'g'risida tushinchalar bering.

Mavzu № 5 AROMATIK QATORDAGI O'RIN OLISH REAKSIYALARI

1. Mavzu rejasi: Aromatiklik tushunchasi. Benzol halqasi tutmagan "nobenzoid" elektron konfiguratsiyali aromatik birikmalar. Boshqa aromatik birikmalar bilan tanishtirish.

Benzol halqasiga xos o'rin olish nazariyasi. Aromatik halqa uchun o'rin olish mexanizmi. π va σ -komplekslar. Aromatik birikma tabiati va elektrofil reagent xarakteriga qarab reaksiya mexanizmini o'rganish bilan tanishtirish.

Benzol halqasi uchun π radikal o'rin olish reaksiyalari. Benzol halqasi uchun nukleofil o'rin olish reaksiyalari. S_N1 va S_N2 mexanizmlar. Oraliq bosqichda arin hosil bo'lishi bilan boradigan S_N - reaksiyalar bilan tanishtirish.

2. Tayanch iboralar: Aromatik, benzol halqasi, benzoid, nobenzoid, elektron konfiguratsiya, o'rin olish nazariyasi, mexanizm, π va σ -komplekslar, elektrofil, nukleofil, radikal.

3. Maqsadi: Aromatiklik tushunchasi to'g'risida; Benzol halqasi tutmagan "nobenzoid" elektron konfiguratsiyali aromatik birikmalar to'g'risida; Boshqa aromatik birikmalar to'g'risida tushunchalar berish.

Benzol halqasiga xos o'rin olish nazariyasi to'g'risida. Uning mexanizmi to'g'risida; π va σ komplekslar to'g'risida; Aromatik birikma tabiati va elektrofil reagent xarakteriga qarab reaksiya mexanizmini o'rganish to'g'risida tushunchalar berish;

Benzol halqasi uchun o'rin olish reaksiyalari to'g'risida; Benzol halqasi uchun nukleofil o'rin olish reaksiyalari to'g'risida; S_N1 va S_N2 mexanizmlar to'g'risida; Oraliq bosqichda arin hosil bo'lishi bilan boradigan S_N - reaksiyalari to'g'risida tushunchalar berish.

4. Dars o'tish vositalari: O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

5. Dars o'tish usuli: ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum

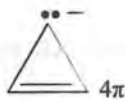
6. Mavzuning mazmuni:

Aromatiklik tushunchasi. Benzol halqasi tutmagan "nobenzoid" elektron konfiguratsiyali aromatik birikmalar

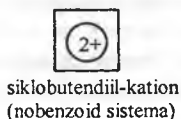
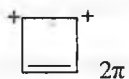
Aromatiklik tushunchasi

E.Xyukkel (1931 yil) kvant kimyoviy hisoblashlari asosida aromatiklik qoidasini yaratdi. Halqasida $(4n+2)$ ta π -elektrondan iborat halqali planar yopiq tutash sistemalar aromatik sistema bo'la oladi. ($n=0,1,2,3...$) Xyukkel qoidasi asosan bir halqali monosiklik sistemalarga xos bo'lib polisiklik sistemalarning aromatikligini shu sistemaga xos xususiyatlarini hisobga olgan holda tushintiradi. Aromatik barqarorlik nafaqat olti azoli tutash sistemalarga, balki Xyukkel qoidasiga buysinadigan uch, to'rt, besh, olti va etti azoli tutash sistemalarga ham xosdir. Bunday barqaror sistemalar nobenzoid aromatik sistemalar deyiladi va ularga quyidagilar misol bo'ladi.

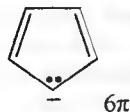
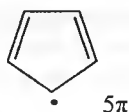
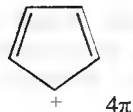
Ayrim holda ularni antiaromatik brikmalar deb ham atashadi, quyida π -elektronlar soni har-xil bo'lgan uch – to'rt – besh - olti va etti azoli sistemalar keltirilgan.



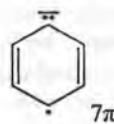
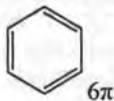
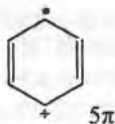
To'rt a'zoli tutash siklik sistemada har xil π -elektronlarning taqsimlanishi (delokallanishi) keltirilgan.



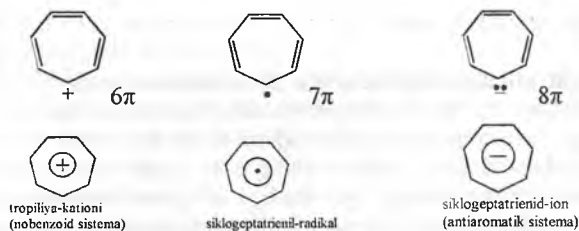
Besh a'zoli tutash siklik sistemada har xil π -elektronlarning taqsimlanishi (delokallanishi) keltirilgan.



Olti a'zoli tutash siklik sistemada har xil π -elektronlarning taqsimlanishi (delokallanishi) quyidagicha:



Etti a'zoli tutash siklik sistemada har xil π -elektronlarning taqsimlanishi (delokallanishi)



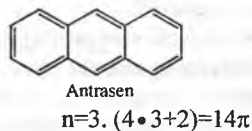
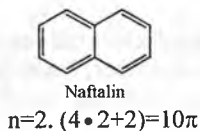
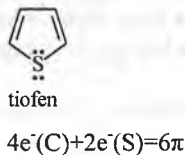
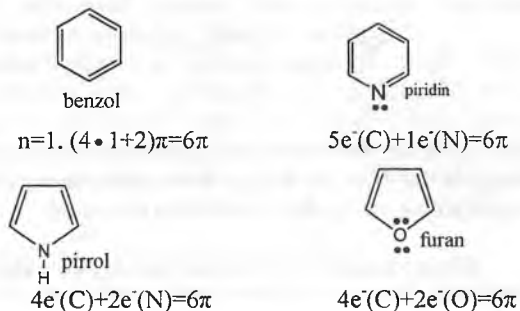
Benzol halqalarining o'zaro ikkita umumiy uglerod atomlari orqali tutashishi natijasida hosil bo'ladigan ko'p halqali arenlar ham Xyukkel qoidasiga bo'ysunadi, benzolga qaraganda aromatiklik xususiyatlari pastroq bo'lib, to'yinmaganlik xususiyatining ustunligi seziladi. Bunday sistemalarga naftalin, antratsen, fenantren va boshqalar misol bo'ladi:

Modda aromatiklik qoidasiga javob berishi uchun quyidagilarga ega bo'lishi kerak:

1. Molekulada π-elektron buluti bir xil taqsimlangan.

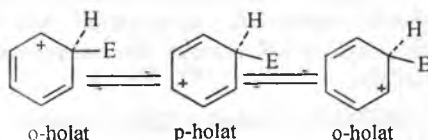
2. $(4n+2)$ π yaxlit elektronlarga ega siklik tuzilishli birikmalar (yassi to'g'ri burchakli olti burchak) $n = 0, 1, 2, 3$, π-elektronlar soni 6, 10, 14 va boshqalar bo'lishi mumkin (n halqa soni).

3. To'yinmagan siklik tuzilishli, fazoda tekislikda joylashgan.



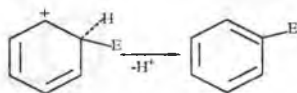
Elektrofil almashinish (o'rin olish) reaksiyalari S_E

Bu tipdagi reaksiyalarning barchasi dastlab elektrofil zarrachani hosil bo'lishi va uni aromatik halqaning π -elektron sistemasiga xujumi natijasida avval π -, keyin σ -kompleks hosil bo'lishi bilan amalga oshadi. Oraliq σ -kompleks tutash karbokation bo'lib bir necha rezonans strukturalarga ega, undagi sp^3 gibridlangan ugleroddagi musbat zaryad beshta sp^2 gibridlangan uglerod atomlari orasida xususan orta va para holatlarga taqsimlangan:



σ -kompleks beqaror zarracha, uning hosil bo'lishi barqaror 6π -elektron sistemasining buzilishi bilan amalga oshadi, u aromatiklik qoidasiga javob bermaydi. Shuning uchun σ -kompleksdan yana barqaror aromatik benzol halqasi proton ajralishi bilan oson hosil bo'ladi. Bunda oldin ikkinchi π -kompleks va keyin almashingan aromatik birikma hosil bo'ladi.

Ya'ni



Elektrofil almashinish reaksiyalari qaytar reaksiyalar singari qaraladi. Ularning yo'nalishi energetik faktorlar (boshlang'ich va oxirgi energiyalari) bog' energiyasi va elektrofil reagentlarning nisbiy aktivliklari bilan aniqlanadi.

Benzol halqasida o'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri

Benzol halqasidagi o'rinbosarlar keyingi kelayotgan o'rinbosarlarni -o, -p, -m holatlarga yo'naltiradi. O'rinbosarlar elektrofil almashinish reaksiyalarini osonlashtiradi yoki qiyinlashtiradi. Agar halqada I-tur o'rinbosari bo'lsa u faqat -o va -p holatlarga yo'naltiradi. Agar halqada II - tur o'rinbosari bo'lsa u keyingi kelayotgan o'rinbosarni faqat -m holatga yo'naltiradi.

Benzol halqasida elektron zichlik bir xil taqsimlangan. Halqaga o'rinbosarning kiritilishi bu bir xilikni (tekis taqsimlanishni) buzadi.

