

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

**SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

“Kelishilgan”  
O'quv-uslubiy boshqarma  
boshlig'i  
B.Aliqulov

“ \_\_\_\_\_ ”  
\_\_\_\_\_ 2019-yil

“Tasdiqlayman”  
O'quv ishlari bo'yicha prorektor  
prof. A.S.Soleyev

“ \_\_\_\_\_ ”  
\_\_\_\_\_ 2019-yil

Qayd raqami \_\_\_\_\_

**KIMYO FAKULTETI**

**Organik va bioorganik kimyo kafedrası**

5A140501 – КИМЁ МАГИСТРАТУРА

**ORGANIK KIMYO  
fanidan**

**O'QUV-USLUBIY MAJMUA**

**Tuzuvchilar: k.f.n., dots. Zohidov Q.O.**

Organik va bioorganik kimyo kafedrasining 2019 yil “ \_\_\_ ” avgustdagi №1-sonli qarori bilan tasdiqlangan.

**Kafedra mudiri:**

**k.f.n. Z.U. Samarov.**

Kimyo fakulteti kimyo yo'nalishi uslubiy kengashining 2019 yil “ \_\_\_ ” sentyabrdagi №1-sonli qarori bilan tasdiqlangan.

**O'quv uslubiy kengash raisi:**

**dots.E.Ruziyev**

Kimyo fakulteti Ilmiy kengashining 2019 yil “ \_\_\_ ” sentyabrdagi №1-sonli qarori bilan tasdiqlangan.

**Fakultet dekani:**

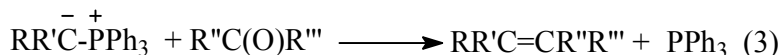
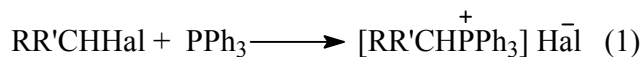
**k.f.n. N.X. Musulmonov**

**Samarqand-2019**

## Kirish

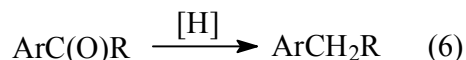
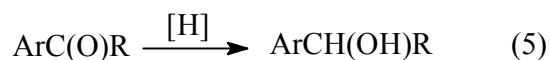
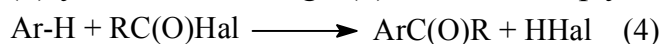
Organik sintez – organik kimyoning bir bo‘limi bo‘lib, organik birikmalarni laboratoriya va sanoat miqyosida sintez qilishning yo‘llari va usullarini o‘zida mujassamlantiradi.

Organik sintezning muvaffaqiyatli rivojlanishi kimyoviy tuzilish nazariyasi va organik moddalarning xossalari to‘g‘risida ma‘lumotlar to‘planganidan keyin (XIX asrning ikkinchi yarmi) boshlandi. Shu vaqtdan boshlab organik sintez yangi organik birikmalarni sintez qilishning asosiy manbaiga aylandi. XX asrning keyingi 10 yilligi organik sintezning shiddatli rivojlanishi bilan xarakterlanadi. Xususan, tabiiy birikmalar va ularning analoglarining sintezi, metodik bazaning yuqori darajada takomillashuvi (ishonarli sintez usullarining yaratilishi), organik sintezning mustaqil nazariyasining yaratilishi bilan xarakterlanadi. Murakkab tuzilishli tabiiy birikmalar (xlorofill, B<sub>11</sub>, biopolimerlar) va qimmatbaho hususiyatga ega bo‘lgan materiallarni sintez qilish shuni ko‘rsatadiki, zamonaviy organik sintez har qanday murakkab vazifalarni yechishga qodir. Odatda kerakli moddani sintez qilish uchun oddiy va tannarxi arzon (ya‘ni sanoatda ishlab chiqariladigan) dastlabki moddalardan foydalaniladi. Murakkab moddalarni sintez qilishda dastlabki moddalardan kerakli moddani sintez qilish bir necha bosqichlarni o‘z ichiga qamrab olib, ulardan har birida yangi hosil bo‘ladigan molekulaning bir-ikki fragmentining hosil bo‘lishi yoki unga tayyogarlik yuz beradi. Organik sintezning amalga oshirilishi ikkita masalaning yechimi bilan bog‘liq: 1) umumiy sintez rejani ishlab chiqish, ya‘ni optimal dastlabki moddalarni tanlab olish va oxirgi mahsulotga eltuvchi eng qisqa bosqichlar ketma-ketligini izlab topish (sintez strategiyasi); 2) yaratilajak molekulaning ma‘lum joylarida kerakli bog‘larni kiritishga imkon beradigan sintetik usullarni tanlash (sintez taktikasi). Organik sintez taktikasining asosini turli xil sintetik usullar tashkil etib, ularning har biri moddalarni ajratib olishning bir yoki bir necha reaksiyalar va usullari yig‘indisidan iborat bo‘lib, sintez qilinishi kerak bo‘lgan moddani olish uchun bog‘lar hosil qilish yoki ularni uzish uchun xizmat qiladi. Sintetik usullarning muhim xarakteristikalari bo‘lib, ularning umumiyliigi (olinadigan natijaning dastlabki moddalarning ma‘lum bir xususiyatlariga bog‘liq bo‘lmasligi), tanlab ta‘sir etishi (selektivligi, ya‘ni tanlangan usulning asosiy reaksiyalarida ma‘lum bir funksional guruhlarning ishtirok etishi) va reaksiya mahsulotlari unumining yuqori bo‘lishi hisoblanadi. Effektiv sintetik usulda alkilgalogenidlar va karbonil birikmalardan Vittig reaksiya (1-3) bo‘yicha olefinlar olishni bunga misol qilib keltirsa bo‘ladi:



Organik sintezning asosiy usullarini uch guruhga bo'lish mumkin: 1) konstruktiv, ya'ni bo'lajak molekula skletini yaratishga xizmat qiladigan yangi C-C bog'larni hosil qiluvchi (masalan, Grinyar reaksiyasi, Fridel-Krafts reaksiyasi, siklobrikish); 2) destruktiv, ya'ni molekuladan o'z vazifasini bajarib bo'lgan u yoki bu guruhni chiqarish orqali C-C bog'ni uzilishini ta'minlovchi (masalan, dekarboksillashni, diollarning peryodat oksidlanishi), 3) funksional guruhlarni transformatsiyasini ta'minlovchi. Oxirgi usul dastlabki birikmalarning molekulariga funksional guruhlar kiritish yoki ularning himoyalash orqali navbatdagi konstruktiv reaksiyani amalga oshirish uchun hamda sintezning oxirgi bosqichlarida reaksiya mahsulotining tarkibiga kerakli guruhlarni kiritishga xizmat qiladi.

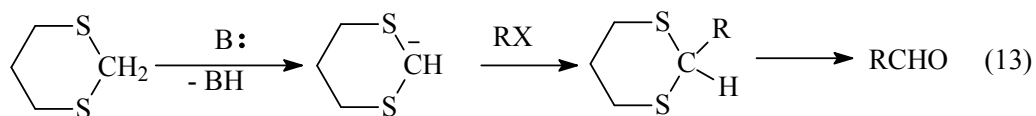
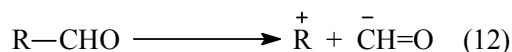
Funksional guruhlarni transformatsiya qilish usullari (masalan, spirtlarni alkilgalogenidlarga oddiy va murakkab efirlarga, karbonil birikmalarga va ularga teskari o'zgarishlar qilish) yaxshi yo'lga qo'yilgan. Agar funksional guruhlar va molekulaning butun boshli fragmentlari bir-biriga osonlikcha almasha, ular sintetik ekvivalent hisoblanadi. Masalan, aralashgan benzil spirtlar (4 va 5) va alkil-, arillar (4 va 6) sintezida aren molekulasiga asil qoldig'ini (4) kiritish sintetik rejada  $\alpha$ -gidroksialkil yoki alkil qoldig'ini kiritish bilan ekvivalent bo'ladi, chunki oraliq hosil bo'ladigan ketondagi karbonil guruhi spirt guruhiga (5) yoki CH<sub>2</sub>-zvenoga (6) osonlikcha qaytarilishi mumkin:



Sintetik ekvivalentlik prinsipi mavjud bo'lgan barcha reaksiyalarni maqsad qilingan stukturani (unda aniq bir funksional guruh mavjud bo'lishi yoki mavjud bo'lmasligidan qat'iy nazar) yig'ish uchun ishlatish imkonini beradi. Masalan, mono aralashgan asetanilidlarni alkilash orqali uglerod zanjirini uzaytirishni diaralashgan atsetilenlarni qisman gidrogenlash orqali sis-olefinlar olish usuli sifatida qarash mumkin.

Sintetik ekvivalentlik masalalarining hal etilishi organik kimyoda "sinton" tushunchasini kiritilishiga sabab bo'ladi. "Sinton" real yoki real bo'lmagan (virtual) zarracha bo'lib, uning substratga birikishi ma'lum organik birikmalarda mavjud bo'lgan (odatda katta bir) katta guruhning birikishini o'z ichiga oladi





Shunday qilib, (13) reaksiyaning ketma-ketligi birinchi paradoksal parchalanishga (12) muvofiq keladi.

Molekulada bitta yangi bog‘ni hosil bo‘lishini ta‘minlaydigan an’anaviy sintez usullari bilan bir qatorda bitta yoki bir necha reaksiyalar ketma-ketligi bir necha yangi bog‘larning hosil bo‘lishini va bir vaqtning o‘zida ulkan molekulyar fragmentning yig‘ilishini ta‘minlashga xizmat qiladigan usullar katta ahamiyat kasb etmoqda. Bunga misol tariqasida Robinson bo‘yicha annemirlashish reaksiyasini keltirish mumkin. Bunday turdagi usullar oxirgi mahsulotning yuqori unumda hosil bo‘lishini ta‘minlashga xizmat qilganligi bois strategik usullar sirasiga kiradi.

Murakkab organik sintezning strategiyasini ishlab chiqishda turli xil yondashuvlardan foydalaniadi. Ular orasidan retrosintetik analiz va ko‘p bosqichli reaksiyalar orqali sintezlar keyingi yillarda organik sintezda keng miqyosda qo‘llanilmoqda.

