

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAHSUS TA’LIM VAZIRLIGI
Z.M.BOBUR NOMIDAGI ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

Qo‘lyozma huquqida

UDK 547.13

MAGISTRATURA BO‘LIMI
KIMYO KAFEDRASI

“TASDIQLAYMAN”

Bo‘lim boshlig‘i

N.I.Asqarov

“HIMOYAGA QO‘YILDI”

Kafedra mudiri

Yu.T.Isayev

“ ____ ” ____ 2017 yil

“ ____ ” ____ 2017 yil

**p-FERROSENILFENOL VA FERROSENILBENZOY KISLOTASINING ALKILLASH
REAKSIYALARINI KVANT KIMYOVIY USUL BILAN ASOSLASH**
mavzusidagi

5A140501-KIMYO (organik kimyo)

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASI

Bajardi:

Noibjonova Xurshida Murodjon qizi

Kimyo kafedrası magistranti

Ilmiy rahbar:

Asqarov Ibrohimjon Rahmonovich

Kimyo fanlari doktori, professor

Andijon-2017

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI.....	8
1.1. Metallosenlarning kimyoviy tavsifi.....	8
1.2. Aromatiklik haqida tushuncha.....	16
1.2.1. Aromatik halqadagi almashinish reaksiyalari.....	21
1.2.2. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya.....	27
1.2.3. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi.....	37
1.3. Alkillash reaksiyasi mexanizmi.....	48
1.4. Ferrotsenning va uning xossalari.....	51
1.4.1. Ferrotsen hosilalarida elektrofil o‘rin olish reaksiyasi.....	55
II. BOB. FERROTSEN VA ENG MUHIM HOSILALARINING AMALIY AHAMIYATI.....	64
2.1. Ferrotsenning ayrim hosilalarining ishlatilishi.....	64
III. BOB. ZAMONAVIY KVANT KIMYOVIY KOMPYUTER DASTURLARI.....	67
3.1. Zamonaviy kvant kimyoviy dasturlar tavsifi.....	67
3.2. GAUSSIAN 98W dasturi.....	73
IV BOB. AMALIY QISM.....	80
4.1. p-Ferrotsenilfenolning va ferrotsenilbenzoy kislotalarining Fridel-Krafts usulida alkillash reaksiyasini kvant kimyoviy tahlili.....	80
4.2. p-Ferrotsenilfenolning IQ va PMR spektrlarining kvant kimyoviy tahlili	86
4.3. p- Ferrotsenilbenzoy kislota fazoviy tuzilishining kvant kimyoviy tahlili.....	89
Xulosa.....	92
Adabiyotlar ro‘yxati.....	94

Kirish

O'zbekiston mustaqillikka erishgandan so'ng fan va turmush sohasida juda katta yutuqlarga erisha boshladi va astoydil rivojlanish taraqqiyot yo'liga kirdi. Uzoq yillardan so'ng buyuk ajdodlarimizning ezgu maqsadlari ro'yobga chiqdi. Prezidentimiz Islom Abdug'aniyevich Karimov o'zining "Yuksak ma'naviyat yengilmas kuch" asarida –"Biz halqimizning dunyoda hech kimdan kam bo'lmasligimiz, farzandlarimiz bizdan ko'ra kuchli, bilimli, dono va albatta baxtli bo'lib yashashi uchun bor kuch va imkoniyatlarimizni safarbar etayotgan ekanmiz bu borada ma'naviy tarbiya masalasi hech shubhasiz beqiyos ahamiyat kasb etadi. Agar biz bu masalada hushyorlik va sezgirligimizni, qat'iyat va ma'suliyatimizni yo'qotsak, bu o'ta muhim ishni o'z holiga, o'zi bo'larlikka tashlab qo'yadigan bo'lsak, muqaddas qadryatlarimizga yo'g'irilgan va ulardan, tarixiy xotiramizdan ayrilib oxir-oqibatda o'zimiz intilgan umumbashariy taraqqiyot yo'lidan chetga chiqib qolishimiz mumkin" – deb ta'kidlaganlar [1].

Hozirgi kunda O'zbekiston Respublikasida amalga oshirilayotgan islohatlarning ijobiy natijalaridan eng muhimi sifatida davlat tomonidan yosh avlodga ta'lim berish va tarbiyalash borasida qilinayotgan ishlarni alohida ta'kidlash lozim. Mamlakatimizning birinchi prezidenti I.A.Karimovning raxnomoligi va bevosita ishtirokida ishlab chiqilgan "Kadrlar tayyorlash milliy modeli va dasturi" O'zbekiston mustaqilligining yutug'i va samarasi ekanligini aytib o'tish maqsadga muvofiqdir. Mustaqillik sharoitidagini keng miqiyosli ijtimoiy loyihalarni hal etish imkoni tug'ildi.

Darhaqiqat, jamiyat o'z oldiga qanday vazifa va maqsad qo'ymasin, qanday muammolarni yechish zarurati va ehtiyoji tug'ilmasin, gap oxir oqibat baribir yetuk mutaxassis kadrlarga borib taqalishi tabiiy [2].

Birinchi prezidentimiz so'zlari bilan aytganda "Bizning kelajagimiz, mamlakatimizning kelajagi o'rnimizga kim kelishga, yoki boshqacharoq aytganda qanday kadrlar tayyorlashimizga bog'liq. Kadrlar tayyorlash bo'yicha milliy dasturni amalga oshirish hech bir mubolag'siz strategik maqsadlarimiz – farovon,

qudratli, demokratik davlat, erkin fuqorolik jamiyati barpo etishimizning asosi bolmog'i zarur"

Prezidentimiz I.A. Karimov tomonidan maktab sohasida "ta'lim haqida" gi qonun qabul qilingan. 1996-1997 o'quv yilidan boshlab maktablarning birinchi sinflarida o'qish yangi alifboda olib borildi. Yangi imlo, alifboda o'qitish uchun zarur dastur, qo'llanma va darsliklar yaratildi.

Shu davr mobaynida 300 ga yaqin yangi turdagi ta'lim muassasalari ochildi. Oily o'quv yurtlari qoshida litseylar tashkil etildi, 800 ga yaqin o'quvchi chet ellarda ta'lim oldi, ko'pgina o'qituvchilar xorij davlatlarining ilg'or tajribalarini o'rganish maqsadida chet mamlakatlarga borib qaytdilar [3].

Yoshlarimiz haqli ravishda Vatanimizning kelajagi uchun javobgarlikni zimmasiga olishga qodir bo'lgan, bugungi va ertangi kunimizning hal etuvchi kuchiga aylanib borayotgani barchamizga g'urur va iftixor bag'ishlaydi. Bu sohada olib borayotgan keng miqyosli ishlarimizni, xususan, ta'lim-tarbiya bo'yicha qabul qilingan umummilliy dasturlarimizni mantiqiy yakuniga yetkazishimiz zarur. Shu maqsadda hukumatning, tegishli vazirlik va idoralar hamda butun ta'lim tizimining, hurmatli domlalarimiz va professor-o'qituvchilarning eng muhim vazifasi - yosh avlodga puxta ta'lim berish, ularni jismoniy va ma'naviy yetuk insonlar etib tarbiyalashdan iboratdir. Farzandlarimiz uchun ish joylari yaratish, ularning hayotda munosib o'rin egallashini ta'minlashga qaratilgan ishlarimizni yangi bosqichga ko'tarishni davrning o'zi taqozo etmoqda. Biz yoshlarga doir davlat siyosatini hech og'ishmasdan, qat'iyat bilan davom ettiramiz. Nafaqat davom ettiramiz, balki bu siyosatni eng ustuvor vazifamiz sifatida bugun zamon talab qilayotgan yuksak darajaga ko'taramiz. Yoshlarimizning mustaqil fikrlaydigan, yuksak intellektual va ma'naviy salohiyatga ega bo'lib, dunyo miqyosida o'z tengdoshlariga hech qaysi sohada bo'sh kelmaydigan insonlar bo'lib kamol topishi, baxtli bo'lishi uchun davlatimiz va jamiyatimizning bor kuch va imkoniyatlarini safarbar etamiz [4].

Mamlakatimizda sogʻlom va barkamol avlodni tarbiyalash yoshlarning oʻz ijodiy va intellektual salohiyatini roʻyobga chiqarishi, mamlakatimiz yigit va qizlarini XXI asr talablariga toʻliq javob beradigan har tomonlama rivojlangan shaxslar etib voyaga yetkazish uchun zarur shart sharoitlar va imkoniyatlari yaratish boʻyicha keng koʻlamli aniq yoʻnaltirilgan chora tadbirlarni amalga oshirish maqsadida, shuningdek, Oʻzbekiston Respublikasida 2010-yilning “Barkamol avlod yili” deb eʼlon qilingani munosabati bilan Oʻzbekiston Respublikasi birinchi prezidenti I.A. Karimov tomonidan “Barkamol avlod yili” davlat dasturi tasdiqlandi. Dasturda quyidagi asosiy vazifalar belgilab oʻtilgan:

Davlat taʼlim standartlari, oʻquv dasturi va oʻquv uslubiy adabiyotlarni takomillashtirish;

Taʼlim jarayoniga yangi axborot kommunikatsiya va pedagogik texnologiyalarni, elektron darsliklar, multimediya vositalarini keng joriy etish orqali mamlakatimiz maktablarida, kasb-hunar kollejlarida, litsey va oily oʻquv yurtlarida oʻqitish sifatini tubdan yaxshilash taʼlim muassasalarining oʻquv laboratoriya baʼzasini zamonaviy turdagi oʻquv va laboratoriya uskunalari, kompyuter mexanikasi bilan mustahkamlash, shuningdek oʻqituvchilar va murabbiylar mehnatini moddiy hamda maʼnaviy ragʻbatlantirish boʻyicha samarali tizimni yanada rivojlantirish va boshqalardan iborat.

Shunday ekan biz yosh kadrlar, vatanimiz ravnaqi uchun bor bilim va imkoniyatlarimizni ishga solib, mustaqil Oʻzbekistonimizda taʼlim-tarbiyani rivojlantirish uchun sitqidildan harakat qilamiz.

Magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi.

Ferrotsen va uning hosilalari reaksiya qobiliyati va amaliy ahamiyati jihatidan “Metallosenlar kimyosi” da alohida oʻrin egallaydi. Ferrotsen hosilalarida boradigan reaksiyalar, jumladan, alkillash, atsillash, elektrofil va nukleofil oʻrin olish, sulfolash, nitrolash, arillash reaksiyalari koʻplab tadqiqotchilar tomonidan oʻrganilgan. Alkillash reaksiyalari alohida oʻrin egallaydi. Hammamizga maʼlumki, ferrotsen va uning hosilalari organik sintezda; biostimulyator olishda, antidetonator sifatida; antianemik xususiyatli birikmalari dori sifatida, ayrim

bioyelimlar tibbiyotda ishlatiladi. Bundan tashqari ko'plab birikmalari dorivor xususiyatlarga ega. Shu bois ferrotsen hosilalarining reaksiya qobiliyatini yanada mukammalroq o'rganish talab etiladi.

Tadqiqotning ob'yekti va predmeti. Alkillash reaksiyalari to'g'risidagi ma'lumotlar yozilgan adabiyotlar, internet ma'lumotlari, matbuot va ilmiy jurnallarda, konferensiyalarda e'lon qilingan ma'lumotlar, maqolalar mavzuning o'rganish ob'yekti hisoblanadi.

Ilmiy-tadqiqot ishining predmeti, p-ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasi, alkillovchi reagentlardan iborat.

Tadqiqotning maqsadi va vazifalari. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasining alkillash reaksiyalarini kvant kimyoviy asoslash, ya'ni ferrotsen va uning hosilalarini alkillash reaksiyasi to'g'risida yozilgan adabiyotlarni, internet ma'lumotlarini to'plash, ularni tahlil qilish, berilgan ma'lumotlarni bir – biriga solishtirish va shu reaksiyani borish shart sharoitlarini, mexanizmini, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlarni kvant kimyoviy tahlil qilish va amaliy ahamiyatini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning yangiligi. Ferrotsen va uning hosilalari halq xo'jaligining turli sohalarida foydalaniladigan moddalarni sintez qilishdagi ahamiyati beqiyosdir. Ilmiy ishning yangiligi p-ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasi alkillash reaksiyalari mexanizmlarini kvant kimyoviy tahlil qilish. Bundan tashqari sintez mahsulotlari zamonaviy kvant kimyoviy metodlar orqali o'rganilganligi.

Tadqiqotning asosiy masalalari va vazifalari. Mavzuning asosiy masalasi metallosenlarning alkillash reaksiyalarini amaliy ahamiyatini o'rganish. Bundan tashqari reagent va hosilalarni geometrik kattaliklarini zamonaviy kvant kimyoviy metodlar yordamida tahlil qilish. Amaliyot uchun zarur bo'lgan biologik faol modda sintez qilish shart-sharoitlarini o'rganish va uni amaliyotga joriy etish.

Tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar tahlili. Ferrotsen va uning hosilalasida boradigan alkillash reaksiyalarining amaliy ahamiyatiga doir 34 ta adabiyotlar, internet ma'lumotlari, ommaviy axborot vositalarida chop etilgan maqola va tezislar to'planib, tahlil qilindi hamda ma'lumotlar taqqosandi.

Tadqiqotda qo'llanilgan metodikaning tavsifi. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislota alkillash reaksiyalarining amaliy ahamiyatini o'rganishda ananaviy va zamonaviy kvant kimyoviy metodlardan foydalanildi. Reagentlar va mahsulotlarning energetik kattaliklarini hisoblash Gaussian 98W dasturida DFT/B3LYP gibrid metodining 3-21G va 6-31G bazislarida olib borildi.

Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati. Ushbu magistrlik ishi kimyoviy reaksiyalarni zamonaviy kvant kimyoviy usullar bilan asoslashga bag'ishlangan. Mazkur magistrlik ishida keltirilgan ma'lumotlardan foydalangan holda Oliy ta'lim muassasalarida hamda kimyo yo'nalishiga chuqurlashtirilgan muassalarning o'qituvchi va o'quvchilari uslubiy qo'llanma sifatida foydalansa bo'ladi. Ilmiy ishning amaliy ahamiyati quyidagilardan iborat:

- a) iqtisodiy samaradorlik;
- b) ekologik xavfsizlik.

Ish tuzilmasining tavsifi. Ushbu magistrlik ilmiy ishi kirish, adabiyotlar tahlili, asosiy qism, amaliy qism, olingan natijalarning kvant kimyoviy tahlili, mavzu yuzasidan takliflar, xulosalar, 34 ta foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilova kabi bo'limlardan tarkib topgan bo'lib, 97 bet, 13 ta jadval, 20 ta rasmlardan iborat.

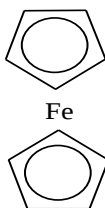
Kirish qismida: magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi, tadqiqotning ob'ekti va predmeti, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, tadqiqotning yangiligi, tadqiqotning asosiy masalalari va vazifalari, tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar tahlili, tadqiqotda qo'llanilgan metodikaning tavsifi, tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati keltirilgan. Ilmiy ishning amaliy qismida p-ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotalarining Fridel-Krafts usulida alkillash reaksiyalari Gaussian 98 W dasturida modellashirilgan. Olingan natijalar muhokamasi bobida o'tkazilgan tajribalarning natijalari zamonaviy kvant kimyoviy tahlili keltirilgan. Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatida 34 ta adabiyot keltirilgan.

I BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Metallosenlarning kimyoviy tavsifi

Bugungi kunga kelib, ferrotsenlarga oid ma'lumotlar ko'plab adabiyotlarda yoritilib berilgan.

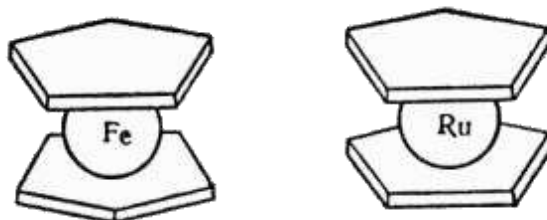
Ferrotsen (disiklopentadiyeniltemir) temirning pentagonal antiprizmatik "sendvich" tuzilmasi bo'lgan metallorganik birikmasidir. Ferrotsenni birinchi bo'lib 1951-yil T.Kili va P.Poson yangi uglevodorod disiklopentadiyenil olish maqsadida C_5H_5MgBr ni $FeCl_3$ bilan reaksiyasini olib borishdi. Kutilmaganda ular umuman boshqa yangi, juda ham mustahkam, temir saqlovchi, sariq-qizg'ish rangli kristall birikmani olishdi. Uni qanday tuzulganligini bilish uchun bir yil vaqt ketdi, shuncha vaqtdan so'ng, temir atomi ikkita o'zaro parallel-besh azoli siklik birikmaning o'rtasida joylashgani aniqlandi. Bu (besh a'zoli doira-non bo'laklari, temir atomi esa orasidagi nachinkaga o'xshatilgan) benzol bilan reaksiyaga kirishish holati o'xshash bo'lganligi uchun – ferrotsen deb ataldi. Ingliz tilida: benzene-ferrocene.



Keyingi analiz va tekshirishlar natijasida 1952-yil P.Vudvord va J.Uilkinsonlar shunday xulosaga keldi: ikkita siklopentadiyen o'z o'qi atrofida erkin ravishda parallel harakatlanadi. Aylana markazlarini temir atomi biriktirib turadi. Ferrotsenning tuzilishi bugungi kunda ferrotsen d – metallarning eng yaxshi o'rganilgan organik π -kompleksi hisoblanadi. Siklopentanlarning p-orbital elektronlari metall d-orbital elektronlari umumiy elektron bulutini, ya'ni yaxlit kompleks birikmani hosil qiladi. Bunday siklopentadiyenil halqasi metal bilan koordinatsion bog' hosil qiladi. Bu bog' π -kompleks bog'i deb nomlanadi. Disiklopentadiyenil temirning sendvichli tuzilishi 1952-yilda magnit va spektral xossalari, rentgenostruktur ma'lumotlari asosida aniqlangan [5].

Ferrotsen sintez qilinib, uning tuzilishi aniqlangandan so'ng ko'plab metallotsenlar o'rganilgan.

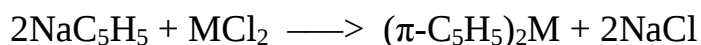
Metallotsenlar–organik moddalar bo'lib, siklopentadiyen va oraliq metallarning birikishidan hosil bo'lgan nobenzoid, aromatik xossaga ega kompleks birikmalardir. Metallotsenlar molekulası “sendvich” tuzilishli bo'ladi.



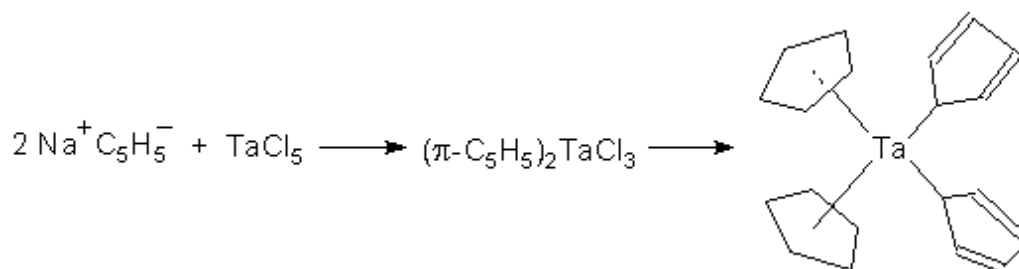
Deyarli barcha metallotsenlarda metall ligand bilan kovalent bog' orqali birikkan bo'ladi, ammo manganotsenda kimyoviy bog' Mn^{2+} kationi va C_5H_5 anioni bilan elektrostatik ta'sir natijasida hosil bo'lgan. Xromotsen va vanadotsenda ham kimyoviy bog' ion bog' xususiyatiga ega [6].

Ferrotsen kimyoviy jihatdan barqaror, lekin ayrim metallotsenlar beqarordir ($Ni > Co > V > Cr > Ti$).

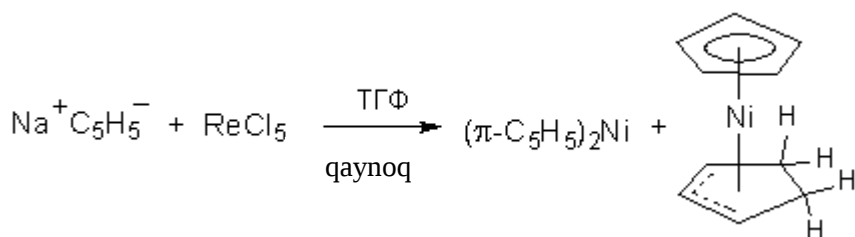
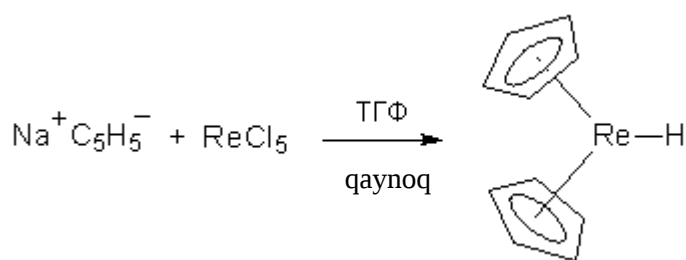
Metallotsenlar ishqoriy metallarning siklopentadiyen bilan hosil qilgan birikmasi va metallning tuzi yoki kompleksi ta'siri natijasida olinadi:



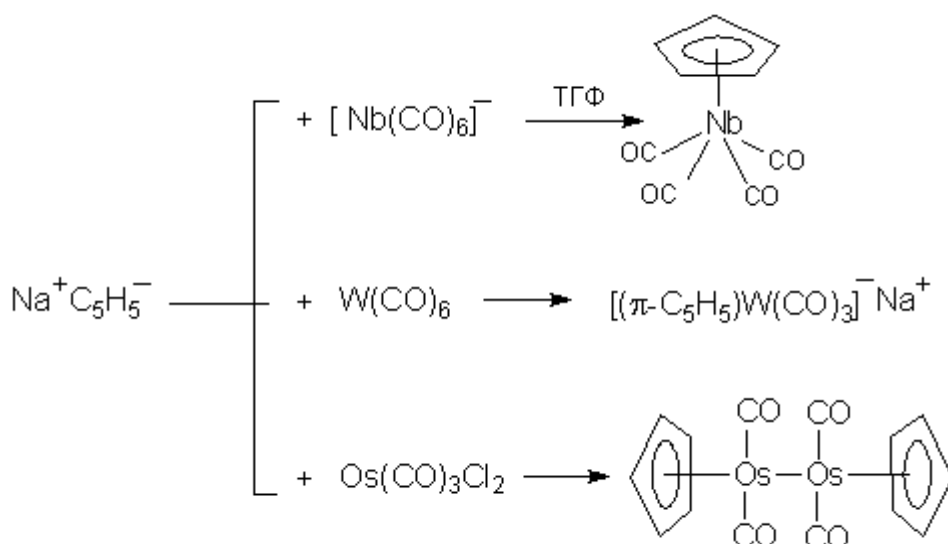
Reagentlarning mol nisbatlarini turlicha olib π -komplekslar, hattoki, σ -kompleks ham olish mumkin:



Ayrim hollarda reaksiya natijasida turli kutilmagan mahsulotlar ham olish mumkin:



Metallkarbinollari ishtirokida tegishli π -siklopentadienilmetallkarbinollar olinadi:



1-jadval. Ayrim metallotsenlarning fizik-kimyoviy xossalari

Birikma	Tashqi ko'rinishi, T _s , °C	CHISLO NESPARENNIX E	Boshqa xossalari
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	To'q sariq rangli kristall, 174	0	Ag ⁺ ning HNO ₃ eritmasida oksid-di; $\pi\text{-CpFe}^+ = \pi\text{-Cp}_2\text{Fe}$, E°=-0,3 B termik barqarorligi = 500°C
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	Qizil rangli kristall, 173	2	Havoda beqaror
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	Och yashil rangli kristal; 173	2	Qattiq fazada havoda stabil; Cp ₂ Ni ⁺ bilan

			oksidlanadi
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$	Suvdagi eritmasi sariq rangli	0	Havodagi CO_2 ni yutadi; termik barqarorligi $\sim 400^\circ$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	Och qizil rangli kristall; 230	0	Suvda oz erib $\pi\text{-CpTiOH}^+$ ni hosil qiladi; alkilalyuminiyli aralashmasi polimerlanish reaksiyalarida katalizator sifatida ishlatiladi
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$	Sariq rangli kristall; 163	0	Benzolda va boshqa erituvchilarda eriydi; kislotalarda $\pi\text{-CpWH}^{3+}$ ion hosil qilib eriydi [7].

Metallotsenlarning ko'pchiligi termik barqaror, ular suyuqlanganda parchalanmaydi. Metallotsenlar gidroliz va katalitik gidrogenlash reaksiyalariga kirishishi qiyin, ulardan ferrotsen benzolga nisbatan reaksiya qobiliyati passivroq. Ferrotsenning tuzilishi va xossalarini o'rganishlar shuni ko'rsatdiki, ferrotsen Fridel-Krafts usulida atsillanadi, butillitiy bilan metallanadi, sulfolanadi, ya'ni bu molekula tipik aromatik birikmalar kabi reaksiyalarga kirishadi. Qolgan metallotsenlar ham huddi ferrotsenga o'xshab reaksiyaga kirishadi. Xona haroratida ferrotsen kislorod ta'siriga chidamli, xromotsen esa alangalanib ketadi. Barcha metallotsenlar kislotali eritmalarda tegishli kationlargacha oksidlanadi. Ferrotsen kislotali muhitda ko'k-yashil, yuqori konsentratsiyali kislotali muhitda ferrotsiniy kationi $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ qo'ng'ir-qizil ranglarni namoyon qiladi. Ayrim metallotsenlarning tuzilishi 2-jadvalda keltirilgan:

2-jadval

Birikma	M-C bog' uzunligi, Å	C-C bog' uzunligi (C_5H_5 -halqada), Å	Boshqa bog'lar, Å
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$2,03\pm 0,02$	$1,43\pm 0,03$	C-H 1,09; halqalararo 3,25.
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$	$2,21\pm 0,01$	$1,43\pm 0,01$	halqalararo $3,68\pm 0,01$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$	2,22	-	halqalararo 3,71
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	$2,165\pm 0,025$	$1,42\pm 0,03$	Mn-CO $1,80\pm 0,02$; $\text{C}\equiv\text{O}$

			1,15±0,03
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$	2,107±0,001	-	Ni-N 1,676±0,02.
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	2,11±0,03	1,41±0,04	Fe-Fe 2,49±0,02; Fe-CO 1,75±0,03; Fe-CO (ko'priksimon) 1,85±0,03
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_3$	2,302-2,378	1,370-1,442	Mo-Mo 3,222; M-halqa 2,04; Mo-CH ₂ 2,38; Mo-CO 1,96
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$	2,15	-	Mn-CO 1,77
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	2,06±0,03	-	Co-C1 va C4 2,55; Co-C3 va C2 2,01; Q=36° (0,63 rad.)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5(\text{CH}_3)\text{O}$	2,07	1,43	Co-p-C ₅ H ₅ 1,67; Co- C ₅ (CH ₃) ₄ O 1,63; Q=9° (0,16 rad.)
$\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCOC}_2\text{F}_5\text{I}$	2,24	-	Rh-CF ₂ 2,09; Rh-CO 1,96
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	2,38	-	Ti-Cl 2,27-2,30
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]_2\text{O}$	2,35±0,05	-	Ti-O 1,78; Ti-Cl 2,25 [8].

Ferrotsen molekulasi qutbsiz ($\mu = 0,05 \text{ D}$) va diamagnetik xossalarga ega. IQ-spektrlar ko'rsatishicha birikmada bir tipdagi C-H bog'lari mavjud siklopentadiyenil anionida har bir uchlardagi atomlarning bir xil to'yinmaganligi ikkita bunday zarrachani ta'minlash bilan simmetrik bog'lanish hosil qilishi mumkinligini ko'rsatadi.

Hisoblashlarga ko'ra, ferrotsendan ferrotseniy ioniga o'tilganida temir atomidagi effektiv zaryad 0,1 dan kamroq o'zgaradi. Bundan ferrotsen uchun ma'lum bo'lgan eksperimental fakt, ya'ni myossboder spektrlarida neytrall molekula va ion bir xil izomer siljishga ega bo'lishi tushunarli bo'ladi. Agar izomer siljishini kovalentlik o'lchovi deb hisoblansa, ferrotsen va uning hosilalari temirning eng kovalent birikmalari hisoblanadi. Kristallida ferrotsen molekulasi

D_{5d} nuqtali guruh simmetriyali antiprizmatik tormozlangan konformatsiya holida bo‘ladi. Kristaldagi molekulani o‘rganilishida aniqlangan masofalar (Å da) Fe – C 2,000 – 2,075, C-C 1,4-1,41). Yuqori haroratda va gaz fazasida ferrotsen tormozlashgan va soyali, yonbosh konformatsiyada xam mavjud bo‘ladi D_{5d} va D_{yx} simmetriyali konformatsiyalar teng ko‘riladi. D_{5d} va D_{yx} konformatsiyalari energiyasi deyarli gaz fazadagi ferrotsen uchun ~1,1 kkal/molni tashkil etadi. Qattiq holatda bu to‘siq qiymati katta emas va tormozlangan konformatsiya kristall panjaradagi o‘zaro ta’sirlar bilan barqarorlashtirilgan.

Uzoq vaqt dovomida kristallarning sifati pastligi tufayli ferrotseniy kationi tuzlarining rentgenostruktur analizini olib borilishida qiyinchiliklar bo‘lgan. Tetroxlorferrat analizi bilan tadqiqotlarda ferrotsen kationi ferrotsendan farqli tarzda yonbosh konformatsiyaga egaligi, bunda halqalar fazasi orasidagi masofalar biroz kattalashgani (Fe–C masofasi ortadi) aniqlangan. Bu masofalar (Å da) quyidagicha $d_{Fe-C}=2,008$, $d_{C-C}=1,40$.

Ferrotsenning yuqori simmetrik “Sendvich” ligi uning ajoyib barqarorligi va boshqa temirning metalorganik birikmalarga nisbatan stabilligini belgilaydi. Ko‘p tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, ferrotsenning reaksiya qobiliyatining umumiy harakteri benzolni eslatadi. Bu esa ferrotsenni kashf etilishdan keyinroq, nobenzoid aromatik sistema deb ataladigan bo‘ldi. Ferrotsenlar uchun uch turdagi kimyoviy o‘zgarishlar xosdir: besh a‘zoli halqalar vodorodi o‘rin almashinishi, temir atomi bo‘yicha oksidlanish va temirning siklopentadiyenil halqalar bilan bog‘ning uzilishidir.

Fe-C bog‘i reaksiyaga kirishish qobiliyati kamroq. Shuning uchun u juda ham kuchli qaytaruvchilar ta’sirida uziladi. Masalan, katalizator ishtirok etgan (Reniya nikeli, 300° C, 2,5 MPA) vodorod yoki ishqoriy metallarning ammiakli eritmasida yoki aminlarda uzulishi mumkin. Ferrotsenning arenalar bilan reaksiyasi $AlCl_3$ bilan birga borganda bitta zanjiri arenga almashadi va $[Fe(C_5H_5)(aren)]^+$ kationi hosil bo‘ladi.

Qalay saqllovchi ferrotsenlar Fe-COOH va trietilol gidritlardan sintez qilib olinadi.

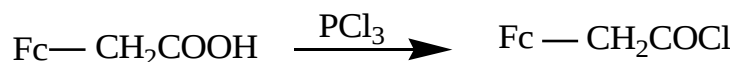


1,1-dimetilferrotsen-3-karbon kislota uchun xinidinli tuz olingan. Fc-COOH ning xlorangidridi, kislota PCl_3 , PCl_5 va $(\text{COCl})_2$ ning ta'sirida hosil bo'ladi.

Gomoannulyar aralashmali metil-, fenil-, va ferrotsenil karbon kislota xlorangidridi PCl_3 bilan ta'sirlashganda hosil bo'ladi.

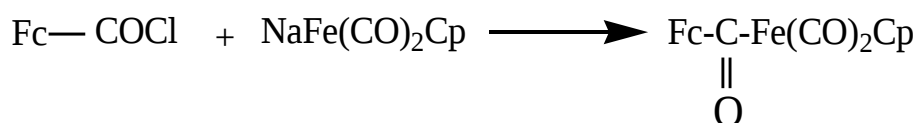
1,1-ferrotsendikarbon, 1,1-karbometoksi va 1,1-metilferrotsen kislota xlorangidridi $(\text{COCl})_2$ va PCl_3 o'zaro ta'sirida hosil bo'lgan.

PCl_3 ning ta'sirida ferrotsenil gruppasi va atrofli kislotalari hamda xlorangidrid hosil bo'ladi.