Benzol halqasida boradigan almashinish reaksiyalarining borishi quyidagi omillar bilan aniqlanadi:

- 1) ta'sir etuvchi reagentning tabiatiga qarab elektrofil yoki nukleofil;
- 2) reaksiyaning sharoiti bilan (harorat, katalizator, bosim va boshqalar);
- 3) benzol halqasidagi o'rinbosarning tabiatiga qarab keyingi kelayotgan o'rinbosarni aniqlash holatiga yo'naltirish.

O'rin olish reaksiyalarida ikkinchi o'rinbosarning joylashishi halqadagi oldingi o'rinbosarning xarakteriga bog'liq.

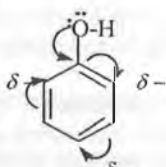
O'rinbosarlar tabiatiga ko'ra ikkiga bo'linadi:

I – tur o'rinbosarlari (elektronodonor)

II – tur o'rinbosarlari (elektronoakseptor).

I – tur o'rinbosarlari elektronlarini benzol halqasiga beradi va orta hamda para holatlarda elektron bulut zichligini ko'paytiradi. Keyingi kelayotgan o'rinbosarni orta va para holatga yo'naltiradi va benzol halqasidagi vodorod atomlarini almashinishini osonlashtiradi. Bunday o'rinbosarlar elektronodonor guruhlar yoki I-tur o'rinbosarlari deb yuritiladi..

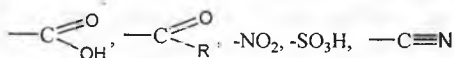
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{R}, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}_6\text{H}_5, -\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{R}, -\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{R}$ hamda galogen atomlari $-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$



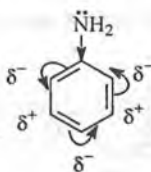
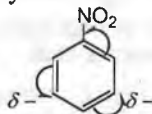
(Ular +J yoki +M namoyon qiluvchi zarrachalar)

Galogen benzollar bilan boradigan reaksiyalar benzol gomologlariga nisbatan qiyinroq amalga oshadi. Sababi galogenlarning katta induktiv effekti (-J) ta'sirida elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinroq amalga oshadi. Ularning ionlanish energiyasi benzolning ionlanish energiyasi bilan solishtiriladi.

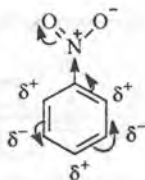
II-tur o'rinbosarlari. Benzol halqasidan elektronlarni tortib oladi. Bu holatda orta va para holatlarda elektron zichlik kamayadi va meta holatda ko'payadi. Shuning uchun keyingi kelayotgan o'rinbosarni u meta holatga yo'naltiradi. Bunday guruhlar elektronoakseptor guruhlar deb yuritiladi. Elektrofil almashinish reaksiyalari meta holatda sekinroq boradi va qattiqroq sharoit talab qilinadi. II-tur o'rinbosarlariga misollar.



Ular -J va -M mezomer effekt namoyon qiluvchi zarrachalar II – tur o'rinbosarlari yoki orientantlari deb ataladi.



I.



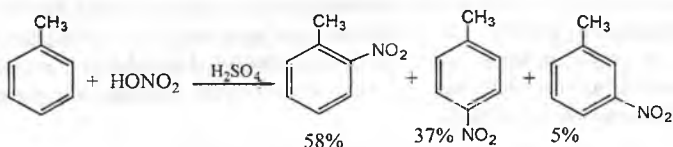
II.

I. (δ^-) elektron zichlik ko'p

II. (δ^+) elektron zichlik kam

Halqada II – tur o‘rinbosari bo‘lsa π - kompleks hosil bo‘lishi qiyinlashadi, chunki σ - kompleksni destabillaydi (beqarorligini taminlaydi).

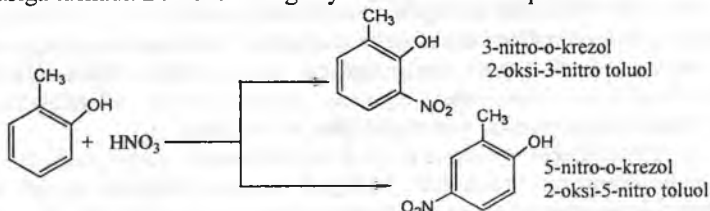
Umuman olganda yo‘naltirish qoidasi nisbiy xarakterga ega bo‘lib, reaksiyaning asosiy yo‘nalishini ko‘rsatadi. O‘rin olish reaksiyasida orta, para va meta izomerlarining aralashmasi hosil bo‘ladi va ularning nisbati yo‘naltirish qoidasiga mos keladi.



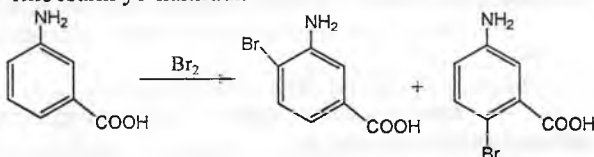
O‘rinbosarning tuzilishi va tabiati aromatik halqada boradigan elektrofil o‘rin olish reaksiyasining tezligiga va tanlovchiligiga ta‘sir qiladi.

Shunday o‘rinbosarlar borki ular aniq bir yo‘naltirish effektiga ega emas (misol. $-CHCl_2$, $-CCl_3$) ular ta‘sirida boradigan reaksiyalarda orta, meta, para izomerlar aralashmasi hosil bo‘ladi.

Kelishilgan va kelishilmagan yo‘naltirish qoidasi: Ikkita bir xil turdagi o‘rinbosar halqada bo‘lganda uchunchi o‘rinbosarni yo‘naltirish kuchliroq o‘rinbosar zimmasiga tushadi. Bu kelishilmagan yo‘naltirish bo‘lib qoladi.



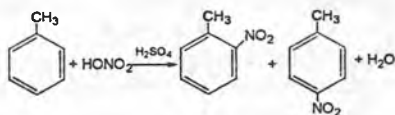
Agar ikki xil turdagi o‘rinbosari bo‘lsa bunda ko‘proq I-tur o‘rinbosari keyingi kelayotgan o‘rinbosarni yo‘naltiradi.



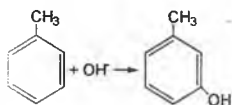
Benzol halqasida I-tur o‘rinbosar bo‘lgan paytda keyingi kelayotgan elektrofil zarracha faqat o- va p-holatlardagi vodorod atomiga almashina oladi.

Agar benzol halqasida II-tur o‘rinbosari bo‘lsa keyingi kelayotgan (elektrofil zarracha) yoki o‘rinbosar faqat m-holatda vodorod atomiga almashina oladi.

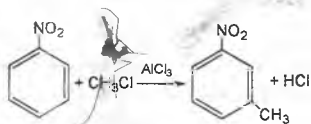
Misol, agar halqada I-tur o‘rinbosari bo‘lsa, elektrofil almashinish quyidagicha ketadi:



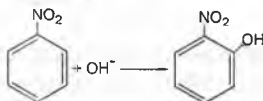
Nukleofil almashinish:



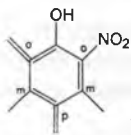
Agar halqada II-tur o'rinbosar bo'lganda elektrofil almashinish quyidagicha boradi:



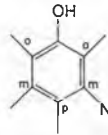
Nukleofil almashinish:



Kelishilgan va kelishilmagan yo'naltirish qoidasi.



kelishilgan yo'naltirish

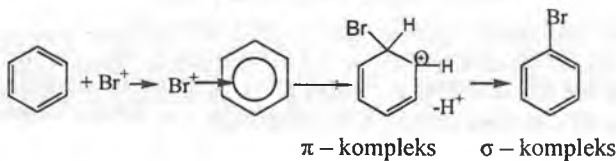
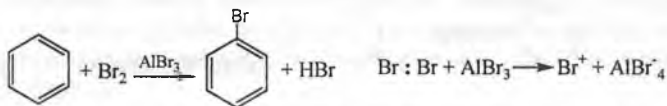


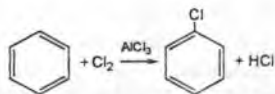
kelishilmagan yo'naltirish

U yoki bu moddani sintez qilib olishda, reaksiya sharoitini tanlashda yo'naltirish qoidasining ahamiyati kattadir.

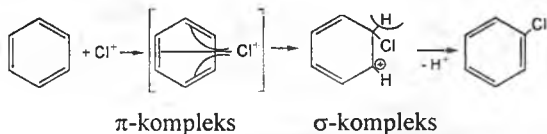
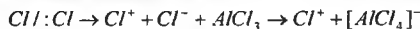
1. Almashinish reaksiyalariga misollar.

Benzol xlor, brom, yod bilan Lyuis kislotalari (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3) yoki ayrim paytda reaksiyon aralashmaga temir qipig'larini solish bilan almashinish reaksiyalari amalga oshiriladi. Bunda mono-, di-, tri- yoki poligalogenbenzol hosilalari hosil bo'ladi. Lyuis kislotasi galogen atomlari bilan kompleks hosil qiladi, bu kompleksdagi galogen atomlari orasidagi bog' qutblangan bo'lib, chetki galogen atomi elektrofil sifatida halqaga ta'sir etadi.

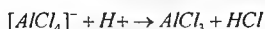




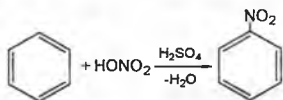
Mexanizmi: (elektrofil almashinish).



