

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

FARG`ONA DAVLAT UNIVERSITETI

Qo`lyozma huquqida
UDK: 541.124/.128+542.958.7

AHMADJONOV ILHOM LUXMONOVICH

**2.4-Dinitroxlорbenzolni fenollar bilan metall kukunlari va metall
galogenidlari ishtirokidagi reaksiyalari**

**5A 440403 – ORGANIK KIMYO MUTAXASSISLIGI BO`YICHA
MAGISTR AKADEMIK DARAJASINI OLIH UCHUN**

DISSERTATSIYA

**Ilmiy rahbar:
k.f.n, dotsent N.I.Ismoilov**

Farg`ona - 2012

Mazkur magistrlik dissertatsiyasi kafedraning 2012 yil _____ -
sonli yig`ilishida muhokama qilingan va himoyaga tavsiya etilgan.

Kafedra mudiri: _____ M.Nishonov

Taqrizchilar: _____ I.Raxmatullayev
_____ Yo.Abdug`aniyev

Mavzu: 2.4-Dinitroxlörbenzolni fenollar bilan metall kukunlari va metall galogenidlari ishtirokidagi reaksiyalari

MUNDARIJA:

Kirish	4
Mavzuning dolzarbligi	4
Ishdan ko`zlangan maqsad	5
Ishning ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati	5
Ish strukturasi	5
I-bob. Adabiyotlar sharhi	6
I.1. Aromatik oksibirikmalar	6
I.2. Aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyalar	17
I.3. Aromatik xalqada boradigan nukleofil almashinish reaksiyasini molekulyar orbitallar nazariyasi yordamida tavsiflash	29
II-bob. Olingan natijalar tahlili	54
II.1. Nukleofil almashinish reaksiyalari va ulardan organik sintezda foydalanish muammosi	54
II.2. Fenollarning 2.4-Dinitroxlörbenzol bilan alkillash reaksiyasi (tahlil)	67
III-bob. Tajribaviy qism	74
III.1. Reaksiya uchun olingan moddalarni tozalash	74
III.2. 2.4-Dinitroxlörbenzol sintezi	74
III.3. Brombenzolni fenol bilan reaksiyasi	76
III.4. Fenolni 2.4-Dinitroxlörbenzol bilan reaksiyasi	76
III.5. α -naftolni 2.4-Dinitroxlörbenzol bilan reaksiyasi	76
III.6. β -naftolni 2.4-Dinitroxlörbenzol bilan reaksiyasi	77
III.7. Olingan reaksiya mahsulotini ajratish, tozalash va identifikatsiyasi...77	
III.8. YUQX va IQ, YAMR, PMR spektrlarini olish	78
Xulosa va tavsiyalar	78
Foydalanilgan adabiyotlar	79

Kirish

Hozirgi kunda mamlakatimizda xalq xo`jaligining barcha tarmoqlarida bo`lgani kabi oliy ta`lim tizimida ham keng miqyosda islohot jarayoni davom etmoqda. Islohotdan ko`zlangan asosiy maqsad oliy o`quv yurtlarida ta`lim olayotgan yoshlarni har tomonlama etuk, o`z kasbining ustasi bo`lgan bilimli mutaxassis va ma`naviyati yuksak komil inson qilib tayyorlashdir. Ayniqsa, dunyo bo`ylab iqtisodiy buhron davom etayotgan bugungi kunda ijtimoiy-iqtisodiy va ma`naviy jihatdan barkamol, yuqori malakali kadrlar tayyorlash katta ahamiyat kasb etadi.

Buning uchun ta`lim tizimini jamiyatda amalga oshirilayotgan yangilanish rivojlanayotgan huququiy-demokratik davlat qurish jarayoniga moslash.

Kadrlar tayyorlash tizimi va mazmunini mamlakatning ijtimoiy-iqtisodiy, taraqqiyot istiqbollariidan, jamiyat ehtiyojlaridan, fan, texnika va texnologiyaning yutuqlaridan kelib chiqqan holda qurish vazifalarini ko`ndalang qilib qo`yadi.¹

Bugun biz ilm-fandan nimalarni kutyapmiz, bizning fikrimizcha, uning kuch-g`ayratlarini qaysi qo`nalishlarda jamlash kerak bo`ladi?

Ro`yirost aytadigan bo`lsak, respublikaning fundamental fani hali fan-texnika taraqqiyotining qudratli dvigateliga aylanishiga ancha bor, bu fan ishlab chiqarishda inqilobiy o`zgarishlar yasaydigan yechimlarni amalgam oshirgani yo`q.

Shuni ta`kidlash kifoyaki, joriy etilgan yechimlarning yarmi qo`llanmalar va tavsiyalarni, faqat uchdan bir qismi esa yangi texnologiyalarni tashkil qiladi. Shuning oqibatida, fan-texnika taraqqiyotiga ketadigan xarajatlar hamisha o`sib borayotganiga qaramay, xalq xo`jaligida jiddiy texnologik siljishlarga erishilayotgani yo`q.

Demokratik va bozor munosabatlariga asoslangan jamiyat qurish vazifalarini amalga oshirishda uni jahon sivilizatsiya talablari darajasida shakllantirishda kimyoviy ta`lim, kimyo sanoati va kimyoviy tadqiqotlarining ahamiyati beqiyosdir. O`zbekiston bugungi kunda o`zining kimyo sanoatiga kimyo tadqiqot institutlariga va kimyoviy ta`lim yaxshi yo`lga qo`yilgan universitetlariga ega mustaqil mamlakat hisoblanadi. O`zbek kimyogarlari mustaqillik yillarida Vatanimiz iqtisodini

¹ Prezident I.Karimovning "Yuksak bilimli va intellektual rivojlangan avlodni tarbiyalash – mamlakatni barqaror taraqqiy ettirish va modernizatsiya qilishning eng muhim sharti" mavzusidagi xalqaro konferensiyasining ochilish marosimidagi nutqi. Ma`rifat gazetasi. 18 fevral, 2012 yil. №14 (8455) 1-3 betlar.

rivojlantirish uchun muhim bo'lgan muammolarni hal qilishga o'z ilmiy yo'nalishlarini qaratdilar.

O'zbekistonda kimyo bo'yicha olib borilayotgan tadqiqotlar orasida organik sintezga doir ishlar etakchi o'rinni egallaydi.

Ayniqsa, respublikada pestitsidlar sintezi, ularni zararsiz assortimentini ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish dolzarb muammo sanaladi.

Hozirgi paytda fenol birikmalar fungitsid, insektotsid, o'sish regulyatori antioksidant va bo'yoqlar sintezida ko'plab qo'llanilmoqda. Bu esa o'z navbatida fenollarning yangi-yangi reaksiyalarini o'rganishni taqozo qiladi.

Fenollarni galogenli va nitroguruhli aril efirlari sintezi va ulardan fungitsid sifatida foydalanish adabiyotlarda kam uchraydi.

Fenol, α - va β -naftolni 2.4-Dinitroxlорbenzol bilan reaksiyasi asosida fungitsid xususiyatli nitrofil efirlar sintezi ichidagi yangilik sanaladi. Shuningdek, ayni yana ko'zlangan maqsad, ilmiy ishda 2.4-Dinitroxlорbenzolni turli xil alkogolyatlar bilan katalitik va nokatalitik nukleofil almashinish reaksiyalari o'rganilib yangi tip efirlar sintezi usullari yaratish edi.

Sintezni optimal sharoitini aniqlash uchun reaksiya har xil nisbatlarda, haroratda va vaqt davomiyligida, turli xil asoslar va metall kukunlari ishtirokida o'rganildi. Optimal sharoitda aril efirlar sintezi unumi 80-85% yetkazildi.

Reaksiya mahsulotining tozaligi YUQX bilan tekshirildi. IQ, YAMR va PMR spektroskopiyadan foydalanib tuzilishi aniqlandi.

Shuningdek, nukleofil almashinish reaksiyasining zamonaviy tavsiflash usuli ya'ni MO nazariyadan foydalanishga oid ilmiy adabiyotlardagi ma'lumotlar talqinini o'zbek tilidagi tavsifini to'laroq berishga harakat qilindi.

Magistrlik dissertatsiyasi kirish qismi, adabiyotlar sharhi aromatik oksibirikmalari tuzilishi va muhim reaksiyalari, aromatik va alifatik birikmalarni nukleofil almashinish reaksiyalari va ularning mexanizmi, 2.4-Dinitroxlорbenzol sintezi va uni fenol, α va β -naftol bilan reaksiyasi olingan mahsulotlarni kimyoviy va fizik-kimyoviy identifikatsiyasiga oid axborotlar keltirilgan.

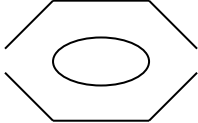
Yakunida xulosa va foydalanilgan adabiyotlar keltirildi.

I-BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

I.1. Aromatik oksibirikmalar

Aromatik oksibirikmalar jumlasiga fenollar va aromatik spirtlar kiradi. Fenollarda gidroksil gruppasi benzol halqasiga bevosita bog'langan, aromatik spirtlarda esa yon zanjirda bo'ladi.

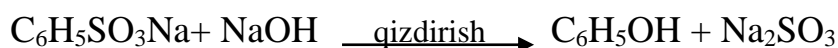
Molekulasidagi gidroksil gruppasi soniga qarab fenollar bir atomli, ikki atomli uch atomli va benzol uchun olti atomli ham bo'ladi. Fenollar trivial nom bilan yoki uglevodorodlar hosilalari sifatida ataladi.

Masalan, C_6H_5-OH fenol $H_3C -$  $-OH$ *n*-krezol deyiladi.

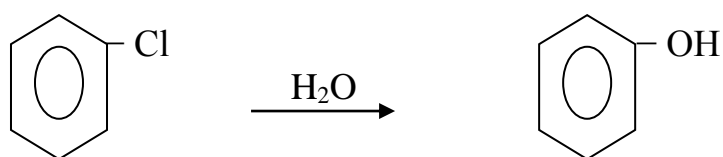
Bunday gomologik qatorning birinchi vakili fenol bo'lib, u va uning gomologlari yog'och va toshko'mirni quruq haydash jarayonida hosil bo'ladi.

Olinish usullari. Aromatik halqaga gidroksil gruppasi kiritib bir atomli fenollar olish usullari ko'p. bu usullardan ko'pchiligi sanoatda qo'llaniladi.

1. Sulfokislota tuzlariga ishqor qo'shib suyuqlantirish:

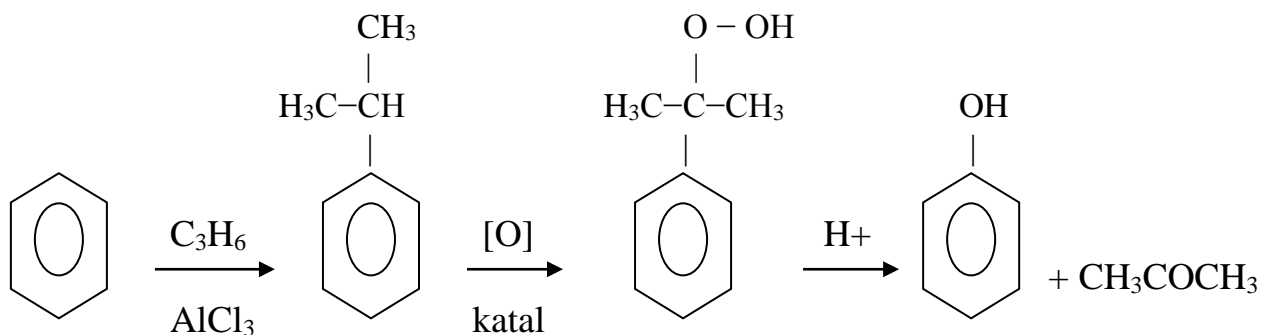


2. Galogenli aromatik birikmalar ishqor eritmasida gidroliz qilinganda fenollar hosil bo'ladi:

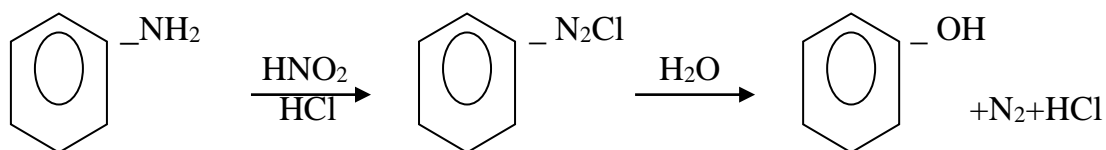


Xlorbenzoldagi xlor atomi kam qo'zg'aluvchan bo'lgani uchun gidroliz mis tuzlari ishtirokida o'yuvchi natriyning 8 foizli eritmasida avtoklavda olib boriladi.

3. Hidroperoksidlarni parchalash. Ba'zi alkilbenzol gidroperoksidlari kislota ishtirokida parchalanganda fenol hosil bo'ladi. Masalan, kumol gidroperoksidi parchalanganda fenol va atseton ajralib chiqadi:

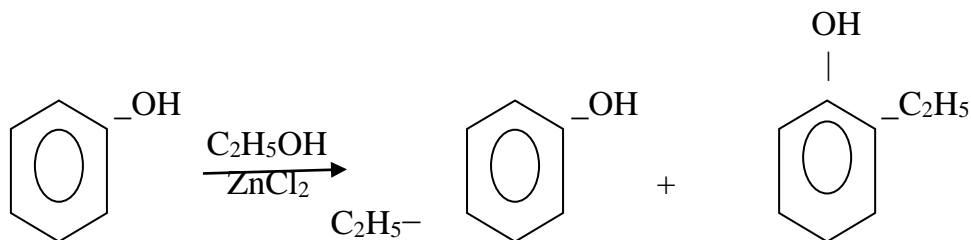


4. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirish. Bunda oraliq modda sifatida aromatik diazobirikma hosil bo'ladi, so'ngra u fenolga aylanadi:

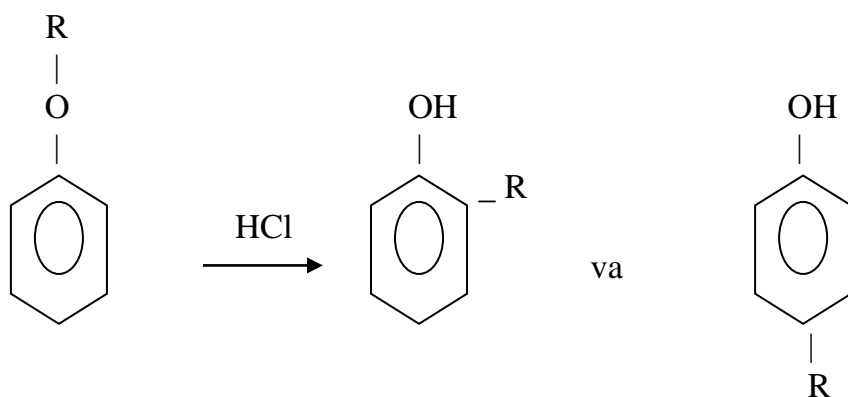


5. Fenol gomologlarini ham xuddi yuqoridagi usullar yordamida olish mumkin. Bulardan tashqari, fenol halqasiga alkil gruppasi kiritish usullari ham bor.

Benzolni va uning gomologlarini alkilashga qaraganda fenollarni alkilash oson, chunki fenoldagi gidroksil gruppasi alkilashni osonlashtiradi. Bu xil reaksiyalarda katalizator sifatida rux xlorid, alkillovchi moddalar sifatida esa spirt ishlatish mumkin:



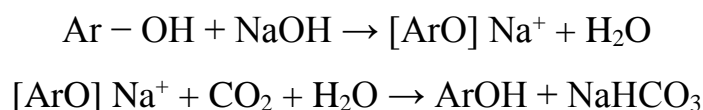
Fenollar efirlarini kislota ishtirokida qizdirib izomerlash yo'li bilan ham alkilfenollar olish mumkin:



Fizikaviy xossalari. Fenollar suvda yomon eriydigan, o'ziga xos hidli rangsiz moddalardir. Fenollar antiseptik, teriga tushsa kuydiradi. Quyi fenollargina suvda eriydi, hamma fenollar spirtida, efirda va benzolda yaxshi eriydi, suv bilan kristallgidratlar hosil qiladi.

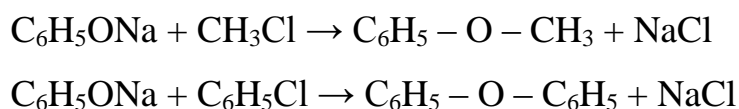
Ximiyaviy xossalari. Fenollarda reaksiyaga kirisha oladigan gidroksil gruppasi bor. Uning benzol halqasiga bevosita bog'langanligi fenolning aromatik xossasi yanada kuchliroq bo'lishiga olib keladi.²

1. Fenol gidroksilining reaksiyalari. Fenollarni kislotali xossalari spirtlarnikiga va suvnikiga qaraganda kuchli. Fenollar karbonat kislotaga va karbon kislotalarga qaraganda kuchsiz kislota. Sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-5}$, karbonat kislotaniki $- 4,9 \cdot 10^{-7}$, fenolniki $- 1,3 \cdot 10^{-10}$ va suvnikiki $- 1,8 \cdot 10^{-14}$. Shuning uchun fenollar o'yuvchi natriy eritmasi bilan reaksiyaga kirishib fenolyatlar hosil qiladi. Karbonat kislota fenolyatlarga ta'sir etganda fenol hosil bo'ladi:

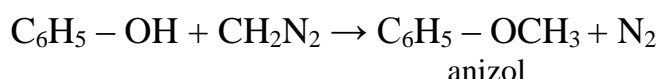


Ana shu reaksiyadan foydalanib fenollar spirtlar va karbon kislotalardan ajratib olinadi.³

2. Oddiy efirlar hosil bo'lishi. Fenolyatlarga alkillovchi reagentlar qo'shilganda fenollarning oddiy efirlari hosil bo'ladi:



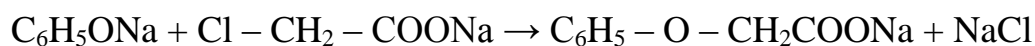
Bu xil reaksiyalar mis kukuni ishtirokida olib boriladi. Fenollarga alkilsulfatlar, sulfokislota efirlari va diazometan ta'sir ettirib ham oddiy efirlar hosil qilish mumkin:



3. Fenol efirlari barqaror moddalardir. Monoxlorsika kislota tuzlari ham fenolyatlar bilan reaksiyaga kirishganda oddiy efirlar hosil bo'ladi:

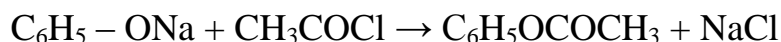
² K.Byuler. D.Pirson. Organicheskiye sintezi. Ch 1-2. M. 1973. str. 151-160.

³ K.Ingold. Teoreticheskiye osnovi organicheskoy ximii. Izd. Mir. M. 1973. str.318-349.

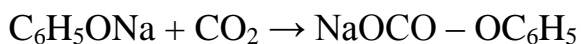


Ba'zi galogenfenoksialkylkarbon kislotalar o'simliklarning o'sishini tezlashtiradi, ba'zilari esa o'sishdan to'xtatadi.

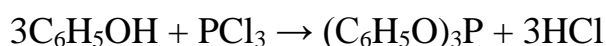
4. Murakkab efirlar hosil bo'lishi. Fenollarga to'g'ridan-to'g'ri karbon kislotalar ta'sir ettirib murakkab efirlar olish qiyin. Murakkab efirlar olish uchun odatda, fenolyatlar yoki fenol bilan piridin aralashmasiga kislota anhidridlari yoki xlorangidridlari ta'sir ettiriladi:



Fenolyatlarga suvsiz sharoitda karbonat anhidrid ta'sir ettirilganda ham murakkab efir hosil bo'ladi:

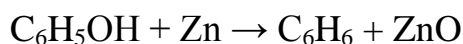


5. Fenollarning gidroksil gruppasi galogenlarga qiyin almashinadi. Masalan, fosfor (III)-xlorid ta'sir ettirilganda, asosan, fosfit kislota efirlari hosil bo'ladi:



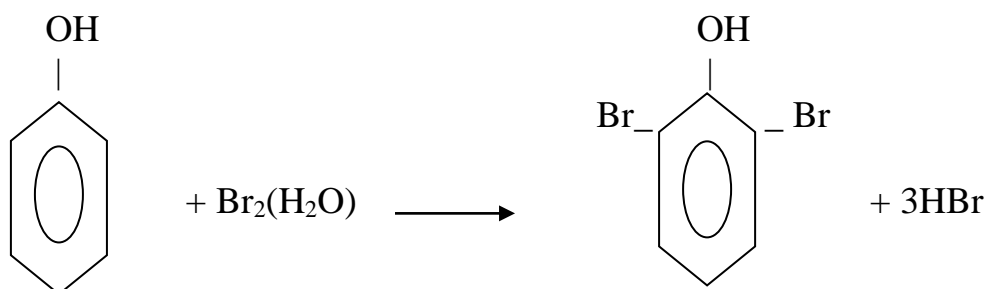
fosfor pentaxlorid ta'sir ettirilganda, asosan xlorfenollar hosil bo'ladi. Fosfor oksixlorid fenollar bilan reaksiyaga kirishib fosfat kislota efirlarini hosil qiladi.

6. Fenollarga rux kukuni qo'shib haydalsa, fenoldagi gidroksil guruh o'rnida vodorod qoladi va benzol hosil bo'ladi:



Fenollardagi gidroksil guruh *orto*- va *para*-holatlarning aktivligini oshiradi. Shuning uchun fenol almashinish va kondensatlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Undan tashqari, fenollarning benzol halqasi oson oksidlanadi.

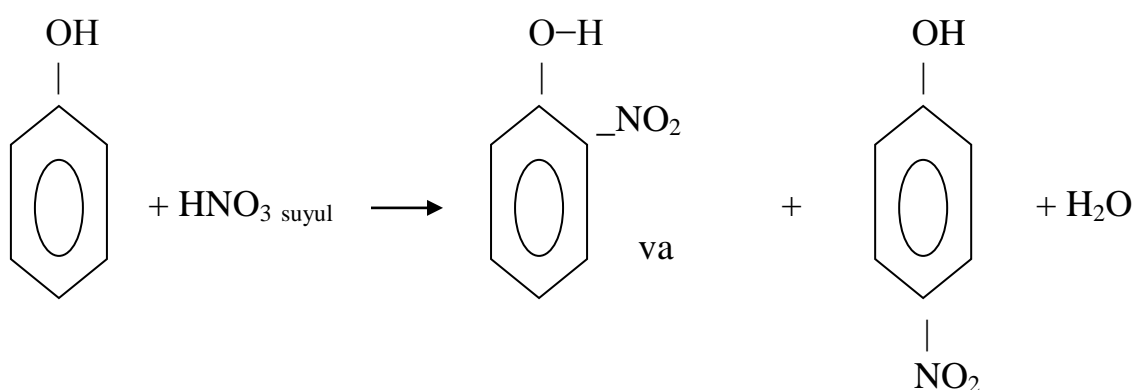
1. Galogenlar ta'siri. Fenolga galogen yoki galogenlovchi reagent ta'sir ettirilganda yadrodag i uchta vodorod navbatma-navbat galogeniga almashinadi:



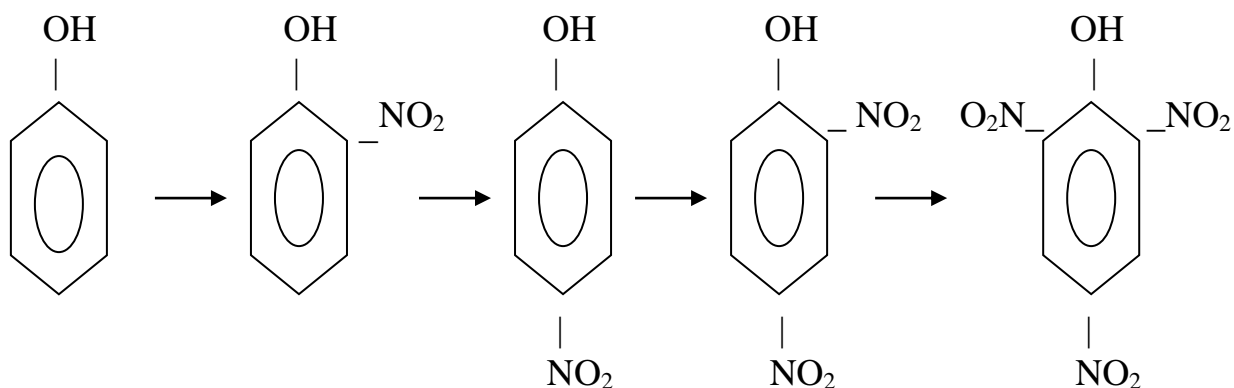


Fenollarga yod to'g'ridan-to'g'ri ta'sir etmaydi, ularni yodlash uchun oksidlovchilar ishtirok etishi kerak.

2. N i t r o l a sh. Fenolga juda suyultirilgan nitrat kislota eritmasi ta'sir ettirilganda *orto*- va *para*-nitrofenollar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan izomerlarni ayrim-ayrim ajratib olishi uchun ularning o'ziga xos xususiyatlaridan foydalaniladi: *orto*-nitrofenol suv bug'i bilan birga haydaladi, *para*-izomer esa bunday xossaga ega emas:



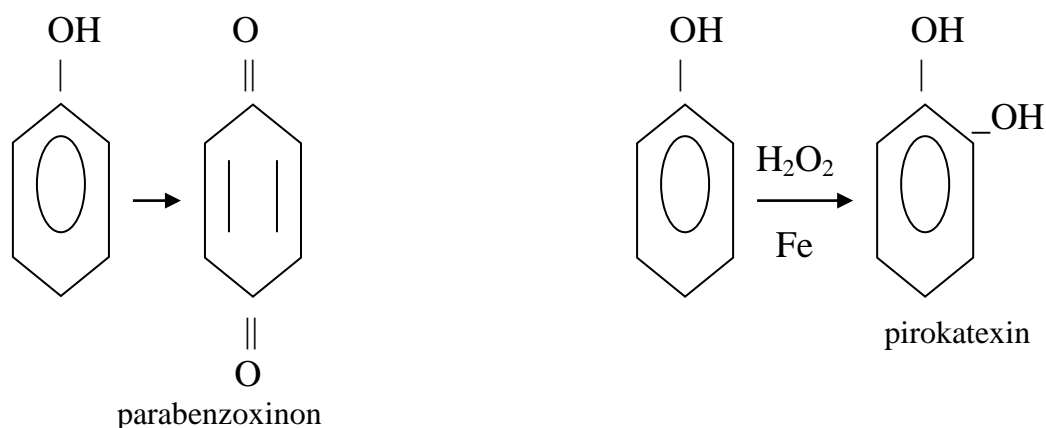
Nitrolash konsentrlangan nitrat kislota ishtirokida olib borilganda trinitrofenol–pikrin kislota hosil bo'ladi:



3. S u l f o l a sh. Fenollarga konsentrlangan sul'fat kislota ta'sir ettirilganda *orto*- va *para*-fenolsulfokislotalar olinadi. Reaksiya xona temperaturasida olib borilsa, asosan, *o*-izomer 100° da olib borilsa, asosan *n*-izomer hosil bo'ladi.

4. O k s i d l a sh. R–YA- topish. Yadrosida gidroksil grupp borligi sababli fenollar ta'sirida oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanadi. Bunda reaksiya sharoitiga qarab har xil moddalar hosil bo'ladi. Benzol temir (katalizator)

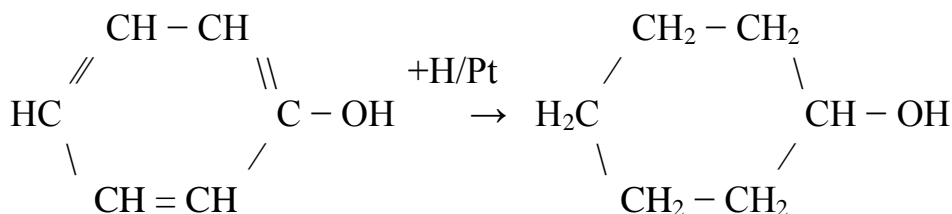
ishtirokida vodorod peroksid bilan oksidlanganda ozroq pirokotexin, xromli aralashma ta'sirida oksidlanganda esa parabenzoxinon hosil bo'ladi:



Fenollar oddiy sharoitda havo kislorodi ta'sirida oksidlanib qoladi, bunda ularning rangi sekin-asta qizaradi. Sof fenol havoda juda sekin oksidlanadi.

5. Fenolga nitrit kislota ta'sir ettirilganda *n*-nitrozofenol hosil bo'ladi.

6. G i d r i d l a s h. Yuqori temperatura va katta bosimda nikel katalizatorligida fenollar vodorodni biriktirib oladi va natijada siklogeksanollar hosil bo'ladi. Ana shu usul bo'yicha fenoldan tsiklogeksanal olinadi:



Sanoatda sun'iy tola – kapron ishlab chiqarishda kaprolaktam shu reaksiya yordamida olinadi.

7. K o n d e n s a t l a n i s h r e a k t s i y a l a r i. Fenollar aldegid bilan kondensatlanish reaksiyasiga oson kirishadi. Kondensatlanish reaksiyasida fenolning *orto*- va *para*-holatlaridagi vodord atomlarigina qatnashadi. Bu reaksiyalar ichida fenollar bilan alifatik aldegidlar o'rtasida sodir bo'ladigan kondensatlanish reaksiyasi katta amaliy ahamiyatga ega. Fenol va krezollarning ko'pchilik miqdori, asosan, fenol-formaldegid smolalar ishlab chiqarishga sarf bo'ladi. Bu xil smolalardan sanoatda plastik massalar, loklar tayyorlanadi. Fenolformaldegid smolalar fenol, krezol va boshqalarni formaldegid bilan ishqoriy

yoki kislotali muhitda polikondensatlab olinadi. Kondensatlanishning boshlang'ich bosqichida fenollarning metilolli hosilalari – *orto-* va *para-*holatlarida oksimetilgruppaga bo'ladigan moddalar – fenolspirtlar hosil bo'ladi.

Reaksiyaning keyingi bosqichida esa oksibenzil spirtlar o'zaro polikondensatlanib suv ajratib chiqaradi va yuqori molekulyar modda – smola hosil bo'ladi.

Agar polikondensatlanish reaksiyasi uchun fenol ko'proq olinsa, hosil bo'lgan yuqori molekulyar smola molekulasi zanjirining ikki uchida kirisha oladigan gruppaga – metilol gruppaga bo'lmaydi.

Bu xil smolalar *n o v o l a k l a r* deyiladi. Agar formaldegid ko'proq miqdorda olinsa, zanjir tarkibidagi fenolning *o-* va *n-*holatlarida metilol gruppaga bo'ladi.