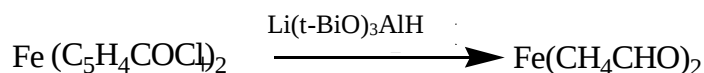


Kislota tionilxlorid ta'sirida p-benzolferrotsen karbon kislota xlorangidridi hosil bo'ladi. O-Ferrotsenilbenzol esa oksoamilxloridni kislota bilan ta'siridan hosil bo'ladi. Ferrotsenning xlorangidridli kislota atsillovchi agent sifatida amin, aminokislotalar va aromatik birikmalar uchun ishlatiladi.

Ferrotsen qatori kislotalarning xlorangidridlari AlCl_3 ta'sirida ichki molekulyar sikllanishni boshdan kechiradi. Diazometan, kislota xlorangidridlari bilan diazoketon hosil qiladi. U esa shu kislota gomologlarini hosil qilish uchun ishlatiladi.

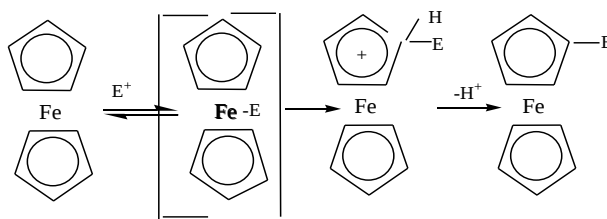


Metilferrotsen karbon kislotalarning gomoannulyar xlorangidridlari, dimetilkadmiy bilan ta'sirlashganda metilferrotsen izomerlari hosil bo'ladi. Pentoeritarsenitmetakril bilan reaksiyasidan, ferrotsenil gruppasi saqllovchi monomerlar hosil bo'ladi. Xlorangidrid 1,1-ferrotsendikarbon kislota bilan ta'siri natijasida poliefirlar hosil bo'ladi. Xlorangidrid 1,1-ferrotsenpolikarbon kislota va Fc-COCl ning Lyuis kislota bilan polikondensatsiyadan poliferrotsenketonlar hosil bo'ladi. $\text{Li(t-BiO)}_3\text{AlH}$ kislota xlorangidridining qaytarilishidan Diformin ferrotsen ajratilgan.



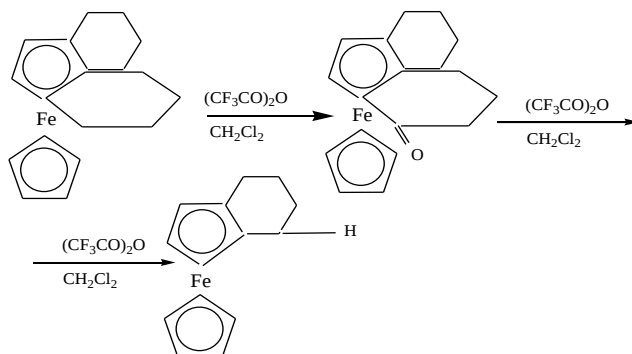
Temir atomi bo'yicha ferrotsenning oksidlanishi qaytar bo'lib, dastlabki neytral molekula bilan solishtirilganda kation – radikal zarracha geometriyasini sezilarli o'zgarishsiz boradi. Lekin siklopentadiyenil halqalar o'rinbosarlari temir atomining oksidlanish – qaytarilish xossalriga ta'sir etadi. Elektronokseptor o'rinbosarlar uning oksidlanish xossasini keskin pasaytiradi. Ferrotsen va uning hosilalari qutibsiz erituvchilarda yaxshi erib suvda deyarli erimaydi ferrotseni kationi tuzlari esa aksincha yaxshi eriydi. Yuqoridagi ikki ko'rsatilgan xossasi asosida siklopentadiyenil halqada elektronokseptor o'rinbosar tutgan ferrotsen va uning hosilalarini ajratishni sodda, lekin samarali usulni taklif etish mumkin.

Siklopentadiyenil halqa vodorodi o'rin almashinishi va boshqa o'rinbosarlar o'zgarishlarida temirning uglerod bilan bog'lari uzilmaydi. Me–C bog'i uzilmasdan turli o'zgarishlarga uchraydigan boshqa metallorganik birikma mavjud emas. Ferrotsenil guruhi barqaror radikal kabi o'zini tutib, bir birikmadan boshqasiga o'zgarimasdan o'ta oladi. Ferrotsen molekulasida ikki tipdagi nukleofil markazlar bor – C atomlari va temir atomi. Hozirgi kunda birinchi hujumga qaysi biri uchrashi ma'lum emas. Taxmin qilinishicha, metallotsenlarda elektrofil o'rin olish jarayonida kristall atomi katta ro'l o'ynaydi. O'rin olish reaksiyasi mexanizmiga ko'ra o'rin olishni birinchi bosqichiga elektrofilning temir atomiga tez qaytar birikishidan iborat. Ikkinchi, sekin boradigan bosqichda elektrofilni halqaga yoyilishi natijasida hosil bo'ladigan endosiklik σ –kompleksdan iborat. Uchinchi bosqichda proton tez ajraladi va o'rin almashingan ferrotsen hosil bo'ladi

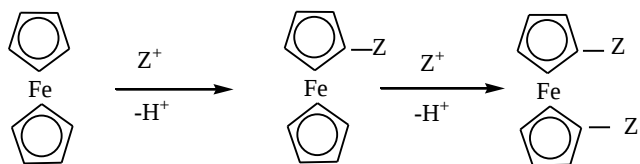


Taklif etilgan mexanizmni o'ziga xosligi elektrofilni besh a'zoli halqaga temir tomonidan yaqinlashuvidir. Kislotalarning epilyar juftligini ichki molekulyar

atsillash tadqiqotlari ko'rsatishicha, triftorsirka kislota ta'sirida ikkala kislota gomosiklik ketonga sikllanadi. Bunda ekzo- kislotani sikllanish tezligi endo- kislota sikllanish tezligidan biroz yuqoriroqdir.



So'ngi yillarda maqolalarda taxmin qilinishicha, dag'al elektrofil ferrotsenni siklopentadiyenil halqani biri tomonidan ferrotsenga hujum qilsa (ekzo- hujum), yumshoq elektrozollar avval metall bilan komplekslar hosil qilib, so'ngra besh a'zoli halqalarga hujum qiladi (endo-hujum). C_5H_5 - halqa vodorodlari turli guruhlarga o'rin almashinadi. Elektrofil o'rin olishda avval bitta vodorod atomi so'ngra boshqa C_5H_5 - halqadagi vodorod o'rin almashadi [9].



1.3. Aromatiklik haqida tushuncha

Arenlar (aromatik uglevodorod birikmalari) - to'yinmagan, siklik, yopiq xalqali, barcha atomlari bir tekislikda yotuvchi, planar birikmalar bo'lib, molekulasida Xyukkel qoidasiga bo'ysinuvchi, $4n+2$ sondagi o'zaro qoplashgan p -elektronlarga ega bo'lgan kon'yugirlangan sistemadir [5].

Aromatik uglevodorodlarning dastlabki vakillari hidli moddalar bo'lgani sababli, ular *aromatik* deb nomlangan. Aslida esa, umuman hushbo'y bo'lmagan, hatto qo'lansa hidli, ayrimlari esa hidsiz bo'lgan aromatik birikmalar mavjudligi ma'lum. Shuningdek, ko'pgina karbosiklik va geterosiklik birikmalar ham aromatik xususiyatli bo'lishi tajribalar yordamida aniqlangan.

Benzol molekulasi o'ziga xos energetik barqarorlikka ega. Molekulasi shartli to'yinmagan bo'lsada, to'yingan uglevodorodlarga xos birikish reaksiyalariga qiyin, o'rin olish reaksiyalariga esa, nisbatan oson kirishadi. Keyinchalik kondensirlangan polisiklik birikmalar ham aromatik birikmalarga kiritilgan. Shuni ta'kidlash joizki, kondensirlangan polisiklik birikmalar o'rin olish reaksiyalaridan tashqari birikish, oksidlanish reaksiyalariga ham oson kirishadi.

Benzol qatori birikmalar deyarli barcha reaksiyalarda aromatik xalqani saqlab qolishga, qayta tiklanishga (regeneratsiya) moyil. Kondensirlangan polisiklik birikmalarda esa qayta tiklanish qobiliyati kamroq. Bu ayniqsa, chiziqli kondensirlangan polisiklik birikmalarda yaqqol ko'rinadi. Perkondensirlangan aromatik birikmalarda esa (fenantren kabi) qayta tiklanish qobiliyati past va bu jihatdan ular naftalinga o'xshaydi [10].

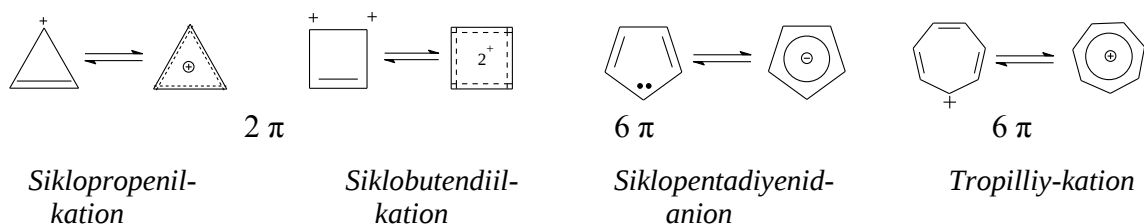
Benzol halqasining barqarorligini nazariy kvant kimyoviy hisoblashlar asosida 1931-yilda nemis fizigi E. Xyukkel tushuntirib berdi. Kon'yugirlangan yopiq siklik sistemalarda energetik jihatdan qulay bo'lgan π -elektronlarning siklik delokalizatsiyasi sodir bo'lishini ta'kidlagan. Siklik tutash sistemalar uchun "aynigan" orbitallar xarakterlidir. Xyukkelning taxminicha, sistemaning barqarorligi mazkur orbitallarni elektronlar bilan to'lishiga bog'liq. Hisoblashlar natijalariga ko'ra, ikkala bog'lovchi "aynigan" orbital elektronlar bilan to'lganda (4 ta π -elektronli) barqaror sistemalar hosil bo'ladi. Shuningdek, har bir siklik sistema ikkita π -elektronli eng quyi joylashgan bitta orbitalga ega. Bundan kelib chiqib, Xyukkel siklik tutash sistemalarning barqarorligi qoidasini ishlab chiqdi.

Qoida: *halqada $4n+2$ ta π -elektron tutvchi siklik planar tutash sistemalar barqaror hisoblanadi. Bunda $n=0,1,2,\dots$ (n - butun sonlar). Shunday qilib 2, 6, 10, 12,... ta qoplashgan p-elektronli, siklik, planar sistemalar barqaror bo'ladi.*

Shuni ta'kidlash kerakki, Xyukkelning qoidasi faqat yassi tuzilishli mono- va polisiklik sistemalarga taalluqlidir. Polisiklik sistemalarda, masalan, naftalin, fenantrenda "aynigan" molekulyar orbitallar mavjud emas, shuningdek, ularning barqarorligini xarakterlovchi umumiy qoidalar ham yo'q. Ushbu birikmalarning

barqarorligini baholash har bir birikma uchun alohida hisoblash o'tkazilgandan keyin mumkin bo'ladi.

Xyukkel qoidasi asosida benzol qatori aromatik birikmalarining va qisman polisiklik birikmalarning barqarorligi va reaksiya qobiliyatini tushuntirish mumkin bo'ladi. Barqarorlik effekti faqat olti a'zoli sistemalarga emas, balki, π -elektronlari soni Xyukkel qoidasiga muvofiq keladigan uch-, to'rt-, besh- va yetti va h.k. a'zoli sistemalarga ham xos ekanligi nazariy jihatdan asoslangan.



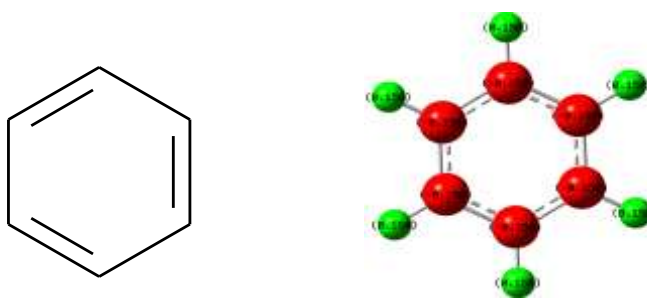
Keyinchalik shunday birikmalar sintez qilinib, batafsil o'rganilgan. Geteroxalqali, p-elektronlari soni Xyukkel qoidasiga muvofiq keladigan siklik tutash sistemalar aniqlanib (piridin, pirimidin kabi), ular *nobenzoid aromatik birikmalar* deb nomlangan.

Agar siklik tutash sistemada p-elektronlar soni Xyukkel qoidasiga muvofiq kelmasa, bunday birikmalar odatda beqaror bo'ladi. Mazkur sistemalar ba'zan *antiaromatik sistemalar* deyiladi.

Shuni ham ta'kidlash zarurki, katta halqali siklik tutash sistemalarda π -elektronlar soni rasman Xyukkel qoidasiga muvofiq kelsada (masalan, 14 ta, 18 ta va h.k.), ularning molekulasini planar bo'lmaydi va barqarorligi ham kamayadi.

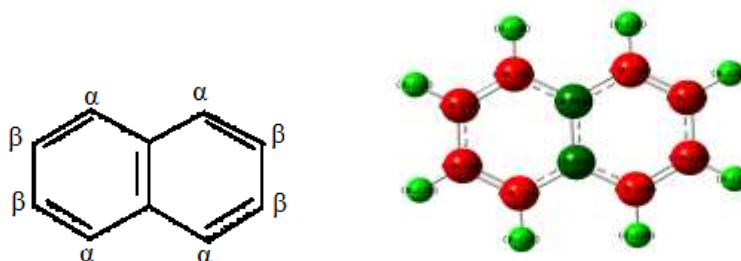
Mazkur tadqiqot obyekti sifatida benzol, naftalin hamda fenantren olinib, birikmalarning barqarorligini zamonaviy kvant kimyoviy dastur GAUSSIAN 98W asosida o'rganildi. Ularning energiyasi, geometriyasi, hamda dipol momentlarini hisoblashda DFT/B3LYP gibrid metodi 6-31G bazisidan foydalanildi [11].

Benzol – 6-xalqali arenlar sinfining birinchi vakili. Uni birinchi marta 1825 – yilda toshko'mir gazidan M. Faradey ajratib olgan. 1834-yilda E. Mitcherlix uni benzoy kislota tuzlarini qizdirib olgan, Yu.Libix uni benzol deb atashni taklif etgan. 1865-yilda A.Kekule benzolning quyidagi tuzilishini taklif etdi.



Benzoldagi (I) barcha uglerod atomlarida elektron zaryad bir xil bo'lib, $q_C = -1,50e$ ga, har bir vodorod atomlarida esa bu qiymat esa $q_H = +1,50 e$ ga teng. Ya'ni molekuladagi barcha elektronlar zichligi halqa bo'ylab bir xilda delokallangan, molekulada simmetriya, planar, binobarin, C-H bog' tabiati qutbli, ammo molekula qutbsiz. Shuning uchun benzol birikish reaksiyalaridan ko'ra o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi.

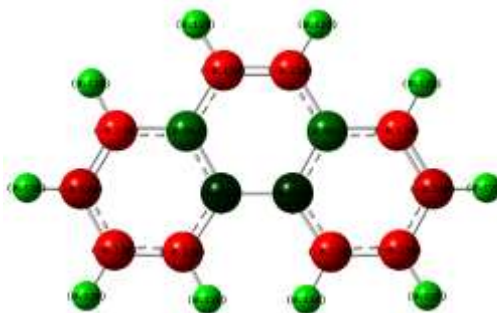
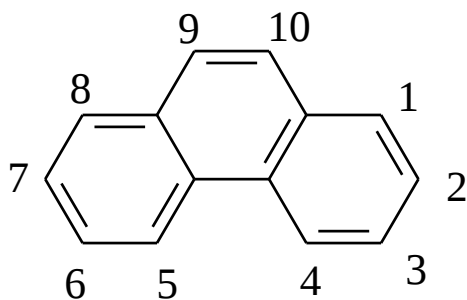
Naftalin – birinchi marta 1819-yilda Garden tomonidan toshko'mir smolasidan ajratib olingan. 1866-yili K.Grabe uning tuzilish formulasini taklif etgan.



Naftalin (II) molekulasi kondensirlangan halqali aromatik sistema bo'lib, u *angulyar* kondensirlangan sistema guruhiga mansub. Bu molekuladagi uglerod atomlari joylanishiga ko'ra, zaryad taqsimoti va geometrik kattaliklari turlicha. Masalan, α - va β -holatlardagi 4 tadan uglerod atomlarining elektron zaryadlari mos ravishda $q_C = -0,154e$ va $q_C = -0,130e$ ga; kondensirlangan qismdagi 2 ta uglerod atomlarida esa $q_C = +0,064e$ ga teng. Vodorod atomlari uchun α - va β - holatlarda elektron zaryadlari mod ravishda $q_{H\alpha} = +0,128e$ va $q_{H\beta} = +0,125e$ ga tengligi hisoblashlar orqali topildi.

Fenantrenni 1872-yilda toshko'mir smolasidan K.Grabe ajratib olgan. Fenantren antratsenning struktura izomeri hisoblanadi. Uning antratsenga nisbatan elektronodonorlik xossasi sustroq va aromatiklik xossasi kuchliroq. Bu fenantren

molekulasida π -elektronlarning o‘zaro ta’sirlashuvi kuchliroq ekanligidan dalolat beradi.



Fenantren (**III**) molekulasida 9- va 10-holatdagi uglerod atomlari asosiy reaksiyon markazlardir.

3-jadval. 6-31G bazisida olingan molekulalarning to‘la energiyalari

Molekula	Et, kkal/mol	Dipol momenti, Debay (D)
I	-232.25 a.u	0,000
II	-385.81	0,000
III	-539.42	0,034

Olib borilgan hisoblashlar natijalarga ko‘ra, benzolda C-C valent bog‘ining uzunligi ($d_{C-C} = 0,1398 \text{ nm}$), C-H bog‘ining uzunligi ($d_{C-H} = 0,108 \text{ nm}$), halqa ichki valent burchak $\varphi_{C-C-C} = 119,99^\circ$ ga teng. Bu natija adabiyotlarda berilgan natijalarga juda mos keladi.

4-jadval. Hisob metodida olingan naftalin molekulasini geometriyasi.

t/r	Geometrik parametr	6-31G	Nazariy natijalar [5-10]
1.	$d_{C9-C10}, \text{ nm}$	0,1424	0,142
2.	$d_{C1-C10}, \text{ nm}$	0,138	0,138
3.	$d_{C-H}, \text{ nm}$	0,1085	0,109
4.	$\varphi_{C-C-H}, ^\circ$	118,69	120°
5.	Valent burchak, $^\circ$	$118,85^\circ$	$119,5^\circ$

Jadvaldagi natijalardan ko‘rinib turibdiki, tanlangan GAUSSIAN 98W dasturi DFT/B3LYP metodi 6-31G bazasida olib borilgan hisoblashlar natijalari

adabiyotlardan olingan natijalarga oʻrtacha **98.9 %** aniqlik bilan mos kelishi aniqlandi.

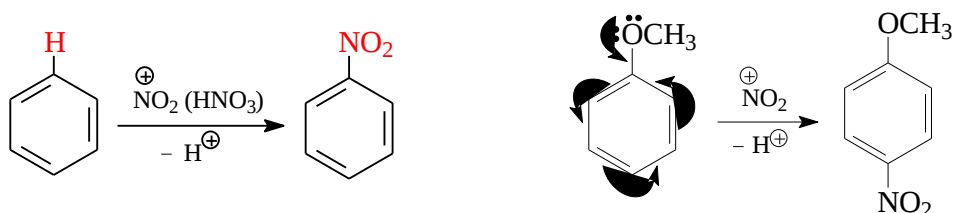
Bu esa, nazariy hisoblash metodi va amaliy natijalarini turli sinf vakillari geometriyasi va zaryad taqsimoti, shu orqali moddalar reaksiya qobiliyatlarini baholash imkoni mavjudligini koʻrsatadi.

1.2.1. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI

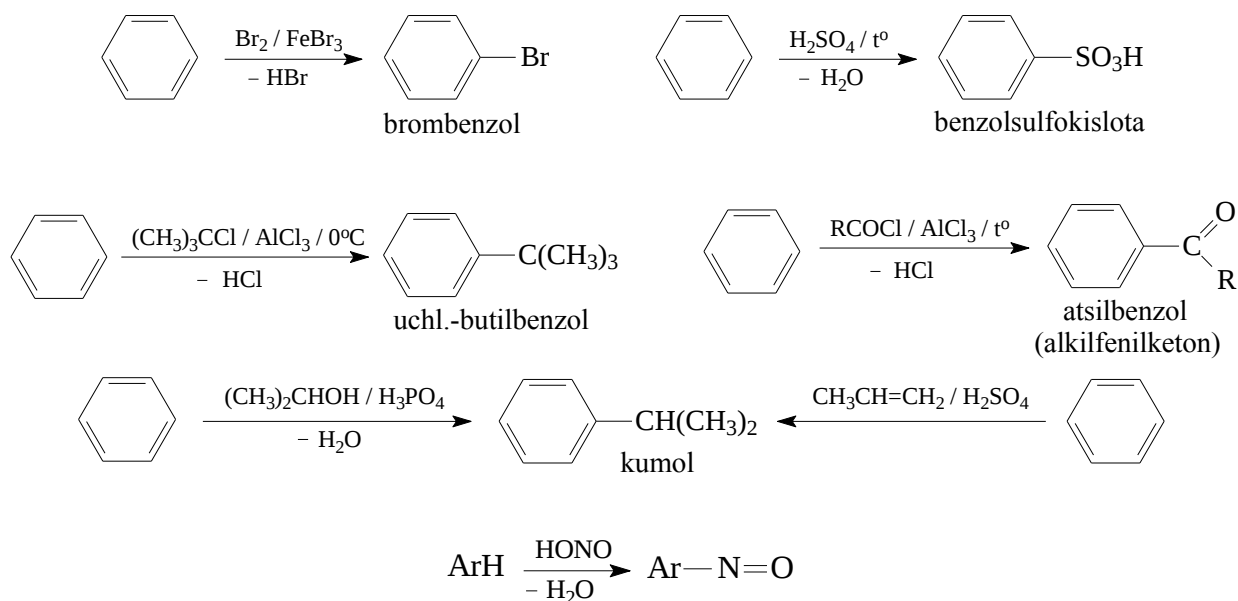
1. Almashinish reaksiyasining turlari

Benzol halqasida almashinish reagent tabiatiga koʻra 3 xil boʻladi:

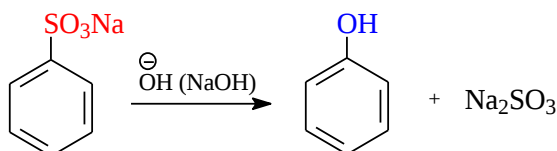
1. *Elektrofil almashinish* (электрофильное замещение; electrophilic substitution). Bunda reagent musbat zaryadga yoki qisman musbat zaryadga ega boʻladi. Unga almashinayotgan vodorod esa proton H^+ holida ajraladi [12].



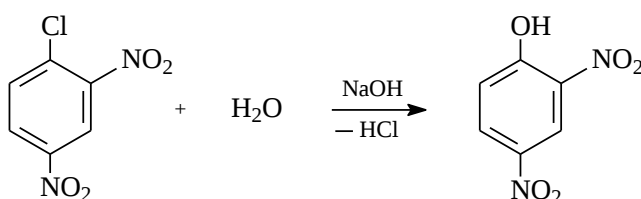
Benzol halqasidagi elektrofil almashinish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Aromatik halqadagi π -elektron bulutlarning mavjudligi elektrofil zarrachalar hujumiga moyillik tugʻdiradi. Misollar:



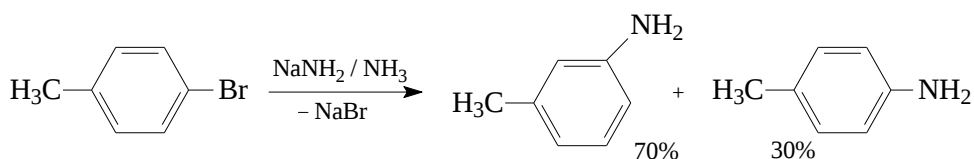
2. *Nukleofil almashinish.* Manfiy yoki qisman manfiy zaryadga ega bo'lgan hamda elektronga boy nukleofil zarracha ta'sirida aromatik halqadagi o'rinbosar juft elektron bilan birga ajraladi. Masalan, benzolsulfokislolaning natriyli tuziga ishqor ta'sirida sulfoguruhning $-OH$ ga nukleofil almashinishidan sanoat miqyosida fenol olinadi.



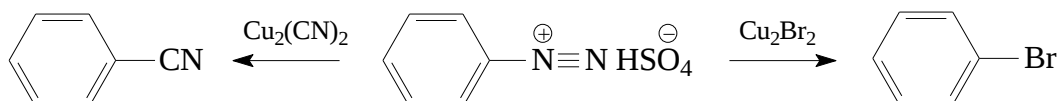
Bu reaksiya qiyin sharoit (yuqori harorat va bosim)da ketadi. Aromatik halqada nukleofil almashinish oddiy sharoitda va oson borishi uchun yadroda, almashinayotgan guruhga nisbatan o- va p-holatlarda bir yoki bir nechta elektronaktseptor guruh ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CF}_3$ kabi) bo'lishi kerak. Masalan:



Agar aromatik yadroda elektrondonor o'rinbosar mavjud bo'lsa, nukleofil almashinish yanada qiyinlashadi.



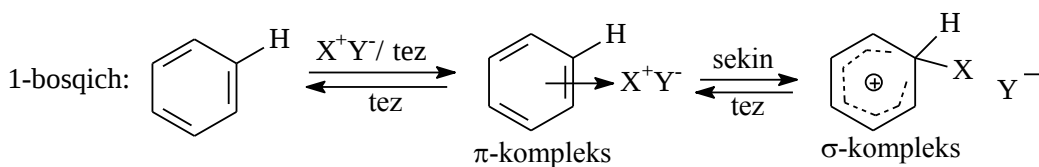
3. *Radikal almashinish.* Toq elektronli $\text{R}^\bullet$ radikalning hujumi ta'sirida yadroga bog'langan H ham toq elektron bilan ajralib chiqadi. Bu radikal almashinish deb ataladi. Aromatik yadroda radikal almashinish kam uchraydi. Bunga Zandmeyer reaksiyasini misol keltirish mumkin:



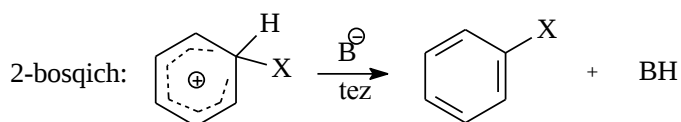
Oldingi bobda keltirilgan Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi ham radikal almashinishdir.

Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi

Yopiq π -elektronli sistemaga ega bo'lgan aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'ladi. Kinetik usuldagi tadqiqotlarda bunday reaksiyalarning ko'pchiligi ikki bosqichli mexanizmida borishi aniqlangan. *Birinchi*, sekin boruvchi bosqichda elektrofil zarracha aromatik yadroga bog'lanadi, bunda aromatik elektron sistemaga putur etadi va yadrodagi hujumga uchragan S atomi orbitallari sp^3 -gibridlanish holatiga o'tadi [13]:



Aromatik sistema qayta tiklanishi va energiya yutug'i hisobiga *ikkinchi* bosqich oson va tez sodir bo'ladi:

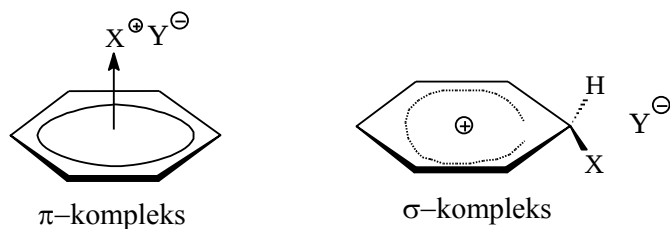


Reaksiya tezligi $v = d[ArE] / dt = k_2 [E^+] [ArH]$ formula bilan ifodalanadi.

Birinchi bosqichda oraliq holat - π -kompleks tez hosil bo'ladi. π -Kompleks koordinatsion birikma bo'lib, uning tarkibidagi oson qutblanuvchan π -elektronlarga ega aromatik birikma donor, yuqori elektron moyillikka ega bo'lgan galogenlar, vodorodgalogenidlar, kuchli mineral kislotalar, ba'zi metallarning suvsiz galogenidlari aktseptor vazifasini bajaradi.

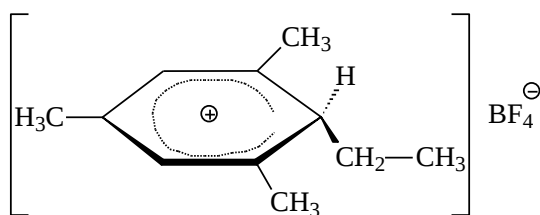
Elektrofil zarracha ta'sirlashuvchi moddaning aniq biror atomi bilan kovalent bog' hosil qilmagan π -komplekslar haqiqiy kimyoviy birikma emas. Benzol yadrosi hosil qilgan π -komplekslar katta hajmiy tuzilishga ega, chunki, aromatik

birikmaning π -elektronlari zichligi eng katta bo'lgan qismi benzol halqasining har ikki tomonida joylashgan bo'ladi.



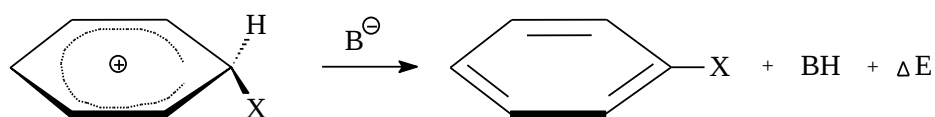
π -Komplekslar tuzilishi spektral usullarda o'rganilgan. π -Kompleksdan farqli ravishda haqiqiy kimyoviy birikma bo'lgan σ -kompleksda X^+ elektrofil zarracha benzol halqasining 2ta π -elektronlari bilan kovalent bog' hosil qiladi. Ya'ni σ -kompleksda elektrofil zarracha π -kompleksga nisbatan aromatik molekula tarkibiga chuqurroq kirib boradi. Bunda aromatik halqadagi C atomlaridan biri sp^3 -gibridlangan holatga o'tadi. Natijada benzol halqasidagi molekula simmetriyasi buziladi, X^+ va H atomi halqa tekisligidan tashqarida yotadi. Benzol halqasining bog' hosil qilishda qatnashmagan 4ta π -elektroni 5ta C atomi bo'ylab tekis taqsimlanadi. Bunday tuzilish aromatik halqaga nisbatan ancha beqaror ($\sim 84\text{kJ/mol}$) hisoblanadi.

1,3,5-Trimetilbenzol (mezitilen)ni etilftorid bilan BF_3 ishtirokidagi alkillash reaksiyasida hosil bo'ladigan σ -kompleks ajratib olingan va tuzilishi tasdiqlangan.



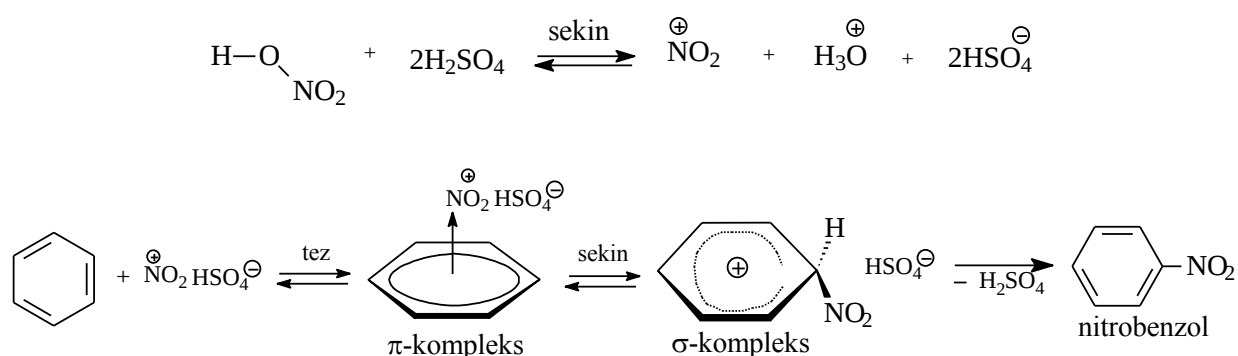
Elektrondonor guruhlar aromatik yadroning elektron zichligini, shuningdek, elektrofil almashinishdagi π - hamda σ -komplekslarning barqarorligini oshiradi.