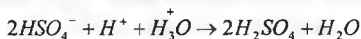
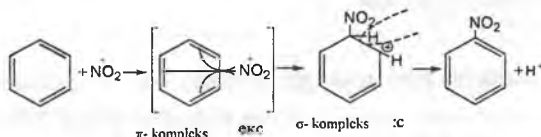
π -kompleks σ -kompleks



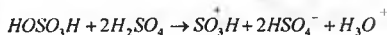
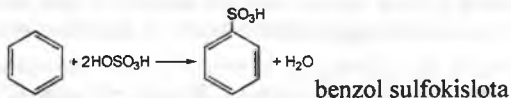
2. Nitrolanish reaksiyasi (1 mol nitrat va 2 mol sulfat kislota aralashmasi nitrolovchi aralashma deb yuritiladi). Bu reaksiya nitrolash agentlari – kons. HNO_3 , va kons. $\text{H}_2\text{SO}_4(1:2)$, nitroniy tetraflorborat $\text{NO}_2 \text{BF}_4$, asetilnitrat $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, N_2O_5 ta'sirida amalga oshirilishi mumkin. Benzol nitrolash aralashmasi bilan oson nitrolanadi.



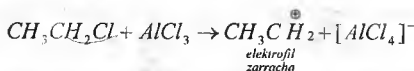
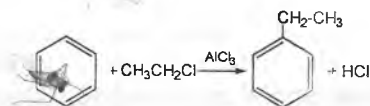
Mexanizmi: $\text{HONO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$



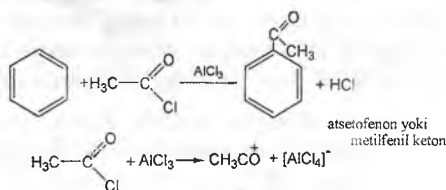
3. Sulfolanish reaksiyasi. Benzolni sulfolash uchun tutovchi sulfat kislota – kons. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ishlatiladi. Bunda sulfolash agenti sulfat angidridi sifatida halqaga birikadi:



4. Alkillash reaksiyasi. Benzol halqasiga alkyl guruhini kiritish uchun alkilgalojenid va Lyuis kislota (Fridel – Krafts reaksiyasi), alken yoki spirt va mineral kislota ishlatish mumkin. Fridel – Krafts bo'yicha alkillash katalizator sifatida FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_2 , BF_3 , ayniqsa ko'proq AlCl_3 ishlatiladi.



5. **Atsillash reaksiyasi** Bu reaksiya Fridel – Krafts bo'yicha alkilash reaksiyasiga o'xshash bo'lib, benzolga atsilgalogenid $AlCl_3$ ishtirokida ta'sir ettiriladi va aralash yoki aromatik ketonlar hosil bo'ladi:

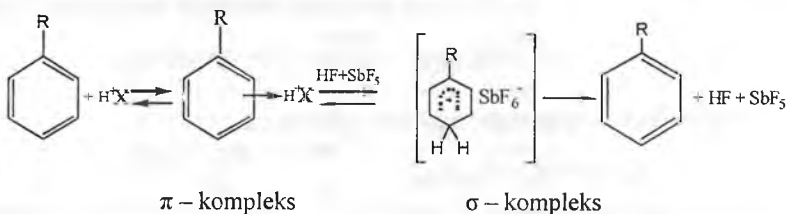


6. H- elektrofillari bilan boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari.

Kuchli kislotalar arenlar bilan π - va σ - komplekslar hosil bo'lishi orqali vodorodning almashinishi sodir bo'ladi. Kuchli kislotalarga quyidagi aralashmalar kiradi:



Protonlanish va deytroalmashinish reaksiyalari:

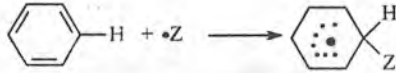


Agarda deytrosulfat kislota D_2SO_4 ta'sir ettirilsa vodorod deyteriga almashinadi.

Yuqoridagi barcha reaksiyalar elektrofil almashinish mexanizmidan boradi. Bunda σ - va π -komplekslar hosil bo'ladi. σ - kompleks aromatiklik qoidasiga javob bermaydi, chunki unda to'yinganlik xarakteriga ega bo'lgan uglerod atomi bor. U sp^3 -gibridlanishga ega.

Benzol halqasi uchun radikal o'rin olish reaksiyalari

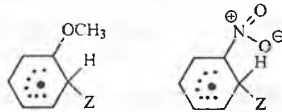
Aromatik qatorda radikal o'rin olish reaksiyasi zanjirli reaksiya bo'lmasdan, balki u ikki radikal hujumdan iborat bo'ladi. Ulardan biri- birinchi tashqi Z radikalning to'yinmagan sistema (π - dublet) ga hujumi bo'lsa,



ikkinchisi vodorod atomini uzib chiqadigan ikkinchi radikalning hujumi bo'ladi:



Radikal o'rin olish qaysi bir jihatlari bilan elektrofil o'rin almashinishiga o'xshab ketsada, lekin reaksiyaning osonlikcha kechishi va uning orientatsiyasi elektron effektlarga uncha bog'liq emas. Radikal hujum turli holatlardagi elektron zichlikka uncha bog'liq bo'lmasdan, balkim hosil bo'ladigan oraliq radikalning rezonans stabillashuviga ko'proq bog'liq bo'ladi. Yagona bir qoida ishlab chiqish imkoniyati bo'lmasada va hujumning orientatsiyasi reaksiya tipiga bog'liq ravishda o'zgarsada molekulada $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$ -x gruppalari bo'lganda orto- holatga hujum ustunlik qiladi.



Bunday ustunlik arilash, alkilash va gidroksillash reaksiyalarida yaqqol namayon bo'ladi.

Masalan: a) nitrobenzol va toluolni fenillash reaksiyasida:

	orto	para	meta
	62	28	10
	67	14	19

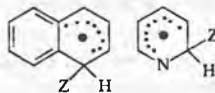
b) nitrobenzol va anizolni metillash reaksiyasida

	orto	para	meta
	66	28	6
	74	11	15

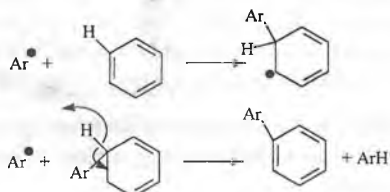
v) xlorbenzolni gidroksillash reaksiyasida

	orto	para	meta
	45	30	25

Xuddi shuningdek naftalin va piridinda ham hujum asosan α - holatga yo'naladi.



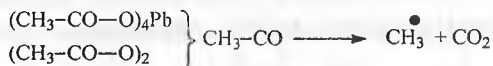
Aromatik uglevodorodlarni arilash uchun $Ar-N=N+Cu$ diazoniyl tuzi, $Ar-N=N-OH$ diazogidritlar, $Ar-N(NO)-CO-CH_3$ N-nitrozoasetanilidlar, $Ar-N=N-N(CH_3)_2$ triazenlar, $(Ar-CO-O)_2$ diaroil peroksidlar kabi aril radikalarni manbalaridan foydalaniladi. Bu moddalardan hosil bo'ladigan radikal boshqa aromatik yadrolarni yoki ko'pincha reaksiyada qo'llaniladigan erituvchiga hujum qiladi.



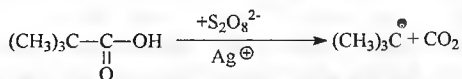
Aromatik birikmalarni radikal alkilash qo'pincha asilradikallar parchalanganda hosil bo'ladigan alkil radikal yordamida amalga oshiriladi.



Asil radikal CH_3-CO qo'rg'oshin asetat va sirka kislotasi peroksididan hosil qilinadi.



Aromatik sistemalarni radikal alkilash elektrofil hujumga uchramaydigan geterosiklik birikmalarni alkilashda ishlatilishi mumkin.



Radikal gidroksidlanish vodorod peroksidga II valentli temir tuzlari (Fenton reaktivi) ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan gidroksil radikali ishtirokida amalga oshiriladi.



Aromatik yadroda boradigan bir qator o'rin olish jarayonlari, xususan diazoniyl tuzlari hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar ham radikal mexanizmda kechadi.

Benzol halqasi uchun nukleofil o'rin olish reaksiyalari. S_N1 va S_N2 mexanizmlar. Oraliq bosqichda arin hosil bo'lishi bilan boradigan S_N- reaksiyalar

Aromatik qatorda boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyalariga quyidagi tipdagi jarayonlar kiradi:



X= galogen, OR, NO₂;

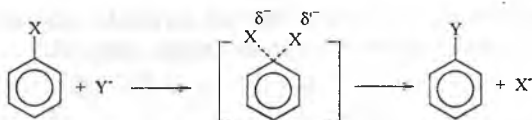
Y=OR⁻, N₃⁻, R₃N, NO₂⁻, RS⁻ va boshqalar

Reaksiya quyidagi uch mexanizmdan biri bo'ycha boradi:

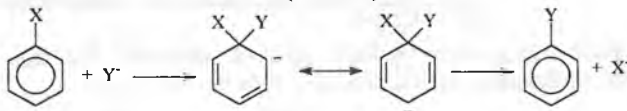
1. Birinchi bosqichda C-X bog'ning dissosiasiyalanishi natijasida kation hosil bo'lishi va uning keyingi bosqichda nukleofil bilan ta'sirlashuvi bilan boradi (S_N1 mexanizm):



2. Reaksiya xuddi nukleofil sinxron jarayon sifatida kechadi. Bir bosqichli jarayonda C-X ning uzilishi va bir vaqtning o'zida C-Y bog'ning hosil bo'lishi sodir bo'ladi (S_N2 mexanizm):

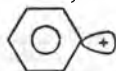


3. Reaksiya aromatik halqaga nukleofil birikish orqali intermediat hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Ikkinchi bosqichda chiqib ketayotgan guruhning uzilishi va reaksiya mahsulotining hosil bo'lishi sodir bo'ladi. (A_DN-E_N):

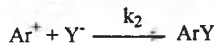
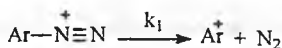


Alifatik qatordan farqli o'laroq sp²- gibratlangan uglerod atomidan chiqib ketayotgan guruhning uzilishi qiyin bo'lganligi bois reaksiya qiyinchilik bilan sodir bo'ladi.