# **Mavzu №1. ORGANIK REAKSIYALAR KLASSIFIKATSIYASI. ORGANIK BIRIKMALAR SINTEZ QILISHNING ZAMONAVIY USULLARI**

## **I. Mavzu rejasi:**

- a) Organik reaksiyalar klassifikatsiyasi.
- b) Organik birikmalar sintez qilishning zamonaviy usullari.
- c) Hidrogenlash, galogenlash, degidrogenlash usullari.
- d) Uilkinson katalizatorlari, ularning tuzilishi va ishlatilishi.
- e) To'yingan uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari, mexanizmi.
- f) Alkanlarning termik va katalitik krekingi.
- g) Alkanlarni kreking qilish asosida sanoat miqyosida mahsulotlarning ishlatilishi.
- h) Olingan mahsulotlarning ishlatilishi.

**II. Tayanch iboralar:** organik reaksiyalar, almashinish, birikish, ajralish, qayta guruhlanish, oksidlanish-qaytarilish, kondensatsiya, polikondensatsiya, elektrofil, nukleofil, radikal, sintez, zamonaviy usullar, Uilkinson katalizatorlari, kreking, termik, katalitik.

**III. Darsning maqsadi:** Organik reaksiyalar klassifikatsiyasi to'g'risida; Organik birikmalarni sintez qilishning zamonaviy usullari to'g'risida; Hidrogenlash, gallogenlash, degidrogenlash usullari to'g'risida; Uilkinson katalizatorlari, ularning tuzilishi va ishlatilishi to'g'risida; To'yingan uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari, ularning mexanizmlari va qo'llanilishi to'g'risida; Alkanlarning termik va katalitik krekingi to'g'risida; Alkanlarni kreking qilish asosida sanoat miqyosida mahsulotlarning ishlatilishi to'g'risida; Olingan mahsulotlarning ishlatilishi to'g'risida talabalarga ma'lumotlar berish.

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

**V. Dars o'tish usuli:** Ma'ruza, Pinbord, Aqliy hujum.

**VI. Darsning mazmuni:**

### **Organik reaksiyalar klassifikatsiyasi**

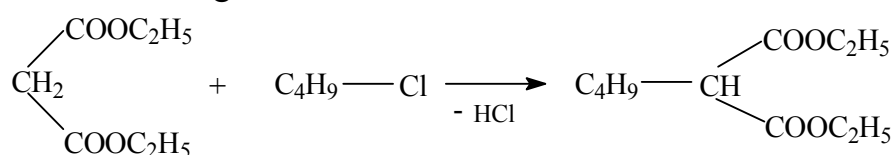
Organik kimyoda reaksiyalar tanlab olingan yo'lga qarab bir necha xil klassifikatsiyalanadi. Uglerod skeletining o'zgarishiga asoslanib, jarayonda ishtirok etayotgan zarrachalarning tabiatiga asoslanib, reagentlarning oksidlovchilik yoki qaytaruvchilik xarakteriga asoslanib struktur elementlarning birikishi yoki ajralishiga asoslanib hamda reaksiya kinetikasiga asoslanib klassifikatsiyalanishi mumkin. Yuqoridagi kretiyalarning har biri o'xshash

reaksiyalarni alohida guruhlarga ajratishga va ularni umumlashtirishga xizmat qiladi.

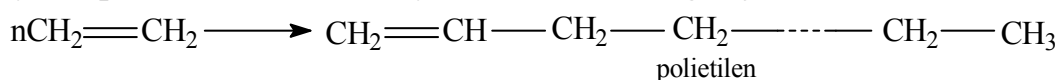
### **Organik reaksiyalarni uglerod skeletining o'zgarishiga qarab klassifikatsiyalash**

Uglerod skeletining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar organik sintezda keng qo'llaniladi. Ularga kondensatsiya, ajralish, qayta guruhlanish va funksional guruhlarining o'zgarishi kabi reaksiyalar kiradi.

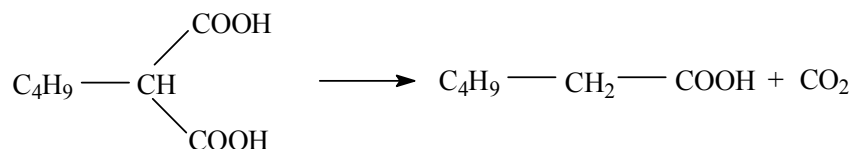
a) Kondensatsiya reaksiyalari: Uglerod skeletining o'zgarishi bilan boradigan bunday reaksiyalarga yangi uglerod-uglerod bog'larining hosil bo'lishi hisobiga uglerod atomlari sonining oshishi sodir bo'ladi. Masalan:



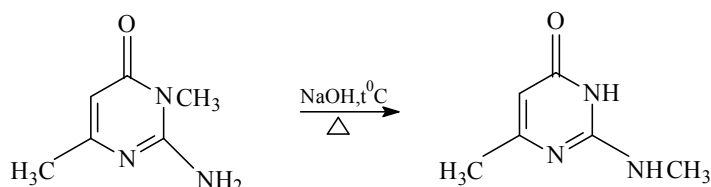
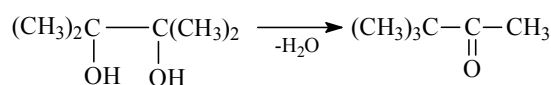
Bir xil struktur elementlardan yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lishi, ya'ni polimerlanishi reaksiyalari alohida sinfga ajratiladi. Masalan:



b) Ajralish reaksiyalari: Bunday reaksiyalarda uglerod-uglerod bog'ining uzilishi hisobiga birikmada uglerod sonining kamayishi sodir bo'ladi. Masalan:

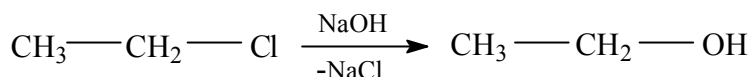


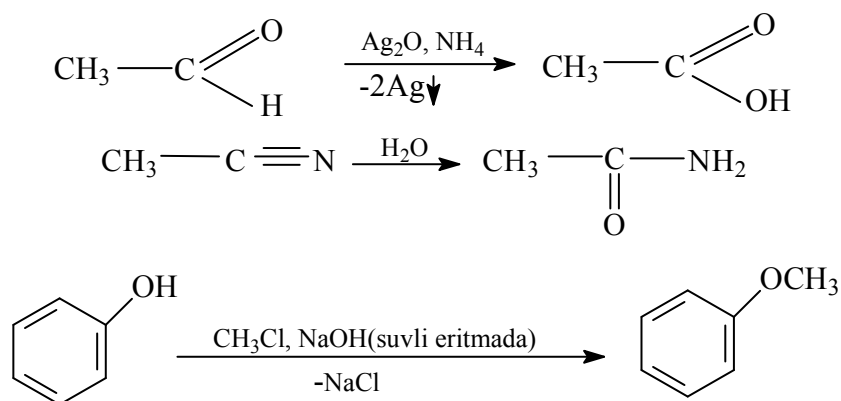
c) Qayta guruhlanish reaksiyalari: Bunday reaksiyalar natijasida uglerod-uglerod bog'larining soni o'zgarimasda lekin atomlarning nisbiy joylashuvi o'zgarishi yuz beradi. Masalan:



d) Funksional guruhlarining o'zgarishi: Bunday reaksiyalar natijasida uglerod skeleti o'zgarimasda, lekin funksional guruhlarining tabiati o'zgarishi sodir bo'ladi.

Bunday turdagi reaksiyalar eng muhim organik reaksiyalar sirasiga kiradi:

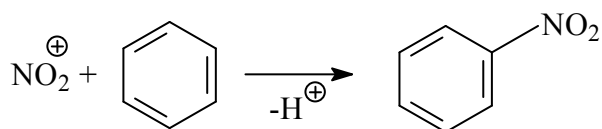




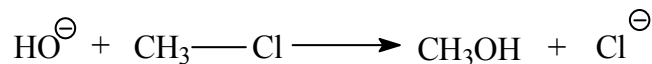
### Organik reaksiyalarni ta'sirlashuvchi zarralar tabiati bo'yicha klassifikatsiyalash

Bu klassifikatsiyani reaksiya mexanizmlarini o'rganish bo'yicha qo'llash joiz bo'ladi. Ular elektrofil, nukleofil, erkin radikal va elektrosiklik turlarga bo'linadi.

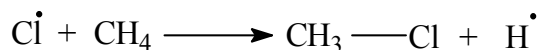
a) Elektrofil reaksiyalar. Bunday reaksiyalar elektron zichligi eng yuqori bo'lgan joyga elektron defitsit zarrachalarning hujumi bilan kechadi. Masalan:



b) Nukleofil reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda ishtirok etayotgan zarralar elektron zichligi eng kam bo'lgan joyga hujum qiladi. Masalan:

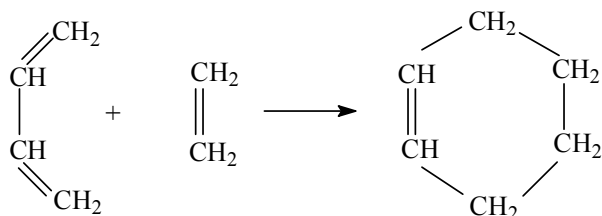


c) Erkin radikallar ishtirokida kechadigan reaksiyalar: Bunday reaksiyalar o'zida juftlashmagan elektronlar tutgan zarralar ishtirokida kechadi. Masalan:



Bunday reaksiyalarda asosiy rol ni radikallarning manbalari va nurlanish o'ynaydi.

d) Elektrosiklik reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda bog' tartibining o'zgarishi zaryadlangan zarralar yoki erkin radikallarning ishtirokisiz sodir bo'ladi. Masalan:



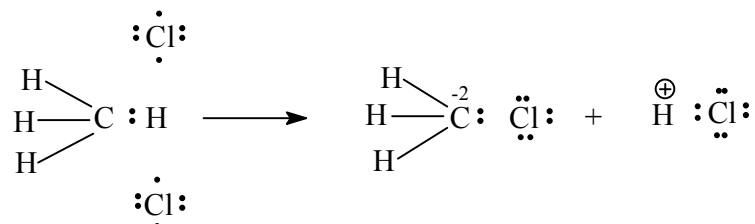
Bu reaksiyalar ko'pincha oddiy qizdirish yoki nurlanish natijasida sodir bo'ladi.



## Organik reaksiyalarni reagentlarning oksidlanish-qaytarilish xarakteri asosida klassifikatsiyalash

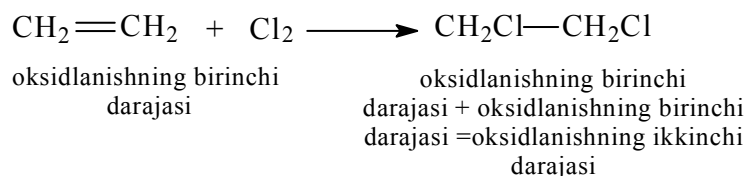
Bu klassifikatsiya jarayonda ishtirok etayotgan moddalarning stexiometrik nisbatlarini aniqlashda muhim ahamiyat kasb etadi. Bunday reaksiyalar oksidlanish va qaytarilish reaksiyalariga hamda oksidlanish-qaytarilish jarayonlarisiz boradigan reaksiyalarga bo'linadi.