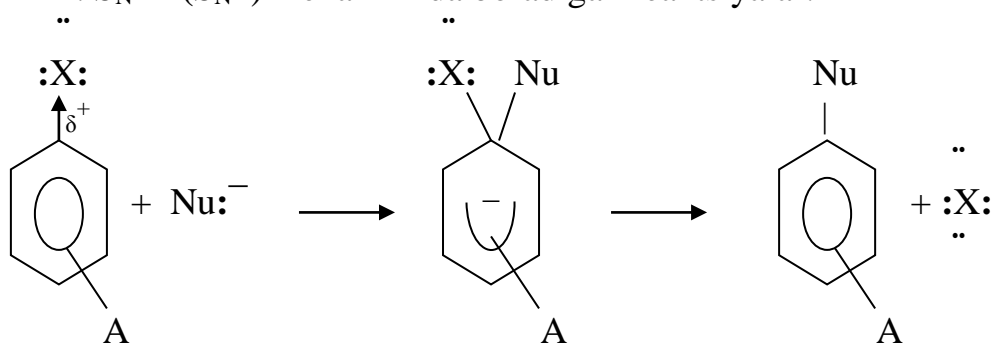
Bu xil smolalar *r e z o l l a r* deb ataladi. Novalaklar hamda rezollar molekulyar og'irligi uncha katta bo'lmagan (700 – 1000) va organik erituvchilarda eriydigan smolalardir. Polikondensatlanishni davom ettirish maqsadida reaksiya aralashma qizdirilsa rezollar erimaydigan va yumshamaydigan to'rsimon strukturaga ega bo'lib qoladi. Bu xil strukturali polimerlar *r e z i t l a r* deyiladi.

I.2. Aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyalari

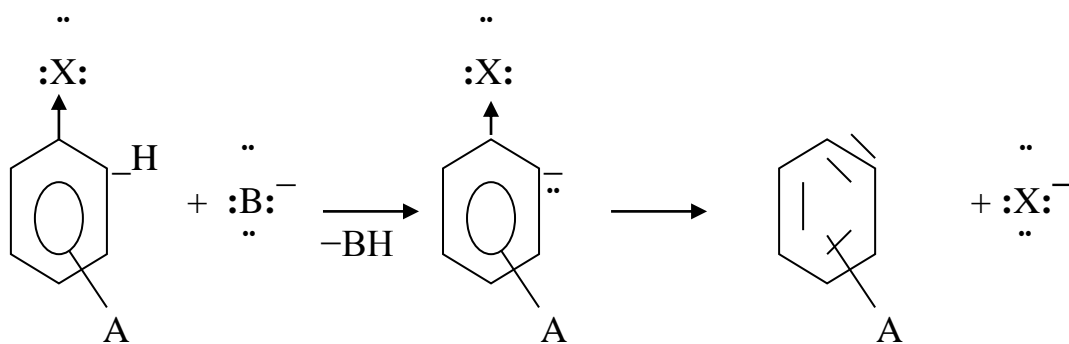
O'tgan davr ichida organik kimyogarlar aromatik birikmalar faqat elektrofil almashinish reaksiyalariga emas, balki yana nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkinligini tan olishdi. Bu reaksiyalarning mexanizmi turlicha bo'lib molekulaning aromatik qismi substratning va nukleofil tabiatiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liqdir.⁴

Umumiy holda aromatik qatorda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari turli xil bo'lishi mumkin. Ammo biz to'rt xil mexanizm to'g'risida fikr yuritamiz:

1. $S_N Ar(S_N2)$ mexanizmda boradigan reaksiyalar:

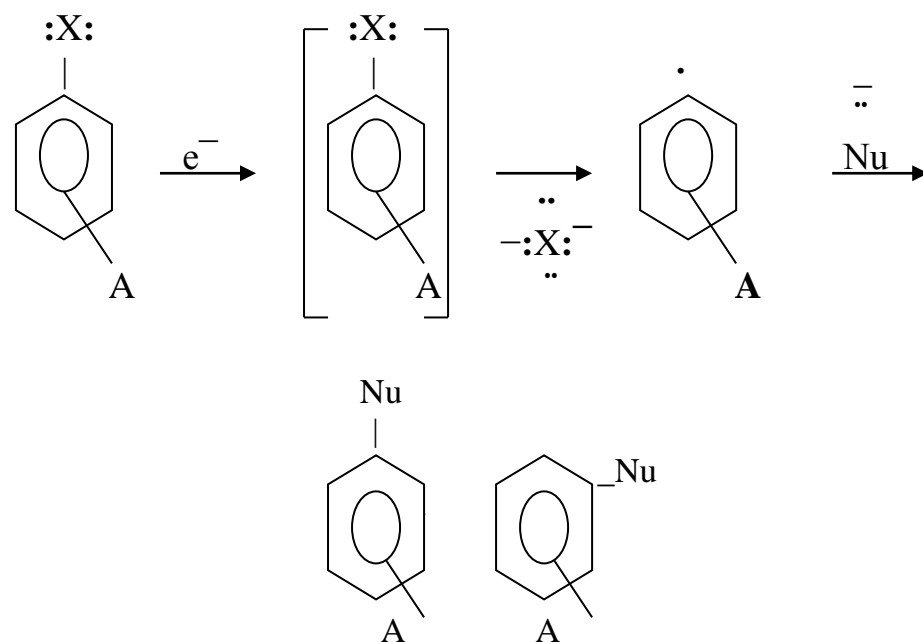


2. Arin-kine-almashinish mexanizmidan boradigan reaksiyalar:

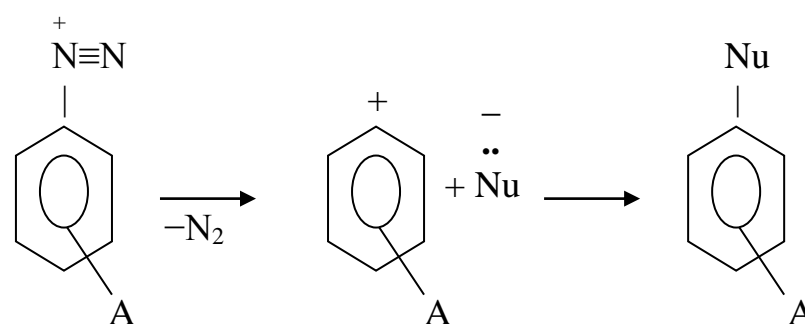


3. $S_{RN}1$ radikal nukleofil monomolekulyar mexanizmda boradigan reaksiyalar:

⁴ D.F.Bannet. Nukleofilnoye zamesheniye pri nenasishennix sentrax. Sb. Teoreticheskaya organicheskaya ximiya. Izd. II. M. 1963.



4. S_N1 nukleofil monomolekulyar mexanizmida boradigan reaksiyalar:



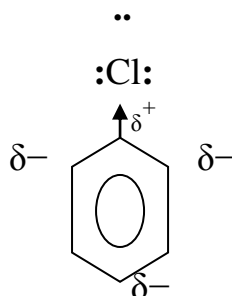
Diazoniyl tuzlari yolg'iz aril-kation hosil qiluvchi aromatik substratlar bo'lib, bularda chiqib ketuvchi guruh vazifasini azot o'taydi.

1-4 Reaksiyalar bir yoki bir necha oraliq bosqichlardan so'ng almashinish mahsulotlarini beradi.

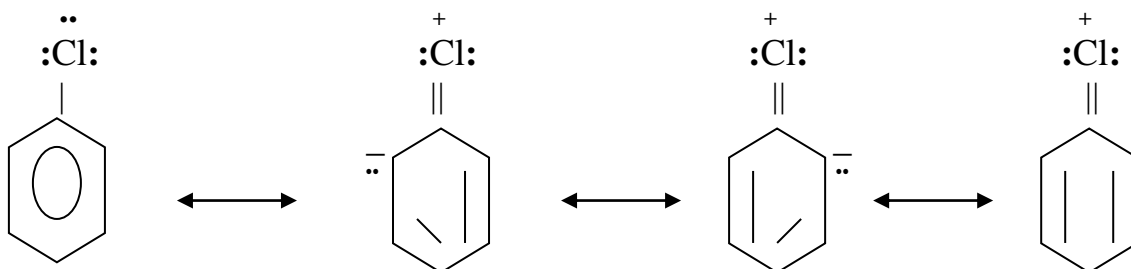
Aromatik galogenbirikmalarda galogen yon zanjirda yoki benzol halqasida joylashgan bo'lsa, ularning reaksiyaga kirish qobiliyati bir-biridan keskin farq qiladi. Agar galogen benzol halqasida bevosita C_(sp²-X) turida bog'langan bo'lsa, u nukleofil almashinish reaksiyasiga juda yomon kirishadi. Galogenarenlar ishqor, natriy, tsianid, ammiak bilan oddiy sharoitda reaksiyaga kirishmaydi.

1. Galogen benzol halqasida joylashgan bo'lsa, uning faol emasligini shunday tushuntirish mumkin. Galogen atomi kuchli elektromanfiy element bo'lganligi uchun I-induksion ta'sirga ega va undan tashqari galogenning elektron

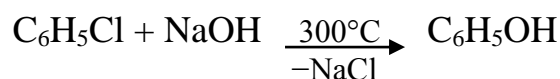
juftlari benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirlashishi ya'ni +M ta'sir mavjud:



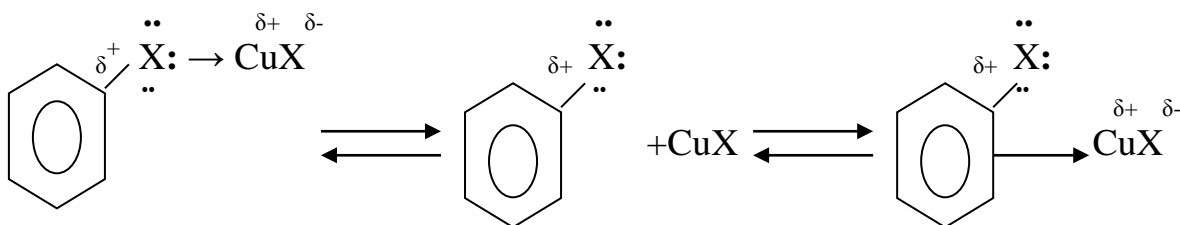
Xullas, xlorbenzol molekulasida (ρ , π -tutashish) konyugirlangan ta'sirlashish mavjud bo'lib, xlor kam harakatchang bo'ladi:



Shu ta'sirlar sababli galogen va uglerod orasidagi masofa qisqaradi va natijada galogen nukleofil reagentlar bilan almashinish reaksiyasiga qiyin kirishadi. Shuning uchun galogenarenlar bilan nukleofil reagentlar reaksiyasi qattiq sharoitda boradi:

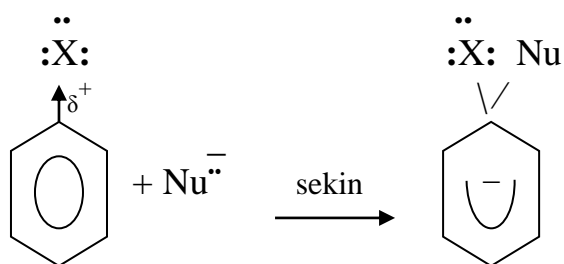


Bu reaksiya mis, bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi va fenol hosil bo'ldi. Mis tuzlarining vazifasi to'la aniqlangan emas. Ammo taxmin qilinishicha, mis ioni faol zarracha bo'lib, aktseptor sifatida ishtirok etadi va galogen bilan yoki benzol halqasining π -elektronlari hisobiga zaryad ko'chgan kompleks hosil qiladi:



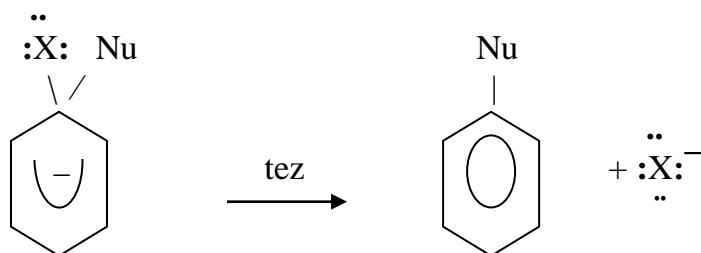
Ikkala holatda ham uglerod atomida elektronlar zichligi kamayadi va natijada reaksiya borishi nisbatan yengillashadi.

Biz qo'llanmaning birinchi qismida galogenalkanlar va galogenarenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati haqida fikr yuritgan edik. Bu yerda esa asosan galogenarenlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga va ularning mexanizmiga to'xtalamiz. Galogenarenlarda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari $S_N2(S_NAr)$ mexanizmda ketadi. Bu reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda nukleofil galogen bog'langan uglerod (sp^2) atomiga hujum qiladi va oraliq mahsulot-anionni hosil qiladi:



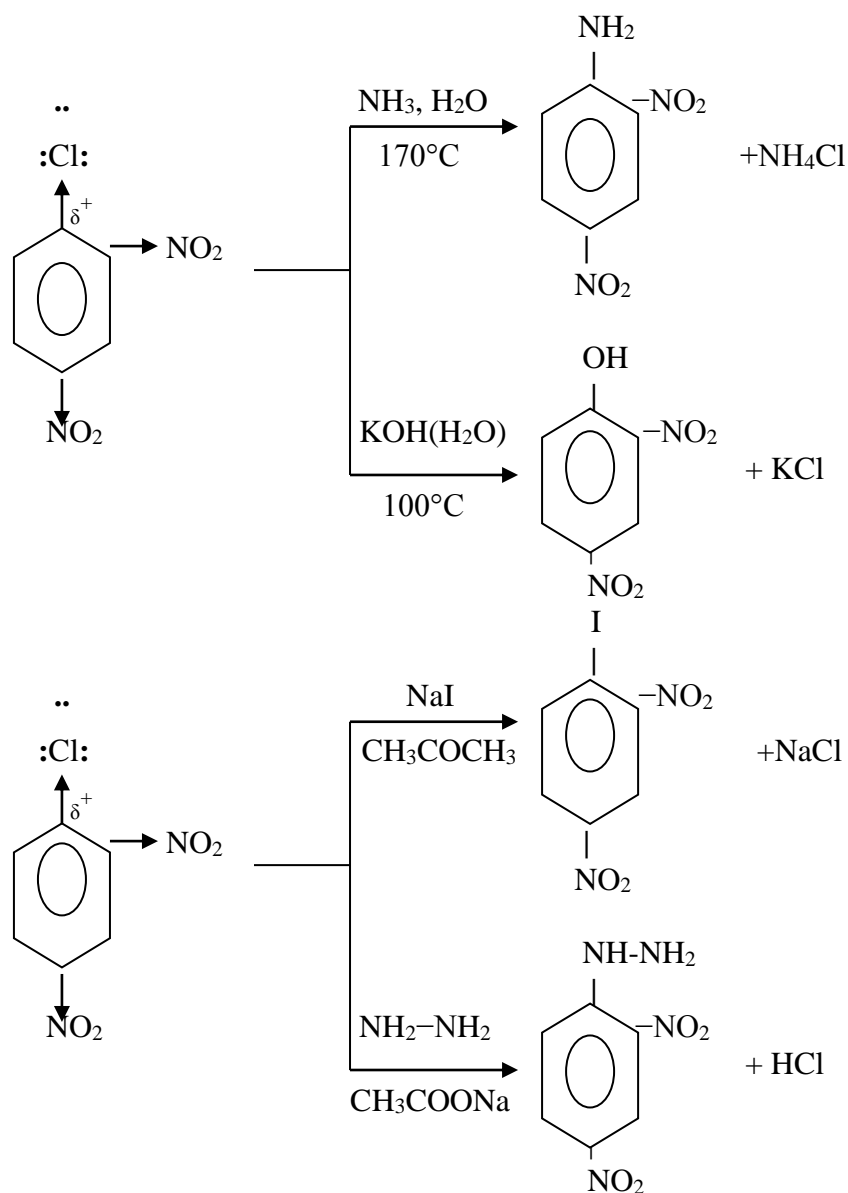
Bunday anionda aromatik halqaning π -elektronlar buluti sistemasi buziladi va reaksiya markazidagi uglerod atomining gibridlanishi sp^2 dan sp^3 ga o'zgaradi.

Ikkinchi bosqichda esa anion $:X:^-$ chiqib ketadi va natijada halqaning sekstet elektronlar buluti tiklanadi va nukleofil almashinish sodir boladi:

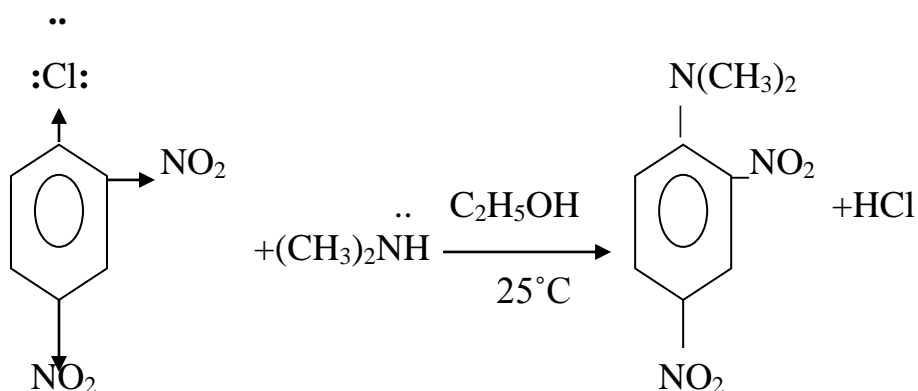


$S_N2(S_NAr)$ reaksiyalarning borishiga elektronodonor va elektronoaktseptor o'rinbosarlar turlicha ta'sir qiladi.

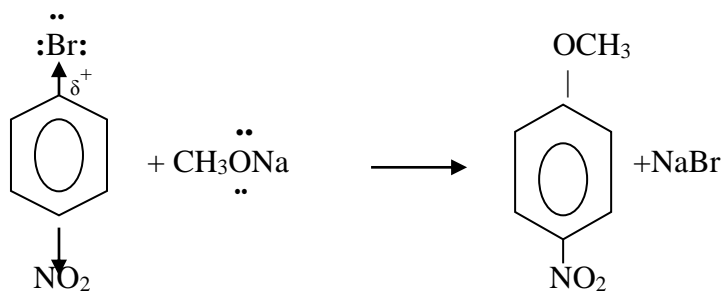
Aromatik halqada elektronoaktseptor o'rinbosarlar $-NO_2$, $-N=O$, $-C\equiv N$, $-NH_2R$ galogenga nisbatan o- va p-holatlarda joylashganda galogenarenning nukleofil almashinish reaksiya tezligini oshiradi. Masalan, 2,4-dinitro-1-xlorobenzoldagi xlorini turli nukleofillarga oson almashtirish mumkin:



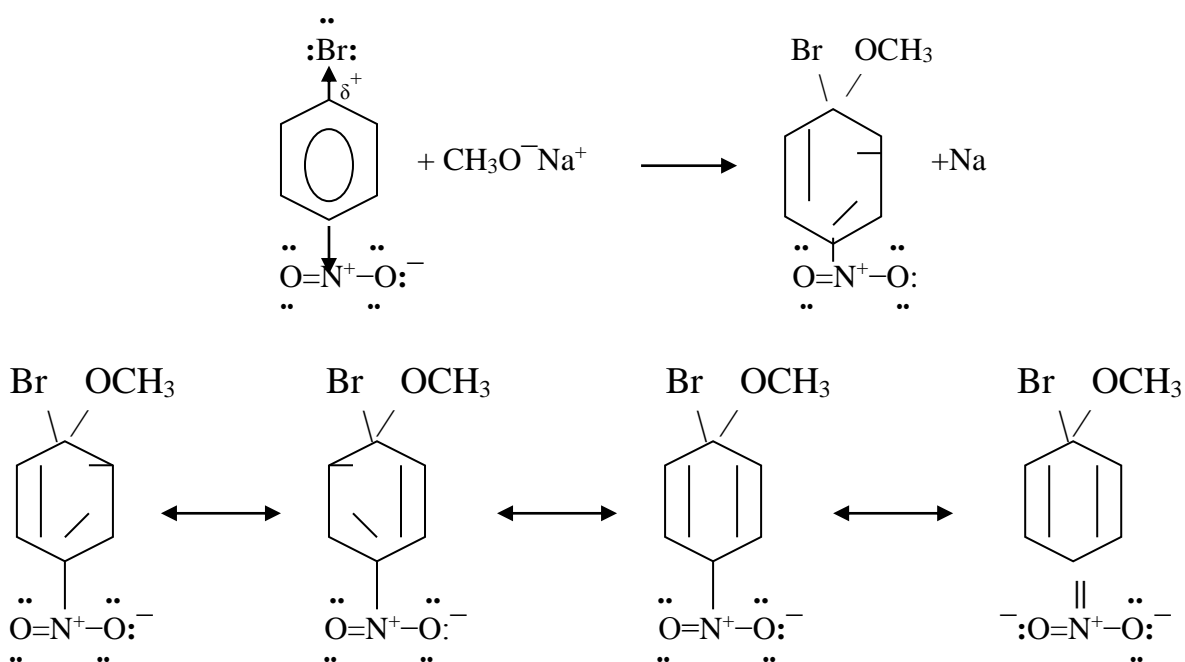
2,4-dinitro-1-xlorobenzolning asoslik xossasi kuchli bo'lgan aminlar bilan reaksiya natijasida uchlamchi aminlarni sintez qilish mumkin. Masalan, 2,4-dinitro-1-xlorobenzolning dimetilamin bilan reaksiyasi 25°C va spirt eritmasida juda oson boradi. Bu reaksiyaning tezligi xlorobenzolga nisbatan taxminan 10^8 marta katta:



Demak, elektronoaktseptor o'rinbosarlar oraliq holatda hosil bo'ladigan birikmaning barqarorligini oshiradi va S_NAR nukleofil almashinish reaksiyasining borishini osonlashtiradi. Masalan, p-bromonitbenzolning metilat ion bilan reaksiyasida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotdagi manfiy zaryadning qiymatini kamaytirishda nitroguruh qatnashadi:

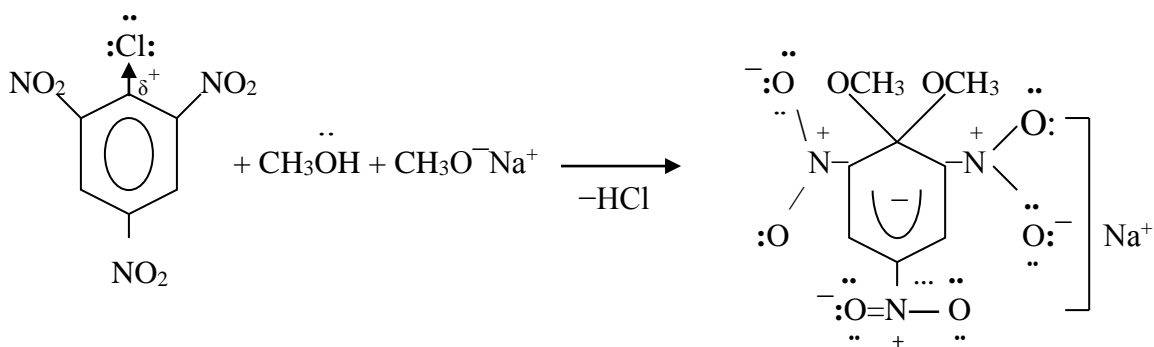


Bu reaksiyaning rezonans tuzilishini yozilsa, nitroguruhning ishtiroki yaqqol ko'rinadi:

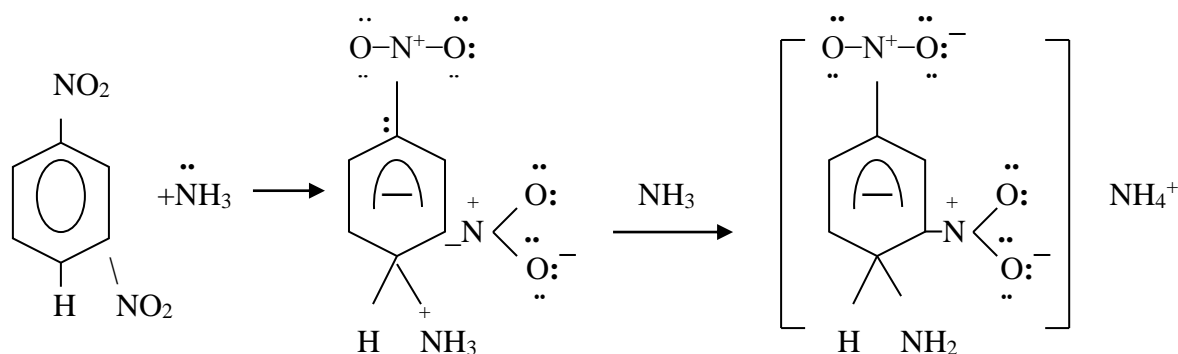


Ayrim paytlarda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin. Bunga Meyzengeymer tomonidan ajratib olingan tuzni klassik misol tariqasida keltirsak bo'ladi.

2,4,6-Trinitroxlorobenzolga metil spirtida natriy metilat ta'sir ettirilsa, qarorli qizil rangli ikkita metoksiguruh tutgan tuz hosil bo'ladi:

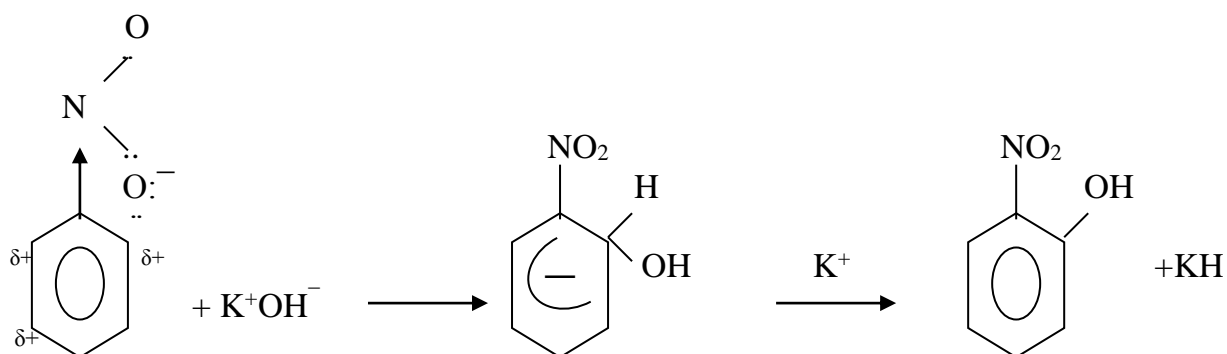


Bunday tuz birinchi marta 1902 yilda ajratib olingan. Hozirgi vaqtda shunga o'xshash tuzlarning tuzilishi PMR-spektr va rentgenostruktur yordamida analiz qilingan. Hattoki o'zida di- va trinitroguruh tutgan aromatik birikmalarda ham oraliq mahsulot hosil bo'lishini kuzatish mumkin. Masalan, 2,4-dinitrobenzol ammiak bilan reaksiyaga kirishib quyidagi tuzni beradi:

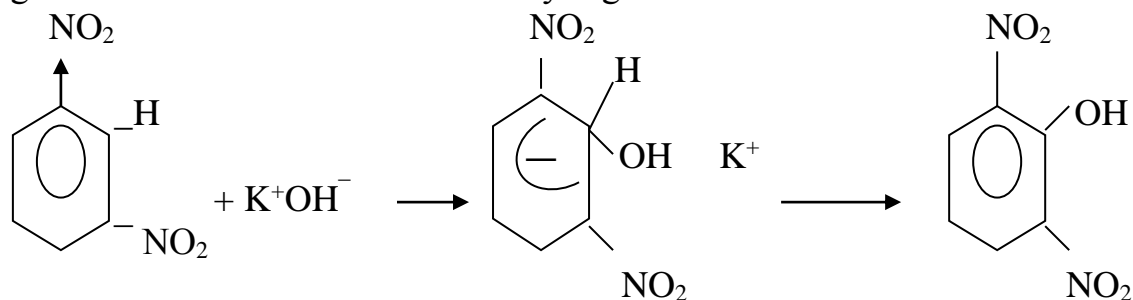


Bu tuzning ammiakli eritmasi elektr tokini o'tkazish xossasiga ega.

