

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

Z.M. BOBUR NOMIDAGI ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

TABIATSHUNOSLIK VA GEOGRAFIYA FAKULTETI

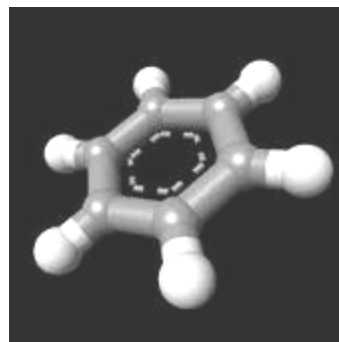
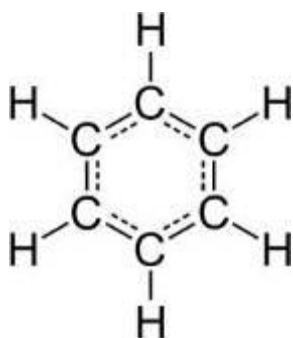
UMUMIY KIMYO KAFEDRASI

III – KURS “b” GURUH TALABASI

UMAROV AHRORNING

**Aromatik uglevodorodlardagi o‘rin olish reaksiyalarini o‘rganish
mavzusidagi**

KURS ISHI



Ish raxbari

Hojimatov M.

Andijon – 2014

MUNDARIJA

Soʻz boshi	3
Kirish	5
I. Asosiy qism	7
I.1 Aromatik birikmalar haqida umumiy tushuncha	7
I.2 Aromatik moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining tavsifi....	22
I.3 Aromatik halqadagi radikal oʻrin olish reaksiyalari.....	35
I.4 Aromatik halqadagi elektrofil oʻrin olish reaksiyalari.....	41
I.5 Aromatik halqadagi nukleofil oʻrin olish reaksiyalari.....	52
I.6 Aromatik halqadagi oʻrinbosarlarning yoʻnaltiruvchi taʼsiri.....	66
II. Xulosalar	74
III. Foydalanilgan adabiyotlar	75

SO‘Z BOSHI

Vatanimizning kelajagi, xalqimizning ertangi kuni, mamlakatimizning jahon hamjamiyatidagi obro‘-e‘tibori avvalambor farzandlarimizning unib- o‘‘sib, ulg‘ayib, qanday inson bo‘lib hayotga kirib borishiga bog‘liqdir. Bunday haqiqatni hechqachon unutmaslik zarur chunki bir yurtida unib-o‘‘sib o‘‘zimizdan yaxshi nom qoldirishimiz uchun bularning hammasi zarur [1].

O‘zbekiston Respublikasining davlat mustaqilligiga erishuvi, o‘‘ziga xos rivojlanish yo‘lini tanlab olishi, kadrlar tayyorlash tuzilmasini, uning mazmunini qayta tashkil etish, takomillashtirish zaruratini keltirib chiqardi.

Shu zaruratdan kelib chiqib bir qator tadbirlar amalga oshirildi. Jumladan, ‘‘Ta‘lim to‘g‘risida’’gi qonun va unga aloqador me‘yoriy hujjatlar, ta‘lim standartlari qabul qilindi. 1997-yilda O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar mahkamasi ‘‘Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi’’ni qabul qildi [2].

Milliy dasturda kadrlar tayyorlashning mavjud tizimi, ahvoli va muammolari sistemali tahlil etilib, uning qayta isloh qilinishi va yangi modeli yaratilishi zarurati asoslab berilgan. Milliy dasturning maqsadi yuqori malakali kadrlar tayyorlashning yaxlit tizimini barpo etish strategiyasini hamda asosiy yo‘nalishlarini, uning komponentlarini: shaxs, jamiyat va davlat, uzluksiz ta‘lim, fan, ishlab chiqarishning vazifalarini hal etishni nazarda tutadi.

Oliy ta‘lim oldida turgan muhim vazifa tayyorlanadigan mutaxassislar saviyasini yuqori pog‘onaga ko‘tarish, ilg‘or texnologik jarayonlarga suyanib ish ko‘ruvchi, fanni ichlab chiqarish bilan bog‘lovchi milliy dastur talablariga to‘liq javob bera oladigan yetuk kadrlar tayyorlashdan iboratdir.

Kadrlar tayyorlash sohasidagi davlat siyosati insonni intellektual va ma‘naviy ahloqiy jihatdan tarbiyalash bilan uzviy bog‘liq bo‘lgan uzluksiz ta‘lim tizimi orqali har tomonlama barkamol shaxs fuqaroni shakllantirishni nazarda tutadi. Shu tarzda fuqaroning eng asosiy konstitutsiyaviy xuquqlaridan biri bilim olish, ijobiy qobiliyatni namoyon etish, intellektual jihatdan rivojlanish, kasbi bo‘yicha mehnat qilish huquqi ro‘yobga chiqariladi [3].

Ilmiy-texnika taraqqiyotida kimyoning ahamiyati katta. Bundan tashqari, kimyo xalq xo‘jaligining hamma sohalariga kirib bormoqda, foydali qazilmalar qazib olish, metallar va xalq xo‘jaligida zarur bo‘lgan metallarning qotishmalari yaratishda kimyo yutuqlaridan keng foydalanilmoqda. Qishloq xo‘jaligining mahsuldorligi ham ko‘p jihatdan kimyo sanoatiga bog‘liqdir.

KIRISH

Bugungi kunda iqtisodiyotimizni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik yangilanish, uning raqobatbardoshligini keskin oshirish, eksport salohiyatini yuksaltirishga qaratilgan muhim ustivor loyihalarni amalga oshirish bo'yicha dastur ishlab chiqildi. Dasturga yoqilg'i energetika, kimyo, neft – gazni qayta ishlash, metallurgiya tarmoqlari, to'qimachilik sanoati, qurulish materiallari sanoati, mashinasozlik va boshqa sohalar kiritilgan [4,5].

Mavzuning dolzarbligi va kurs ishining maqsadi. Organik kimyo fani hozirgi vaqtda xalq xo'jaligining barcha sohalariga kirib bormoqda. Bugungi kunda har bir kimyoviy reaksiya mexanizmi sanoat ahamiyatiga ega bo'lib bormoqda. Shulardan o'rin olish reaksiyasi xam. Organik kimyoda o'rin olish reaksiyalari juda ko'p uchiraydi. Ayniqsa aromatik uglevodorodlardagi o'rin olish reaksiyalari xam nazariy, xam amaliy jihatdan alohida o'rin tutadi. Chunki aromatik uglevodorodlarni o'rin olish reaksiyalaridan olingan hosilalar va birikmalarning amaliy ahamiyati kattadir. Masalan bo'yoqlar ishlab chiqarishda, qishloq xo'jaligi uchun pesditsidlar, tibbiyotda turli dorivor moddalar olishda ushbu reaksiyalardan foydalaniladi. Shunday ekan, aromatik uglevodorodlardagi o'rin olish reaksiyalarini mexanizmini takomillashtirish orqali kimyo sanoati texnologik jarayonlari samaradorligini oshirish hozirgi zamon organik kimyo fanining dolzarb muammolaridan biridir. Bundan tashqari yosh avlodni zamonaviy fan asoslari bilan qurollantirish orqali ularning aqliy jihatdan yuqori darajada rivojlanishlariga erishish umumta'lim maktablari, akademik litsey va kasb – hunar kollejlari hamda oily ta'lim muassasalari oldida turgan eng muhim vazifalardan biridir. Ana shu mulohazalarga asoslanib, ushbu kurs ishida biz aromatik uglevodorodlardagi o'rin olish reaksiyalari haqidagi adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarni tahlil qilishni o'z oldimizga maqsad qilib qo'ydik.

Mavzuning o'rganilganlik darajasi. Mixail Faradey tamonidan benzol kashf etilganidan so'ng ko'plab olimlar uning tuzilishini va xossalarini o'rgana boshlashdi. Benzolning tuzilishi, 1865-yilda F.A. Kekule taklif etgan formula bilan ifodalana boshlandi. G. Gustavson aromatik birikmalarning bazi reaksiyalarida alyuminiyning galloid tuzlari katalizator bo'lishini kashif etgan. Aromatik uglevodorodlardagi radikal o'rin olish reaksiyalarini mexanizmi rus kimyogarlari R. I. Milyatinskaya, X. S. Bagdasaryan va E. A. Izrailevichlar tomonidan tajribada isbotlangan.

Bu sohada qator chet el olimlari (K.Ingold, R.Xyuz, G.L'yuis, I.Lengmyur, L.Poling, N.I.Zinin, A.E.Chichibabin, P.P.Shorigin, A.E.Favorskiy, N.D.Zelinskiy, A.N.Nesmeyanov, A.D.Petrov, A.V.Topchiyev) bilan bir qatorda o'zbek kimyogar olimlari O.S.Sodiqov, S.Yu.Yunusov, A.R.Abdurasuleva, H.Y.Yo'ldoshev, Q.I.Ahmedov, S.Iskandarov A. G. Mahsumov va boshqalar ham ilmiy izlanishlar olib bordilar va katta yutuqlarga erishdilar.

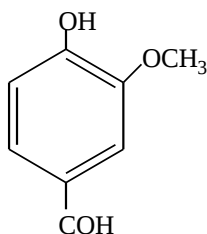
Mavzuning ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati. Aromatik uglevodorodlardagi o‘rin olish reaksiyalari adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlar asosida tahliliy o‘rganildi va ilmiy asoslandi. Aromatik uglevodorodlardagi o‘rin olish reaksiyalari natijasida hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan moddalarning tuzilishi va xossalari oldindan aytib berish mumkinligi isbotlandi. Shuningdek Kurs ishini bajarish davomida olingan natija va xulosalardan akademik litsey va kasb – hunar kollejlari ko‘plab mavzularni o‘zlashtirishda, darsdan tashqari mashg‘ulotlarni, jumladan kimyo to‘garaklari ishlarini tashkil etishda foydalanish mumkin.

I. Asosiy qism

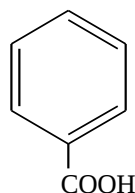
I.1 Aromatik birikmalar haqida umumiy tushuncha.

Aromatik uglevodorodlar uglerodga boy, molekulasi halqali tuzilgan, o‘ziga xos kimyoviy bog‘lanishga hamda fizikaviy va kimyoviy xossalarga ega bo‘lgan birikmalardir.

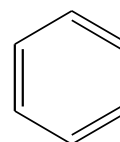
Aromatik uglevodorodlarning birinchi vakillari tabiiy, o‘ziga xos uzoq saqlanuvchi hidga ega bo‘lgan aromatik deb nom olgan birikmalardan ajratib olingan. Masalan, shunday birikmalardan biri vanilin bo‘lib, u benzoy kislotaga o‘xshash tuzilishga ega:



vanilin



benzoy kislota

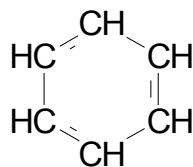


benzol

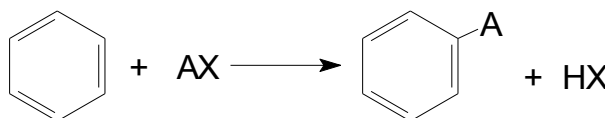
Agar bu ikkala moddani benzol molekulasi bilan solishtirsak, bularning orasidagi o‘xshashlik bilan «aromatiklik» orasidagi bog‘lanish yaqqol ko‘rinadi. Hozirda esa «aromatiklik» iborasini ishlatganda ba’zi to‘yinmagan birikmalarning birikish reaksiyasiga emas

balki o‘rin almashinish reaksiyalariga kirishishi, haroratga va oksidlovchilar ta‘siriga chidamliligi tushuniladi.

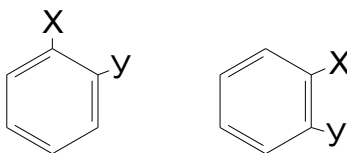
Aromatik uglevodorodlarning birinchi vakili benzolni 1825 yil Faradey sintez qilgan. Kekule esa 1865 yilda benzolning tuzilishini aniqlab, u olti uglerod va olti vodoroddan iborat ekanligini ko‘rsatgan va unga quyidagi formulani taklif qilgan:



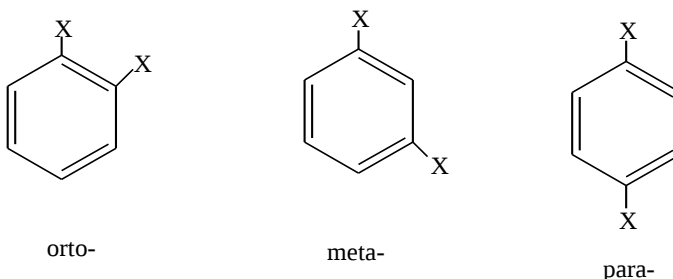
Benzol va uning gomologlari C_nH_{2n-6} formula bilan ifodalanishi mumkin. Bu formulaga asosan benzol alkenlar kabi birikish reaksiyasiga kirishishi kerak edi. Lekin odatdagi sharoitda benzol molekulasida brom yoki oksidlovchilar ta‘siriga chidamli. Benzol molekulasida hamma uglerod va vodorod atomlari ekvivalentdir. Birorta vodorod atomi boshqa guruhga almashtirilsa bitta hosila olinadi:



Keltirilgan formula benzol molekulasining tuzilishini to‘liq aks ettirmaydi. Masalan, benzol molekulasining quyidagi ikkita o‘rinbosarli hosilasi ikki xil modda bo‘lishi lozim edi:



Lekin, ma‘lumki bunday izomerlar yo‘q va ikkala formula ham bitta moddani ifodalaydi. Agar o‘rinbosarlar ikkita bo‘lganda ularning benzol halqasida joylashishi turlicha bo‘lsa, u holda uchta benzol hosilasi mavjud bo‘ladi:



Benzol molekulasining alohida o‘ziga xos tabiati 100 yildan ko‘proq vaqt ichida kimyogarlar diqqatini jalb etib keldi. Nihoyat 30- yillarda eng zamonaviy fizik usullar va matematik hisoblashlarni qo‘llash natijasida hozirgi vaqtda qabul qilingan tushuntirishlarni ishlab chiqishga

muvaffaq bo'ldi. Rentgen tuzilish analizi benzol molekulasidagi C-C bog' uzunligi 0,139 nm, burchaklar qiymati esa 120^0 va molekulaning bir tekislikda yotishini ko'rsatdi.

Aromatik birikmalarning sinflanishi. Aromatik birikmalar asosan ikki guruhga – bir benzol halqali va ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadi. Aromatik birikmalar ham aromatik halqadagi vodorodni galogen, gidrosil va boshqa funksional guruhlarga almashganligiga qarab funksional almashgan birikmalarga bo'linadilar. Ko'p benzol halqali aromatik birikmalar ham o'z navbatida, jipslashgan va jipslashmagan ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadilar.

Aromatik birikmalarning manbalari. Aromatik birikmalarning manbalari bo'lib neft, gazkondensati, toshko'mir qatroni va boshqalar xizmat qiladi.

Toshko'mir havosiz, yuqori haroratda ($1000-1200^0\text{C}$) da qizdirilganda toshko'mirga nisbatan o'rtacha 3 foiz atrofida koks gazi hosil bo'ladi. Bu gaz suyuqlantirilganda hosil bo'ladigan qatron (smola) tarkibida 200 dan ortiq organik birikmalar bo'ladi. Ularning ko'pchiligini aromatik birikmalar tashkil etadi.

Toshko'mir qatroni asosan besh bo'lakka ajratiladi:

1. 170^0C gacha qaynaydigan birikmalar. Bular asosan uglevodorodlardan tashkil topgan bo'ladi va ularni yengil moy deyiladi.
2. $170-230^0\text{C}$ gacha qaynaydigan bo'lak (o'rtacha moy) – asosan fenol va uning gamologlaridan tashkil topgan.
3. $230-270^0\text{C}$ orasida qaynaydigan moy (og'ir moy) – asosan naftalin va uning gamologlaridan tashkil topgan.
4. $270-340^0\text{C}$ – antratsenli moy.
5. Qoldiq.

Bu bo'laklarning har birini dastlab ishqor, so'ngra kislota bilan ishlab qo'shimchalardan tozalanadi.

Aromatik birikmalarning muhim manbai bo'lib neft xizmat qiladi. Neft tarkibida 50, hatto undan ortiq aromatik uglevodorodlar bo'lishi mumkin. Undan tashqari, neft tarkibida sikloalkanlar va alkanlar neftni qayta ishlash vaqtida aromatik uglevodorodlarga oson aylanadilar.

Benzolning tuzilishi. Benzolni XIX asrning boshlarida Faradey yorituvchi gaz tarkibida borligini aniqlagan. Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule, Klaus Ladenburg, Dyurar, Armstrong-Bayer, Tile benzol molekulasi uchun turlicha tuzilish formulalarini taklif etganlar.

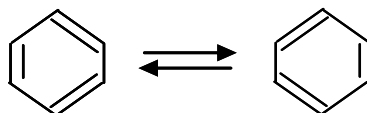
Yuqorida keltirilgan barcha formulalar alohida kamchiliklarga ega. Kekule formulasi bo'yicha benzol halqasidagi barcha uglerodlar orasidagi masofa teng bo'lmasligi kerak. Chunki

--C=C-- bog'ning uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ga, --C--C-- bog'ning uzunligi esa $1,54 \text{ \AA}$ ga teng. Benzolning hosil bo'lish issiqligi siklogeksatriyen (I) nikiga qaraganda katta.

Kekule taklif etgan formulaga muvofiq benzol oddiy sharoitda bromni biriktirib olmaydi, kaliypermanganatni rangsizlantirmaydi, ya'ni qo'shbog'li birikmalarning xossalarini qaytarmaydi. Kekule formulasi bo'yicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni ko'p bo'lishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi:



Lekin bunday izomerlarni xech qachon ajratib olib bo'lmagan. Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bog'larning gipotetik assilyatsiyasida deb tushuntiradi, ya'ni



benzolni oksidlovchilar ta'siriga chidamliligini, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'shbog'larning borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bog'lar mavjudligini isbotlaydi.

Hozirgi zamon fizik-kimyoviy tekshirish qurilmalari yordamida benzol molekulasining tuzilishi aniqlangan, bunga ko'ra:

1. Benzol molekulasidagi 6 ta uglerod kuchlanishsiz bir tekislikda yotadi;
2. Benzol molekulasidagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi.
3. π -Elektronlarning buluti δ -elektrolarning bulutini tekis qolaydi.
4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib, u $1,39 \text{ \AA}$ ($0,139 \text{ nm}$) ga tengdir.