- a) Oksidlanish reaksiyalari. Organik kimyoda oksidlanish darajasining ortishi kovalent bog' orqali bog'langan reagentlarning har biridan bittadan jami ikkita elektronning ajralishini talab etadi:

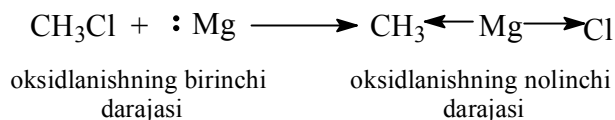


Shunday qilib, oksidlanish darajasi nolga teng bo'lgan uglevodorodni oksidlanish darajasi birga teng bo'lgan xlorli hosilaga o'tkazish uchun ikkita xlor atomi kerak bo'lar ekan. Bunda xlorning bitta atomi C-Cl bog' hosil qilish uchun elektron qabul qilib qaytariladi. Xuddi shunday jarayon xlorning ikkinchi atomi bilan ham sodir bo'lib, u xlorid kislotaning xlor ioniga aylanadi.

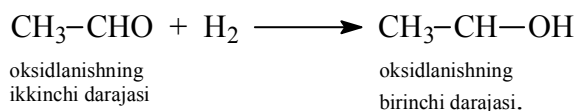
Xlor molekulasining uglerod-uglerod qo'sh bog'ga birikishi natijasida ham oksidlanish darajasining oshishi kuzatiladi. Bu jarayon ham ikkita elektronning ishtirok etishini talab qilib, natijada ikkita C-Cl bog' hosil bo'ladi.



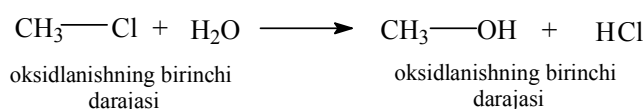
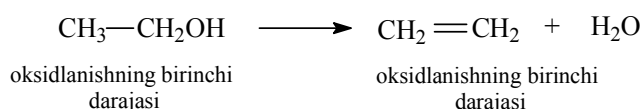
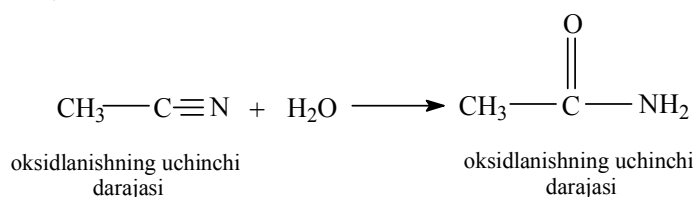
b) Qaytarilish reaksiyalari. Bu reaksiyalar reagent tomonidan organik modda molekulasiga elektron berish orqali sodir bo'ladi. Organik modda molekulasi oksidlanish darajasining bir birlikka kamayishi uchun ikkita elektronni qabul qilishi kerak bo'ladi.



Magniy metali metilxloridga ikkita elektron berib metilmagniy xloridni hosil qiladi. Bunda  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  ga aylanadi. Xuddi shuningdek atsetaldegid gidrogenlanganda ham vodorod atomidan ikkita elektronning o'tishi yuz beradi.



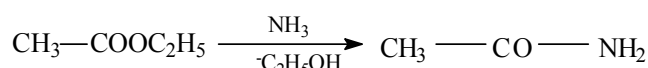
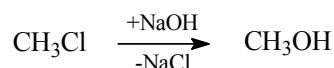
c) Oksidlanish-qaytarilish jarayonlarisiz kechadigan reaksiyalar. Bu reaksiyalarga misol tariqasida gidratlanish, degidratlanish va gidroliz reaksiyalarini keltirish mumkinki, ularda molekula oksidlanish darajasining o'zgarishi sodir bo'lmaydi.



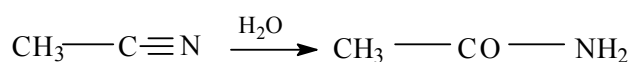
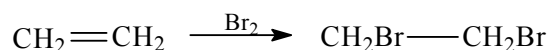
### **Organik reaksiyalarni struktur elementar birikishi yoki ajralishi bo'yicha klassifikatsiyalanishi**

Bu klassifikatsiya eng muhim klassifikatsiya hisoblanib, u o'rin almashinish, birikish, eliminlanish (ajralish), qayta gruppalanish va suqilib kirish orqali birikish reaksiyalariga bo'linadi.

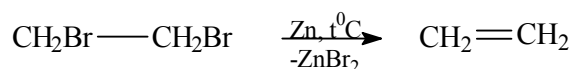
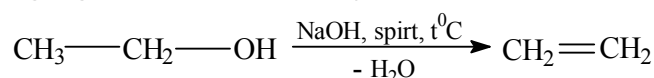
a) O'rin almashinish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda atom yoki atomlar guruhining molekula bilan bog'lanishi, boshqa guruhning esa ajralishi sodir bo'ladi. Masalan:



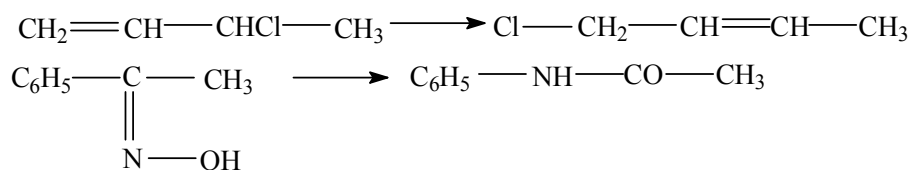
b) Birikish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda ikkita atom yoki atomlar guruhining uglerod skeletiga birikishi sodir bo'ladi. Masalan:



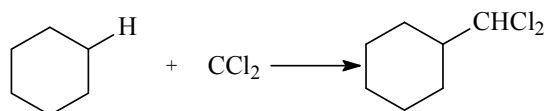
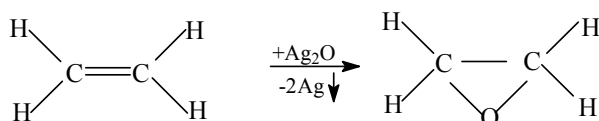
c) Eliminlanish (ajralish) reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda ikkita atom yoki atomlar guruhining uglerod skeletidan ajralishi sodir bo'ladi. Masalan:



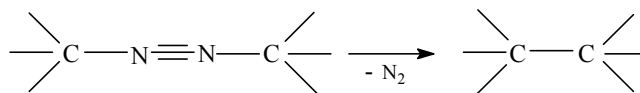
d) Qayta guruhlanish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda atom yoki atomlar guruhining molekulaning bir tomonidan ajralib boshqa tomoniga birikishi sodir bo'ladi:



e) Suqilib kirish orqali birikish reaksiyalari. Ba'zi bir reaksiyalarda  $\pi$ -yoki  $\sigma$ -bog'lar bilan bog'langan uglerod atomlari orasiga uglerod atomining yoki geteroatomning suqilib kirish orqali birikishi sodir bo'ladi:



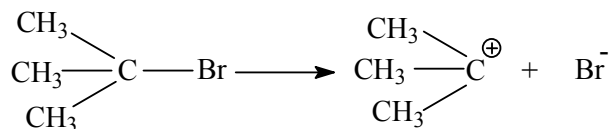
Teskari reaksiya juda kam uchraydi.



### Organik reaksiyalarni reaksiya kinetikasi bo'yicha klassifikatsiyalash

Reaksiya tezligi yoki dastlabki reagentning to'liq tugashi yoki oxirgi mahsulotning to'liq hosil bo'lishi orqali aniqlanishi mumkin. Agar kimyoviy reaksiya bir necha bosqichlarni o'z ichiga olsa, reaksiya kinetikasi ulardan eng sekin kechuvchi bosqich orqali aniqlanadi.

a) Birinchi tartibli reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda tezlikni aniqlovchi bosqichda faqat bitta molekula ishtirok etadi yoki ikkita reagentdan bittasi ortiqcha bo'lib, erituvchi rolini bajaradi. Masalan:



Bu holatda reaksiya tezligi monomolekulyar ajralish orqali aniqlanadi. Hosil bo'lgan ion tezda erituvchi bilan ta'sirlashadi.

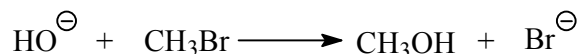
Ta'sirlashayotgan modda tugash tezligi uning konsentratsiyasiga proporsionaldir.

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

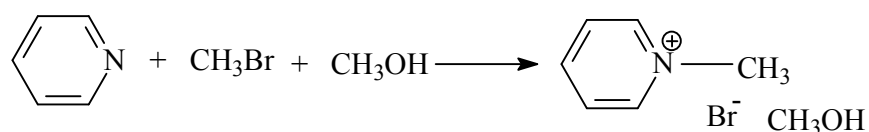
b) Ikkinchi tartibli reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda tezlikni aniqlash bosqichida ikkita komponent ishtirok etadi. Bunday reaksiyalarning tezligi har ikkala reagentlarning konsentratsiyalariga proporsional bo'ladi.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \cdot [B]$$

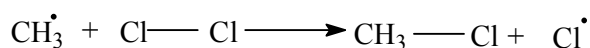
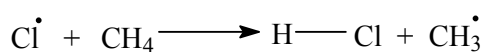
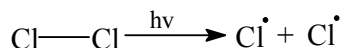
Masalan:



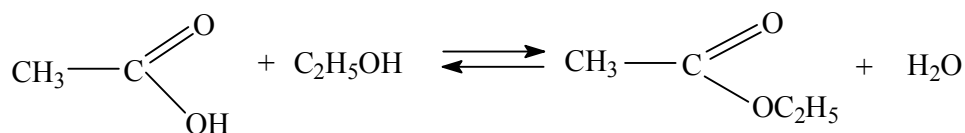
c) Uchinchi tartibli reaksiyalar. Bunday reaksiyalarning tezligini aniqlash bosqichida uchta komponent ishtirok etadi. Ular juda kam uchraydi. Bunday reaksiyalarning tezligi har uchchala komponentning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Masalan:



d) Zanjir reaksiyalar. Ba'zibir reaksiyalar boshlang'ich reaksiyon markazning yoki zarrachaning (ko'pincha radikalning) hosil bo'lishi bilan xarakterlanadi. Uning energiyasi bitta molekuladan boshqalariga uzatilishi natijasida ko'p sonli molekullarning o'zgarishiga sabab bo'ladi.



e) Muvozanatdagi reaksiyalar. Bunday reaksiyalar qaytar reaksiyalar ham deyiladi. Ularda reaksiya mahsulotlari o'zaro ta'sirlashib yana dastlabki moddalarni hosil qiladi. Bunday jarayon natijasida muvozanat holat yuzaga kelib, unda to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari tenglashadi. Eterifikatsiya reaksiyasi bunga yaqqol misol bo'ladi:



### Organik birikmalar sintez qilishning zamonaviy usullari

Hozirgi paytda xalq xo'jaligining taraqqiyotini kimyo fanisiz, jumladan organik kimyosiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Xalq xo'jaligining barcha sohalari zamonaviy kimyo fani va texnologiyasi bilan chambarchas bog'langan. Kimyo fanining zamonaviy tarqqiyoti organik sintez sohasida erishilgan beqiyos yutuqlar, ko'plab organik birikmalarning, jumladan tabiiy birikmalar bo'lmish

antibiotiklar, turli xil dorivor va yuqori molekulyar birikmalarning sintez qilinganligi bilan xarakterlanadi.