Elektrofil almashinish reaksiyasi σ -kompleksdan protonning ajralishi va aromatik sistemaning qayta tiklanishi bilan yakunlanadi. Bu jarayonda reaksiya muhitda mavjud bo'lgan asos tabiatli B^- anion ham qatnashadi va natijada katta energiya ajralib chiqadi.

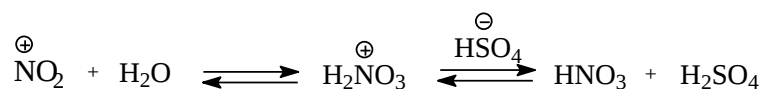


Elektrofil almashinish reaksiyalariga misol qilib nitrolash, nitrozolash, sulfolash, galogenlash, alkillash, atsillash, deyteriylash, xlormetillash, amino- va amidoalkillash, azobirikmalar olish, merkurlash va boshqa reaksiyalarni keltirish mumkin.

Nitrolash reaksiyasi nitrolovchi aralashmadan hosil bo'lgan nitroniy (NO_2^+) kationining aromatik yadroga hujumi bilan boshlanadi [14]:

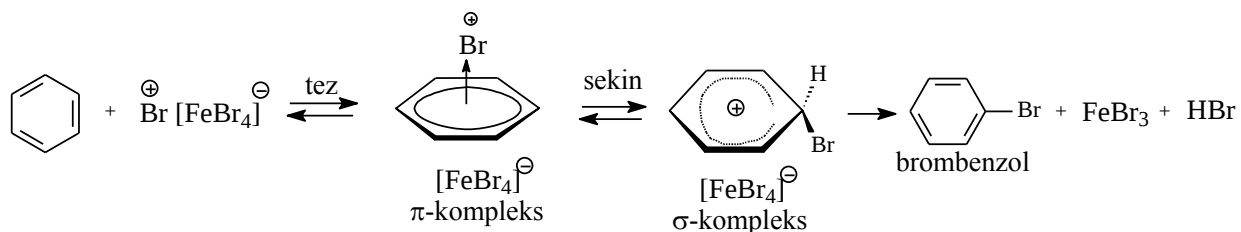


Reksion aralashmada suv miqdorining ko'payishi nitroniy kationi konsentratsiyasini kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi ham kamayadi:



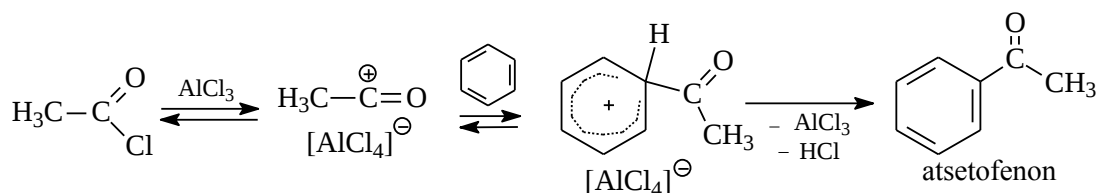
Nitrolovchi agentlar sifatida nitroniy tuzi $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, atsilnitratlar, kislotali katalizatorlar ishtirokida N_2O_5 , suyultirilgan nitrat kislota kabi birikmalar ham ishlatilishi mumkin.

Galogenlash – suvsiz metall galogenidlar ta'sirida hosil qilingan qutblangan galogen molekulari musbat qutbi bilan aromatik birikmaga hujum qiladi:



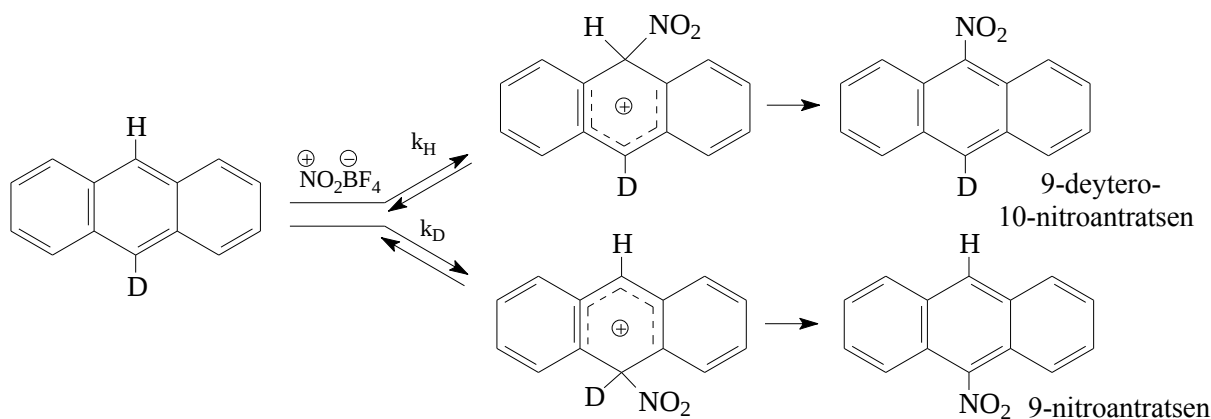
Atsillash – aromatik halqaga RCO- atsil guruhini kiritish jarayoni bo'lib, u odatda

AlCl_3 katalizatorligida kislota galogenangidridlari va angidridlari ta'sirida amalga oshiriladi:



Kislota katalizatorligida karbon kislotalar va ularning tuzlari ham atsillovchi agentlar bo'lishi mumkin.

Kinetik izotop effekti (KIE) odatdagi birikma qatnashgan reaksiya tezligi konstantasining (k_H) tarkibida boshqa izotop saqlagan o'xshash birikma reaksiya tezligi konstantasiga (k_D , k_T) nisbati sifatida o'lchanadi. Masalan: k_H/k_D , k_H/k_T , $k_{C(12)}/k_{C(14)}$. Tarkibida deyteriy (D) yoki tritiy (T) tutgan birikmalarning protiy (H) tutgan birikmalarga nisbatan reaksiya tezliklarida katta farqlar kuzatiladi. Chunki vodorod izotoplarining massalari bir-biridan katta farq qiladi. KIE k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 10-20 bo'lganida kuzatiladi. KIE mavjudligi C-H bog'ining uzilish bosqichi reaksiya tezligiga ta'sir qilishini bildiradi. k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 1 ga teng bo'lganida KIE kuzatilmaydi. Bunday reaksiyalarda σ -kompleks hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi. Aromatik qatordagi ko'pgina elektrofil almashinish reaksiyalarida KIE kuzatilmaydi. Ammo antratsenni $^+\text{NO}_2\text{BF}_4$ kompleksi bilan nitrolashda KIE kuzatiladi, uning qiymati erituvchiga bog'liq. DMSOda olib borilgan reaksiya uchun $k_H/k_D = 2.6$, atsetonitrildagi reaksiya uchun esa $k_H/k_D = 6.1$ bo'ladi. DMSO atsetonitrilga nisbatan kuchli asoslik xossalariga ega erituvchi bo'lib, protonning ajralish bosqichi tezligini oshiradi. Natijada KIE qiymati kichik (2.6) bo'ladi. Kuchsiz asoslik xossalariga ega bo'lgan atsetonitril σ -kompleksdan protonning ajralishini tezlashtira olmaydi. Bu esa ushbu bosqichning reaksiya tezligini belgilashda qatnashishiga olib keladi va KIE qiymati ortadi (6.1):



Aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha alkillash va atsillash reaksiyalarida quyidagi cheklanish holatlari mavjud:

1. Alkillash reaksiyalarida qo'shimcha reaksiya sifatida elektrofil agentning izomerlanishi va polialkillanish kuzatiladi.
2. Halqasida kuchli elektronaktseptor guruh tutgan birikmalar alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishmaydi. Bunday o'rinbosarlar benzol halqasiga elektrofil hujumini sustlashtirish bilan birga AlCl_3 bilan kompleks hosil qiladi. Shuning uchun Fridel-Krafts reaksiyasi nitrofenol, anilin kabi (Lyuis asoslari) birikmalarga qo'llanilmaydi.
3. Arilgalogenidlar karbokation hosil qila olmasligi sababli Fridel-Krafts reaksiyasida ishlatilmaydi.

1.2.2. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya

Benzol molekulasida simmetrik tuzilishga ega bo'lganligi sababli σ -kompleks hosil bo'lishida elektrofil zarracha istalgan uglerod atomiga bir xil ehtimollik bilan hujum qilishi mumkin.

Aromatik halqada bitta o'rinbosar bo'lganida uning ta'sirida aromatik halqa elektron zichligi qayta taqsimlanadi. O'rinbosar ta'siridagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi elektrofil almashinish reaksiyasi yo'nalishi (*orientatsiya*) ni belgilaydi. Elektrondonor o'rinbosarlar elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi, elektronaktseptor o'rinbosarlar esa qiyinlashtiradi. Benzol halqasidagi π -elektron bulut simmetriyasi o'rinbosar ta'sirida buziladi, elektrofil zarracha elektron zichligi katta C atomiga hujum qiladi. O'rinbosarlarning

tabiatiga qarab elektrofil almashinish reaksiyalarida *mono*-almashgan aromatik uglevodorodlarda *orto*-, *meta*-, *para*- holatlarda almashinish sodir bo‘ladi.

Benzol halqasidagi o‘rinbosarlar hujum qilayotgan elektrofil zarrachani qaysi holatga yo‘naltirishiga ko‘ra ikkiga bo‘linadi:

1. *I-tur o‘rinbosarlar* yoki *orto-para-orientantlar* – elektrofil zarrachani *orto*- va *para*- holatlarga yo‘naltiruvchi ta’sirga ega:

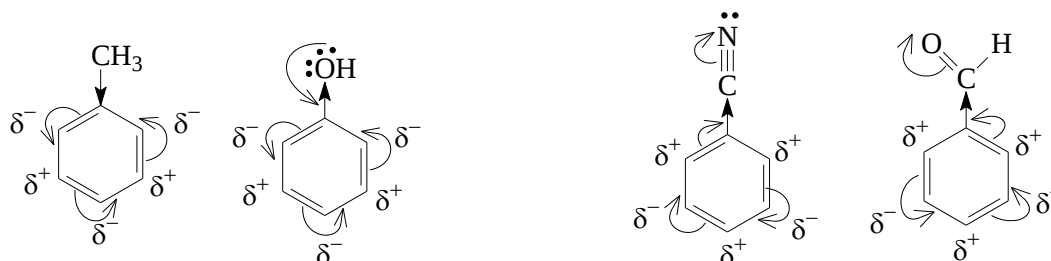
-OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -CH₃ (alkil guruhlar), -SH, -SR, -NHCOR, -Hal; [15]

2. *II-tur o‘rinbosarlar* yoki *meta-orientantlar* – elektrofil zarrachani *meta*- holatga yo‘naltiruvchi ta’sirga ega:

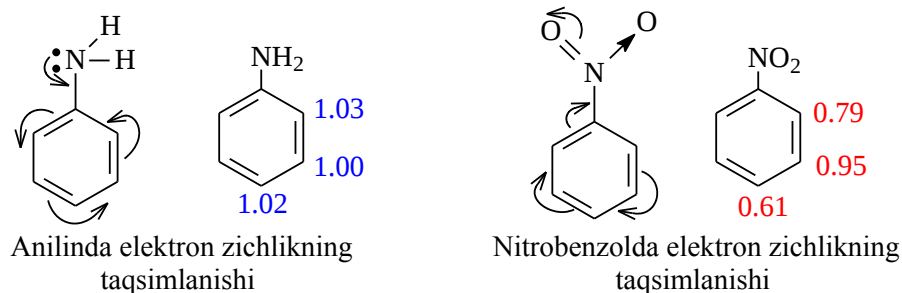
-⁺NH₃, -NO₂, -SO₃H, -CHal₃, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CN.

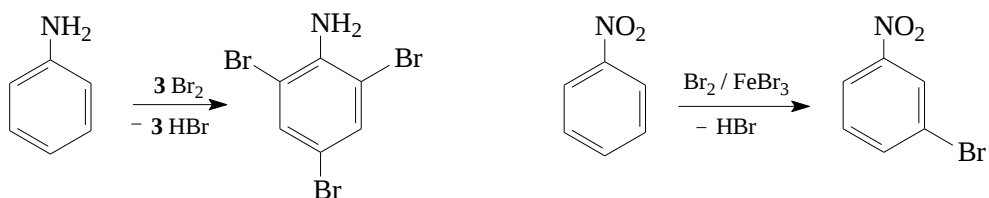
Keltirilgan qatorlarda o‘rinbosarlarning yo‘naltiruvchi ta’siri joylashish o‘rniga ko‘ra chapdan o‘ngga kamayib boradi.

Benzol yadrosida I-tur o‘rinbosarlar bo‘lganida (galogenlardan tashqari) almashinish benzolga nisbatan oson, II-tur o‘rinbosarlar hamda galogenlar bo‘lganida esa almashinish benzolga nisbatan qiyin kechadi. Bu keltirilgan o‘rinbosarlar ta’sirida benzol halqasidagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi bilan tushuntiriladi. Masalan:

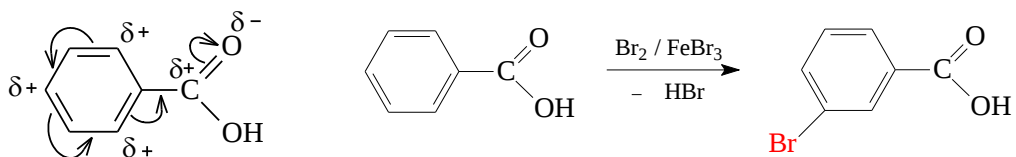


Molekularidagi elektron zichlikning taqsimlanishi anilinda elektrofil almashinish *orto*- va *para*- holatlarda, nitrobenzolda esa *meta*-holatga ketishini ko‘rsatadi:



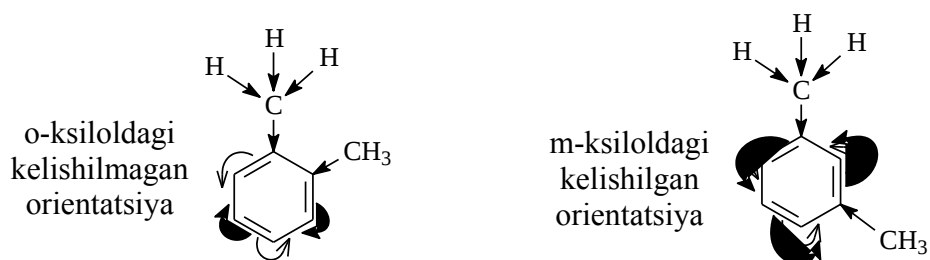


Har qanday o‘rinbosar benzol yadrosi bilan ikki xil ta’sirlashadi: induktiv ta’sir ($\pm I$ -effekt) va mezomer ta’sir ($\pm M$ -effekt). Bu ta’sirlar natijasida benzol halqasida elektron zichlikning sezilarli darajada o‘zgarishi (ortishi yoki kamayishi) kuzatiladi. Masalan, benzoy kislotaning karbonil guruhidagi qutblanish sababli uning yadroga bog‘langan uglerod atomida elektron zichlik kamayadi (δ^+). Bu esa yadrodagi σ -bog‘ elektronlarining karboksil guruh tomon siljishiga ($-I$ ta’sir) va yadroning nisbatan elektron “tanqisligiga” olib keladi. Shuningdek, mezomer ta’sir tufayli *orto*- va *para*- holatlarda elektron tanqisligi ko‘proq bo‘ladi. Karboksil guruh qo‘sh bog‘i elektronlarining yadrodagi π -elektronlar bilan tutashishi (mezomer ta’sir) quyidagicha ko‘rsatilishi mumkin:

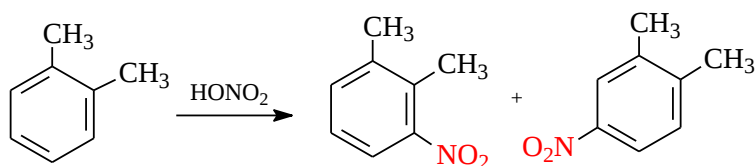


Karboksil guruh ta’sirida aromatik yadroning umumiy elektron zichligi kamaysa va elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinlashsa ham reaksiyaning *meta*-holatda ketishi kuzatiladi, chunki m-holatda elektron zichlik o- va p-holatlardagiga nisbatan ko‘proq bo‘ladi.

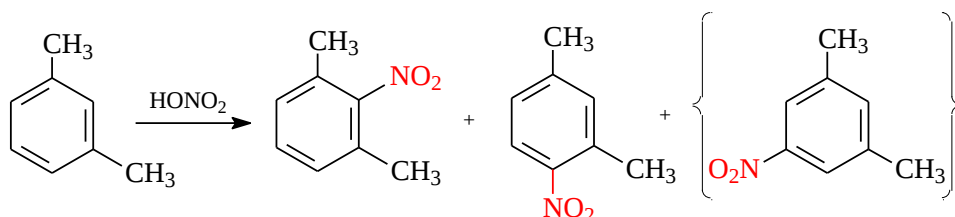
Aromatik halqada ikki va undan ortiq o‘rinbosarlar bo‘lganda ularning yadrodagi elektron zichlikka ta’siri o‘zaro mos kelishi yoki mos kelmasligi mumkin. Benzol halqasida 2ta o‘rinbosar bo‘lganida kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya kelib chiqadi. Masalan, o- va p-ksilollarda har ikki metil guruhlari ta’sirida halqadagi elektron zichliklar har xil o‘rinlarda ortadi (*kelishilmagan orientatsiya*). m-Ksilolda esa metil guruhlari bir xil o‘rinlardagi elektron zichliklarni oshiradi (*kelishilgan orientatsiya*):



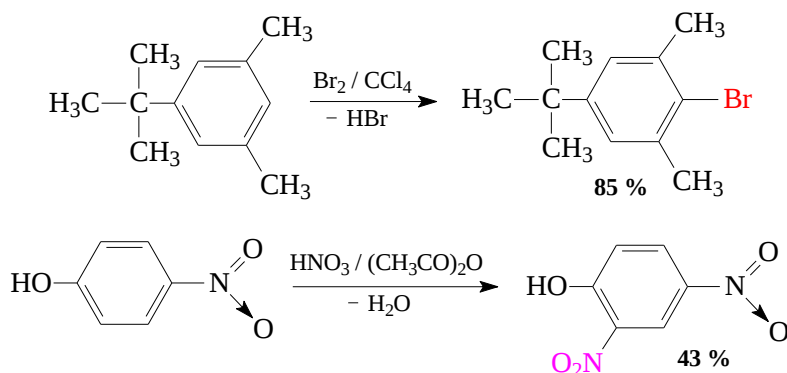
o-Ksilolning ekvimolyar nisbatdagi nitrolovchi agent bilan ta'siridan olinadigan ikki xil izomer *mono*-nitrohosilalarning miqdori *kelishilmagan orientatsiya* tufayli deyarli teng bo'ladi.



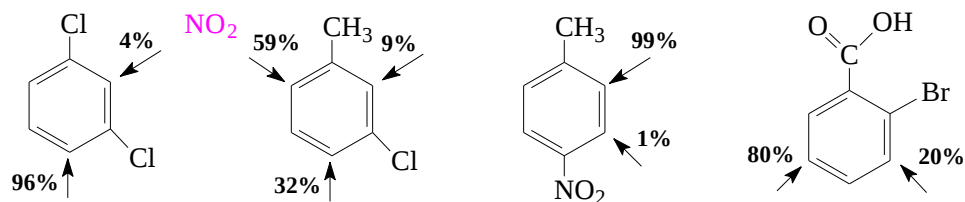
m-Ksilolni mononitrolashda esa *kelishilgan orientatsiya* tufayli 5-nitromahsulot deyarli hosil bo'lmaydi.



Kelishilgan orientatsiya 2ta I-guruh o'ribosari yoki 2ta II-guruh o'rinbosari o'zaro *meta*-holatda joylashganida kuzatiladi. Shuningdek, *kelishilgan orientatsiya* o'zaro *para*- yoki *orto*-holatlarda joylashgan 1ta I- va 1ta II-guruh o'rinbosari bo'lganida ham kuzatiladi. Masalan:



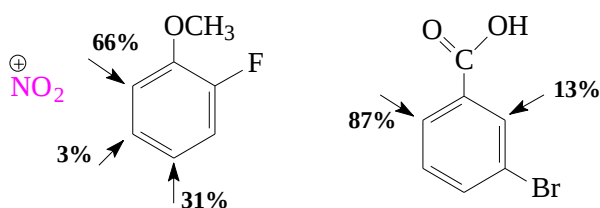
Quyida ikkita vodorodi almashgan benzolda nitrolash mahsulotlarining *kelishilgan orientatsiya* natijasida hosil bo'lish foizlari keltirilgan:



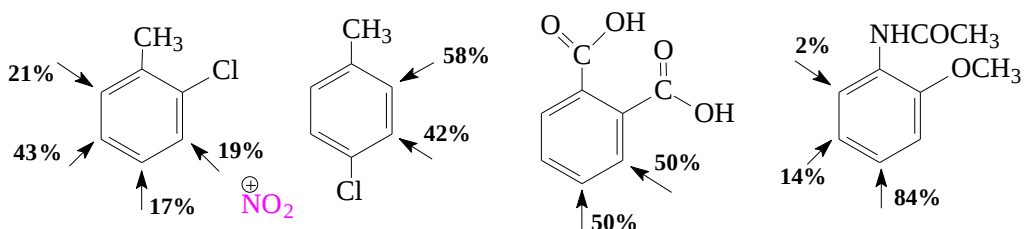
Agar 2ta o'rinbosar turli xil yo'naltiruvchi ta'sirga ega bo'lsa (*kelishilmagan orientatsiya*), ularni 3 turga bo'lish mumkin:

1. Kuchli faollashtiruvchi *orto-para-orientantlar* (NR_2 , NHR , NH_2 , OH , OR).
2. Alkil guruhlar va galogenlar.
3. Faollikni kamaytiruvchi *meta-orientantlar*.

Agar 2ta o'rinbosar har xil turga mansub bo'lsa, faollantiruvchi o'rinbosarning (*orto-para-orientant*) ta'siri *meta-orientant* ta'siridan ustunlik qiladi. Masalan, nitrolash:



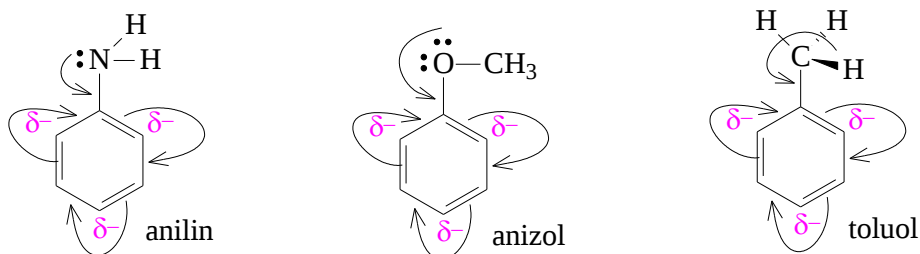
Kelishilmagan orientatsiyada bitta sinfga mansub 2ta o'rinbosar *orto-* va *para*-holatlarda qatnashsa izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Oxirgi misol elektrondonor NHCOOCH_3 guruh metoksil (OCH_3) guruhga nisbatan kuchli yo'naltiruvchi ta'sirga ega ekanligini ko'rsatadi.

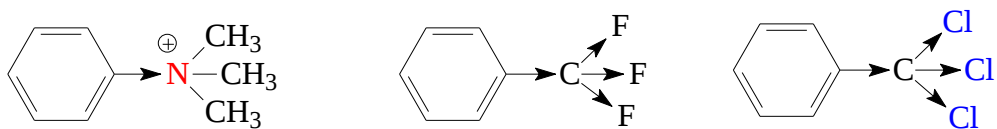
Orientatsiya dastlabki arenning o'z xossalarini namoyon qilishidir. Reaksion qobiliyat qisman bo'lsada dastlabki reagentlarning elektron tuzilishida o'z aksini topadi. Bunday yondashuv beqaror intermediatlarni, masalan, arenoniy ionlarini o'rganishdan ko'ra dastlabki reagentlarni o'rganish qulayligidan kelib chiqadi.

Almashgan benzollarda elektron zichlik notekis taqsimlangan. Boshqa omillarning ta'siri bo'lmaganda molekuladagi *statik elektron ta'sirlar* 2 xil bo'ladi. I-guruh o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlik ortadi, bu *orto-* va *para-* holatlarda *p,π-tutashish* (NH₂, OCH₃) va *σ,π-tutashish* (*giperkonyugatsiya*, toluolda –CH₃) hisobiga amalga oshadi:



Benzol halqasi II-guruh o'rinbosarlari (-NO₂, -COOH va h.k.) saqlaganda ularning (-M)- va (-I)-ta'sirlari tufayli halqaning elektron zichligi kamayadi, bu ayniqsa, *orto-* va *para-* holatlarda kuzatiladi.

O'rinbosarning mezomer ta'siri trimetilfenilammoniy kationi, triftormetil- va trixlormetilbenzol kabi molekulalarda sodir bo'lmaydi.



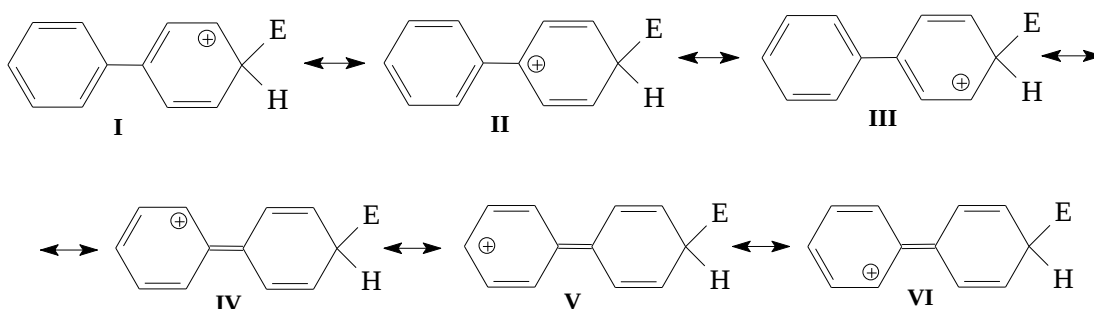
Bu birikmalardagi o'rinbosarlar benzol halqasiga faqat (-I)-ta'sir ko'rsatadi. Natijada *orto-* holatlarda musbat zaryadlar ko'proq to'planadi, *meta-* holatda kamroq, *para-* holatga esa ta'sir deyarli sezilmaydi. Ammo eksperimental ma'lumotlar bu guruhlarining *meta-* orientantligini ko'rsatgan, ya'ni bu hollarda *statik omillar* emas, balki *dinamik omillar* asosiy vazifani bajaradi.

Benzol halqalari o'zaro ajratilgan poliyadroli aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

Bu turdagi birikmalar vakili bifenil asosiy holatda molekulaning markaziy C-C bog'i atrofida erkin aylanish imkoniga ega. Eritmalarda uning benzol halqalari bir-biriga 45° burchak ostida joylashadi. Bifenilning stabillanish energiyasi benzolnikidan 2 marta katta, ya'ni 2ta benzol halqasi mustaqil (avtonom) xossalar namoyon qiladi.

Bifenilning elektrofil almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan faol bo'lmisligi tajribalarda ko'rsatilgan. Elektrofil reagentlar fenil halqalarining asosan *orto*- va *para*-holatlariga hujum qiladi, bunda *para*-holatdagi hujum hissassi katta bo'ladi. Chunki bir halqaning *orto*-vodorod atomlari ikkinchi halqaning *orto*-holatini fazoviy to'sadi va elektrofilning hujumini qiyinlashtiradi.

Elektrofil almashinish reaksiyalarida bifenil monoalmashgan benzol sifatida qaralishi mumkin. Elektrofilning bifenilga hujumidan hosil bo'ladigan σ -kompleks tuzilishi quyidagi chegaraviy tuzilishlar shaklida bo'ladi:

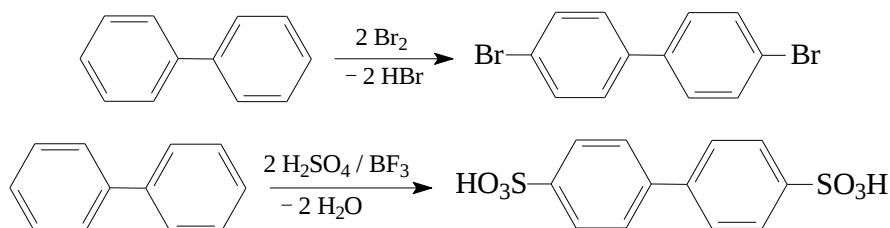


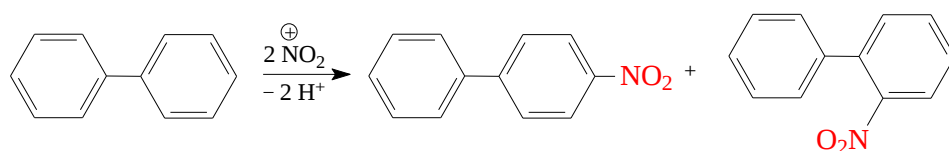
Quyidagi sabablarga ko'ra benzol halqalari o'zaro mezomer ta'sirda bo'lgan IV, V va VI rezonans shakllarning hosil bo'lishi qiyin:

1. Ikki halqa o'zaro koplanar (bir tekislikda yotadigan) bo'la olmaydi, chunki *orto*-vodorod atomlari bir-biriga fazoviy ta'sir qiladi.

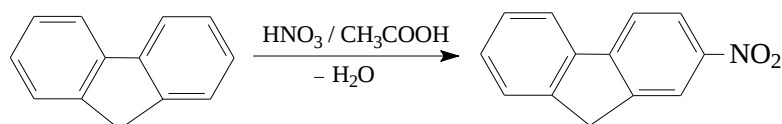
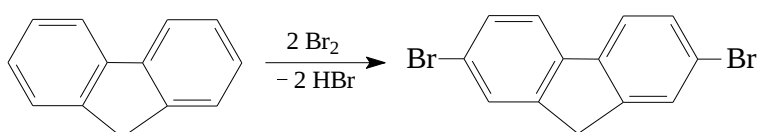
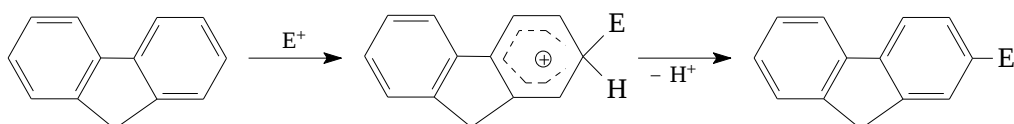
2. Ikkinchi benzol halqasiga birinchi halqa elektronlarining +M ta'siri fazoviy jihatdan noqulay (45°ni eslang) hisoblanadi.

Boshqa tomondan II-rezonans tuzilish σ -kompleksdagi musbat zaryadning delokallanishida ikkinchi halqa elektronlarining ma'lum darajada ishtirok etishini belgilashi va musbat mezomer ta'sir (+M) namoyon qilishi kerak edi. Ammo dibromlash, disulfolash va b. reaksiyalar bitta halqada emas, balki ikkala halqada boradi.





Bifenildan farqli o‘laroq benzol halqalari doimiy koplanar bo‘lgan, ularning o‘zaro ta’siri yaqqol namoyon bo‘ladigan *fluorenga* o‘tishda elektrofil almashinish reaksiyasi tezligi keskin ortadi. Bunda odatda 2-almashgan fluorenlar hosil bo‘ladi.



Di- va trifenilmetanlardagi benzol halqalari bir-biridan ajratilganligi sababli ular hajmdor alkil guruhlar tutgan monoalmashgan benzollar kabi elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi [16].