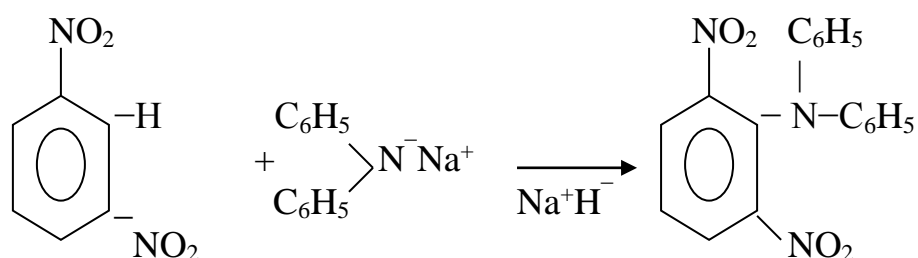
Benzol halqasida elektrodonor o'rinbosarlar bo'lsa, halqa vodorodini nukleofilga almashinishi kamdan-kam holatlarda ro'y berishi mumkin. Ammo elektronoaktseptor o'rinbosarlar tutgan aromatik birikmalarning o- va p-holatdagi vodorodini-gidrid ion (H^-) holida siqib chiqarishi mumkin. Masalan, nitrobenzolni KOH ishtirokida qizdirilsa, undan o-nitrofenol hosil bo'ladi:



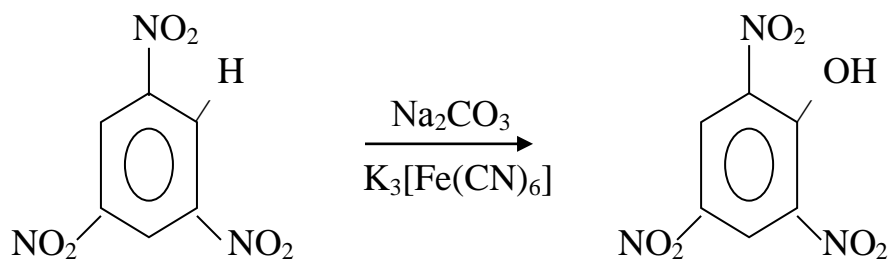
Ayniqsa, dinitrobenzol va trinitrobenzollardagi vodorod kuchli nukleofil reagentlar ta'sirida almashinish reaksiyasiga oson kirishadi:



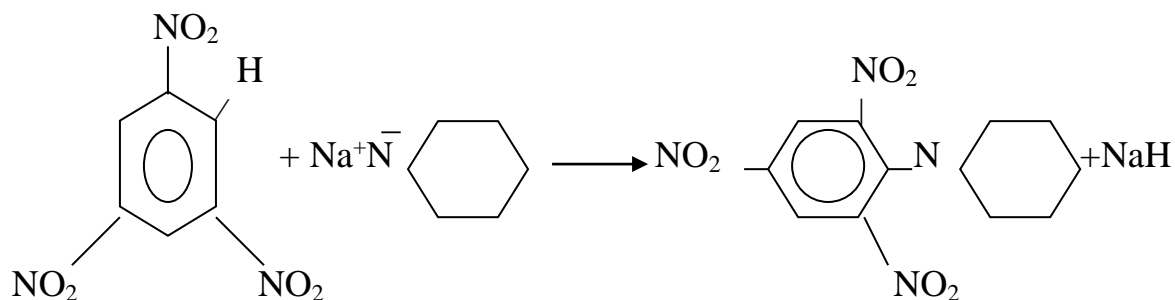
Uning natriy difenilamin bilan reaksiyasi natijasida trifenilamin birikmalarining hosilasini olish mumkin:



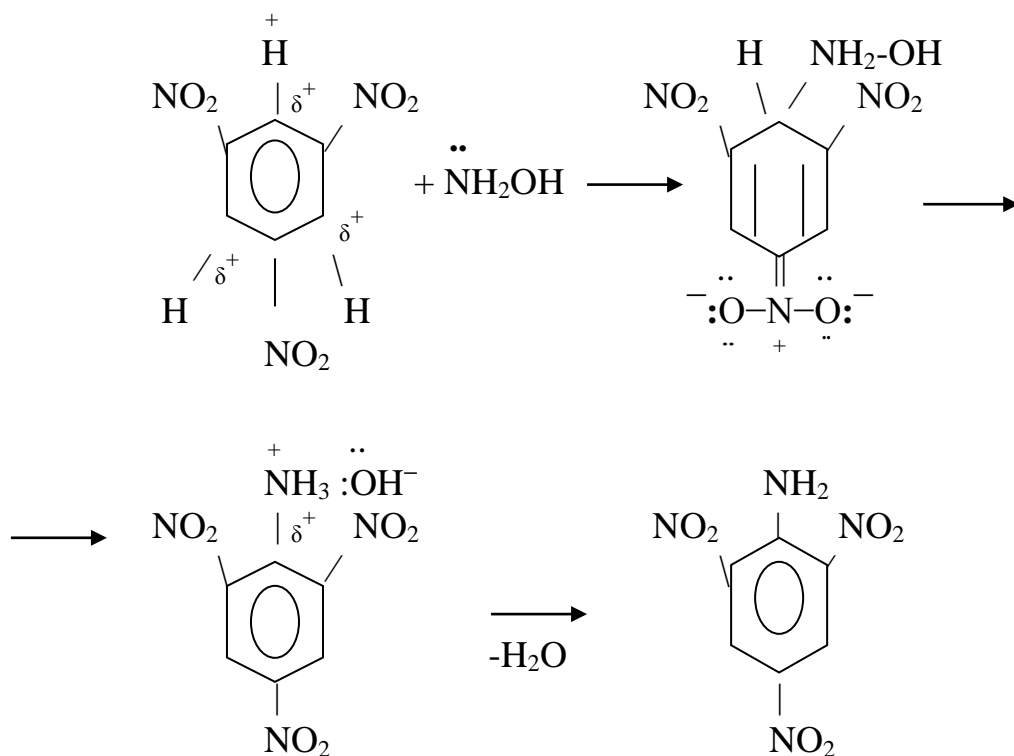
2,4,6-Trinitrobenzolga sodaning suvli eritmasi bilan sariq qon tuzi $K_3[Fe(CN)_6]$ ta'sir ettirilsa pikrin kislota hosil bo'ladi:



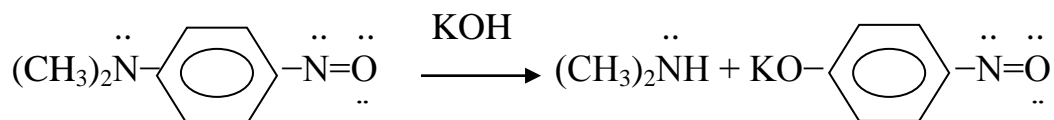
Sariq qon tuzi gidrid (H^-) ionni oksidlash uchun qo'llaniladi. Agar nukleofil reagent sifatida natriy piperidin olinsa, gidrid ion piperidin qoldig'iga almashadi:



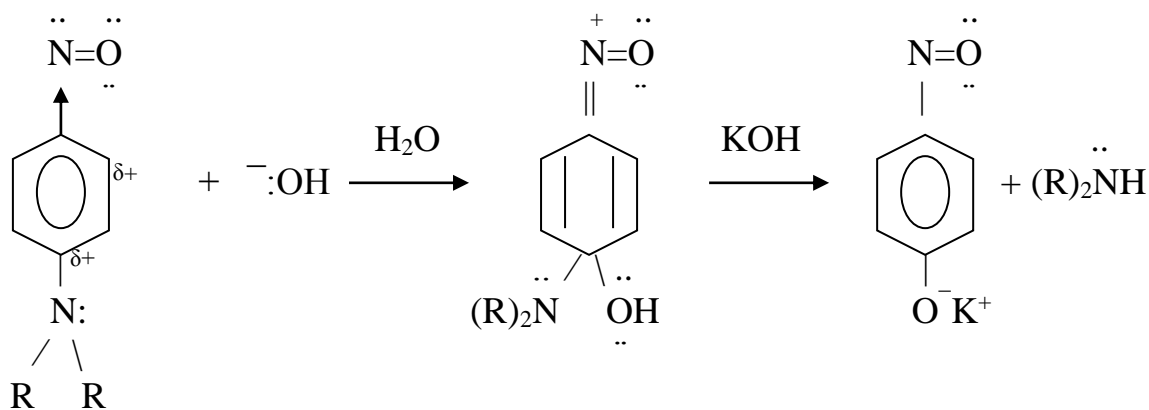
2,4,6-Trinitrobenzolga gidroksilamin ta'sir qilib, 2,4,6-trinitroanilin (pikramid) olinadi:



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

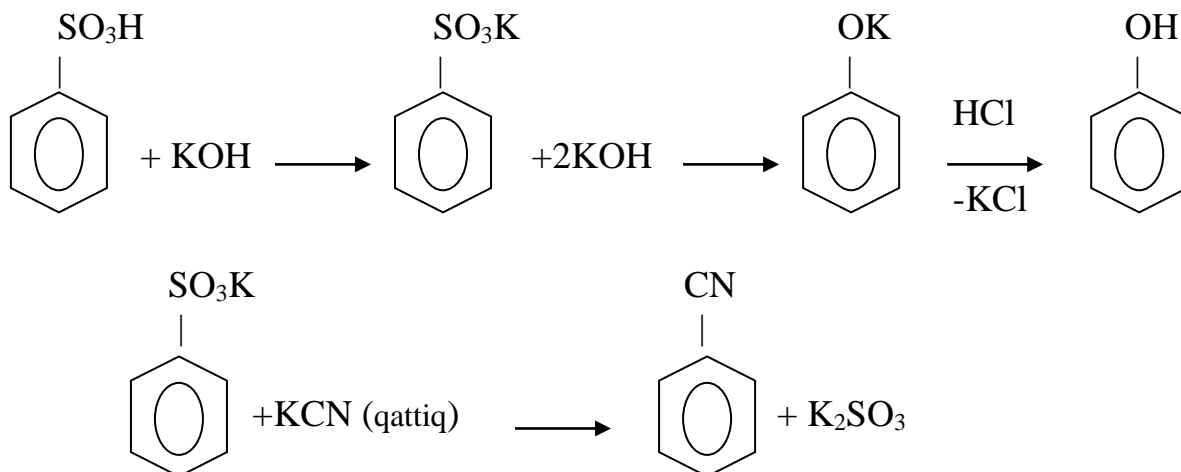


Reaksiya quyidagi mexanizmda boradi:

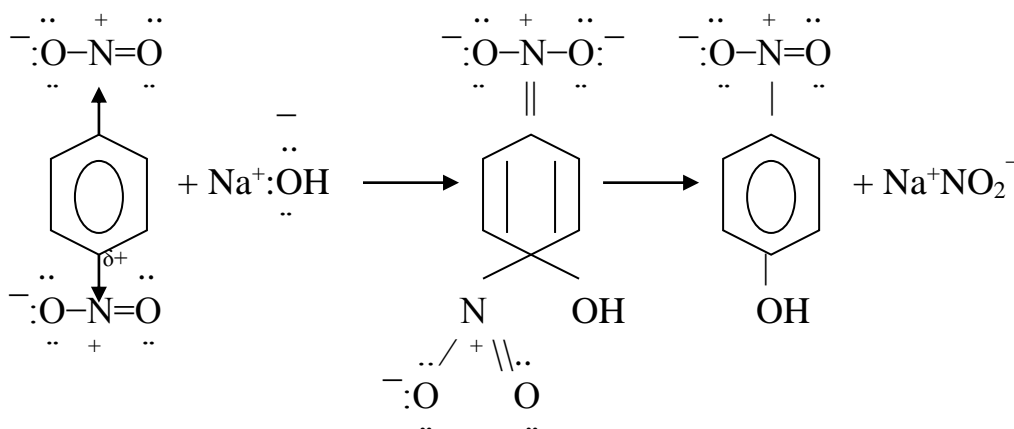


Nukleofil almashinish reaksiyalarida galogen atomining faolligini nitroguruhdan tashqari boshqa elektronoaktseptor guruhlar ham oshirishi mumkin,

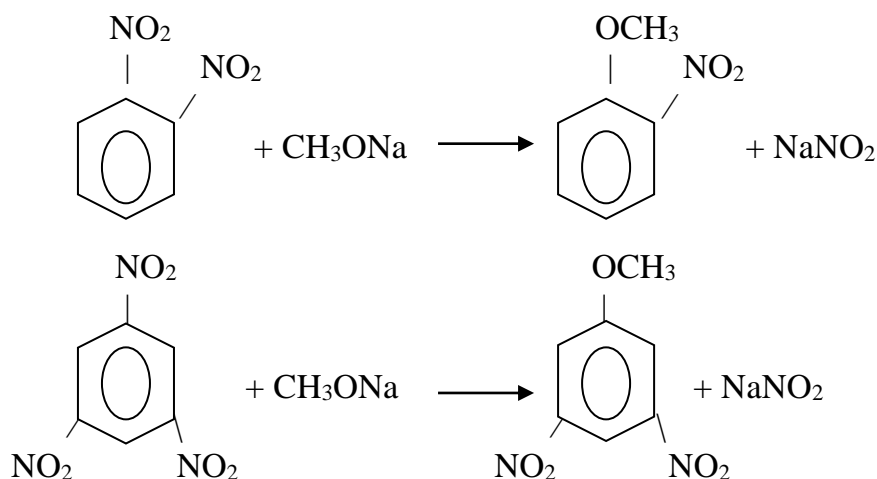
masalan CN yoki SO₃H. Ammo sulfoguruhning o'zi qattiq sharoitda nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishib ketadi:



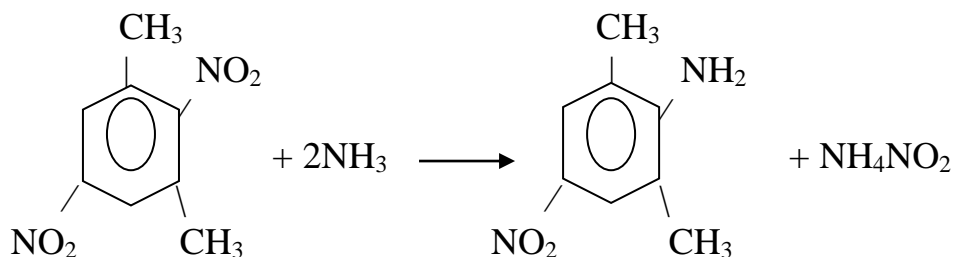
Agar ikkita nitroguruhlar aromatik halqada bir-biriga nisbatan o- yoki p-holatlarda joylashgan bo'lsa, ular bir-birini faollashtiradi va nitroguruhning biri siqib chiqariladi ya'ni o'ziga xos nukleofil almashinish sodir bo'ladi:



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



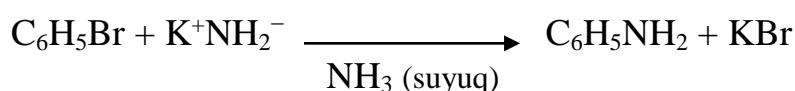
Agar reaksiya uchun 2,5-dinitro-m-kxilol olinsa, 2-holatda joylashgan nitroguruh nukleofil ammiak bilan reaksiyaga kirishadi:



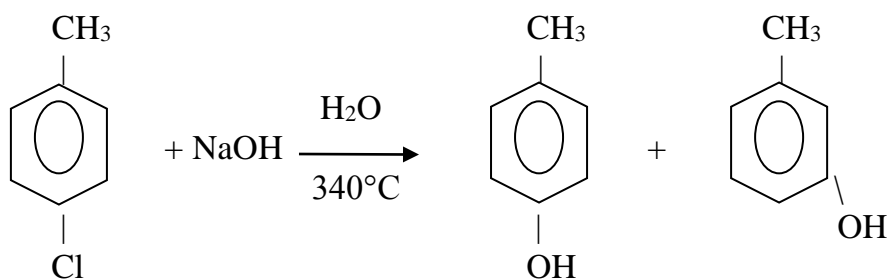
Buning sababi, 2-holatda joylashgan nitroguruh ikkita metil radikalining fazoviy qarshilik qilishi natijasida benzol halqasining tekisligida yotmaydi. Nitroguruh bog'ining benzol halqasining π -elektronlariga mezomer ta'siri pasayadi, natijada o- va p-holatda joylashgan uglerod atomlarining musbat zaryad qiymati kamayadi. C2 va C5 atomlaridagi σ^+ ning farqi katta bo'ladi. Shuning uchun nukleofil NH_3 faqat C2 ga hujum qiladi va 2-amino-5-nitro-m-kxilolni hosil qiladi.

Ayrim nukleofil almashinish reaksiyalari xarakteri bilan $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (yoki $\text{S}_{\text{N}}1$) mexanizmda boradigan reaksiyalardan keskin farq qiladi [17-18].

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

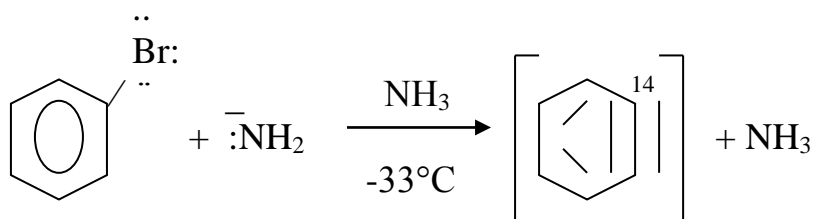


Agar galogenarenlar halqasida elektronodonor o'rinbosar bo'lsa, reaksiya 340° da boradi va ikkita moddaning aralashmasi hosil boladi. Masalan, p-xlortoluol natriy gidroksidning eritmasi bilan qizdirilsa, p- va m-krezollarning teng miqdordagi aralashmasi hosil bo'ladi:

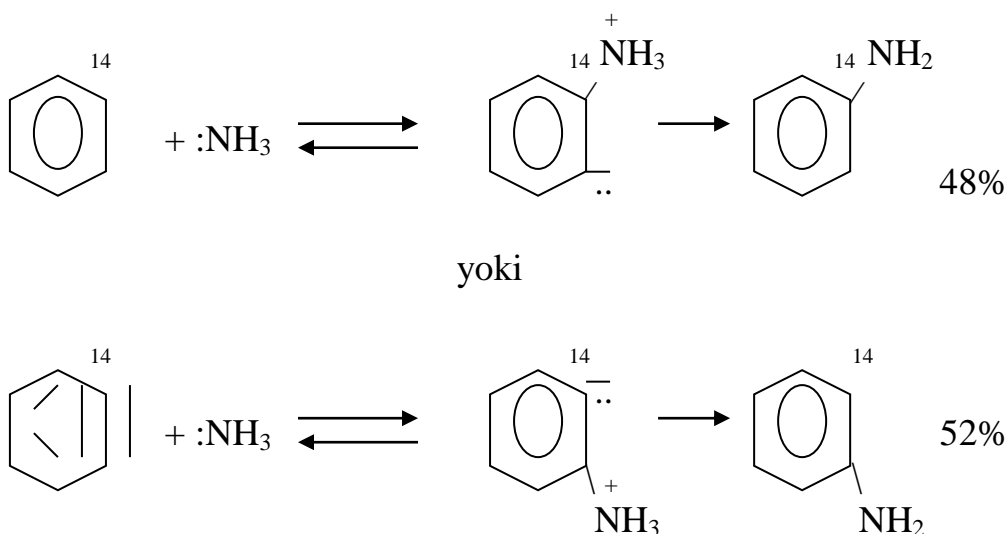


Bu turdagi reaksiyalarning mexanizmi yaxshi o'rganilgan bo'lib, arin mexanizmi-kine-almashinish reaksiyalari deb ataladi. Bunday nomlanishni Bannet 1951 yilda taklif etgan. Reaksiya ajralish va birikish orqali boradi. Bunday reaksiya mexanizmini o'rganish uchun nishonlangan 1-¹⁴C-brombenzol olingan.

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

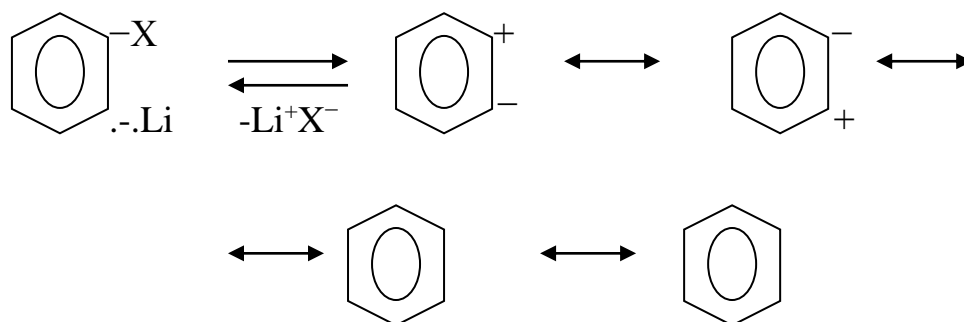
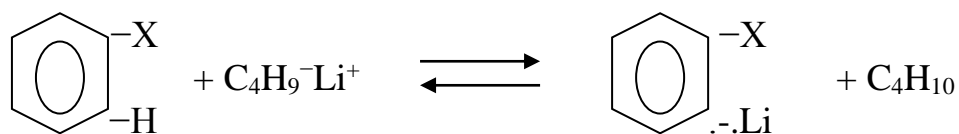


Ikkinchi bosqichda degidrobenzol bir lahzada nukleofil NH₃ ni biriktiradi. Uch bog' tutgan ikkita uglerod atomlariga NH₃ ning birikish ehtimolligi bir xil bo'lganligi uchun taxminan teng miqdordagi birinchi va ikkinchi holati nishonlangan anilin hosil bo'ladi:

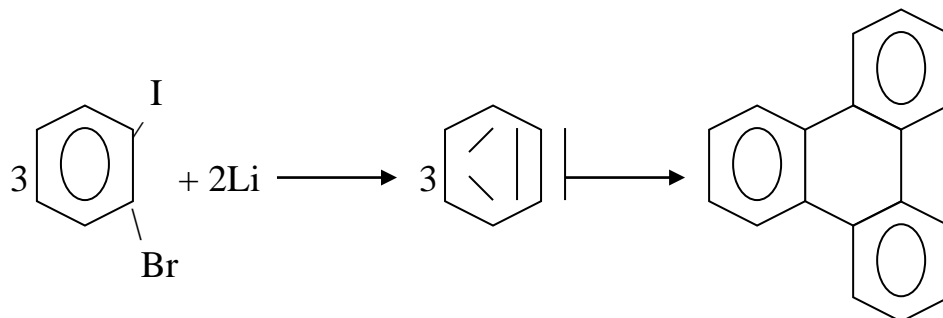


Kuchli asos-litiyorganik birikma yoki kaliy amid galogenbenzoldan protonni tortib oladi va karbanionni hosil qiladi. U galogenid ionini ajratib chiqarib, o'ziga xos neytral zarracha-degidrobenzol-aranga aylanadi (G.Vittig, 1942 y).

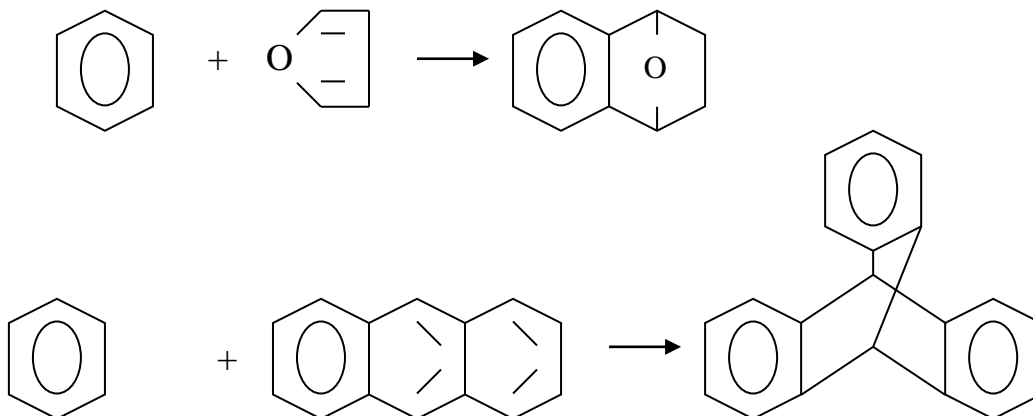
Degidrobenzol tuzilishini tasvirlash qiyin bo'lganligi uchun faqat zaryadi qo'shni uglerod atomlarida lakollashgan va biradikal mezomer tuzilish formulalarini yozish mumkin:



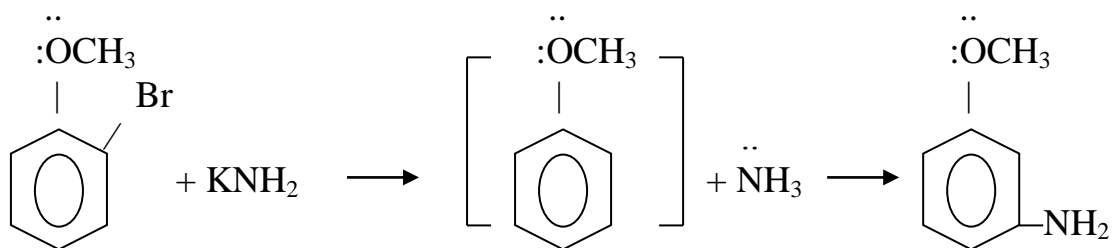
Demak, bu reaksiyada oraliq mahsulot sifatida degidrobenzol (benzin) hosil bo'ladi. Oraliq mahsulot benzin juda faol bo'lanligi uchun bir necha daqiqa ichida dimerlanishi mumkin. Masalan, o-bromiodbenzolga litiy metali ta'sir qilinsa, hosil bo'lgan benzin trifenilenga aylanadi:



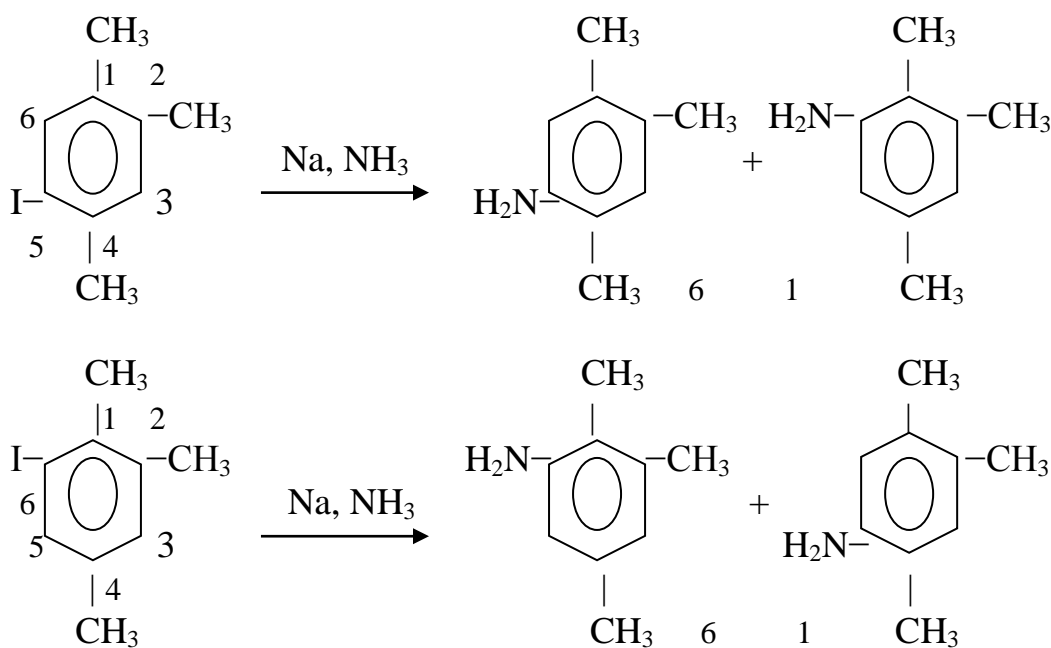
Benzin uch bog'ning hisobiga furan va antratsen bilan reaksiyaga kirishib, 1,4-epoksi-1,4-degidronaftalin va triptitsen hosil qiladi:



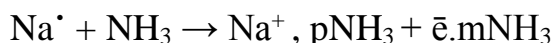
o-Bromoanizolga kaliy amid ta'sir qilinsa, asosan m-aminoanizol olinadi. Reaksiyada nosimmetrik oraliq mahsulot hosil bo'ladi. Undagi metoksiguruh kirayotgan nukleofil reagentni meta-holatga yo'naltiradi:



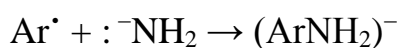
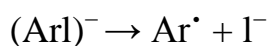
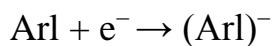
3. Galogenaren halqasida bir nechta elektronodonor guruh bo'lsa, reaksiya boshqacharoq mexanizmida boradi. Masalan, 5-yoki 6-iodo-1,2,4-trimetilbenzolning ammiakdagi eritmasiga natriy ta'sir qilinganda, ikki xil modda hosil bo'ladi va ularning bir-biriga nisbati 6:1 ga teng:

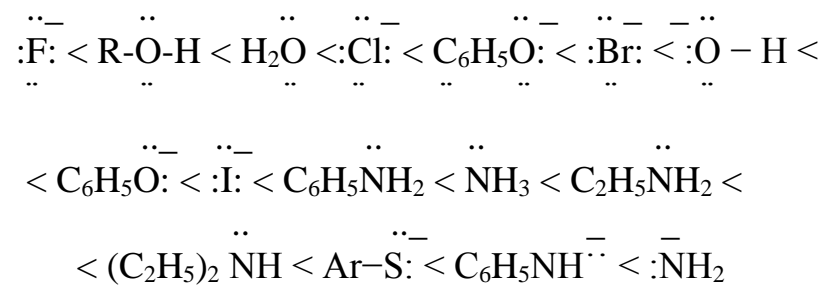


Bu reaksiyaning borishiga katalizatorlik vazifasini sol'vatlangan elektronlar bajaradi. Reaksiyada sol'vatlangan elektronlar quyidagicha hosil bo'ladi:



Sol'vatlangan elektron esa reaksiyani erkin anon-radikal mexanizmida borishini ta'minlaydi:





I.3. Aromatik xalqada boradigan nukleofil almashinish reaksiyasini molekulyar orbitallar nazariyasi yordamida tavsiflash

Odatda, kimyoviy reaksiyon qobiliyat oraliq holat nazaryasi asosida tushintiriladi. Ammo, reaksiyani amalga oshirish va oshmasligi hamda uni amalga oshirishni maqbul yo'llarini oldindan ko'ra bilish uchun orbital simmetriya prinsipi molekulyar orbitallar qo'llanish nazaryasi va yondosh orbitallar nazaryasi ayniqsa muvaffaqiyatli bo'ldi [20].

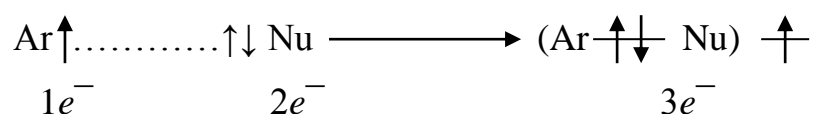
Ikki molekula to'qnashganda uch asosiy kuchlar amal qiladi:

- 1) Bir molekulani band orbitalini boshqa molekulani band orbitali bilan o'zaro ta'sirida vujudga keladigan itarilish kuchlari;
- 2) Ta'sir etuvchi zarralarni zaryadi yoki qutbliliga bog'liq kulon itarilish yoki tortish kuchlari;
- 3) Bir reagentni band orbitallarini boshqasini bo'sh orbitali bilan o'zaro ta'siriga bog'liq tortishish kuchlari.

Aril-radikallar zaryadsiz yumshoq nukleoarillar bo'lib, elektrostatik kuchlarga javob beruvchi a'zo kichikdir. Molekulyar orbitallar o'zaro ta'sirini hisoblovchi a'zo eng ahamiyatli bo'ladi.

Yondosh orbitallar nazaryasi shuni ko'rsatadiki, ikki ta'sir etuvchi markazlar orasidagi eng kuchli ta'sir energiyasi bir-birini yaqin yondosh orbitallar o'rtasida amalga oshadi.