Organik kimyoda “sintez” termini ostida ma’lum kimyoviy va fazoviy tuzilishga ega bo’lgan molekulyar strukturani shakllantirish tushuniladi. Ba’zida sintez bitta bosqichdan iborat bo’lib, oz sonli operatsiyalarni o’zida mujassamlantirsa, ba’zida juda murakkab bo’lib, bir necha bosqichlarni o’z ichiga olishi mumkin. Organik sintezning maqsadi- turli xil fizikaviy, kimyoviy va biologik xususiyatlarga ega bo’lgan moddalarni olish yoki nazariyaning bashoratlarini tekshirishdan iborat.

Hozirgi paytda organik birikmalarning soni 30 mln.ga yaqinlashib, yanada yangi moddalarni sintez qilish imkoniyati mavjud. Kimyo laboratoriyalarida yuzlab yangi moddalarning sintezi amalga oshirilmoqda. Kundan-kunga yangi reaksiyalar ochilmoqda, organik reaksiyalarni sintez qilishning yangi usullari ishlab chiqilmoqda, kimyoviy reaksiyalarni stimullashning yangi usullari qo’llanilmoqda, kimyoviy birikmalarni tekshirishning yangi usullari ishlab chiqilmoqda. Zamonaviy organik sintez ko’p qirrali bo’lib, har qanday organik moddani sintez qilish imkoniyatiga ega.

### **Organik sintezning boshlanishi**

Organik sintez mustaqil soha sifatida nemis kimyogari Fridrix Vyoller tomonidan 1828-yilda tipik anorganik modda-ammoniy sianatdan korbamid (mochevina)ning sintez qilinishi bilan shakllana boshladi. Bu sintez vitalist olimlarning “organik moddalar biologik organizmlarning qandaydir “hayotiy kuchi” hisobiga vujudga keladi”, degan g’oyalariga keskin zarba bo’ldi.

Hozirgi zamoni organik sintez mahsulotlarisiz tasavvur qilib bo’lmaydi. Organik sintez yordamida kino va fototasmalar, yomg’irda kiyiladigan plashlar va o’yinchoqlar, sun’iy teri va materiallari, parket uchun ishlatiladigan plitkalar, sintetik tolalar, idishlar, trubalar, oziq-ovqatlarni o’rash uchun ishlatiladigan materiallar, kauchuk va rezina, oziq-ovqat bo’yoqlari va konservantlar, smolalar va plastiklar, gazmollar, portlovchi moddalar, dori-darmonlar, ro’zg’orda ishlatiladigan turli xil poroshoklar va yuvish vositalari, parfyumeriya va hatto sun’iy oqsillar ishlab chiqiladi. Ma’lumki hozirgi zamon hayotini bu narsalarsiz tasavvur qilish mutlaqo mumkin emas.

### **Organik sintezning yo’nalishi**

Organik sintezning shiddatli sur’atlarda rivojlanishi uning bir qancha sohalarining vujudga kelishiga sabab bo’ldi. Ularga spetsifik belgilarga ega bo’lgan: neft sintezi, kislotali kataliz, plazmosintez, metallorganik sintez, biologik faol moddalar sintezi, nozik organik sintez va “klik” (oddiy) sintez

kabilarni hamda muhitning sharoitiga qarab: gaz, suyuqlik va qattiq fazali sintezlarni; temperaturaga bog'liq ravishda: kriosintezga bo'linadi.

### Organik sintezning metodikasi

Organik sintezni amalga oshirish quyidagi ilmiy, tashkiliy va texnologik etaplarni o'z ichiga oladi: kerakli molekulaning strukturasi taqdim etiladi, sintez qilishning mumkin bo'lgan yo'llari ko'rib chiqiladi, kerakli ma'lumotlar va apparaturalar yig'iladi, kimyoviy reaksiyalar o'tkaziladi, oraliq va oxirgi mahsulotlar ajratiladi, ularning analizi, tozalash va modifikatsialash amalga oshiriladi, xavfsizlik choralari ko'riladi, ekologik nazorati va iqtisodiy analizi hamda boshqalar aniqlanadi.

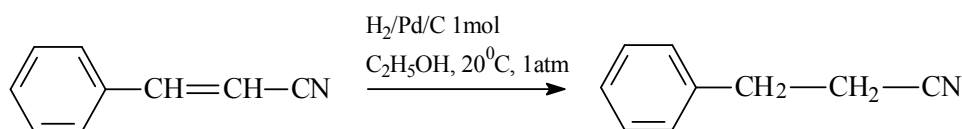
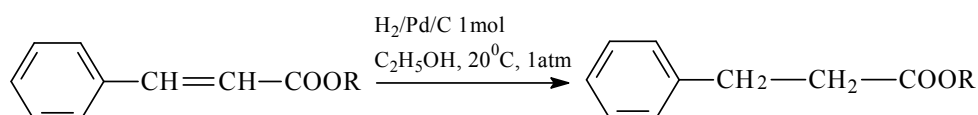
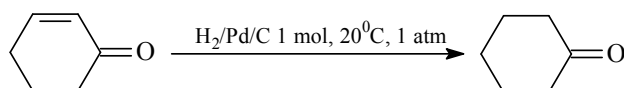
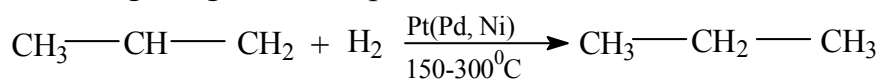
### Organik sintezning yutuqlari

R.Vudvord o'z shogirdlari bilan birgalikda xlorofill, tetrasiklin va vitamin B12 larni, V.Dyu Vin'o tomonidan peptid gormon oksitotsinning sintez qilinishi, X.Koran tomonidan DNK ning tarkibiy qismi bo'lgan biologik faol genning sintez qilinishi, insulin, vazopressin kabi gormonlarning sintez qilinishini keltirish mumkin.

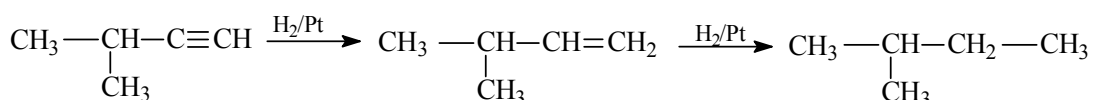
### Gidrogenlash, gallogenlash, degidrogenlash usullari

1. **Gidrogenlash.** Organik birikmalarni qaytarish yoki gidrogenlash:

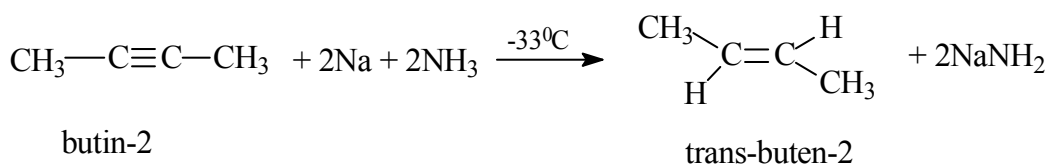
a) Alkenlarni gidrogenlash orqali alkanlar olish:



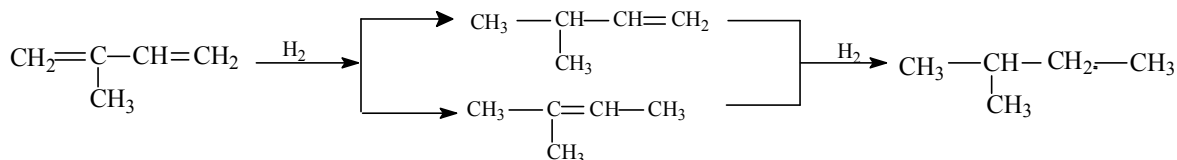
b) Alkinlarni gidrogenlash natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi.



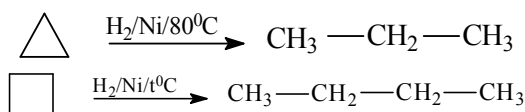
Shuningdek, qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning stereoselektiv kechishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) metali bilan yoki  $\text{LiAlH}_4/\text{TGF}/t^\circ\text{C}$  ta'sirida qayratib, trans-alkenlar olinadi.



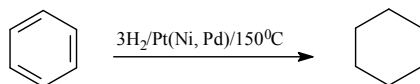
c) Diyen uglevodorodlarini gidrogenlanganda avval alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi:



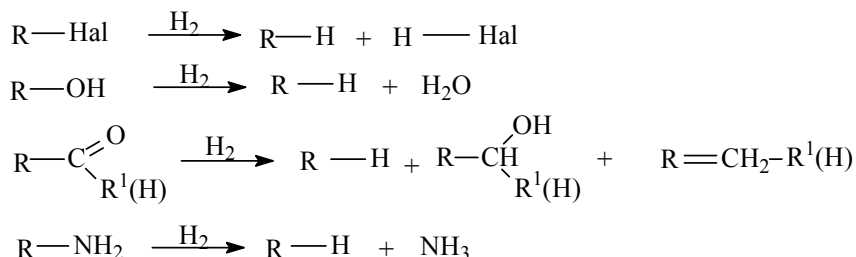
d) Sikloalkanlarning boshlang'ich vakillari gidrogenlanganda alkanlar hosil bo'ladi:



e) Arenlar qiyin sharoitlarda gidrogenlanib sikloalkanlar olinadi:



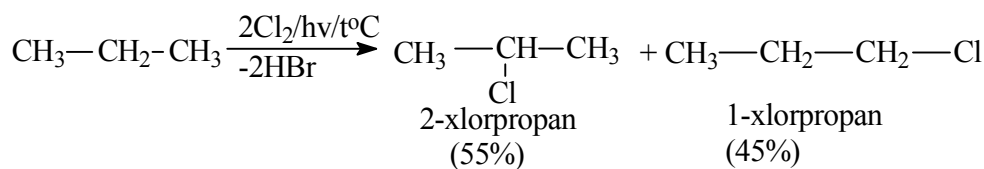
f) Shuningdek turli xil organik moddalar qaytarilganda ham alkanlar hosil bo'ladi.