Kondensirlangan halqali aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

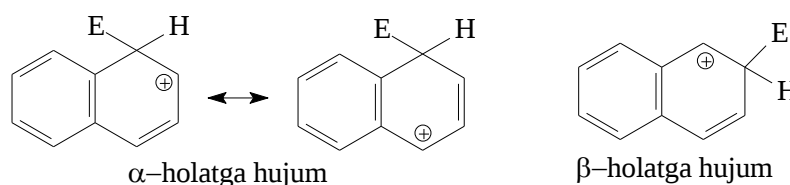
Bu turdagi elektrofil almashinish reaksiyalari ham σ -kompleks hosil bo‘lish bosqichida aromatiklikning qisman buzilishi bilan boradi. Bunda *stabillanish energiyasining yo‘qotishi* benzol yoki ajratilgan benzol halqali birikmalarnikidan sezilarli darajada kam bo‘ladi. Stabillanish energiyasi (kJ/mol): benzolda 150, naftalinda 255, bifenilda 300, antratsenda 350, fenantren 385 ni tashkil etadi. σ -Kompleks hosil bo‘lishi va aromatiklikning buzilishida stabillanish energiyasining yo‘qotishi (kJ/mol): benzolda 150, bifenilda 150, naftalinda 105 ni tashkil etadi. Markaziy yadrolarda: antratsen 50, fenantren 50 kJ/mol. Chetki (периферийные, peripheral) yadrolarda: antratsen 95, fenantren 130 kJ/mol. Bu qiymatlarni quyidagicha hisoblanadi: masalan, fenantrenning stabillanish energiyasi 385 kJ/mol ga teng, markaziy halqada aromatiklik buzilganidan keyin bifenilning aromatik

sistemi saqlanadi, uning stabilanish energiyasi 300kJ/mol. Demak, stabilanish energiyasining yo'qotishi bu holda $(385-300)=85\text{kJ/mol}$ ni tashkil etadi. Fenantrenning chetki halqasida aromatiklikning buzilishida naftalin aromatik sistemi saqlanadi, uning stabilanish energiyasi 255kJ/mol. Stabilanish energiyasining yo'qotishi bu holda $(385-255)=130\text{kJ/mol}$ ga teng. Yuqoridagilardan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

1. Benzol va ajratilgan benzol halqali birikmalarga nisbatan naftalin, antratsen va fenantren elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

2. Antratsen va fenantrenlardagi markaziy halqalarning reaksion qobiliyati chetki halqalarga nisbatan yuqori bo'ladi. Elektrofil almashinish bu birikmalarda asosan 9,10-holatlarda sodir bo'ladi.

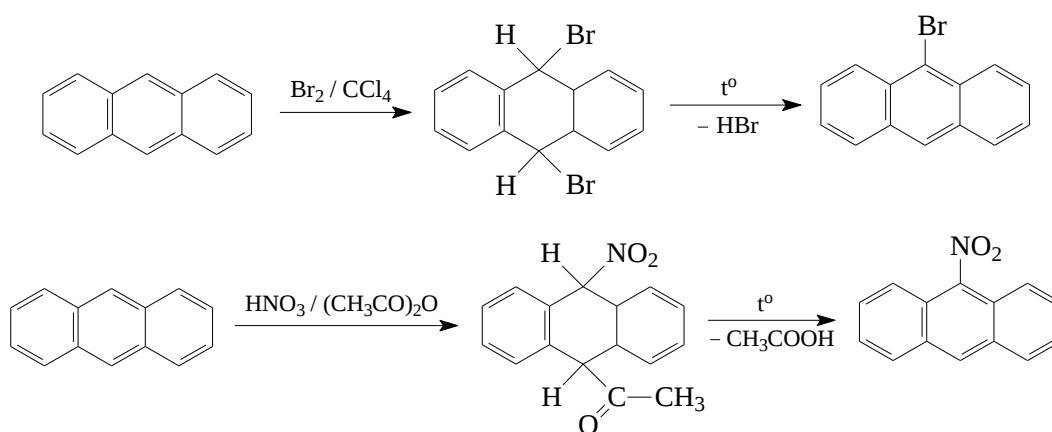
Naftalindagi elektrofil almashinish α - va β -holatlarda borganida σ -kompleks hosil bo'lish bosqichida bir xildagi energiya yo'qotishiga olib keladi. Reaksiyaning α - holatda oson sodir bo'lishini arenoniy ioni uchun 2 xil, β -holatda reaksiya ketganida esa faqat 1 ta rezonans tuzilishning hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin:



Bu yerda 2ta halqaning ham aromatikligi buzilgan, energetik noqulay bo'lgan rezonans strukturalar keltirilmadi. Ammo ikkinchi halqa σ -kompleksdagi zaryadning delokallanishida ishtirok etmaydi deyish noto'g'ri bo'ladi.

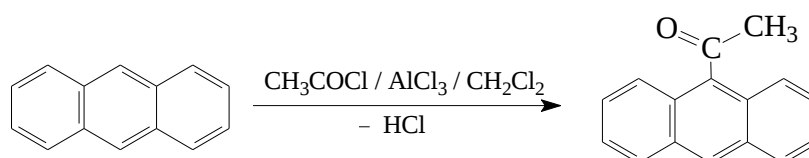
Kondensirlangan sistemalardagi elektrofil almashinish arenoniy ioni hosil bo'lishi bilan boradigan $S_E(\text{Ar})$ mexanizmida va birikish-ajralish ion mexanizmida borishi mumkin [17].

Antratsenni yumshoq sharoitlarda galogenlash va nitrolash oraliq 9,10-birikish mahsulotlari hosil bo'lishi bilan boradi, so'ngra u antratsenning 9-holatda almashgan hosilasiga o'tadi. Elektrofil reagent ortiqcha olinganida 9,10-dialmashgan mahsulot ham hosil bo'ladi:

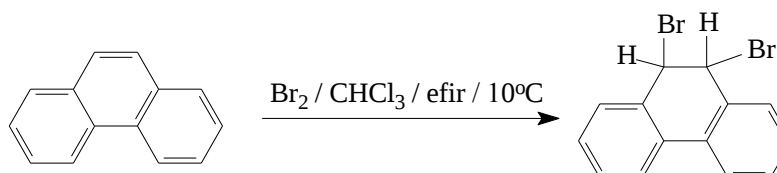


Yuqoridagi misollar antratsenning “dien” tabiatini ko‘rsatadi, ya’ni u kon’yugirlangan dienlarga xos 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

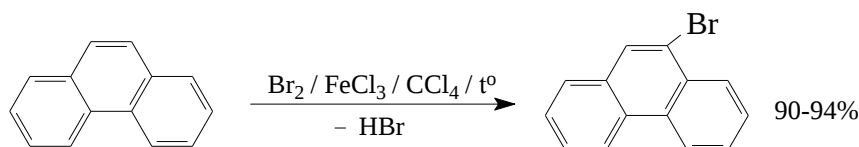
Antratsenni atsillash ($S_E\text{Ar}$) shu reaksiyalarga xos sharoitlarda olib boriladi:



Fenantrendagi 9-10 holatlardagi C-C bog‘i alkenlardagi C=C qo‘sh bog‘ kabi xossalar namoyon qiladi (gidrogenlash, ozonoliz, galogenlash). Masalan, fenantrenni CCl_4 eritmasida past haroratda bromlashda asosan 9,10-birikish mahsuloti hosil bo‘ladi:

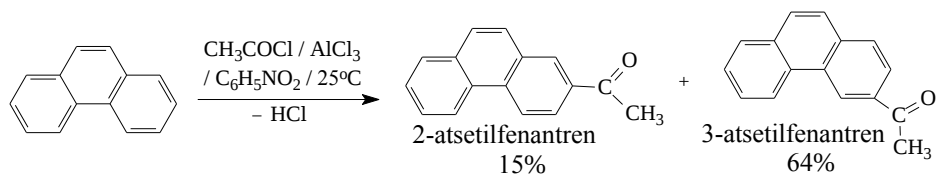


Yuqori haroratda Lyuis kislotalari ishtirokida bromlanganida esa faqat 9-bromfenantren olinadi.



Ekspperimental ma’lumotlar kondensirlangan sistemalardagi elektrofil almashinish reaksiyasi natijasini har doim ham oldindan aytib berish mumkin emasligini ko‘rsatgan. Bunda yuqorida keltirilgan umumiy qonuniyatlardan tashqari har qaysi birikmaning xususiy xossalari ham namoyon bo‘ladi. Masalan,

fenantrenni nitrolash bir xil bormaydi, 9-nitrofenantren unumi 35%dan oshmaydi, reaksiyada 9,10-dinitrofenantren, 1-, 2-, 3- va 4-mononitrofenantrenlar ham hosil bo‘ladi. Fenantrenni atsillashda 9-atsetilfenantren hosil bo‘lmasdan reaksiya quyidagi yo‘nalishda boradi:

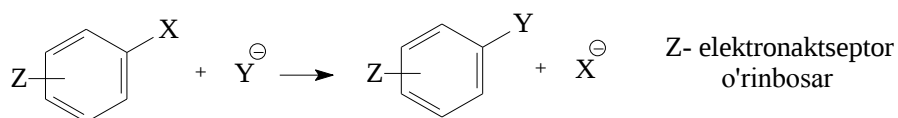


Bu sistemalarni sulfolash qaytar jarayon bo‘lib, yanada murakkabdir. Chunki dastlab hosil bo‘lgan mahsulotlar (kinetik nazorat mahsulotlari) reaksiya sharoitida termodinamik barqaror bo‘lgan izomer mahsulotlarga o‘tishi mumkin (termodinamik nazorat mahsulotlari).

1.2.3. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi

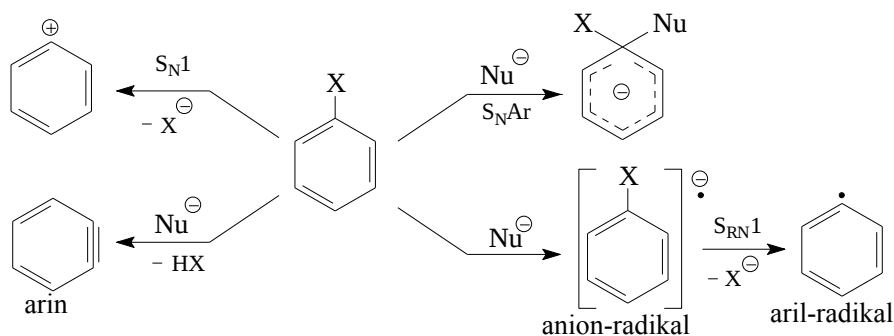
Elektrondonor o‘rinbosari bo‘lgan benzol yadrosi uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo‘lib, nukleofil almashinish xos emas.

Almashmagan benzol yadrosiga nukleofilning hujumi elektrofilga nisbatan juda qiyin sodir bo‘ladi. Chunki yaqinlashayotgan nukleofil va yadrodag π -elektron bulut orasida o‘zaro itarishish kuchlari yuzaga keladi. Shuningdek, 2ta ortiqcha elektronga ega bo‘lgan benzol yadrosidagi π -sistemaning delokallanishi σ -kompleksdagi musbat zaryadning delokallanishiga nisbatan qiyin bo‘ladi. Halqada kuchli elektronaktseptor o‘rinbosarlarning mavjudligi nukleofil almashinishni osonlashtiradi. Elektrofil almashinishni qiyinlashtiradigan o‘rinbosarlar nukleofil almashinishni osonlashtiradi. X chiqib ketuvchi guruh 2ta elektron bilan birga ajraladi:



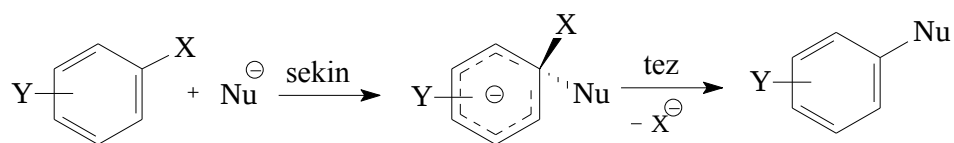
X - galogen (galogenid anioni), sulfoguruh (sulfit- yoki gidrosulfid-ion), diazoguruh bo‘lishi mumkin. Vodород atomining (gidrid anioni) nukleofil almashinishi qiyin sodir bo‘ladi. U reaksiya sharoitida H_2 ga oksidlanadi.

Aromatik nukleofil almashinishning asosiy mexanizmlari quyidagilardir:



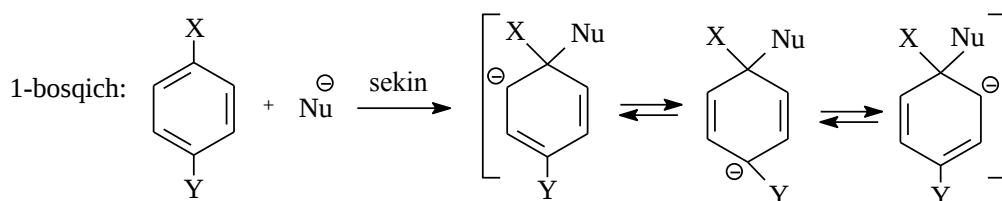
Faollangan aromatik birikmalardagi nukleofil aromatik almashinish (S_NAr mexanizm)

-M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosarlar elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi, nukleofil almashinishni osonlashtiradi. Nukleofil zarracha aromatik halqaning almashinuvchi guruhiga bog'langan uglerod atomiga hujum qiladi. Bu turdagi arenlarda nukleofil almashinish *birikish-tortib olinish mexanizmida* sodir bo'ladi:

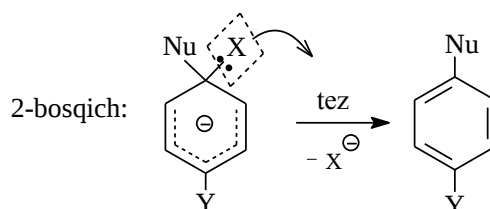


Bu erda Y -M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosar.

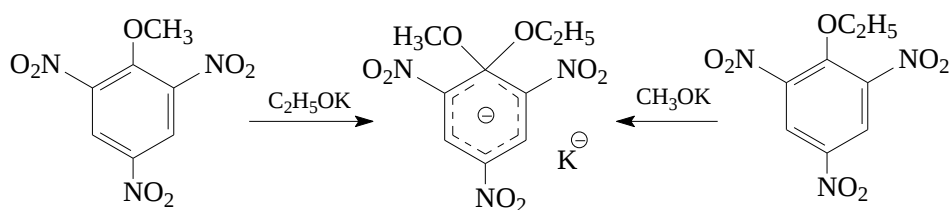
Almashinayotgan X guruhga nisbatan o- yoki p-holatda kuchli elektronaktseptor Y o'rinbosarlar (masalan, -NO₂) mavjud bo'lganda aromatik halqada nukleofil almashinish reaksiyalarini oson amalga oshirish mumkin. Reaksiyaning birinchi sekin boruvchi bosqichida nukleofil zarracha aromatik halqaga bog'lanadi, oraliq mahsulot – intermediat hosil bo'ladi, u delokallanish hisobiga barqarorlashadi:



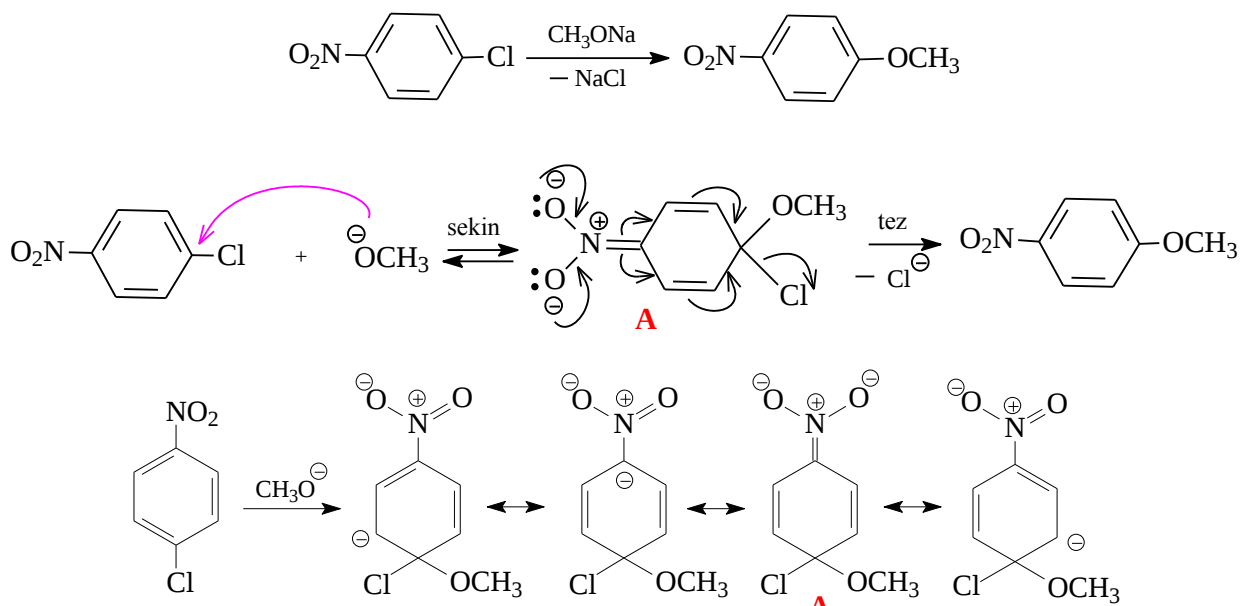
Ikkinchi bosqichda almashtirilayotgan nukleofil guruhning chiqib ketishi hisobiga almashinish mahsuloti hosil bo'ladi [18]:



Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda hosil bo‘ladigan anion σ -komplekslar *Meyzengeymer komplekslari* deb ataladi. (Meyzengeymer pikrin kislotasining metil va etil efirlariga kaliy etilat va metilat ta’sirida birikish mahsulotlarini olgan va ularning bir xil ekanligini isbotlagan):

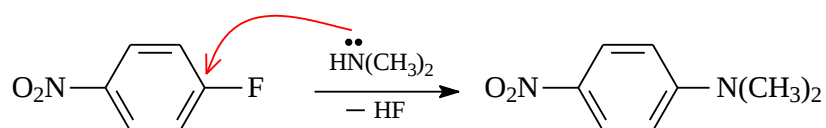


Manfiy zaryadning delokallashtirishida chiqib ketuvchi guruhga nisbatan *orto*- yoki *para*-holatdagi elektronaktseptor guruh bevosita ishtirok etadi. *Meta*-holatda joylashgan guruhda **A** ga o‘xshash (pastdagi sxema) tuzilish mavjud bo‘lmaydi. Demak, elektronoaktseptor guruhlar aromatik nukleofil almashinishda *orto*-, *para*-orientant bo‘ladi (elektrofil almashinishda ular *meta*-orientant). Masalan, 1-nitro-4-xlorbenzolga natriy metilat ta’sirida xlor atomi metoksi (metiloksi, oksimetil) guruhga nukleofil almashinadi:

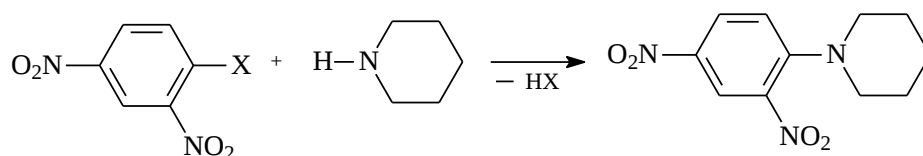


Arenlardagi galogen va alkoksi-guruhlar *orto*- va *para*-holatlarida elektronaktseptor guruhlar mavjud bo'lganida S_NAr mexanizmda nukleofil almashinishga uchraydi. 2- va 4-galogenpiridinlarda ham shunga o'xshash mexanizmda nukleofil almashinish sodir bo'ladi. Aytib o'tilgan reaksiyalar yumshoq sharoitlarda, kuchli qizdirishsiz amalga oshiriladi.

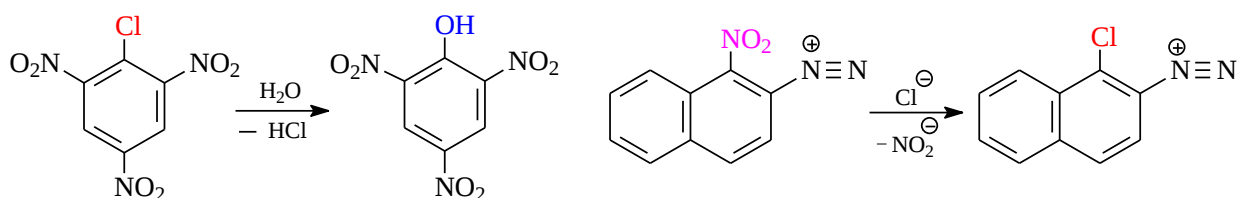
Aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyalarida galogenlardan F atomi oson chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi va bu holat bilan aromatik yadrodagi nukleofil almashinish to'yingan C atomidagi nukleofil almashinish reaksiyalaridan farq qilishini ko'rsatadi.



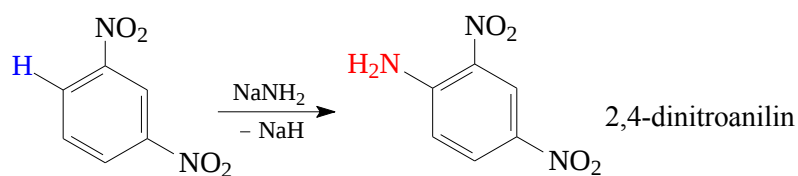
Nukleofil almashinish aromatik halqadagi elektronaktseptor o'rinbosarlar soni ortganda osonlashadi. Shuningdek, reaksiya tezligiga chiqib ketuvchi guruh tabiati keskin ta'sir qilmaydi. Masalan, quyidagi reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruhlar $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SOPh}, \text{SO}_2\text{Ph}, p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-O-}$ bo'lsa, reaksiya tezliklari 5 martadan ortiq farq qilmaydi.



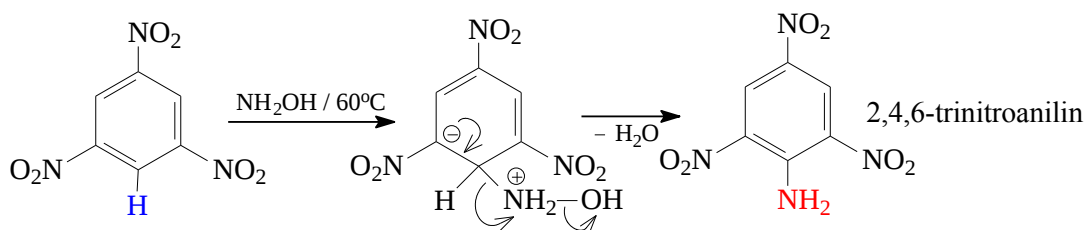
2,4,6-Trinitroxlорbenzoldagi xlor atomining nukleofil almashinishi yanada osonlashadi. Nitro $-\text{NO}_2$ guruh ham chiqib ketuvchi guruh bo'lishi mumkin:



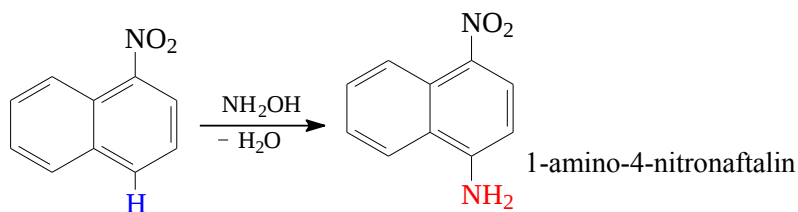
Aromatik halqadagi vodorod atomi ham nukleofil almashadi. Masalan:



Gidroksilamin faol nukleofil reagent bo‘lib, u ishlatilganida –OH anionini chiqarib yuborish uchun maxsus amallar bajarish talab etilmaydi. Trinitrobenzolga suvli spirt eritmasida gidroksilaminning ta’siridan 2,4,6-trinitroanilin (pikramid) hosil bo‘ladi:

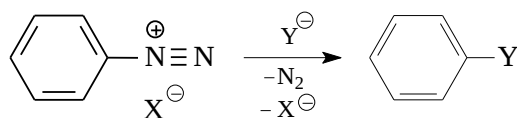


Shu usulda α -nitronaftalindan 1-amino-4-nitronaftalin sintez qilinadi:



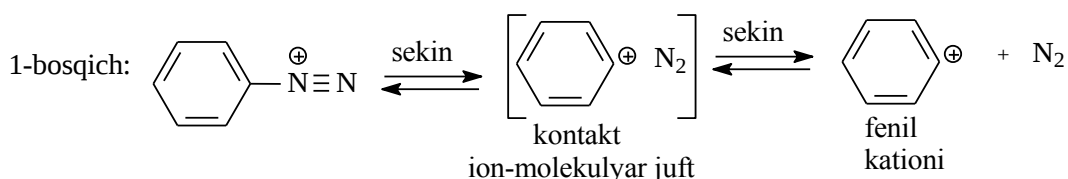
Diazoguruhning nukleofil almashinishi (mexanizm S_N1)

Diazoniy tuzlaridagi N_2 guruhning boshqa guruhlarga almashinish (Zandmeyer) reaksiyalari ko‘p uchraydi:

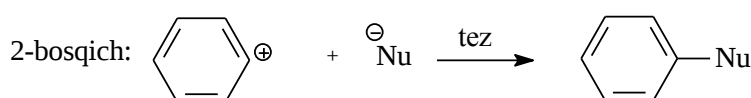


Reaksiya yumshoq sharoitlarda amalga oshadi, chunki kimyoviy inert, energiyasi kam bo‘lgan N_2 molekulasini ajraladi. Reaksiya sharoitiga bog‘liq holda kovalent C-N (benzol halqa C atomi va diazoguruhning N atomi) bog‘i *geterolitik* yoki *gomolitik* uzilishi mumkin. Birinchi holda elektron juft azot atomida qoladi – bu *diazoguruhning nukleofil almashinishidir*. Reaksiyada o‘ta beqaror, reaksiya qobiliyati yuqori bo‘lgan fenil-kationi hosil bo‘ladi (sekin boruvchi bosqich), u tezda nukleofil reagent bilan ta’sirlashadi. Aromatik halqadagi diazoguruhning

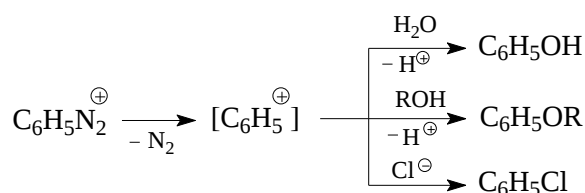
nukleofil almashinishi S_N1 mexanizmda boradi. Masalan, yuqori haroratda diazoni kationi geterolitik dissotsiatsiyalanishidan N_2 va musbat zaryadi aromatik halqa C atomida bo'lgan karboniy ioni (fenil yoki aril kationi) hosil bo'ladi:



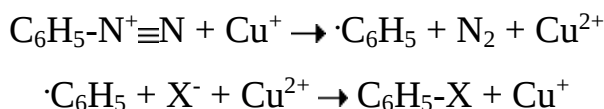
Hosil bo'lgan aril kationining reaksiya muhitida mavjud bo'lgan nukleofil agent bilan ta'sirlashishi tez sodir bo'ladi:



Bu reaksiya yordamida $-N_2^+$ guruhni turli guruhlarga almashtirish mumkin (14.8. bo'limga qarang). Ushbu reaksiyalar S_N1 mexanizmda diazoni tuzlari va suv, spirtlar va galogenid-anionlari orasida sodir bo'ladi:



Diazoni tuzlaridagi C-N bog'ning gomolitik uzilishi odatda mis(I) tuzlari yoki Cu kukuni ishtirokida boradi. Bunda Cu(0) yoki Cu(I) elektron donori, Cu(II) oson qaytariladi (3d elektron pog'ona to'ladi). C-N bog'ning gomolitik uzilishida mis musbat zaryadlangan azotga elektron beradi. Reaksiya oxirida Cu^+ qayta hosil bo'ladi:



Ushbu reaksiyada rasman nukleofil almashinish mahsulotlari olinsa ham, amalda reaksiya radikal mexanizmda sodir bo'ladi. Zandmeyer reaksiyasida arildiazoniyl xloridi mis(I)xloridi ta'sirida parchalanadi va arilxloridlar (yoki arilbromidlar) olinadi.

Aromatik S_{RN}1 nukleofil almashinish

Faollantirilmagan (masalan, galogentrimetilbenzol) arilgalogenid suyuq ammiakda natriy amidi bilan reaksiyaga kirishadi. Oson chiqib ketuvchi xlor yoki brom ajralishi *arin mexanizmi*da boradi. Agar yod chiqib ketuvchi guruh bo'lsa, reaksiya boshqa yo'nalishda, oraliq radikallar va anion-radikallar (EPR-spektrda qayd qilingan) hosil bo'lishi bilan boradi. Birinchi bosqichda arilyodid elektron biriktiradi. Hosil bo'lgan anion-radikal aril-radikali va yodid-anioniga dissotsiatsiyalanadi. So'ngra aril-radikali amid-ioni bilan ta'sirlashib yangi anion-radikalni hosil qiladi. U ArI bilan reaksiyada oxirgi amin va substratning anion-radikalini beradi va zanjirli radikal reaksiya davom etadi.

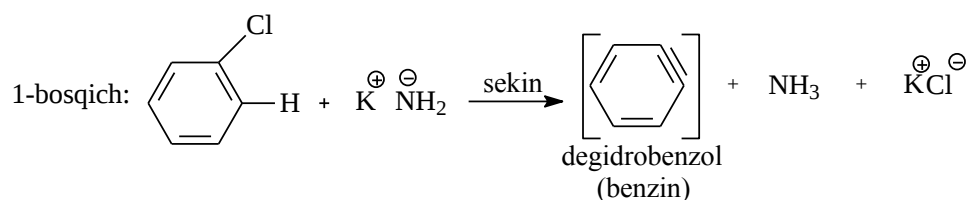


Erkin radikallarni "ushlaydigan" qo'shimcha moddalar (ingibitorlar) qo'shilishi bu turdagi reaksiyalarni yanada sekinlashtiradi. Kuchli elektronoaktseptor guruhlar (-NO₂, -CF₃) reaksiyalarning S_{RN}Ar mexanizmi da borishini osonlashtirmasligi bu reaksiyalarning o'ziga xosligidir. Aminoguruh (elektron donor) aksincha, reaksiyaning bu mexanizmi da borishiga to'sqinlik qilmaydi. Reaksiya fazoviy to'siqlarga ham sezgir emas.

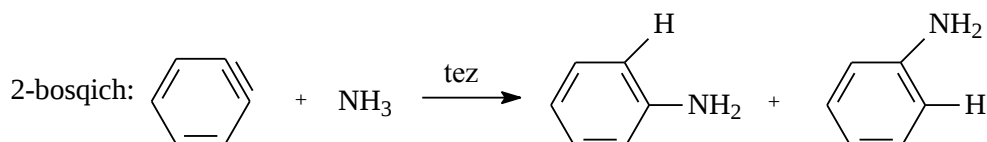
Faollanmagan aromatik birikmalardagi nukleofil almashinish

(arin mexanizmi)

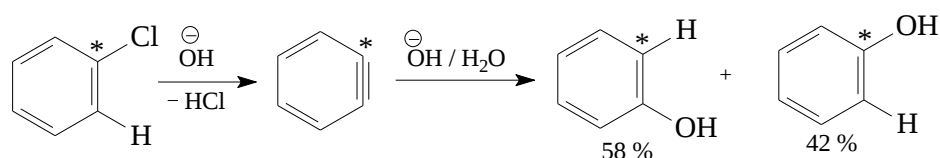
Aromatik halqadagi galogen atomi -M yoki -I-ta'sirga ega o'rinbosarlar yordamida faollashgan bo'lmasa, odatda, -OH, -NH₂, -CN guruhlariga yumshoq sharoitlarda almashinmaydi. Masalan, xlorbenzolni 10-15%li NaOH eritmasida gidroliz qilish uchun 350°S gacha qizdirish zarur. Faollanmagan arenlarda almashinish reaksiyalari *tortib olinish-birikish mexanizmi*da - benzin (*arin*) *mexanizmi*da sodir bo'ladi. Dastlab HCl tortib olinganida benzolning 3 bog'li oraliq birikmasi – "*degidrobenezol*" ("*arin*", "*benzin*") hosil bo'ladi:



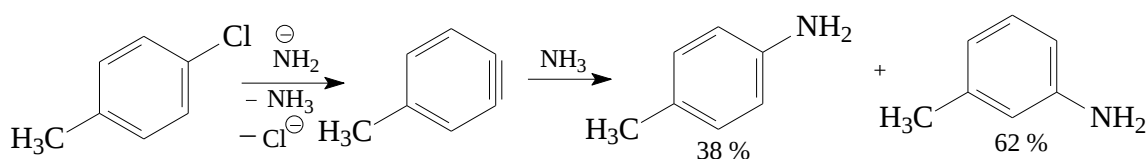
Unga nukleofil birikishi tez sodir bo‘ladi:



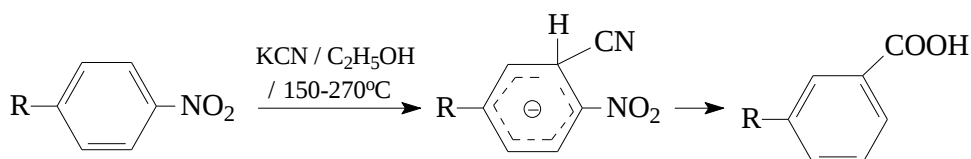
Bu mexanizmning o‘ziga xos tomoni shundaki kirib keluvchi guruh chiqib ketuvchi guruhning o‘rnini har doim ham egallamaydi. Bu ma’lumotlar C^{14} izotopli xlorbenzolning gidrolizi misolidagi tajribalarda isbotlangan.