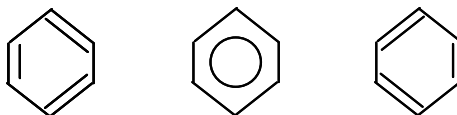
Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» $1,67$ ga, ya'ni (C=C bog' tartibi 1 ga teng, C--C da 2 ga, C=C da 3 ga teng) oddiy qo'shbog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

Benzolning tuzilishini isbotlashda termodinamik hisoblar katta ahamiyatga ega. Benzol termodinamika jihatidan ancha barqarordir. Agar siklogeksenni gidrirlash issiqligi $119,7 \text{ kJ/mol}$ bo'lsa, benzolni siklogeksangacha gidrirlash uchun $119,7 \times 3 = 359,1 \text{ kJ/mol}$ issiqlik ajralib chiqishi kerak edi. Haqiqatda esa, $150,7 \text{ kJ/mol}$ kam issiqlik ajralib chiqadi. Bu esa benzolni gipotetik siklogeksatriyenga nisbatan $150,7 \text{ kJ/mol}$ ga barqaror ekanligidan dalolat beradi.

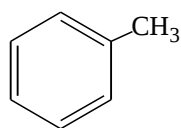
$150,7 \text{ kJ/mol}$ issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

Yuqoridagilarga asosanib, benzol molekulasini quyidagicha tuzilishga ega deya olamiz, ya'ni benzol tuzilishida π -bog'lar o'ta tutashib, aromatik sekstetni tashkil etadi. Shuning uchun C=C orasidagi bog'ni uzish uchun C-H orasidagi bog'ni uzishga qaraganda kam energiya talab etadi.

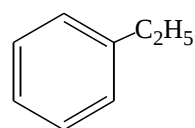
Hozirgi kunda benzol molekulasini ifodalash uchun quyidagi formulalardan shartli ravishda foydalanish mumkin:



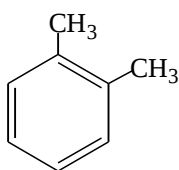
Benzolning bar almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



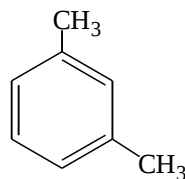
metilbenzol



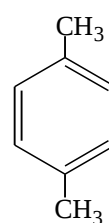
etilbenzol



1,2 dimetilbenzol
orto-kisilol

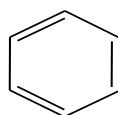


1,3 dimetilbenzol
meta-ksilol

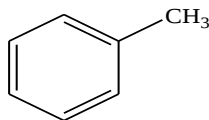


1,4 dimetilbenzol
para-ksilol

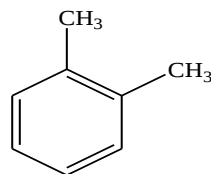
Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



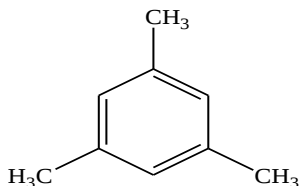
benzol



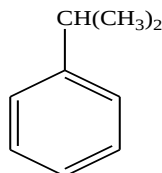
toluol



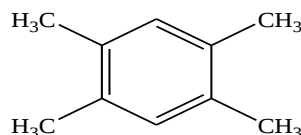
o-ksilol



1,3,5-trimetilbenzol
(mezitilen)

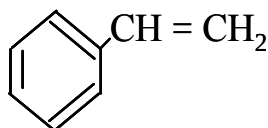


izopropilbenzol
(kumol)

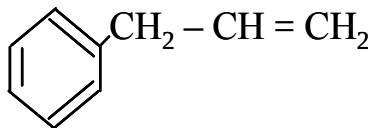


1,2,4,5-tetrametilbenzol
(durol)

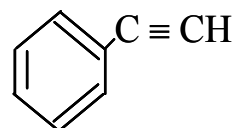
Agar benzol halqasida to'yingmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, unday birikmalar quyidagicha nomlanadi:



vinilbenzol
stirol

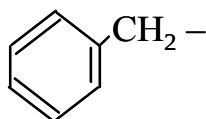


allilbenzol

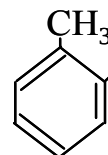


etinilbenzol
fenilatsetilen

Benzol – C_6H_6 dan hosil bo'ladigan qoldiqqa – C_6H_5 fenil radikali deyiladi. C_7H_8 dan hosil bo'lgan qoldiq benzil yoki o, m, p-tolillar deyiladi:



benzil



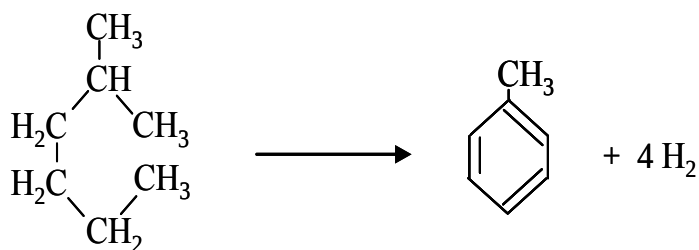
o-tolil

Olinish usullari. Aromatik uglevodorodlar neft, gaz kondensati, toshko'mir qatroni (smolasi) tarkibida ko'plab uchraydi va ulardan ajratib olinadi.

Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

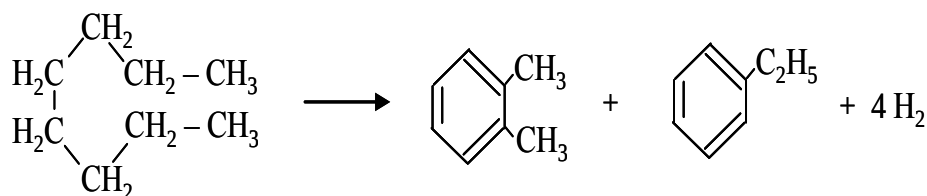
1. To'yingan va ochiq zanjirli birikmalardan olish. Bularga aromatik uglevodorodlarni to'yingan, etilen, atsetilen uglevodorodlaridan, sikloalkanlar, ketonlar va boshqa birikmalardan olish jarayonlari misol bo'ladi.

Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:

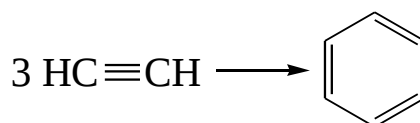


Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari

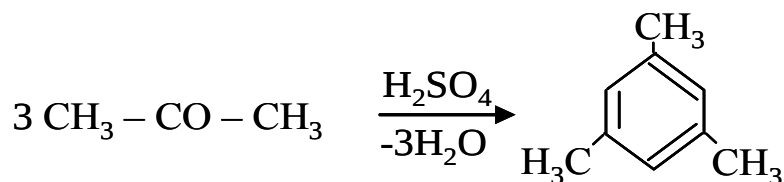
B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.



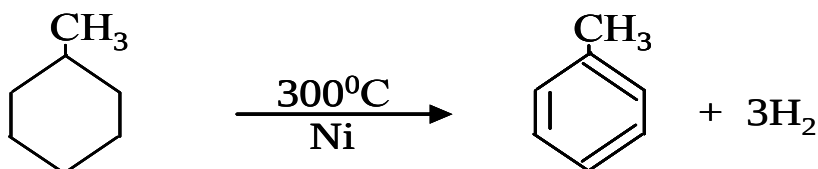
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.



Dimetilketon (atseton)ni konsentrlangan sulfat kislota bilan qo'shib qizdirilganda 1,3,5-trimetilbenzol (mezitilen) hosil qiladi:

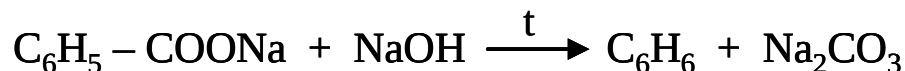


Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

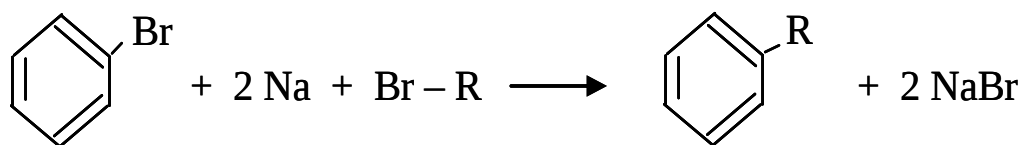


Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

Aromatik uglevodorodlardan olish. Aromatik karbon kislotalar natriyli tuzlarini quruq o'yuvchi natriy bilan qo'shib qizdirilganda aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:

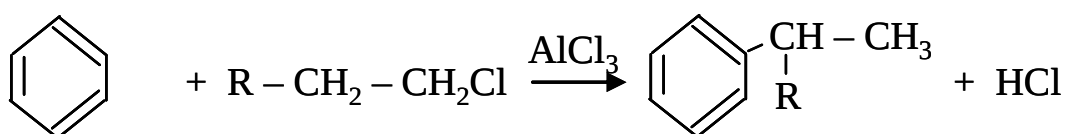


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

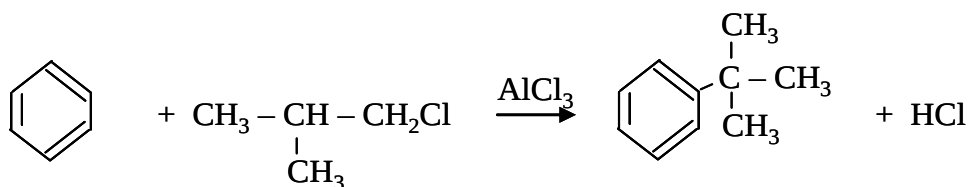


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurs reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

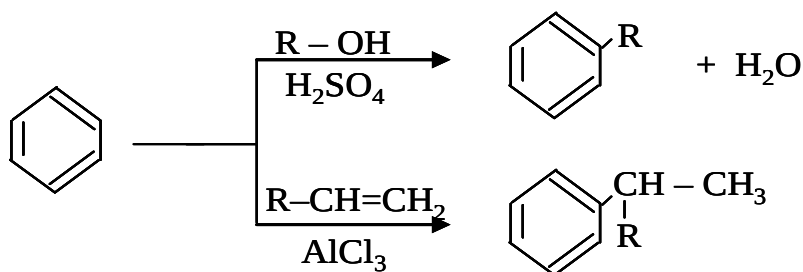
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy ftorid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar ta'sir ettirishga asoslangan:



Bu reaksiyaning kamchiligi shundan iboratki, reaksiya vaqtida benzolning bir almashgan hosilalari bilan birga uning ko'p almashgan hosilalari ham hosil bo'ladi. Undan tashqar, reaksiya vaqtida radikallar izomerlanadi. Masalan, alkillovchi agent sifatida izobutilxlorid ishlatilganda oxirgi mahsulot sifatida uchlamchi butilbenzol hosil bo'ladi:



Bu reaksiyada alkillovchi agent sifatida spirtlar va olefinlardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator sifatida alyuminiy xloriddan tashqari konsentrlangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, ftorid kislotalardan foydalanish mumkin:



Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish uchun juda ko'p ishlar amalga oshirilgan. Bunda reaksiya ta'sir etuvchi reagentlarni katalizatorlar bilan oraliq kompleks hosil qilishi orqali o'tishi aniqlanilgan.

Aromatik uglevodorodlar olishning yana bir necha usullari mavjud. Sanoatdagi ahamiyati kam bo'lganligi sababli bu usullar ustida to'xtalib o'tirmaymiz [6]

Fizik xususiyatlari. Aromatik uglevodorodlar asosan suyuqliklar bo'lib, kam holatlarda qattiq holda mavjud bo'ladilar. O'tkir xidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol $80,1^{\circ}\text{C}$ da, geksan esa $68,8^{\circ}\text{C}$ qaynaydi.

Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir $-\text{CH}_2-$ guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30°C ga ortishiga sabab bo'ladi.

Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari atsiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta.

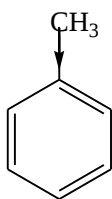
Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

1- jadval.

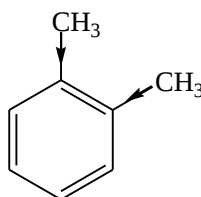
Aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari

Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, $^{\circ}\text{C}$	Qaynash haroratlari, $^{\circ}\text{C}$	Zichligi
Benzol	+5,4	80,1	0,8790
Metilbenzol	-92	110,5	0,8669
1,2-Dimetilbenzol	-28	144,4	0,8802
1,3-Dimetilbenzol	-53	139,1	0,8642
1,4-Dimetilbenzol	+13	138,4	0,8610
Etilbenzol	-95	136,1	0,8669
1,2,3-Trimetilbenzol	-25,4	176,1	0,944
Propilbenzol	-99,5	159,0	0,9618
1-Metil-4-izopropilbenzol	-67,2	177,2	0,8579

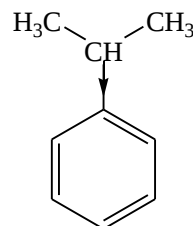
Atomlardan benzol hosil bo'lganda oddiy va qo'shbog'larning termokimyoviy energiyalarning yig'indisi bo'yicha hisoblangandan ko'ra ko'proq issiqlik ajralib chiqadi. Farq ~ 160 kJ/molni tashkil kiladi.



$\mu \cdot 10^{30}$, KJ M 1.34
 μ D 0.4



1.77
 0.53



1.44
 0.43

Energiyalar bunchalik katta farqi ΔE olti a'zoli xalqadagi uchta ko'shbog'ning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida benzol molekulasining spetsifik stabillashuvidan darak beradi (Rezonans, bog'lanish, delokallanish energiyasi). Shunga o'xshash natijani benzol va tsiklogeksenni gidridlanish reaksiyasi issiqliklarini taqqoslab ham olish mumkin.

Benzol qutbsiz birikma ($\mu=0$), lekin alkilbenzollar dipol momentiga ega. Bu elektron sistemasining sezilarli bog'langanligidan darak beradi. Benzolning elektron sistemasini suriluvchanganligi va alkil guruhlarining elektrodonor xossalarini ancha kichik ionizatsiya energiyalaridan ham bilish mumkin.

2- jadval.

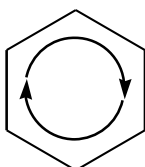
Benzolning elektron sistemasini suriluvchanganligi va alkil guruhlarining elektrodonor xossalarini ancha kichik ionizatsiya energiyasi

Benzol	9,24 eV	Durol	8,45 eV
Toluol	8,72 eV	o-Ksilol	8,1 eV
Psevdokumol	8,45 eV	Geksametilbenzol	7,9 eV

Aromatik uglevodorod molekulalarning geometriyasi. Benzol molekulasining elektronografik tahlili asosida molekula yuqori darajada simmetrik to'g'ri yassi oltiburchak shaklga ega ekanligi aniqlangan. C-C bog'lari bir xil va ularning uzunligi oddiy bog'ning ham qo'shbog'ni ham uzunligiga to'g'ri kelmaydi (0,1399 nm, S-S-0,154 nm, C=C 0,133 nm). C-H bog'larning uzunligi- 0,1101 nm < C-C-C= 120°. Benzol gomologlarida bog'larning uzunligi va burchaklar juda kam o'zgaradi.

Benzol sistemasida uglerod atomida sp^2 gidridlangan xolda va ular 3 tadan σ -bog' hosil kiladi. Oltita elektrondan iborat yaxlit sistema hosil kilish uchun har bir uglerod atomidan bittadan r -orbital bilan qatnashadi. Benzol molekulasi oltita π -elektrondan iborat bog'langan sistemani saqlab kolishga intiladi. SHuning uchun ko'plab reaksiyalarda vaqtincha buzilgan tsiklik bog'langan sistema regeneratsiyalanadi, ya'ni qayta tiklanadi. Taxmin qilinishicha, benzol molekulasida yopiq molekulyar orbitallar hosil bo'lganligi uchun tashqi omillar ta'sirida elektronlarni xalqa bo'ylab harakati natijasida qandaydir aylana oqim (tok) vujudga kelishi mumkin.

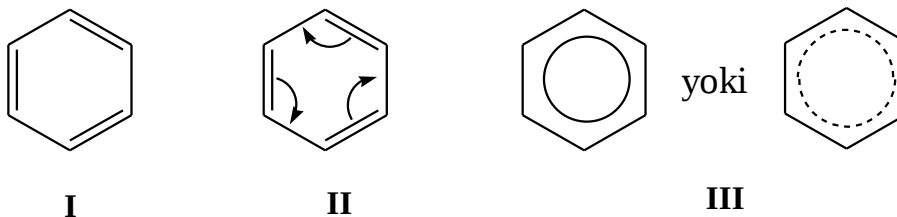
Bu magnit maydoni ta'sirida singdiruvchanligini kamayish bilan,



kuzatiladi va benzolning diamagnit hamda PMR spektrlarda benzol xalkasidagi

protonlarning singnallarini yanada kuchsiz maydonlarga tomon surilishi bilan ifodalanadi.

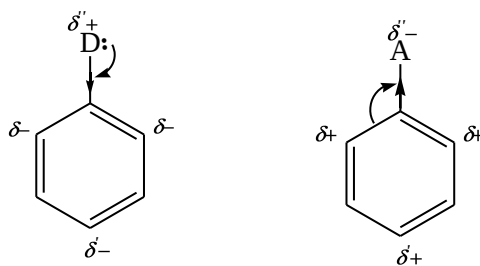
Benzoldagi C-C bog'larni bir xil bulganligi uchun benzolning struktura formulasi to'g'ri tasvirlash borasida muammolar kelib chikkan. Tasvirlashning bir necha xil shakllari mavjud:



Almashinmagan benzol uchun III formulani yozish maqsadga muvofiq, lekin π -elektronlarning delokallanishi va π -bog'larning tenglashishini nazarda ko'prok Kekule formulasi (I) dan foydalanish odat bo'lgan.

Almashingan benzol sistemalarining simmetriyasi benzoldagidan kamroq, bog'larning uzunligi bir xil emas, π -bog'larning tartibi o'zgargan. SHuning uchun ularga nisbatan (III) formulani qo'llash unchalik to'g'ri kelmaydi. Kekule formulalari ham o'rinbosarlarni π -elektron zichligiga ta'sirini to'la ifodalab bera olmaydi.