Bitta elektron bilan band aril-radikal orbitali (BEMO) nukleoarilni yuqori band molekulyar orbitali (YUBMO) bilan ta'sirlashadi. Bu uch elektronli ta'sir natijasida bitta ikki elektronli bog'lovchi orbital (δ bog') va bitta bo'shashtiruvchi orbital hosil bo'ladi. Ikki zarracha ya'ni o'qini uzunasiga yaqinlashganda eng kuchli ta'sir vujudga keladi:



Aril-radikal OEMO va nukleofil YUBMO energiyalarini teng deb hisoblab, birinchi tartibli g'alayonlanish asosida π -energiyani o'zgarishi quyidagi tenglama bilan yoritiladi:

$$\Delta E_{\pi} = c_{Ar}^{OEMO} \quad c_{r, Nu}^{VZMO} \quad \beta$$

Bu yerda C_{Ar}^{OEMO} – δ -radikal koeffisienti birga teng; C_r^{VZMO} – r nukleofil atom YUBMO koeffisienti bo'lib, aril-radikal bilan bog' hosil qiladi; β - ikki bog'langan atom uchun rezonans signal C_{Ar}^{OEMO} birga teng bo'lganligi uchun yuqoridagi tenglama soddalashtirilishi mumkin:

$$\Delta E_{\pi} = c_{r, Nu}^{VZMO} \quad \beta$$

Aril-radikal bir xil energiyali tutash bo'lmagan (YUBMO=BEMO) nukleofil bilan ta'sirida $C_{r, Nu}^{VZMO}$ koeffisienti qiymati birga teng bo'lib yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta E_{\pi} = \beta$$

Agar aril-radikal ni BEMO va nukleofilni YUBMOsi aslidan chekinmagan bo'lsa, ΔE_{π} da birinchi tartibning o'zgarishi 0 ga teng. Bunday holatda ΔE_{π} qiymati nukleofil r ni elektrofil s atom bilan ta'sirini ikkinchi tartibli g'alayonlanishidan olinib, quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta E_{\pi} = 2 \sum_j \sum_k^{zan \quad nezan} \frac{c^2 r j c_{sk}^2 \beta_{rs}^2}{E_j - E_k}$$

Elektrofil sifatida aril-radikal bo'lganda, α va $C_s=1$ ga yaqin faqat bitta orbital bo'lib E; β birligida ifodalanadigan tenglamagacha soddalashtiriladi:

$$\Delta E_{\pi} = \sum_j^{po \quad vsem} \frac{c^2 r j \beta_{rs}^2}{E_j}$$

Nukleofil YUBMO ni namoyon qiluvchi a'zo dominantlik qilsa yuqoridagi tenglama quyidagicha soddalashtiriladi:

$$\Delta E_{\pi} = \frac{(c_r^{VZMO})^2 \beta_{rs}^2}{E_{VZMO}}$$

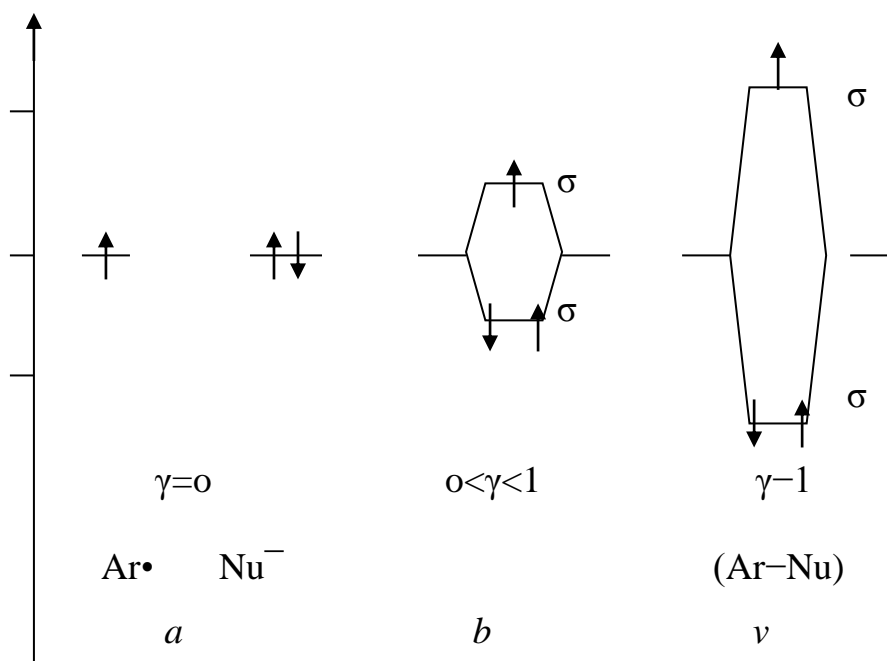
Aril-radikalni bir xil energiyali tutashmas nukleofil bilan ta'sirini ko'rib chiqamiz. Energiyani o'zgarishi quyidagi tenglama bilan yoritiladi:

$$\Delta E_{\pi} = \beta$$

Ammo bu tenglamani ikki ta'sir etuvchi zarrachalar to'liq g'alayonlanish sodir bo'lishi uchun bir-biriga juda yaqin bo'lgandagina qo'llash mumkin. Dastlabki moddalardan mahsulotlargacha bo'lgan reaksiyon yo'lni istalgan nuqtasida energiya o'zgarishi β bir qismi bo'lib tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta E_{\pi} = \gamma\beta$$

γ kattalikni qiymati ta'sir etuvchi zarrachalar orasidagi masofaga bog'liq bo'lib, uning qiymati cheksiz masofada hech qanday g'alayonlanish bo'lmaganda 0 dan maksimal g'alayonlanishdagi $\gamma=1$ gacha o'zgaradi. γ ni qiymati ortgan sari δ - va δ^* molekulyar orbitallar orasidagi farq orta boradi:



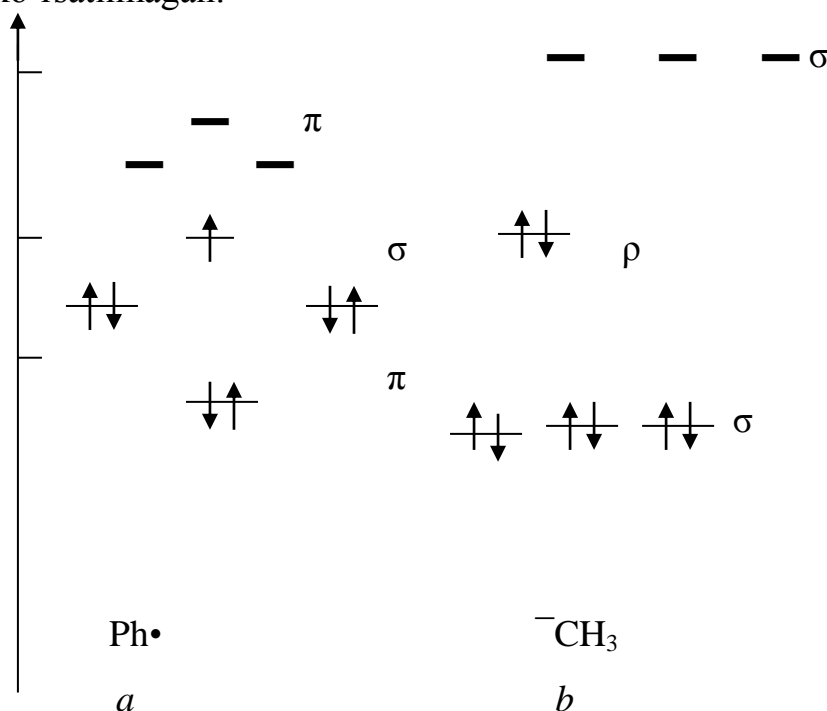
Aril-radikal va nukleofilni qo'shilish jarayonida nafaqat yangi bog'ni δ - va δ^* -MO, balki aromatik sistema va nukleofilni δ -, δ^* -, π -, π^* -MO ishtirok etadi.

Reaksiyani turli yo'llari uchun aril-radikal va nukleofilni tuzilishiga bog'liq turli holatlar uchraydi.

Fenil-radikalni metil-anion bilan gipotetik reaksiyani ko'rib chiqamiz:



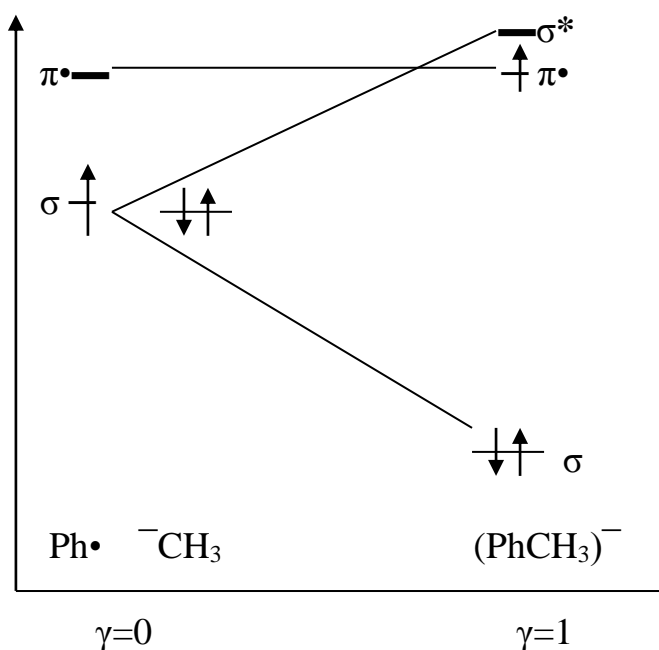
Bu holatda δ -fenil-radikalni BEMO energiyasi metil-anionni ikki marta band ρ -orbitalini energiyasiga deyarli teng bo'ladi. Bunda π -MONI joylanishi Xyukkel darajasiga to'g'ri keladi, δ -MO chizma tarzida berilgan. Fenil-radikalni δ -MO a-rasmda ko'rsatilmagan:



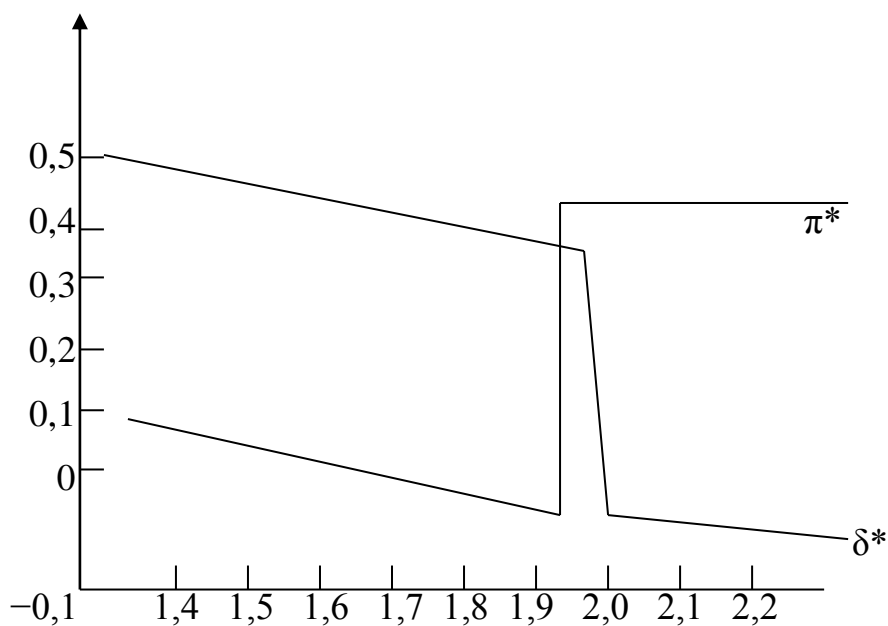
Yuqoridagi reaksiya natijasida hosil bo'luvchi mahsulot, toluolni anion-redikali bo'lib, juftlashmagan elektron π^* -MO ni egallaydi, chunki bu molekulyar orbitalning energiyasi δ^* MO bog'nikiga nisbatan kichikdir.

Fenil-radikalni metil-anion bilan qo'shilish reaksiyasida hosil bo'layotgan bog'ni δ - va δ^* MO ishtirok etib, ular reagentlar yaqinlashgan sari energiyalaridagi farq orta boradi, chunki δ -MO energiyasi kamayadi, δ^* MO energiyasi orta boradi.

Reaksiya mahsuloti toluol anion-redikali bo'lib, unda quyi-energiyali bo'shashtiruvchi orbital – π^* bo'ladi. Demak, reaksiya koordinatasida δ^* boshlang'ich orbitalning energiyasi π^* -MOga teng nuqta bo'lib, juftlashmagan elektron shu so'nggi MOda qoladi:

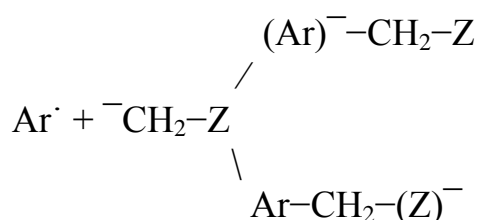


Reaksiyasi bu yo'lida energiyadagi umumiy yutuqlik namoyon bo'ladi. INDO usulini qo'llash reaksiyaning bu yo'lini miqdoriy yoritib beradi. Fenil-redikal va metil-anion orasidagi masofa 1,9Å bo'lganda δ^* va π^* -MO energiyasi bir xil bo'ladi (asliyan chekinish). Masofa kamayganda π^* -MO energiyasi kamayadi, δ^* MO energiyasi kamayadi. Masofa katta bo'lganda ($\sim 8\text{Å}$) δ^* MO energiyasi, π^* MOga qaraganda kichikroq bo'ladi.

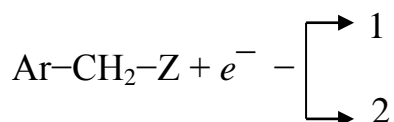


Aril-radikal $-\text{CH Z}$ (Z-to'yinmagan radikal) turidagi karbanion nukleofil bilan qo'shilganda, mahsulotda aril va Z-radikallar tutash bo'lmaydi, chunki bu

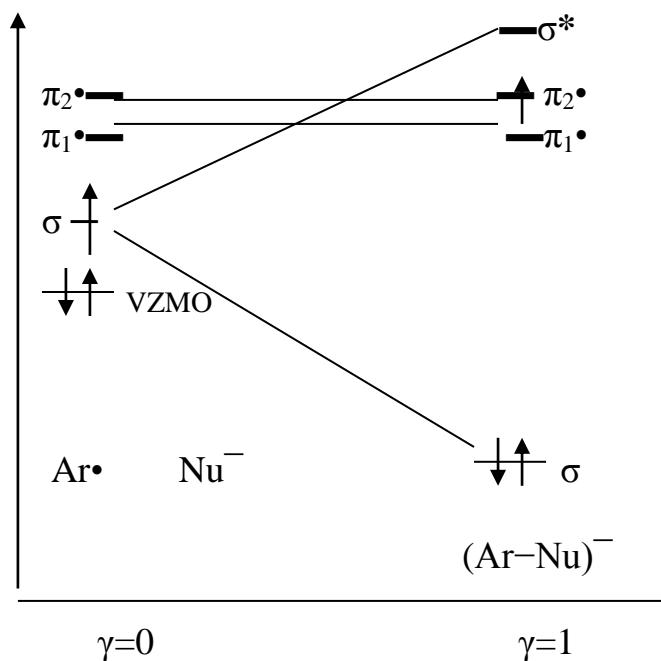
ikki fragment S_p^3 gibridlangan uglerod bilan ajratilgan bo'ladi. Demak, juftlashmagan elektron aril guruh yoki Z guruhni quyi bo'sh molekulyar orbitalida joylashishi lozim.



Asosan, anion-redikal hosil bo'lib, unda 2 elektron quyi energiyali QBMOda joylashadi. Mahsulotni neytral molekulasini ham elektron qabul qilganda ham aynan shunday bo'ladi:



π va π^* -MOga ega aril-redikalni $-\text{CH}_2\text{Z}$ turdagi nukleofil (aynan shunday π va π^* -MOga ega) bilan qo'shilishi jarayonida yangi δ -c-c-bog' va anion-radikal intermediat hosil bo'ladi. Aril yoki Z-radikallarni qaysi biri quyi QBMOni egallashiga ko'ra ikki holat amalga oshadi:



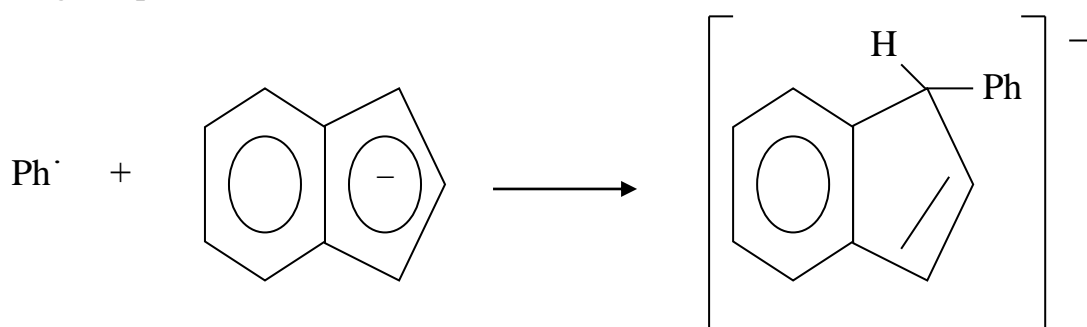
δ -MOni energiyasi kamayganda δ^* MO energiyasi ortib reaksiya koordinatasida ikki orbitallar kesishmasi imkoni bo'ladi. Juftlashmagan elektron

δ^* -MO ni energiyasiga teng birinchi orbitalda joylashib, bu MO va boshqa bo'shashtiruvchi δ^* va π^* MO o'rtasidagi energetik farq katta bo'lsa o'sha joyda qoladi.

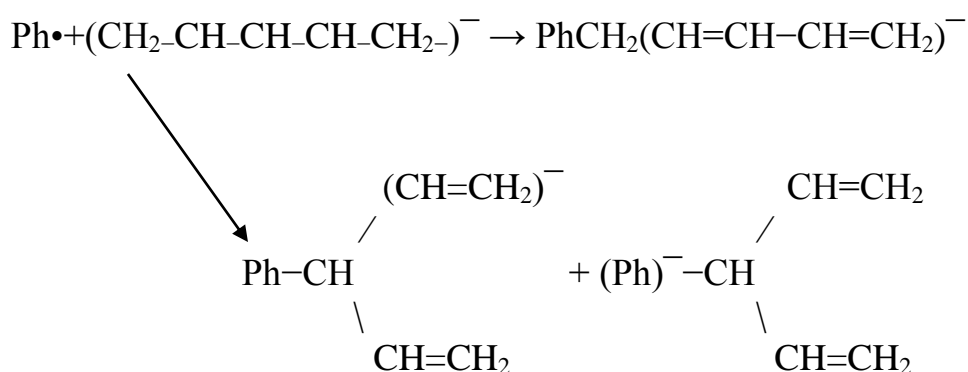
Agar π_1^* MO molekulanil aril qismiga tegishli bo'lib, uning energiyasi Z radikalga tegishli π_2^* MO energiyasiga nisbatan kichik bo'lsa, anion radikal 1 tuzulishiga ega bo'ladi, agar katta bo'lsa 2 tuzulish bo'ladi.

π^* MO larning energiyasi har doim ham quyi energiyali bo'lmaydi.

Yuqoridagi (3) va (7) tenglamalardan ko'rinadiki, C_r , Nu YUBMO koefitsientlar qo'shilib boradigan holatni aniqlab beradi. Inden anionidagi YUBMO da 1-holatdagi uglerod atomi 2-holatdagi uglerod (C_2H) atomiga nisbatan kattaroq koefitsientiga ega bo'ladi hamda (3) tenglamaga ko'ra 1-holat qo'shilish uchun eng maqbul bo'ladi:



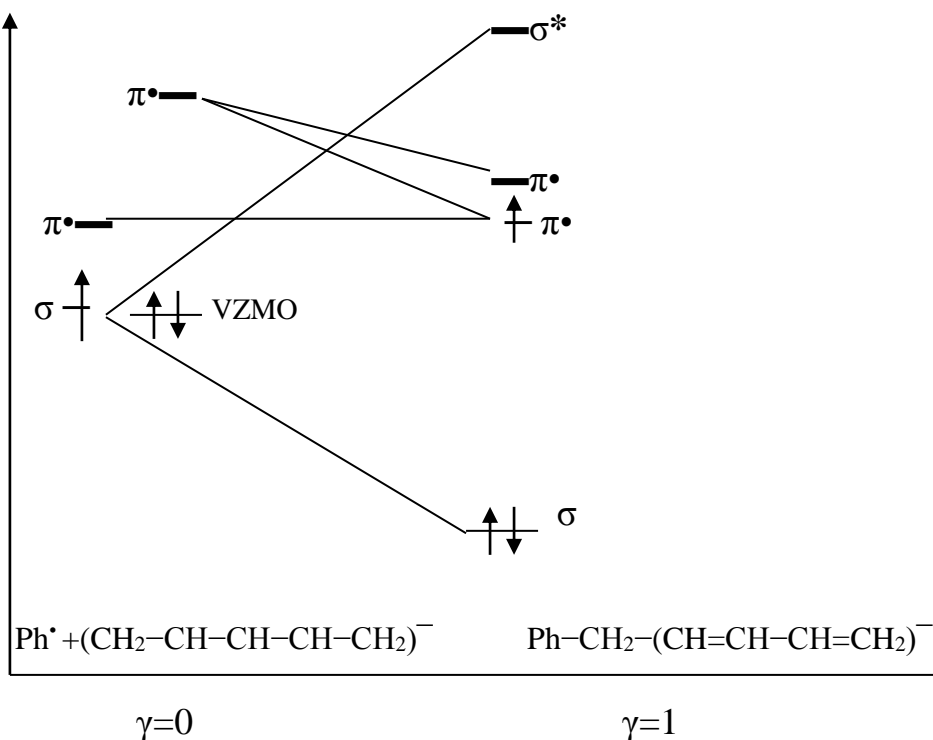
Pentadienid-anioni uchun YUBMO koefitsientlari 1,3,5 ($C_1^H = -C_3^H = C_5^H$) holatlar uchun bir xil bo'ladi. CH koefitsientlarini hisobga olib ikki mahsulot hosil bo'lishini kutish mumkin: 1 yoki 3 holat bo'yicha:



Ammo hosil bo'lgan anion-radikallar QBMO energiyasi bo'yicha farq qiladi: 3 ni energiyasi 4 va 5 ga nisbatan kichik bo'ladi.

Fenil-radikal va pentadienid-ion yaqinlashgan sari fenil guruhni π^* -energiyasi sezilarli o'zgarishini lozim, chunki orbital hosil bo'layotgan δ -bog' bilan g'alayonmasligi lozim.

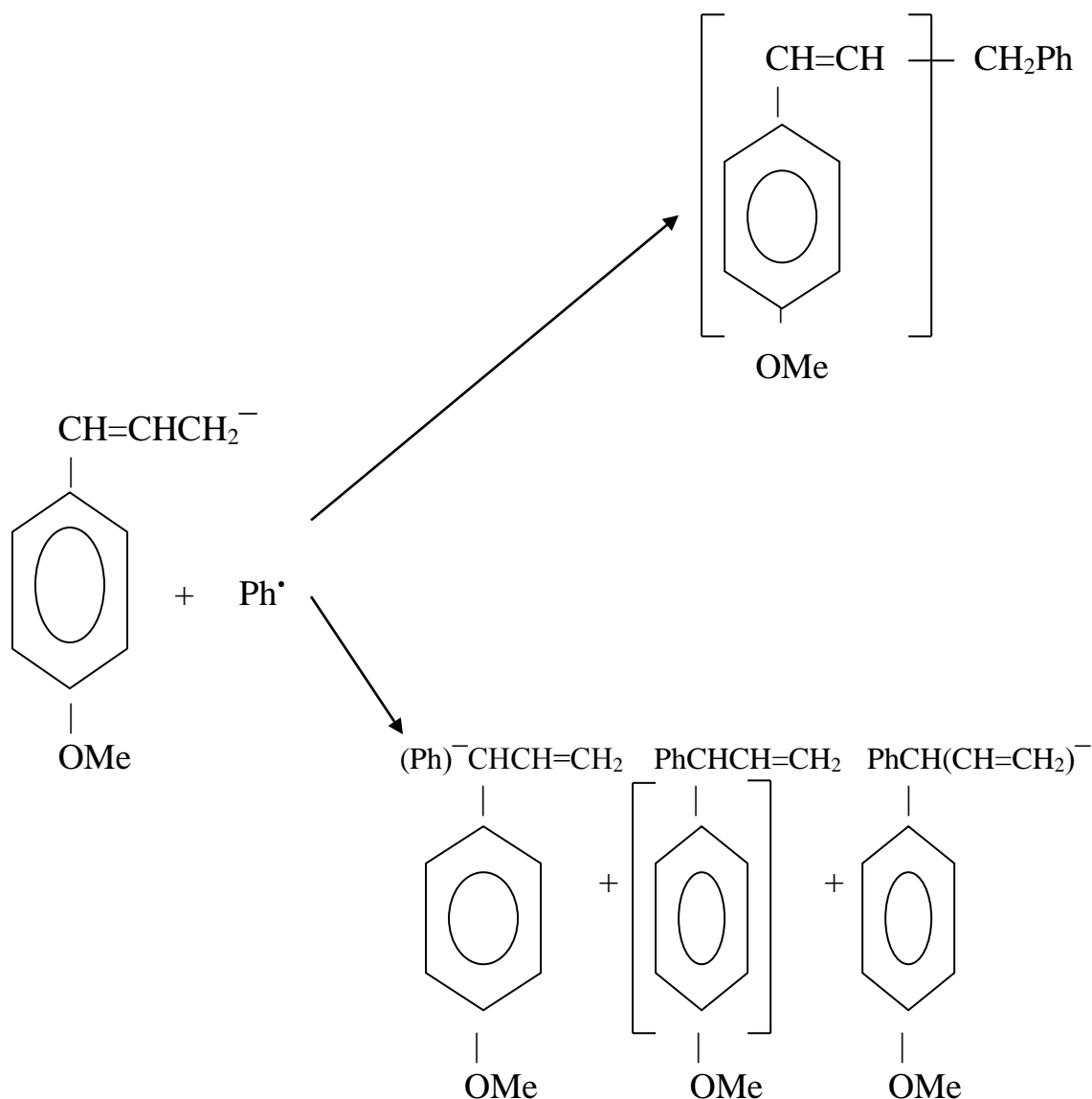
Ammo pentadienid-anionga tegishli π^* MO nukleofil energiyasi etilen sistemasida hamda butadien sistemasida yanada kichikroq qiymatga kamayadi. Reaksiyada farqi 3-mahsulotni hosil bo'lishi so'nggi mahsulotni π^* -energiyasi birinchi sistemaga nisbatan boshlang'ich δ^* MO tezroq boradi:



Aynan shu xulosalar, n-anizilpropenid-ionni 3-holat bo'yicha qo'shilishi 1-holatga nisbatan 3 marta tezroq borishini tushuntirib beradi (bu holatlarda uglerod atomlari deyarli bir xil YUBMO ($\text{C}_1^{\text{H}}=\text{C}_3^{\text{H}}$) ko'effisientga ega.

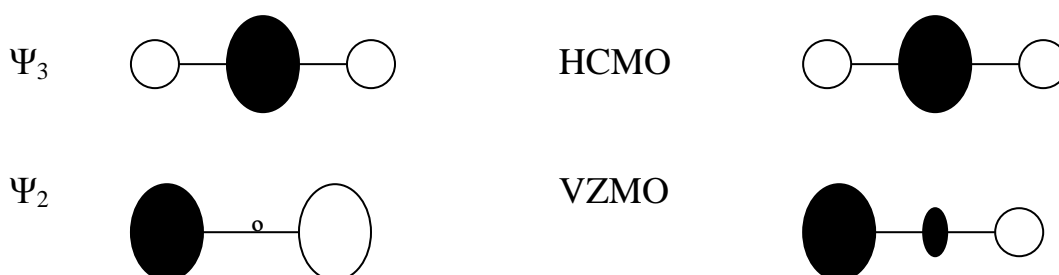
3-holat bo'yicha hosil bo'layotgan anion-radikal, 1-holat bo'yicha hosil bo'layotgan anion-radikalga nisbatan kichikroq energiyaga egadir.

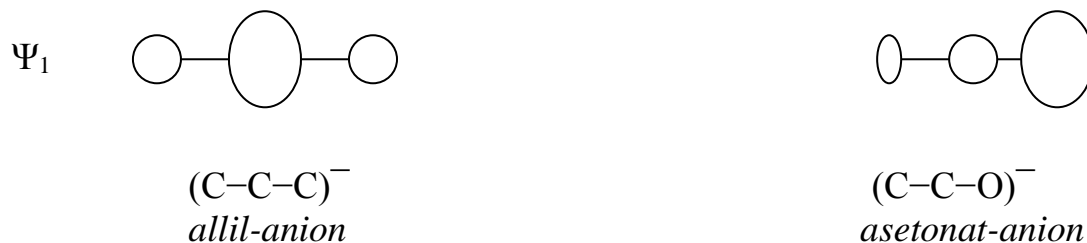
Bu natijalardan ko'rinib turibdiki, reaksiyani ikki turli holat bo'yicha raqobatni sodir bo'lishida asosiy omil sifatida hosil bo'layotgn intermediatni nisbatan barqarorligi asosiy omil hisoblanadi. Molekulararo raqobatda anion-radikalni barqarorligi kamroq ahamiyatga egadir:



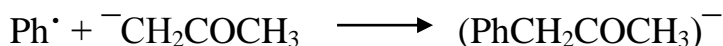
Metil-radikalni nukleofil karbanioni bilan reaksiyasi faqat dastlabki CH-kislotaning pK_a si bilan belgilanadi.

Allil-iondagi 1 va 3 holatdagi uglerod atomlarini YUBMO koeffisienti bir xildir ammo, 3 holatdagi uglerod atomini kislorodga almashtirsak elektronlar taqsimi o'zgaradi. Quyidagi rasmda aylana o'lchami taxminan koeffisientlar kattaligini namoyon qiladi. Asetonning enolyat-ionida uglerod atomlarini YUBMO koeffisienti kislorodga nisbatan katta bo'lsada, kislorod atomidagi umumiy zaryad uglerodnikiga nisbatan kattadir:

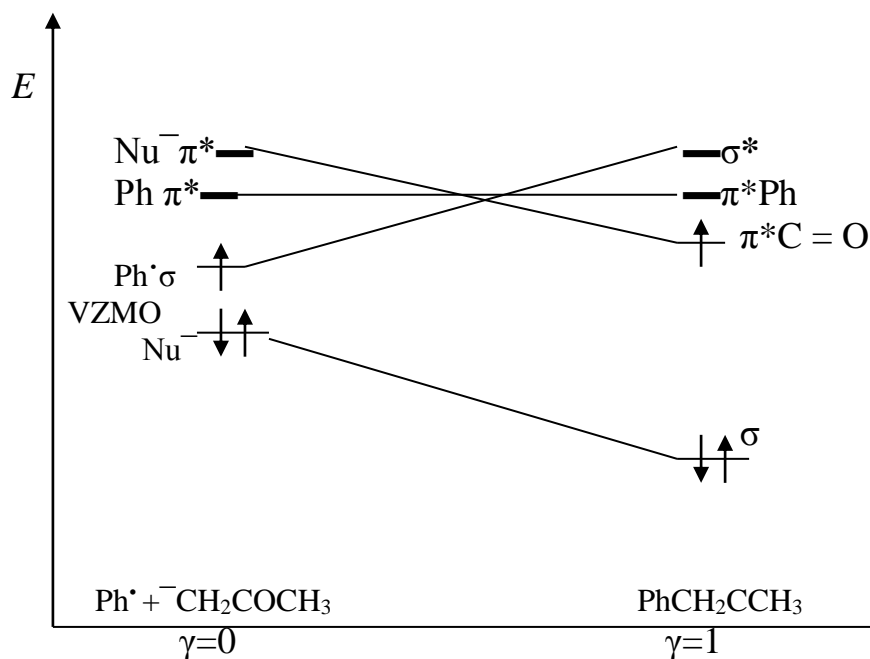




Fenil-radikalni π va π^* -MOga ega aralashma bog'lanishli nukleofil hisoblangan asetonning enolyat-inoni bilan qo'shilishi natijasida yangi C-C δ -bog' va anion-radikal intermediat hosil bo'ladi:



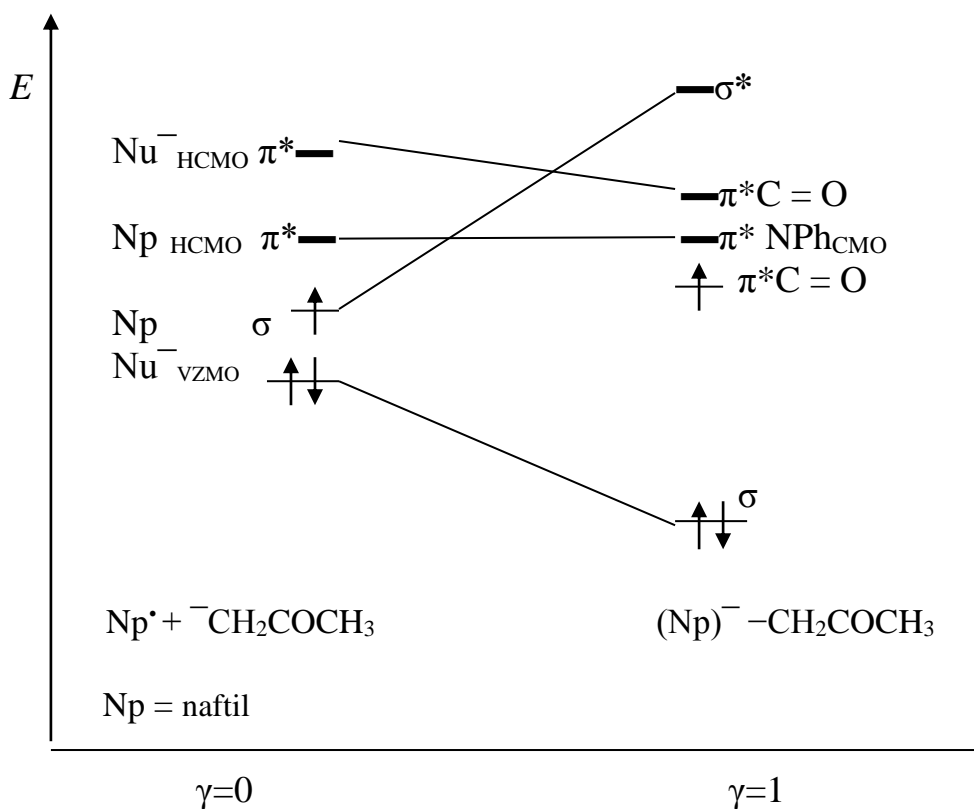
Fenilasetonda ikki π^* MO Sp^3 gidridlangan uglerod atomlari bilan ajratilgan: ulardan biri benzol halqasiga, ikkinchisi – karbonil qoldiqga tegishli bo'lib, uning energiyasi kamroqdir. Karbonil guruhni QBMO elektronlar soni kamligi sababli aseton enolyat-ion QBMOsiga qaraganda energiyasi kichikdir. Quyidagi rasmda ikki kesishgan orbitallar namoyon bo'lib, juftlashmagan elektron sistemani quyi QBMOga o'tadi.