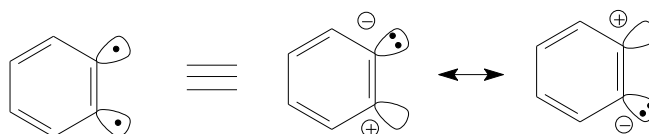
Biror boshqa o‘rinbosar tutgan galogenbenzollardagi galogenning nukleofil almashinishidan izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Masalan, p-xlortoluolning suyuq ammiakda $NaNH_2$ bilan o‘zaro ta’siridan *para*- va *meta*-toluidinlar olinadi:



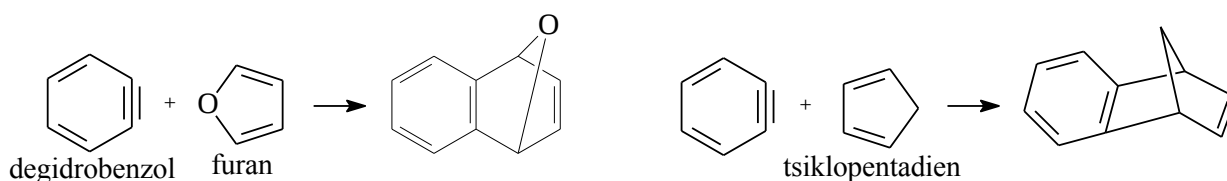
Yangi kirib kelgan guruhning aromatik yadrodagi chiqib ketuvchi guruhga nisbatan qo‘shni holatni egallashi *kine-almashinish* deb ataladi. Kine-almashinish ko‘pincha oraliq mahsulot sifatida anion σ -komplekslar hosil bo‘lishi bilan boradi. Masalan, Rixter reaksiyasi:



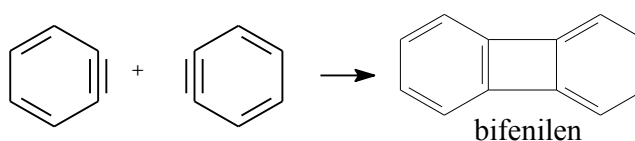
Degidrobenzoldagi uch bog‘ atsetilendagi uchbog‘dan keskin farq qiladi. Aks holda benzol halqasidagi C atomlarining 180° burchak bilan joylashishi uchun juda kuchli deformatsiyalanish zarur bo‘lar edi. Degidrobenzol hosil bo‘lishida aromatik halqaning delokallangan π -orbitallari ishtirok etmaydi, 2ta elektron dastlabki sp^2 -gibrid orbitallarda joylashadi:



Ular orasidagi qoplashish fazoviy omillar sababli kuchsiz bo‘ladi, shuning uchun degidrobenzolning reaksiya qobiliyati nukleofil (va elektrofil)larga nisbatan juda katta bo‘ladi. Ilgari degidrobenzolni oddiy sharoitda individual holda ajratib olishning imkoni bo‘lmagan. Uning mavjudligi tajribalarda “ushlash” orqali isbotlangan. Masalan, reaksiya muhitida hosil qilingan degidrobenzol furan yoki tsiklopentadien tomonidan “ushlanib” *Dils-Alder adduktini* hosil qiladi:



Agar boshqa ta’sirlashadigan zarrachalar ishtirok etmagan sharoitda benzin hosil qilinsa u tezda dimerlanadi (“o‘z-o‘zini ushlash”) va bifenilen hosil bo‘ladi:



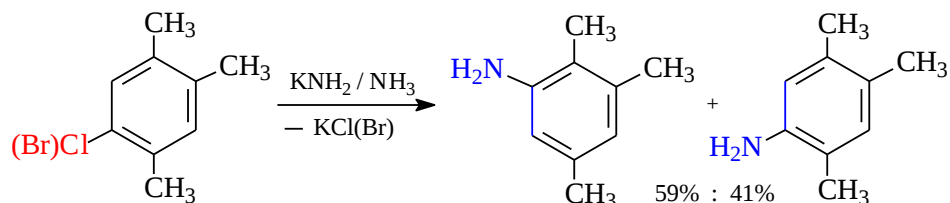
Hozirda zamonaviy yuqori texnologiyalar qo‘llanilib 8K (-265°C) haroratda barqaror degidrobenzol olingan va uning IQ-spektri qayd etilgan.

Aromatik halqadagi chiqib ketuvchi galogenga nisbatan *orto*-holatda elektrondonor o‘rinbosar mavjud bo‘lsa, galogenning almashinish reaksiyasi sodir bo‘lmaydi yoki juda qiyin boradi.

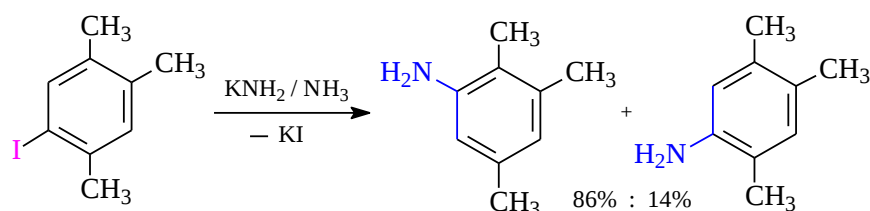
Benzin mexanizmda boradigan reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruh bo‘lgan galogenlarning reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda kamayadi: $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl} \gg \text{F}$.

Bu esa reaksiya mexanizmining bimolekulyar mexanizmdan farq qilishini ko'rsatadi.

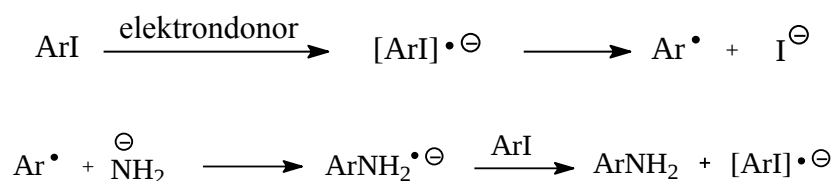
5-Brom- yoki 5-xlor-1,2,4-trimetilbenzollardagi galogenlarning almashinishi ham benzin mexanizmda borib, ikki xil almashinish mahsulotlarini beradi.



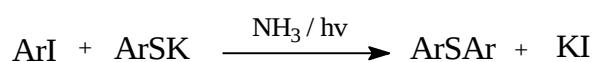
Ammo, yuqoridagilardan farqli o'laroq, 5-yod- va 6-yod-1,2,4-trimetilbenzollar bilan olib borilgan tajribalarda izomerlar nisbati keskin o'zgaradi.



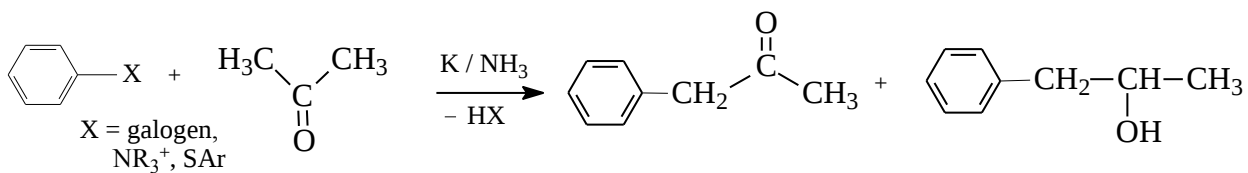
Shuning uchun yodli hosila reaksiyasiga *erkin radikalli* ($S_{RN}1$) *mexanizm* taklif etilgan:



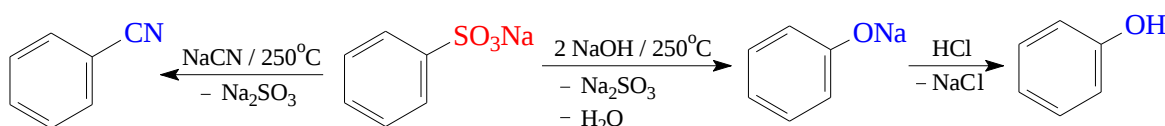
Yadrosi faollanmagan arilyodidlarning ammiak eritmasida ariltiotuzlari bilan reaksiyasi UB-nurlari ta'sirida diarilsulfidlar hosil qilib $S_{RN}1$ mexanizmda boradi.



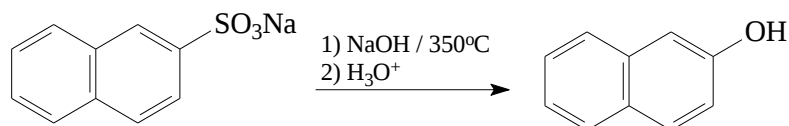
$S_{RN}1$ mexanizmda boradigan reaksiyalar yordamida faollashgan H atomiga ega birikmalarni C-arillash mumkin:



Faollashtiruvchi o‘rinbosarlari bo‘lmagan aromatik halqadagi elektronaktseptor sulfoguruhning nukleofil almashinishi katta ahamiyatga ega. Sulfokislotalarning ishqoriy metall tuzlarini ishqorlar va NaCN (KCN) bilan suyuqlantirish orqali fenollar va ariltsianidlar olinadi.

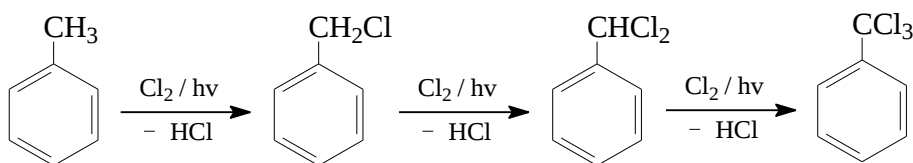


Shu usulda β-naftol ham sintez qilinadi:



Benzol alkan va sikloalkanlarga xos bo‘lgan Cl₂ yoki Br₂ ta’siridagi radikal almashinishga uchramaydi. Benzolga xlorning radikal birikishi energetik jihatdan qulay hisoblanadi. Reaksiyada geksaxlortsiklogeksan hosil bo‘ladi.

Benzoldan farqli o‘laroq, toluol yorug‘lik yoki peroksidlar ishtirokida metil guruhi bo‘yicha xlorlanadi. Reaksiyada dastlab benzilxlorid, so‘ngra benzalxlorid va benzotrixloridlar hosil bo‘ladi:

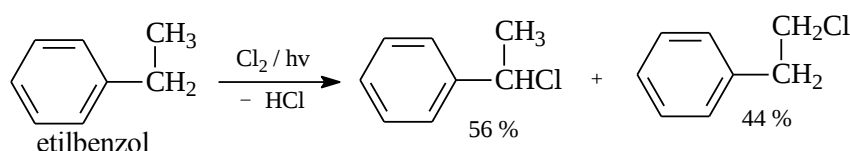


Benzol va toluolning reaksiyalaridagi keskin farq benzil C₆H₅CH₂• radikalining fenil •C₆H₅ radikaliga nisbatan yuqori barqarorlikka ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Benzil radikalining p-orbitalidagi toq elektron benzol halqasidagi π-elektronlar bilan tutashishda qatnashadi. Benzil radikalining barqarorligi allil radikaliga o‘xshash bo‘ladi.

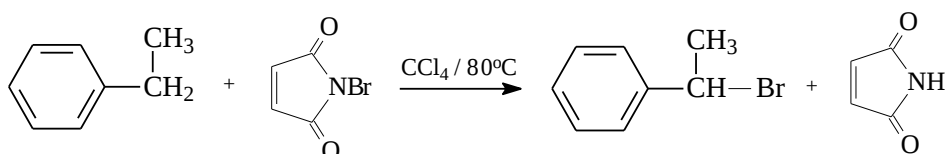
Yon zanjirda sodir bo‘ladigan vodorodning almashinish reaksiyalari radikal almashinish reaksiyalari bo‘lib, aromatik halqaga nisbatan α-C atomida oson

amalgama oshadi. Organik peroksidlar ishtirokida va UB-nur ta'sirida reaksiya tezligi ortadi. Reaksiyaning keyingi bosqichlarida yon zanjirning α -holatidagi boshqa vodorod atomlari ham xlorga almashinishini amalga oshirish mumkin.

Yuqori molekulyar alkilbenzollarni radikal xlorlash keng ishlatilmaydi, chunki bu jarayonlarning selektivligi kam. Masalan, etilbenzol yorug'lik ta'sirida xlorlanganda quyidagi mahsulotlar olinadi:



Xlorlashdan farqli ravishda bromlash faqat α -holatda sodir bo'ladi. Preparativ usulda N-bromsuktsinimid ishlatish qulay hisoblanadi:



Xlorlash va bromlash selektivligining farqi atomar xlor va bromlarning reaksiya qobiliyati har xilligi bilan tushuntiriladi.

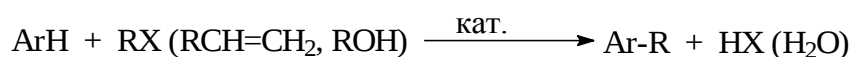
1.3. Alkillash reaksiyasi mexanizmi

Alkillash deb, molekuladagi vodorod yoki metall atomlari o'rnini alkil guruh olish reaksiyasiga aytiladi.

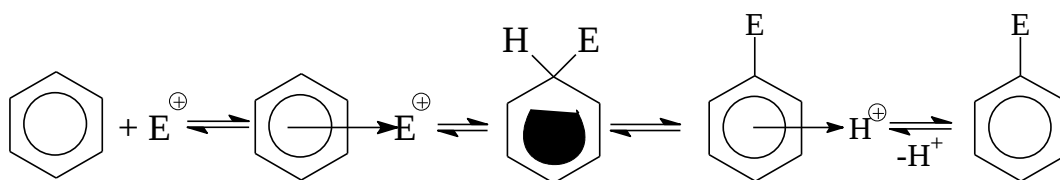
Alkillash reaksiyasi funksional guruhlarni vaqtinchalik himoya qilish uchun ham ishlatiladi. Shuning uchun bu reaksiya vitamin va dorivor moddalar sintez qilishda keng qo'llaniladi.

Arenlar va alifatik birikmalarning alkillash reaksiyalari biri-biridan tubdan farq qiladi.

Arenlarni Vyurs-Fittig, Vyurs-Grinyar, ishlab chiqarishda ko'p ishlatiladigan Fridel-Krafts usulida va boshqa usullarda alkillash reaksiyalari o'rganilgan:



Fridel-Krafts usulida alkillash reaksiyasi qaytar elktrofil o'rin olish reaksiyasi hisoblanadi (S_E):

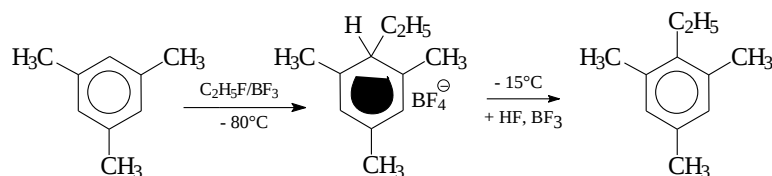


Reaksiyaning tezligi σ -kompleksning barqarorligiga bog'liq. Elektronodonor o'rinbosarlar reaksiyani tezlatib σ -kompleks barqarorligini oshiradi, elektronoakseptor o'rinbosarlar esa σ -kompleks barqarorligini kamaytirib, reaksiya borishini sekinlashtiradi. Kinetik jihatdan reaksiya tezligini quyidagi formula bilan ifodalasa bo'ladi:

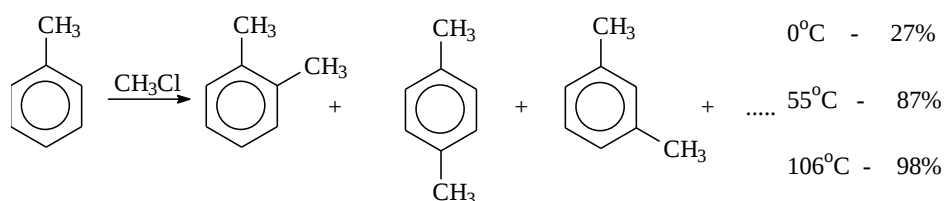
$$\frac{dC}{d\tau} = k[Alk][Ar] \cdot \varphi$$

k-substrat tuzilishi, φ -katalizator funksiyasi, $[Alk]$, $[Ar]$ -moddalar konsentratsiyasi.

σ -kompleksni eksperimental yo'l bilan Ola 1958-yil mezitilenni etilftorid va BF_3 ishtirokida alkillab aniqlagan:

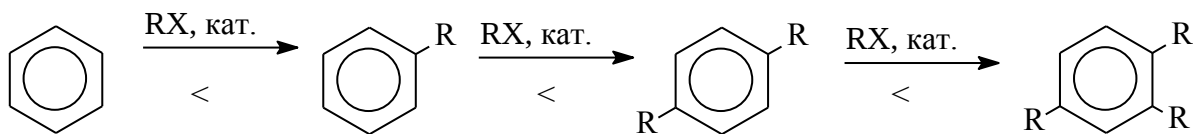


Reaksiyaning yo'nalishi: 1) yumshoq sharoitda σ -kompleksning barqarorligi va orientatsiyaga bog'liq; 2) yuqori haroratda, ko'p miqdorda katalizator olinsa, reaksiya yo'nalishi mahsulotlarning barqarorligi bilan aniqlanadi, bunda asosan meta- almashgan mahsulotlar olinadi. Masalan, toluolni metilxlorid bilan metillashda $0^\circ C$ da 27%, $55^\circ C$ da - 87%, $106^\circ C$ da – 98%. m-ksilol hosil bo'ladi:



Fridel-Krafts usulining kamchiliklari:

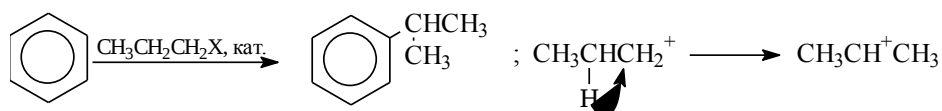
1) Substratlarga nisbatan alkil hosilalarning reaksiyon qobiliyati yuqoriligi uchun polialkil hosilalar ham hosil bo‘ladi:



Birikmalarning reaksiyon qobiliyati ortib boradi

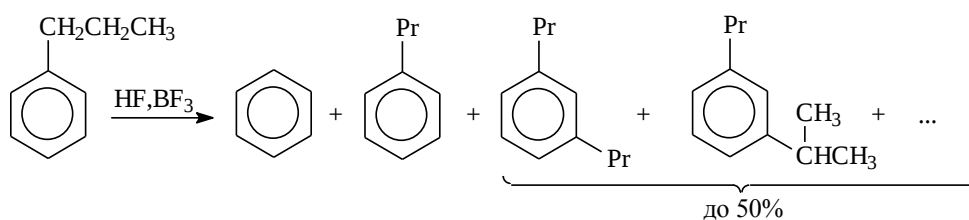
Monoalkilli mahsulot olish uchun reaksiyani iloji boricha past temperaturada olib borish kerak.

2) Karbokationning stabilroq holatga izomerlanishi natijasida izomerlangan mahsulotlar olinadi:



Radikallarni izomerlanmasligi uchun reaksiyada ishtirok etayotgan reagentlarni to‘g‘ri tanlash kerak (Lyuis kislotalari, erituvchi, harorat).

3) Alkilarenlarning disproporsiyalanishi. Bir vaqtning o‘zida mahsulotlarning izomerlanish holati kuzatiladi:



Kislotali muhitda mahsulotlarning izomerlanishi va disproporsiyalanishi alkilash jarayonining qaytarligini isbotlashi mumkin.

Alkillash reaksiyasida ishlatiladigan katalizatorlar

1. Proton kislotalari – aromatik birikmalarni spirtlar va alkenlar bilan alkilashda ishlatiladi. Ularning katalizator sifatidagi faolligi quyidagi tartibda kamayib boradi: $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$.

2. Aproton kislotalar (Lyuis kislotalari) – alkilgalogenid va alkenlar bilan alkillashda ishlatiladi. Keltirilgan tartibda faolligi kamayib boradi: $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4$

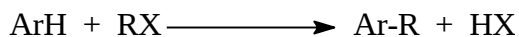
3. Metall va bor oksidlari (B_2O_3), qayta ishlangan borat kislotasi, trifloridbor va faollashtirilgan ftor bilan alkillashda ishlatiladi. Aniqlanishicha, amfoter oksidlarning faolligi yuqori ekan (Al_2O_3 , Cr_2O_3 va boshq.).

4. Seolitlar, umumiy formulasi $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, bunda M – metall; n – uning valentligi.

5. Kationitlar, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ va boshqa guruhlarini tutgan polimerlar.

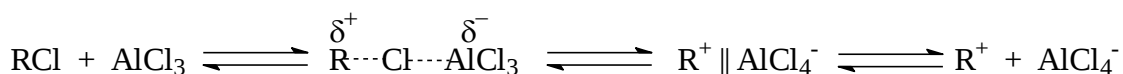
Alkilgalogenidlar va alkenlar bilan alkillash jarayonida katalizator kam miqdorda olinadi, spirtlar bilan alkillashda esa katalizator kam miqdorda olinsa, Lyuis kislotalari katalizatorlarning faolligini kamaytirib yuboradi.

Arenlarni alkilgalogenidlar va inert erituvchilar (nitrobenzol) ishtirokidagi alkillash reaksiyasi keng foydalaniladi:



Alkilgalogenidlarning faolligi birlamchi alkildan uchlamchi alkil tomon ortadi. Reaksiyaning tezligi asosan Lyuis kislotalarning tabiatiga bog‘liq.

Lyuis kislotalarining tabiati, birinchidan, arenga hujum qilayotgan elektrofil zarrachaning tuzilishi va qutbliligiga bog‘liq:



Bu zarrachaning ishtirokida qutblangan kompleks hosil bo‘ladi.

Ikkinchidan, Lyuis kislotalari reaksiyaning tezligi, mahsulotning tarkibini hamda substratning izomerlanish qobiliyatini belgilab beradi [19].

1.4. Ferrotsen va uning xossalari

Ferrotsen hosilalari strukturasi bo‘yicha gem yadrosini eslatadi. Shuning uchun qon – tomir organlari funksiyasiga ijobiy ta’sir etadigan preparatlar ishlab chiqish asosiy aktual muammolardan biri hisoblanadi.

Qishloq xo'jaligida sintetik biostimulyator ta'sirida paxta va bir qator boshqa o'simliklar yetishtirishni tezlashtirish muhim iqtisodiy-xo'jalik ahamiyatiga ega. Garchi paxtachilikda paxta chigitining o'sishini tezlashtirishning bir qancha usullari ma'lum bo'lsa-da, yuqori effektiv biostimulyatorlar ishlab chiqarish sintetik kimyoning aktual muammolaridan hisoblanadi.

Turli xildagi kleyli kompozitsiyalar ma'lum. Ularning bir qatori tirik to'qimalarni kleylash uchun tavsiya etilgan. Tirik to'qimalarni kleylashda bio-kleyning gemostatik xossalari va 2 – 3 minutda kleylash muddati muhim ahamiyat kasb etadi. Ayniqsa, barcha ma'lum kley kompozitsiyalari tinchlantiruvchi xossalarga ega emas. Bu bilan bog'liq ravishda tibbiyot uchun yuqori gemostatik xossaga va oz muddatda tirik to'qimalarni kleylashga, shuningdek, tinchlantiruvchi xossaga ega bo'lgan bio-kley kompozitsiyalari ishlab chiqish zamonaviy fanning asosiy aktual muammolaridan biri [20]. Ferrotsen kashf etilgandan so'ng ko'p sonli ishlarda ferrotsen siklopentadiyenil halqasining aromatik tabiati isbotlandi va uning bir qancha hosilalarining qator bebaho hosilalari ko'rsatilgan. Ferrotsen aromatik hosilalarining turli sintez usullari ishlab chiqilgan.

1954 - yilda A.N. Nesmeyanov va E.G. Perevalova hamkasblari bilan ferrotsenning n – nitrofenildiazot bilan efir – suvli muhitdagi ta'sirini o'rganib, reaksiyada azotning ajralib chiqishi va p-nitrofenilferrotsen hosil bo'lishi bilan borishini aniqlashtirib, olingan birikmalarining tuzilishi p – nitrobenzoy kislota bilan kaliy permanganatning ishqoriy eritmasida oksidlash yo'li bilan isbotlangan.

A.N. Nesmyanov hamkasblari bilan ferrotsen hosilalarini o'rganish borasida izlanishlarini davom ettirib, ferrotsenning azobirikmalar bilan ta'sirini o'rganishdi. Mualliflar shuni aniqlashdiki, arilferrotsenning hosil bo'lishi erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Ferrotsenning p – olildiazoxlorid, shuningdek, p – anizildiazoxlorid bilan reaksiyasi o'rganildi. Diazotlash natijasida p – anizilferrotsen va ferrotsenning bir qator boshqa hosilalari olindi. Anilin va ferrotsendan diazotlash metodi bilan 42 % unumda fenilferrotsen olindi. Sintez qilingan birikmalarining tuzilishi spektral metod bilan o'rganildi.

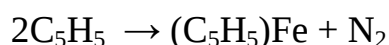
Natijada ishlarida ferrotsenning aminofenol bilan dietil efirli muhitda reaksiyasi o'rganilgan; p – ferrotsenilfenol 39 % unum bilan olingan. Ayniqsa, nitrofenilferrotsen 86 % unum bilan olingan.

Ferrotsenilamin ferrotsenillitii va gidroksilaminning benzil efiridan olingan. Shuningdek, ferrotsenilaminning nordon tuzi va N– asetilferrotsenilamin olingan. Mualliflar tomonidan p – ferrotsenilamin aromatik amin xossaga egaligi isbotlangan, lekin, uni ferrotsenil guruh bilan nitrat kislota ta'siri natijasida diazotlash mumkin emas.

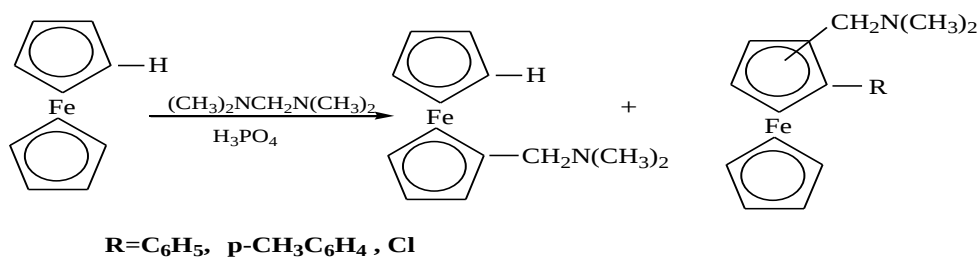
Brodxeg G. va Poson P. diazotlash metodi bilan mono va difenilferrotsen, o – tolilferrotsen, m – xlorfenil va dimetoxlorfenilferrotsenni sintez qilishgan. p – Gidroksifenilferrotsen 14 %, o–karboksifenilferrotsen 75%, o– va p– nitrofenilferrotsen 5 va 18 % unum bilan olingan. p–Anizildazanni ferrotsenga ta'siridan gomoannulyar dianizilferrotsen olingan. Ferrotsen Kili va Poson 1951 yilda siklopentadiyenning o'ziga xos birikmasi – disiklopentadiyeniltemir hosil qildilar. Uni siklopentadiyenning magniyorganik birikmasi va temir (II) xloriddan olish mumkin.



Gaz holatidagi siklopentadiyennni qaytarilgan temir ustidan 300° C da o'tkazish ferrotsen olishning ancha oddiy usulidir:



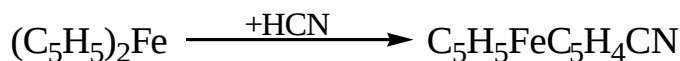
N-akseptroferrotsen va N-ferrotsen aminosirka angidridi bilan H₃PO₄ ishtirokida aniqlanadi, bunda ham o'rin almashinmagan besh halqada sodir bo'ladi. Ferrotsil, p-toluol va xlorferrotsenni aminometillash ham asosan erkin halqada boradi. Getero- va gomoannulyar izomerlar nisbati taxminan 5:1 fenilferrotsen holatida ikkita gomoannulyar izomerlar ajratib olingan .



Getero- va gomoannulyar izomerlar xromotografik usulda Al_2O_3 formaldegid qizdirilgan holda ajratib olingan.

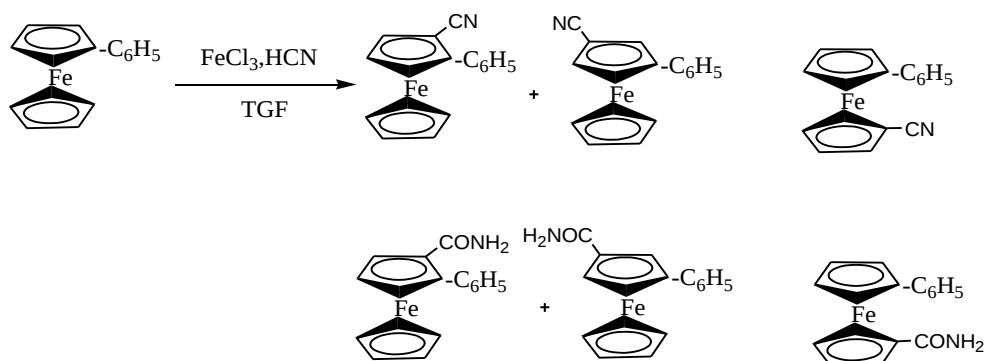
Gomolitik reaksiyalar. Aromatik diazobirikmalar bilan ta'sirlashib, ferrotsen yuqori unum bilan mono- va diarilferrotsenlar hosil qiladi. Diazobirikmalarni p-tolil, metil, etil, atsetil, karbometoksiferrotsenga ta'sirida arillanish mahsulotlari aralashmasi hosil bo'ladi. 1,1- diatsetil ferrotsenlar diazobirikmalar bilan ferrotsen yadrosi parchalanishi bilan ta'sirlashadi.

Ferrotsenning tuzlari (yoki FeCl_3 ishtirokida ferrotsen) TGF da sianid kislota bilan sianlanadi. Bunda ferrotsen karbon kislota nitrili hosil bo'ladi. (unum 80-86%).



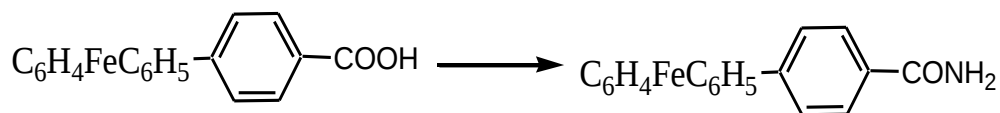
Shu yo'llar orqali ferrotsen boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Fenilferrotsenni temir va sianid kislota ishtirokida sianlashda fenilferrotsenkarbon kislota nitrillari izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Nitrillar aralashmasi H_2O ishtirokida ishqor bilan gidrolizlanib tegishli amidlar olinadi. Ulardan esa Al_2O_3 da xromotografiya usulida 1,2 1,3 va 1,4 fenilferrotsen karbonkislota amidlari olinadi.



127-128⁰ C da suyuqlanadigan amid geteroannulyar tuzilishiga ega: uning IQ-spektrida 1000-1100 sm^{-1} sohasida yutilish chiziqlari yo'q. 1,2 va 1,3 izomerlar tuzilishini ularning Al_2O_3 dan adsorbsion xossalariidan aniqlash mumkin.

p-Ferrotsenilbenzoy kislota amidi p-ferrotsenilbenzoy kislotaga xlorli tionil va ammiak ta'sir ettirib olinadi:



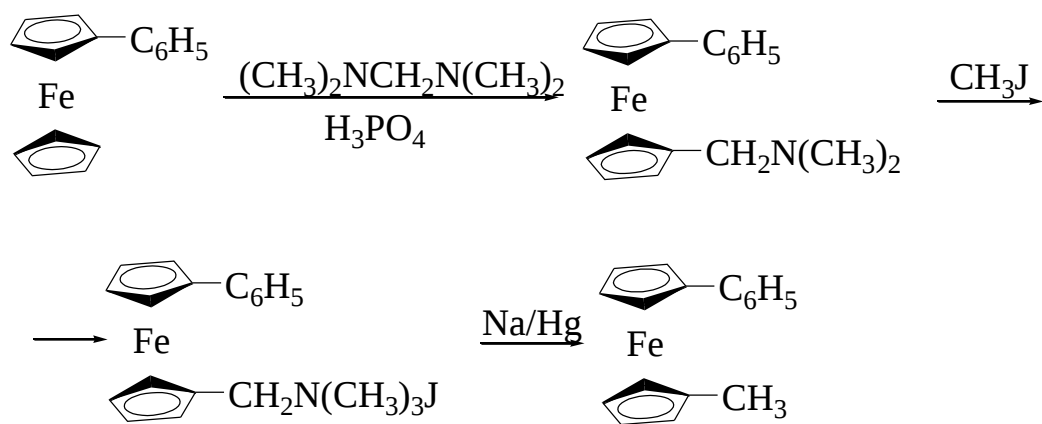
p-Ferrotsenilbenzoy kislota amidi xossalari (UB spektrda oksidlanish-qaytarilish potentsiali) fenilferrotsen karbonkislota amidlari xossalariidan katta farq qiladi [21].