Aromatik birikmalarda C-X bog'ning dissosiasiyasi natijasida aril kationi hosil bo'lishi kerak. Uning barqarorligi sp²- gibratlangan holatda bo'lgan uglerod atomining elektronmanfiyligi katta bo'lganligi bois juda past bo'ladi, chunki musbat zaryadning aromatik halqaga delokallashuvi mumkin bo'lmaydi. Erkin orbital aromatik yadroning π-orbitallariga nisbatan ortogonal holat bo'lib, ular bilan ta'sirlasha olmaydi.



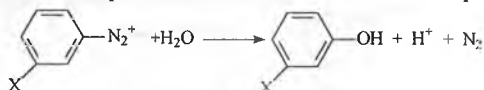
Shu sababli aromatik qatorda S_N1 o'rinish faqatgina oson uzuluvchan guruhlar bo'lgandagina sodir bo'ladi. Bunga yorqin misol sifatida diazobirikmalarning geterolitik uzilishini keltirish mumkkinki, unda reaksiya yuqori barqarorlikka ega bo'lgan azot molekulasining hosil bo'lishi bilan kechadi va jarayon termodinamik jihatdan yaxshi hisoblanadi.



$$k_1 < k_2; \quad v = k_1[\text{ArN}_2^+]$$

Diazoniy ionlarining parchalanish reaksiyalari S_N1 jarayonlarning hamma xarakterli xususiyatlarini o'zida mujassamlantirgan: parchalanish birinchi tartibli reaksiya sifatida kechadi, reaksiya tezligi reaksiyon sistemada ishtirok etayotgan nukleofillarga bog'liq emas, hattoki ular oxirgi mahsulotning hosil bo'lishida ishtirok etsada. Bularning hammasi odatdagi S_N1 reaksiyaning kinetik sxemasiga muvofiq keladi.

Elektrodonor o'rinbosarlar aromatik yadroda elektron zichlikni oshirgani bois hosil bo'lgan kationni barqarorlashuviga sabab bo'lib, reaksiya tezligini oshirishi, elektronakseptor o'rinbosarlar esa aksincha susaytirishi kerak. Bu xulosalar meta-aralashgan birikmalar uchun eksperimental ma'lumotlar bilan tasdiqlangan.



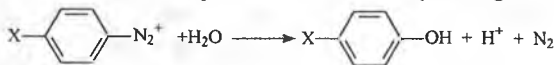
X = OH OCH₃ CH₃ H COOH Cl NO₂

K nisb. = 12 4.6 4.6 1 0.55 0.042 0.00093

Shuni eslatib o'tish joizki para holatga joylashgan, +M effekt beradigan o'rinbosarlar o'rish olishni sekinlashtiradi.



Shu sababli dastlabki modda barqaror bo'ladi va reaksiya tezligi susayadi.

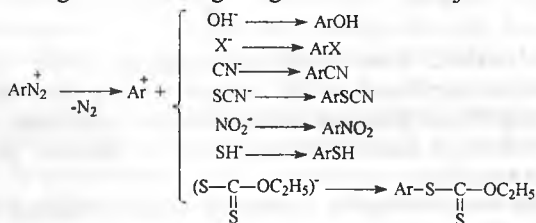


X = OH OCH₃ CH₃ H COOH Cl NO₂

K nisb. = 0.0013 0.00015 0.12 1 0.12 0.0019 0.0042

Umuman olganda S_N1 o'rin olish reaksiyalari aromatik birikmalarda juda kam uchraydi.

Diazoniyl guruhi turli xil o'rin bosarlar bilan o'rin almashinishi mumkin, ularni aromatik yadroning kerakli holatiga kirgizish imkoni mavjud bo'ladi

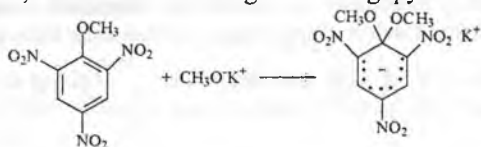


S_N2 mexanizm

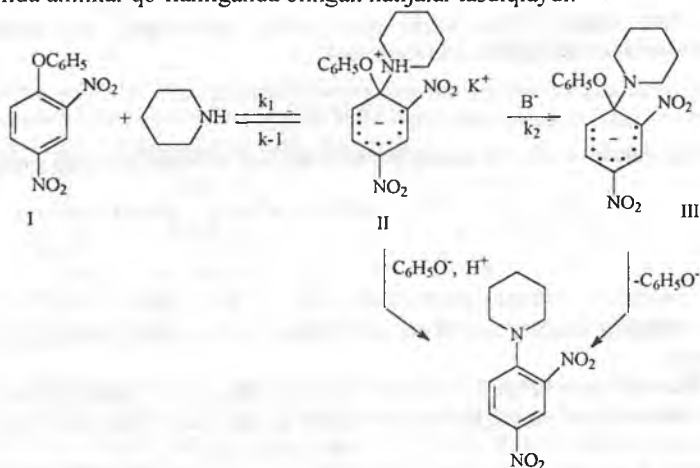
Ko'pchilik hollarda nukleofil o'rin olish reaksiyalarida reaksiya tezligi nukleofilning konsentratsiyasi va tabiatiga bog'liq bo'lib reaksiya ikkinchi tartibga ega bo'ladi. Bu holda reaksiya bir bosqichda yoki oraliq intermediatning hosil bo'lishi bilan kechishi mumkin.

Ekspirimental ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki reaksiya nukleofil assosiativ jarayon sifatida ikki bosqichli mexanizmida boradi. Buning yorqin dalili sifatida aromatik sistemaga nukleofil reagent birikkanda hosil bo'ladigan barqaror hosilalarni ajratib olinganligini keltirish mumkin. Odatda bu hosilalar Meyzengeymer hosilalari deb ataladi

Meyzengeymer komplekslarining tuzilishi o'rganilgan bo'lib, ular σ -komplekslar hisoblanadi. Hozirgi vaqtda turli xil tuzilishli σ -komplekslar kimyoviy va spektral usullar yordamida aniqlangan. Masalan, 2,4,6-trinitroanizol kaliy metilat bilan tuz hosil qiladikim, unda ikkita metoksi guruhlarning teng qiymatli bo'ladi.

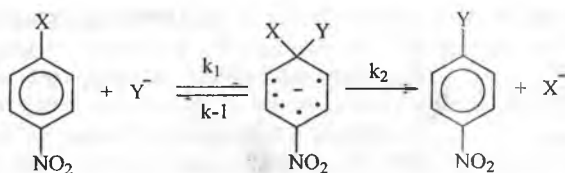


Jarayonning ikki bosqichda borishligini qo'shimcha isboti sifatida reaksiyada nukleofil rovida aminlar qo'llanilganda olingan natijalar tasdiqlaydi.

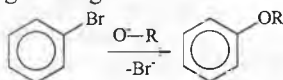


Bu holda nukleofil bilan ta'sirlashish natijasida svitter -ion II hosil bo'ladi. Chiqib ketayotgan guruhning uzilishi uchun oldin proton uzilishi kerak, chunki fenoksiguruhning III dan uzilishi II dan uzilishidan ko'ra tezroq sodir bo'lishi kerak. Shu sababli reaksiyaga asoslar katalizatorlik qilish mumkin. Bu narsa ikki holatda amalga oshishi mumkin.

Birinchidan svitter - iondan protonning uzilishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich bo'lsa, ikkinchidan protonning uzilishi reaksiyaning tez amalga oshuvchi bosqichi bo'lib, fenoksiguruhning uzilishi eng sekin bosqichdan iborat bo'ladi. Nukleofil o'rin almashinishining birlamchi va ikkilamchi aminlar nukleofil rovida ishlatilganda xususiy va umumiy asosli kataliz xarakterli bo'ladi. Uchlamchi aminlar va anionli nukleofillar bilan reaksiyalarda asosli kataliz qo'llanilmaydi. Shunday qilib yuqorida ko'rib chiqilgan reaksiyalar qo'yidagi mexanizm bo'yicha kechadi.

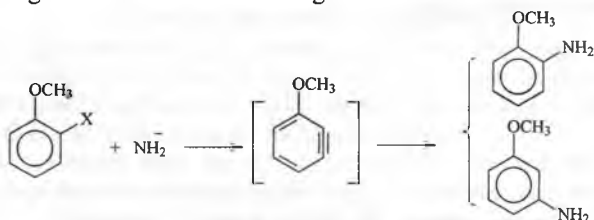


Agar molekula aktivlashtiruvchi guruhlar tutmasa, benzol yadrosi bilan bog'langan galogen atomining o'rin olmasinishi juda qiyin kechadi. Lekin reaksiya kuchli qutbli aproton erituvchilar (DMSO, DMFA va boshqalar) da o'tkazilganda oson kechadikim, ular anionlarning agressivligini oshiradi.

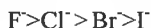


Bu reaksiya ikki bosqichli (eliminlash va birikishni) o'z ichiga olib, oraliq mahsulot sifatida arin hosil bo'ladi.