MO hisoblashlarining ko'rstaishicha, o'rinbosarlar benzol xalqasidagi uglerod atomlarining π -elektronlar zichligini o'zgarishini keltirib chiqaradi. Elektronodonor o'rinbosarlar (D) o- va p-holatdagi uglerod atomlarida elektronlar zichligini orttirsa, elektronoakseptor o'rinbosarlar (A) aksincha kamaytiradi. Bu egri strelkalar yordamida tasvirlashni qiyinlashtiradi, chunki o'rinbosar butun sistemaga ta'sir ko'rsatadi.

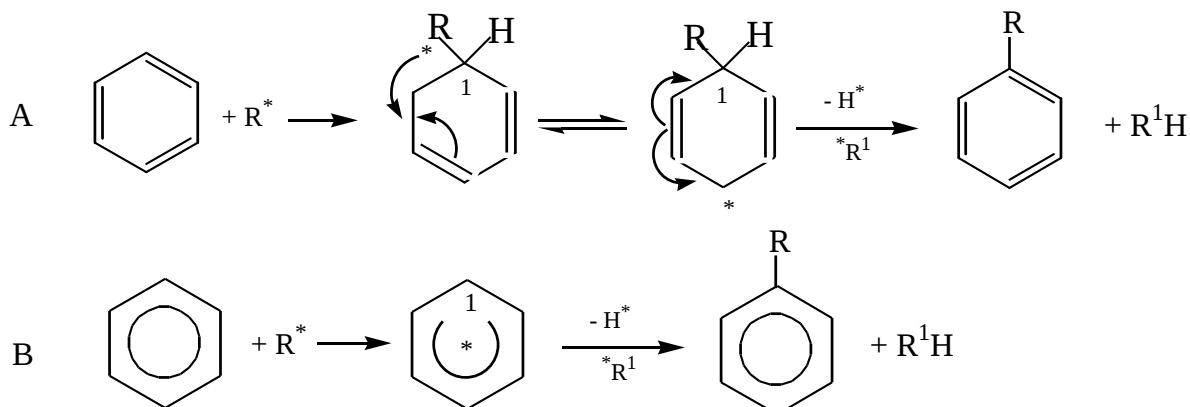


Benzol va gomologlari spektrning UB qismida juda katta xarakterli 170-210 nm da intensiv va 240-270 nm da kam intensiv ($\epsilon \sim 200$) nur yutadi. Intensivlikning kamligi π -orbitallarning yuqori simmetrikligi va aynigan orbitallarning mavjudligi bilan tushuntiriladi (birinchi elektron o'tish ehtimoli juda kam). Ushbu struktura qo'zg'olgan xolatning bir-biridan ancha fark qiladigan tebranma qavatlar (darajalar) ni vujudga kelishiga bog'liq.

IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ (C-H bog'larning valent tebranishlari), $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ (C-C bog'larning valent tebranishlari) va $700-900 \text{ cm}^{-1}$ (C-H bog'larning defrematsion tebranishlari) sohalarda nur yutadi. YaMR spektrlarda benzol xalkasidagi protonlar kuchsiz magnit maydonlariga siljishi bilan tavsiflanadi ($\delta = 6,4 \dots 8,2$). [7]

Aromatik halqadagi radikal o'rin olish raksiyalari

Aromatik halqadagi o‘rin olish reaksiyalari ham radikallar (alkil – R, fenil – C₆H₅) tasirida boslanadi. Reaksiyalarda halqadagi vodorod atomlarining o‘rnini alkil yoki fenil radikallar oladi. Aromatik halqadagi o‘rin olish reaksiyalari uchun ushbu mexanizim tavsiya qilingan.

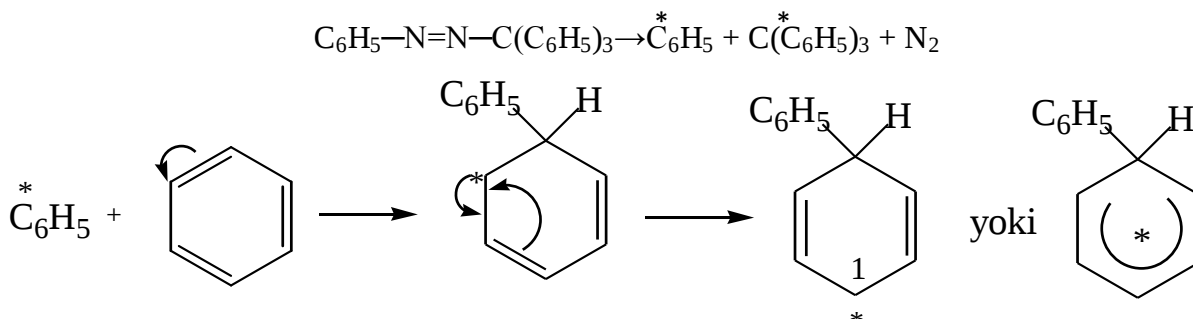


A va B yo‘nalishlar aynan bir xil bo‘lib, B sxemada benzol halqasidagi

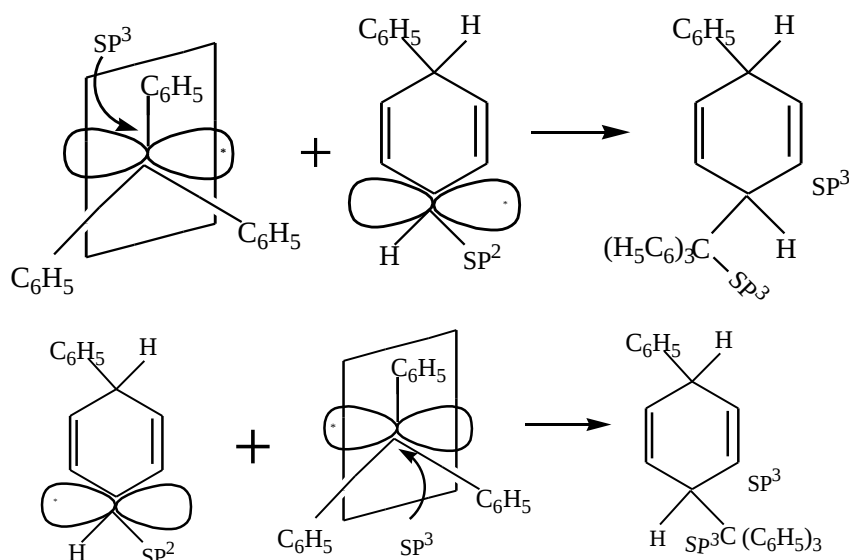
π – elektronlarning halqada bir tekis taqsimlanishi ko‘rsatilgan. Reaksiyani borishini A sxema bo‘yicha, Kekula strukturalari orqali ifodalash ko‘rgazmali bo‘lgani bilan oraliq maxsulot sifatida hl bo‘luvchi σ – kompleksning tuzulishini tushuntirish uchun noqulay. Xinoid forma barqaror bo‘lganidan hosil bo‘lgan σ – kompleks unga o‘tadi. σ – kompleksdan vodorod atomining ajralishi boshqa bir radikal ($R^{\bullet}$) ta’sirida sodir bo‘ladi. $R^{\bullet}$ ni radikallar manbai sifatida olingan perokid, azo-yoki diazo- birikmalar hosil qiladi. σ – kompleksdagi beshta

π -elektron halqaning qolgan qismidagi uglerod atomlarida delokallanadi. Halqada o‘rinbosarlar bo‘lsa, delokallanish ularga ham o‘tadi. σ – kompleksdagi C₁ atom sp³ – gibridlanish holatida. Bu hol benzol halqasining simmetriyasini buzadi. σ – kompleksda sp³ uglerod atomiga bog‘langan gruppalar (H va R) lar hqla tekisligiga perpendikulyar joylashgan.

Tavsiya etilgan mexanizm sovet kimyogarlari R. I. Milyatinskaya, X. S. Bagdasaryan va E. A. Izrailevichlar tamonidan tajribada isbotlangan. Fenil azofenilmetanning benzoldagi eritmasi qizdirilganda siklogeksadiyenning sis- va trans- izomeri olindi.



Bunda radikal va undagi C₁ atom yassi (sp² gibridlanishda) bo‘lgani uchun C₁ atomga radikal C(C₆H₅)₃ chap va o‘ngda hujum qilishi mumkin. Natijada ikki hl izomer olinadi.



Sis- va trans- izomerning hosil bo'lishi protsessning haqiqatdan ham kompleks orqali o'tishini tasdiqlaydi. Undan tashqari, yuqorida ko'rib o'tilgan reaksiya ikki bosqichli mexanizmida ketmasdan, $R^* + H-C_6H_5 \rightarrow R-C_6H_5 + H^*$ kabi bir bosqichli sinxron mexanizmida borishi va H^* - hosil bo'lishini, aralashmaga atomar vodorod bilan oson qaytariladigan biror modda kiritirib aniqlash mumkin. Lekin o'tkazilgan tajribalar aralashmada vodorod mavjud bo'lmagligini ko'rsatdi. Bu mexanizmida C – H bog' uzulib, C – C bog' vujudga kelishi kerak. Biroq energetik jihatdan bu noqulay. Haqiqatdan ham mexanizm to'g'ri bo'lsa, σ – kompleksdagi vodorod atomi deyteriyga almashtirilganda reaksiya sekinlashi zarur. Chunki shu vodorod bog'langan uglerod atomi aktiv markaz rolini bajaradi. Unga R asta – sekin yaqinlashadi, H esa uzoqlashadi. Tajribalar σ – kompleksdagi vodorod atomining deyteriga almashtirilishi reaksiya tezligiga ta'sir qilmasligi ko'rsatildi. Aromatik birikmalardagi o'rin olish reaksiyasining tezligi benzol halqasida avvaldan mavjud bo'lgan o'rin bosarning yo'naltiruvchi ta'siriga, oraliq birikma σ – kompleksda π – elektronlarning delokallanish darajasiga, reaksiyaga kirishuvchi radikal (R^* , Ar^*)ning elektrofili yoki nukleofiligiga va sterik faktorlarga bog'liq.

Monolmashigan benzol hosilalaridagi o'rin olish reaksiyalarida radikal orto-, para-, meta-holatlarga huddi benzolda bo'lganidek bir xil hujum qiladi. Lekin o'rin olish orto- va para-holatlarda oson boradi. Masalan, meta yo'naltiruvchi nitroguruppa tutuvchi nitrobenzol fenillanganda 58% orto-, 32% para- izomer hosil bo'ladi. Orto- va para- yo'naltiruvchi metil guruppa tutadigan toluol fenillanganda ham orto- va para- izomerlar muvofiq ravishda 71 va 17% ni tashkil etadi.

3- jadval.

Aromatik birikmalarning fenillanishi.

Fenilli birikmalar	Izomerlar miqdori%		
	Orto-	Meta-	Para-

Toluol	71	17	12
Ftorbenzol	53	30	17
Xlorbenzol	62	24	14
Brombenzol	50	33	17
Yodbenzol	51	32	17
Difenil	50	22	28
Nitrobenzol	58	10	32
Piridin	58	27	15

4- jadval.

Turli o‘rinbosar tutuvchi aromatik halqaning fenillanishi.

Fenilli birikmalar	Halqadagi ayrim holatlarning xuddi shunday benzoldagiga nisbatan reaksiyaga kirishish qobiliyati (partsiyal tezliklar faktori)			Olingan modda fenillanish tezligining xuddi shunday benzolnikiga nisbati
	F_o	F_m	F_p	F
Benzol	1,0	1,0	1,0	
Toluol	4,1	1,0	1,4	1,9
Ftorbenzol	2,2	1,25	1,35	1,35
Xlorbenzol	2,7	1,03	1,2	1,44
Brombenzol	2,6	1,75	1,8	1,75
Yodbenzol	2,8	1,7	1,8	1,8
Nitrobenzol	7,0	1,2	7,9	4,0
Piridin	1,91	0,86	1,01	-
Uchlamchi butil benzol	0,63	1,28	1,41	0,87

Turli birikmalar uchun izomerlar aralashmasining miqdori shu birikmalarning fenillanish tezliklariga muvofiq keladi.

K. Ingold birinchi bo‘lib organik kimyoga “Partsiyal tezliklar faktori” (F) tushunchasini kiritgan. Bu faktor o‘rin olish reaksiyasi o‘rinbosar (X) ta’sirida almashinmagan benzolga nisbatan birnechamarta tez bo‘lishini ko‘rsatadi. Benzol va uning partsiyal tezliklar faktori birga teng deb qabul qilinadi. F ni aniqlash uchun aromatik birikma (C_6H_5X) va benzol (C_6H_6) aralashmasiga o‘rin olish reaksiyasiga kirishuvchi malum modda ta’sir ettiriladi. Masalan, aromatik birikma va benzol fenillanadi. Odatda, aromatik birikma yoki benzolni fenillash uchun zarur reagentdan talab qilinadigan miqdordan kam olinadi. Hosil bo‘lgan ZC_6H_4X va C_6H_5Z moddalar miqdorining nisbati dastlabki moddalar miqdorining nisbati astlabki moddalarning fenillanish

tezliklari nisbatiga proporsional bo'lganidan

$$\frac{m_{ZC_6H_4X}}{m_{C_6H_5Z}} = F$$

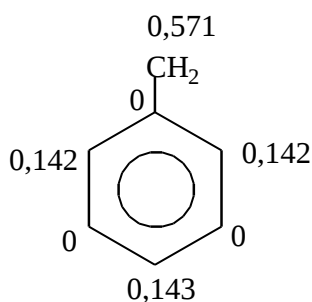
o'rildir. Aromatik birikma fenillanganda ham benzol fenillanganda ham o, p, m – izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Har ikkala hol uchun bu izomerlar miqdori biror fizik usul, masalan, spektrometrlar yordamida aniqlanadi

keyin har qaysi izomer uchun $\frac{m_{orto}ZC_6H_4X}{m_{orto}C_6H_5Z} = F_{orto}$ hisoblab topiladi. Shunga

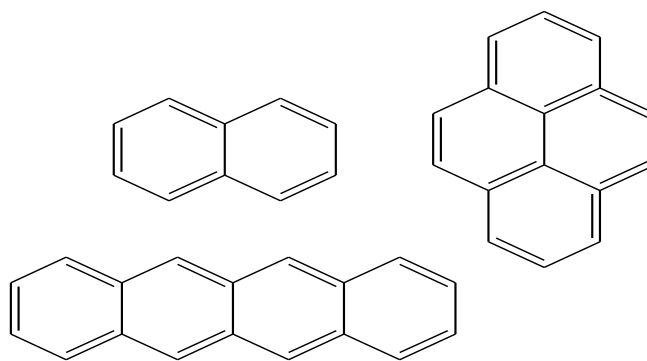
o'xshash hisoblashlar para- va meta- izomerlar uchun ham bajariladi. Agar

$$\frac{m_{orto}ZC_6H_4X}{m_{orto}C_6H_5Z} + \frac{m_{para}ZC_6H_4X}{m_{para}C_6H_5Z} + \frac{m_{meta}ZC_6H_4X}{m_{meta}C_6H_5Z}$$

nibatlari yig'indisi olinsa, olingan modda fenillanish tezligining xuddi shunday benzolnikiga nisbati hosil bo'ladi. Uchlamchi butil benzolning orto- xolatida o'rin olishning qiyin borishini sterik faktor, hajmi katta uchlamchi butil gruppaning reagentning orto- holatga yaqinlashishini qiyinlashtirishi bilan tushuntiriladi. Nitrobenzolda F_0 va F_n ning katta qiymatlarga ega bo'lishiga sabab, o'rin olish shu holatda ketganda hosil bo'ladigan radikallardagi toq elektronning kuchli delokallanishidir. Orto- va para- uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi meta-uglerodnikidan katta. Benzil radikali uchun Xyukkelning yarim empirik metodida hisoblab topilgan erkin valentlik indeksi qiymatlari bu hulosani tasdiqlaydi:



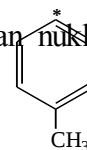
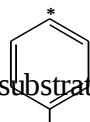
Meta- holatning erkin valentlik indeksi qiymati nolga teng bo'lishiga qaramasdan, metaizomer ham hosil bo'lish sababini tushuntirish qiyin bo'ldi. MOM bo'yicha juda ko'p monoalmashingan benzol hosilalarining erkin valentlik indeksini hisoblash bu indeks qiymati o, p – holatlarida doimo meta – holatlarga nisbatan yuqoriligini ko'rsatadi. Radikaldagi toq elektronning, shuningdek π – elektronlarning ham delokallanish darajasiqancha kuchli bo'lsa o'rin olish reaksiyalari shuncha oson boradi. Masalan, benzol, naftalin, piren, va naftasenlarning metillanishining tezlik konstantasi muvofiq ravishda 1,22, 125 va 9250 bolishi topilgan. Benzolning metillanish reaksiyasining tezlik konstantasi shartli 1 ga teng deb qabul qilinadi.



Benzoldan naftasenga o'tilganda yagona elektronning delokollanishi kuchayadi. Bu esa σ – kompleksning barqarorligini oshiradi.

Hujum qiluvchi radikalning nukleofil yoki elektrofil hususiyati ham o'rin olish reaksiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi. Masalan, para toli radikal fenilga nisbatan nukleofildir.

Paranitrofenil radikal elektrofil tabiatli.



Shunday ekan, substratning nukleofil markazlari elektrofil radikal bilan kuchli, nukleofil radikal bilan esa kuchsiz ta'sirlashadi. Aksincha, substratda elektrofil markazlar mavjud bo'lsa, unga nukleofil radikalning ta'siri qulay. p- tolil radikal nitrobenzoldagi meta- holatga fenil radikaliga nisbatan oson hujum qiladi. Shuningdek, p-nitrofenil radikalining xlorbenzoldagi meta – holat bilan fenil radikaliga nisbatan qiyin ta'sirlashishi ham aniqlangan.