1.4.1. Ferrotsen hosilalarida elektrofil o‘rin olish reaksiyasi

Ferrotsen gruppasiga bog‘langan alkil gruppasi keyingi elektrofil o‘rin olishlarini yengillashtiradi, bunda uning o‘zi bog‘langan siklopentadiyenil halqasi kuchliroq aktivlik namoyon qiladi. Avval ko‘rsatilganidek, p-ferrotsenilanilinning asoslilik konstantasini va p-ferrotsenilfenolning ionlanish konstantalarini benzol hosilalarining xos konstantalarini solishtirish natijasida aniqlanadi. Malumki, ferrotsenil gruppasiga nisbatan fenil gruppasi elektronoakseptor hisoblanadi.

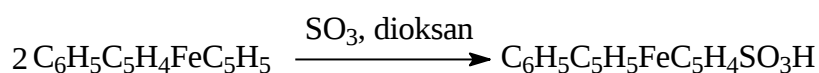
Rozenblyumning fenilferrotsenning atsillanishi haqida ma’lumotlari natijalarni tasdiqlaydi: boshqa elektronoakseptor o‘rin oluvchilarga o‘xshab, fenil gruppasi ferrotsen qatori vodorodlarinnig elektrofil o‘rin olishiga susaytiruvchan ta’sir o‘tkazadi.

Fenilferrotsening aminometillanishi, sulfatlanishi va nitratlanishini hamda ferrotsen bilan raqobatlasha oladigan fenilferrotsen atsetillanishini o‘rganilgan. Aminometillashni fosfat kislota ishtirokida tetrametildiaminmetan bilan o‘tkaziladi. Bunda fenilferrotsen olingan. Mahsulotning IQ spektri 1000 va 1100 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari bor, biroq chiziqlar intensivligi yuqori emas. Ko‘rinib turibdiki, gomomolekulyar izomer ko‘p hosil bo‘lmaydi. Fenilferrotsen yodmetilatga aylanadi va natriy amalgamasi yordamida metilfenilferrotsengacha qaytariladi. Reaksiya mahsulotlarida geteromolekulyar metilfenilferrotsen ajratib olingan.



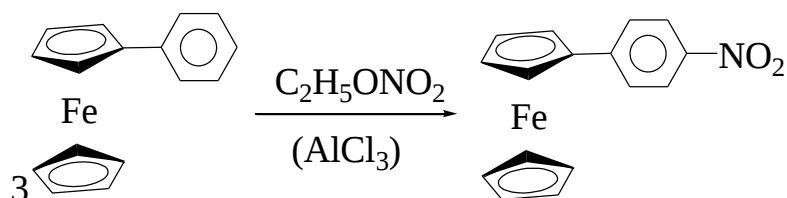
Bu boshlang'ich fenilferrotsen aralashmasining asosiy qismini geteromolekulyar izomer tashkil qilishini ko'rsatib turibdi, natijada fenilferrotsenning aminometillanishi erkin siklopentadiyen halqasiga boradi.

Fenilferrotsenni dioksansulfoftorioksid bilan sulfirlanishida ferrotsen sulfokislota hosil bo'lish holatida 1-1 –fenilferrotsensulfokislota olinadi.



Fridel-Krafts reaksiyasida fenil gruppasining ferrotsenil halqasiga susaytiruvchi ta'siri yaqqol ko'rinadi. AlCl_3 ishtirokida fenilferrotsen va ferrotsen aralashmasining atsetil xlorit bilan atsillashda 25% unum bilan atsetilferrotsen, 5% unum bilan atsetilfenilferrotsen olinib, bunda 64% Fenilferrotsen va 30% ferrotsen o'zgarishsiz qaytadi. Demak, fenilferrotsenga nisbatan ferrotsen osonroq atsetillanadi.

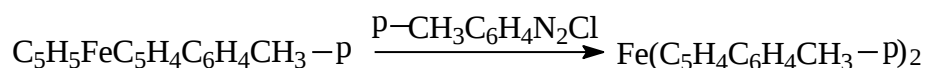
Fenilferrotsenni nitrollashni S-C muhitda AlCl_3 ishtirokida o'tkazib, p-nitrofenilferrotsenni 15% unum bilan olamiz.



p-Nitroferrotsen va reaksiyaga kirishmagan fenilferrotsenning bir qismi oksidlanmagan holda chiqadi. Ko'rinib turibdiki, bu reaksiya fenilferrotsenning o'zi bilan boradi, uning kationi bilan emas. Bunda ferrotsenil halqasining saqlanib qolinishi e'tiborimizni tortadi. Ferrotsenni o'zini bu sharoitda nitrolashni iloji yo'q.

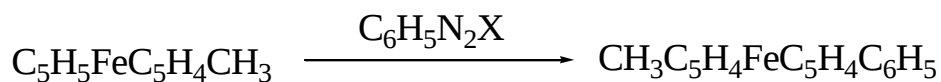
Ferrotsenni turli reaksiyalar bilan nitrolash nitroniyning boroftoridi bilan ham ishonchli natija beradi. Har qaysi holatlarda ham ferrotsenni kationga oksidlanishi kuzatiladi.

Ferrotsen arildiazoniylar bilan ta'sirlashib, Brodhed va Poson tomonidan ta'kidlangani kabi arilferrotsenlarni hosil qiladi. Ferrotsenning ferrotseniy kation sifatida arillanishi U. Eynmayr tomonidan amalga oshirilgan. Bunda asosiy mahsulotlar mono- va diarilferrotsenlardir. Diarilferrotsenlardagi aril gruppalari har xil siklopentadiyenil halqalarida joylashgan. Faqatgina ferrotsen p-anizildiazonni ta'sir ettirib, ozroq unum bilan gomoannulyar dianizilferrotsen olish mumkin. p-Tolilferrotsen p-tolildiazoniy bilan aralashib geteroannulyar di(p-tolil) ferrotsen 9% unum bilan olish mumkin.



Reaksiya muhitini o'zgartirish unumni u qadar ham o'zgartirgani yo'q. Nosimmetrik diaril sintezida kuzatilgan p-tolildiazonining kam faolligi reaksiyaning unumini past ekanligini isbotlaydi. Parchalanish vaqtida di-(p-tolil) ferrotseniy kationi p-tolilferrotseniyga nisbatan 1,5 marta chidamsizroq ekanligi ko'rinadi. Kation ko'rinishidagi mahsulotni kislotali eritmada parchalash mumkin. Bu taxmin to'g'riligi p-tolilferrotseniy kationini arillashda di-(p-tolil) ferrotsen olinmaganligi ko'rsatadi.

Metilferrotsenga fenildiozoniy ta'siri natijasida past unum bilan geteroannulyar metilfenilferrotsen ajratib olinadigan metilferrotsenning fenillangan aralashmasi olinadi.

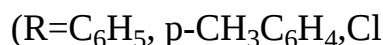
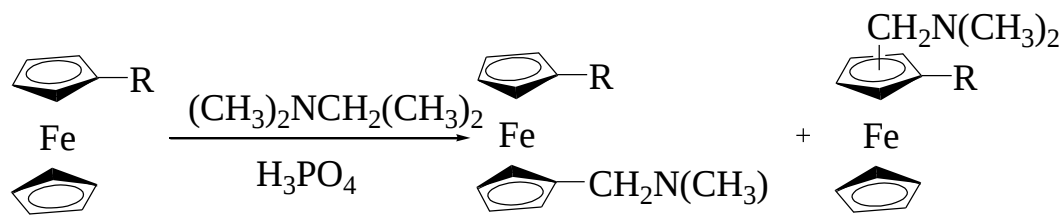


Metilferrotsenning bir qismi 21% unum bilan o'zgarishsiz qaytadi. Etilferrotsenning fenildiozoniy arillanishida 20% unum bilan ozroq gomoannulyar izomerga ega geteroannulyar etilfenilferrotsenli monofenillashgan etilferrotsen ajratib olinadigan etilferrotsenning fenillanish mahsulotlari aralashmasi olinadi. Bu hodisa spektroskopik aniqlangan.

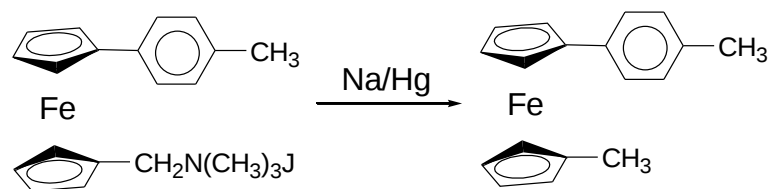
Metilferrotsen va fenilferrotsenning aminometillanishini kuzatib, bunda metil gruppasi reaksiyani osonlashtirib o'zi bog'langan siklopentadiyenil halqasi faolligini oshirishini aniqlangan. Fenil gruppasi reaksiyani qiyinlashtiradi va o'rin olish erkin halqada boradi. Fenilferrotsenning spektrda mahsulotlardagi gomoannulyar izomer borligi kuzatilgan.

(N,N-dimetilaminometil) Fenilferrotsenning gomo- va geteroannulyar izomeri formamid bilan to'yintirilgan alyuminiy oksidiga xromotografik bo'linishi o'rganilgan. Geteroannulyar va ikkita gomoannulyar (N,N-dimetilaminometil) fenilferrotsenni ajratib olingan.

Xromotografiyadan so'ng olingan aminlarning 82% ni geteroannulyar izomer, 15% va 3% gomoannulyar izomer tashkil qildi. Gomoannulyar izomerlardagi o'rindoshlar holatlari aniqlanmagan. Bundan tashqari uchta aminning barchasi o'zining yodmetilatlariga aylanib ular uchun parchalanish temperaturalari aniqlangan.



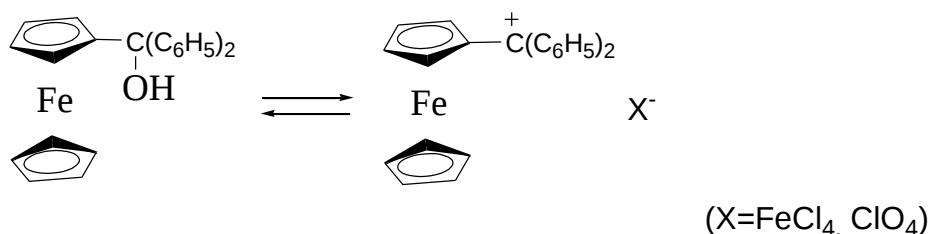
p-Tolil va xlorferrotsenning aminometillanishi huddi fenilferrotsenning aminometillanishidagi sharoitda H_3PO_4 ishtirokida N,N,N,N-tetrametildiaminometanda o'tkazildi. Ikkala holatda o'rin olish jarayoni erkin pentadiyenil halqasida boradi. Reaksiya mahsulotlari formamid bilan to'yintirilgan alyuminiy oksidiga bo'linadi. Olingan aminlar R_f yordamida turli erituvchilarda ifodalanadi, bundan tashqari ular yodmetilatlariga aylangan 1,1 (N,N-dimetilaminometil) p-tolilferrotsen yodmetilatidan natriy amalgamasi tasir ettirib 1,1-metil-p-tolilferrotsen olingan



Xlorferrotsenning aminometillashgan yodmetilatiga natriy amalgamasini tasir ettirib Cl₂ saqlamaydigan modda olinadi. Getero- va gomoannulyar (N,N-dimetilaminometil) p-tolilferrotsenning nisbati 5:1. Xromotografiyadan so'ng olingan aminlarning 80% geteroannulyar (N,N-dimetilaminometil) xlorferrotsen, 11% esa gomoannulyar xlorferrotsenni tashkil qiladi. Bundan tashqari moddaning bir qismi (9%) sof holatda chiqmagan, ammo IQ spektrda tekshiruvda uning gomoannulyar izomer ekanligi aniqlangan. Ko'rinib turibdiki, getero- va gomoannulyar (N,N-dimetilaminometil) xlorferrotsen nisbatlari ham 5:1 ga teng. Shunday qilib p-tolil va xlorferrotsenning aminometillanishi huddi fenilferrotsendagi kabi erkin siklopentadiyenil halqalarida boradi [22].

α -Ferrotsenilkarbon kislota tuzlari. Konsentrlangan HCl ning difenilferrotsenilkarboniyning sirka kislotadagi eritmasi ta'sirida ferrotsen sistemasi buzilib, 6-6 difenilfulven hosil bo'ladi.

Reaksiyadagi oraliq mahsulot-(ferrixlorid) difenilferrotsenilkarboniyni ajratib olingan. HCl bilan birga HClO₄ olinsa, unda difenilferrotsenilkarboniyning perxlorati hosil bo'ladi. Bu tuzlar to'q ko'k rangli kristall moddalar, efir va benzolda erimaydi, atseton va nitrolaktamda yaxshi eriydi. Tuzining atsetonli eritmasiga suv qo'shilganda difenilferrotsenilkarbinol hosil bo'lishi kuzatiladi.



Konsentrlangan HCl qo'shilganda esa, ferrotsen molekulasi to'liq parchalanishi kuzatiladi (6-6-difenilfulven ajratib olinadi).

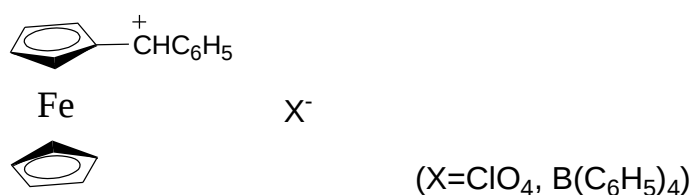
1959-yilda ferrotsen va ferrotsenilaldegid yoki HCOOH kondensatsiyasidan hosil bo'lgan diferrotsenilkarboniyning perxlorati o'rganilgan. Suyuq SO₂ da difenilkarboniyning geksaxlorantimonati va geksafortantimonati olindi. Suyuq SO₂

da alkilftorid va SbF_5 dan olingan dimetil, trimetilkarboniyning geksafortantimonatlari yaxshi o'rganilgan.

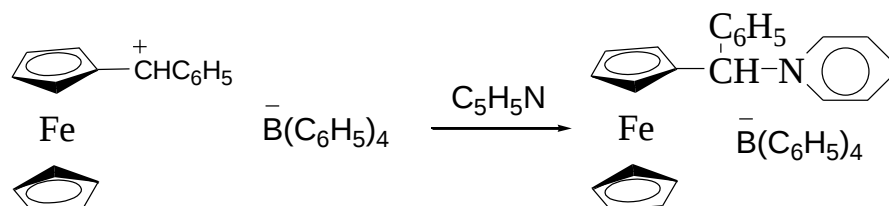
α -Ferrotsenilmetil kationi oson hosil bo'lishi huddi trifenilmetildagi tartibda ekanligi ehtimoli bor, negaki ferrotsenilkarbinil va metilferrotsenkarbinilatsetat solvoliz tezligi trietilsetat tezligi bilan teng.

α -Ferrotsenilkarbon ionining mustahkamligi temirning 3d orbitallari va karboni ionining vokant orbitallari qoplanishi bilan ifodalanadi.

Olimlar tomonidan ferrotsenilfenilkarboniyning mustahkamroq tuzlari olingan.

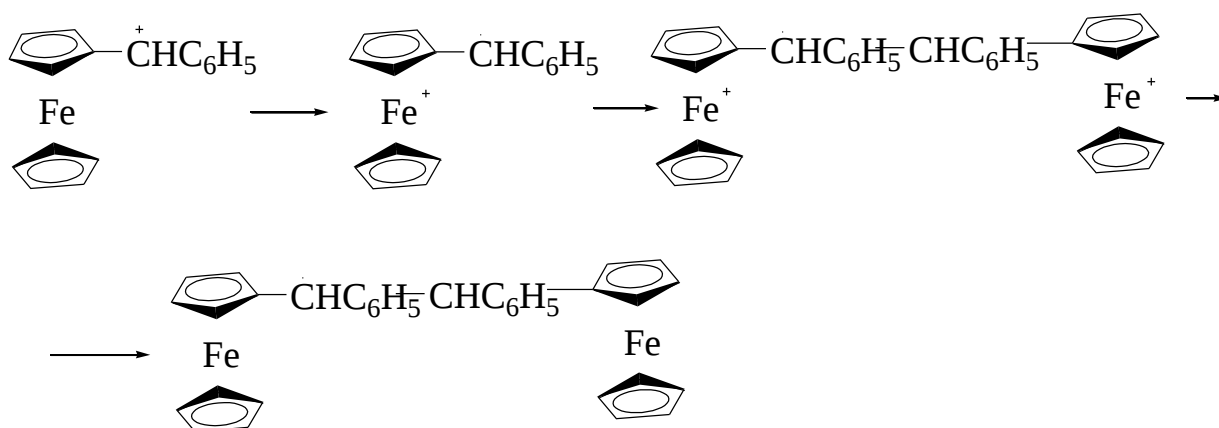


Ferrotsenilfenilkarboniyning tetrafenilborati piridinda tetrafenilborat N-(ferrotsenilfenilmetil) piridinni beradi.



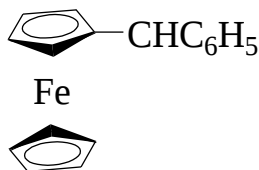
50°C nitrometanda ferrotsenilfenilkarboniyning tetrafenilborati termik parchalanishi 1, 2-difenil-1,2-diferrotseniletan aralashmasi hosil bo'ladi.

α -Ferrotsenilkarbon kislotalarning oson ikkilanishi ushbu sxemada ko'rsatiladi.



Lekin ma'lum bo'ldiki, ferrotsenilfenilkarbonat va difenilferrotsenilkarbonat

perxloratlari diamagnit va karboniy ion strukturasi bilan bog‘liq. Ferrotsenilfenilmetil kationining radikaligacha qaytarilishi kuzatilishi ehtimoli bor.

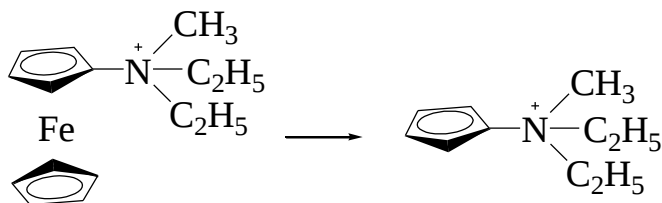


Faqatgina tetrafenilborat anion qizdirilishida boradi. Nitrometanda ferrotsenilfenilkarboniy boroftoridi qizdirilishi natijasida 1,2-difenil-1,2-diferrotseniletan oson hosil bo‘lishi kuzatilmaydi.

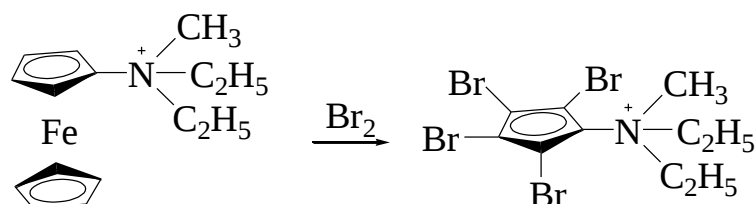
1962 yilda ferrotsenning ayrim hosilalarini yorug‘lik nuri ta’siri ostida parchalanishi kuzatilgan. Bu xossa ko‘plab birikmalarda o‘rganilgan. Trialkilferrotsenilamin tuzlari fotolizi natijasida trialkilammoniy siklopentadiyenilidlar hosil bo‘ladi. Bunday ilidlar kam o‘rganilgan. “Ilid”-kristall modda, suyuqlanish temperaturasi 118-120°C, kislotali eritmalarda kation siklopentadiyenil anioniga birikadi. Ilidning sirka kislotali eritmasiga tetrafenilbornatriyning suvli eritmasi qo‘shilishi natijasida metildietil siklopentadiyenil ammoniyning tetrafenilborati cho‘kadi.

O‘rin olish reaksiyalarida siklopentadiyenil anionining aromatik xossalari namoyon bo‘ladi. N-bromsuksinimid metildietilammoniy siklopentadiyenilidiga ta’siri natijasida metildietil siklopentadiyenilid olinadi.

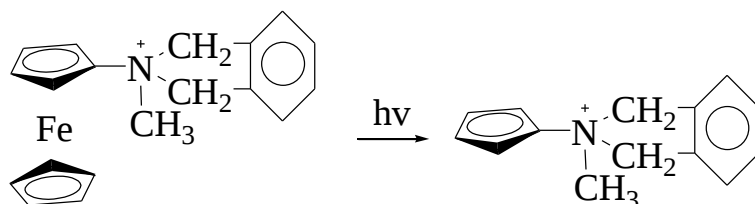
Azot birikish reaksiyalari oson boradi. Metildietilammoniy siklopentadiyenilidning suvli eritmasiga 0°C da fenildiazon boroftoridning metanolli eritmasini qo‘shish natijasida ilid hossasiga ega (kislotada eriydi, ishqorda yana cho‘kadi) azohosilali to‘q-olcha tusli cho‘kma aralashmasi hosil bo‘ladi.



N-ferrotsenilizoindolin yodometilati fotolizida N-metilizoindoliniy siklopentadiyenilid hosil bo‘ladi (suyuqlanish temperaturasi 145-146°C).

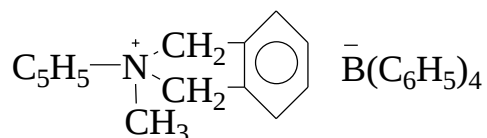


Bu modda metildietilammoniysiklopentadiyenilidga nisbatan suvda qiyinroq eriydi va fotoliz vaqtidayoq eritmadan rangsiz kristallar sifatida cho‘kadi. Barcha pentadiyenilidlar kabi kuchsiz kislotalarda eriydi va ishqor qo‘shilishida yana cho‘kadi. “Ilid”larning sirka kislotali eritmaları tetrafenilbornatriy bilan rangsiz tetrafenilborat hosil bo‘ladi:



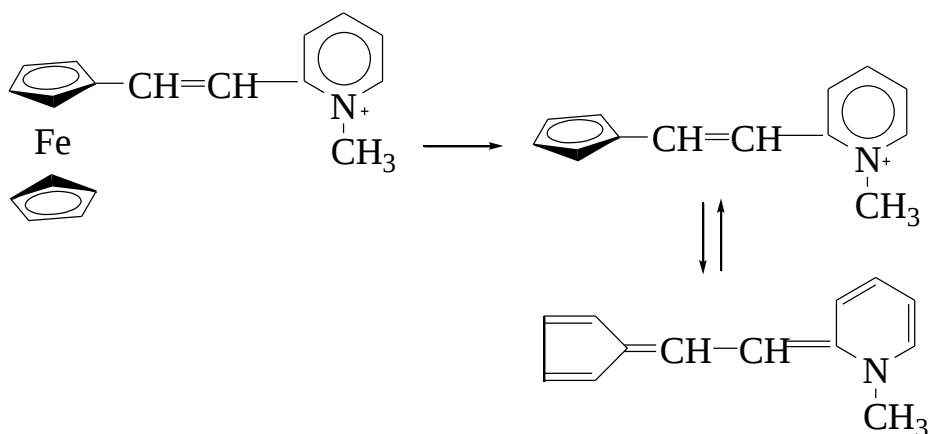
n-Metilzondoliniysiklopentadiyenilid olishda boshlang‘ich modda n-ferrotsenilftolimid u n-ferrotsenilizoindolinda litiy alyuminiy gidridi yordamida qaytariladi.

Ferrotsenning siklopentadiyenil halqalaridan uzoqlashmagan musbat zaryadli o‘rindoshga ega ferrotsenning hosilalari ham yorug‘lik nuri ta’siriga chidamsiz. Bu ishda α -piridilferrotsen vinilog yodmetilati va trialkilferrotsenilammoniy kationi “fenilog” i o‘rganiladi. Yorug‘lik nuri ta’siri ostida ferrotsen sistemasi buziladi va N-metil- α -piridin-1-eten-2-siklopentadiyenilid hosil bo‘ladi.

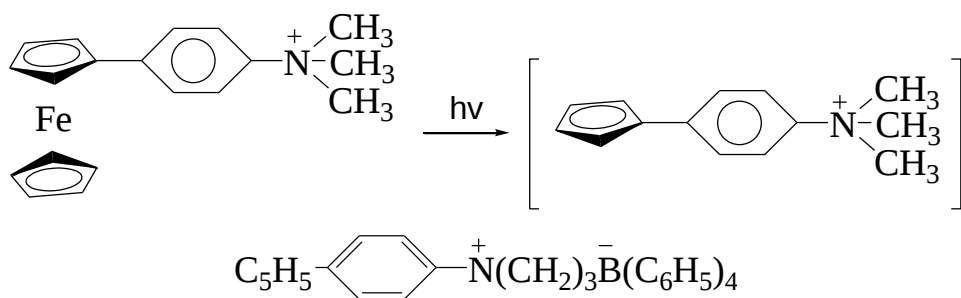


U kislotalda eriydi, ishqorda esa qayta cho‘kadi, sirka kislotali eritmalarda tetrafenilbornatriy bilan sariq rangli cho‘kma beradi.

p-Dimetilaminfenilferrotsenni yorug‘lik nuri ostida ham ferrotsen sistemasi buzilishi kuzatiladi.



Hosil bo‘lgan ilid fotoliz vaqtidayoq protonlashadi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan filtrlangan suvli ishqorli eritmasiga tetrafenilbornatriy qo‘shilsa tetrafenil borat cho‘kadi.



Uning tuzilishi haqidagi savol hozirgacha ochiq qolyapti. Ilid protonlanishi natijasida uchta kation hosil bo‘ladi [23]

II. BOB. FERROTSEN VA UNING ENG MUHIM HOSILALARINING AMALIY AHAMIYATI

2.1. Ferrotsenning ayrim hosilalarining ishlatilishi

Hozirgi kunda xalq xo'jalini jadal rivojlantirish va aholining o'sib borayotgan ehtiyojlarini yanada to'laroq qondirish uchun qishloq xo'jaligi mahsulotlaridan kundan-kunga yuqori hosil olish zaruriy holatlardan biri bo'lib qolmoqda. Paxtachilikdan yuqori hosil olishning eng maqbul yo'llaridan biri samarali biostimulyatordan foydalanish hisoblanadi. Hozirgi kunda Markaziy Osiyo respublikalarning hech qaysinisida qishloq xo'jaligida, ayniqsa, paxtachilikda aniq bir yuqori samara beruvchi stimulyatorlardan foydalanilayotgani yo'q. O'zbekiston Respublikasi kimyolashtirish va o'simliklarni himoya qilish vositalari davlat komissiyasi tomonidan paxtachilikda quyidagi preparatlarni qo'llashga ruxsat berilgan: "AGROZIM", "P-4", "MIVAL-AGRO", "VITAVAKS", "VITAROS", "KMU", "MOVIY", "NATRIY GUMMATI", "NITROLIN", "ROSLIN", "TJ-85", "UCHQUN", "EKSTRASOL", "HOSIL" VA "UNUM" [1]. Ammo yuqoridagi stimulyatorlar moddalardan ko'pchiligi ishlatilmaydi yoki kam ishlatiladi. Shuningdek, ular ichida eng samarali deb hisoblangan "MIVAL", "BIZAR PLYUS", "MIVAL-AGRO" kabi preparatlar respublikamizda ishlab chiqarilmaydi, balki ushbu preparatlar chet davlatlardan valyutaga olib kelinadi. Bu esa iqtisodiy jihatdan samarador emas.

Mamlakatimiz olimlari oldida turgan eng muhim vazifalardan biri ekologik toza, yuqori samaradorlikka ega bo'lgan, paxta tolasining sifat ko'rsatkichlariga ijobiy ta'sir etib, paxta hosilining erta pishib yetilishi va hosildorligini sezilarli oshiruvchi hamda kam sarf-harajat talab etadigan yangi biostimulyatorlar avlodini yaratishdan iboratdir. Andijon davlat universitetining kimyogar olimlari ushbu muammoni hal etish uchun tarkibida ferrotsen moddasini tutuvchi ferrotsen hosilalarini sintez qilib, ular asosida yangi olingan moddalarning suvda eruvchi tuzlarini olishni o'z oldiga maqsad qilib oldi. Ferrotsen hosilalaridan olingan "MAKSIT-1", "MAKSIT-2", "MAKSIT-3", "MAKSIT-4", "MAKSIT-5" kabi biostimulyatorlar biologik faolligi o'rganilgan [24].

Ferrotsenilfenolning hosilalarini ishlatilishi

Ferrotsen hosilalari antianemik birikmalar sifatida adabiyotlarda keltirilgan. Bunday ferrotsen hosilalari ichida ko'pchilikgi, suvda kam erishi sababli, shuningdek, qo'shimcha ta'sirlari bo'lgani uchun amaliyotda qo'llanilmagan. Ferrotsen hosilalari ichida yagona preparat o-ferrotsen karboksibenzoilning Na li tuzi, ferrotseron nomi bilan nomlanib, yuqori effektiv antianemik preparat sifatida Sankt-Peterburg ITI va RFA EOBI ning gematologiya bo'limida, keng qo'llanilgan. Ferrotseron antianemik dorivor preparatlar ichida oldingi o'rinlarda tursa ham, o'zining achchiq ta'mi va metalli qo'shimcha ta'mga egaligi va suvli eritmalarda parchalanib ketishi sababli in'eksiya ko'rinishda foydalanishga noqulay hisoblanadi.

Shuningdek, ferrotseronning toksik ta'siri yuqori bo'lib, siydik yo'llarini yallig'laydi. Shu kamchiliklarga qaramay ferrotseron qariyb 30 yildan buyon foydalanib kelinmoqda. Mashhur chet el antianemik preparatlari ferrumlek, ferropleks va boshqa preparatlarni ham kamchiliklari bor.

Professor I.M.Petrov nomidagi onkologiya va sog'liqni saqlash vazirligini tavsiyasiga binoan, rasmiy hat 21.10.1986 yil № K-83a\86 bilan tasdiqlangan va p-ferrotsenilfenolning Na li tuzi dorivor preparat sifatida foydalanishga ruxsat berilgan. Bundan tashqari ferrotsenning aromatik hosilalaridan biri p-ferrotsenilfenolning Na li tuzi shamollashga qarshi vosita sifatida qo'llanilgan, laboratoriyada "FERASK" nomi bilan farmakologik xossalari chuqur o'rganilgan.

Ferrotsen va uning hosilalari turli sohalarda ishlatiladi. Ko'plab mamlakatlarda ferrotsen va uning hosilalari buyurtma asosida ishlab chiqariladi, masalan, AQSH da Research Organic Inorganic Chemical Corp. nomli firmada ferrotsenning gomologlari, mono- va diatsiferrotsen, ferrotsenkarbon kislota hosilalari ishlab chiqariladi.

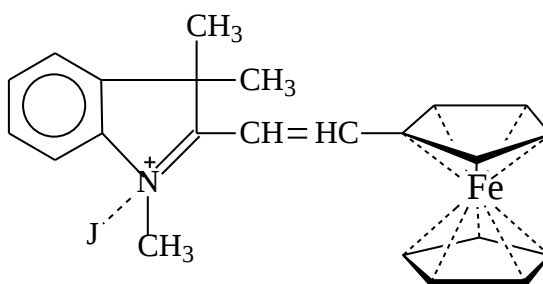
Ferrotsenning *o*- va *p*-holatda gidroksil (OH) va boshqa o'rinbosarlar tutgan aril birikmalari polimerlarning destruksiyasini oldini olishda yaxshi ingibitor ekanligi aniqlangan. Masalan, *o*-oksibenzoilferrotsen qo'shilgan polimerlar

samoviy kemalarni qoplashda ishlatiladi. Quyida keltirilgan 5-jadvalda ayrim stabilizatorlar keltirilgan:

Polimer smolasi	Ingibitor	Eksperemental ahamiyati PE*
Melaminalkid	2-oksibenzoilferrotsen (1%)	5000
Melaminformaldegid	2-metoksibenzoilferrotsen (5%)	375
Polivinilbutiral	2- oksibenzoilferrotsemn (5%)	320
Silikonalkid	2-oksibenzoilferrotsemn (1%)	200
Melaminalkid	Dibenzoilferrotsen (1%)	260

Ma'lumki, bo'yoqlar orasida tarkibida sian guruhi tutuvchi bo'yoqlar alohida o'rin egallaydi. Lekin bunday bo'yoqlar uzoq muddat xizmat ko'rsata olmaydi.