O'rin olishning bu turi metall amidlari kabi kuchli asoslar ishlatilganda ko'p uchraydi: reaksiyaning yo'nalishi nukleofil reagentning chiqib ketayotgan guruhga nisbatan orto-holatga o'rtnashishi bilan isbotlangan.



Erituvchilar reaksiyaga kirishuvchi moddanning nukleofilik (elektrofillik) xossasiga kuchli ta'sir qo'rsatadi. Nukleofil zarrachani erituvchi qancha kam solvatlagan va uning elektron jufti qancha oson beriluvchan bo'lsa, u shuncha yuqori aktivlikka ega bo'ladi. Agar ion o'lchami va elektronga moyilligi hisobga olinadigan bo'lsa galogenid ionlarning nukleofiligi $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ tartibdan o'zgarishi zarur, chunki ularning elektronga moyilligi yoddan fto'rga tomon kuchayib boradi. Gidroksil tutuvchi protonli erituvchilarda galogenid ionlarning yuqoridagi ketma-ketligi saqlanib qoladi: protonli erituvchilar o'lchami kichik F^- ni kuchli o'rab oladi va natijada uning nukleofiligi keskin kamayadi. Hajmi kichik anionlar vodorod bog'lar vujudga kelishi hisobiga protonli erituvchilarda aproton erituvchilardagiga nisbatan 10^{-10} marta kuchli solvatlanadi. To'rtta aniondan fto'rga nisbatan eng mustahkam vodorod bog'lar hosil qiladi. Aproton erituvchilarda galogenid – anionlarning nukleofiligi teskari tartibda o'zgaradi.



Erituvchilarda alifatik va aromatik qatoridagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari tezligiga bir xil darajada kuchli ta'sir ko'rsatadi. Masalan:



Erituvchi:	Reaksiyaning nisbiy tezligi
Metanol	1
Formamid	6.3
Nitrometan	3000
DMSO	8000
Asetonitril	8000
DMFA	32000
Aseton	80000
N,N-diasetilamid	100000
Geksametilfosforotriamid	200000

Nazorat savollari

1. Xyukkelning aromatiklik qoidasi to'g'risida tushincha bering.
2. "Nobenzoid" aromatik uglevodorodlar to'g'risida yozma ma'lumot bering.
3. Aromatik halqada kechadigan elektrofil o'rin olish reaksiyalariga misollar keltiring.
4. Benzol halqasi uchun radikal o'rin olish reaksiyalariga misollar yozing.
5. Aromatik uglevodorodlarga nukleofil o'rin olish reaksiyalarini konkret misollarda ifodalang.

Mavzu N6. MOLEKULAR QAYTA GURUHLANISH

I. Mavzu rejası: Molekular qayta guruhlanish bilan tanishtirish;

- Alifatik qatordagi qayta guruhlanish bilan tanishtirish;

- Nukleofil qayta guruhlanish (aldeido-ke-ton, asilloin, benzil, Demyanov, Vagner, Namekin qayta guruhlanish lari) bilan tanishtirish;

- Volf, Bekman, Goffman, Lossen, Kursius, Shmidt qayta guruhlanish lari bilan tanishtirish;

II. Tavanch iboralar: Molekular, qayta guruhlanish, alifatik, nukleofil, aldeido-ke-ton, asilloin, benzil, Demyanov, Vagner, Namekin qayta guruhlanish lari). Volf, Bekman, Goffman, Lossen, Kursius, Shmidt.

III. Maqsadi: Molekular qayta guruhlanish to'g'risida; alifatik qatordagi qayta guruhlanish to'g'risida; nukleofil qayta guruhlanish (aldeido-ke-ton, asilloin, benzil, Demyanov, Vagner, Namekin, Volf, Bekman, Goffman, Lossen, Kursius, Shmidt qayta guruhlanish lari to'g'risida tushinchalar berish: -

IV. Dars o'tish vositalari: O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

V. Dars o'tish usuli: ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum.

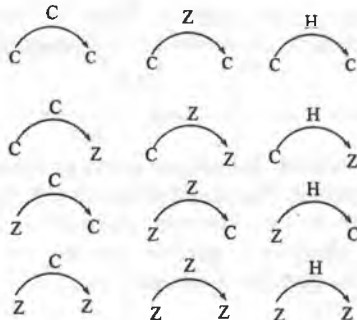
VI. Mavzuning mazmuni:

Qayta guruhlanishlarning sinflanishi

Ionli qayta guruhlanishda ko'chayotgan guruh ta'sirlashayotgan molekulanı tashlab chiqib ketmasa molekular tabiatga ega bo'ladi. Agar ko'chayotgan guruh dastlabki molekuladan xuddi shunday yoki dastlabki molekulaga o'hshash boshqa molekulaga ko'chib o'tsa molekulalararo tabiatga ega bo'ladi.

Agar qayta guruhlanish elektr zaryadli yoki neytral aktiv elektronefitsit zaryadlar orqali sodir bo'lsa elektrofil xarakterga ega bo'ladi. Asosiy elektrofil zarrachalar bo'lib karbokationlar $-C^+$, karbenlar $C:$, imeniy ionlari $=N^+$, okseni ionlari O^+ va nitrenlar- N hisoblanadi. Qayta guruhlanishlar shuningdek ko'chib o'tayotgan H^+ , X^+ , NO_2^+ , NO^+ kabi nukleofil zarrachalar hisobiga sodir bo'lsa nukleofil xarakterga ega bo'ladi.

Qayta guruhlanishlar ko'chayotgan guruhlar bo'yicha yoki dastlabki va oxirgi mahsulotlar bo'yicha klassifikatsiyalanishi mumkin. Sodir bo'lishi mumkin bo'lgan turli xil vaziyatlar quyidagicha bo'lishi mumkin:



Uglerod qoldig'ining bir uglerod atomidan boshqa uglerod atomiga ko'chib o'tishi skletli qayta guruhlanish hisoblanadi.

Uglerod qoldig'ining uglerod atomidan geteroatomga ko'chishi geteroatomning zanjirga kirishi bo'lib, u skletning degrodatsiyasiga muvofiq keladi.

Uglerod qoldig'ining geteroatomdan uglerod atomiga ko'chib o'tishi kondensatsiya reaksiyasiga to'g'ri keladi.

Ugleroddan geteroatomlarning boshqa geteroatomga ko'chib o'tishi natijasida hosil bo'ladigan Z-Z bog' energetik jihatdan noqulay bo'lib, buning aksicha ko'chib o'tish osonlikcha sodir bo'ladi.

Protonning ko'chib o'tishga protropiya deyiladi. Odatda bu jarayon qaytar bo'ladi.

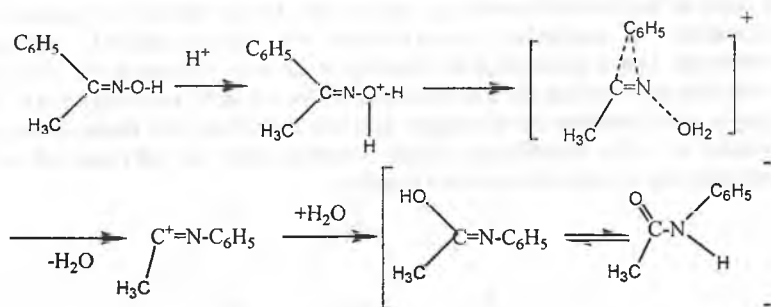
Alifatik qatordagi qayta guruhlanish

Bu turdagi qayta guruhlanishlar musbat zaryadlangan $-Z^+$ yoki neytral Z elektrondefitsitli aktiv zarrachalarning ichki molekulyar hujumi natijasida sodir bo'ladi. Uglerod qoldig'ining ko'chib o'tishi ko'chib o'tayotgan guruh konfiguratsiyasining saqlanishi orqali kechadi.

1) Imeniy $=N^+$ ioni ishtirokidagi qayta guruhlanish.

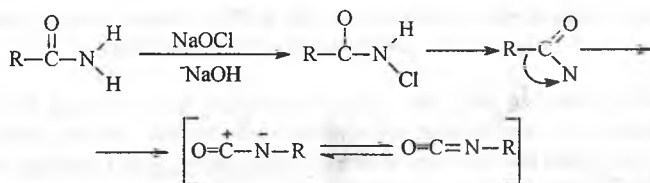
Imeniy ionlari $=N^+$ azot atomiga birikkan OH, OAr, OTs, X, N_2^+ kabi guruhlarining anionid uzilishi natijasida hosil bo'ladi. Bu ionlardagi elektron etishmovchilik qo'shni guruhga elektrofil hujum uyushtirishga sabab bo'ladi. Oksim va gidrozonlardan kelib chiqqan holda azotning kiritilishi amidlar hosil bo'lishiga olib keladi. Uzilish va ko'chib o'tish sinxron tarzda sodir bo'lib, ko'pincha katta hajimga ega bo'lgan chiqib ketayotgan nukleofil zarrachaga nisbatan anti-holatni egallaydi.