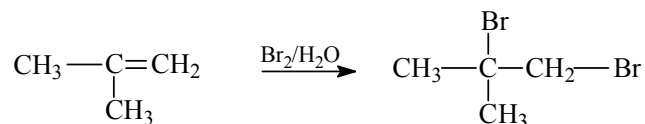
## 2. Gallogenlash (Gallogenlarning F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> birikishi).

Ftorning birikishi portlash orqali kechadi, chunki bunda katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Yodning birikishi esa asta-sekinlik bilan kechadi. Brom va yodlarning reaksiyalari- bu sifat va miqdoriy analitik reaksiyalarga kiradi.

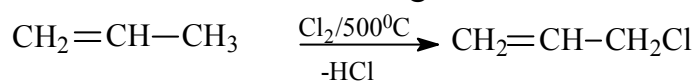
a) Alkanlarning xlorlanishi ultrabinafsha nurlar ta'sirida boradi. Bunday reaksiyalarga barcha uglevodorodlar kirishadi. Ammo alkan tuzilishi murakkab bo'la borishi bilan juda ko'p xlorli hosilalar aralashmasi hosil bo'ladi. Uchlamchi ugleroddagi vodorod atomining xlorga almashinish mahsuloti yuqori unumda olinadi. Reaksiyon qobiliyati juda yuqori bo'lgan xlor radikalining reaksiyon qobiliyati juda past. Brom radikali esa xlorga nisbatan reaksiyaga sust kirishadi, uning tanlab ta'sir qilish qobiliyati juda yuqori.



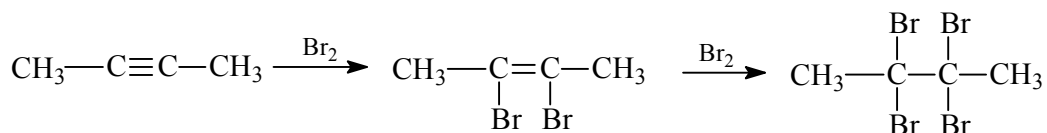
b) Alkenlarga galogenlar birikishidan o'zaro qo'shni uglerod atomlarida galogen bo'lgan digalogenalkanlar hosil bo'ladi. Reaksiya elektrofil mexanizmida boradi.



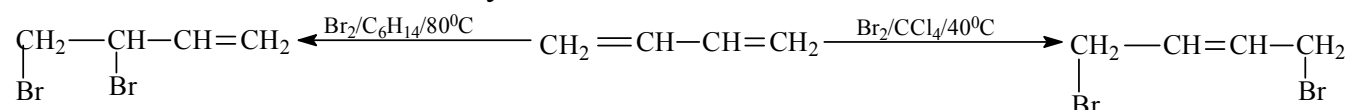
Alkenlar gaz fazada 500<sup>0</sup>C faroratda xlor bilan ta'sirlashsa reaksiya to'yingan uglerod atomida almashinish hisobiga boradi:



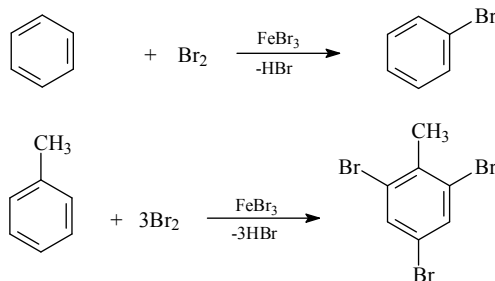
c) Alkenlarga galogenlar birikishida dastlab digaloidalkenlar, so'ngra tetragaloidalkanlar hosil bo'ladi. Reaksiya elektrofil mexanizmida boradi:



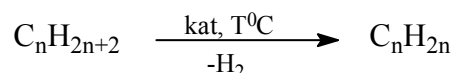
d) Alkadiyenlarga galogenlarning birikishi. Butadiyen-1,3 ga bromning birikishi CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> kabi erituvchilarda past haroratlarda olib borilsa asosiy mahsulot sifatida 3,4-dibrombuten-1, yuqori haroratda esa 1,4-dibrombuten-2 hosil bo'ladi. Bunda ham reaksiya elektrofil mexanizmida boradi:



e) Aromatik uglevodorodlar galogenlar bilan Lyuis kislotalari ishtirokida reaksiyaga kirishganda galogenli hosilalar hosil bo'ladi. Reaksiya elektrofil o'rin almashinish mexanizmi bo'yicha boradi.

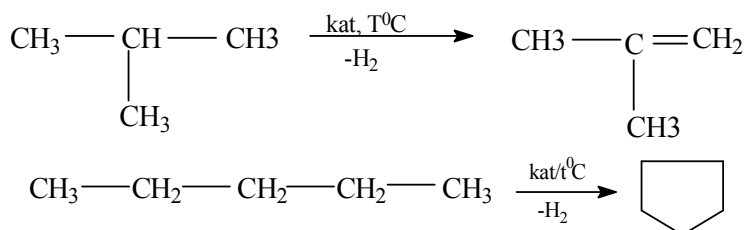


**3. Degidrogenlash.** Bu reaksiyasiyalar alkanlardan vodorod ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar turkumidan iborat (E):

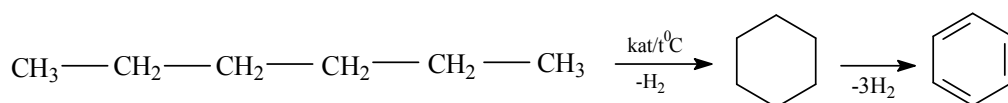




Agar alkanlardan vodorodning ajralishi E<sub>1,2</sub>-mexanizm bo'yicha sodir bo'lsa alkenlar, E<sub>1,3</sub>, E<sub>1,4</sub>, E<sub>1,5</sub>, E<sub>1,6</sub>-mexanizmlarda kechganda esa sikloalkanlar hosil bo'ladi.

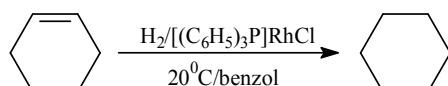


Shu usulda sanoatda neftdan siklogeksan olish jarayoni "neftni aromatlash" deb ataladi.

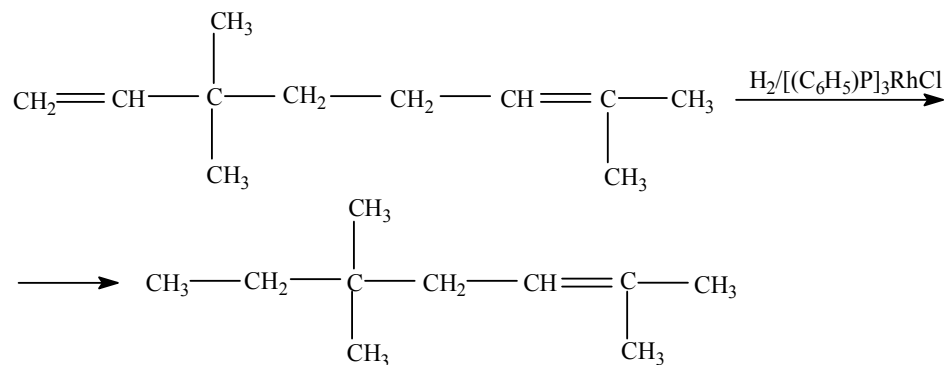


### Uilkinson katalizatorlari, tuzilishi, ishlatilishi

Zamonaviy organik kimyoda metall katalizatorlari sirtida gidrogenlash (geterogen usul) o'rnini tobora samarali bo'lgan (gomogen) eritmada metall komplekslarini qo'llash usuli egallamoqda. Geterogen katalizda uchraydigan alkenning izomerlanishi C-C oddiy bog'larning uzilishi kabi salbiy holatlar gomogen katalizda sodir bo'lmaydi. Shunday katalizatorlardan biri 1973-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan kimyogar olim Jefre Uilkinson sharafiga atalgan tris-(trifenilfosfin) rodiyxlorid (Uilkinson katalizatori) oddiy sharoitda qo'shbog'ni gidrogenlashda samarali ishlatiladi.

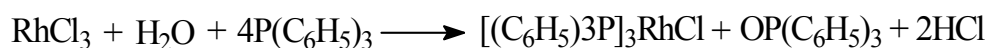


Mono -va di- almashgan C=C qo'shbog'larni gidrogenlash tezliklari tri- va tetra- almashgan qo'shbog'larga nisbatan turlicha bo'lganligi sababli gomogen kataliz selektiv gidrogenlashda ishlatilishi mumkin:

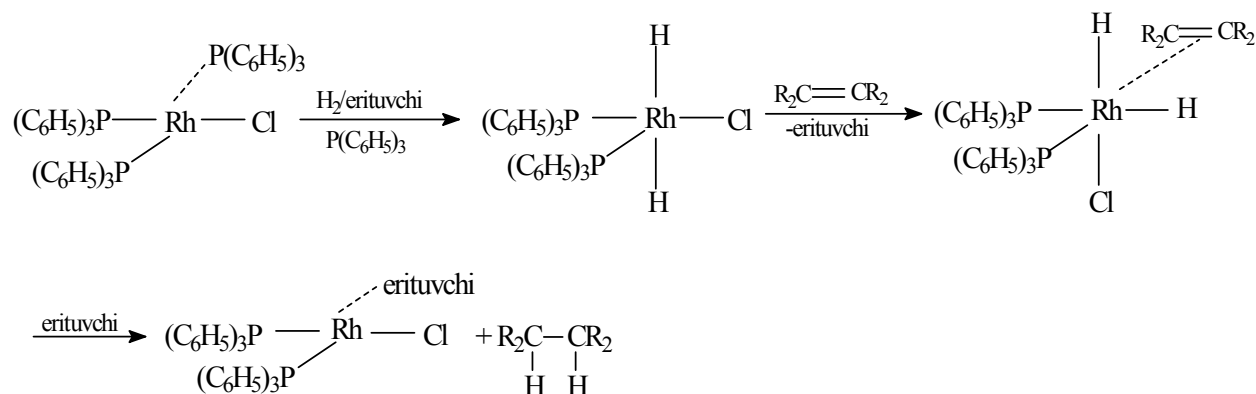


Uilkinson katalizatori molekulasida 16-elektronli tekis kvadtat kompleks. U rodiy(III) xloridning ortiqcha trifenilfosfin bilan qaynoq etanoldagi ta'siridan

olinadigan qizil jigarrang kukun. Uni olishda trifenilfosfinning bir qismi qaytaruvchi sifatida qatnashadi va trifenil fosfin oksidiga o'tadi:



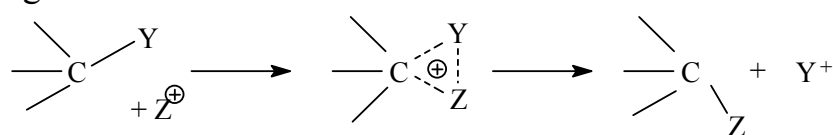
Uilkinson katalizatori alkenlarni gomogen gidrogenlashda katalizator bo'lib, vodorod bilan  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhH}_2\text{Cl}$  birikmasini hosil qiladi, u esa alken molekulasini tarkibiga ikkita vodorod olib kiradi:



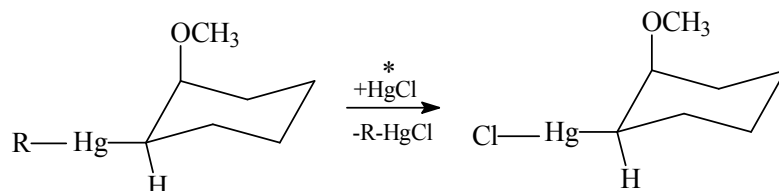
### To'yingan uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari, mexanizmi, ishlatilishi

To'yingan uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalarini bir necha turga bo'lish mumkin.