Titov, Lisitsina va Shemotovalar yashil rangli indolenin bo'yog'ini sintez qilishgan [25]:



III. BOB. ZAMONAVIY KVANT KIMYOVIY KOMPYUTER DASTURLARI

3.1. Zamonaviy kvant kimyoviy dasturlar tavsifi

O'zbek olimlari tomonidan yaratilgan 1997-yilda "Tovarlarni kimyoviy tarkibi asosida sinflash va sertifikatlash" fani kimyo fanlari qatoriga-02.00.22. shifri bilan kiritilgan. Shu fan asosida nafaqat tovarlarni, balki amalyotda qo'llaniluvchi boshqa mahsulotlarni ham sinflash va sertifikatlash mumkin. Oxirgi vaqtlarda axborot texnologiyalarining shiddatli rivojlanishi tufayli kimyo fanlarini o'qitish texnologiyasiga turli xil kompyuter dasturlari kirib keldi. Kimyoning asosiy obyekti – molekula juda kichik bo'lgani uchun uni oddiy ko'z bilan ko'rib yoki qo'l bilan ushlash imkoniyati yo'q. Ammo uning kattalashgan modelini hosil qiluvchi turli kompyuter dasturlari yaratildi. Bu dasturlardan kimyo fanlarini o'qitishda samarali foydalanish uchun ularning xususiyatlarini bilish zarur. Bugungi kunda keng qo'llaniluvchi ayirim kimyoviy kompyuter dasturlarining ba'zi xususiyatlari 1-jadvalda keltirilgan.

6-jadval

Kimyoviy kompyuter dasturlarning ba'zi xususiyatlari

№	Dastur nomi	Animatsiyali yoki animatsiyasiz	Tili	Boshqarish erkin yoki chegaralangan	Ovozli yoki ovoqsiz
1	Crocodile chemistry 605	Animatsiyali	Ingliz	Erkin	ovozli
2	Химия (8-11 класс) Виртуальная лаборатория	Animatsiyali	Rus o'zbek	Qisman erkin	ovozli
3	Davriy_jadval	Animatsiyali	O'zbek	Erkin	ovoqsiz
4	Chemsk12	Animatsiyali	Ingliz	Erkin	ovoqsiz
5	Химический калькулятор	Animatsiyasiz	Rus	Chegaralangan	ovoqsiz

6	ChemDraw Ultra 11.0	Animatsiyali	Ingliz	Erkin	ovoqsiz
7	CHEMIX 12	Animatsiyasiz	Ingliz	Chegaralangan	ovoqsiz
8	GaussView	Animatsiyali	Ingliz	Erkin	ovoqsiz
9	ChembalanceWiziard32	Animatsiyasiz	Ingliz	Chegaralangan	ovoqsiz
10	Xumua42	Animatsiyasiz	Rus ingliz	Chegaralangan	ovoqsiz

Yuqoridagi jadvalda berilgan kimyoviy kompyuter dasturlarining xususiyatlarini inobatga olib, ularni quyidagicha sinflarga bo'lishni taklif qilamiz.

1. Animatsiyali, ovoqli, bajarilish imkoniyati erkin dasturlar: Crocodile chemistry 605, Химия (8-11 класс) Виртуальная лаборатория;

2. Animatsiyali, bajarilish imkoniyatlari erkin, ovoqsiz dasturlar: Davriy jadval, Chemsk12, ChemDraw Ultra 11.0, Gauss View;

3. Animatsiyasiz, bajarilish imkoniyati chegaralangan, ovoqsiz dasturlar: Химический калькулятор, CHEMIX 12, ChembalanceWiziard32, Xumua42.

Kimyo fanlarini o'qitishda yuqorida taklif etilgan kimyoviy kompyuter dasturlarini sinflash va qo'lanilish borasidagi takliflar inobatga olinsa, ta'lim jarayonining samaradorligi yanada ortadi deb hisoblaymiz [26].

Kimyoviy hisoblashga doir dasturlar: Excel hisoblash funksiyasi asosida masalalar tuzush va yechish. Kimyodan masala yechishning ta'limiy ahamiyati shundan iboratki, o'quvchilar masalalar yechish jarayonida modda va jarayonlar tog'risidagi kimyoviy bilimlari mustahkamlanadi. Kimyoviy jarayonlarning borishi, undagi omillar (temperature, bosim, katalizator va h.k.) ning ahamiyati to'g'risidagi fikrlari ortadi. Aynan, kimyodan masala va mashqlarni yechishda hisob kitob ishlarini amalga oshirish uchun turli kimyoviy kompyuter dasturlari bo'lib, ularga Chemsk 12, ChemDraw Ultra 11.0 GaussView, Chembalance Wiziard 32 va boshqa ko'plab dasturlar kiradi.

Dasturlar bilan ishlashdan, ularni dars jarayoniga tadbiq etishdan avval dasturni shaxsiy kompyuterga sozlash dasturni tuzilishi bilan tanishib chiqish zarur. Ko'p hollarda dasturlarning o'rnatilishi va uning tuzilishi xaqidagi yo'riqnomalar ingliz rus va boshqa tillarda bo'lishi foydalanuvchiga biroz

qiyinchiliklarni paydo qiladi shu boisdan dasturlar tuzulishi va ular bilan ishlashda o'zbek tilidagi yo'riqnomalarni ishlab chiqishda kafedramizda bir nechta talaba va o'qtuvchilar izlanish olib bormoqda. Izlanishlardan namuma sifatida bir nechta shunday dasturlarni shaxsiy kompyuterga sozlash va dasturni qisqacha tuzulishi bilan tanishib chiqamiz. **Chemsk12.** dasturini o'rnatish uchun NEXT tugmasi bosiladi.(1-rasm)



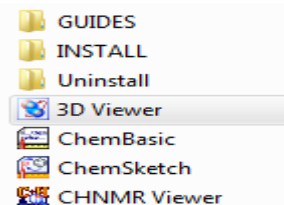
1-rasm

Hosil bo'lgan oynadan "Next>" tugmasi belgilanadi. Dastur to'g'risidagi litsenziya ma'lumotlar bilan tanishdim deb belgilanadi. (2-rasm)



2-rasm

Hosil bo'lgan oynalar ketma-ketligidan "Next>" tugmasi bosiladi. (3-rasm)



3-rasm

1- Hosil bo'lgan oynadan "Next>" tugmasi, 2- Hosil bo'lgan oynadan "Install" tugmasini bosamiz.

Dastur oʻrnatilish oʻynasi hosil boʻladi, soʻng dasturni oʻrnatishning oxirgi bosqichi yani “Finish” tugmasi bosiladi va dastur oʻrnatilish yakunlanadi va ishchi stolda dasturlar oynasi hosil boʻladi [27].

WinMopac dasturini kompyuter xotirasiga oʻrnatish WinMopac dasturini kompyuter xotirasiga muvaffaqiyatli oʻrnatish uchun quyidagi amallar ketma – ketligi bajariladi: 1-amal. WinMopac dasturini oʻrnatadigan fayl ishga tushiriladi (4-rasm).



2-amal. WinMopac dasturini oʻrnatadigan fayl tanlangandan keyin, ekranda dasturni qaysi tilda oʻrnatishni tanlash uchun “tilni tanlash” oynasi hosil boʻladi. Bu oynadan bajaruvchi uchun qulay boʻlgan til belgilanadi, masalan, rus tili. Soʻngra oynaning pastki qismidan “далее” buyrugʻi tanlanadi (5-rasm).



5-rasm.

Keyingi amallar natijasida ketma-ket hosil boʻlgan oynalarning pastki qismidan “Далее” buyrugʻi tanlanib borilishi kerak. Bu buyruq tanlanganda oyna avtomatik tarzda yopilib, yangi oyna hosil boʻladi va oxirgi oynadan “Ok” buyrugʻini tanlash bilan yakunlanadi (6-10-rasmlar).



6-rasm



8-rasm.

9-rasm.



10-rasm.

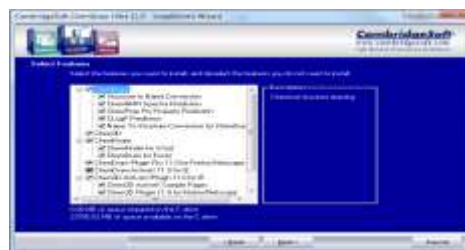
Yuqoridagi amallar to'g'ri bajarilgandan so'ng, kompyuterda WinMopac dasturi ishlashga tayyor bo'ladi [28].

ChemDraw Ultra 11.0 Dasturini o'rnatish. ChemDraw Ultra 11.0 dasturini o'rnatish uchun ChemOffice-2008 papkasi ichidagi  **install.exe** install.exe fayli ishga tushiriladi Dasturni o'rnatish oynasi hosil bo'ladi va oyna ustidan dasturni aktivlashtirish uchun kod so'raladi.



13-rasm

Ularga mos ravishda ismingiz , tashkilot nomi , E-mail adresi va seriya nomeriga: 011-256104-7199 ni kiriting. Keyin «Activate Later» tugmasini bosing. Hosil bo‘lgan oynada “OK” tugmasini bosing . 14-rasmdagi oynadan “Next” tugmasi bosiladi.



14-rasm

Keyingi oynadan Begin tugmasi bosiladi. Hosil bo‘lgan oynada “Next” tugmasi bosiladi. Litsenziya qoidalariga amal qilish oynasida “YES” javobi olinadi va Next javobi olinadi va “Next” tugmasi bosiladi.



15-rasm

Dastur o‘rnatib bo‘lgach “Finish” tugmasi bosiladi. Sistemani qayta yuklanish so‘raladi “YES” deb javob beriladi Sistema qayta yuklangach \ChemOffice-2008\!Reg katalogida joylashgan “crack.reg” fayli ishga tushirilib u registrga qo‘shiladi. Shu katalogdagi RegCodeCOM11.dll fayli dastur o‘rnatilgan papkaga (bu papka asosan C:\ProgramFiles\CambridgeSoft\ChemOffice2008\Common\DLL manzilida joylashgan) ko‘chirilib qo‘yiladi. U yerdagi fayl almashtiriladi [29].

3.2. GAUSSIAN 98W dasturi

Nemis olimi Tim Klark o‘zining monografiyasida kvant kimyoviy hisoblash metodlarini keltirgan va o‘rgangan. Gaussian dasturini birinchi marta J. Popl boshchiligida amerikalik olimlar tomonidan o‘rganilgan va Nobel mukofotiga loyiq deb topilgan. Oldingi dastur va metodlarning kamchiligi shundan iboratki, bitta molekulani hisoblash uchun sutkalab vaqt kerak bo‘lgan hamda hatoga yo‘l qo‘ysa, yana qaytadan hisoblashga ko‘p vaqt sarflangan. Bundan tashqari hisob mashinalarining hajmi juda katta bo‘lgan va ishlash tezligi ham past bo‘lgan. Yuqori tezlikka ega bo‘lgan kompyuterlarning ishlab chiqarilishi bilan kvant kimyoviy dasturlarning imkoniyati ham tubdan o‘zgardi.

Kvant kimyoviy metodlarning afzalliklari:

- 1) Tuzilishni tez hisoblab beradi;
- 2) Eksperemental metodlarning aniqligi;
- 3) Olingan natijalarning adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlar bilan mos kelishi, aniqligi;
- 4) Hisoblashlarni oson va tez qayta ishga tushirish imkonining mavjudligi;

- 5) Erituvchi tanlash imkoni borligi;
- 6) Molekulaning tinch va qo'zg'algan holatini o'rganish mumkinligi;
- 7) Atomning zaryad taqsimotini mingdan bir ulush aniqlikda hisoblash mumkinligi;
- 8) Sistemaning umumiy energiyasi va dipol momentini aniq hisoblash mumkinligi;
- 9) Molekulaning tebranish spektrlarini hisoblash mumkinligi;
- 10) PMR va YaMR spektrlarini nazariy o'rganish imkoniyatining mavjudligi;
- 11) Reaksiyaning mexanizmini modellash tirish mumkinligidadir.

Nazariy metodlar kabi kvant kimyoviy metodlarda ham kamchiliklar mavjud:

- ayrim yarimempirik metodlarda atomlar soning cheklanishi kuzatiladi;
- molekuladagi atom soni ortishi bilan hisoblash vaqti ham ortadi;
- kvant kimyoviy metodlar to'g'risida o'zbek tilidagi adabiyotlar mavjud emas.

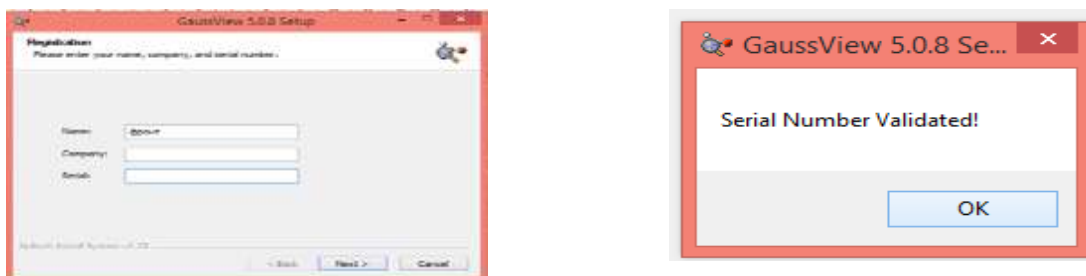
Shaxsiy kompyuterda GaussView 5.0.8 dasturini sozlash. Mazkur dasturni kompyuteringizga yuklab olishingiz uchun, shu dastur yuklangan kompyuter apparatidan, dastur jamlanmasini flesh kartangizga ko'chirib olasiz. Ushbu dastur jamlanmasi flesh kartangizga fayl ko'rinishida o'tadi, fayl ichida esa PIN va SETUP bo'limlari mavjud. SETUP bo'limi ustida sichqonchaning chap tugmasi 2 marta bosilganda ekranda dasturning salomlashuv oynasi ochiladi.



16-rasm

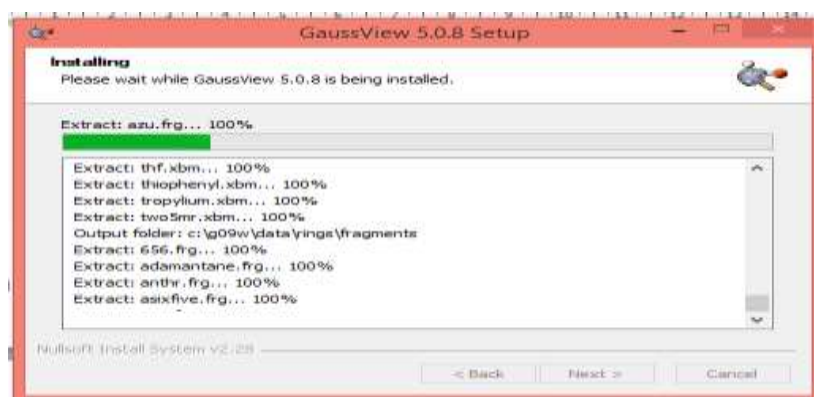
Dasturni kompyuterga yuklanish ketma-ketligini muvaffaqiyatli amalga oshirish uchun hosil bo'lgan oynaning pastki qismidagi NEXT buyrug'i tanlanib borilishi kerak. Har bir buyruq bajarilgandan so'ng, oynalarning hosil bo'lish ketma-ketligi

davom etadi va Finish bilan yakunlanadi. Salomlashish oynasi avtomatik tarzda yopilib 2-oyna hosil bo‘ladi.



17-rasm

To‘rtinchi grafikdagi oynaning **Serial** bo‘limiga dasturning **Pin** kodi kiritiladi, ushbu kod dastur fayli ichidagi **Pin** saxifasi ichida joylashadi. Shu kod raqamidan Serial bandiga nusxa ko‘chiriladi va **Next** buyrug‘i tanlanadi. Oynada navbatdagi 5-grafik hosil bo‘ladi va bu oynadan OK buyrug‘i tanlanadi. Har bir hosil bo‘lgan so‘rov hamda buyruq oynalarini Next va Ok buyruqlari orqali tasdiqlangandan so‘ng dastur quyidagi ko‘rinishda yuklana boshlaydi.



18-rasm

Yuklanish jarayoni yakunlangandan so‘ng dasturni yuklanishi uchun Finish oynasi ochiladi va shu belgi tanlanadi. Yuqoridagi keltirilgan ketma-ketliklar to‘g‘ri amalga oshirilgandan so‘ng sizning kompyuterningiz GaussView 5.0.8 dasturi bilan ishlash imkoniyati paydo bo‘ladi [30].

GaussView5.0.8 dasturining interfeysi: Dasturda menyu bo‘limlarning ko‘rinishi va ularga izohlar

Quyidagi jadvalda GaussView dasturi menyularidagi tugmachalarining vazifalariga izohlar keltirilgan.

Tugmacha	Nomi	Menuga kirish yo'li	Izoh	Qisqa klavshlar
	New	File=>New	Yangi ishchi oynani hosil qilish.	
		File=>New=> Create Mol. Group	Ishchi oynada bir vaqtning o'zida ikkita molecular guruh ustida ishlash.	Ctrl-N
	Open	File=>Open	GaussView dasturida fayllarni yaratish.	Ctrl-O
		File=>Recent Files	Hosil qilingan yangi birikmalar uchun ro'yxat yaratish.	
		File=>Related Files	Ayni molekulaga aloqador bo'lgan fayllar (malumot fayli, ro'yxatdan o'tgan fayl.)	
	Save	File=>Save	Molekula va molekularlar guruhini faylga saqlash.	Ctrl-S
	Print	File=>Print	View oynasidagi malimotlarni chop etish	Ctrl-P
	Save Image	File=>Save Image File	View oynasida yaratilgan grafik fayllarni ko'rsatish.	
	Preferences	File=>Preferences	GaussView dasturida yaratilgan birikmalarning xususiyatlari.	
		File=>Exit	GaussView dasturining barcha oynalarini yopish va undan chiqish.	
	Undo	Edit=>Undo	Ilgari taxlil qilinganlarni hozirgi holatdan teskarisiga qaytarish.	Ctrl-Z

		Edit=>Redo	Teskari holatdan avvalgi jarayonga qaytish.	Ctrl-Y
	Redo	Edit=>Cut	Joriy tanlangan qismni ajratib olish.	Ctrl-X
	Cut	Edit=>Copy	Joriy tanlangan qismdan nusxa olish.	Ctrl-C
	Copy	Edit=>Paste	Joriy model nusxasini istalgan holatda saqlab qo'yish.	
	Paste	Edit=>Paste=>Add to Molecule Group	Joriy molekula modelini yangi oynada hosil qilish.	Ctrl-V
		Edit=>Paste=>Replace Molecule	Joriy molekula bilan saqlangan molekulani o'rnini almashtirish.	
		Edit=>Paste=>Add to Molecule Group	Joriy molekula modelini yangi oynada hosil qilish.	Ctrl-V
		Edit=>Paste=>Replace Molecule	Joriy molekula bilan saqlangan molekulani o'rnini almashtirish.	
		Edit=>Paste=>Append Molecule	Molekula o'z ichiga olgan joriy bo'lakni ayni modeldan ajratib olish	
	Delete	Edit=>Delete	Ayni molekulani butunlay o'chirib yuborish.	Ctrl-Shift-V Del
	Atom List Editor	Edit=>Atom List	Molekulaning raqamli koordinatsion parametrlarini elektron jadval yordamida tahlil qilish.	
	Redundant Coord. Editor	Edit=>Redundant Coordinates	Gaussian ModRedundant orqali ichki keraksiz qism koordinatasini belgilash.	

	Connecti on Editor	Edit=> Connection	Belgilangan molekula strukturasi bilan aloqador bo'lgan atomlar haqida ma'lumot (Opt=QST2 yoki QST3 ma'lumot).	
	Select Layer	Edit=>SelectLayer	Foydalanilgan atomlarning grafik qatlamlari uchun ONIOM hisoblashlar .	
		Edit=>Atom Groups	Atom Group Editor , bo'limi orqali foydali fragmentlar, ONIOM qatlamlar, belgilangan atomlar va boshqa guruhlarni ochish.	
		Edit=>PDB Residues	PDB Residue Editor bo'limi orqali belgilangan jarayondagi manbaaning dastlabki PDB fayllaridan birini ochish..	
		Edit=>PDB Secondary Structures	PDB strukturasi ning ikkinchi muharriri berilgan manbaa ichidagi harakatlarni PDB fayl orqali ikkinchi strukturasi ochish (e.g.zanjir va helixes).	
		Edit=> Point Group	Joriy modelning maxsus simmetriyasini yuklash.	
	Crystal Editor	Edit=>PBC	Elementning o'zgartirilgan va yangi yaratilgan strukturasi.	
	MO Editor	Edit=>MOs	Molekulyar orbitalning statsionar ko'rinishi.	
	Symmet rize	Edit=>Symmetrize	Simmetriyaning joriy guruhdagi tegishli modelini ko'rish.	
		Edit=>Reorient	Molekulaning joylashgan o'rnini aniqlashga yordam berish.	
	Rebond	Edit=>Rebond	Bir xil atomlar chegarasi va ular o'rtasidagi masofani hisoblash.	
	Clean	Edit=>Clean	Moddaning molekulyar geometric shaklini kimyoviy qoidalarga muvofiq tarzdasozlash.	

		Edit=>Mirror Invert	Molekuladagi o‘zaro yaqin tanlangan atomlarning o‘rnini almashtirish.	
	Add View	View=>AddView	Ko‘rinib turgan oynada joriy molekulani mustaqil ravishda hosil qilish.	
	Center	View=>Center	Molekulani ko‘rilayotgan oynada markazga sozlash.	
		View=>Builder	Builder bandiga o‘tish.	

IV BOB. AMALIY QISM

4.1. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenil benzoy kislotalarini Fridel-Krafts usulida alkillash reaksiyalarining kvant-kimyoviy tahlili

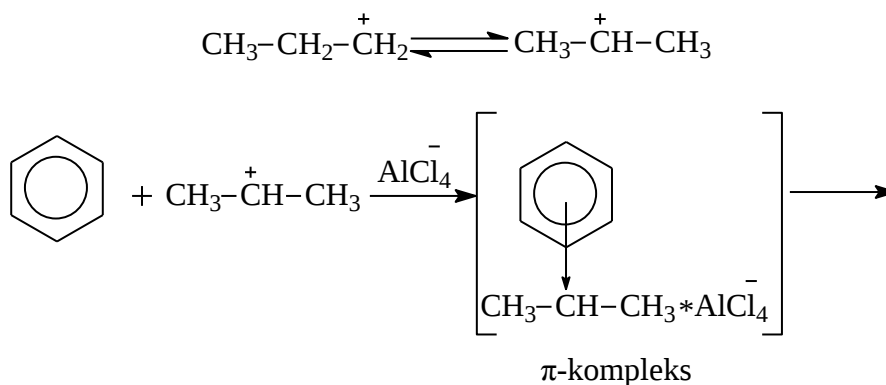
Fan va texnika taraqqiyoti jadal rivojlanayotgan hozirgi davrda, O'zbekistonga barcha sohalar qatori kvant kimyosida ham katta yutuqlarga erishilmoqda. Zamonaviy kompyuter dasturlari asosida kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalarini oldindan aytib berish, reaksiya mexanizmlarini chuqurroq o'rganish imkoniyati mavjud.

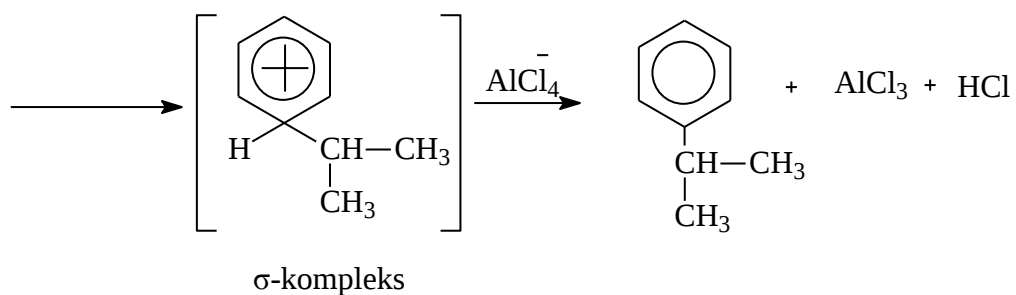
Ayrim aromatik birikmalar alyuminiy xlorid ishtirokida galogenalkanlar, olefinlar va spirtlar bilan oson alkillanadi. Reaksiyaning tezligi galogen va alkillovchi reagent tabiatiga bog'liq.

Fridel-Krafts usulida benzolni alkillash reaksiyasi natijasida mono-, di- va poli almashtirgan uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu hodisa alkilbenzolni alkillash reaksiya tezligi benzolni alkillash reaksiya tezligidan yuqoriligi bilan ifodalanadi. Alyuminiy xlorid faqat aromatik halqadagi vodorod o'rnini alkil guruh olishida ishtirok etmay, balki mahsulotlarni gidrogenlanishi, degidrogenlanishi, izomerlanishi va polimerlanish reaksiyalarida ham ishtirok etishi mumkin.

Benzolni alyuminiy xlorid ishtirokida alkillab izopropilbenzol olish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Suvsiz alyuminiy xloridda alyuminiy atomi tashqi pog'onasida oltita elektroni bor. Bu atom propilxlorid elektronlari hisobiga o'zini oktet holatiga to'ldiradi.

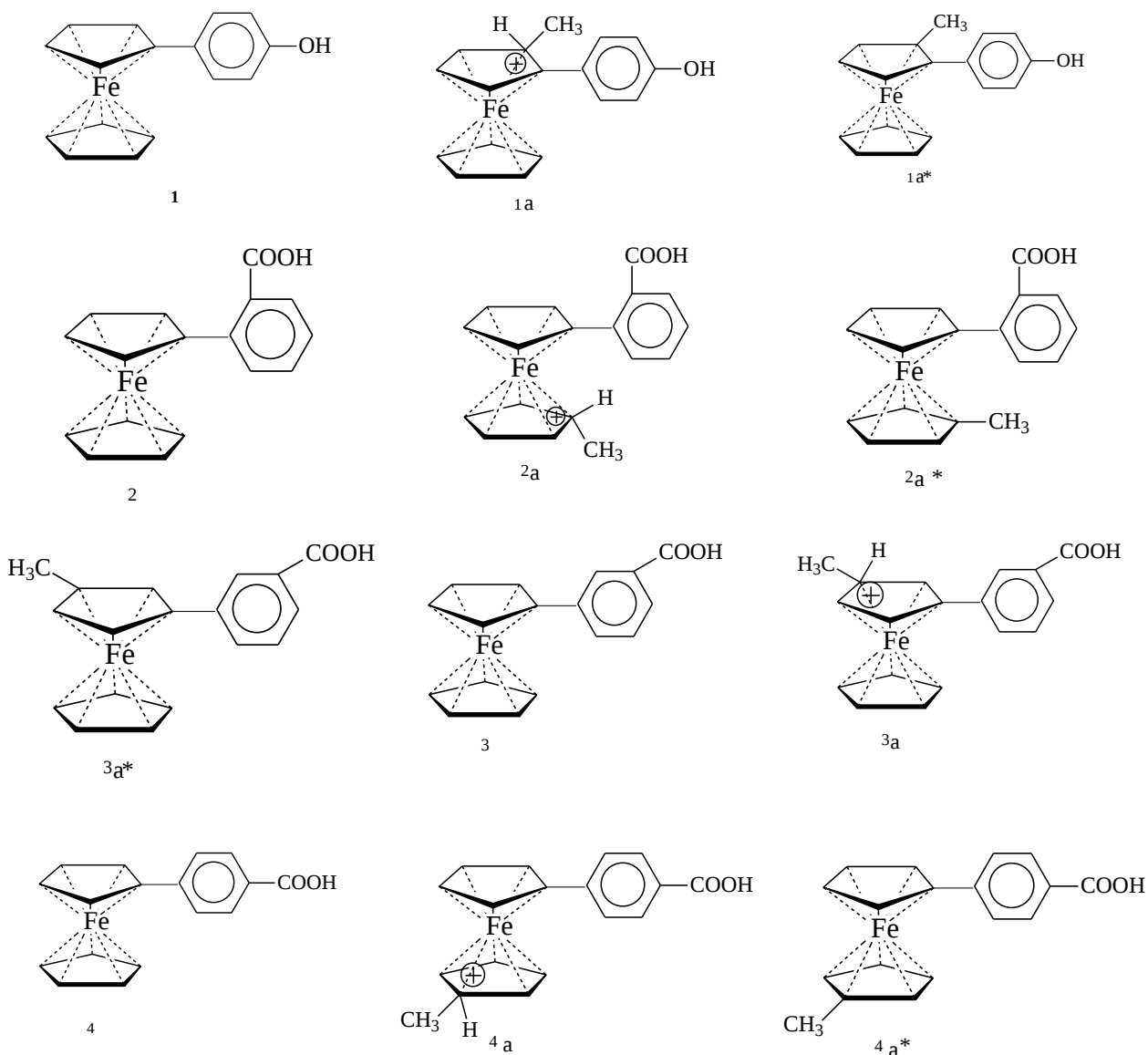
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{CH}}_2\text{-}\overset{-}{\text{Cl}} \dots \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{CH}}_2 \dots \text{AlCl}_4^-$
Hosil bo'lgan karbokation stabilroq bo'lgan ionga izomerlanadi:

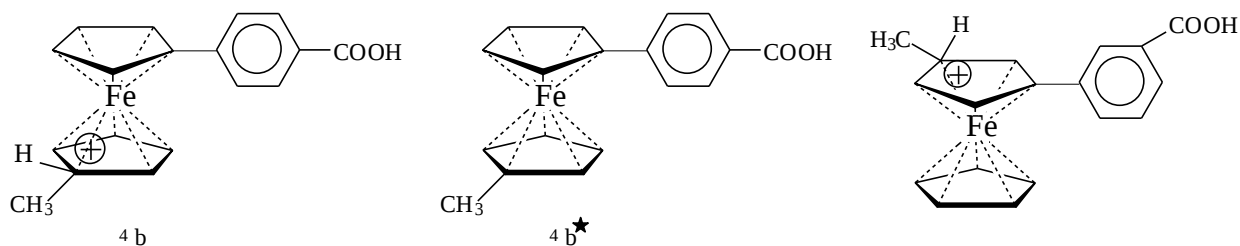




Ushbu reaksiyada barcha reagentlar quruq bo'lishi kerak, chunki alyuminiy xlorid namlikda ham gidrolizga uchrashi mumkin [31] .

p-Ferrotsenilfenol molekulasini benzoldan farqli ravishda elektronodonor guruh tutadi. Reaksiyani to'laroq izohlash uchun biz zamonaviy kvant-kimyoviy dastur Gaussian 98W dasturidan foydalandik. Reaksiyani modellashtirish uchun molekula va oraliq komplekslarni quyidagi tartibda belgilab oldik:

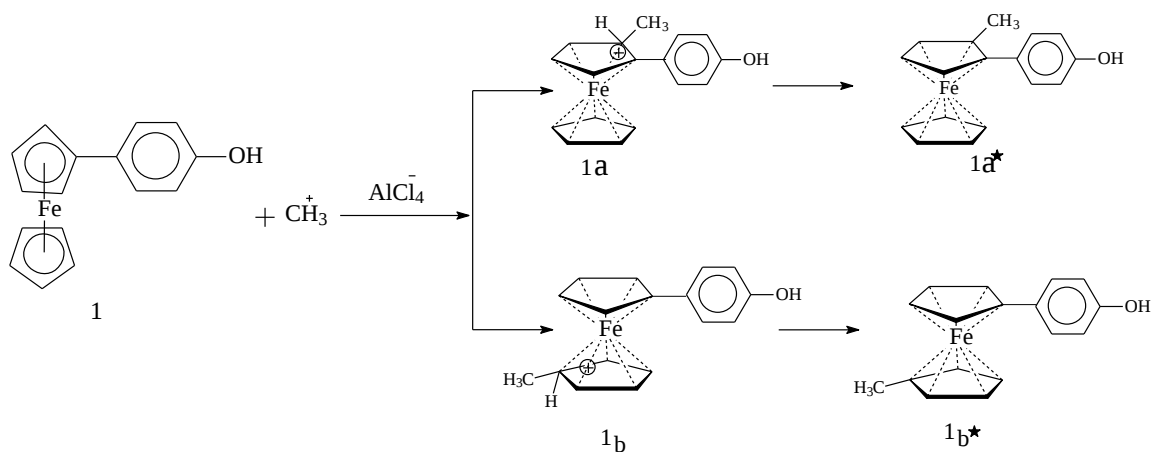


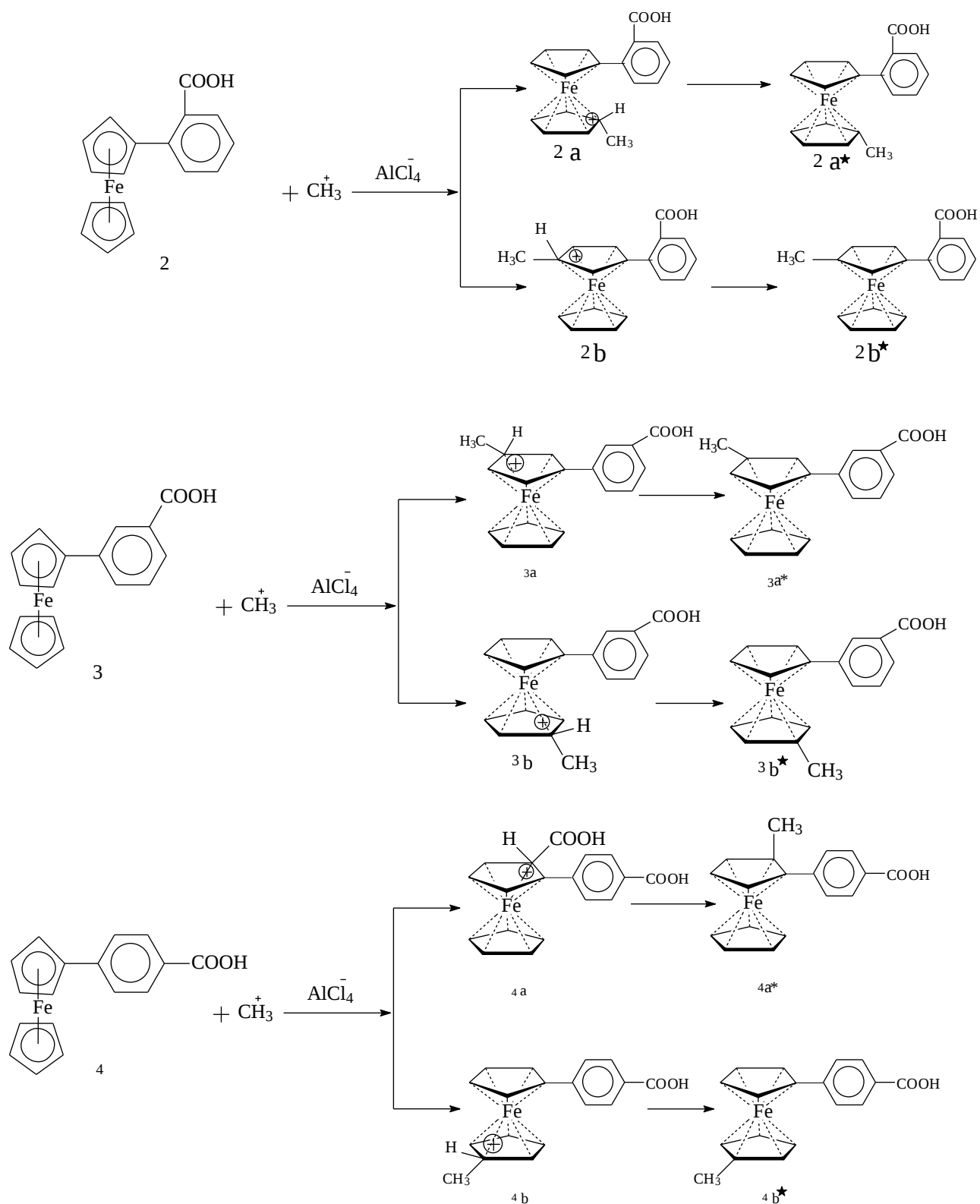


p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotalarini alkillash reaksiyasida dastlabki va oraliq reagentlar hamda reaksiya mahsulotlarining kvant-kimyoviy usullar bilan ularning geometrik kattaliklari, elektron tuzilishlarini o'rgandik.

p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotalarini alkillash reaksiyasining mexanizmini nazariy o'rganish ancha qiyinchilik keltirib chiqaradi.