Oksimlarning amidlarga Bekman bo'yicha qayta guruhlanishi quyidagicha: OH ning kislotali muhitda uzilishi, imin kationining ko'chib o'tishi va hosil bo'lishi, suvni birlitirib olishi va proton izomerlanish orqali kechadi:

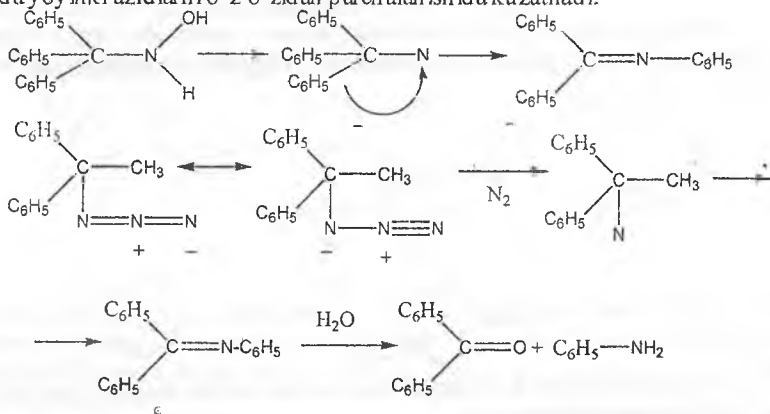


2) Nitrenlar –ishtirokida boradigan qayta guruhlanishlat

Neytral aktiv zarracha bo'lmish $-N$ elektron qobig'ida elektron etishmasligi bois elektrofil xarakterga ega bo'ladi. Nitrenlar elektrofil va nukleofil zarracha sifatida α -elimenlanishda uzilib chiqadigan guruhlar tarzida vujudga keladi. Ular amidlarni aminlarga Goffman qayta guruhlanishida ishtirok etadi:

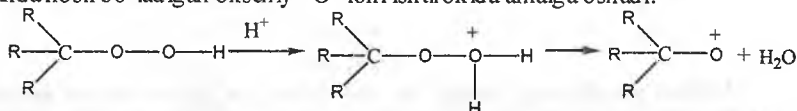


Iminlar hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi asillanmagan nitrnlarning hosil bo'lishi, N-galogen aminlarning ishqorlar bilan yoki gidroksilaminlarni kislotalar bilan ta'siri natijasida yoyinki azidlarni o'z-o'zidan parchalanishida kuzatiladi:

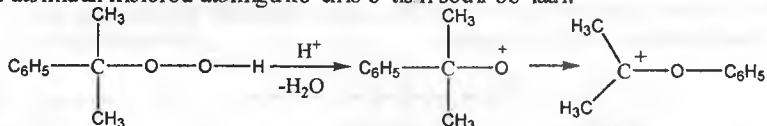


3) Okseniý O^+ -ioni ishtirokidagi qayta guruhlanishlar

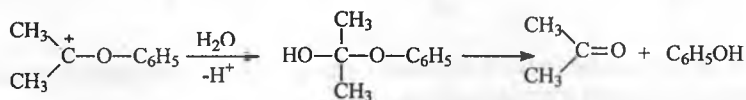
Kislorod atomi kirgizishning turli usullari gidroperoksidlarga kislotalar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan okseniý $-\text{O}^+$ ioni ishtirokida amalga oshadi:



Kumohning gidroperoksidi kislotali muhitda parchalanganda fenil guruhning uglerod atomidan kislorod atomigacha ko'chib o'tishi sodir bo'radi:



Karbkatyon suvni birlitirib poluasetalga aylanadi. Poluasetal gidrolizga uchrab fenol va aseton hosil bo'radi.

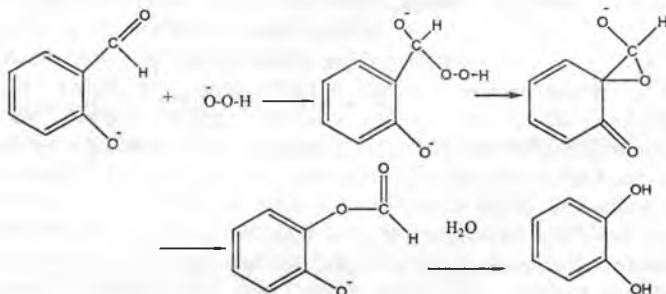


Nukleofil qayta guruhlanish (aldegido-ke-ton, asilloin, benzil, Demyanov, Vagner, Nametkin qayta guruhlanishlari)

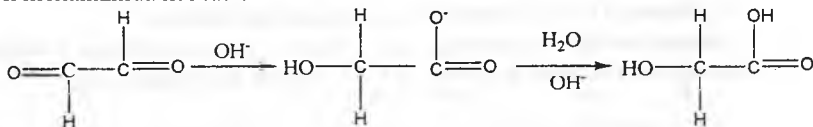
Nukleofil mexanizm bo'yicha uglerod atomining geteroatomga ko'chib o'tishi bilan boradigan qayta guruhlanish onda-sonda sodir bo'ladi. Bunga misol tariqasida Dakin usuli bo'yicha salitsil aldegidning fenolga aylanishini keltirish mumkin. Bu jarayon nukleofil qayta guruhlanish hisobiga yuz beradi.

Aldegido-ke-ton qayta guruhlanish

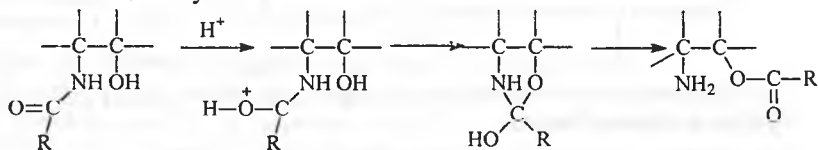
Siklik yenolyatnig ichki molekulyar hujumi natijasida hosil bo'lgan α -oksid oksianion elektron juftini α -holatga hujum qilib kirgizish xususiyatiga ega bo'ladi



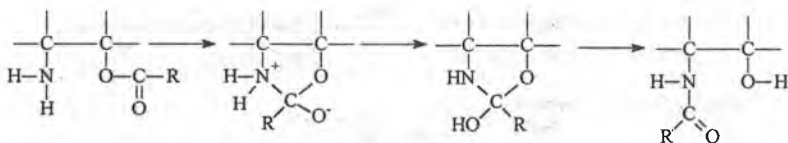
Kanisaro reaksiyasi bo'yicha glioksaldan α -oksisirka kislotasi hosil bo'lishi ham nukleofil mexanizmida kechadi:



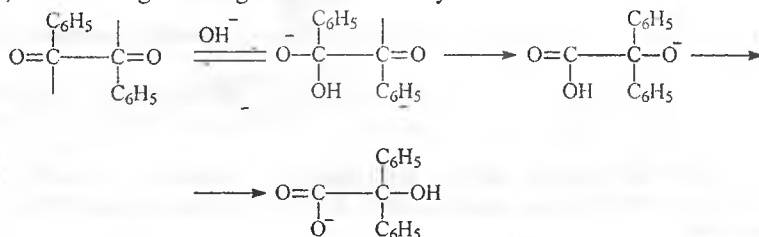
Asilloin qayta guruhlanish: asil guruhining ko'chib o'tishi ko'pincha azot va kislorod atomlari o'rtasida yuz beradi $N \rightarrow O$ yo'nalishida ko'chib o'tish kislotali muhitda amalga oshadi. α -(N-asilamino)spirtlarning izomerlanishi shu tarzda kechadi: avval karbonil guruhning protonlanishi, keyin oksazolin halqasining hosil bo'lishi va o'z navbatida ochilishi ro'y beradi.



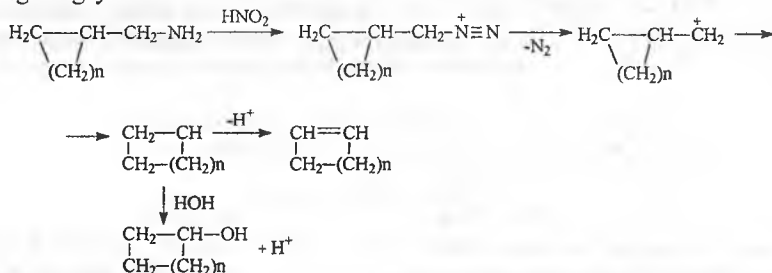
Ishqoriy muhitda $N \rightarrow O$ migratsiya amalga oshadi: aminoguruh murakkab efir guruhining nukleofil o'rin almashishiga sabab bo'ladi:



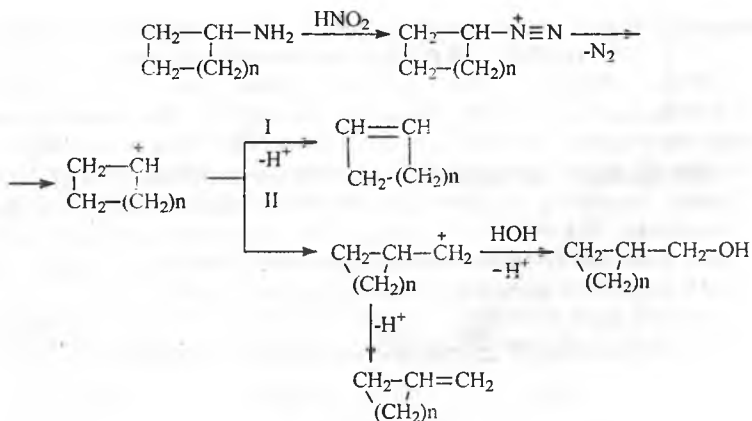
Benzil qavta guruhlanishi: gliksalning α -oksisirka kislotaga aylanishiga o'xshash, benzilning asoslar katalizatorligida benzil kislota anioniga aylanishi karbanionning birkishi bilan boradigan ichki molekulyar qavta guruhlanishga misol bo'ladi. Gliksaldan farqli o'laroq (gliksalda vodorodning ko'chib o'tishi sodir bo'ladi), bunda fenil guruhining ko'chib o'tishi ro'y beradi:



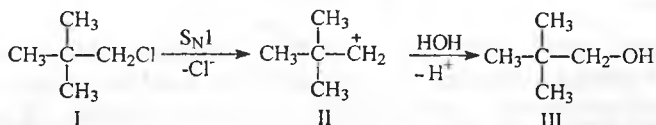
Demvanov qavta guruhlanishi: alisiklik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda halqaning kengayishi yoki qisqarishi bilan boradigan qavta guruhlanish reaksiyalarini retrapinakolin misolida N.Ya. Denyanov o'rgangan va aniqlagan. Halqaning kengayishi:



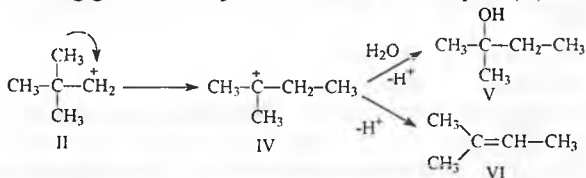
Halqaning qisqarishi:



Vagner-Meerveyn qayta guruhlanishi: neopentil xlorid(I) gidrolizga uchraganda reaksiya S_N1 mexanizm bo'yicha kechib neopentil spirti (III) hosil bo'lishi kerak edi.