1) Ikkilamchi tartib bo'yicha boradigan elektrofil o'rin almashinish reaksiyalari  $S_E2$ . Bu reaksiya frontal hujum vositasida amalga oshiriladi. Elektrofil agent vakant orbitaldagi  $\sigma$  juftga hujum qilganda diboranga o'xshagan ikki ekelektronli uch markazli oraliq holat yuzaga keladi. Unda uglerod atomi besh bog'ga ega bo'ladi:

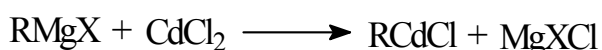


Bu mexanizm konfiguratsiyaning saqlanishini ta'minlaydi. U simob organik birikmalarni nishonlangan simob(II) xlorid bilan o'rin almashinish reaksiyalarida o'z isbotini topgan.

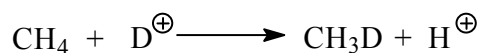


Elektrofil o'rin almashinish reaksiyalari elektrofil reagenlar va ularning faol formalarida quyidagi holatlarda sodir bo'ladi:

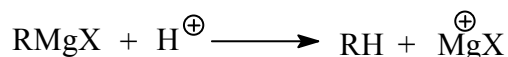
metall-metal:



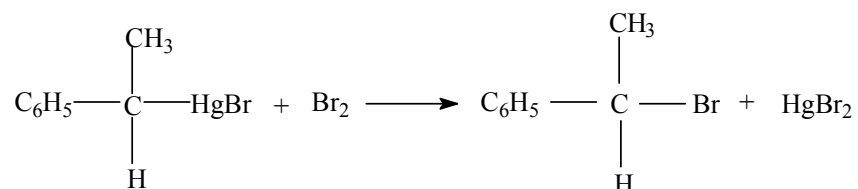
proton-proton:



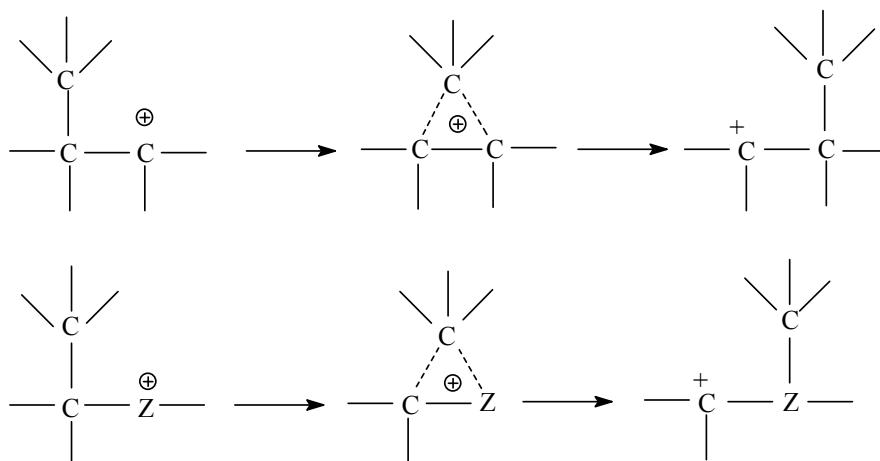
metal-proton:



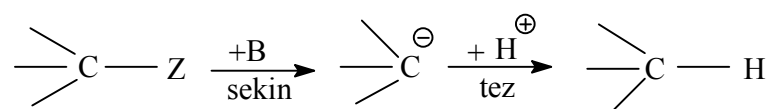
metal-galogen:



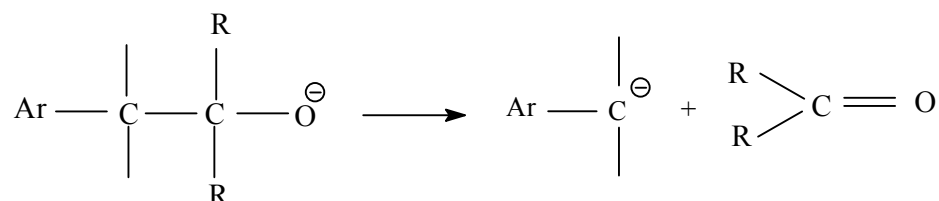
Klassik formada  $\sigma$  bog'da elektrofil o'rin almashinish elektronodefitsit uglerod yoki geteroatomli faol zarrachalar ta'sirida vujudga keladigan ko'chib o'tish bilan boradigan kayta guruhlanishlarda ham kuzatiladi. Bunday qayta guruhlanishlarda ko'chib o'tganda uglerod atomi o'z konfiguratsiyasini saqlab o'tadi:



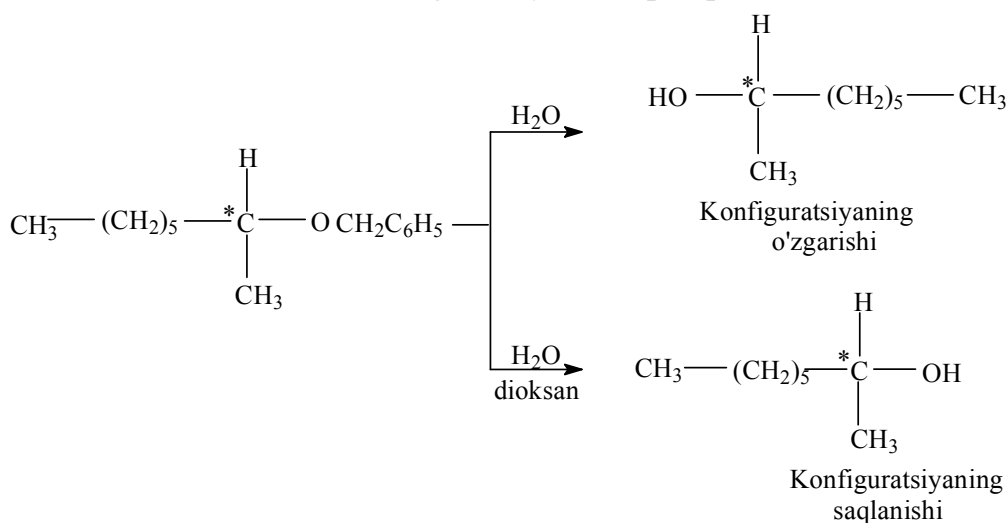
2) Birlamchi tartib bo'yicha boradigan elektrofil o'rin almashish reaksiyalari  $S_{E1}$ . Bunda reaksiya tezligni belgilovchi boshqich bo'lib  $S_{E1}$  mexanizm bo'yicha kechuvchi nukleofil zarrachaning ajralib chiqishi (karbanioning hosil bo'lishi sababli ionlanish) hisoblanadi, hatto bunda hosil bo'ladigan faol zarracha nukleofil harakterga ega bo'lsada, bu jarayon asoslar ishtirokida oson kechadi:



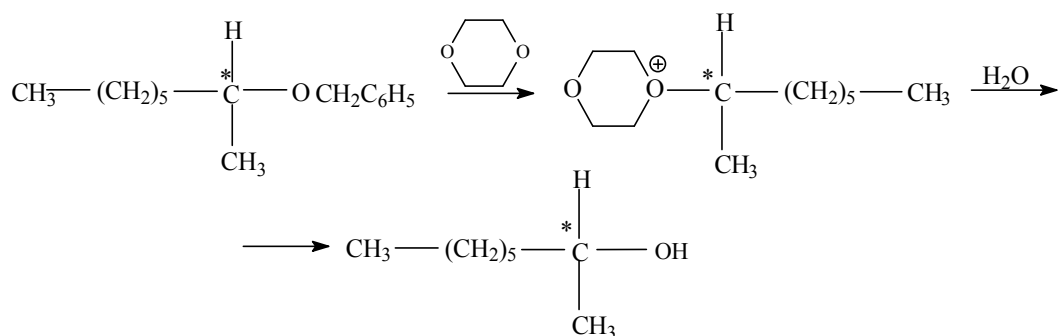
Elektrofil zarracha sifatida ajralib chiqadigan guruh ko'pincha oksanionning, xususan, alkagolyatning parchalanishida hosil bo'ladi.



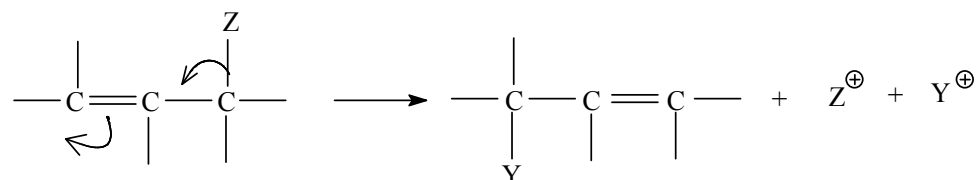
Bunday reaksiyaning stereokimyosi ko'p jihatdan qo'llanilayotgan erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, p-brombenzolsulfonat oktanol-2 ning suvdagi solvolizi konfiguratsiyaning to'liq o'zgarishiga olib kelsa, dioksan ishtirokida esa konfiguratsiya to'liq saqlanadi.