Egri chiziqlarni aniq shakli noma'lum bo'lib, termodinamik barqarorroq anionga nisbatan beqarorroq radikal oldin hosil bo'lib, keyin elektronni ichkimolekulyar o'tishi hisobiga barqaror aniomga aylanishini aytish mumkin emas.

Agar aromatik sistema karbonil guruhga nisbatan quyiroyq QBMOga bo'lsa, masalan, naftalin halqasida aromatik yadrodagı boshlang'ich δ^* MO va π^* MO

energiyalarini tenglashishi reaksiya koordinatasida oldin sodir bo'lib, orbitallarni kesishi boshlang'ich δ^* -MO energiyasi karbonil guruhni π^* -MO qiymatiga yetguncha sodir bo'ladi:



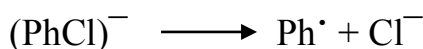
Boshqa barcha MOlar amalda bir xildir, chunki fenil- va 1-naftil-radikallarni energiyasi bir xildir.

Naftil- va fenil-radikallarni asetonni yenolat-ionlari bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'luvchi anion-radikal intermediatlar quyi energiyali QBMO da juftlashmagan elektronga ega bo'lishi tadqiqotlar natijasida isbotlangandir. Masalan, naftil-radikal qo'shilganda molekulaning naftil qismi va fenil-radikal qo'shilganda karbonil guruhda yuqoridagi holat sodir bo'ladi.

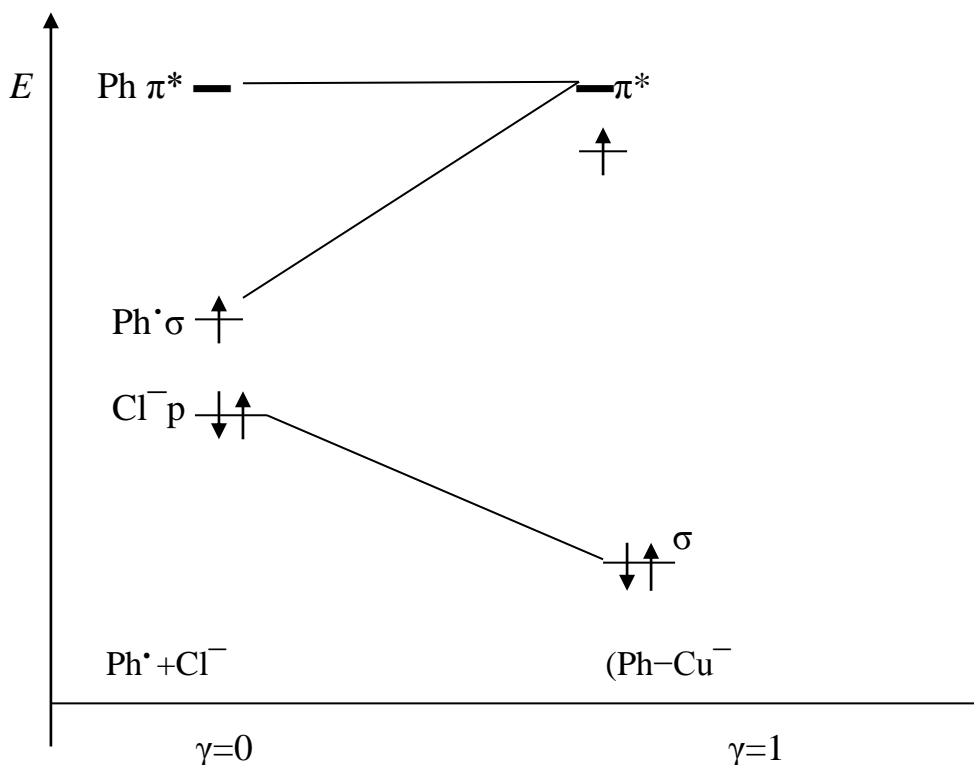
Boshqa quyi energiyali bo'shshtiruvchi MOga ega sistemalar

Quyienergiyali π^* -MO sistemalarda boshlang'ich δ^* -MOdan quyienergiyali π^* -MOga orbital o'tishi natijasida jarayon energiyasi kamayishi hisobiga anion-radikal intermediatni barqarorlaydilar. π^* -MO barcha holatlarda ham sistemada quyi energiyaga ega bo'lmaydi. Hatto π^* -MO bo'lsa ham, δ^* -MO turdagi anion-radikallar hosil bo'ladi.

Anion-radikalni aril-radikal va chiqib ketuvchi guruh anioniga parchalanish qaytar jarayoni reaksiyasining koordinatasini, masalan, xlorbenzol anion-radikalini parchalanishini ko'rib chiqamiz:



Mikroskopik qaytarlik tamoyiliga ko'ra yuqoridagi jarayon reaksiya koordinatasi xlorid-ionni fenil-radikal bilan qo'shilish reaksiya koordinatasiga mos keladi:



Juflashmagan elektron barqarorlashmaydi, chunki δ^* -MO energiyasi π^* -MO sistemaga nisbatan kichikdir.

CNDO/2 usuli bo'yicha bajarilgan hisoblashlar xlorbenzol anion-radikalidagi quyienergiyali bo'shashtiruvchi MO C-Cl bog' δ^* -MOga to'g'ri keladi.

2-xlortiofen kristallarini gamma-radioliz qilish natijasida 2-xlortiofen anion-radikali EPR usuli bilan aniqlangandir. Skin zichliklari asosida uni δ -turdagi anion-radikal ekanligi taxmin qilinmoqda va bu CNDO usuli bo'yicha hisoblashlar bilan tasdiqlanmoqda.

Xlorid-ionni fenil-radikal bilan qo'shilishi reaksiyasining koordinatasini CNDO/2 usuli bilan o'rganish doimo quyi bo'shashtiruvchi orbital bo'lib δ^* -MO

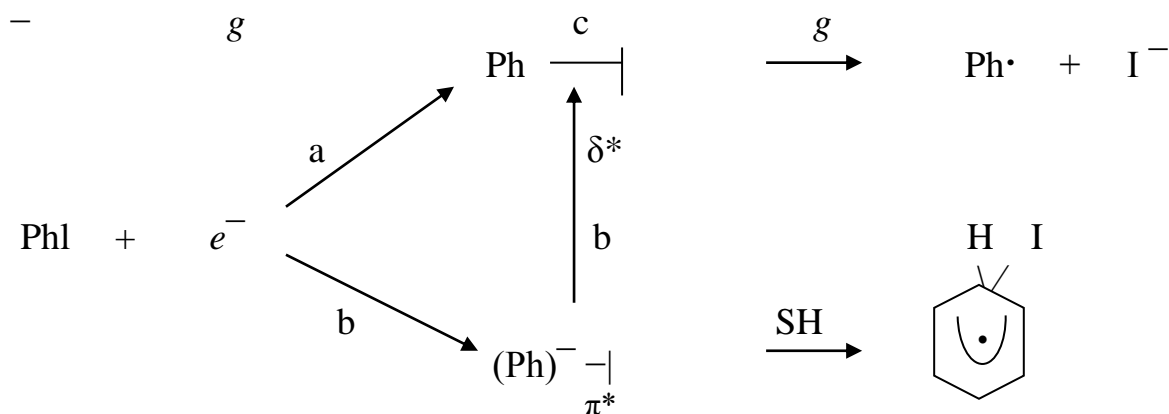
bo'lishini ko'rsatdi. Lekin ftorid-ionni fenil-radikal bilan qo'shilishiga qo'llangan bu usul ftor benzolni anion-radikali π^* -turdagi anion-radikal ekanligini ko'rsatdi:



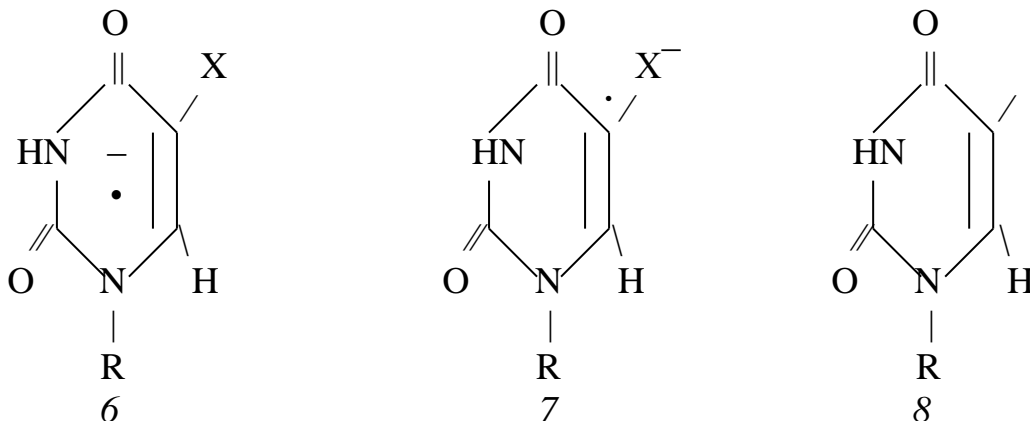
Ftorbenzolni anion-radikali $\gg 10^6 \text{C}^{-1}$ tezlikda parchalanadi. Toluol anion-radikali parchalanmaydi, ftorbenzol anioni esa parchalanadi. Bu ikkisi ham π^* -turga tegishli bo'lib, ularni turli xossasi hosil bo'layotgan metilkarbanion va ftorid-anionni har xil beqarorligiga bog'liqdir.

Ftorid-ionni barqarorligi yuqori bo'lib, metil-karbanionni p-orbitali sezilarli darajada yuqori energiyaga ega toluol anion-radikaliga qaraganda $\gamma=1$ dan $\gamma=0$ ga o'tganda energiyani o'zgarishi keskinroq sodir bo'ladi. Ftorbenzolda $\pi^* \rightarrow \delta^*$ o'tishda orbitallarni kesishishi toluol anion-radikaliga qaraganda qisqaroq masofalarda sodir bo'ladi. MO usuli orqali hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, ftorbenzol va toluol anion-radikallarini orbitallarini kesishish masofasidagi farq tegishli ravishda 0,2 va 0,4A ni tashkil etadi. Anion-radikalda tebranishlar shunday kattalikka ega bo'lishi molekulalar valent tebranishlari energiyasi va harorat taqsimlanishiga bog'liq. Orbital kesishish va muvozanat masofasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, anion-radikalni dissatsilanish ehtimoligi shunchalik kam bo'ladi.

Yodbenzol δ^* -turdagi anion-radikal hamda proton muhitida protonlanadigan π^* -turdagi anion-radikal beradi. Elektronni dissotsiativ qamrab olish va fenil-radikalni hosil bo'lishi δ^* turdagi anion-radikal orqali sodir bo'ladi. Shuning uchun π^* -birikish bo'lsa, rektsiya $b \rightarrow v \rightarrow g$ yo'l orqali sodir bo'ladi.

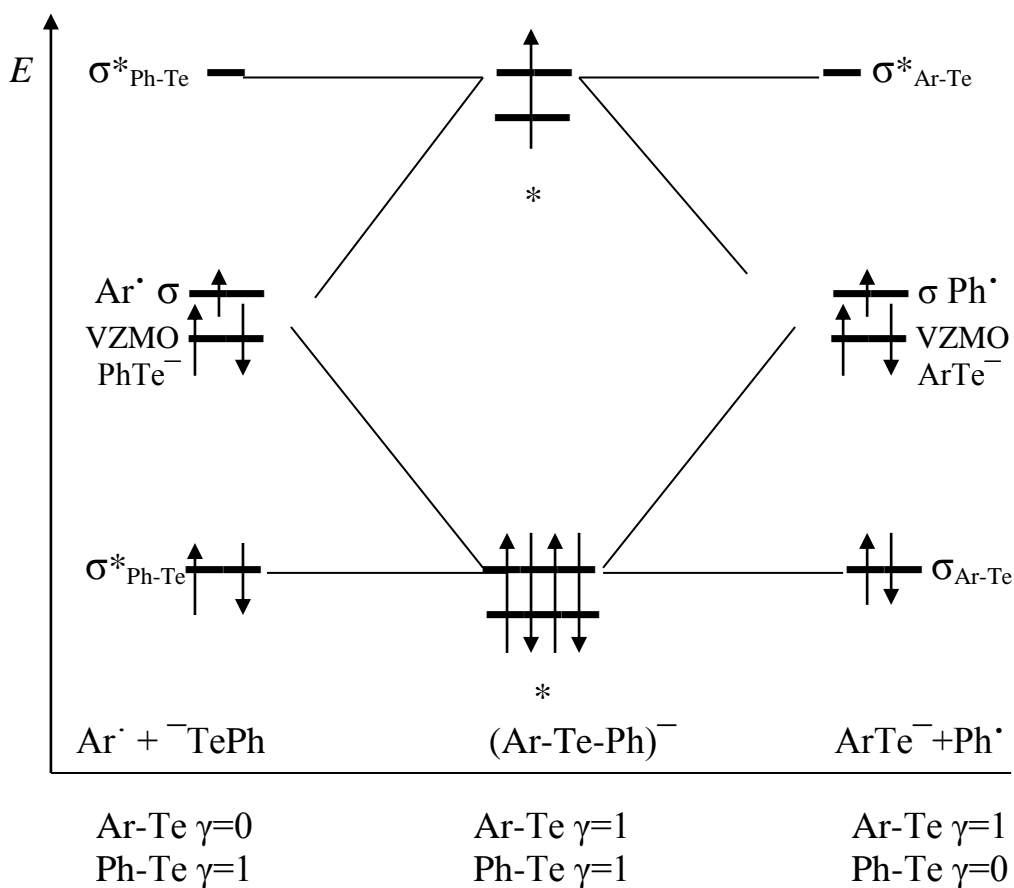


γ -nurlanish yoki fotolizga uchratilgan 5-galogenuratsillar eritmalarida shishasimon ko'rinishdagi anion-radikallar hosil bo'ladi. Bu anion-radikallar fluor- va xlor hosilalarida (6) π^* -tabiatga, brom- va yodhosilalarda δ^* -turdagi anion-radikallar (7) hosil bo'ladi:



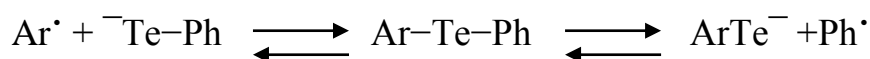
Qizdirilganda ikkala holatda ham galogenid-ionni elimirlanishi hisobiga "uratsil-il" radikali (8) hosil bo'ladi. Galogenidni ajralish tezligi quyidagi tarzda o'zgaradi: I > Br > Cl.

π^* -turdagi anion-radikallarda dissotsilanishdan so'ng elektron π^* -orbitaldan δ -orbitalga ko'chib o'tadi:



Metilxlorid anion-radikalini vakuumda ikki molekula bilan solvotlanishi dissotsiyalanishi o'rganilib, qiziqarli xulosalarga kelindi. Yani, dissotsiyalanish bar'eri solvotlanishda keskin kamayadi, bar'er kamaygan sari maksimum muvozanatga yaqin masofalarda amalga oshadi. Anion-radikallarni barqarorligi va ularni intermediat sifatida kuzatish dissotsiyalanish bar'eri balandligidan, C-X bog'ni δ^* -orbitalidan hamda juftlashmagan elektronga ega orbital bilan kesishish holatiga bog'liq.

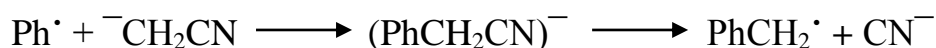
Uglerod-galogen bog'larini δ^* -MO yagona quyienergiyali orbitallar emas, bog'ni uzilishi boshqa sistemalarda ham namoyon bo'ladi. Masalan, aril-radikallarni feniltellurod-ionlar bilan qo'shilishi nafaqat nosimmetrik almashgan mahsulot, balki simmetrik birikmalar ham beradi. C-TE bog'ining δ^* -MO energiyasi π^* -sistema energiyasiga yaqin bo'ladi:



Aromatik halqalarni bunday aralashishini feniltellurid-ion bermaydi. Aynan shunday holat difenilarsenid-ionda ham kuzatiladi. Ammo bunday nukleofil quyi energetik π^* -MOga aril-radikallar, 4-benzoilfenil- yoki 2-xinolil-radikallar bilan ta'sirlashsa aromatik qoldiqlarni aralashishi kuzatilmaydi va faqat bitta almashinish mahsuloti hosil bo'ladi. Bu hollarda π^* -MO C-AS bog'ni δ^* -MOga nisbatan pastroq energiyaga ega bo'ladi.

Agar C-M bog' yanada kichik energiyali δ^* -MOga ega bo'lsa, hatto n-benzoilfenil qoldig'i C-Sb bog'ni uzilishidan himoya qila olmaydi. Buning natijasida aromatik radikallarni aralashishi kuzatiladi.

Quyenergiyali δ^* -MO ga ega sistemalarga misol qilib, fenil-radikalni tsianometil-anion bilan qo'shilishida hosil bo'ladigan anion-radikalni keltirish mumkin:

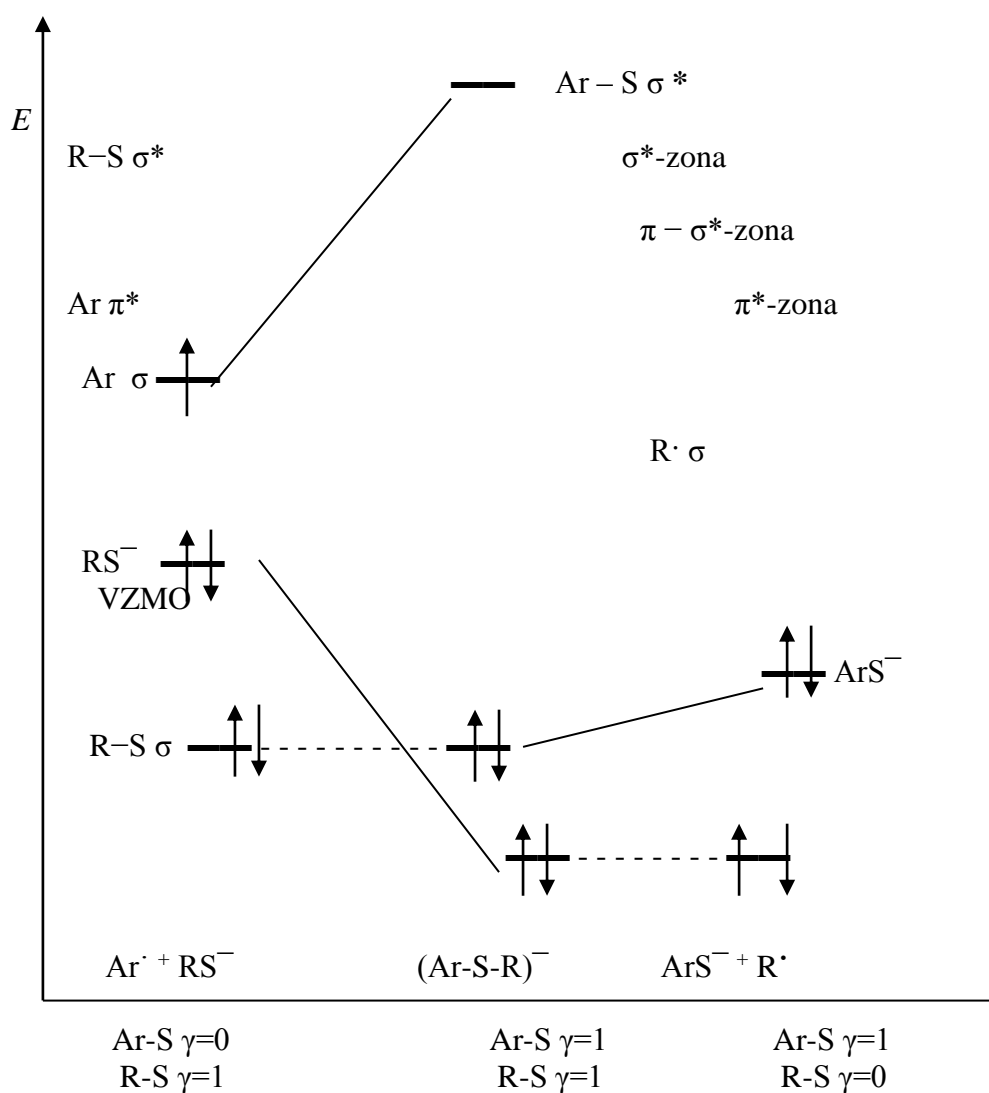


Agar aril-radikal benzol halqasiga nisbatan quyi π^* -MOga ega bo'lsa, naftalin yoki fenantren anion-radikalida bog' uzilmaydi va faqat almashinish mahsulotini hosil bo'lishi kuzatiladi.

Reaksiya yo'li π^* - va δ^* -MO energiyasidan kuchli bog'liq bo'ladigan boshqa sistema aril-radikallarni alkilsulfid-ionlar bilan reaksiyasidir. Bunda ikki jarayon namoyon bo'ladi: anion-radikal intermediatni fragmentlanishi va juftlashmagan elektronni o'tishidir.

Π^* -MO energiyasi aril fragment tabiatiga bog'liq bo'lib, δ^* -MO energiyasi esa alkil qoldiq tabiatiga bog'liq bo'ladi. Fragmentlanish juftlashmagan elektron bilan δ^* -orbitalni egallashga bog'liqdir, δ^* -MO energiyasi kamayganda uni ahamiyati ortib boradi.

Quyidagi rasmda fragmentlanishda ishtirok etuvchi birga MOlar energiya kombinatsiyalari keltirilgan. Uch zonani ajratish mumkin: δ^* , π^* va $\delta^* \rightarrow \pi^*$. δ^* zonada δ^* -MO energiyasi π^* -MO energiyasiga (π^* -zona) qaraganda yuqoridir. Shuning uchun juftlashmagan elektron hech qachon bu zonaga yetib bormaydi; anion-radikal π^* -tabiatga ega bo'lib, faqat elektron o'tishi kuzatiladi:



$\delta^* \rightarrow \pi^*$ -zonada juftlashmagan elektron bu orbitallardan istalganini egallab fragmentlanishni elektron o'tishlar bilan raqobatchiga olib keladi, buning natijasi orbitallar energiyasidagi nisbiy farqqa bog'liqdir.

FMO usuli $S_{RN}1$ mexanizmda nukleofil bilan qo'shilish boradigan aril-radikaldagi holatni ko'rsatish hamda anion-radikal intermediatni tuzilishi va mahsulotlarni tuzulishini oldindan aytish imkonini beradi.

MOlarga bog'liq tasavvurlardan tashqari boshqa anillar yani, sol'vatlanish, ion juftlar kabilar mavjud.

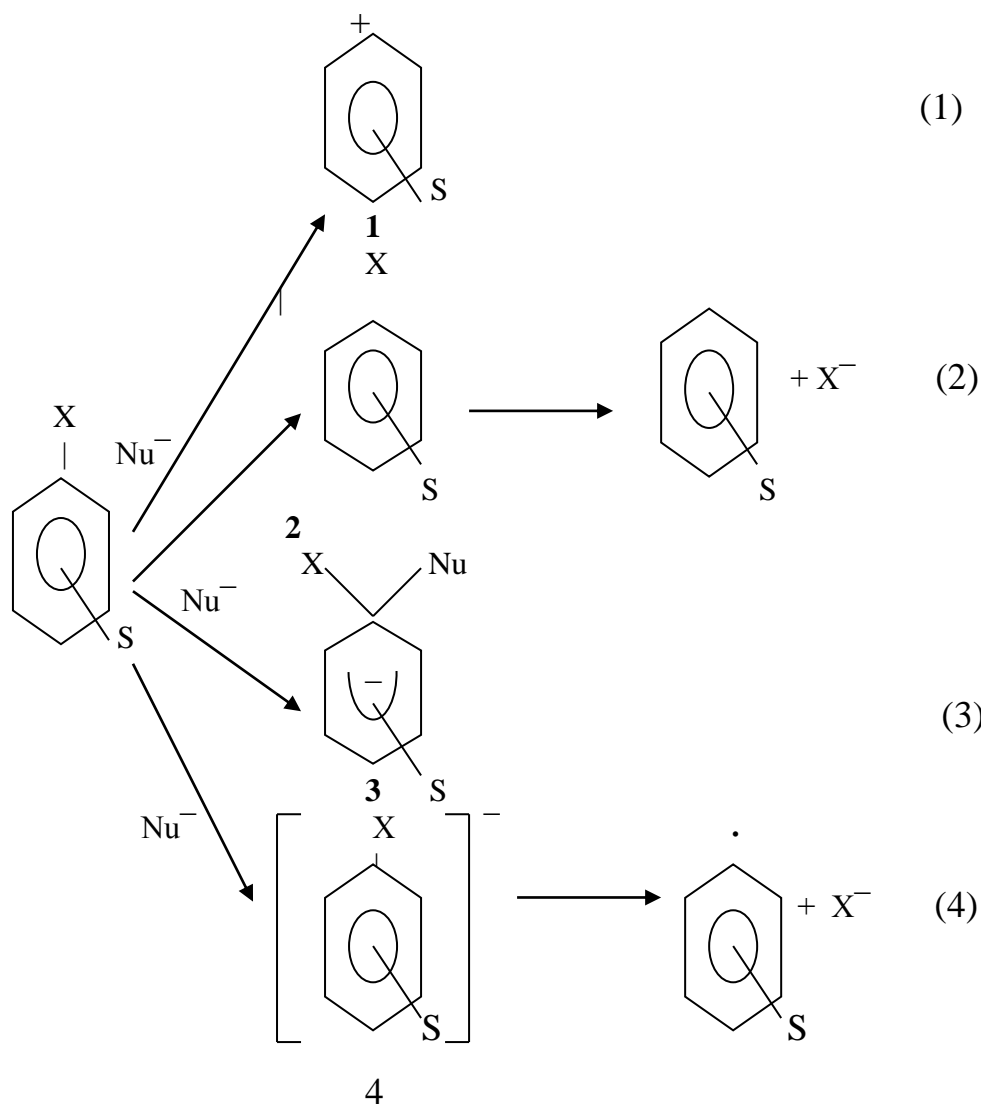
Ba'zi nukleofillar aril-radikallar bilan ta'sirlashmaydi. Bularga kislorodli markazga ega nukleofillar (alkogolyat, fenolyat) hamda β -dikarbonil birikmalarni monoenolyat-ionlari kiradi.

Bunday nukleofillar uchun aril-radikalni BEMO va nukleofilni YUBMO energiyalari orasidagi farq yuqori bo'lsa-da, nukleofil va aril-radikal o'rtasida tortilish kuchlari ta'sir etadi. Energiyalar orasidagi farq katta bo'lsa, tortilish kuchlari itarilishga aylanadi. Bu nukleofillar nima uchun aril-radikallar bilan ta'sirlashmasligini izohlaydi.

Nukleofillarni kislorod markazi bilan reaksiyon qobiliyatini yo'qligi C-O bog'ini δ^* -MO yuqori energetik darajasiga bog'liqdir.

Songgi yillarda kimyogar-organiklar aromatik birikmalar nafaqat elektrofil o'rin almashinish, balki nukleofil o'rin almashish reaksiyalariga oson kirishishini aniqladilar. Bu reaksiyalarni mexanizmi turli-tuman bo'lib, molekulani aromatik qismini va nukleofilni tabiati hamda reaksiyani olib borish sharoitlari orqali aniqlanadi.