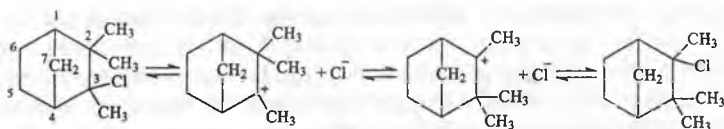


Aslida esa neopentil spirti hosil bo'lmaydi. Bunga sabab shuki dastlab hosil bo'lgan karboniy ion (II) qayta guruhlanishga uchrab uchlamchi karboniy ioniga (IV) aylanadi. Uning gidrolizi natijasida uchlamchi amil spirti (V) hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan uchlamchi karboniy ion (IV) o'zidan proton ajratib chiqarib olifinga ham aylanihi mumkin. Darhaqiqat tajriba shuni ko'rsatadiki, reaksiya natijasida oz miqdor 2-metilbuten-2 ham hosil bo'adi. Bu xildagi qayta guruhlanish Vagner-Meerveyn nomi bilan ataladi.

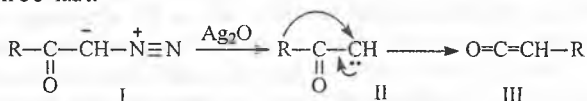
Nametkin qayta guruhlanishi: akademik S.S. Nametkin tomonidan ochilgan ushbu qayta guruhlanish retrapinakolin tipiga mansub bo'lib, kamfengidroxloridning izo- kamfengidroxloridga aylanishi - izomerlanish orqali yuz beradi:



Bu qayta guruhlanishda C_2 dagi uglerod radikal bilan C_3 dagi galogen (Cl) yoki gidroksil guruhning o'zini almashadi, ya'ni izomerlanish sodir bo'ladi. Agar C_3 dagi radikalardan birini o'rnida vodorod atomi bo'lsa, qayta guruhlanish jarayonida rasema (D+L aralashma) vujudga kelgani bois dastlabki izomer (D yoki L) ning optik aktivligi yo'qoladi.

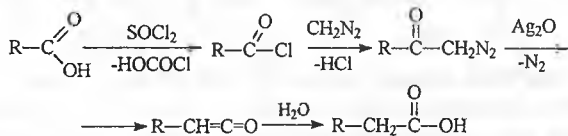
Volf, Bekman, Goffman, Lossen, Kursius va Shmidt qayta guruhlanishlari

Volf qayta guruhlanishi: α -diazoketonlardan (I) azot ajralib chiqishi bilan boradigan bu reaksiya natijasida o'ta reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan ketenlar (III) hosil bo'ladi:



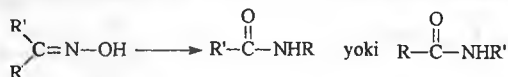
Bunda hosil bo'ladigan oraliq birikma (II) karboniy ion bo'lmasdan, balkim karben deb nomlanuvchi elektronefisit birikma hisoblanadi. Undagi R guruhining o'z atrofidagi elektronlari bilan ko'chib o'tishi yuz beradi.

Diazometan va kislotaning anhidridi ta'sirlashuvi orqali diazoketon olish usuli Volf qayta guruhlanishiga katta amaliy ahamiyat kasb etadi, chunki u Arndt-Eystert usulining xususiy ko'rinishi bo'lib, uning yordamida kislotalar yuqori gomologlariga aylantiriladi:



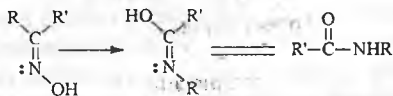
Suvli eritmalarda ketenga suvning birikishi kislotaning hosil bo'lishiga olib kelsa, reaksiya ammiyakli yoki spirtli eritmada o'tkazilganda tegishli amid yoki efir hosil bo'ladi.

Bekman qayta guruhlanishi: uglerod atomidan R guruhining azot atomiga ko'chib o'tishi bilan boradigan qayta guruhlanishlar ichida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan, keton oksimlarning N-aralashgan amidlarga aylanishi bilan boradigan Bekman qayta guruhlanishi hisoblanadi.

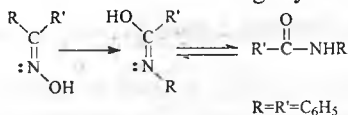


Bu reaksiya H_2SO_4 , P_2O_5 , SO_3 , SOCl_2 , BF_3 , PCl_5 va boshqa katalizatorlar ishtirokida sodir bo'lib, nafaqat oksimlarning o'zi bilan, balkim ularning O-asil hosilalari bilan amalga oshadi. Odatdagi sharoitda faqat ba'zi aldoksimlar qayta guruhlanishga uchraydi, lekin katalizator sifatida polifosfat kislotaning ishlatilishi bu

reaksiyada qatnashadigan aldoksimlar sonini ancha kengaytiradi. Bu qayta guruhlanişning qiziq tomoni shundan iboratki R yoki R' guruhlardan qaysi birining ko'chib o'tishi ularning tabiatiga bog'liq bo'lmay balkim ularning fazoviy joylashuviga bog'liq bo'ladi. Shu narsa aniqlanganki amalda doimo azotga anti - holatda turgan guruh ko'chib o'tadi:



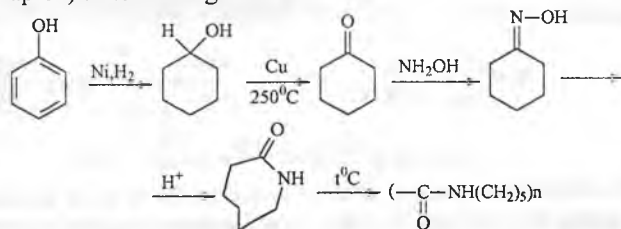
R guruhning OH guruhiga to'g'ridan to'g'ri almashmasligi bezofenon oksimning o'zida ^{18}O saqlagan suvli muhitda bezanilidga aylanishi bilan isbotlangan:



Dastlabki oksim ham, hosil bo'ladigan anilid ham nishonlangan suvda o'z kislorodini ^{18}O izotopiga almashmaganligi sababli C_6H_5 va OH o'rtasidagi oddiy ichki molekulyar almashinish ^{18}O izotopini reaksiya mahsulotining tarkibiga kirishga yo'l bermaydi. Biroq ma'lum bo'lishicha hosil bo'lgan benzanilid dastlabki suvda bo'lgan miqdordagi ^{18}O izotopi o'z tarkibiga tutar ekan. Bu narsa shundan dalolat beradiki, qayta guruhlaniş OH guruhning uzilishi va keyingi bosqichda suv bilan ta'sirlashishi natijasida kislorod tutgan guruhning birikishi bilan yuz beradi.

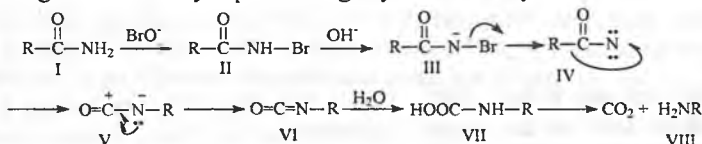
Bekman qayta guruhlanişi ichki molekulyar qayta guruhlaniş bo'lib, unda R guruh doimo molekulaga bog'langan holatda bo'ladi.