Qiyinchiliklarni hal etishda biz zamonaviy kvant-kimyoviy metodlardan foydalandik. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotalarini alkillash reaksiyalarini modellashtirishda Gaussian 98W dasturi DFT-B3LYP metodining 3-21G bazisidan foydalandik. Bu dastur orqali biz reaksiya uchun zarur bo'lgan reagentlar: p-ferrotsenilfenol, o-, m-, p-ferrotsenilbenzoy kislotalari, metil xlorid; oraliq mahsulotlar; reaksiya mahsulotlarining zaryad taqsimoti, atomlar orasidagi bog' uzunliklari, valent burchaklari, umumiy energiyalari, IQ, YaMR spektrlarini o'rgandik.





p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotalarini alkillash reaksiyalarida ishtirok etayotgan molekulalarning Gaussian 98W dasturining DFT metodi geptanli fazada to'la energiyalari hamda dipol momentlarini (8-jadval) hisobladik. Natijalar quyidagicha bo'ldi:

8-jadval

Reagentlar va hosilalarning to'la energiya qiymatlari E(kkal/mol), dipol momenti μ (D)

Molekulalarning nomeri	DFT/B3LYP metodi 3-21G bazisi	
№	E, kkal/mol	D, Debay
1	-1221929	1,53
1a	-1221301	2,36
1a*	-1220674	1,0726
1b	-1220046	4,30
1b*	-1219419	1,57
2	-1218791	1,3145
2a	-1218164	5,4078
2a*	-1217536	1,4633
2b	-1216909	3,01
2b*	-1216281	1,0915
3	-1215654	1,98
3a	-1215026	9,1211
3a*	-1214399	2.3677
3b*	-1213771	2,14
4	-1213144	2,0984
4a	-1212516	6,9650
4a*	-1211889	2,4057
4b	-1211261	6,7054
4b*	-1210634	2,3495

Izoh: *-olingan mahsulotlar yulduzcha bilan ko'rsatilgan

Yuqoridagi jadvalda keltirilgan oraliq **1a** va **1b** oraliq σ -komplekslarning energiyalar farqi $\Delta E = -627$ kkal/molga teng. Bundan shunday xulosa kelib chiqadiki, 1a σ -kompleksning barqarorligi 1b holatdan, 2b σ -kompleksning barqarorligi 2a holatdan, 4b esa 4a holatdan, 3b* mahsulotning barqarorligi 3a*

dan yuqoriligi aniqlandi. *p*-Ferrotsenilfenolga (1) alkil guruh biriktirilsa, fenolga nisbatan *o*-holatga, (2) *o*-ferrotsenilbenzoy kislotaning alkillanishida *m*-holatga, *m*-ferrotsenilbenzoy kislotaning (3) alkillanishida getero-holatga, *p*-ferrotsenilbenzoy kislotaning (4) alkillanishida esa getero-holatga (molekuladagi 7-uglerodga) alkil guruhi energetik jihatdan oson birikadi.

9-jadval. Malliken bo'yicha atomlardagi zaryad taqsimoti

1b						1b*						2			
C1	-0.097	H7	0.268	H15	0.196	C1	-0.221	H7	0.206	H16	0.193	C1	-0.229	H9	0.215
C2	-0.416	H9	0.309			C2	-0.370	H8	0.205			C2	-0.347	H10	0.209
C3	-0.290	H10	0.255			C3	-0.354	H10	0.203			C3	-0.345	C11	-0.003
C4	-0.297	C9*	-0.408			C4	-0.360	C9*	-0.626			C4	-0.364	C12	-0.114
C5	-0.371	H9 ¹	0.244			C5	-0.329	H9 ¹	0.213			C5	-0.329	C13	-0.168
C6	-0.274	H9 ²	0.243			C6	-0.356	H9 ²	0.212			C6	-0.362	C14	-0.189
C7	-0.288	H9 ³	0.250			C7	-0.350	H9 ³	0.217			C7	-0.362	C15	-0.18
C8	-0.430	C11	-0.024			C8	-0.351	C11	-0.014			C8	-0.366	C16	-0.202
C9	-0.408	C12	-0.192			C9	-0.175	C12	0.199			C9	-0.363	C17	0.654
C10	-0.432	C13	-0.202			C10	-0.365	C13	-0.212			C10	-0.374	O1	-0.485
H2	0.242	C14	0.314			H2	0.203	C14	0.282			H2	0.208	O*	-0.566
H3	0.258	C15	0.169			H3	0.206	C15	-0.188			H3	0.214	H*	0.375
H4	0.258	C16	0.207			H4	0.205	C16	-0.214			H4	0.212	H13	0.224
H5	0.244	H12	0.209			H5	0.205	H12	0.19			H5	0.213	H14	0.20
H6	0.277	H*	0.378			H6	0.218	H13	0.175			H6	0.217	H15	0.202
O*	0.583	H13	0.21			O*	0.601	H*	0.354			H7	0.216	H16	0.213
Fe	1.551	H15	0.234			Fe	1.585	H15	0.201			H8	0.216		

2a*						2a						2 b					
C1	-	H9	0.207	H6 ²	0.214	C1	-	H10	0.248	H6 ²	0.246	C1	-	H10	0.260	H3 ²	0.239
C2	-	H10	0.198	H6 ³	0.225	C2	-	C11	0.016	H6 ³	0.250	C2	-	C11	0.014	H3 ³	0.250
C3	-	C11	0.017			C3	-	C12	0.105	H6	0.350	C3	-	C12	0.184	H6	0.259
C4	-	C12	0.118			C4	-	C13	0.155			C4	-	C13	0.163		
C5	-	C13	0.155			C5	-	C14	0.172			C5	-	C14	0.171		
C6	-	C14	0.187			C6	-	C15	0.167			C6	-	C15	0.150		
C7	-	C15	0.176			C7	-	C16	0.205			C7	-	C16	0.114		

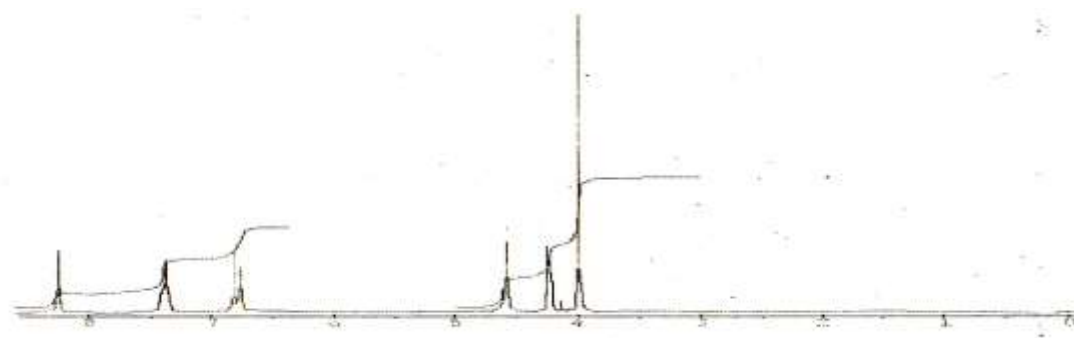
C8	-	C16	-			C8	0.286	C17	0.678			C8	-	C17	0.693		
C9	-	C17	0.644			C9	-	O1	-			C9	-	O1	-		
	0.364		0.208				0.265		0.481				0.379		0.497		
C10	-	O1	-			C10	0.481	O*	-			C10	-	O*	-		
	0.359		0.483				0.554		0.554				0.280		0.548		
H2	0.247	O*	0.555			H2	0.252	H*	0.390			H2	0.261	H*	0.92		
H3	0.209	H*	0.367			H3	0.262	H13	0.251			H3	0.360	H13	0.251		
H4	0.209	H13	0.220			H4	0.256	H14	0.228			H4	0.257	H14	0.232		
H5	0.202	H14	0.192			H5	0.257	H15	0.221			H5	0.260	H15	0.231		
H7	0.209	H15	0.194			H7	0.260	H16	0.201			H7	0.269	H16	0.215		
H8	0.209	H16	0.207			H8	0.273	C6*	0.678			H8	0.258	C3*	-		
															0.568		
C6*	0.633	H6 ¹	0.216			H9	0.273	H6 ¹	0.258			H9	0.256	H3 ¹	0.246		

2 b*						3				3a					
C1	-0.281	C11	-0.020	H3 ³	0.217	C1	-0.224	H9	0.212	C1	-0.104	H10	0.272	H8 ²	0.244
C2	-0.287	C12	-0.083	H10	0.210	C2	-0.328	C11	-0.002	C2	-0.408	C11	-0.010	H8 ³	0.256
C3	-0.179	C13	-0.158			C3	0.357	C12	-0.201	C3	-0.277	C12	-0.198		
C4	-0.347	C14	-0.185			C4	-0.350	C13	-0.18	C4	-0.314	C13	-0.173		
C5	-0.358	C15	-0.175			C5	-0.368	C14	-0.166	C5	0.366	C14	-0.151		
C6	-0.379	C16	-0.185			C6	-0.355	C15	-0.095	C6	-0.280	C15	-0.094		
C7	-0.354	C17	0.628			C7	-0.363	C16	-0.192	C7	-0.379	C16	-0.188		
C8	-0.365	O1	-0.467			C8	-0.359	C17	0.656	C8	-0.444	C17	0.677		
C9	-0.365	O*	-0.546			C9	-0.361	O1	-0.492	C9	-0.381	O1	-0.466		
C10	-0.356	H*	0.368			C10	-0.358	O*	-0.564	C10	-0.283	O*	-0.568		
H2	0.232	H13	0.211			H2	0.205	H*	0.368	H2	0.248	H*	0.387		
H4	0.205	H14	0.193			H3	0.209	H12	0.216	H3	0.261	H12	0.228		
H5	0.203	H15	0.195			H4	0.211	H14	0.214	H4	0.263	H14	0.247		
H6	0.211	H16	0.204			H5	0.209	H15	0.193	H5	0.250	H15	0.224		
H7	0.218	C3*	-0.627			H6	0.220	H16	0.197	H6	0.281	H16	0.196		
H8	0.208	H3 ¹	0.217			H7	0.207	H10	0.213	H8	0.317	C8*	-0.534		
H9	0.208	H3 ²	0.210			H8	0.211			H9	0.266	H8 ¹	0.244		

4.2. p-Ferrotsenilfenolning IQ va PMR spektrlarining kvant kimyoviy tahlili

p-ferrotsenilfenol (p-Fc-Ph-OH) molekulasining IQ va PMR spektrlari oʻrganilgan. Ferrotsen yadrosidagi vodorodlarni boshqa funksional guruhlariga almashinishi natijasida hosil boʻlgan monoalmashgan, dialmashgan, gomoanulyar, geteroanulyar hosilalarini analiz qilishda ularning IQ va PMR spektrlaridan

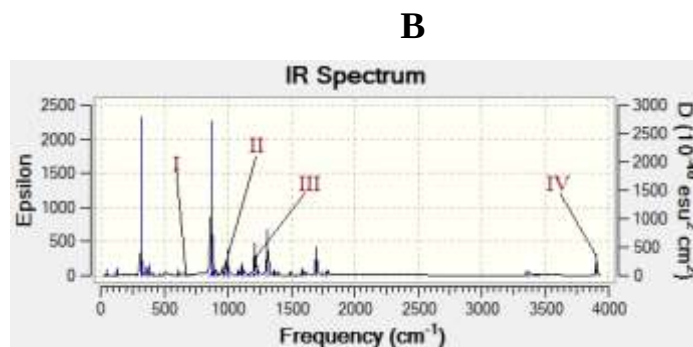
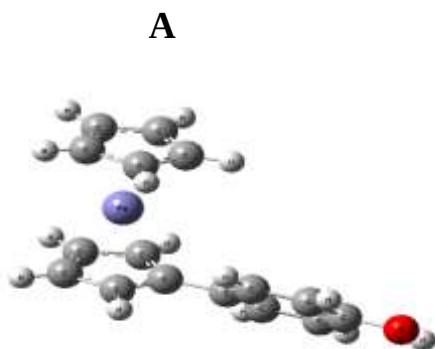
foydalanish mumkin. Chunki ularning IQ spektrlarida ferrotsen yadrosidagi bir vodorod almashinishi natijasida hosil bo'lgan monoalmashgan hosilalarida almashinmagan tsiklopentadienil yadrosi uchun $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ qiymatida intensiv nur yutilishi kuzatiladi. $3080-3005\text{ cm}^{-1}$ da nur yutilishi esa aromatik halqa mavjudligidan dalolat beradi. $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ keng shakldagi nur yutilganligi molekulada gidroksil guruh mavjudligini ko'rsatadi. Quyida keltirilgan 2-rasmda p-ferrotsenilfenol molekulasining PMR spektri keltirilgan. Unga ko'ra, 3.98 m.u. dagi singlet signal ferrotsenning almashinmagan tsiklopentadienil aromatik halqasidagi 5 ta protonga tegishli. Ferrotsenning monoalmashgan tsiklopentadienil halqadagi 2,5 va 3,4 protonlariga hos bo'lgan duplet va triplet signallar mos ravishda 4.25 va 4.62 m.u. da kuzatiladi. Benzol halqasining 4 ta protoni 6.7-7.46 m.u. larida kvartet signalini beradi. Gidroksil guruhi protoni esa 8.26 m.u. da signal beradi [9].



20-rasm. p-Ferrotsenilfenolning PMR spektri

Lekin hozirgacha bu birikmalarda kvant kimyoviy usullar yordamida nazariy tadqiqotlar yetarlicha o'tkazilmagan.

Mazkur ishda biz p-Fc-Ph-OH ni Gaussian 98W dasturining DFT/DGDZVP metodi yordamida IQ spektrlarini va DFT/B3LYP gibrid metodining 6-311G bazisida PMR spektrlarini oldik va tahlil qildik [19-rasm].

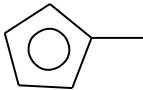
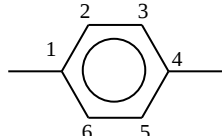


21-rasm. A. *p*-ferrotsenilfenolning fazoviy tuzilishi; **B.** Molekulaning Gaussian 98W dasturida hisoblangan IQ spektri (I-1,4-almashingan aromatik halqa; II- C₅H₄R; III-C₅H₅; IV-OH).

Olingan natijalarga ko‘ra *p*-ferrotsenilfenolning IQ spektrida ferrotsenning almashinmagan halqasi uchun xarakterli bo‘lgan 3776,93sm⁻¹da, monoalmashgan halqa uchun esa 1135,22sm⁻¹ da 1,4-almashgan aromatik halqa uchun esa 1109,17 sm⁻¹ da gidroksil guruh uchun esa sm⁻¹da yutilish chiziqlari hosil bo‘ldi (10-jadval).

Quyidagi grafikdan (1-chizma) ko‘rinib turibdiki, gidroksil guruhi tebranish chastotalari qolgan funktsional guruhlar tebranishidan keskin farq qiladi: 1- va 2-grafik chiziqlari sifat jihatdan o‘zaro mos keladi. Qolgan guruhlarining eksperimental olingan tebranish chastotalari nazariy hisoblangan kattaliklarga son jihatdan ham mos kelishi kuzatiladi. Nazariy hisob bazislarining keyingi chuqurlashuvi, bizning fikrimizcha, gidroksil guruhi tebranishlarini ham nafaqat sifat, balki son jihatdan ham aniqlashga yordam beradi.

DFT/DGDZVP metodida olingan natijalar

№	Guruh nomi	Adabiyotlardan olingan natijalar	DFT/DGDZVP da
1	-OH	3500-3400 sm ⁻¹	3776,93 sm ⁻¹
2		1100-1000 sm ⁻¹	1135,22sm ⁻¹
3		1130-1020 sm ⁻¹	1109,17sm ⁻¹
4		3080-3005 sm ⁻¹	3001 sm ⁻¹

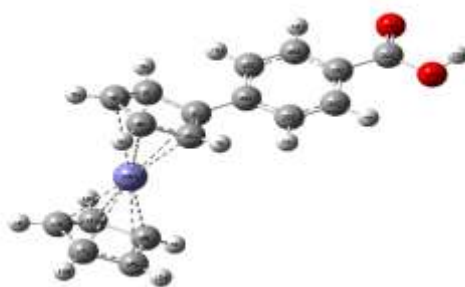
Nazariy hisoblangan PMR spektrlarida almashinmagan halqa tsiklopentadienil protonlari signallarning 3.23 m.u.da natija berishi va 1,4-almashgan aromatik halqa protonlarining 5.35-6.03 m.u. dagi natijaviy signallari adabiyotdagi keltirilgan eksperimental olingan PMR spektrlarining 2-rasm signallariga mos kelishi, ushbu o‘tkazilgan kvant kimyoviy hisoblashlardagi tanlangan metodi (DFT) va bazisi (6-311G) to‘g‘ri tanlanganligini ko‘rish mumkin.

4.3. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotari fazoviy tuzilishining kvant kimyoviy tahlili

Mazkur ishda sendvichsimon tuzilgan ferrotsen va uning hosilasi ferrotsenilbenzoy kislotasining (1-sxema) fazoviy hamda elektron tuzilishini zamonaviy kvant kimyoviy usulda o'rganish maqsad qilib qo'yilgan. Ushbu moddalarning fazoviy tuzilishi, atomlardagi elektronlar taqsimotini o'rganish bilan ularning reaksiya qobiliyatini aniqlash mumkin.

1-sxema. Ferrotsen va ferrotsenilbenzoy kislotasining fazoviy tuzilishi

Tuzilishiga ko'ra ferrotsen nobenzoid, aromatik xossaga ega (10-jadval). Uning hosilasi ferrotsenilbenzoy kislotasi esa kuchsiz kislota xossasiga ega. Ferrotsen huddi benzolga o'xshab o'rin olish reaksiyasiga kirishsa, ferrotsenilbenzoy kislotasi esa o'rin olish hamda kislotalarga xos reaksiyalarga kirishadi.



2

Ferrotsenilbenzoy kislotasining fazoviy tuzilishini o'rganish uchun zamonaviy kvant kimyoviy dastur – GAUSSIAN 98W ning DFT/B3LYP gibrid metodi va 6-311G bazisidan gaz fazasi yordamida hisoblashlar olib bordik. Hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, molekuladagi benzol halqasi planar, tekis strukturaga ega. Ferrotsen halqasida bog' uzunliklari va valent burchak qiymatlari uglerod atomining sp^2 gibridlanish holatlariga mos bo'lib, $d_{C-C}=1,44\pm0,2\text{\AA}$ ga teng; valent burchagi esa $\varphi_{C-C-C}=119,25^\circ$, karboksil guruhdagi C=O bog'ining o'rtacha bog' uzunligi $d_{C=O}\sim1,24\text{\AA}$ ga teng. Gidroksil guruh kislorodi bilan uglerod atomi orasidagi bog' uzunligi $d_{C-O}\sim1,38\text{\AA}$ ga teng. Ushbu kattaliklar adabiyotdagi qiymatlarga mos keladi va biz tanlagan metodning to'g'riligini ko'rsatadi.

11-jadval. Ferrotsen molekulasidagi fizik kattaliklar

Atom	DFT						
	Zaryadi, e	Atom	Zaryadi, e	Bog' uzunligi, Å		Valent burchgi, (φ, grad.)	
C1	-0.25875	H1	0.167515	C1-C2	1.439	C1-C2-C3	107.99
C2	-0.25847	H2	0.167517	C2-C3	1.439	C5-Fe-C7	140.02
C3	-0.25904	H3	0.167499	C3-C4	1.439	C6-C10-C9	107.99
C4	-0.25893	H4	0.167525	C4-C5	1.439	H1-C1-C2	126.00
C5	-0.25841	H5	0.167516	C5-C1	1.439	H1-C1-Fe	128.76
C6	-0.25903	C6	0.167500	C-Fe	2.046	C2-C1-C5	107.99
C7	-0.25842	H7	0.167515	C6-C7	1.439		
C8	-0.25892	H8	0.167526	C7-C8	1.439		
C9	-0.25847	H9	0.167517	C8-C9	1.439		
C10	-0.25876	H10	0.16752	C9-C10	1.439		
Fe	1.577			C-H	1.076		

Natijalar tahliliga ko'ra, (12-jadvalga qarang) karboksil guruhi tarkibiga kiruvchi kislorod atomi reaksiya qobiliyatining yuqoriligini kislorodda manfiy zaryad yuqoriligini ko'rish mumkin. Ferrotsen (11-jadval) va uning hosilalari atomlarida zaryad o'zgarishini taqqoslash mumkin. Masalan,

12-Jadval. Ferrotsenilbenzoy kislota molekulasi atomlaridagi fizik kattaliklar

Atom	DFT						
	Zaryadi, e	Atom	Zaryadi, e	Bog' uzunliklari, Å		Valent burchgi, (φ, grad)	
C1	-0.202	C12	-0.164	C=O	1.24	O18-C17-O19	120.9239
C2	-0.197	C13	-0.139	O-H	0.98	C14-C17-O18	125.7847
C3	-0.204	C14	0.063	C12-H12	1.08	C14-C17-O19	113.2913
C4	-0.212	C15	-0.130	C2-H2	1.086	C13-C14-C15	119.2520
C5	-0.169	C16	-0.167	C6-H6	1.09	C2-C1-C5	106.8606
C6	-0.206	C17	0.411	C-O19	1.38	C5-Fe-C7	108.2735
C7	-0.209	O18	-0.418	C14-C17	1.47	H1-C1-Fe	125.7633
C8	-0.209	O19	-0.570	C1-C2	1.44	H1-C1-C2	125.9107
C9	-0.208	H2	0.152	C-Fe	2.08	C1-C2-C3	108.5482
C10	-0.212	H6	0.155				
Fe	1.572	H13	0.167				
C11	0.144	H19	0.387				

13-jadval. 1-va 2-molekulalardagi to'la energiyasi va dipol moment kattaliklari

Molekula	DFT/ B3LYP/6-311G	
	To'la energiyasi, kkal/mol	Dipol momenti, Debay
1	-10299,6	0.0011
2	-12979,5	2.9739

Jadval kattaliklari hamda yuqoridagi sxemalarda 1-molekula va 2-molekuladagi uglerod atomlarining zaryad taqsimotlari o'rtasidagi o'rtacha farq q=

0,06 ga teng bo'lib, elektron zichlik karboksil guruhi tomon siljiganligini ko'rish mumkin. Ferrotsen molekulasiining aromatiklik xususiyatini 11-jadvalda keltirilgan dipol momentining 0 ga yaqinligidan, 2-molekulaning reaksiion qobiliyati yuqoriligini ham dipol momenti $\mu = 2,9739D$ ga tengligidan bilish mumkin.

Ferrotsenilbenzoy kislotasiining yuqori reaksiion qobiliyatiga ega ekaligini elektronlarning karboksil guruhi tomon siljiganligi bilan izohlash mumkin. Ferrotsen va uning hosilalari reaksiion qobiliyatlari ularning fazoviy tuzilishiga bog'liq.

Ferrotsen hosilalarining fazoviy tuzilishi, o'rinbosarlarning ferrotsen halqasiga ta'siri hamda reaksiion qobiliyatini GAUSSIAN98 dasturining DFT/B3LYP gibrid metodi va 6-311G bazisi yordamida o'rganish reaksiyaning yo'nalishi va mexanizmini oldindan bashorat qilish uchun optimal metod sifatida tavsiya etamiz.

Xulosa

p-Ferrosenilfenol va ferrosenilbenzoy kislotasining alkillash reaksiyalarini kvant kimyoviy usul bilan o'rganish natijasida tegishli xulosalarga kelindi:

1. Ushbu magistrlik dissertatsiyasida ferrotsen va uning hosilalarining fizik-kimyoviy xossalari, sintez qilish usullari, eksperimental natijalar adabiyotlarda, ilmiy jurnallarda chop etilgan materiallar, hamda internet ma'lumotlari asosida o'rganildi.

2. Eng muhim benzoid va nobenzoid birikmalarning aromatiklik xossalari Gaussian 98W dasturining DFT/B3LYP gibrid metodi 6-31G bazisida tahlil qilindi.

3. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasining molekulyar geometriyasi, xususan atomlararo masofa va Malliken bo'yicha atomlardagi zaryadlarning taqsimlanishini kvantomexanik hisoblashlar asosida o'rganilganda eksperimental natijalarga mos ekanligi aniqlandi.

4. p-Ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasining alkillash reaksiyasi Gaussian 98 W dasturi DFT/B3LYP noempirik metodi 3-21G bazisida modellashtirildi. Siklopentadiyenil halqasiga o'rmbosarlarning ta'siri kvant kimyoviy usul bilan o'rganildi.

5. Hech bir tadqiqotchi tomonidan zamonaviy kvant kimyoviy metodlar yordamida o'rganilmagan p-ferrotsenilfenol va ferrotsenilbenzoy kislotasini alkillash reaksiyasining mexanizmi zamonaviy kvant kimyoviy metodlar yordamida o'rganildi. Fridel-Krafts metodida alkillash reaksiyasi asos qilib olindi. Dastlabki, oraliq, oxirgi hosilalarning geometriyasi, zaryad taqsimoti, valent burchaklari va energetik kattaliklari Gaussian98W dasturida DFT/B3LYP metodining 3-21G bazisida olib borildi. Zamonaviy kvant kimyoviy tahlil natijasida dastlabki va sintez mahsulotining geometrik ko'rsatkichlari taqqoslandi va sintez mahsuloti natijalari nazariy hisobga mos kelishi aniqlandi.

6. Mazkur tadqiqot ishida to'plangan ma'lumotlardan OTM va kasb-hunar kollejlari, akademik litsey o'qituvchi hamda talabalari metodik qo'llanma sifatida foydalanishlari mumkin.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Karimov I. A. “Yuksak ma'naviyat yengilmas kuch” T.:Ma'naviyat nashriyoti. 2009 y
2. Karimov I. A. Kuch – bilim va tafakkurda. T.: O‘AJBNT markazi nashriyoti. 2002 y
3. O‘zbekiston Respublikasi P.Q, “Barkamol avlod yili” davlat dasturi to‘g‘risida. Mahalla gazetasi. 27 – yanvar. 2010.
4. Mirziyoyev Sh.M. Erkin va farovon, demokratik O‘zbekiston davlatini birgalikda barpo etamiz. T.: O‘zbekiston.-2016. 59 b.
5. Asqarov I.R, Isayev Yu.T, Mahsumov A.G, Qirg‘izov Sh.M. Organik kimyo. G‘ofur G‘ulom nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, T., 2012.
6. Фишер Э., Вернер Г. π -Комплексы металлов. М. Мир. 1968.
7. Посон П. Химия металлоорганических соединений. М. Мир. 1970.
8. Моисеев И.И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М. Наука. 1970.
9. Аскарлов И.Р. Производство ферроцена.–Фергана: 1999.
10. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Органик кимё курси. Т.: Ўқитувчи. – 1970. 626 б.
11. Frisch M.J., etc, Caussian 98, Revision A.5.Gaussian Inc.Pittsburgh (PA), 1998.
12. Yusupov D. Turobjanov S, Qodirov X., Ikramov A., Karimov A. Organik kimyoning boshlang‘ich asoslari. “Tafakkur – bo‘stoni”. Toshkent.2011. 302b.
13. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo. “O‘qituvchi”. Toshkent. 1979. 614b.
14. Тожимухамедов Ҳ.С., Шоҳидоятлов Ҳ.М. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва реакцион қобилияти. II қисм. Органик реакцияларнинг механизмлари. “Абу Али ибн Сино”. Тошкент. 2001.
15. Цветов Л.Н. Органик химия. “Ўқитувчи”. Тошкент. 1968.

16. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. "Химия". Москва. 1973.450 с.
17. Нейланд О.Я. Органическая химия. "Высшая школа". Москва. 1990.751с.
18. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. "Высшая школа". Москва. 1979.
19. Химическая энциклопедия в пяти томах. Москва: том 1.1988. 624 с.; том 2. 1990.671с.; том 3. 1992.639с.
20. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена. М. Наука. 1969. 606 с.
21. В.А. Коган. Избранные лекции по курсу "теория строения координационных соединений". М. 2016
22. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951. Vol. 168. P. 1039.
- 23.Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И., Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука. 1983. 544 с.
24. Мадумаров Т., Асқаров И.Р., Қирғизов Ш.М., Исаев Ю.Т., Тўлаков Н.Қ. Экологик тоза биостимуляторлар// Илмий хабарнома., АДУ,№2, 2010 й., 27-29 б.
25. Несмеянов А.Н., Постнов А.Н. и друг. – Изв. АН., серия хим., 1968, 2371.
26. Несмеянов А.Н., Постнов А.Н. и друг. – ДАН, 200, 858 (1971), настоящая книга, статья 10.
27. Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истиқболлари IV Халқаро илмий-амалий конференция материаллари. Андижон: АДУ.-2015. 138 bet.
28. О'smonova U.O', Mamarahmonov M.X. WINMOPAC 7.21 dasturda ishlash uchun uslubiy yoriq noma-Andijon: 2016. ADU.
29. www.ziynet.uz
30. www.google.ru
31. www.o'qituvchi.uz
32. www.ximik.ru
33. www.chemicalins.ru

34. <http://www.dissercat.com>