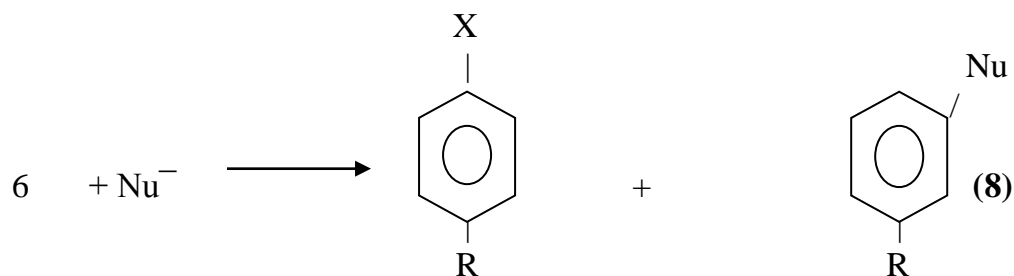
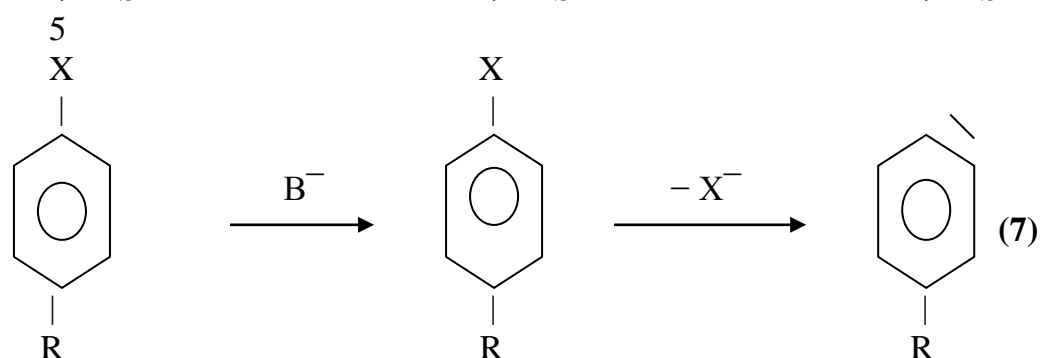
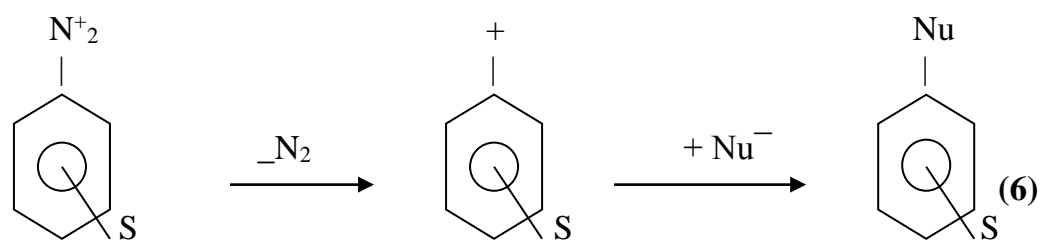
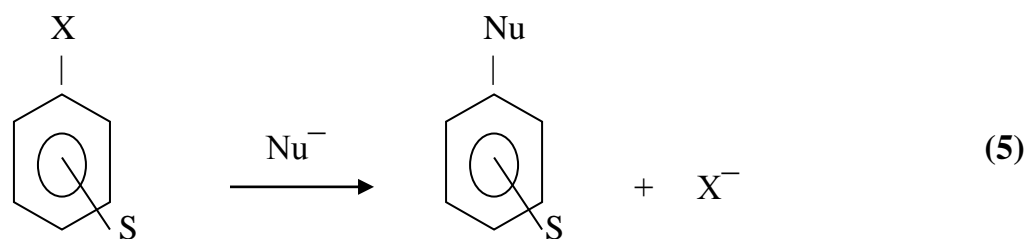
Umumiy holatda aromatik nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari 1.1 chizma orqali tasvirlanadi. 1-4 intermediatlar:



bir yoki bir necha oraliq bosqichlardan so'ng o'rin almashinish mahsulotlari beradi. (5-reaktsiya)

Nazariy jihatdan bir bosqichli mexanizm asosida nukleofil o'rin almashinish amalga oshishi mumkin. Ammo ma'lumotlar reaksiya ko'p bosqichli mexanizm asosida sodir bo'lishini ko'rsatadi.[21]

Diazoniyl tuzlari kabi, chiquvchi guruh sifatida azot bilan aromatik substratlar aril-kation 1 hosil qiluvchi yagona birikmalar hisoblanadi:



Haqiqatdan ham faqat 5 birikma bu mexanizm asosida ta'sirlashadi (6-reaktsiya).

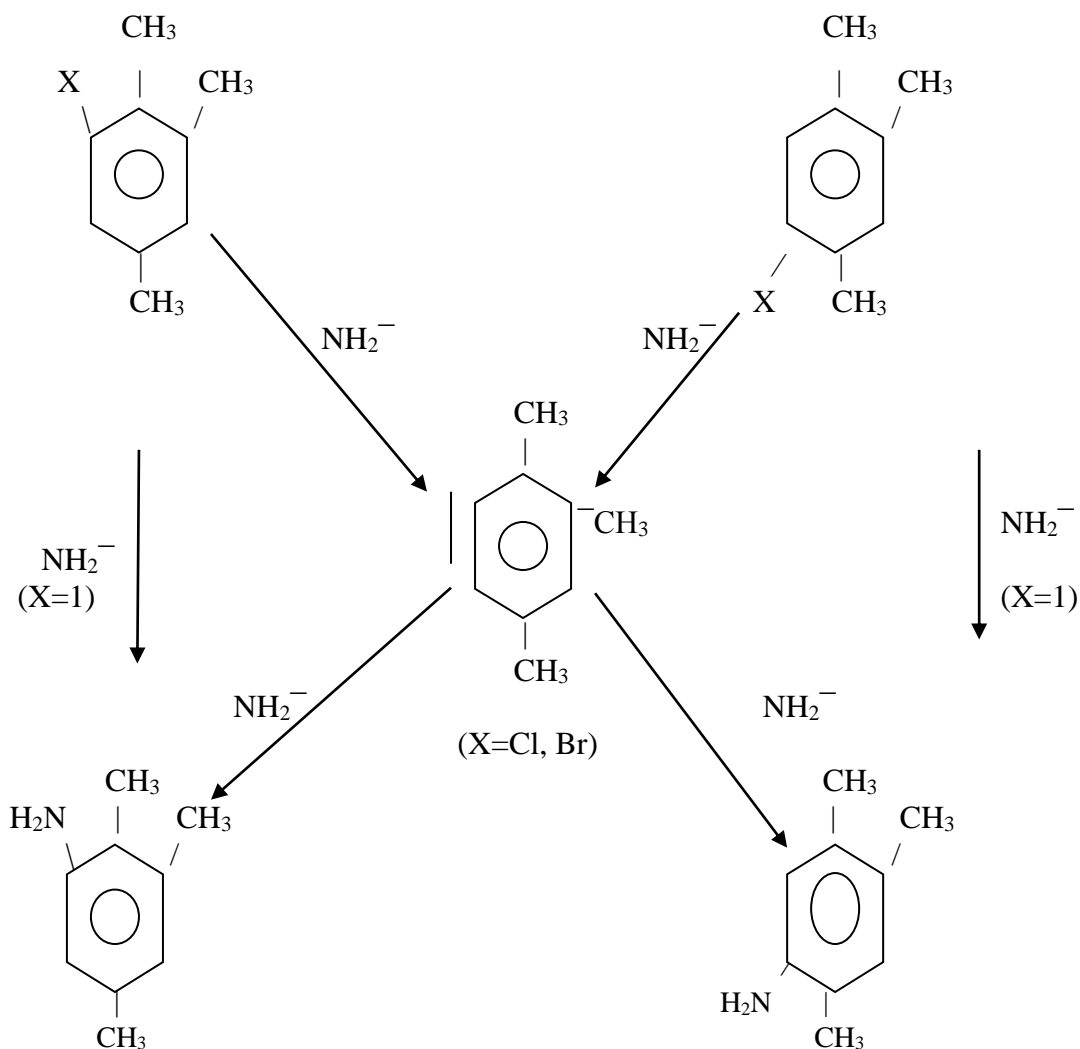
Kuchli ishqoriy eritmalarda aril-karbanionlar 2 hosil bo'lib, ular arin turidagi intermedialardan oldin hosil bo'ladi. Ammo, degidrobenzollar ba'zi boshqa yo'llar orqali ham hosil bo'lishi mumkin (karbanion intermedialarsiz). Arin turidagi oraliq birikmalar ishtirokida boradigan reaksiyalarni asosiy kamchiligi shundaki, natijada bittadan ortiq mahsulot hosil bo'ladi (7 va 8 reaksiyalar).

Bunday nukloofil o'rin almashinish mexanizmi elektroaktseptor hamda elektrodonor o'rinbosarlari eng substratlarda namoyon bo'ladi.

Elektronoaktseptor guruhlariga ega substratlarda eng keng tarqalgan mexanizmda 3 turdagi δ -kamchilikni o'z ichiga oladi. Tarixiy nuqtai nazardan

nukloofil aromatik o'rin almashinish uchun taklif etilgan birinchi mexanizmdir. Bu mexanizمنى amalga oshishi uchun aromatik halqada elektronoaktseptor guruh bo'lishi lozim. Biroq almashmagan aromatik substrat shu mexanizm asosida qattiq sharoitlarda ya'ni yuqori harorat yoki dipolyar aproton erituvchilarda tasirlashadi.

Ko'pchilik tadqiqotlar kamida bitta faollovchi guruhga ega substratlarda amalga oshirilgan; nofaol substratlarda mexanizm boshqa bo'lishi mumkin. Nofaol arilgalogenidlarni amid-ion bilan suyuqlashganda reaksiyasini o'rgangan Bannet va Kim ba'zi o'zgacha natijalarni olib ular degidrobenzol ishtirokidagi reaksiya orqali tushuntira olinmadi.



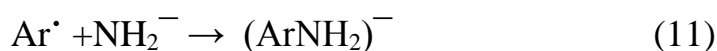
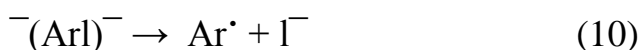
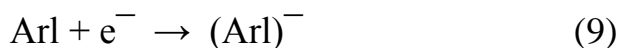
Ular 5- va 6-galogen -1,2,4-trimetilbenzollardan (7 va 8) 5- va 6-amino-1,2,4-trimetilbenzolni hosil bo'lishi reaksiyasini o'rgandilar. 7 va 8 izomerlardan 10 va 11 mahsulotlarni nisbati bir xil bo'lib, qo'llanilayotgan galogenga (X)

bog'liq emas deb qaralgan. Bu taxminlar chiquvchi guruh X xlor yoki brom bo'lganda tasdiqlanib, 10:11 mahsulotlar nisbati 1,46ga teng bo'lgan. Biroq, chiquvchi guruh yod bo'lganda hosil bo'layotgan aminotrimetilbenzollar aralashmasida chiqib ketayotgan yod holatiga ega aminoguruhli mahsulot ko'proq hosil bo'lgan, ya'ni 7 izomerdan ko'proq miqdorda mahsulot 10, 8 dan esa 11 mahsulot hosil bo'lgan.

Quyi haroratlarda olib borilgan reaksiyalarda, δ -kompleks hosil bo'lishi bilan boradigan mexanizmni ehtimoli yiroqdir.

Eng muhim kuzatish natijalari bo'lib, ishqoriy metallarni suyuq ammiakda erishi natijasida hosil bo'lgan sol'vatlangan elektronlarni reaksiyani ketalizlashi hisoblanadi.

Bu dalil asosida radikal va anion-radikallar ishtirok etadigan mexanizm taklif etilgan.

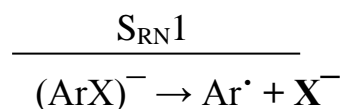
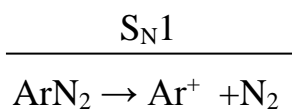


Arl = 5- yoki 6-iod-1,2,4-trimetilbenzol

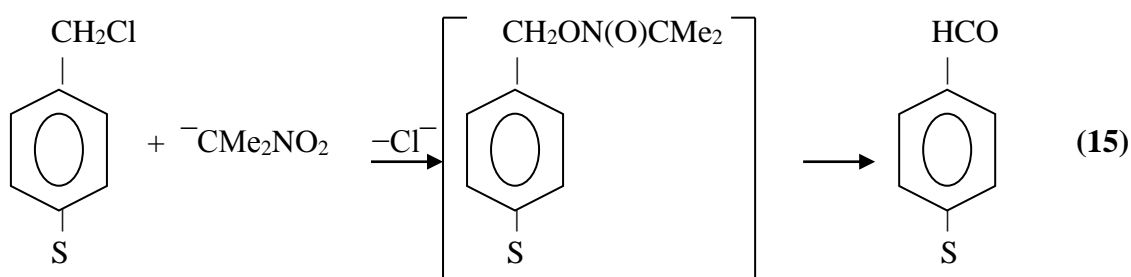
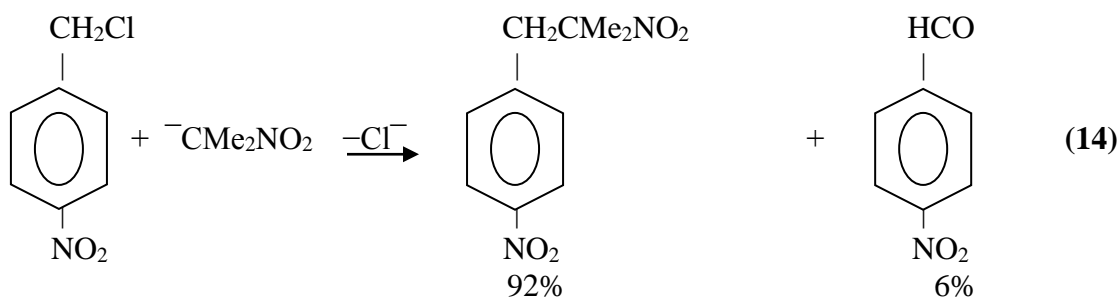
Boshlang'ich bosqichda (9-reaktsiya) arilgalogenid elektronni qamrab oladi. Hosil bo'layotgan anion-radikal aril-radikal va yodid-ionga dissotsilanadi (10-reaktsiya). So'ngra, aril-radikal amid-ionlar bilan ta'sirlashib yangi anion-radikalni hosil qiladi (11-reaktsiya). Bu elektronni substratdan-ariliodidga tashib almashinish mahsuloti va substrat anion-radikalini hosil qiladi (12-reaktsiya). 10-12 reaksiyalar shu mexanizm zanjirini o'sishi bosqichi hisoblanadilar. 10-12 reaksiyalarni umumlashtirib nukleofil aromatik o'rin almashinish jarayonining umumiy tenglamasini hosil qilamiz. Biroq, shuni unutmaslik lozimki, bunda intermediatlar sifatida radikal va anion-radikallar ishtirok etadi:



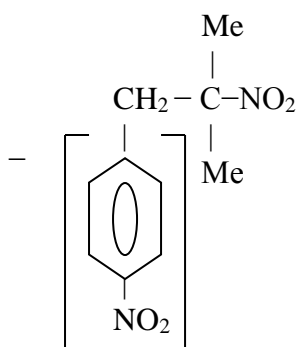
Bu mexanizm S_N1 mexanizmga o'xshash tarzda monomolekulyar nukleofil radikal o'rin almashinish ($S_{RN}1$) deb nomlanadi.



Radikal nukleofil o'rin almashinish reaksiyasi mexanizm mustaqil ravishda Kornsham va Rissel tomonidan taklif etgandir. Masalan, n-nitrobenzil-xlorid 2-nitroproninni natriyli tuzi bilan ta'sirlashib 92% unum bilan C-alkil mahsulot va faqat 6% O-alkil mahsulot hosil qiladi. (14 reaksiya). Odatda esa bu nukleofilni alkinalogendlar bilan reaksiyasi natijasida kislorod bo'yicha alkilash mahsuloti hosil bo'ladi (15-reaksiya).



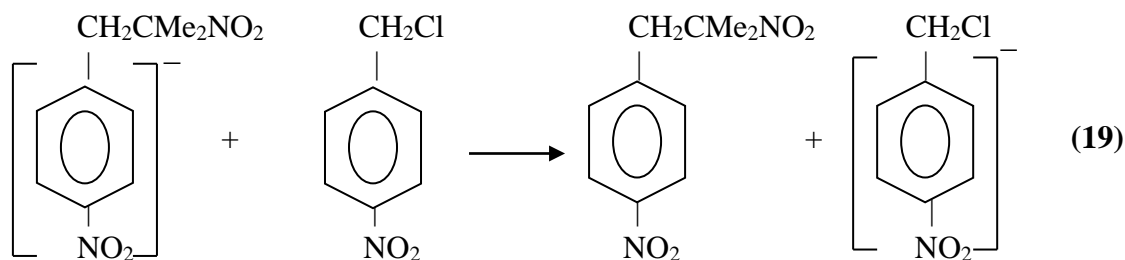
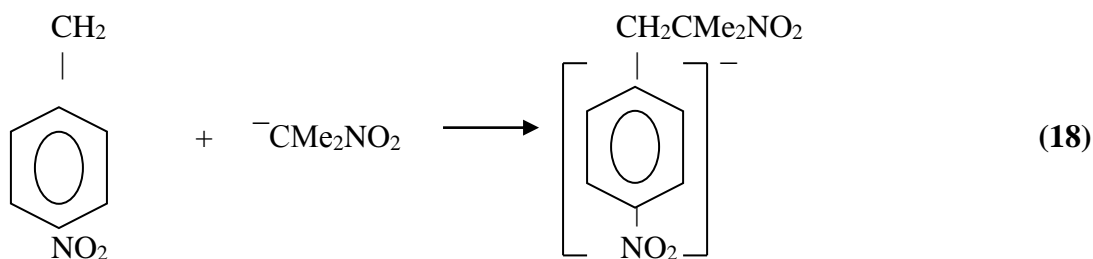
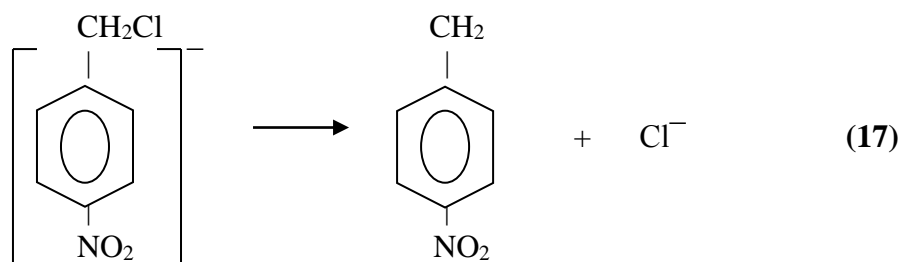
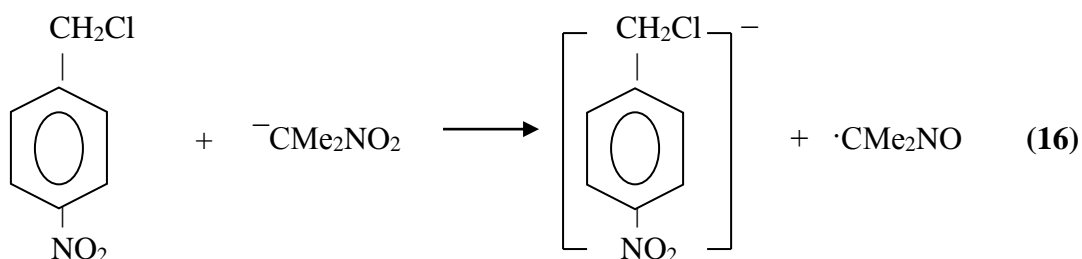
S = CN, CF₃, N⁺Me₃Cl, MeCO, Me, Br



Kornblyum va uning xodimlari shu narsani aniqladilarki, C-alkilash mahsuloti unumi nafaqat nitroguruh borligiga, balki chiqib ketuvchi guruh tabiatiga bog'liqdir. Bundan tashqari kuchli elektron aktseptorlari C-alkilash reaksiyasini ingibirlab, O-alkilash bunda sezilarli ravishda ortadi. Masalan, 0,2

Ekv. n-dinitrobenzol ishtirokida C-alkillash mahsulot unumi 6% gacha kamayib, O-alkillash mahsulot unumi 88% gacha ortadi.

Bundan shu narsani taxmin qilish mumkinki, nitroalkanlarni natriyli tuzlarini O-alkillash amalda xloridni to'g'ridan-to'g'ri nitroalkan anionidagi kislorod bilan nukleofil almashinish natijasida sodir bo'ladi. n-nitrobenzil hosilalari bilan reaksiyalarda C-alkillash mahsulotlariga olib keluvchi alternativ mexanizm to'g'ri almashinish bilan raqobatlashadi. Taklif etilgan raqobatchi mexanizm intermediat sifatida radikal va anion-redikallar ishtirokida amalga oshadi (16-19 reaksiyalar).



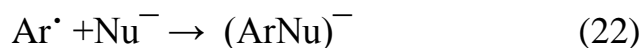
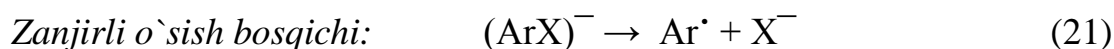
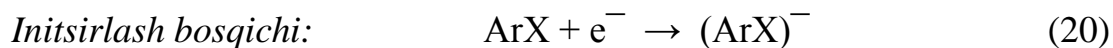
Bir vaqtning o'zida Russel va Deynen boshqa usulga asoslanib aynan shu mexanizmni taklif etadilar. Ularning izlanishlariga asosan, 2-nitro-2-

propanidanionni n-nitrobenzilxlorid yoki 2-nitro-2-xlorpropan bilan reaksiyasi nurlanish orqali katalizlanadi, qoʻshilish mahsuloti anion-radikali-2-(n-nitrobenzil)-2-nitropronan (12) etanol va dimetilformamid eritmasida elektron paramagnit rezonans spektroskopiya orqali aniqlangan.

Kornblyum va boshqa olimlar alifatik uglerod atomidagi $S_{RN}1$ reaksiyalarini yoritib oʻtganlar. Shuning uchun asosan aromatik uglerod atomidagi $S_{RN}1$ reaksiyalarini muhokama qilamiz.

$S_{RN}1$ mexanizm bosqichi

$S_{RN}1$ mexanizmini asosiy bosqichlari boʻlib, initsirlash, zanjirning oʻsishi va zanjirning tugallanishi hisoblanadi:



Bu mexanizmning birinchi reaktson qobilyatli intermediati anion-radikal boʻlib, kerakli nukleofil guruhga ega aromatik substrat elektron qabul qilganda boshlanadi (20-reaktsiya). Bu ishqoriy metalni suyuq ammiakda erishi natijasida hosil boʻladigan solvotlangan elektron bilan oʻzaro taʼsiri yoki elektronni katoddan qabul qilib oladi. Yoki boshqa anion-radikaldan elektron oʻtadi yoki qandaydir boshqa kimyoviy reaksiya natijasida roʻy beradi.

Zanjirning 21-reaktsiya asosida oʻsishida anion-radikal aril-radikal va nukleofil guruh anioni hosil qilib dissotsiyalanadi. Agar X substrat kation boʻlsa nukleofil guruh neytral zarra tarzida ajraladi.

Aril-radikal 22-reaktsiya asosida nukleofil bilan taʼsirlashib, yani δ -bogʻ yangi anion-radikal hosil boʻladi.

23-reaktsiya anion-radikaldn substrat elektron oʻtishi boʻlib, zanjirni oʻsish bosqichi reaksiyalarini ketma-ketligini tugallaydi. Zanjirning uzilish bosqichi reaksiya sharoitlariga bogʻliqdir.

1.1 rasmda zanjir oʻsish bosqichi rivojlanishini oʻzgacha yoʻnalishi keltirilgan. Ichki aylanada dastlabki modda-AX va nukleofil Z-tasvirlangan.

O'rtadagi doirada bu reaksiyada ishtirok etuvchi intermediatlar – aril-radikallar substrat anion-radikali va o'rin almashinish mahsuloti joylashtirilgan. Uch faol intermediatlarni birortasini hosil bo'lishiga olib keladigan istalgan jarayon 21-23 reaksiyalar ketma-ketligi amalga oshganda reaksiyani initsirlaydi. Intermediatlardan birini yo'qotilishiga olib keladigan istalgan jaryon bu tsiklni to'xtatadi. Agar o'rta doirani olib tashlasak o'rin almashinish reaksiyasi hosil bo'ladi.

II-BOB. OLINGAN NATIJALAR TAHLILI

II.1. Nukleofil almashinish reaksiyalari va ulardan organik sintezda foydalanish muammosi

Nukleofil almashinish protsessida ikkita o'zgaish yuz beradi – eski bog' uziladi va yangi bog' bo'ladi. Reaksiya mexanizmining asosiy variatsiyasi bilan ikkala o'zgarish orasida bog'liqlik mavjud. U yerda uchta holat bo'lishi mumkin.

1) Ikki bosqichli reaksiya: a) eski bog'ning uzilishi; b) yangi bog'ning hosil bo'lishi;

2) Ikki bosqichli reaksiya: a) yangi bog'ning hosil bo'lishi va b) eski bog'ning uzilishi;

3) Bir bosqichda boradigan reaksiya, bunda eski bog' uzilib, yangi bog' hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

To'yingan uglevodorodlarda kechadigan nukleofil almashinish reaksiyalari 1 va 3 tip mexanizmi bilan boradi. Ko'rinib turibdiki, 2-tipdagi mexanizm bu yerda bo'rmaydi.

Nukleofil almanishi reaksiyalari S_N belgi bilan belgilanadi. (S-inglizcha almashinish, N-nukleofil co`zlarining bosh harflari).

Nukleofil reaksiyalarining mexanizmlari bir necha o'n yillar davomida batafsil o'rganilgan. Ayrim nukleofil reaksiyalarining tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Aytish mumkinki, nukleofil reaksiyalarning ikki xil mexanizmi mavjuddir.

1. Monomolekulyar nukleofil almashinish reaksiyalari belgisi S_{N1} .

2. Bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyalari belgisi S_{N2} .

Nukleofil almashinish reaksiyasining mexanizmi:

S_{N1} mexanizmida

S_{N2} mexanizmida

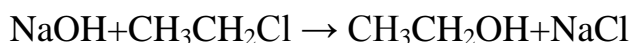
Ma'lumki, uchlamchi galogenidlarning solvolizlanish reaksiyasiga tezligi kuchli nukleofil kiritilishi bilan ortadi. Masalan, tret-butil xlorid gidrolizi eritmada gidroksil gruppaga bo'lishiga qaramasdan NaOH qo'shilmaguncha ortmagan. Bu

reaktsiyaning tezligi bitta reagentni asosan galogenidning kontsentratsiyasiga bog'liqligi reaksiya tezligi 1-darajali tezlik qonuni bilan aniqlanadi:

$$\text{Tezlik (v)} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

Reaksiya tezligini belgilovchi birinchi bosqichda nukleofil reagent qatnashmaydi. Shuning uchun ikki bosqichli S_N1 mexanizmi monomolekulyar nukleofil almashinish nomini olgan [24-25].

Kinetik nuqta'i nazardan qaraganda, birlamchi galogenidlar uchlamchi galogenidlardan kuchli farq qiladi. Masalan, etil xloridning gidrolizi tezligi neytral eritmada kuchsiz o'zgaradi. Lekin, NaOH qo'shish ikkala moddaning xususan galogenid va asosning kontsentratsiyasiga proporsional ravishda reaksiya tezligini orttiradi.



$$\text{Tezlik (v)} = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}] [\text{NaOH}]$$

Bunday bir bosqichli protsesslar S_N2 -bimolekulyar nukleofil almashinish nomi bilan yuritiladi.

Tionxlorid hamma spirtlar bilan reaksiyaga juda osonlik bilan kirishib galogenalkanlarni beradi;

Bu reaksiya S_{Ni} mexanizmida boradi S_{Ni} ichki molekulyar nukleofil almashinish reaksiyasidir. Bu reaksiyaning afzalligi shundaki, uglerod atomining konfiguratsiyasi saqlanib qoladi. Masalan:

Dioksidagi S_{Ni}

Piridin ishtirokida S_N^{2-}

Reaksiyadagi xlorosulfiy qizdirilganda parchalanib erituvchi ionlari bilan o'rab olingan solvotlangan ion juftini beradi. Keyin esa ion jufti parchalanib xloralkan beradi. Anion $\text{Cl} \leftrightarrow \text{SO}_2^-$ faqat bir tomondan karbokationga hujum qiladi.

Galogenalkanlar ham har turli nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadilar. Gidrolizlanish ular uchun eng xarakterli reaksiya hisoblanadi. Reaksiya radikalning tuzilishiga qarab S_N1 yoki S_N2 mexanizm bo'yicha boradi. Galogenalkan uchlamchi bo'lsa reaksiya S_N1 mexanizm bo'yicha boradi. Bunday

reaktsiya ikki bosqichda amalga oshadi. Birinchi sekin boradigan bosqichda galogenalkan ionlanishga uchraydi. Ionlanish natijasida ion juftlari hosil bo'ladi.

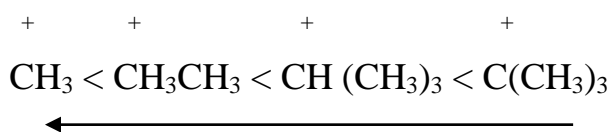
Ikkinchi bosqichda erkin ion nukleofil reagent bilan tez reaksiyaga kirishadi.



Reaksiyaning umumiy tezligi birinchi sekin boradigan bosqich bilan o'lchanadi. Demak, reaksiyaning tezligi karbokation hosil bo'lishi tezligiga va qarorligiga bog'liqdir. Masalan, uchlamchi bitilkationda markaziy uglerod atomi musbat zaryadlangan bo'lib sp^2 – gibridlanishga ega. Karbokationdagi uchta metil guruhning induksion va tutash effektlari uglerod atomining musbat zaryad qiymatini kamaytirishda qatnashadi va reaksiyani S_N1 mexanizm bo'yicha borishini ta'minlaydi. Karbokationning geometriyasi minimum energiyaga mos keladi va musbat zaryadlangan sp^2 – gibridlangan uglerod atomi bog'larining tekis joylanishi bilan xarakterlanadi.

Tekis karbokationda o'rinbosarlar bir-biridan uzoqroq joylashgan. Agar reaksiyon markazda hajmi katta o'rinbosarlar joylashgan bo'lsa, S_N1 mexanizmda borishligini ta'minlaydi.

Birlamchi karbokationlardan uchlamchiga o'tgan sari induksion effekt ta'sirida karbokationlarning barqarorligi ortadi, reaksiyaga kirish qobiliyati esa pasayadi.




Reaksiya qobiliyati ortadi.

Oraliq holatda musbat zaryad uglerod atomida to'planganligidan induktiv effekt va rezonans tufayli delokalizatsiyalanadi. Induktiv effekt va rezonans hosil bo'lgan karboniy ionni stabillaydi:

Radikallarning tuzilishiga qarab reaksiyaning tezligi o'zgaradi masalan:

Reaksiyaning tezligi galoidalkil tarkibidagi radikallarning o'zgarishi bilan o'zgaradi.

Uchlamchi		Izopropil		Etil		Metil
butil	>	bromid	>	bromid	>	bromid
bromid						
100000000		45		1,7		1,0
 Reaksiyaning nisbiy tezligi						

S_N1 reaksiyaning tezligi asosan elektronli farqlari, ya'ni o'ribosarlarning elektron berish yoki biriktirish qobiliyatiga bog'liqdir.

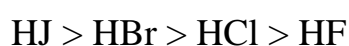
Metil galogenidlar birlamchi galoidalkillar o'z galoidlarini asosan S_N2 ikkilamchi galoidalkillar S_N2 - va S_N1 -mexanizm, uchlamchi galoid alkillar esa S_N1 -mexanizm bo'yicha almashtiradi. S_N1 -reaktsiyalarda galoidalkinlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati birlamchidan uchlamchi tomon kamayadi.

Barcha nukleofil asoslar hisoblanadi. Nukleofillarning kuchini reaksiyon qobiliyati pasayib borishida yozadigan bo'lsak:



Nukleofil almashinish reaksiyalariga spirtlardan galogenalkanlarni olish va ularning turli xil reaksiyalari misol bo'la oladi. Spirtidagi gidroksil guruhni galogen atomiga almashtirish uchun HX , PCl_3 , PCl_5 , PJ_3 , $(P+J_2)$, PBr_3 , $(P+Br_2)$ va $SOCl_2$ birikmalaridan foydalanish mumkin. Masalan:

Bu reaksiyada HX – larning faolligi quyidagi qatorda pasayib boradi.



HF bilan ftorli birikmalarni olib bo'lmaydi, chunki u kuchsiz kislota. Yuqoridagi reaksiya spirt radikalning tuzilishiga va galogenning tabiatiga qarab S_N1 yoki S_N2 mexanizmda boradi. Reaksiya birlamchi -10- spirtlarda, keyinroq ikkilamchi spirtlarda osonroq va uchlamchi spirtlarda juda tez boradi.