Bekman qayta guruhlanişi yordamida sanoatda tola hosil qiluvchi polimer polikapramid (kapron) sintezi amalga oshiriladi:

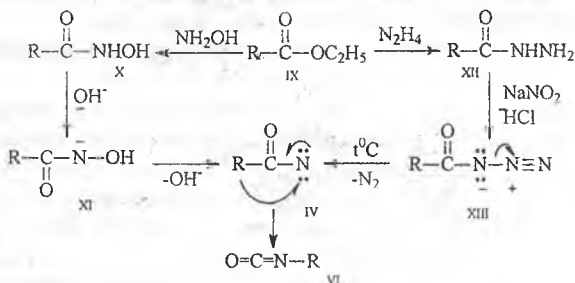


Goffman, Kursius va Lossen qayta guruhlanişlari

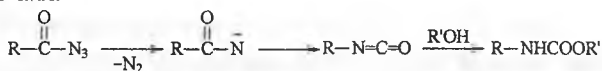
Goffman qayta guruhlanişi: kislota amidining ishqorli muhitda gipobromid ta'sirida bitta uglerod atomini yo'qotib aminaga aylanish reaksiyasi misol bo'ladi:



Reaksiya tezligini belgilovchi bosqich bo'lib, III birikmadan Br ning ajralib chiqishi hisoblanadi, lekin shunday ham bo'lishi mumkinki Br ning ajralishi va R guruhning ko'chib o'tishi bir vaqtning o'zida sodir bo'ladi. Shu sababli R guruhning elektronodonor hususiyati qancha yuqori bo'lsa reaksiya tezligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Bu taxmin yadrosiga elektronodonor o'rinbosarlar tutgan benzamidlarning parchalanish reaksiyalarini o'rganish orqali isbotlangan. Goffman qayta guruhlanishiga ikkita reaksiya-Kursius bo'yicha kislotalar azidlarining qayta guruhlanishi va Lossen bo'yicha gidroksam kislotalarining parchalanishi o'xshaydi. Chunki bu ikkala reaksiya natijasida ham aminlar hosil bo'lib, reaksiya oraliq birikma-izosianatlar hosil bo'lishi orqali kechadi:

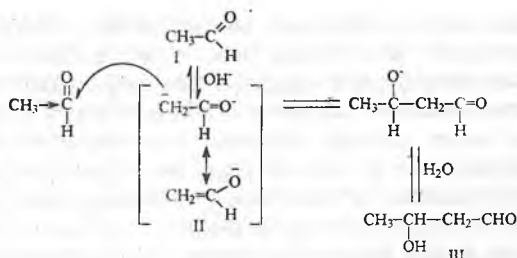


Odatda Lossen reaksiyasi erkin gidroksam kislotalar bilan o'tkazilmasdan, ularning O-asil hosilalari bilan o'tkaziladikim, bunda reaksiya mahsulotining unumi ancha yuqori bo'ladi. Kursius reaksiyasida azidlar gidrazidga natriy nitrit va kislotalar ta'sir ettirib olinadi. Agar reaksiya suvli emas, balki spirtli eritmada o'tkazilsa urentanlar hosil bo'ladi:



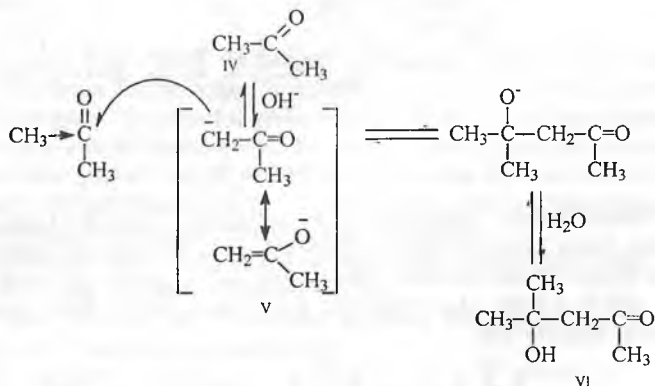
Uglerod skletining o'zgarishi bilan boradigan yuqorida keltirilgan hamma qayta guruhlanishlarda ko'chib o'tuvchi R guruh o'z konfiguratsiyasini saqlab qoladi. Bu reaksiyalarning yana bir umumiy tomoni shundan iboratki, agar bitta erituvchida ikkita bir biriga o'xshash birikmalarning qayta guruhlanishi o'tkazilsa hech qachon aralash mahsulotlar hosil bo'lmaydi. Bu shundan dalolat beradiki, bu reaksiyalar ichki molekulyar kechadi.

Shimidt qayta guruhlanishi. α -vodorod atomiga ega bo'lgan aldehidlar (I) asoslar bilan ta'sirlanib barqaror karbanionlarni (II) hosil qiladi. Hosil bo'lgan karbanion boshqa aldehid molekulasining karbonil atomiga hujum qilib oxir oqibatda aldol (III) hosil bo'ladi:

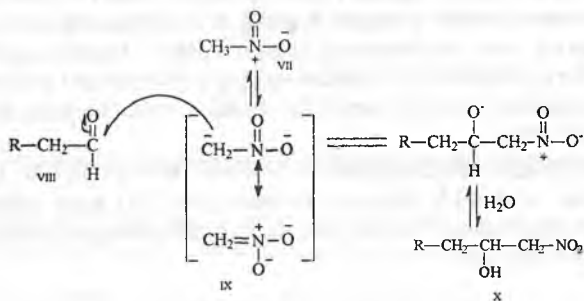


Bunda to'g'ri va teskari reaksiyalar o'rtasida konkurensiya bo'lib, to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyanikidan ustunlik qiladi.

Asetonning (IV) shunga o'xshash ketospirtga (VI) aylanishi birmuncha sekin boradi:

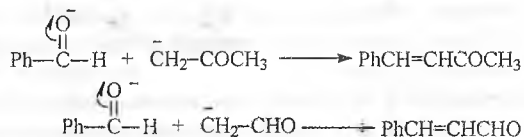


Shunga o'xshash alifatik nitrobirikmalarning asoslar katalizatorligida karbonil guruhiga birikish reaksiyalari sintetik kimyoda keng ko'lamda ishlatiladigan reaksiya hisoblanadi:



Shuningdek reaksiya sharoitida aldegidning o'zidan ham karbanion hosil bo'lib, aldol kondensasiyasi sodir bo'lishi mumkin. Lekin nitrobirikma karbanioni etarlicha barqaror bo'lib, osonlikcha hosil bo'ladi va reaksiyaning yuqoridagi sxema bo'yicha kechishini ta'minlaydi.

Quyi alifatik aldegidlarda kuchli asoslar ta'sirida avval karbanionning birikishi va so'ngra dehidratatsiya sodir bo'lib, natijada past molekulyar og'irlikka ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Agar reaksiyani aldol hosil bo'lish bosqichida to'xtatilishi zarur bo'lsa K_2CO_3 kabi kuchsiz asoslar ishlatiladi. Preparativ jarayonlarda ishlatiladigan karbanionning birikishi bilan dehidratlanish orqali boradigan reaksiyalarga Klayzen-Shmidtning aromatik aldegidlar bilan alifatik aldegid yoki ketonlar bilan 10% li ishqor eritmasi ishtirokida kondensatsiyalanish reaksiyalari kiradi:



Alifatik aldegidlarda o'zaro kondensatsiya ham ro'y berishi mumkin.

Aromatik halqada elektronodonor o'rinbosarlarning bo'iishi karbonil guruh uglerod atomidagi musbat zaryadni susaytiradi. Shu sababli p- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ benzaldegidga nisbatan 7 mar.a sekin tasirlashadi.

Nazorat savollari

1. Qayta guruhlanish qanaqa turlarga bo'linadi?
2. Alifatik qatorda qayta guruhlanishga misollar keltiring.
3. Aldegidoketon, asilloin, benzil qayta guruhlanishlarini misollar bilan tushintirib bering.
4. Demyanov, Vagner, Nametkin qayta guruhlanishlari to'g'risida tushincha bering.
5. Volf va Bekman qayta guruhlanishlarini misollar orqali ifodalang.
6. Goffman, Kursius va Lossen qayta guruhlanishlari qanaqa o'xshashlikka ega?
7. Klayzen-Shmidtning qayta guruhlanishi haqida tushincha bering.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Мате, Р.Панико. Курс теоретических основ органической химии. Издательство "Мир" Москва 1975.
2. А.С. Днепровский, Т.И.Темникова. Теоретические основы органической химии. Ленинград, "Химия" Ленинградское отделение 1991.
3. S.Iskandarov, B. Sodiqov. Organik ximiya nazariy asoslari. Toshkent-"Mehnat"-1987 y.
4. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. Издательство "Химия" Москва 1971.
5. Нейланд О.Я. «Органическая химия» Москва «Высшая школа» -1990.
6. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. Издательство "Мир" Москва 1977.Ж.
7. A.G. Mahsumov, A.J. Jo'raev. Bioorganik kimyo. "O'zbekiston milliy ensiklopediyasi" Davlat ilmiy nashriyati Toshkent, 2007.
8. X.M. Шахидоятов, X.У. Ходжаниязов Функционально-замещенные пиримидины. Ташкент -2010.

MUNDARIJA

So'z boshi	3
I. Kimyoviy tuzilish nazariyasi	4
II. To'yingan uglerod atomidagi o'rin olish reaksiyalari	15
III. To'yinmagan birikmalarga birikish reaksiyalari	22
IV. Siklo birikush reaksiyalari	32
V. Aromatik qatordagi o'rin olish reaksiyalari	45
VI. Molekulyar qayta guruhlanish	61
Foydalanilgan adabiyotlar	72

ORGANIK KIMYO NAZARIY ASOSLARI (Uslubiy qo'llanma)

Muharrir **G.Rahimova**

Musahhih **M.Ro'ziboyev**

Tex.muharrir **Z.Meliyev**

2008-yil 19-iyun 68-buyruq.

2012-yil 25-sentabrda noshirlik bo'limiga qabul qilindi.

2012-yil 20-oktabrda original-maketdan bosishga ruxsat etildi.

Bichimi 60x84/ 1,16. "Times New Roman" garniturasida. Ofset qog'ozi.

"RIZOGRAF" uskunasi bosildi. Shartli bosma tabog'i 4,5.

Nashriyot hisob tabog'i 3,5. Adadi 100 nusxa 93-buyurtma.

SamDU bosmaxonasida chop etildi.
140104, Samarqand sh., Universitet xiyoboni, 15.