Radikal aktiv ta'sirlashadigan (orto-, para-) holatlar va ularga qo'shni uglerod atomlarida hajmi katta o'ribosarning bo'lishi o'rin olish reaksiyasini tezligini ma'lum darajada kamaytiradi, chunki shu holatdagi uglerod atomlariga radikalning yaqinlashishi qiyinlashadi. Benzol, toluol, etilbenzol, izopropilenbenzol, uchlamch-butilbenzol benzoil peroksid bilan fenillanish tezliklarini taqqoslash bu fikrni to'g'riligini tasdiqlaydi:

C_6H_6	1
$C_6H_5CH_3$	1,68
$C_6H_5CH_2CH_3$	1,24
$C_6H_5C_3H_7$ – izo	0,87
$C_6H_5C_4H_9$ – uchl.	0,87

Aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari.

Alifatik uglerod atomlaridagi aksaryat o'rin olish reaksiyalari nukleofil o'rin olish reaksiyalari. Aromatik sistemalar uchun holat teskari, chunki aromatik halqaning yuqori elektron zichligi natijasida u musbat zarrachalarning o'ziga tortadi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida hujum qiluvchi zarracha sifatida musbat ion, dipolni musbat qismi yoki indusirlangan dipol bo'ladi. Keluvchi guruh (elektrofug) o'zining elektron juftisiz ajirashi shart. Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida keluvchi guruhlar sifatida asosan o'zida elektron juftini tutishga moyilligi katta

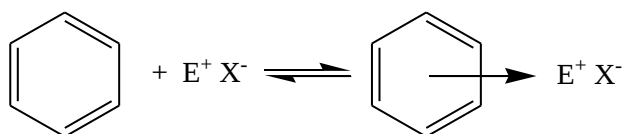
bo'lganlari Br^- , H_2O yani eng kuchsiz asoslar hisoblanadi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida muhim ajrab ketuvchi guruhlar bo'lib eng kuchsizi Lyuis kislotalari hisoblanadi.[9]

Ko'p halqalarda ajralib chiquvchi guruh sifatida aromatik halqada elektrofil o'rin olish reaksiyalarida proton hizmat qiladi.

Mexanizmlari.

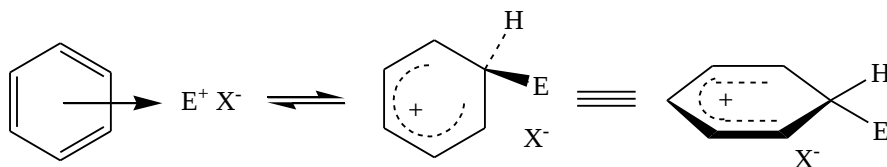
Elektrofil o'rin olish reaksiyalari birinchi navbatda substradga nisbatan ularning aksaryatida bitta mexanizm amalga oshishi bilan tushuntiriladi. Bu mexanizmga ko'ra aren ionlari ishtirokidagi mexanizm deb ataladi, elektrofil birinchi bosqichda hujum qiladi. Bunda musbat zaryadlangan intermediat (aren ion) hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqichda esa ajrab ketuvchi guruh ajraladi. Bu sxema tetraedrik mexanizمنى eslatadi. Kam hollarda boshqa mexanizm uchraydi, unda bosqichlar ketma-ketligi teskari taribda bo'ladi. Bu mexanizm $\text{S}_{\text{E}}1$ deb belgilanib, nukleofil o'rin olishdagi $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizimiga to'g'ri keladi. Bir vaqtning o'zida hujum va ajraluvchi guruhni chiqib ketishi sodir bo'ladigan mexanizmlar uchiraydi.

Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda benzol va uning gomologlari dastlab π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi) hosil kiladi.



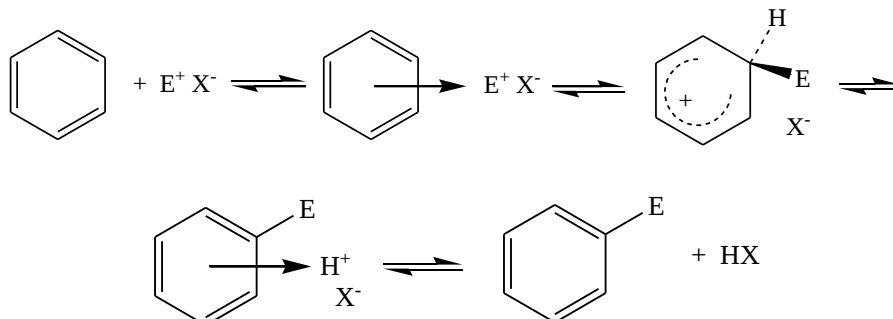
Buni yutilishning elektron spektrlari yordamida aniqlash mumkin, chunki kompleksning hosil bo'lishi yutilishning yangi chizig'ini paydo bo'lishi bilan bog'lik.

π -kompleks qandaydir miqdor energiya yutib aktivlanish to'sig'idan o'tishi va yangi zarrachaga aylanishi mumkin. Aynan mana shu zarrachada bog'lar qaytadan taqsimlanib yangi C-H σ - bog' hosil bo'ladi. Bunday zarracha σ -kompleks deb yuritiladi.



σ -kompleks bog'langan karbokation bo'lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi orasida delokallashgan, 6-uglerod atomi esa sp^3 -gibridlangan xolatda bo'ladi va bog'lanishda qatnashmaydi. Bog'langan karbokationdagi elektron zichligining taqsimlanishi 3 ta bir-biriga o'tuvchi rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin. σ -kompleks-beqaror zarracha bo'lib, uning hosil bo'lishi benzolning barqaror 6 ta π -elektronli sistemani buzilishi bilan bog'liq, shuning uchun u E^+ yoki H^+ chikqarib yana barqaror benzol sistemasiga aylanadi. Aksariyat

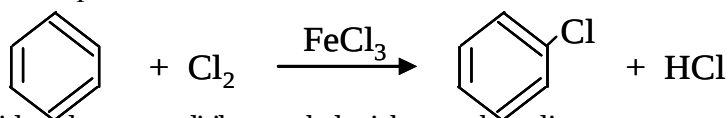
xolatlarida H^+ ning ajralishi oson kechadi. (π -kompleks CH kislota sifatida ishtirok etadi) va almashingan benzol hosil bo'ladi. Oraliq maxsulot sifatida boshqa π -kompleks hosil bo'lishi mumkin. Bu kompleksdagi elektrofil zarracha H^+ hisoblanadi. Shunday kilib elektrofil o'rin olish jarayonini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



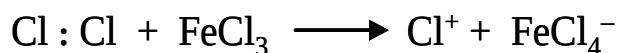
Benzol xalqasida boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyalari qaytar reaksiyalardir, ularning yo'nalishi energetik omillar bilan (boshlang'ich va oxirgi xolatlar energiyasi, C-E bog'ning energiyasi), elektrofil va elektrofugning nisbiy faolligi bilan belgilanadi. Benzol xalkasidagi o'rinbosarlar va π - va σ -komplekslarning hosil bo'lishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi va reagentni *orto*-, *para*- yoki *meta*- xolatga yo'naltirishi mumkin.

Quyida reaksiyalarni muhokama etshda hujum qiluvchi zarracha tabiati va hosil bo'lish yo'lidan xarbir holat uchun alohida ko'rib chiqiladi.[7]

Galogenlash. Benzolga temir-(III)-xlorid katalizatori ishtirokida xlor yoki brom bilan ta'sir etilganda benzoldagi vodorodlar ketma-ket galogen atomiga almashina boradi. Almashinish yo'naltirish qoidasiga muvofiq boradi.

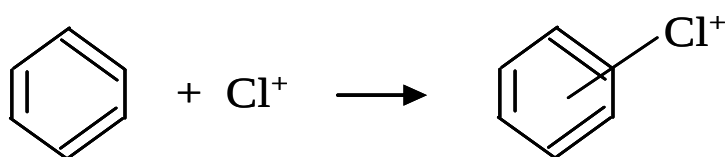


Temir xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:

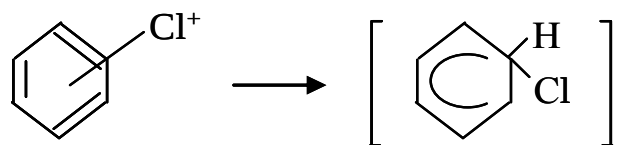


So'ngra reaksiya uch bosqichda sodir bo'ladi.

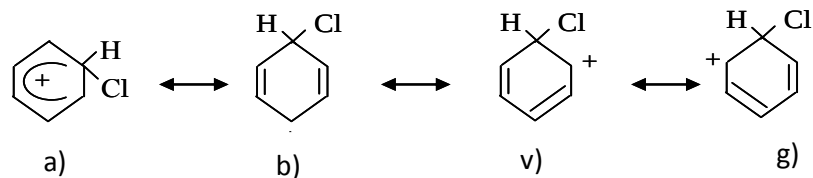
a) π -kompleks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



b) δ -kompleksning hosil bo'lishi. δ -kompleks elektrofil agent benzoldagi birorta uglerod atomiga hujum qiladi va oraliq δ -kompleks (karbokation) hosil qiladi:

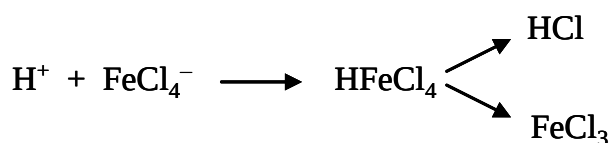
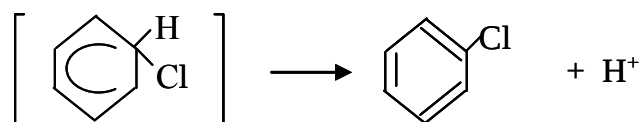


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:



π -kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -kompleks aromatik xususiyatga ega emas.

Oxirgi bosqichda δ -kompleksdan proton H^+ ko'rinishida ajralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:

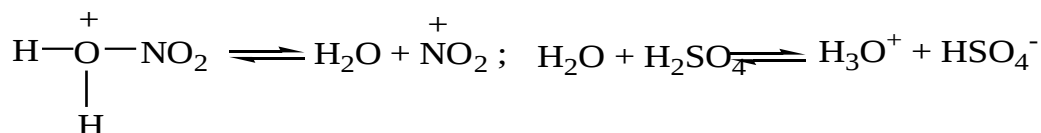
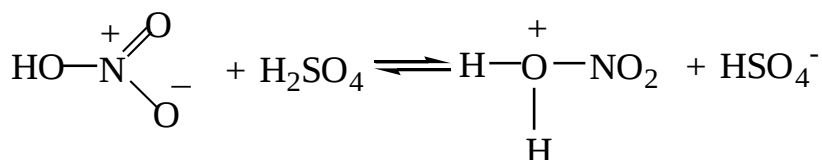


Nitrollash. (NO_2) Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq, benzolni nitrolash uchun 90% li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislota konsentratsiyasining 90% dan 80% ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Sulfat kislota eritmasida nitrat kislota quyidagicha dissotsiyalanadi:



yoki

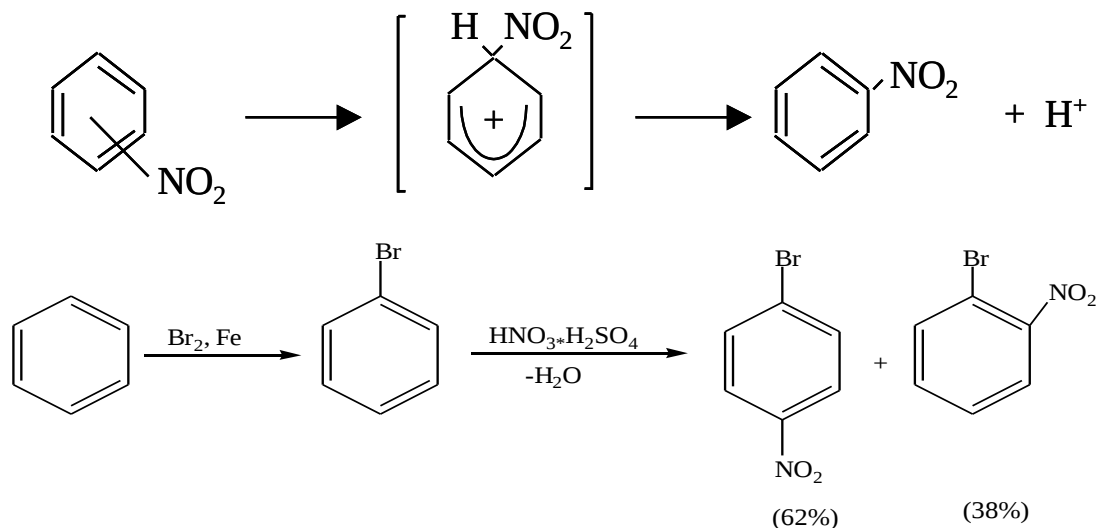


Toza nitrat kislota nitrolash sharoitida quyidagicha dissotsialanadi:



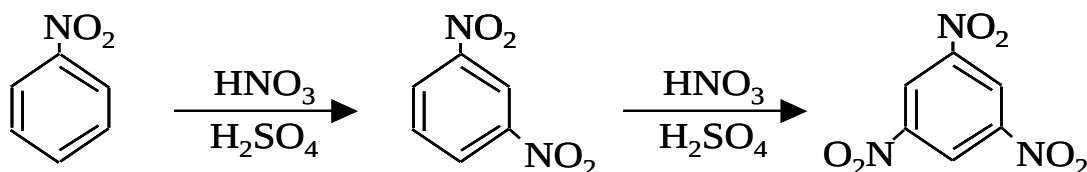
Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo'lishligi ko'pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo'lgan nitroniy ioni benzol halqasi bilan dastlab π -so'ngra δ -kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ioni) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.

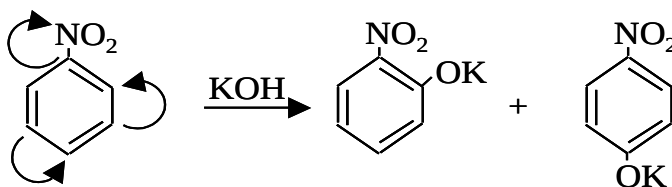


Ajralgan proton bisulfat ioni bilan birikib sulfat kislotani hosil qiladi.

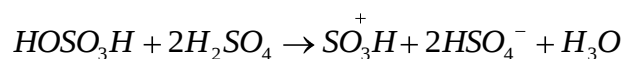
Nitroguruhi ikkinchi tur yo'naltiruvchi bo'lganligi sababli elektrofil reagentlarini meta-holatga yo'naltiradi. Nitroguruhi benzol halqasining reaksiyaga kirishuvchanlik xossasini kamaytiradi.

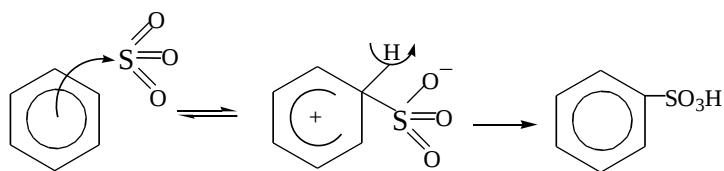


Nukleofil reagentlarini esa o- va p-ho'latlarga yo'naltiradi. Agar nitrobenzolga kukun holidagi o'yuvchi kaliy qo'shib qizdirilsa o- va p- nitrofenolyatlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Sulfolanish reaksiyasi. Sulfolash. Benzol va uning gomologlari sulfat kislotasi (80-100%), oleum ta'sirida sulfolanadi. Ba'zan sulfolash uchun SO_3 , piridinsulfotrioksid, dioksansulfotrioksid, xlorosulfon kislotasi va sulfuril xlorid qo'llaniladi.





Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyalarida SO_3 yoki NSO_3^+ ioni elektrofil zarracha hisoblanadi. 100% li yoki kontsentrangan H_2SO_4 ishlatilganda ichki protonlanish sodir bo'ladi va NSO_3^+ ioni hosil bo'ladi.



Oleumda sulfolovchi reagent SO_3 hisoblannadi. Oleum H_2SO_4 ga nisbatan kuchliroq sulfolovchi reagent hisoblanadi.

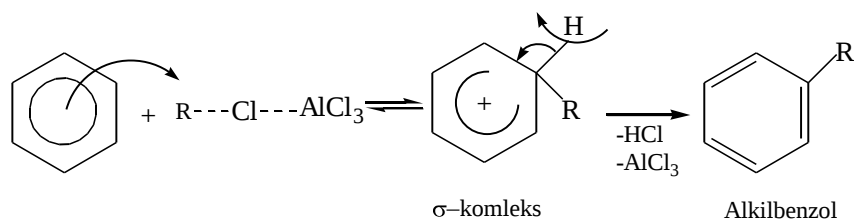
Temperaturaga bog'liq ravishda reaksiya natijasida turli xil mahsulotlar hosil bo'ladi. [12]

5- jadval.

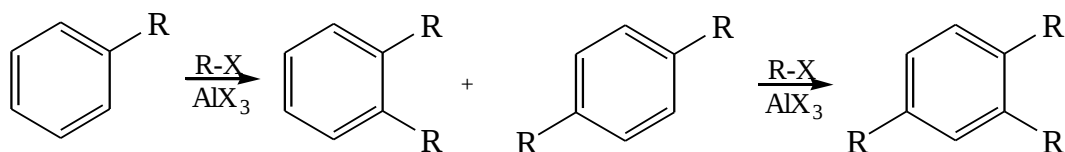
Toluol H_2SO_4 bilan sulfolanganda yuqori temperaturalarda m- va p- izomerlarning miqdori(%).

Izomer	0° C	100° C
Orto	32	13
Meta	6	8
Para	62	79

Alkillash. Galogenalkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan ta'sirlashib, almashingan benzollar hosil kiladi (SH.Fridel, J.Krafts, 1877 yil). Bunda dastlab, alyuminiy galogenid galogenalkan bilan o'zaro ta'sirlashib uglerod-galogen bog'ining qutblangaligini orttiradi, natijada galogenalkaning elektrofilligi ortadi deb hisoblanadi.