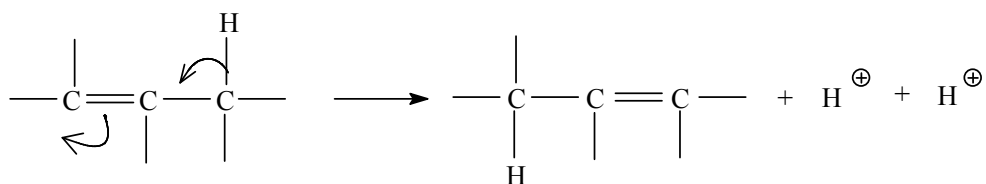
Ikkinchi holatda konfiguratsiyaning saqlanishi S<sub>N</sub>2 reaksiya natijasida ketma-ket ikki marta konfiguratsiyaning o'zgarishi bilan tushuntiriladikim, oraliq bosqichda beqaror oksoniy birikma hosil bo'ladi.



3) Allilli hosilalardagi elektrofil almashinish. Allilli hosilalarga elektrofil qoldiqning kirishi chiqib ketayotgan qoldiq o'rniga bo'lmasdan boshqa holatda bo'ladi. Bu reaksiya S<sub>E</sub>2<sup>1</sup> mexanizmda kechadi.



Bu reaksiyaning stereokimyosi antrafatsial xarakterga ega. Bunga misol sifatida kislotali muhitda qo'shbog'ning ko'chishini keltirish mumkin.



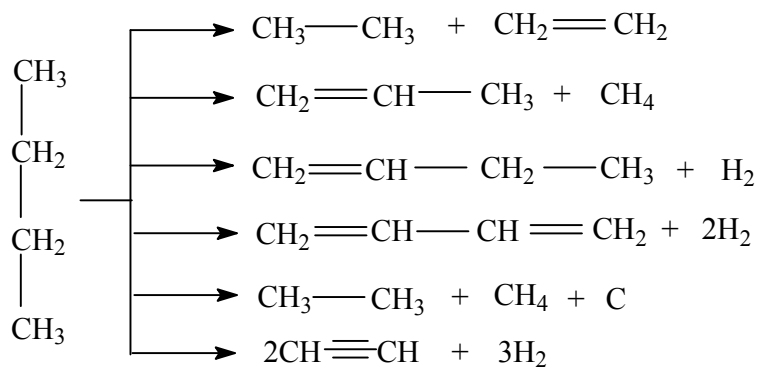


## Alkanlarning termik va katalitik krekingi. Alkanlarni kreking qilish asosida sanoat miqosida mahsulotlarning ishlab chiqarilishi. Olingan mahsulotlarning ishlatilishi.

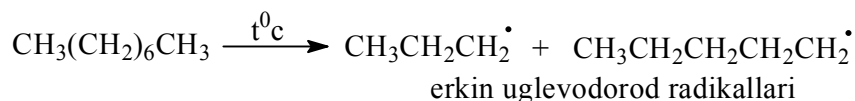
Alkanlar ham boshqa organik moddalar singari uncha yuqori bo'lmagan haroratlarda barqaror bo'ladi. Harorat ko'tarilganda esa ular C-C (parchalanish reaksiyasi) va C-H (degidrogenlanish reaksiyasi) bog'larning uzilishi bilan parchalanadi. Uglevodorodlarning termik parchalanishi bilan kechadigan kimyoviy jarayonlar-*kreking* deb aytiladi. Kreking jarayonlari xalq xo'jaligida katta ahamiyatga ega hisoblanadi.

Kreking katalizator ishtirokisiz (termik kreking) va uning ishtirokida katalitik yoki termokatalitik kreking amalga oshirilishi mumkin. Yanada yuqoriroq haroratlarda (700-800<sup>0</sup>C) termik parchalanish *piroliz* deb ataladi. Pirofiz natijasida alkanlar chuqur o'zgarishlarga uchraydi va bunda qisman uglerod ham hosil bo'lishi mumkin. Termik parchalanishda uglerod bog'ining uzilishi va degidrogenlanish natijasida alkanlarning izomerlanishi va siklizatsiyasi yuz berishi mumkin.

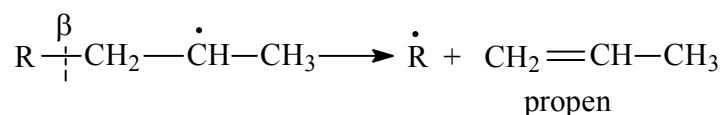
Krekingda hosil bo'ladigan mahsulotlarning xarakteri alkanning tuzilishiga termik ta'sirga (harorat, jarayonning davomiyligi va hokazo) katalizator ishtiroki va uning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, n-butanning krekingida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



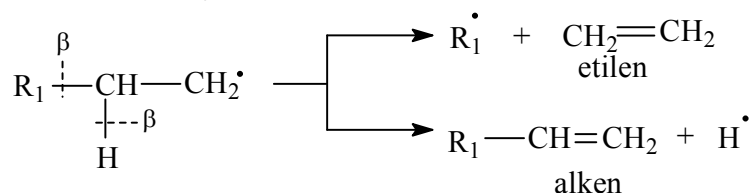
Termik va katalitik kreking turli xil mexanizmlarda kechadi. Termik krekingda C-C bog'ning gomolitik uzilishi sodir bo'lib, radikallar hosil bo'ladi:



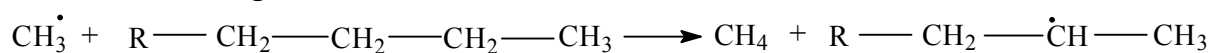
Erkin radikallar o'ta reaksiyon qobiliyatli zarrachalar bo'lib, ular qisqa vaqtlar ichida mavjud bo'ladi. Eng barqaror metil va etil radikallarining yashash davri 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> sekundni tashkil etadi. Murakkab radikallardan ancha oddiyroq radikallar va alkenlar hosil bo'ladi:



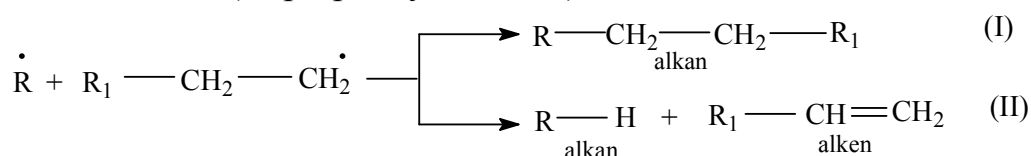
Bu jarayon oxir-oqibatta oddiy metil va etil radikallari, alkenlar va atomar vodorod hosil bo'lishi bilan yakunlanadi:



Hosil bo'lgan metil va etil radikallari alkan molekulasini bilan ta'sirlashadi:

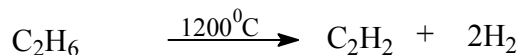
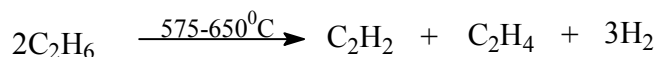
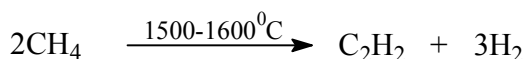


Hosil bo'lgan radikal keyingi o'zgarishlarga uchraydi. Ikkala radikal o'zaro birikkanda (rekombinatsiya, I) ancha murakkab tizimli alkan yoki alkanlar va alkenlar aralashmasi (disproporsiyalanish, II) hosil bo'ladi:



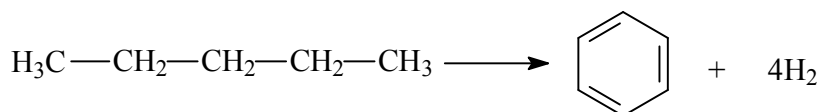
Erkin radikallarning parchalanishi qoidaga binoan juftlashmagan elektron tutgan uglerod atomiga nisbatan  $\beta$ -holatda kechadi.

Quyidagi misollarda alkanlarning pirolizi yoki termik krekingi natijasida qaysi mahsulotlar olinishi ko'rsatilgan:



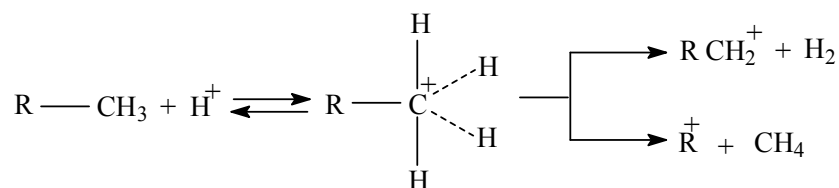
Uzunroq uglerod zanjirli alkanlar to'yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi yoki kichik molekulyar massali uglevodorodlarga parchalanadi (yuqorida butan misolida ko'rib o'tildi).

Oltita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar katalizator ishtirokida siklik shaklga o'tib, benzol va uning gomologlariga aylanadi:



Bu reaksiya alkanlarning aromatizatsiyasi yoki degidrosiklizatsiyasi deb yuritiladi.

Katalitik krekningda alkan molekulasining parchalanishi geterolitik tarzda karboniy ionining hosil bo'lishi bilan kechadi:



Uchlamchi karbokationlar barqarorligi yuqori bo'lganligi uchun qayta gruppalanish jarayoni asosan tarmoqlangan alkanlar hosil bo'lishi tomonga yo'naladi.

Alkanlarning katalitik krekningi jarayonida izomerlanishi sanoat miqyosida yuqori sifatli motor yoqilg'isi ishlab chiqarishda tatbiq etilishi mumkin.

### Nazorat savollari

1. Organik reaksiyalar uglerod skeletining o'zgarishi bo'yicha qanday klassifikatsiyalanadi?
2. Organik reaksiyalar reagentlarning oksidlanish-qaytarilish harakteri asosida qanday klassifikatsiyalanadi?
3. Organik reaksiyalar struktur elementlar birikishi yoki ajralishi bo'yicha qanday klassifikatsiyalanadi?
4. Organik reaksiyalar ta'sirlashuvchi zarrachalar, tabiati bo'yicha qanday klassifikatsiyalanadi?
5. Organik reaksiyalar reaksiya knetikasi bo'yicha qanday klassifikatsiyalanadi?
6. Organik birikmalarni sintez qilishning zamonaviy usullari to'g'risida so'zlab bering.
7. Organik sintezning tarixini so'zlab bering.
8. Organik sintezning metodikasi to'g'risida so'zlab bering.
9. Organik sintezning yutuqlari to'g'risida so'zlab bering.
10. Organik birikmalarni gidrogenlash reaksiyalari ga misollar keltiring.
11. Galogenlash reaksiyalariga misollar keltiring.
12. Degidrogenlash reaksiyalariga misollar keltiring
13. Uilkinson katalizatorlarining tuzilishi va ishlatilishini misollar orqali tushintiring.
14. S<sub>E</sub>2 mexanizm bo'yicha boradigan elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga misollar keltiring.
15. S<sub>E</sub>1 mexanizm bo'yicha boradigan elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga misollar keltiring.
16. Allilli hosilalarning elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga misollar keltiring.
17. Yenollarda elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga misollar keltiring.