1. Uchlamchi butil spirti konts. HBr bilan reaksiyaga kirishib butil bromidni hosil qiladi.

Reaksiyaning birinchi bosqichida spirtni kislota bilan protonlash ketadi. Bu reaksiyaning faollash energiyasi kichikroq bo'lgani uchun uglerod kislorod bog'i uziladi va qarorli uchlamchi butilkarbokationni beradi.

Uchlamchi butil karbokation bromga hujum qiladi va reaksiya mahsulotini beradi.

Bu reaksiyalarning har bir bosqichida faqatgina spirdagi uglerodning valent bog'lari o'zgaradi. Reaksiyaning tezligi faqat karbokationning konsentratsiyasiga bog'liq va quyidagi tenglama $v=k [(CH_3)_3COH_2]$ bilan ifodalanadi. Bu S_N1 mexanizmda kechadi.

Birlamchi spirtlar HX bilan boshqaroq reaksiyaga kirishadi. Dastlab, spirt protonlashish natijasida oksoniy birikmalarni hosil qiladi. Oksoniy birikmalari galogen atomi bilan oraliq o'tish holatida faol kompleksni beradi.

Bu reaksiyaga bir vaqtning o'zida ikki molekulaning valent bog'lari o'zgarimoqda. Reaksiyaning tezligi spirt va HX ning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Reaksiya ikkinchi tartibli bo'lib, $v=k [RCH_2OH] [HX]$. Shuning uchun reaksiya biomolekulyar S_N2 mexanizm bilan boradi. Spirtlardagi gidroksil guruhni galogenga almashtirishda fosforning galogenli birikmalaridan va $SO_2 Cl_2$ dan foydalaniladi.

Nukleofil almashinish reaksiyalarida chiqib ketayotgan guruhlarning roli kattadir. Almashinish reaksiyalarida chiqib ketadigan guruhlarning oson yoki qiyin chiqib ketishga qarab ikki turga bo'lish mumkin.

1. Qiyin chiqib ketadigan guruharga kuchli asoslar kiradi. Masalan,
2. Oson chiqib ketadigan guruhlarga esa kuchsiz asos xossasiga ega bo'lgan sulfonatlar, O^- , $PO(OH)_2$ va boshqalar kiradi, chiqib ketish qobiliyati pasayishini quyidagi qatorda ko'rish mumkin:

Nukleofil reagentlar juft elektronlarini yoki qutbli bog'ning bog'lovchi ikki elektronlarini reaksiyalarda oson berib, o'zining elektrofil sherigi bilan bog' hosil qiladigan elektrodonlar xossaga ega bo'lgan zarrachalardir. Bularga anionlar ion juftlari kuchli ionlanishga moyil bo'lgan qutbli neytral moddalar misol bo'ladi. Atomlari elektron juftlari tutgan yoki kuchsiz ionlarni energiyasiga ega bo'lgan neytral birikmalar ham nukleofil reagentlarga kiradi.

Nukleofil atomining turiga qarab nukleofil reagentlar klassifikatsiya qilinadi.

Reaksiyaning borishiga erituvchining tabiati reagentning sol`vatlanishi ta'sir etadi. Erituvchilarning protonli va oprotionli erituvchilarga bo'lish mumkin. Protonli qutbli erituvchilar H₂O, ROH, HCOOH, NH₃ kationlarni va anionlarni yaxshi sol`vatlanadi. Bunday erituvchilarning S_N1 mexanzmdagi vazifasi uchlamchi galogenalkenlarning dissiotsiyalanishini osonlashtiradi va ionlarni sol`vatlantiradi. Masalan,

Bu guruh erituvchilar S_N1 mexanizmida boradigan reaksiyalarni sekinlashtiradi. Qo'shqutblangan aprotionli erituvchilarga dimetilformaamid kiradi. Bu erituvchilar faqat kationlarni sol`vatlantiradi. Anionlar esa bunday erituvchilar bilan sol`vat qobig'ini hosil qilmaydi. Erituvchilar ta'sirida reagentlarning nukleofilligi reaksiya tezligi va hatto mexanizmni o'zgartirish mumkin. Kuchli qutblangan erituvchi – HCOOH eritmasida S_N2 mexanizmida boradigan har qanday reaksiya S_N1 mexanizm bo'yicha boradi.

Galogenalkenlar va boshqalar suvda deyarli erimaydi reaksiyalar olib borish uchun aralash erituvchilar ishlatiladi. Bunday reaksiyalarni olib borish uchun fazalararo kataliz usulidan foydalanish mumkin. O'zaro aralashmaydigan erituvchilarda nukleofil almashinish reaksiyalarini o'tkazish uchun fazalararo katlizator sifatida to'rtlamchi ammoniy va fosfoniy tuzlaridan foydalaniladi. Buning uchun nukleofil tutgan M⁺ Y⁻ tuz suvda galogenalken esa organik erituvchida eritiladi. Reaktsion aralashmaga ozgina miqdordagi katalizator qo'shilsa Q⁺X⁻ tuz bilan suvda erigan tuz orasida reaksiya ketadi.

Organik fazada nukleofil bilan galogenalken orasida reaksiya boradi va chiqib ketyotgan X guruh kation bilan ion jufti hosil qiladi.

Organik fazani ajratadigan yuza.

Suvfaza fazalararo reaksiyada galogenalkenlarning gidroliz tezligi bir necha barobar ortadi. Katalizatorlar sifatida makrohalqali efirlar, kreptendlar ham ishlatiladi. Nukleofil almishinish reaksiyalarida galogenalkenlarga turli nukleofil reagentlar ta'sir ettirib oddiy va murakkab efirlar, tioefirlar, tiollar, aminlar olish mumkin. Meyer usuli bo'yicha nitrobirikmalar olishda

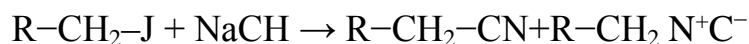


nitrobirikma va nitriy kislota efiri hosil bo'ladi. Chunki, nitrit ion ambident ion bo'lganligi uchun ikki xil reaksiyaga kirish mumkin.

Erituvchi qilib DMF ishlatilsa reaksiya S_N2 mexanizm bilan boradi.

Reaksiya S_N1 mexanizm bilan borsa nitrit kislota efiri hosil bo'ladi.

Tsionid ioni ham ambident ion bo'lib reaksiya ikki yo'nalishda boradi:



Reaksiya S_N1 da borsa izonitril hosil bo'ladi.

Agar reaksiya S_N1 da borsa, uglerod atomining juft elektronlari hujumi bilan boshlanadi.

Erituvchilarni klassifikatsiyalashda odatda, ularning kislota yoki asos xossasi asos qilib olinadi, chunki istalgan erituvchi tabiatan yo kislota yoki asos deb qaralishi mumkin.

Pirson klassifikatsiyasiga muvofiq asoslar va kislotalar yumshoq va qattiq gruppalariga ajratiladi va ular quyidagicha bir-biridan farqlanadi:

Qattiq asoslar: kam qutblanuvchan, yuqori elektromanfiy, qiyin oksidlanuvchan.

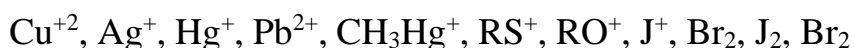
Yumshoq asoslar: yuqori qutblanuvchan, kam elektromanfiy, oson oksidlanuvchan.

Kuchli proton aktseptor

Oraliq asoslar

Qattiq kislotalar: kam qutblanuvchan, yuqori elektromanfiy, atom radiusi kichik, qattqlik zaryad ortishi bilan ortadi.

Yumshoq kislotalar: yuqori qutblanuvchan, kam elektromanfiy, atom radiusi katta, yumshoqlik zaryad kamayishi bilan ortadi.



Oraliq kislotalar:



Qattiq asoslar tarkibida kam qutblanuvchan atom elektronlar donorini tutadi. Bu atomning elektromanfiyligi yuqori bo'lganligi uchun qiyin oksidlanadi, lekin vodorod bog'larni oson hosil qiladi.

Yumshoq asoslar qisman yoki to'la manfiy zaryadlangan oson qutblanuvchan va elektromanfiyligi kam atom tutadi. Qattqlik darajasiga ko'ra elektron donor atomlarni quyidagi qatorda joylashtirish mumkin:

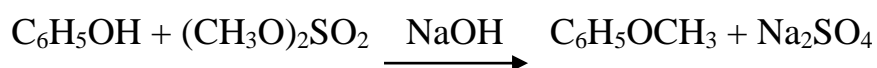


Qattiq kislotalar musbat zaryadlangan hajmi kichik atom elektronlar aktseptorini tutadi. Yumshoq kislotalar tarkibida hajmi katta atom elektronlar aktseptori bo'ladi, oson siljiydigan elektronlar soni esa ko'p. Kislotaning qattqligi u qattiq asoslar bilan, yumshoqligi yumshoq asoslar bilan bog'langanda ortadi.

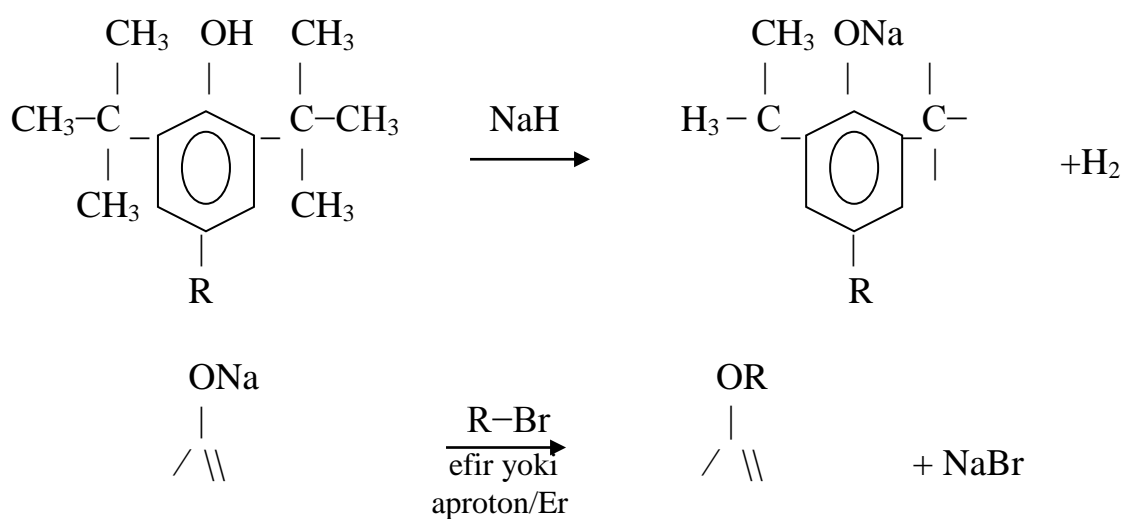
Xulosa qilib aytganda, yumshoq kationlarning xususiy sol'vatlanishi erituvchining yumshoq nuleofil – asos erituvchi ta'sirida sodir bo'ladi.

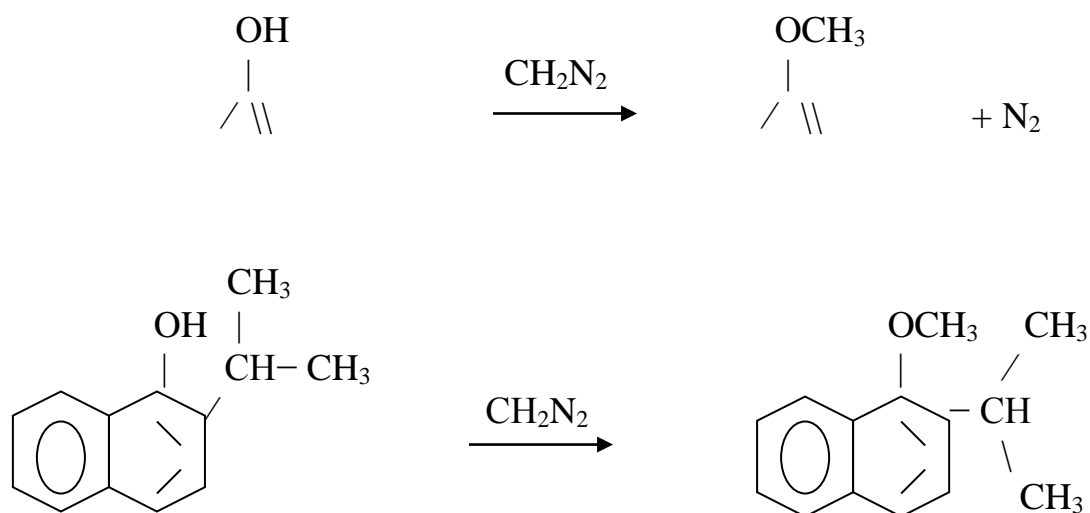
Oddiy efirlarning hosil bo'lishi reaksiyasi birinchi nuqta'i nazardan ahamiyatli. Fenollar tabiatda asosan metilefirlari shaklida uchraydi. Shu bois metillash glikozillash kabi tabiiy birikmalar kimyosida muhim ahamiyatga ega. Fenol gidroksil guruhni himoya qilish uchun u ko'pincha metillanadi.

Fenollarni metillash va boshqa alkillash reaksiyalari ularni suvda eriydigan tuz ishqoriy metalni tuzlarini alkilsul'fatlar bilan alkillash orqali olinadi:



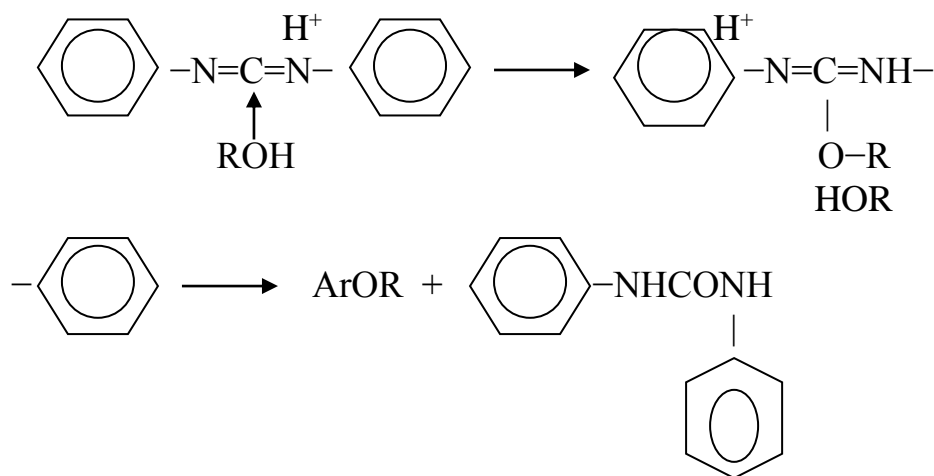
Gidroksil guruhi "fazoviy qiyinchilik" holatida bo'lgan fenollarni natriyli yoki lityli tuzi NaH yoki LiH ta'sirida olinadi:





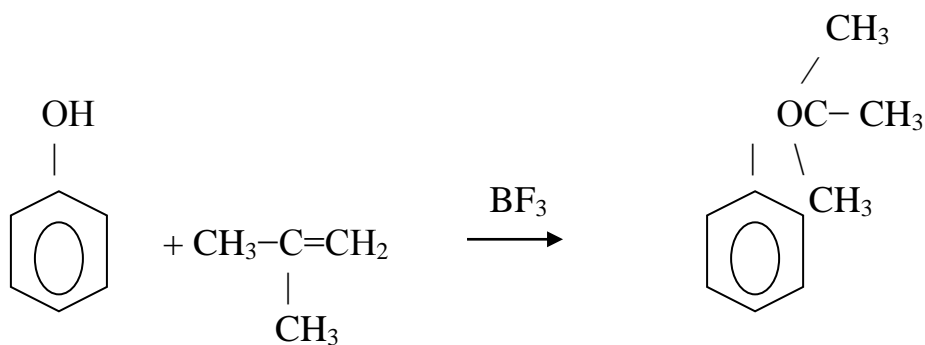
Diazometan bilan O-alkillash reaksiyasida reaksiya metanol yoki Br₃ bilan katalizlanadi.

Oddiy efirlar yana N,N-ditsiklogeksilkarbodiimid ta'sirida olish mumkin. Bu reagent odatda, peptidlar kimyosida qo'llaniladi. Fenollar efirlari sintezida ham qo'llash mumkin:

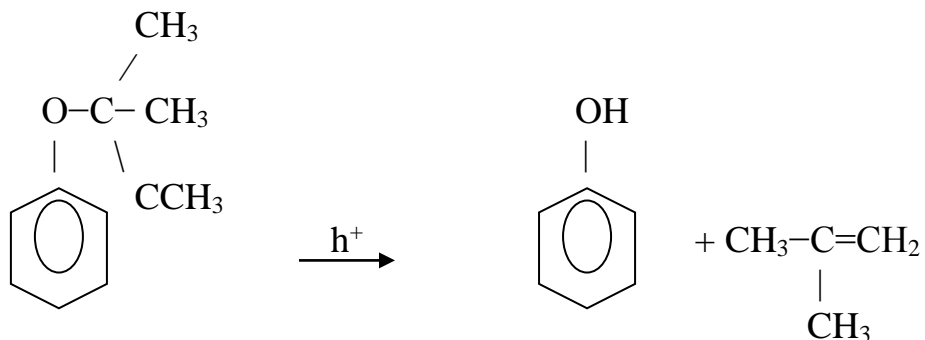


Metil va boshqa alkilefirlarini parchalash juda qattiq sharoitda boradi. Shu sababli, bu guruhlardan himoya vositasi sifatida foydalanishda buni hisobga olish kerak.

Fenolni uchlamchi butil efirlari fenol va izobutelendan BF₃ ta'sirida olinadi[82]:



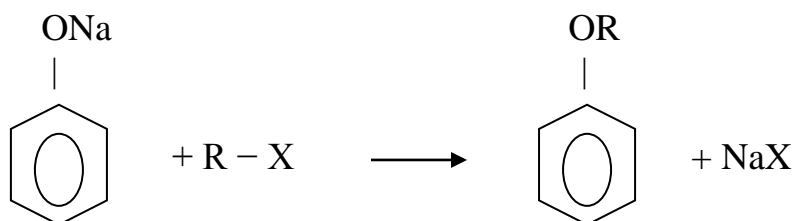
Kislotalar ta'sirida yuqori haroratda bu reaksiya qaytar:



Fenollarning benzil efirlari fenolni benzilxlorid bilan atsetonda kaliy iodid va K_2CO_3 bilan qaynatib olinadi[]. Ularni parchalash esa yumshoq sharoitda triftoirsirka kislotada ta'sirida va xona haroratida olib boriladi yoki palladiyli katalizator ishtirokida gidrogenoliz qilish mumkin.

Alkilaril va diaril oddiy efirlar

Alkilaril efirlari fenolyatlarga alkilgalogenidlar allil-benzil-, bropargilgalogenidlar ta'sirida olinadi:



$R=CH_3-$, C_2H_5- , $C_6H_5CH_2-$, $CH_2=CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ v.h.

$X=Br, Cl, I$.

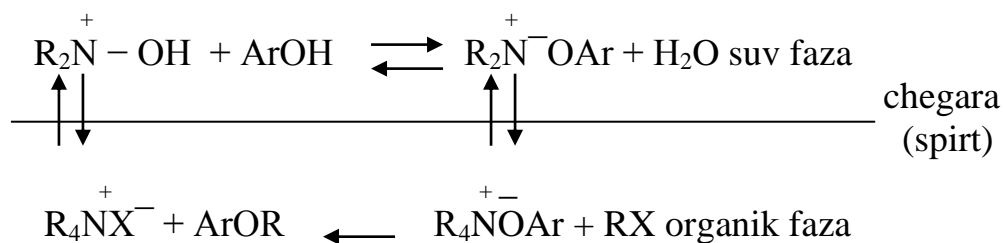
Reaksiya fenol, kaliy karbonat va kaliy iodid bilan yoki benzolda tegishli alkil-galogenid ta'sirida olib boriladi.

Fenollarni alkllashda fazalar arokatalizdan ham foydalanish mumkin[2].

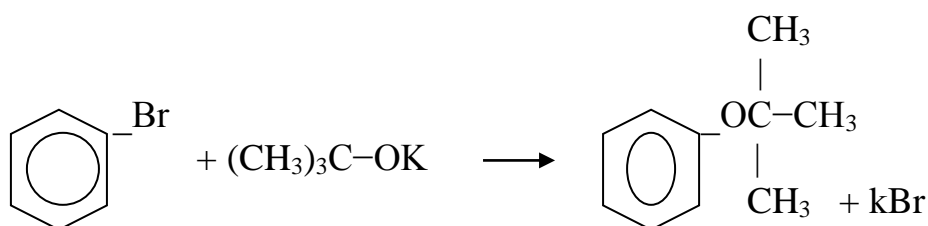
Bunda ikki fazali sistemadan foydalaniladi: suv-metilen xlorid: fenolga to'rtlamchi alkil-ammoniy gidroksidi yoki kraun efirlarning katalitik miqdori ishtirokida alkilgalogenid qo'shib uzluksiz aralashiriladi. Jarayon quyidagicha boradi: fenol va to'rtlamchi ammoniy gidroksid to'rtlamchi fenoksid ammoniy bilan muvozanatda bo'ladi va uzluksiz organik fazaga ekstraksiyalanib turadi va alkilinish boradi.

To'rtlamchi ammoniy galogenid muvozanatga o'tadi suvli fazda ammoniy gidroksidi bilan.

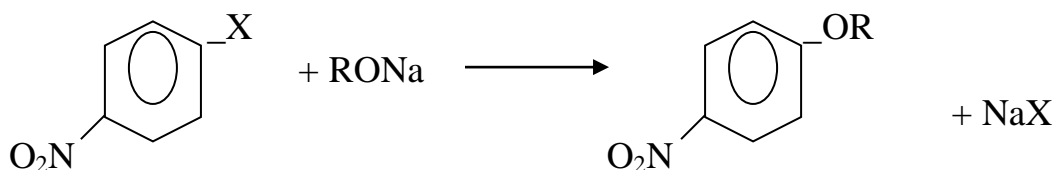
Bu sintez usulining afzalligi organik fazada fenolyat anion kam sol'vatlangan, alkilash reaksiyasi tezlashadi va sterik effektlar ta'siri sezilmaydi va asosan O-alkilash boradi. Suvli faza asosli muhitga ega va alkillovchi agentlar – galloid alkillar va sul'fatlar gidrolizdan himoyalanaadi. Kraun efir yoki ammoniy nastixiometrik miqdorda olinadi:



Alkilaril efirlari brombenzol va kaliy uchlamchi butoksiddan ham olinishi mumkin:

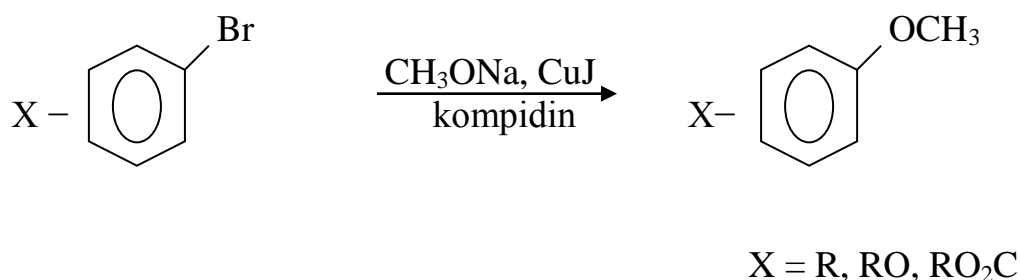


Ammo bu reaksiya sintetik nuqta'i nazardan ahamiyatli emas. Reaksiya faollashgan yadroda ya'ni o- va nS holatda nitroguruh bo'lganda tezlashadi:

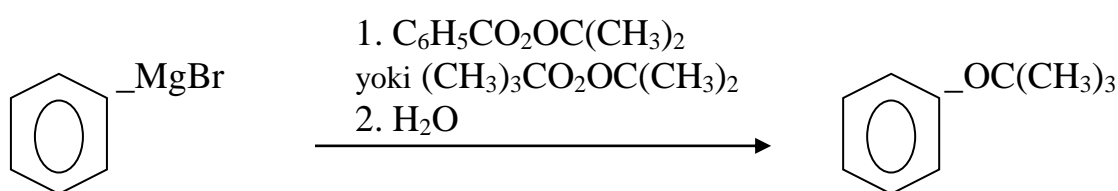


Galogeni almashinish tezligi quyidagi qatorda kamayadi: F > Cl > Br > J.

Reaksiya faollashmagan yadroda borganda mis (I)-iodid yordamida katalizlanadi:



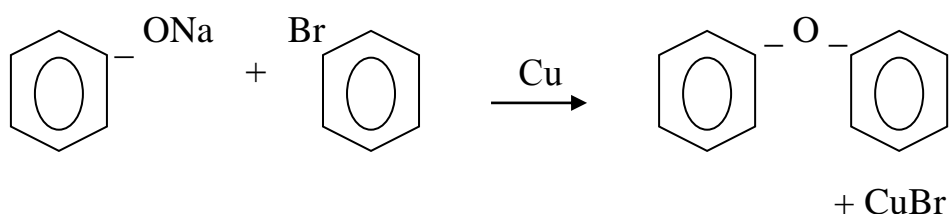
Alkiaril efirlar ArMgX ga perbenzoy kislotaga efirlari yoki dialkilperoksidlar ta'sir etib ham olish mumkin:



Bu usul ko'pincha uchlamchi butilaril efirlari olishda qo'llaniladi.

Diarilefirlari

Diarilefirlari arilbromidlarni ishqoriy metallarning fenolyatlarini mis kukuni qo'shib qizdirilish orqali olinadi:

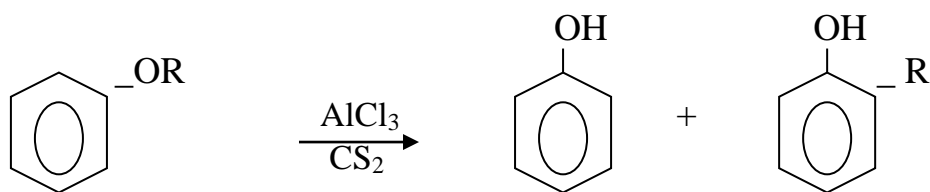


Erkin fenolga arilbromid qaynayotgan kollidinda mis oksidi ishtirokida ta'sir etib ham diarefirlarini olish mumkin.

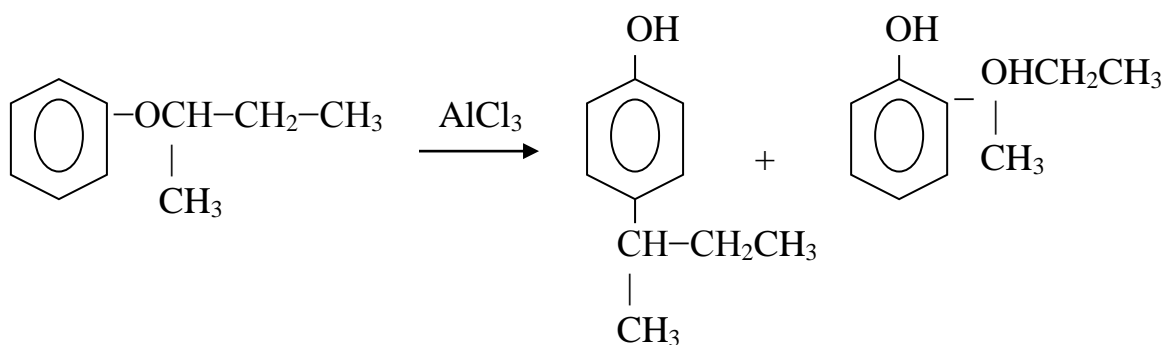
Alkilaril efirlarining reaksiyalari

Arilalkil efirlari turli xil katalizatorlar ta'sirida qaytaguruhlanish reaksiyasiga uchrab alkilfenollarga aylanadi. Masalan, benzilfenil efiridan asosan n-benzilfenol, difenil efiridan esa n-gidroksibifenil hosil bo'ladi [].

Alkilfenilefirlari L'yuis kislotalari ta'sirida izomerlanganda orto va (yoki) para-alkilfenollar hosil bo'ladi:



Reaksiya ichki molekulyar yoki molekulalararo mexanizmda borishi mumkin. Ikkilamchi butilfenilefirini qaytaguruhlanish reaksiyasi AlCl_3 ishtirokida molekulalararo mexanizmda (bimolekulyar) boradi va konfiguratsiyasini aylanishi kuzatiladi:



Oddiy efirlar kuchsiz L`yuis asoslari kuchli kislotali muhitda protonlanadi. Masalan, ular AlCl_3 ta'sirida yuqori haroratda dialkillanishi ham mumkin.

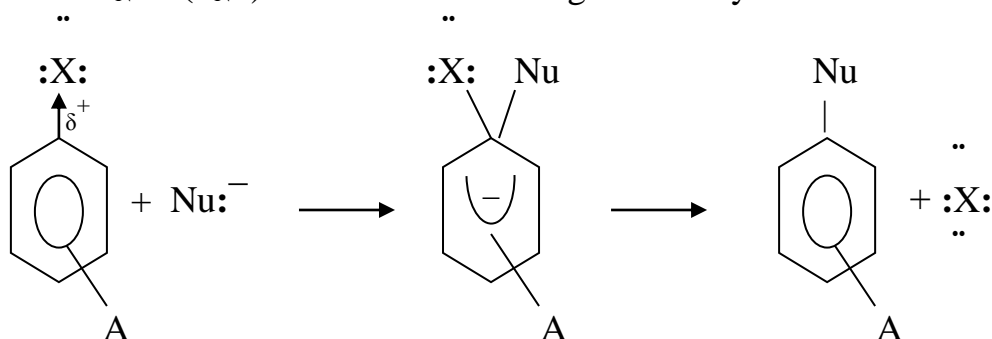
Alkil va diaril efirlari S_E reaksiyalariga ham oson kirishadi. Ayniqsa, ular uchun alkillash va atsillash reaksiyalari xarakterli.

II.2. Fenollarning 2,4-Dinitroxlорbenzol bilan alkillash reaksiyasi (tahlil)

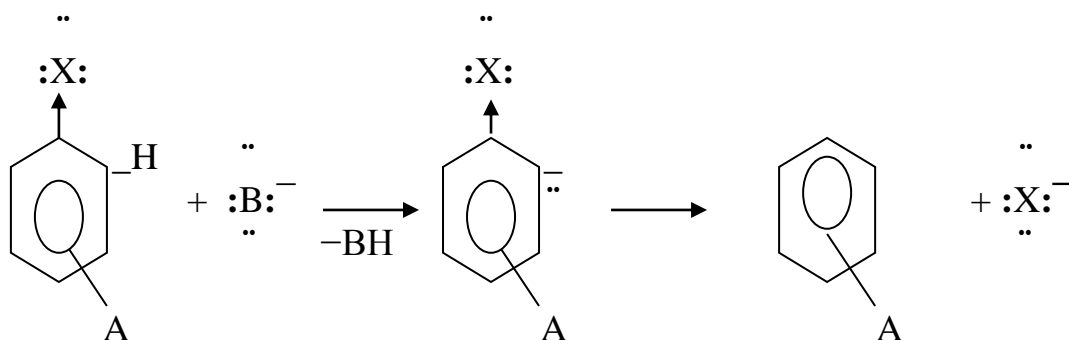
Keyingi yillarda organik kimyogarlar aromatik birikmalar faqat elektrofil almashinish reaksiyalariga emas, balki yana nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkinligini tan olishdi. Bu reaksiyalarning mexanizmi turlicha bo'lib molekulaning aromatik qismi substratning va nukleofil tabiatiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liqdir [22].