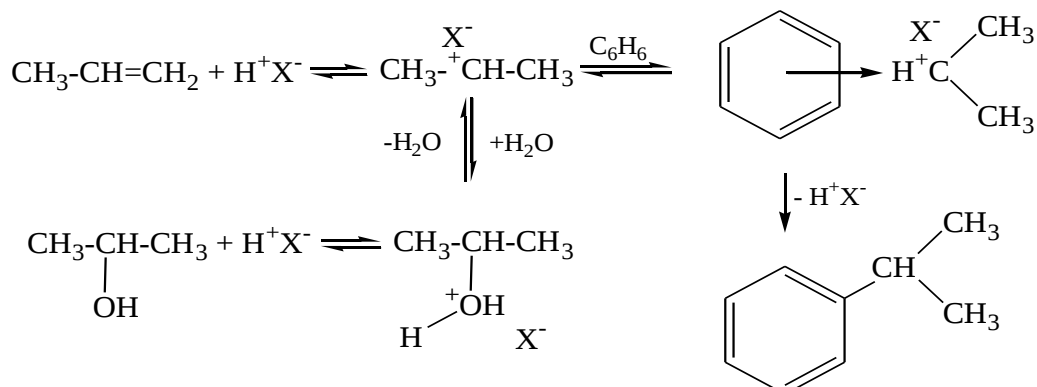


Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyinroq alkinlanadi. Alkinlash reaksiyalarida doim di - va trialkilbezollar ham hosil bo'ladi.



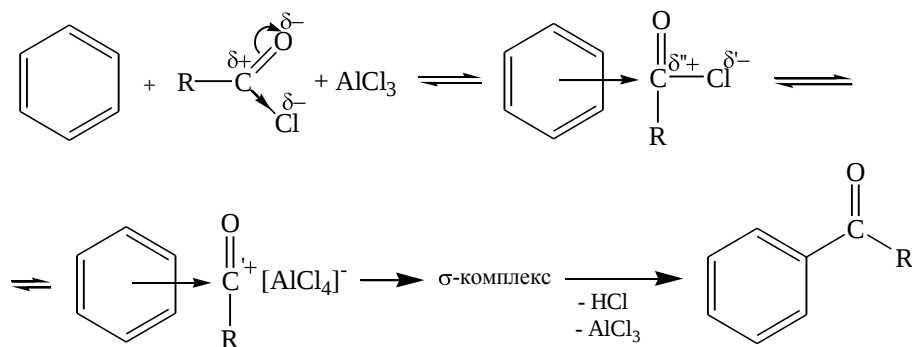
Fridel-Krafts bo'yicha alkillash reaksiyalarida katalizator sifatida boshqa Lyuis kislotalardan, masalan FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 lardan ham foydalanish mumkin. Arenlarni alkillash uchun

galogenalkanlardan tashqari kislotalar ishtirokida alkenlardan yoki spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda karbokationlar yoki ularga o'xshash ion juftlari elektrofil reagent bo'lishi mumkin.



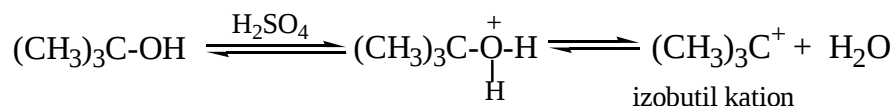
Alkil radikallarning tuzilishi ham alkilgalogenidlarning eritirgichlikka ta'sir ko'rsatadi: uchlamchi>ikkilamchi>birlamchi. Bunday tartib uchlamchi alkil-galogenidlarning oson qutblanishi bilan bog'liq. Uchlamchi alkilgalogenidlar katalizatorlar bilan ta'sirlashib barqaror karbokationlarni oson hosil qiladi. Alkenlar alkinlovchi reagentlar sifatida sanoatda ko'proq ishlatiladi.

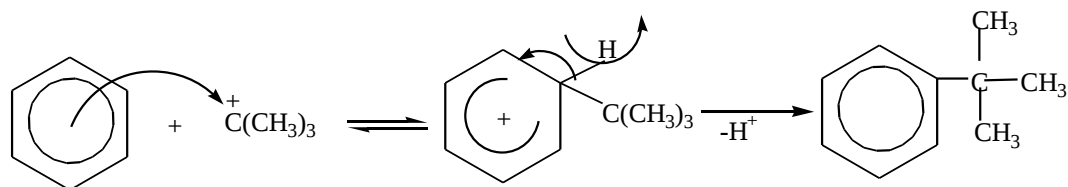
Atsillash. Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida atsikloridlar benzol va uning gomologlari bilan o'zaro ta'sirlashib, arilketonlar hosil qiladi.



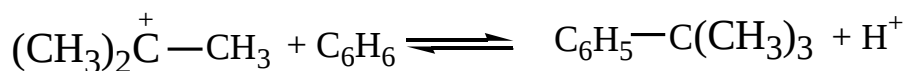
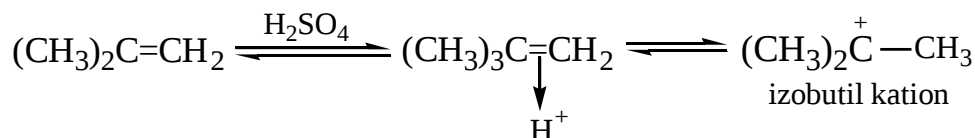
Alyuminiy xlorid atsiklorid molekulisini qutblaydi. Koordinatsiya kislorod atomi bilan ham galogen atomi bilan amalga oshadi. Ba'zan atsiliy ioni RC^+O hosil bo'ladi deb taxmin kilinadi.

Spirtlar kislotalar ishtirokida ham karbonil ionlar va alkil ionlarini hosil qiladi.

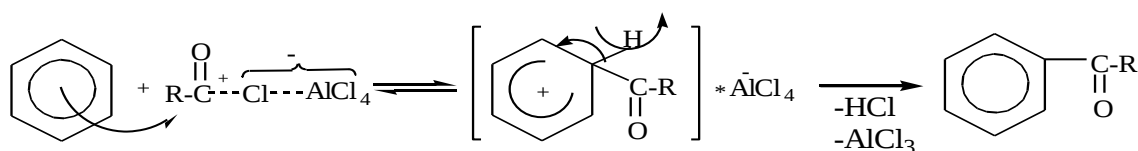




Izobutil benzol



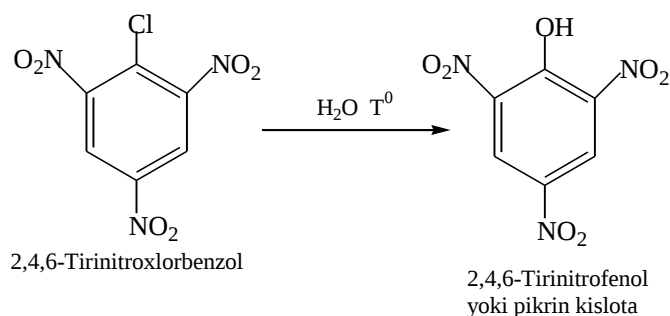
Xlorangidrid kislota, faol Lyuis kislotasi ishtrokida benzol atsillanish reaksiyasiga kishadi.



Aromatik halqadagi nukleofil oʻrin olish reaksiyalari.

Agar elektrofил oʻrin olishda benzol yadrosidagi praton harakatlariga bogʻliq boʻlsa u holda nukleofil oʻrin olishda biron-bir oʻrin bosar yordamida anion holatiga oʻtadi. Ayrim hoda gidrid anion almashinish mumkin (-Cl, -F, -SO₃H, OR, -NO₂, -CN, ...).

Elektronakseptor oʻrinbosarlari (-NO₂, -SO₃H, -COOH, -COH, N⁺(CH₃)₃) oʻziga elektironning mustahkam biriktirib, nuklofil hujumlarini anchagina susaytiradi. Shunday qilib p-xlornitrobenzol NaOH ning 15%li eritmasi bilan, xlor benzolga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi, trinitroxlорbenzol esa suvda qizdirilganda gidrolizlanadi.[9]

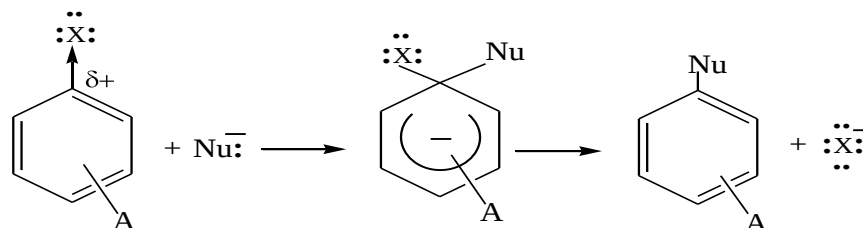


Elektrondonor oʻrinbosarlai esa reaksiyani qiyinlashtiradi.

Umumiy holda, aromatik qatorda boradigan nukleofil oʻrin olish reaksiyalari turli hil boʻlishi mumkin. Ammo biz toʻrt hil mexanizmni koʻrib chiqamiz.

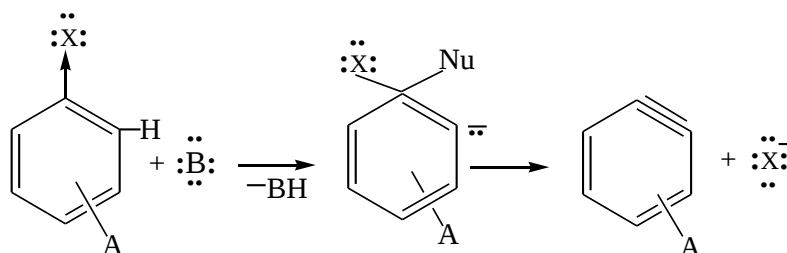
1. $S_N Ar(S_N2)$

mexanizmda boradigan reaksiyalar:



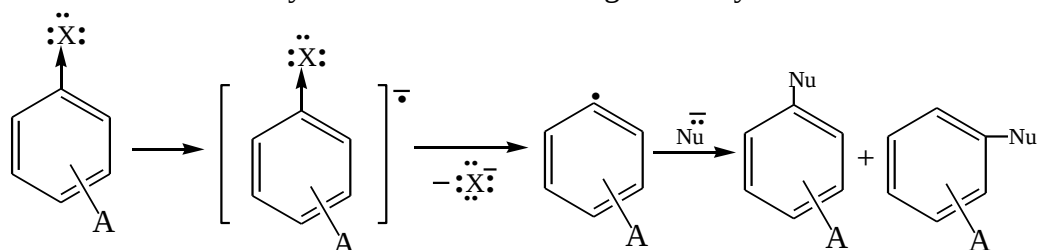
2. Arim – kine

– oʻrin olish reaksiyalarida boradigan reaksiyalar.



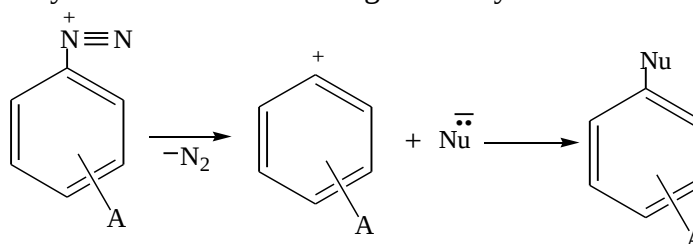
3. $S_{RN}1$

radikal nukleofil monomolekulyar mexanizmda boradigan reaksiyalar:



4. S_N1

nukleofil monomolekulyar mexanizmda boradigan reaksiyalar:



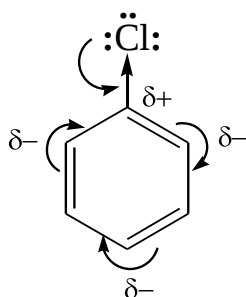
Dizoniy tuzlari yolg'iz aril – kation hosil qiluvchi aromatik substratlarda bo'lib, bularda chiqib ketuvchi guruh vazifasini azot o'taydi.

1-4 Reaksiyalar bir yoki bir necha oraliq bosqichlardan so'ng o'rin olish mahsulotlarini beradi.

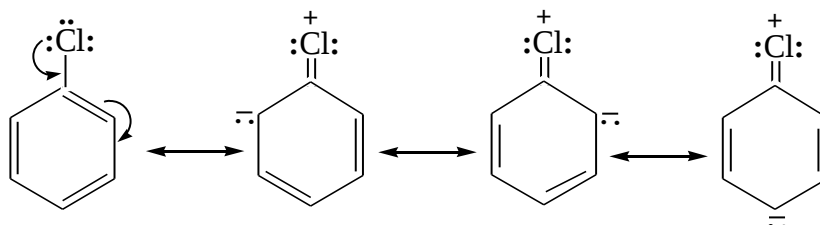
Aromatik galogenbirikmalarda galogen yon zanjirda yoki benzol halqasida joylashgan bo'lsa, ularning reaksiyaga kirish qobiliyati bir – biridan keskin farq qiladi. Agar galogen benzol halqasida bevosita $C_{(sp^2-X)}$ turida bog'langan bo'lsa, u

nukleofil o'rin olish reaksiyasiga juda yomon kitishadi. Galogenlar, ishqor, natriy sianid, ammiak bilan oddiy shroitda reaksiyaga kirishmaydi.

1. Galogen benzol halqasida joylashgan bo'lsa, uning faol emasligini shunday tushuntirish mumkin. Galogen atomi kuchli elektromanfiy element bo'lganli uchun I – induksion ta'sirga ega va undan tashqari galogenningelektron juftlari benzol halqasining π – elektronlari bilan ta'sirlashishi ya'ni +M ta'sir mavjud:

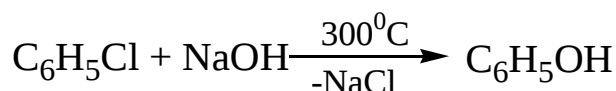


Xullas xlorbenzol molekulasida (p, π – tutashish) koyugirlangan ta'sirlashish mavjud bo'lib, xlorkam xarakatchan bo'ladi:

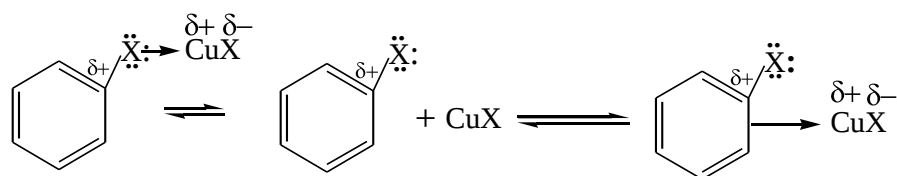


Shu ta'sirlar sababli galogen va uglerod orasidagi masofa qisqaradi va natijada galogen nukleofil reagentlar bilan o'rin olish reaksiyasiga qiyin kirishadi.

Shuning uchun galogenlar bilan nukleofil reagentlar reaksiyasi qattiq shroitda boradi:

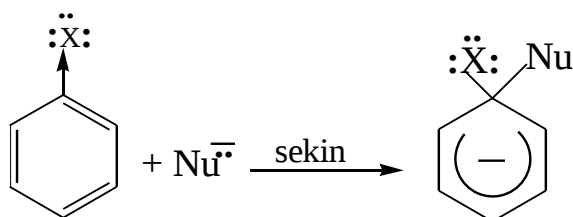


Bu reaksiya mis, bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi va fenol hosil bo'ladi. Mis tuzlarining vazifasi to'la aniqlangan emas.ammo tahmin qilinishicha, mis ioni faolzarracha bo'lib, akseptor sifatida ishtirok etadi va galogen bilan yoki benzol halqasining π – elektronlari hisobiga zaryad ko'chgan kompleks hosil qiladi:

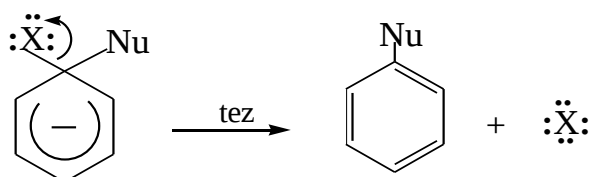


Ikkala holatda ham uglerod atomida elektronlar zichligi kamayadi va natijada reaksiya borishi nisbatan yengillashadi.

Galogenarenlarda boradigon nukleofil o‘rin olish reaksiyalari $S_N2(S_NAr)$ mexanizmda ketadi. Bu reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda nukleofil galogen bog‘langan uglerod sp^2 atomiga hujum qiladi va oraliq maxsulot anionni hosil qiladi:

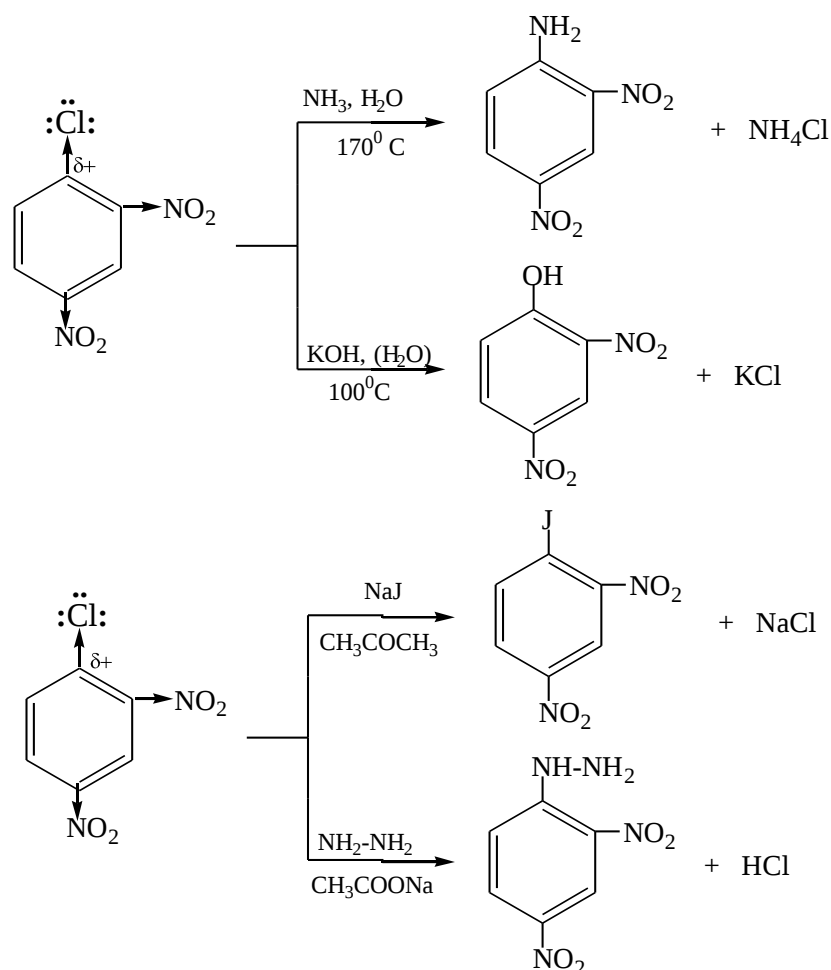


Bunday anionda aromatik halqaning π – elektronlar buluti sistemasi buziladi va reaksiya markazidagi uglerod atomining gibridlanishi sp^2 dan sp^3 ga o‘zgaradi. Ikkinchi bosqichda esa anion $:X:^-$ chiqib ketadi va natijada halqaning sekstet elektronlar buluti tiklanadi va nukleofil o‘rin olish sodir bo‘ladi.