Umumiy holda, aromatik qatorda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari turli xil bo'lishi mumkin. Ammo biz to'rt xil mexanizm to'g'risida fikr yuritamiz:

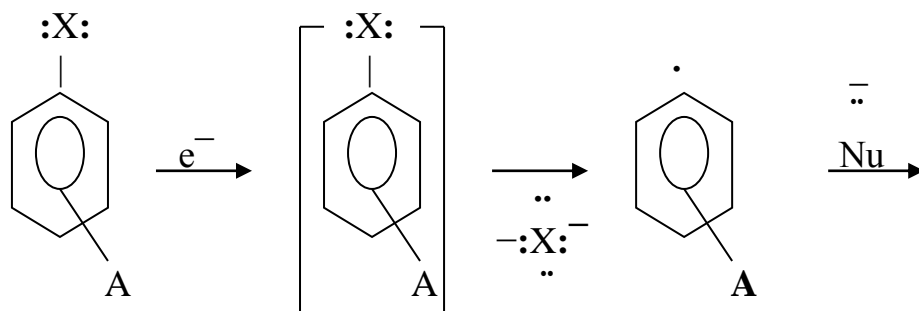
1. $S_N Ar(S_N2)$ mexanizmda boradigan reaksiyalar:

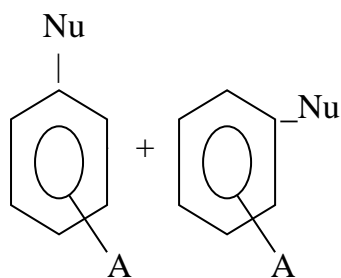


2. Arin-kine-almashinish mexanizmidan boradigan reaksiyalar:

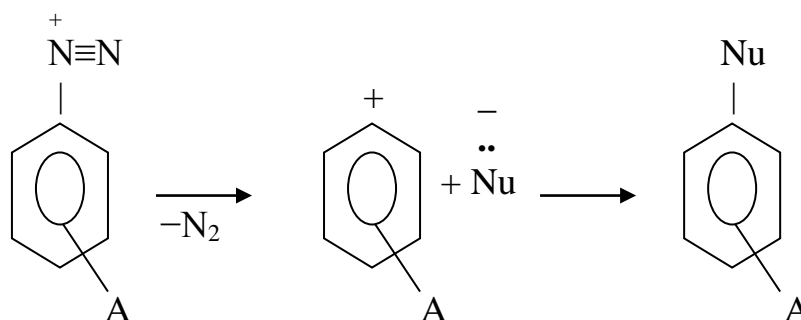


3. $S_{RN}1$ radikal nukleofil monomolekulyar mexanizmidan boradigan reaksiyalar:





4. S_N1 nukleofil monomolekulyar mexanizmida boradigan reaksiyalar:



Diazoniy tuzlari yolg'iz aril-kation hosil qiluvchi aromatik substratlar bo'lib, bularda chiqib ketuvchi guruh vazifasini azot o'taydi.

1-4 Reaksiyalar bir yoki bir necha oraliq bosqichlardan so'ng almashinish mahsulotlarini beradi.

Aromatik galogenbirikmalarda galogen yon zanjirda yoki benzol halqasida joylashgan bo'lsa, ularning reaksiyaga kirish qobiliyati bir-biridan keskin farq qiladi. Agar galogen benzol halqasida bevosita C_(sp²-X) turida bog'langan bo'lsa, u nukleofil almashinish reaksiyasiga juda yomon kirishadi. Galogenarenlar ishqor, natriy, tsianid, ammiak bilan oddiy sharoitda reaksiyaga kirishmaydi.

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

Xullas, xlorbenzol molekulasida (ρ, π-tutashish) konyugirlangan ta'sirlashish mavjud bo'lib, xlor kam harakatchang bo'ladi.

Shu ta'sirlar sababli, galogen va uglerod orasidagi masofa qisqaradi va natijada galogen nukleofil reagentlar bilan almashinish reaksiyasiga qiyin kirishadi.

Shuning uchun galogenarenlar bilan nukleofil reagentlar reaksiyasi qattiq sharoitda boradi.

Bu reaksiya mis, bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi va fenol hosil bo'ldi. Mis tuzlarining vazifasi to'la aniqlangan emas. Ammo taxmin qilinishicha, mis ioni faol zarracha bo'lib, akseptor sifatida ishtirok etadi va galogen bilan yoki benzol halqasining π -elektronlari hisobiga zaryad ko'chgan kompleks hosil qiladi.

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

Biz qo'llanmaning birinchi qismida galogenalkanlar va galogenarenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati haqida fikr yuritgan edik. Bu yerda esa asosan galogenarenlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga va ularning mexanizmiga to'xtalamiz. Galogenarenlarda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari $S_N2(S_{NAr})$ mexanizmda ketadi. Bu reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda nukleofil galogen bog'langan uglerod (sp^2) atomiga hujum qiladi va oraliq mahsulot-anionni hosil qiladi.

Bunday anionda aromatik halqaning π -elektronlar buluti sistemasi buziladi va reaksiya markazidagi uglerod atomining gibridlanishi sp^2 dan sp^3 ga o'zgaradi.

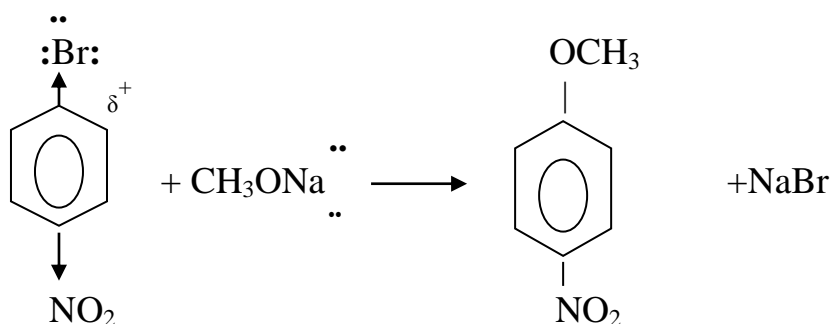
Ikkinchi bosqichda esa anion \ddot{X}^- chiqib ketadi va natijada halqaning sekstet elektronlar buluti tiklanadi va nukleofil almashinish sodir boladi:

$S_N2(S_{NAr})$ reaksiyalarning borishiga elektronodonor va elektronoaktseptor o'rinbosarlar turlicha ta'sir qiladi.

Aromatik halqada elektronoaktseptor o'rinbosarlar $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NH}_2\text{R}$ galogenga nisbatan o- va p-holatlarda joylashganda galogenarenning nukleofil almashinish reaksiya tezligini oshiradi. Masalan, 2,4-dinitro-1-xlorobenzoldagi xlorni turli nukleofillarga oson almashtirish mumkin.

2,4-dinitro-1-xlorobenzolning asoslik xossasi kuchli bo'lgan aminlar bilan reaksiya natijasida uchlamchi aminlarni sintez qilish mumkin. Masalan, 2,4-dinitro-1-xlorobenzolning dimetilamin bilan reaksiyasi 25°C va spirt eritmasida juda oson boradi. Bu reaksiyaning tezligi xlorobenzolga nisbatan taxminan 10^8 marta katta.

Demak, elektronoaktseptor o'rinbosarlar oraliq holatda hosil bo'ladigan birikmaning barqarorligini oshiradi va S_NAR nukleofil almashishinish reaksiyasining borishini osonlashtiradi. Masalan, p-bromonitbenzolning metilat ion bilan reaksiyasida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotdagi manfiy zaryadning qiymatini kamaytirishda nitroguruh qatnashadi:



Ma'lumki, diaril va turli o'rinbosarli diaril efirlari kimyo va boshqa sohalarda borgan sari ko'p qo'llanilmoqda. Ayniqsa, bo'yoq birikmalar, dori vositalar va pestitsidir sintezida ularga e'tibor katta [26-27]. Ayni ishda turli xil tuzilishli diaril efirlari sintezini o'rganish natijalari keltirilgan. Bunga dastlab turli katalizatorlarni sintez natijasiga ta'sirini o'rganish va ular sintezini Kraun efirlar ishtirokida o'rganish rejalashtirilgan.

Aromatik qatorda boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari turli xil bo'lib, aromatik xalqada elektronoaktseptor o'rinbosarlardan azot (IV) oksidi NO_2 guruh galogenga nisbatan o- va n- holatda joylashganda galogenarenlarning nukleofil almashinish reaksiya tezligi ortadi.

Reaksiya mahsuloti unumi substrat, nukleofil tuzilishiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liq.

Ayni reaksiya yangi diaril efirlari sintezidan tashqari fenolning aril efirlari shaklida identifikatsiyalashda ham qo'llaniladi.

Reaksiyani o`rganish uchun kerakli 2.4-dinitro-1-xlorbenzol xlor benzoldan nitrolovchi aralashma ta`sirida sintez qilindi.

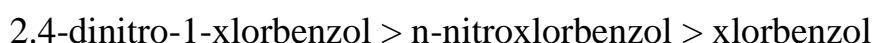
Ajrati b olingan 2.4-dinitroxlorbenzol sarg`ish rangli kristall modda. Suyuqlanish harorati 52,5°C.

Dinitrodiaril efirlarni sintezi modifikatsiyalangan Klyayzen uslubida olib borildi.

Fenolyat va galloid arillar atseton eritmasida teskari sovutgich o`rnatilgan kolbada qaynatiladi. Bu sharoitda dinitroaril efirlari hosil bo`lish reaksiyasi katalizatorsiz boradi.

Nitroguruhi bo`lmagan aril xloridlardan diaril efirlari sintezi qattiq sharoitda hamda reaksiya 300°C atrofida va katalizator ishtirokida olib boriladi.

Nitroguruhsiz diarilefirlar sintezida NaOH bilan reaksiya yaxshi bormadi. Bunda KOH olganda reaksiya unumi nisbatan yuqori. Difenil efirining suyuqlanish harorati 27°C. Reaksiya unumi 62%. Reaksiya unumini oshirish maqsadida reaksiyani 18-CR-8 Kraun efiri bilan dioksanli eritmada olib borildi. Reaksiya unumi bunda yaqin 30% ga yuqori. Fenol va n-krezol arillash reaksiyasida arilgalogenidlarni faolligi dioksan va dioksanpiridin eritmasida quyidagicha:



Keyingi tajribalarda diaril efirlari sintezini fenol gomologlari, alkil, aril va sikloalkil fenollar hamda ko`p atomli fenollar bilan ham o`rganish ko`zda tutilgan.

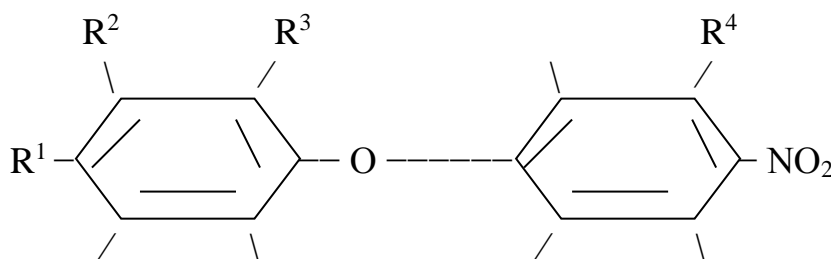
Diaril efirlarning hosilalari yuqori unum bilan fenolyatlarga aromatik birikmalarning galogen hosilalari ta`sir etib olinadi [2].

Pestitsid sifatida qo`llaniladigan diaril efirlar

1-jadval

Preparat nomi	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Suyuqlanish harorati °C	LD50 Mg/kg
Nitrofen	CL	H	CL	H	70-71	2.63x10 ³
Dioreniks	CL	H	CL	OCH ₃	113-114	1x10 ⁴
Difenoks	CL	H	CL	COOCH ₃	84-85	6.4 x10 ³

Kayaxon	CH ₃	CH ₃ S	H	H	45	4 x10 ³
Preferan	CF ₃	H	NO ₂	H	92	9 x10 ³
Blazer	CF ₃	H	CL	COONa	250	5 x10 ³



Reaksiya faollashgan galogen tutgan aromatik galogenli birikmalar bilan yaxshi boradi. Bunda reaksiyani organik erituvchilar ishtirokida olib boriladi. Erituvchi sifatida spirt, DMSO DMFA etilenglikol, atsetonitril qo'llash mumkin. Suvli eritmada reaksiya sust boradi. Reaksiyaning optimal harorati galogenitrofendagi galogenning faolligiga bog'liq. Odatda, reaksiya 150°C atrofida olib boriladi. Asos sifatida organik va anorganik birikmalardan foydalanish mumkin. Dastlabki ishlarda asos sifatida ko'pincha natriy gidroksidi va kaliy gidroksidi qo'llanilgan edi.

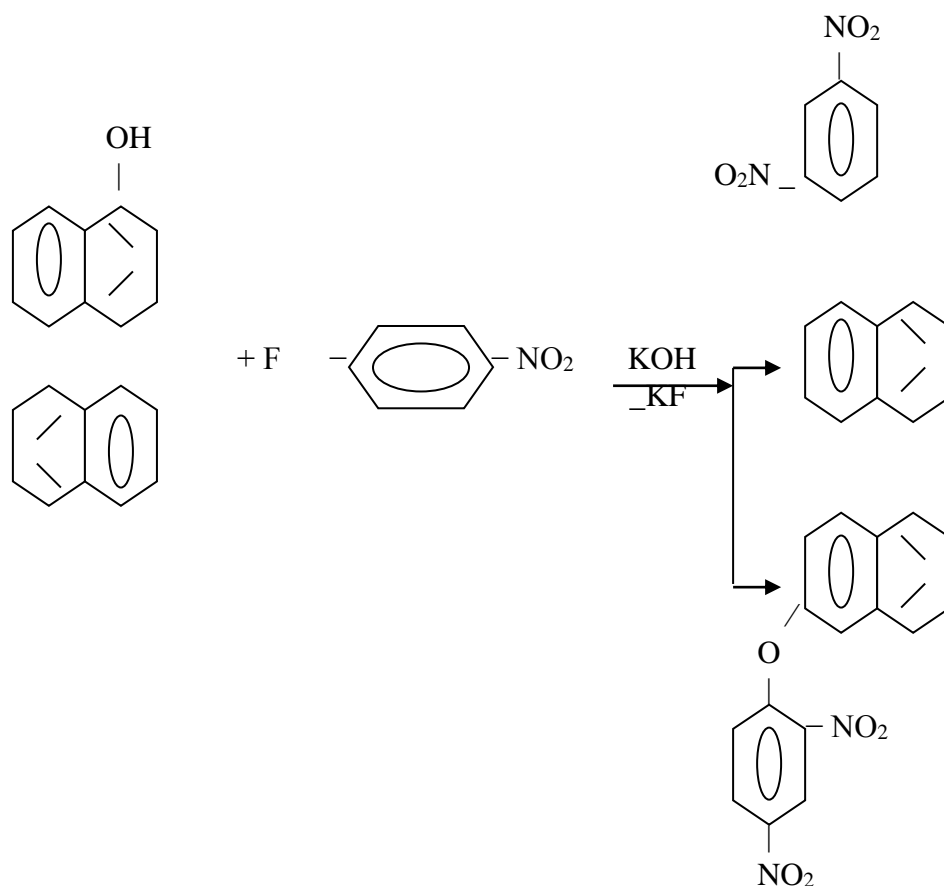
Fenolyat olinib suvni haydash orqali reaksiyon sistemadan chiqariladi. Bu esa galogenlarni gidroliz reaksiyasini bermasligini ta'minlaydi diarilefirlarining nitro-hosilalarining kimyoviy xossasiga kelsak ulardagi nitroguruh oson qaytariladi. Eritmada fotokimyoviy reaksiyasi beradi. Bunga efir bog'ining uzilishi bilan birgalashgan bo'lsa oson gidrolizlanadi. Aril efirlari asosida olingan pestitsidlarning afzalligi, ularning hayvonlar va baliqlar uchun kam zaharlanishidir.

Keyingi yillarda pestitsid preparat sifatida juda ko'plab ularning diaril efirlari hosilalari tavsiya qilinmoqda [31-35].

Masalan, kartoshkani soyalashda o'smasligi uchun metal (naftil-1-metil) efir tavsiya qilinadi. Bu guruh pestitsidlardan eksperimental preparat sifatida trebonni ko'rsatish mumkin. Insektotsid xossasi bilan preparatlarga juda yaqin turadi va issiqqonli hayvonlar va baliqlar uchun esa juda kam zaharchan sanaladi.

Ana shunday kam zaharchan in'ekto fungitsidlarni sintez qilish maqsadida biz 2,4-dinitroftor benzolni α -va- β -naftol bilan reaksiyasini o'rgandik.

Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha amalga oshirildi.



Reaksiyada erituvchi sifatida DMFA olindi. Reaksiya xona haroratida 0,5-3 soat mobaynida olib borildi. Ajratib olingan arilnaftil efirlar spirtidan qayta kristallandi va uni suyuqlanish harorati aniqlandi. λ -naftoldan ilingan 2,4-dinitrol efirning suyuqlanish harorati 950°C .

Olingan birikmalar YUQX, IK-spektorli sistemalari o'rganildi va tuzilishi isbotlandi. Pestitsidlik faolligini aniqlash uchun sinov o'tkazilmoqda.

III-BOB. Tajribaviy qism

III.1. Reaksiya uchun olingan moddalarni tozalash

Organik sintezning eng muhim vazifalaridan biri toza holatdagi organik moddalar hosil qilish va ajratib olishdir. Reaksiya natijasida sintez qilib olingan asosiy moddalar reaksion aralashmada qo`shimcha moddalar bilan aralashgan holda bo`ladi va u “Xom” mahsulotlar deyiladi. Bu “xom” mahsulotda qo`shimcha moddalar sifatida sintez uchun olingan dastlabki moddalarning reaksiyaga kirishmay qolgan qismi, reaksiyani olib borishda ishlatiladigan erituvchi va reaksiya natijasida hosil bo`ladigan oraliq moddalar bo`lishi mumkin. Shuning uchun bunday “xom mahsulotlarni” tozalashda tabiiy birikmalarning murakkab aralashmasidan toza moddalar ajratib olish lozim bo`ladi, bunda ularning eruvchanligiga qarab turli erituvchilarda eritish (ekstraksiya), kristallga tushirish, filtrlash, ularning qaynash temperaturasiga qarab haydash va turli xromotografiya metodlaridan foydalaniladi.

1-tajriba

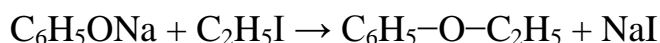
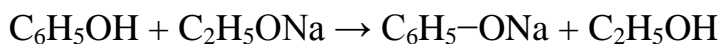
III.2. 2.4-Dinitroxlорbenzol sintezi

250 ml sig`imli uchog`izli kolba olinib, mexanik aralashtirgich, tomizgich varanka va termometr o`rnatiladi. Kolbaga 16 ml tutovchi nitrat kislota ($p=1,52 \text{ sm}^3$) va 25 ml 8% li oleumdan iborat aralashma quyiladi, 80°C gacha qizdiriladi va mexanik aralashtirib turgan holda tomizgich voronkadan 15 gramm xlorbenzol qo`shiladi.

Shu vaqt mobaynida aralashma xarorati $50-55^\circ\text{C}$ da ushlab turish uchun sovuq suvli xammomda davriy ravishda ushlab turiladi. So`ngra aralashma qaynoq suv hammomida 2 soat davomida qizdiriladi, sovutiladi va ehtiyotlik bilan shisha tayoqcha bilan aralashtirib oz-ozdan 250-300gr muz solingan idishchaga quyiladi. Cho`kmaga tushgan sariq kristall modda Byuxner voronkasida filtrlanadi. So`ngra filtrda sovuq suv bilan neytral muhitgacha yuviladi.

Havoda quritiladi va spirtidan qayta kristallanadi. Unum 25 gramm (90% nazariyga nisbatan) suyuqlanish harorati 52°C .

2-tajriba



Reaktivlar:

Fenol	14 g (0,15 mol`)
Natriy metali	3,4 g (0,15 gramm-atom)
Etil yodid	15,5 ml yoki 30 g (0,019 mol`)
Spirt (95,6 % li)	45 ml (0,73 mol`)

Efir; kal`tsiy xlorid, o`yuvchi natriy.

200 ml sig`imli ikki og`izli yumaloq tubli kolba qaytarma sovutgichga ulanib, 45 ml spirtida 3,4 g natriy oz-ozdan solinib eritiladi.

Eritma sovutilib unga fenol va etil yodid solinadi va aralashma ishqoriy muhitga o`tguncha suv hammomida qizdiriladi.

So`ngra kolba Libix sovutgichiga ulanib, spirtni to`liq haydab olingandan so`ng, reaksiya natijasida hosil bo`lgan natriy yodidni eritish uchun ozgina suv qo`shiladi.

Fenetol reaksiyon aralashmadan efir bilan ekstraktsiya qilib ajratkich voronkada ajratib olingandan so`ng, reaksiyaga kirishmay qolgan fenolni yo`qotish uchun o`yuvchi natriyning suyultirilgan eritmasi bilan chayqatiladi va kal`tsiy xlorid bilan quritiladi.

Efir haydalib, suv sovutgichi havo sovutgichi bilan almashtirilib, fenetol 167-172°C da haydab olinadi [36].

Fenetol o`ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik, qaynash temperaturasi 170°C $d_4^{20}=0,9651$; $n_D^{20} = 1,5074$.

Miqdori 9 g atrofida.

3-tajriba

Brombenzolni fenol bilan reaksiyasi

15,7 g brombenzol, 11,8 g fenol, 6,2 g KOH va 0,1 g misli bronza kukuni moyli hammomda 210-230°C da 2-2,5 soat mobaynida teskari sovutgichli kolbada isitiladi.

Reaksiyon aralashmadan suv bug'i yordamida dastlab reaksiyaga kirishmagan brombenzol so'ngra difenil efiri haydaladi.

Unum 12,7 g (90% nazariyga nisbatan suyuqlanish harorati 28°C, qaynash harorati 257°C.

4-tajriba

1 mmol` fenol va 2,4-dinitroftorbenzolni 10 ml dimetilformamid eritiladi. 5 ml suv qo'shiladi. Fenolning har bir gidroksil guruh uchun 1,26 mg natriy bikarbonat qo'shiladi. Aralashma qoldiriladi. Reaksiyaning boshlanishini CO₂ ajralishiga qarab bilinadi. Fenol tuzulishiga qarab reaksiyani borishi uchun birinchi daqiqadan bir necha soat talab etadi.

Reaksiyani tugaganini diazatorlangan sul`fanil kislota bilan nazorat qilinadi. Reaksiya borishi ko`pincha 3 soat kuzatiladi. Bunda efirning ko`p qismi kristall shaklida ajraladi.

5-tajriba

5 m/mol` xlorofenolni 0,8 ml 6 n natriy ishqori eritmasida eritib 5 m/mol 2,4-dinitroxlorbenzolni spirtidagi eritmasidan qo'shiladi.

Aralashma 30 daqiqa davomida teskari sovutgich ulangan kolbada qaynatildi.

Dastlab, to`q rangli eritma hosil bo'ladi; ba`zan cho`kma tushadi. Reaksiya oxiriga borganda eritma rangsizlandi va natriy xloridi cho`kmasi hosil bo'ldi.

Hosil bo'lgan 2¹-xlor-2,4-dinitrofenil efiri suv ta'sirida cho`kmaga tushirildi. Spirtidan qayta kristallandi suyuqlanish harorati 98,6°C.

6-tajriba

2,4-dinitroftorbenzolning β -naftolyatlar bilan reaksiyasi.

1 mmol α -naftol va 2,4-dinitroftorbenzol olinadi va 10 ml dimetilformamidda eritiladi. So`ngra 5 ml suv va 1,26 mg natriy bikarbonat qo`shiladi. Aralashma qoldiriladi. Reaksiyani borishini CO₂ ajralishiga qarab aniqlanadi.

Reaksiya 30 daqiqa davom etadi. Reaksiya unumini ko`tarish uchun reaksion aralashmani 3 soatga qoldirgan yaxshi.

Bunda efir kristall holda ajralib chiqadi. Efirni to`liq cho`ktirish uchun 10 ml spirt va 60 ml suv qo`shiladi [38].

α -naftolni 2,4-dinitrofenol efiri, suyuqlanish harorati 128°C.

β -naftolni 2,4-dinitrofenol efiri, suyuqlanish harorati 45°C.

2,4-dinitroftorbenzol qulayligi reaksiya hollarida hamda neytral muhitda ham boradi.

7-tajriba

2,4-dinitroxlорbenzollar ishqorli eritmada fenollar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Bunda diarilefirlarining hosilalari hosil bo`ladi.

5 m/mol` fenol modda ishqorning eritmasida eritiladi (0,8 ml) va eritmaga 5 m/mol` 2,4-dinitroxlорbenzolning spirtli eritmasidan qo`shiladi. Aralashma teskari sovutgichda 30 daqiqa qaynatiladi.

Dastlab, rang qo`yiqlashadi. Ba`zan cho`kma tushadi. Reaksiya tugaganda rang yo`qoladi va NaCl ajralib chiqadi (cho`kadi). Hosil qilingan dinitrofenil efiri suv ta`sirida cho`ktiriladi. Suvda yuvib quritiladi. So`ngra uni konstantalari aniqlanadi [39].

Xulosa

1. 2,4-dinitroxlörbenzolni fenol va β -naftol bilan nukleofil o`rin almashinish reaksiyasi o`rganildi.
2. Brombenzol va 2,4-dinitroxlörbenzolni fenol va naftollar bilan nukleofil almashinish reaksiyasi natijasida diaril efirlari sintez qilish mumkinligi aniqlandi.
3. Reaksiya sharoitini o`rganish natijasida yuqori unumda diaril efirlari olishni mikro preparative usuli ishlab chiqildi.
4. Diaril efirlarini fungitsid xossa namoyon qilishi va undan o`simliklarni himoya vositasi sifatida foydalanish mumkinligi ko`rsatildi.
5. Reaksiya mahsulotlarini YUQXda tozaligi, IK- va YAMR-spektroskopiya yordamida tuzilishi aniqlandi va kimyoviy identifikatsiya qilindi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Prezident I.Karimovning “Yuksak bilimli va intellektual rivojlangan avlodni tarbiyalash – mamlakatni barqaror taraqqiy ettirish va modernizatsiya qilishning eng muhim sharti” mavzusidagi xalqaro konferensiyasining ochilish marosimidagi nutqi. Ma’rifat gazetasi. 18 fevral, 2012 yil. №14 (8455) 1-3 betlar.
2. I.A.Karimov “2009 yilning asosiy yakunlari va 2010 yilda O‘zbekistonni ijtimoiy-iqtisodiy rivojlantirishning eng muhim ustivor yo‘nalishlariga bag‘ishlangan Vazirlar Mahkamasining Majlisidagi ma’ruzasi”. 29 yanvar. 2010 yil. №21 (4936) Toshkent.
3. Kadrlar tayyorlash milliy dasturi to‘g‘risida O‘zbekiston Respublikasi Qonuni, Toshkent, 1997 yil, 29 avgust.
4. I.A.Karimov “Barkamol avlod O‘zbekiston taraqqiyotining poydevori” Toshkent. Sharq nashriyoti. 1997 yil, 63 b.
5. I.A.Karimov “O‘zbekiston mustaqillikka erishish ostonasida” Toshkent. O‘zbekiston. 2011 yil.
6. F.Keri., Sandberg. Uglublyonniy kurs organicheskoy ximii. M., 1984.
7. H.Morison, R.Boyd. Organicheskaya ximiya. M., 1974.
8. A.Terney. Sovremennaya organicheskaya ximiya. M., 1981.
9. V.I.Ivanskiy. Ximiya geterotsiklicheskix soyedineniy. M-Vsh., 1978.
10. Ye.A.Nesmeyanov. N.A.Nesmeyanov. Nachalo organicheskoy ximii. T 1-2. 1989.
11. Fyuzon. Reaktsiya organicheskix soyedineniy. M., Mir. 1968.
12. Dj.Roberts. M.Kassario. Osnovi organicheskoy ximii.
13. K.Byuler. D.Pirson. Organicheskkiye sintezi. Ch 1-2. M. 1973.
14. K.Ingold. Teoreticheskkiye osnovi organicheskoy ximii. Izd. Mir. M. 1973. str.318-349.
15. D.F.Bannet. Nukleofilnoye zamesheniye pri nenasishennix sentrax. Sb. Teoreticheskaya organicheskaya ximiya. Izd. Il. M. 1963.
16. V.Vatsuro. G.A.Mishenko. Imenniye reaktsiy v organicheskoy ximii. M. 1976.
17. G.L.Litvinenko, K.V.Vatsuro i dr. Sinteticheskkiye metodi organicheskoy ximii. M. 1982.
18. Obshaya organicheskaya ximiya. T 1-12. 1981.

19. R.A.Rossi. P.X de Rossi. Aromaticheskoye zamesheniye po mexanizmu S_{RN}1. Mir. M. 1986.
20. Sintezi organicheskix preparatov. Sb 1-12. M. 1949-64.
21. K.N.Ahmedov. P.Yuldashev. Organik kimyo usullari. T. Universitet. 1.II. 2003-2007.
22. Obshiy praktikum po organicheskoy ximii. M. 1965.
23. D.J.March. Organicheskaya ximiya. T 1-4.
24. P.Gordon. P.Gregori. Organicheskaya ximiya krasiteley. M. 1987.
25. K.A.Gor. XSZSK. M.Rosselxozizdat. 1978.
26. N.N.Melnikov. M. Ximiya. 1987.
27. Pritchard. M-k. et.at.11J. Agr. Woet Sey. 1980.V. 28. P. 640-645.
28. Adeer. J. Z. et.at.11J. Agr. Foooh chem. 1977. V. 25. P. 1339-1343.
29. Pat. 600769. 1974. Sheytsariya.
30. Pat. 601986. 1975. Sheytsariya.
31. Pat. 4091169. 1976. AQSH.
32. Zayavka. 2646124. 1974. FRG.
33. Veygand-Xilgetad. Metodi eksperimenta v organicheskoy ximii. M. 1968.
34. NV.Vasilyeva. T.A.Smolina. V.K.Timofeyeva. N.V.Kupletskaya. O.A.Ptitsina. Organicheskii sintez. Prosvesheniye. M. 1986.
35. N.D.Cheronis, T.S.Ma. Mikro i polumikro metodi organicheskogo funktsionalnogo analiza. Iz-vo. Ximiya. M. 1973.
36. M.Xiroaka. Kraun-soyedineniya. Mir. M. 1986.
37. V.A.Mironov. S.A.Yankovskiy. Spektroskopiya v organicheskoy ximii. M. Ximiya. 1985.
38. Organik kimyo usullari. 1-2 qism. 1993.
39. N.N.Lebedyev. Ximiya I texnologiya osnovnogo organicheskogo I nefteximicheskogo sinteza. M. 1988.
40. Organicheskiye reaktсии. St 1-10. M. 1948-63.
41. www.ZiyoNet.uz
42. www.google.ru