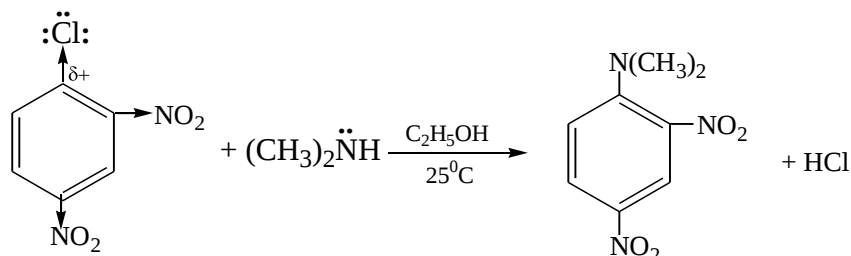


$S_N2(S_NAr)$ reaksiyalarning borishiga elektronodonor va elektronoakseptor o‘rin bosarlar turlicha ta‘sir qiladi.

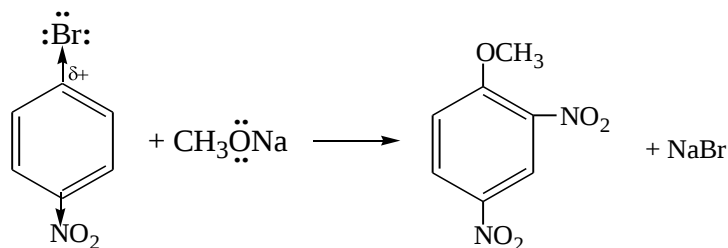
Aromatik halqadagi elektronoakseptor o‘rinbosarlar $-NO_2$, $-N=O$, $-CN$ galogenlarga nisbatan o- va p- holatlarda joylashganda galogenlarning nukleofil o‘rin olish reaksiya tezligini oshiradi. Masalan; 2,4 dinitro -1 – xlorbenzoldagi xlori turli turli nukleofillarga oson almashtirish mumkin.



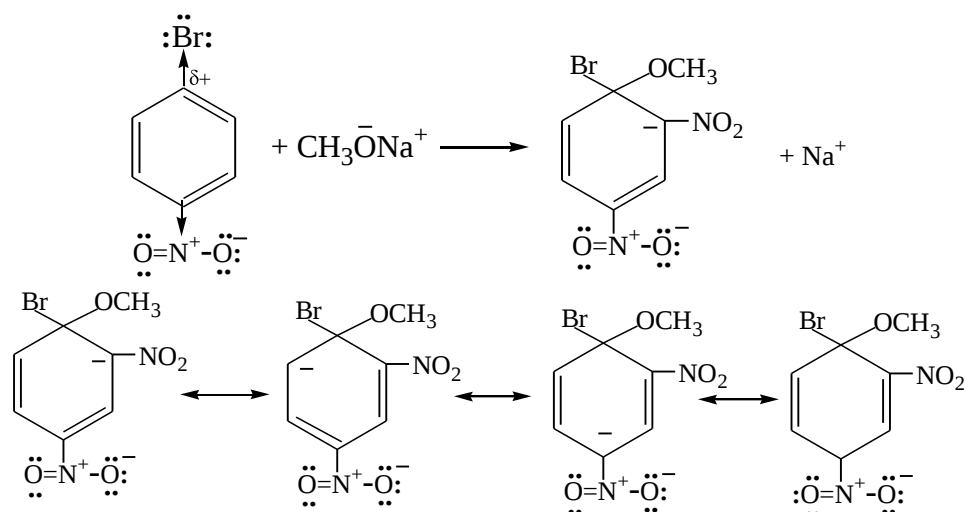
2,4 dinitro -1 - xlorbenzolning asoslik hossasi kuchli bo'lgan aminlar bilan reaksiyasi 25⁰C va spirt eritmasida juda oson boradi. Bu reaksiyaning tezligi xlorbenzolga nisbatan 10⁸ marta katta:



Demak, elektronoakseptor o'rin bosarlar oraliq holatda hosil bo'ladigan birikmalarning barqarorligini oshiradi va S_NAr nukleofil o'rin olish reaksiyasining borishi osonlashadi. Masalan, p-bromnitrobenzolning metilat ion bilan reaksiyada hosil bo'lgan oraliq mahsulotdagi manfiy zaryadning qiymatini kamaytirishda nitroguruh qatnashadi:

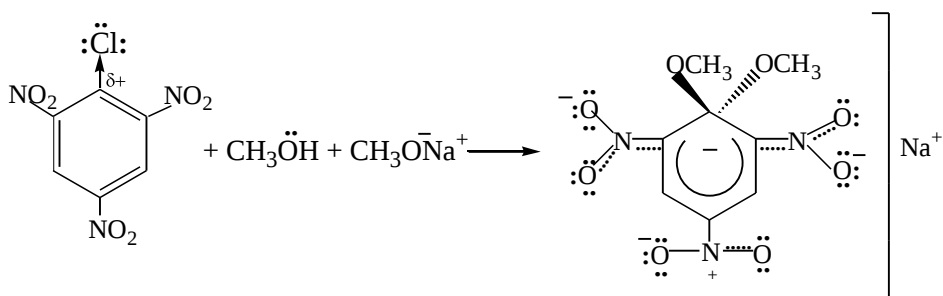


Buraksiya rezonans tuzulishini yozilsa, nitroguruhning ishtiroki yaqqol ko'rinadi:

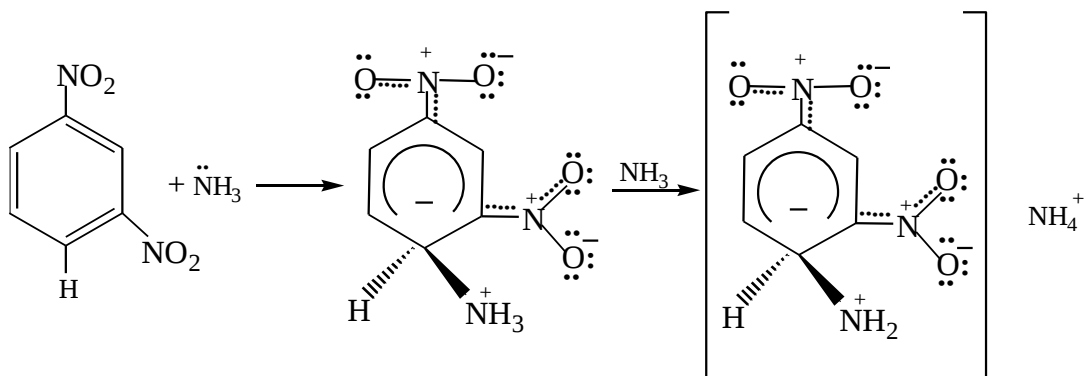


Ayim payitlarda oraliqmaxsulotlarni ajiratib olish mumkin. Buga Myzengeymer tamonidan ajiratib olingan tuzni kilassikmisol tariqasida keltirsak bo'ladi.

2,4,6 – tirinitroxlorbenzolga metil spirtida natriy metilat ta'sir ettirilsa, qarorli qizil rangli ikkita metoksiguruhlar tutgan tuz hosil bo'ladi:



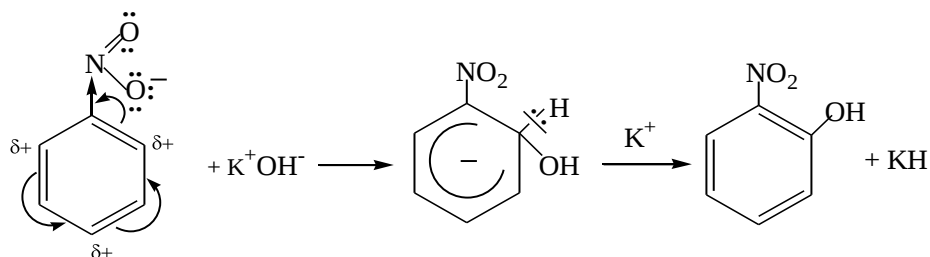
Bunday tuz birinchi marta 1902-yilda ajiratib olingan. Xozirgi vaqitda shunga o'zshash tuzlarning tuzulishi PMR – speltr va rentgenostruktur yordamida analiz qilingan. Hattoki o'zida di- va tirinitroguruh tutgan aromatik birikmalarda ham oraliq maxsulot hosil bo'lishini kuzatish mumkin. Masalan, 2,4- dinitrobenzol ammiak bilan reaksiyaga kirishib, quydagi tuzni beradi:



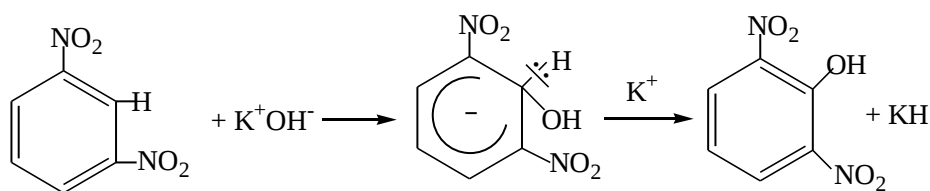
Bu tuzning amiakli eritmasi elektr tokini o'tkazish xossasiga ega.

Benzol halqasida elektronodonor o'rinbosarlar bo'lsa, halqa vodorodni nukleofil o'rin olishini kamdan – kam holatlarda ro'y berish mumkin. Ammo elektronoakseptor o'rinbosarlar tutgan

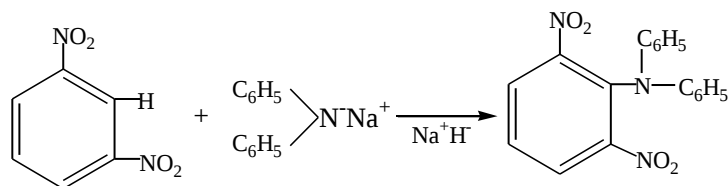
aromatik birikmalarning o- va p- holatdagi vodorodni gidrid ion (H^-) holtda siqib chiqarishi mumkin. Masalan nitrobenzolni KOH ishtirokida qizdirilsa, undan o-nitrofenol hosil bo'ladi:



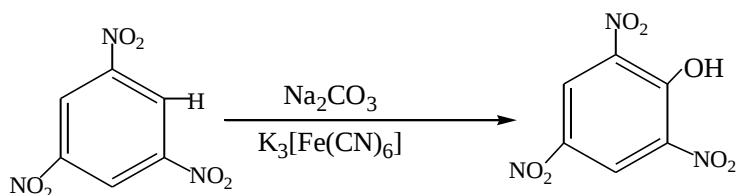
Ayniqsa, dinitrobenzol va trinitrobenzollardagi vodorod kuchli nukleofil reagentlar ta'sirida o'rin olish reaksiyasiga oson kirishadi:



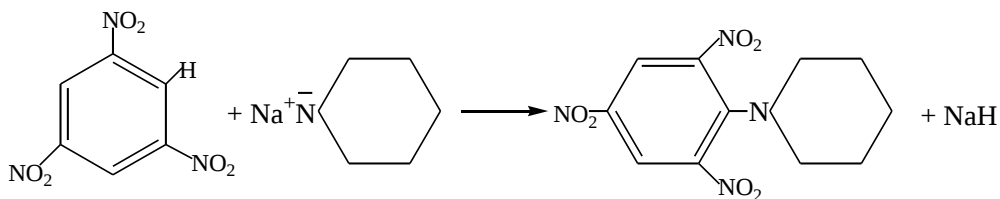
Uning natriy difenilamin bilan reaksiyasi natijasida trifenilamin biikmalarining hosilasini olish mumkin:



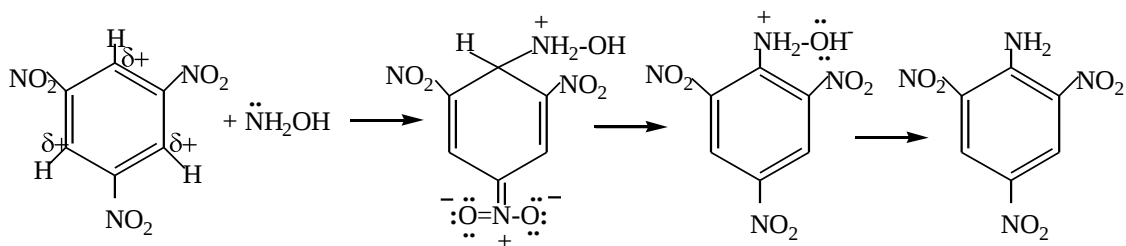
2,4,6-Trinitrobenzolga sodaning suvli eritmasi bilan sariq qon tuzi $K_3[Fe(CN)_6]$ ta'sir ettirilsa, pikrin kislota hosil bo'ladi:



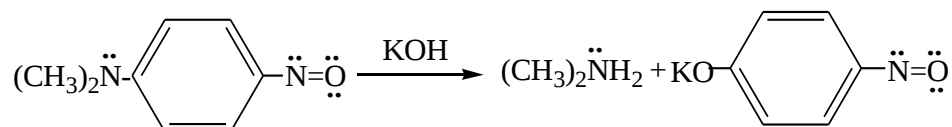
Sariq qon tuzi gidrid (H^-) ionni oksidlash uchun qo'llaniladi. Agar nukleofil reagent sifatida natriy piperidin olinsa, gidrid ion piperidin qoldig'iga almashadi:



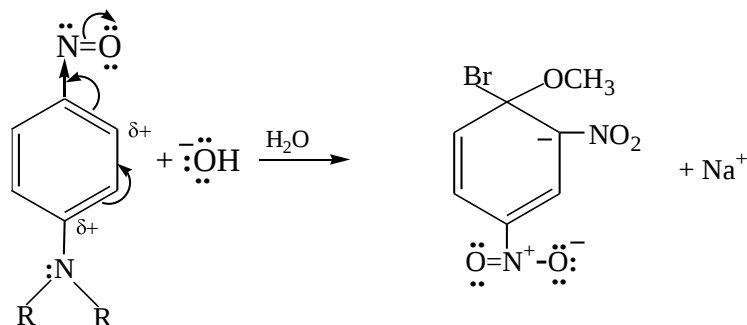
2,4,6-Trinitrobenzolga gidroksilamin ta'sir qilib, 2,4,6-tri-nitroanilin (pikramid) olinadi:



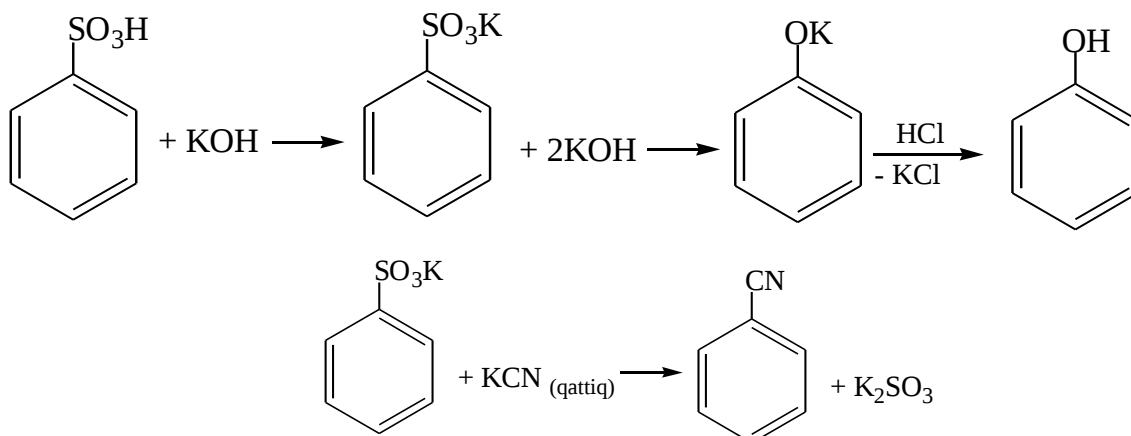
Ikkilamchi aminlarni sintez qilish uchun p-nitrozodialkylanilnlnarni ishqor ishtirokida qizdirish kerak. Bu ikkilamchi alifatik aminlarni toza holda olish usuli hisoblanadi:



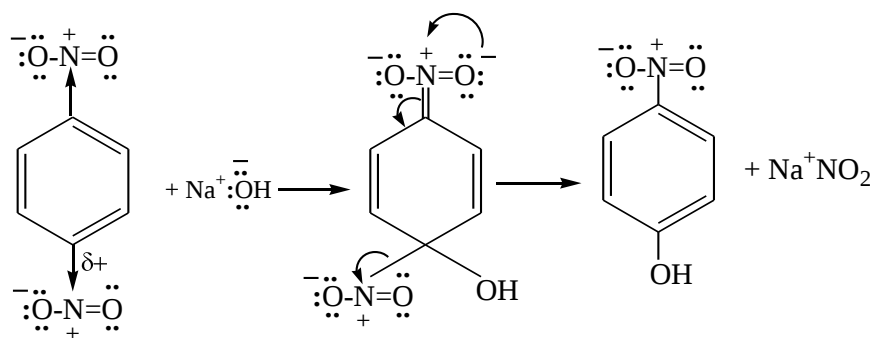
Reaksiya quyidagi mexanizmida boradi:



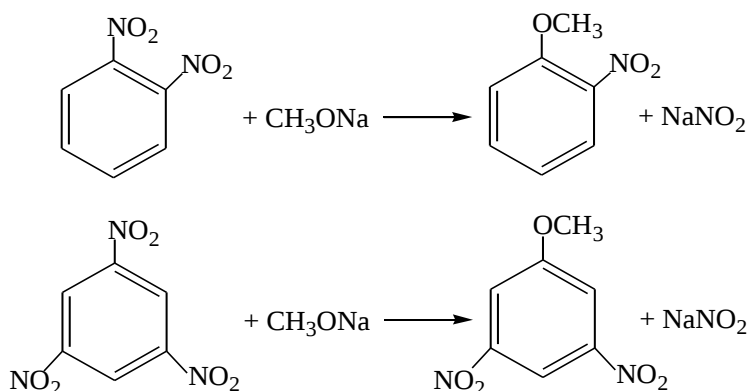
Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida galogen atomining faolligini nitroguruxdan tashqari boshqa elektronoaktseptor guruhlar ham oshirishi mumkin, masalan: CN ёки SO₃H. Ammo sulfoguruhning o'zi qattiq sharoitda nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishib ketadi:



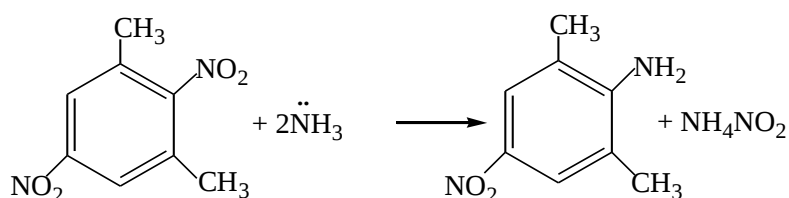
Agar ikkita nitroguruxlar aromatik halqada bir-biriga nisbatan o- yoki p-holatlarda joylashgan bo'lsa, ular bir-birini faollashtiradi va nitroguruhning biri siqib chiqariladi ya'ni o'ziga xos nukleofil o'rin olish sodir bo'ladi:



Aromatik halqada ikkita yoki uchta nitroguruh bo'lsa, ulardan bittasi nukleofil reagent metilat natriy bilan reaksiyaga kirishadi va o'rin oladi:



Agar reaksiya uchun 2,5-dinitro-m-ksilol olinsa, 2-holatda joy-lashgan nitroguruh nukleofil ammiak bilan reaksiyaga kirishadi:

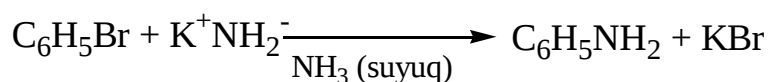


Buning sababi 2-holatda joylashgan nitroguruh ikkita metil radikalining fazoviy qarshilik qilishi natijasida benzol halqasining tekisligida yotmaydi. Nitroguruh bog'ining benzol halqasining π -elektronlariga mezomer ta'siri pasayadi, natijada

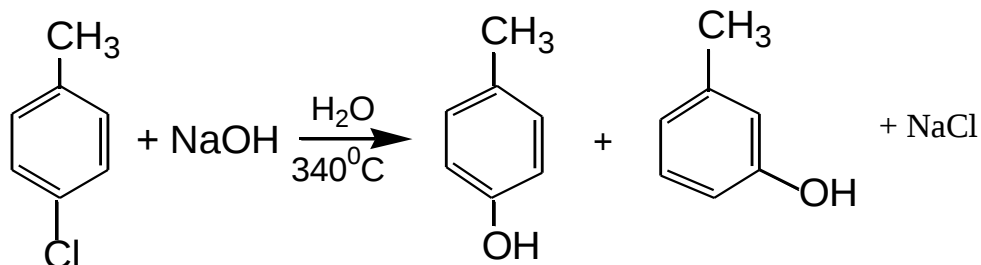
o- va p-holatda joylashgan uglerod atomlarining musbat zaryad qiymati kamayadi. C2 va C5 atomlaridagi σ^+ ning farqi katta bo'ladi. Shuning uchun nukleofil NH_3 faqat C2 ga xujum qiladi va 2-amino-5-nitro-m-ksilolni hosil qiladi.

Ayrim nukleofil almashinish reaksiyalari xarakteri bilan $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (yoki $\text{S}_{\text{N}}1$) mexanizmida boradigan reaksiyalardan keskin farq qiladi.

2. Bunda asosan gap faollashtiruvchi guruxdar tutmagan arenlar haqida boradi. Bunday galogenarenlar nukleofil almashinish reaksiyasiga juda yomon kirishadi. Reaksiya borishi uchun yuqori harorat va kuchli asos talab etiladi. Masalan, brombenzol kaliy amid bilan reaksiyaga kirishib, anilinni hosil qiladi:

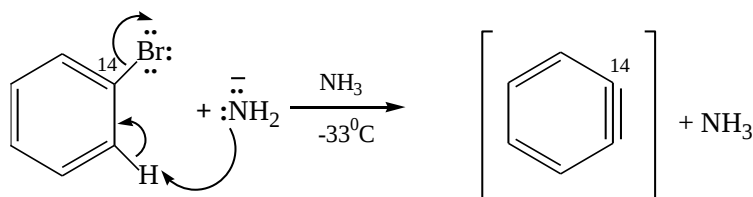


Agar galogenarenlar halqasida elektronodonor o'rinbosar bo'lsa, reaksiya 340° da boradi va ikkita moddaning aralashmasi hosil bo'ladi! Masalan, p-xlortoluol natriy gidroksidning eritmasi bilan qizdirilsa, p- va m- krezollarning teng miqdordagi aralashmasi hosil bo'ladi:

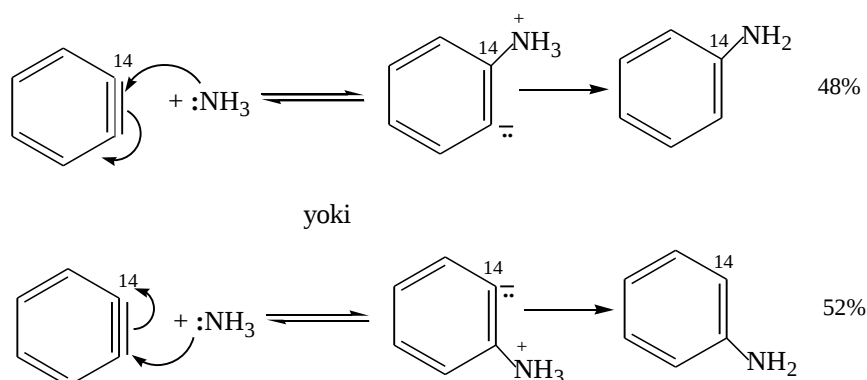


Bu turdagi reaksiyalarning mexanizmi yaxshi o'rganilgan bo'lib, arin mexanizmi-kine-almashinish reaksiyalari deb ataladi. Bunday nomlanishni Bannet 1951 yilda taklif etgan. Reaksiya ajralish va birikish orkali boradi. Bunday reaksiya mexanizmini o'rganish uchun nishonlangan 1-¹⁴C-brombenzol olingan.

Reaksiyaning birinchi bosqichida :NH₂ ta'sirida E2 turidagi ajralish ketadi va juda faol oraliq modda-degidrobenzol-benzin hosil bo'ladi:

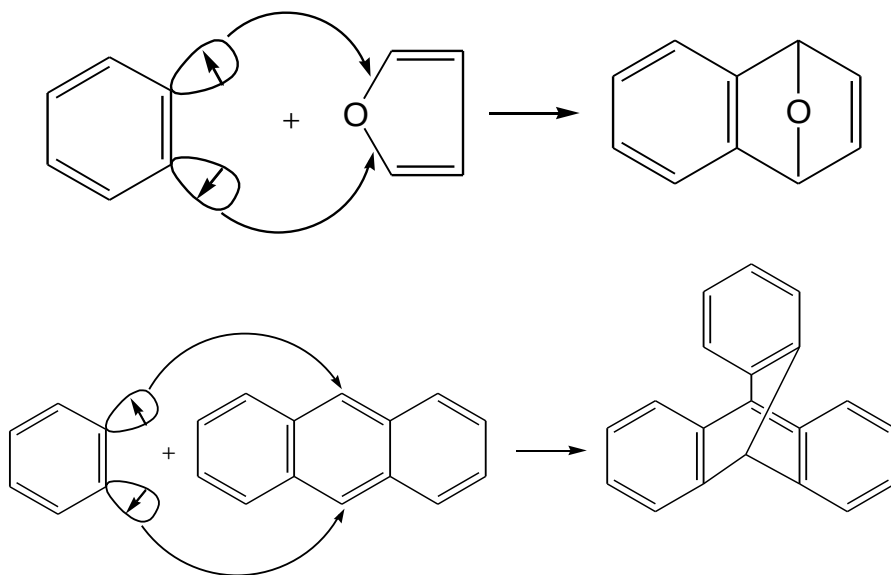


Ikkinchi bosqichda degidrobenzol bir lahzada nukleofil NH₃ ni biriktiradi. Uch bog' tutgan ikkita uglerod atomlariga NH₃ ning birikish ehtimolligi bir xil bo'lganligi uchun taxminan teng miqdordagi birinchi va ikkinchi holati nishonlangan anilin hosil bo'ladi:

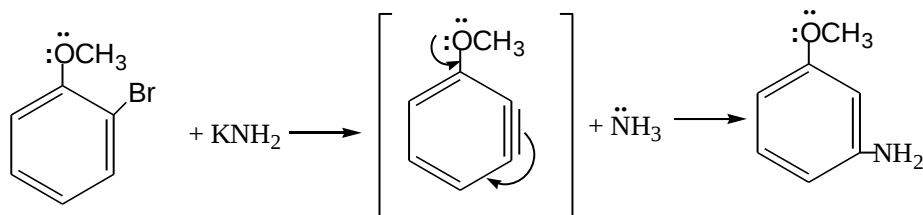


Kuchli asos-litiyorganik birikma yoki kaliy amid galogenbenzoldan protonni tortib oladi va karbanionni hosil qiladi. U galogenid ionini ajratib chiqarib, o'ziga xos neytral zarracha-degidrobenzol-aranga aylanadi (G.Vittig, 1942 y).

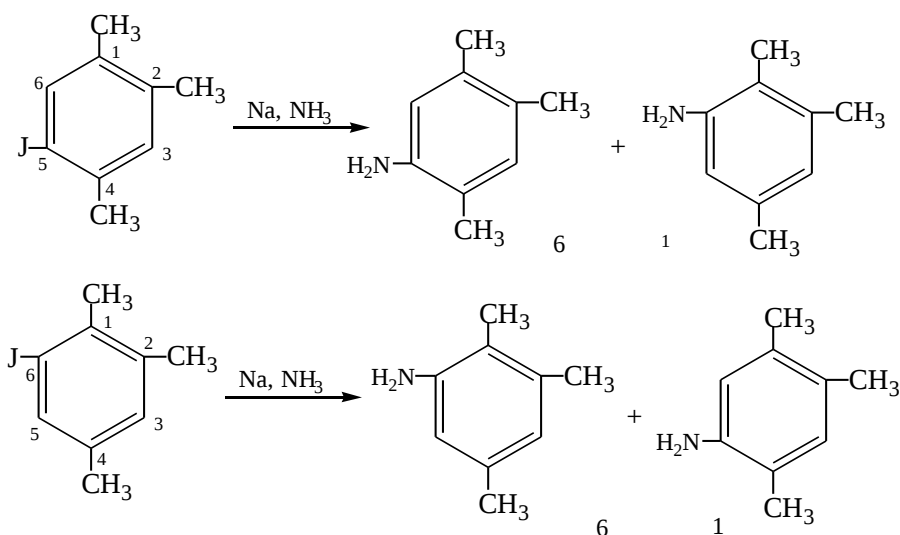
Degidrobenzol tuzilishini tasvirlash qiyin bo'lganligi uchun faqat zaryadi qo'shni uglerod atomlarida lakollashgan va biradikal mezomer tuzilish formulalarini yozish mumkin:



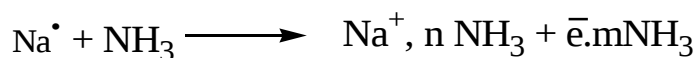
o-Bromoanizolga kaliy amid ta'sir qilinsa, asosan m-amino-anizol olinadi. Reaktsiyada nosimmetrik oraliq mahsulot hosil bo'ladi. Undagi metoksiguruh kirayotgan nukleofil reagentni meta-holatga yo'naltiradi:



3. Galogenaren xalqasida bir nechta elektronodonor guruh bo'lsa, reaksiya boshqacharoq mexanizmda boradi. Masalan, 5-yoki 6-yodo-1,2,4-trimetilbenzolning ammiakdagi eritmasiga natriy ta'sir qilin-ganda, ikki xil modda hosil bo'ladi va ularning bir-biriga nisbati 6:1 ga teng:



Bu reaksiyaning borishiga katalizatorlik vazifasini solvatlangan elektronlar bajaradi. Reaktsiyada solvatlangan elektronlar quyidagicha hosil bo'ladi:



Aromatik halqadagi o'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri.

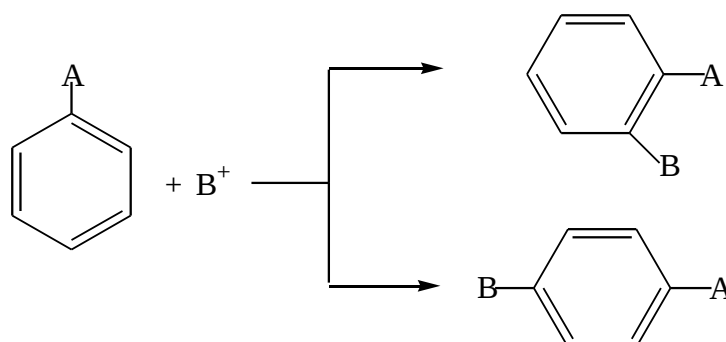
Benzol halqasida birinchi tur o'rinbosar mavjud bo'lganida, ikkinchi o'rinbosarlarni qaysi vodorodga almashinishi birinchi tur o'rin bosarlarini tabiatiga bog'liq bo'ladi. O'rin bosarlar o'zining yonaltirish tasiriga ko'ra ikki guruhga bo'linadi.

I. Birinchi tur o'rin bosarlar.

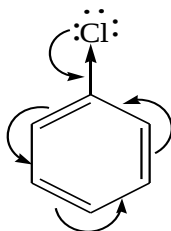
Elektron bera oladigan, ya'ni elektronodonor atomlar guruhi kiradi, ularlar boshqacha *orto*- va *para*- orientantlar (yo'naltiruvchilar) deb ham yuritiladi.

Birinchi tur o‘rinbosarlariga elektronlarini oson beruvchi (elektronodonor) atomlar gruppasi – OH, NH₂, NHR, NR₂, SH, CH₃, SR, OR, OCOR, NHCOR, -N=N-, CH₃, CH₂R, CR₃, Cl, va boshqalar kiradi.

Birinchi tur orinbosarlar elektronodonor atomlar huruhi tutgani uchun ular elektronlarini qisman benzol yadrosiga beradi. Buning natijasida yadrodagi elektron bulutlarning zichligi *orto*- va *para*- holatlarida oshadi va elektrofil o‘rin bosarning kirishi osonlashadi. Birinchi tur o‘rinbosarlar benzol halqasiga o‘zidan keying kiruvchi o‘rin bosarlarni *orto*- va *para*- holatga yo‘naltiradi.



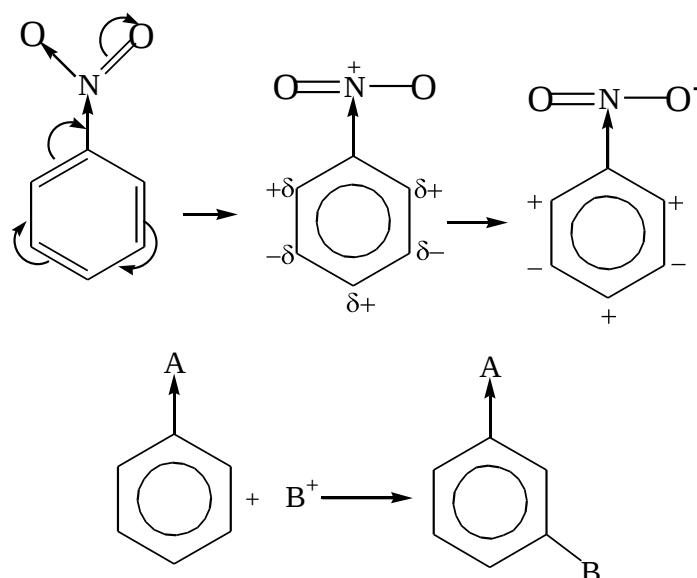
Bunda: A – birinchi tur o‘rinbosar, B – ikkinchi kiritilayotgan o‘rinbosar guruh. Galogenlar (-Cl, -Br, -J, -F) elektronakseptor guruh bo‘lsa ham, *orto*- va *para*- orientantlar (yo‘naltiruvchilar) hisoblanadi. Chunki ulardagi erkin elektron juftlari benzol halqasining π – elektron buluti bilan ta’sirlashadi va benzol haqasining *orto*- va *para*- holatlaridagi elektron zichligini oshiradi:



II. Ikkinchi tur o‘rinboasrlar.

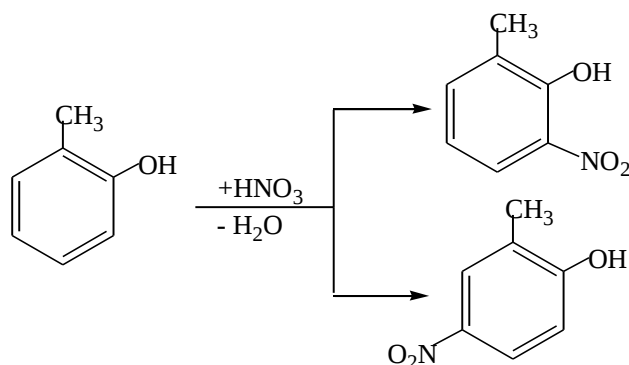
Benzoldagi o‘rinbosarlarni *meto* – holatidagi vodorodlarga almashtiruvchi o‘rinbosarlar guruppasi “ikkinchi tur o‘rinbosarlar” deb ataladi. Elektronakseptor guruhlar, yangi o‘rinbosarlarni *meto* – holatiga yo‘naltirgani uchun *meto* – orientantlar deyiladi. Ikkinchi tur o‘rinbosarlariga esa benzol yadrosidagi elektronlarni tortuvchi (elektron-akseptor) atomlar gruppasi; COOH, COOR, COR, CO, SO₃H, NO₂, CCl₅, CN, NH₃⁺, Br, J, F, va boshqalar kiradi.

Benzol yadrosidagi elektron bulut bu guruhlar tamoniga tortiladi, ayniqsa *orto*- va *para*- holatda elektron bulut zichligi kamayadi. Shuning uchun ikkinchi tur o‘rinbosarlar keying o‘rinbosarlarni meta holatga yo‘naltiradi.



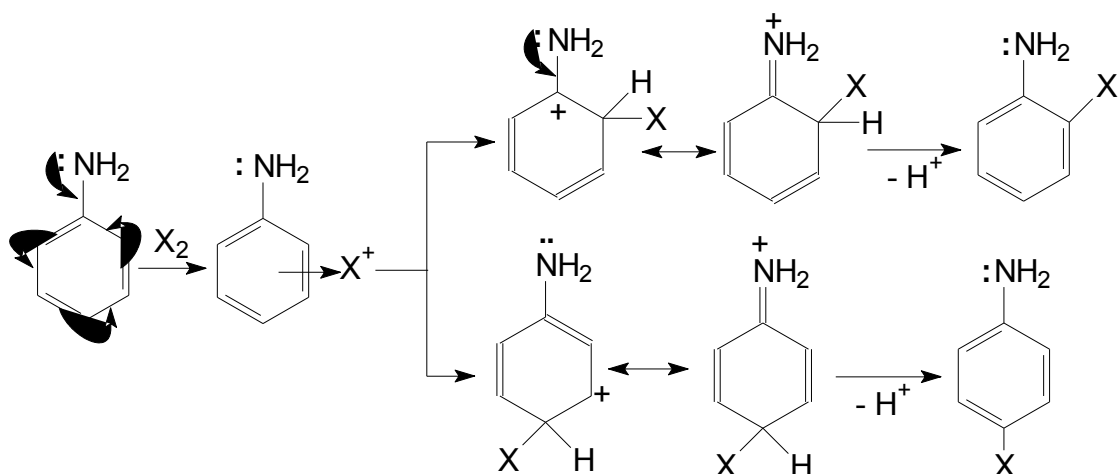
Bunda: A – ikkinchi tur o‘rinbosat, B – yangi kirayotgan guruh.

Ikki vodorodi har xil funksional guruhlariga almashigan benzol hosilalariga yangi uchinchi o‘rinbosarlarning kiritilish turli xil yo‘nalishda borishi mumkin. Masalan: molekulasida ikkita birinch guruh o‘rinbosar bor *orto* – krezol nitrolanganda halqadagi ikkala birinchi tur o‘rinbosarlardan gidroksil guruhining yo‘naltiruvchi tasiri kuchliroq bo‘ladi:



Har qanday o‘rinbosaro‘zining elektron tabiatiga ko‘ra benzol halqasiga ikki hil tasir etadi. Ulardan birinchisi induktiv effekt (ë I) bo‘lsa, ikkinchisi benzol halqasi bilan tutash tizim hosil qiluvchi o‘rinbosarlarning mezomer effekti (ë M) dir. Ularning har ikkalasi ham benzol halqasidagi uglerod atomlarining electron zichligini o‘zgartiradi, bu ayniqsa reagentlarning o‘zaro reaksiyasi jarayonida yaqqol seziladi.[14]

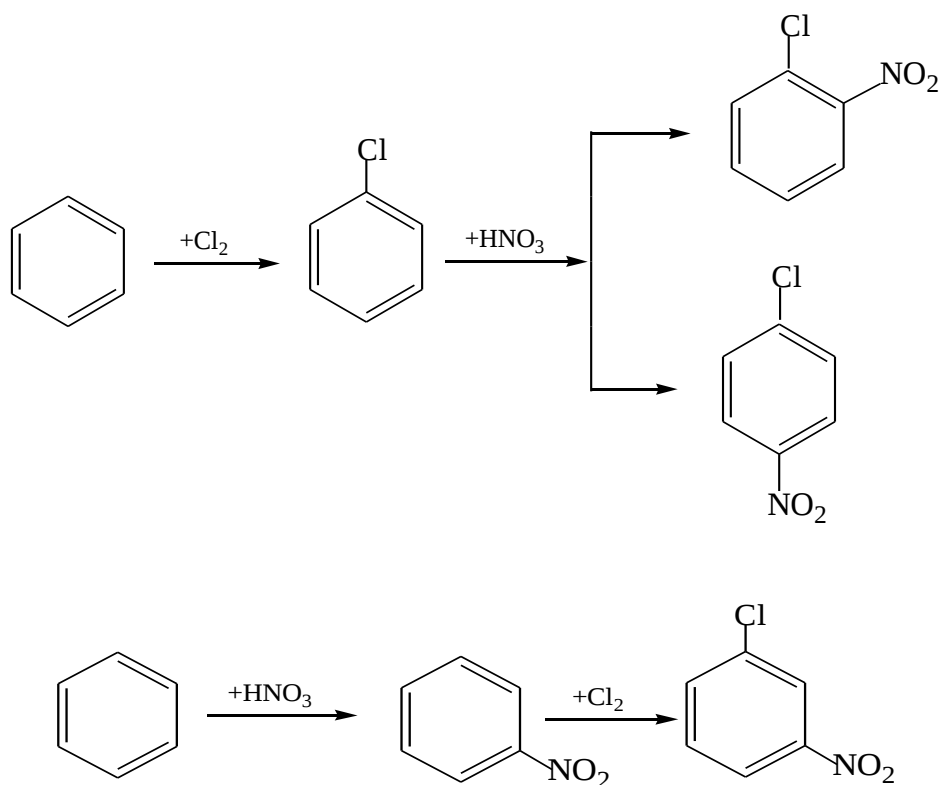
Yo‘naltirish (oriyentatsiya) sababi: agar biz elektrofil almashinishda reaksiya mahsuloti π - va σ -komplekslar orqali hosil bo‘ldi va ularda elektron taqsimlanadi.



σ -kompleks hosil bo'lgan vaqtda musbat zaryadni neytrallashda o'rinbosarlar ham ishtirok etadi. Agar o'rinbosarda elektron jufti bo'lmasa (CH_3 -, R-, kabilar) u holda bular hosil bo'lgan musbat zaryadni neytrallash uchun C-C bog' elektronlarini induktiv ta'siri hisobiga sodir bo'ladi.[13]

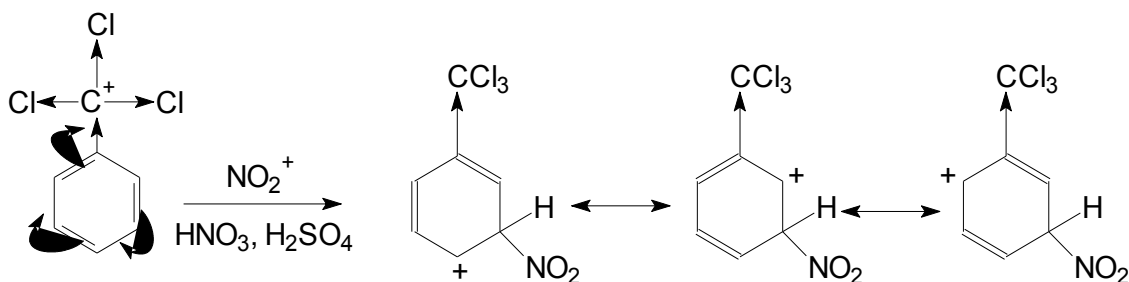
Galogenlarning yo'naltirish ta'siri. Aromatik yadroda o'rinbosar galogen bo'lganda, u kuchli manfiy induksion va kuchsiz musbat mezomer ta'sirga ega. Reaksiya vaqtida esa mezomer ta'sir kuchli ta'sir qiladi.

Xlor birinchi tur o'rin bosaridir, shuninh uchun xlorbenzol nitrolanganda *o* – va *p*-nitroxlorbenzollarhosil bo'ladi. Aksincha, nitrogrupp ikkinchi tur o'rinbosarlar jumlasiga kiradi, shuning uchun nitrobenzol xlorlanganda *m* – nitroxlorbenzol xosil bo'ladi. Reaksiyani olib borish tartibini o'zgartirish yo'li bilan nitroxlorbenzolning uchala izomerini hosil qilish mumkin:



Meta yo'naltirish. Yuqorida keltirilgan o'rinbosarlarning ko'plarida π bog' bor bo'lib, ular kuchli manfiy mezomer ta'sirga ega. Qolgan o'rinbosarlar esa musbat zaryadlangan bo'lib, kuchli manfiy induksion ta'sir qiladi.

Aromatik yadroda ikkinchi guruh o'rinbosari bo'lsa o- va p-holatga yo'nalgan elektrofilning hujumi σ -kompleks zaryadini yanada oshishini talab qiladi, bu esa o'rin almashinishning o'tish holati energiyasini yuqori bo'lishini talab qiladi. Agar elektrofil zarrachaning hujumi m-holatga yo'nalgan bo'lsa bunda o'rin almashinish reaksiyasi amalga oshishi mumkin:



Ikkinchi tur o'rinbosari aromatik yadro elektron buluti zichligini o'ziga tortib elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi.[14]

Elektron tushunchalari nuqtai nazaridan orientatsiya qoidalari. π - bog'larning elektron buluti juda harakatchan, shu sababli benzolning C_6H_6 vodorodlari almashinmagan bo'lsagina hamma atomlarining elektron zichligi bir xil bo'ladi. O'rinbosarlar (masalan, Cl, OH, NO_2) kiritilganda shu o'rinbosarlarning qaysi turga mansubligiga qarab elektron zichligi qayta taqsimlanadi.

Almashuvchi gurppalarni shartli ravishda quydagicha belgilaymiz.

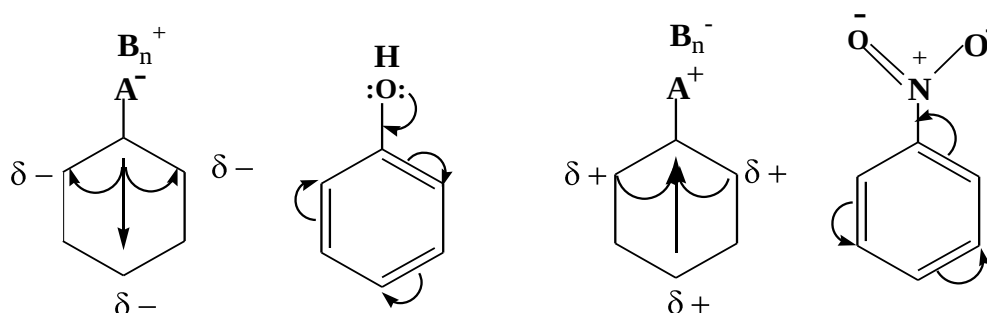
A – benzol halqasi bilan bevosita bog'langan atom;

B_n – almashinayotgan guruppaning boshqa atomlari.

Birinchi tur o'rinbosarlar $\overset{+}{A}\overset{-}{B}$ (-OH, - NH_2 , -Cl, -Br, -J, - CH_3) shu bilan harakterlanadiki, ularda odatda bog'langan A atomi B_n atomiga yoki atomlar guruppasiga) nisbatan ko'proq elektromanfiydir.

Bu atomlarning (A) erkin (umumlashmagan) elektronlar jufti benzol halqasidagi orto – va para – holatlarning elektron zichligini oshiradi.

Ikkinchi tur o'rinbosarlar - $\overset{+}{A}\overset{-}{B}_n$ (- CO_2H , - SO_3H , - NO_2) shu bilan harakterlanadiki, ularda odatdabenzol yadrosi bilan bog'langan A atomi B_n atomiga (yoki atomlar guruppasiga) nisbatan elektromusbat bo'ladi. Ikkinchi tur o'rin bosarlar elektron bulitini o'ziga tortib benzol halqsidagi elektron zichligini kamaytiradi;



Bunda ayniqsa orto – va para – holatlarning zichligi kamayadi. Shuning uchun meto – holatdagi atomlarning elektron zichligi orto - va para – holatlardagi atomlarnikiga nisbatan ko‘proq bo‘lib qoladi.

Aromatik birikmalarning eng muhim o‘rin olish reaksiyalari, masalan galoidlash, nitrolash, sulfolash, reaksiyalari; Fridel-Krafts reaksiyalar elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi; ya`ni kirayotgan gruppalar $[\text{Cl}^+(\text{Cl}^-)$, $\text{NO}_2^+(\text{OH}^-)$, $\text{SO}_3\text{H}^+(\text{OH}^-)$, $\text{CH}_3^+\text{CO}(\text{Cl}^-)$ elektromusbat bo‘lib, birinchi navbatda, elektron zichligi ko‘p bo‘lgan tomon yo‘naladi. Benzol yadrosida birinchi tur o‘rinbosar mavjud bo‘lsa, orto – va para – holatlarning elektron zichligi oshadi, ikkinchi tur o‘rinbosarlarda meto – holatning elektron zichligi ko‘proq bo‘ladi. Bundan elektrofil o‘rinbosalar uchun orientatsiya qoidalari kelibchiqadi.

1. *Kirayotgan o‘rinbosarning o‘rni orientantning (atom yoki gruppaning) tabiatiga bog‘liq bo‘lib, kirayotgan guruppaning (ular elektrofil o‘rinbosar bo‘lgani uchun zaryadlidir) tabiatiga bog‘liq emas.*
2. *Birinchi guruppa orientantlari benzol yadrosining elektron zichligini oshirish bilan birga, uning riakiyaga kirishish qobilatlarini ham kuchaytiradi va o‘rinbosarlarni orto – hamda para – holatlarga yo‘naltiradi.*
3. *Ikkinchi guruppa orientantlari benzolning elektron bulutini o‘ziga tortib, benzol yadrosining reaksiyaga kirishish qobilyatini kamaytiradi; ular ishtrokida boshqa guruppa, asosan meta – holatga kiradi. Benzolning nitrobenzol, benzolsulfokislota, benzoy kislota kabi xosilalari kimyoviy tasiriga benzolga (ayniqsa fenol, anilinga) ga nisbatan ancha barqarordir ; elektrofil o‘rinbosarlar bilan bo‘lgan reaksiyalarda, asosan, meta – isomer hosil bo‘ladi.*

Bu qoidalar doimo to‘g‘ri bo‘lavermaydi. Ko‘pchilik mahsulotlar bilan birga (qoidaga binoan) kam miqdorda bo‘lsa ham boshqa izomerlar hosil bo‘ladi.

6- jadval.

O‘rinbosarlarning orientatsion ta’siri.

Mavjud o‘rinbosar I halatda	Kirayotgan o‘rinbosarning holati			
	Cl	Br	SO ₃ H	NO ₂
OH	4, 2	4, 2	2,4,(3)	2, 4

NH ₂	4, (2)	-	2, 4	4, (3), (2)
CH ₃	4, 2	4, 2	4, 2, (3)	2, 4, (3)
SO ₃ H	-	3	3, (4)	3, (2), (4)
NO ₂	3	3	3, (2), (4)	3, (2), (4)
COOH	3,2,(4)	3	3, (4)	3, 2, (4)

Qavsda ko'rsatilgan sonlar shu izomerning juda kam miqdorda hosil bo'lishini bildiradi.

II. XULOSALAR

1. Aromatik uglevodorodlar haqida tushunchalar va ularda boradigan radikal, elektirofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalari to'g'risidagi adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlar tahlil qilindi va shu asosida bu reaksiyalarning mexanizmi o'rganildi.
2. Aromatik uglevodorodlardagi radikal, elektirofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalari mexanizimiga asoslanib ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati, hosil bo'lishi mumkin bo'lgan moddalarning tuzilishi va xosslarini oldindan aytib berish mumkinligi isbotlandi.
3. Aromatik uglevodorodlar radikal, elektrofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalarga kirishganda oraliq kompleks hosil bo'lishi aniqlandi.
4. Kurs ishini bajarish davomida olingan natija va xulosalardan akademik litsey va kasb – hunar kollejlari organik kimyo mavzularini o'zlashtirishda, darsdan tashqari mashg'ulotlarni, jumladan kimyo to'garaklari ishlarini tashkil etishda foydalanish mumkin.

III. Foydalanilgan adabiyotlar

1. Karimov I.A . Yuksak ma'naviyat- yengilmas kuch. T.: «Ma'naviyat», 2008 y., 61- 70 b.
2. Karimov.I.A. Barkamol avlod – O‘zbekiston taraqqiyotining poydevori. T.: «Sharq», 1998 y., 39-42 b.
3. Karimov.I.A. Barkamol avlod orzusi. T.: «O‘zbekiston Milliy ensiklopediyasi nashriyoti», 2002 y., 98-104 b.
4. Karimov I.A. Jahon moliyaviy – iqtisodiy inqirozi. O‘zbekiston sharoitida uni bartaraf etishning yo‘llari va choralari, T.: « O‘zbekiston », 2009 y., 54-58 b.
5. Karimov I.A. O‘zbekiston XXI asr bo‘sag‘asida: xavfsizlikka tahdid, barqarorlik shartlari, taraqqiyot kafolatlari. T. : «O‘zbekiston», 1997 y., 326 b.
6. Asqarov I.R., Isayev Y.T., Mahsumov A.G., Qirg‘izov Sh.Q. Organik kimyo. T.: «G‘ofur G‘ulom», 2012-y., 415-417 b.
7. Искандаров С, Содиқов Б. Органик кимё назарий асослари. T.: «Мехнат », 1987-й., 332-350, 564-590 б.
8. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: «Мир», 1974 г., 358 с.
9. Содиқов О.С., Султонов Қ.С., Йўлдашев О.Й. Органик кимё. T. : “Ўқитувчи”, 1971 й., 312-320 б.
10. Примухамедов И. М. Органик химя. T.: «Медицина», 1990 й., 150-168 б.
11. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Органик кимё курси. T. : «Ўқитувчи», 1970 й., 390-399, 409-414 б.
12. Собиров З. Органик кимё. T.: «Ўқитувчи», 1999 й., 258 б.
13. Бодия М. О. Энг муҳим органик моддалар технологияси. T.: «Ўқитувчи», 1974 й., 205- 212 б.
14. Xasanov M., Sattiqulov A. Organik kimyo. T. : «O‘zbekiston», 1996y., 168 b.
15. www.Ziyounet.uz
16. www.Google.ru
17. www.Uzpiti.uz
18. www.Referatlar.uz