## **Mavzu №2. ALKENLARNING METATEZIS REAKSIYASI**

### **I. Mavzu rejası:**

- a) Alkenlarning metatezis reaksiyasi;
- b) Grabbs katalizatorlari, tuzilishi;
- c) Metatezis reaksiyalari orqali sikloalkanlar, striol va boshqa birikmalar olish;
- d) Alkenlarni gidroborlash reaksiyalari, reaksiya mexanizmi bo'yicha asoslash;
- e) Alkenlarni palladiy katalizatorlari ishtirokida oksidlash;
- f) Vaker jarayon, mexanizmi;
- g) Selektiv oksidlash;
- h) Organik birikmalarda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini nazariy asoslash;
- i) Alkenlarda  $\alpha$ -holatga boradigan reaksiyalar.

**II. Tayanch iboralar:** Alken, metatezis reaksiyalari, Grabbs katalizatorlari, sikloalkan, gidroborlash, Markovnikov qoidasi, palladiy katalizatorlari, Vaker jarayon, selektiv oksidlash, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

**III. Mavzuning maqsadi:** Alkenlarning metatezis reaksiyasi to'g'risida; Grabbs katalizatorlari, ularning tuzilishi to'g'risida; Metatezis reaksiyalari orqali sikloalkanlar olish to'g'risida; Alaknlarning gidroborlash reaksiyalari, reaksiya mexanizmi, gidroborlashdagi yo'naltirish to'g'risida; Markovnikov qoidasini reaksiya mexanizmi bo'yicha asoslash to'g'risida; Alkenlarni palladiy katalizatorlari ishtirokida oksidlash to'g'risida; Vaker jarayoni va uning mexanizmi to'g'risida; Selektiv oksidlash to'g'risida; Organik birikmalarda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini nazariy asoslash to'g'risida; Alkenlarda  $\alpha$ -holatga boradigan reaksiyalar to'g'risida talabalarga ma'lumotlar berish.

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

**V. Dars o'tish usuli:** Ma'ruza, klaster, Pinbord, aqliy hujum.

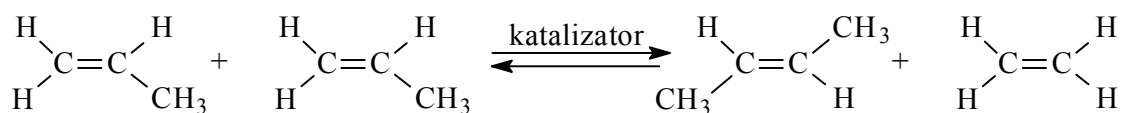
**VI. Mavzuning mazmuni:**

### **Alkenlarning metatezis reaksiyasi**

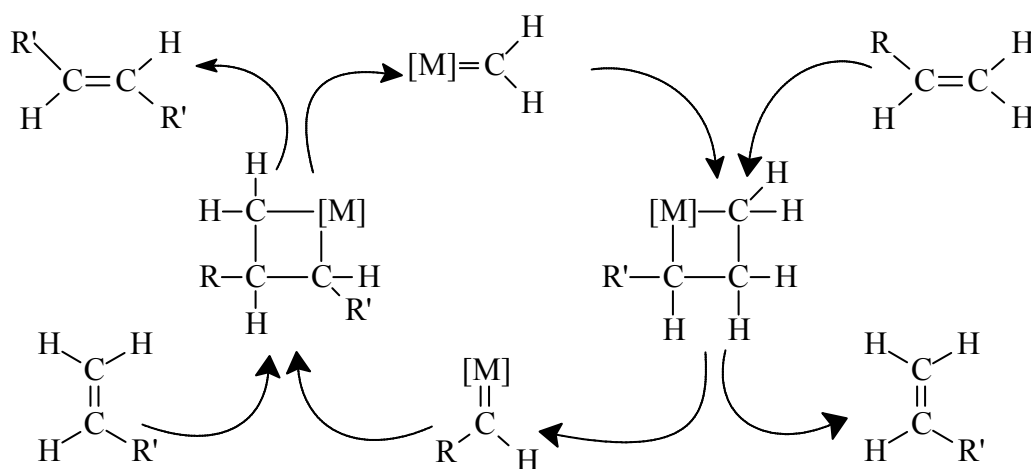
Metatezis (alkenlar dismutatsiyasi, alkenning umumiy tuzilishi va qo'shbog'i saqlangan holda atomlar almashinishi) – olefinlarning katalitik qayta guruhlanishi bo'lib nozik organik sintezda katta o'rin tutadi. Bunday reaksiyalar yordamida ma'lum bog'larni uzish, boshqalarni hosil qilish mumkin. Ochiq uglerod zanjirlarini halqaga aylantirish va aksincha halqali monomerlarni polimerlash imkoniyatlari mavjud. Metatezisdan foydalanib yangi polimerlar, yonilg'i qo'shimchalari, biologik faol birikmalar, dorivor moddalar va boshqalar

olinadi. Masalan, boshqa usullar yordamida olib bo'lmaydigan hasharotlar feremonlarning sintezi metatezis reaksiyalari orqali amalga oshirilgan. Nobel mukofotining 2005-yilgi sovrindorlari (Shovin, Grabbs, Shrok) kashf etgan metatezis usuli qo'llanilganda kimyo sanoatida mahsulot ishlab chiqarish arzonlashadi va jarayon ekologik toza amalga oshiriladi.

Alkenlarning katalitik metateza yordamida ikki molekula propendan buten va eten olish mumkin:

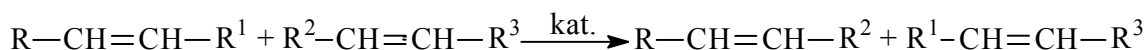


Metatezis jarayonida dastlabki moddalardan mahsulotlarga o'tishda uchta uglerod atomi va bitta metal atomidan iborat to'rt a'zoli halqa hosil bo'ladi:

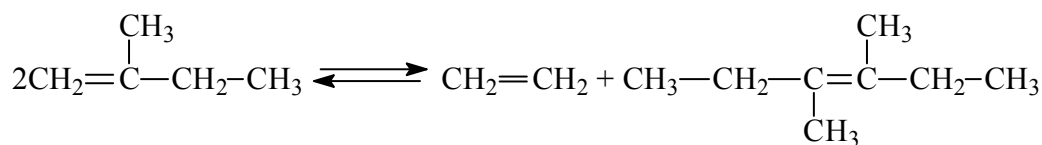


Keyinchalik halqa ochiladi va qo'shboq' boshqa uglerod atomlari orasida qayta hosil bo'ladi. Yangi alken olinadi va biroz o'zgargan katalizator ajraladi. Katalizator (W, Mo va Ru birikmalari) yana dastlabki modda bilan reaksiyaga kirishib jarayonni takrorlaydi.

Metatezis reaksiyasi XX asr o'rtalarida etilening polimerlanishini o'rganish jarayonida aniqlanib, 1966 yilda buten-2 ni sanoat miqyosida sintez qilishda ishlatilgan. Alkenlar  $\text{WCl}_6$  katalizatori ishtirokida metatezisga uchraydi (Kalderon, Chen va Skott, 1967 yil):

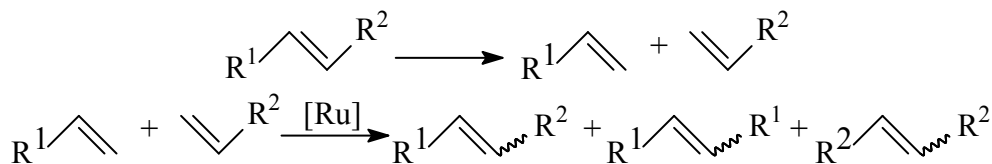


Metatezis preparativ kimyoda juda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Grabbsning tadqiqot guruhi alkenlar metatezisida yangi turdagi Ru alkiliden kompleksi katalizatorlarini ishlab chiqdilar. Shrok alkenlar metatezisida birinchi marta metalorganik katalizatorlarni qo'llangan (1990 yil). Metatezis Ru li katalizator ishtirokida suvli eritmada ham amalga oshirilgan (2008y). 2-Metilbuten-1 ning metatezisi muvozanatini etilen gazini sistemadan chiqarib yuborish natijasida o'ngga siljitib 95% unumda 3,4-dimetilgeksen-3 olish mumkin:

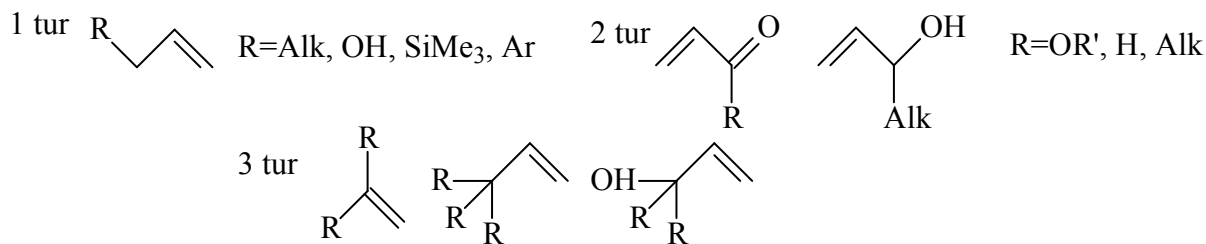
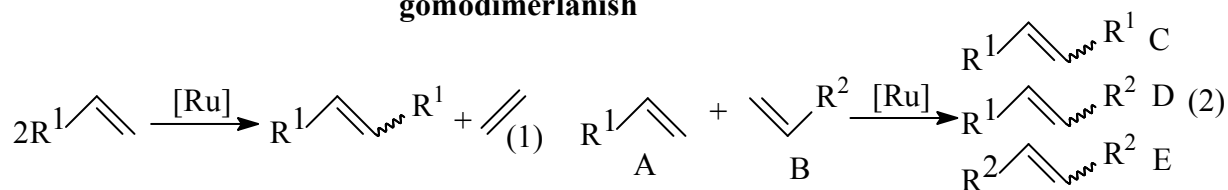


Reaksiya natijasida *tsis*- va *trans*-izomerlar aralashmasi olinsa ham, odatda, termodinamik barqaror *trans*-izomer ulushi ko'proq bo'ladi.

#### kross-metatezis



#### gomodimerlanish



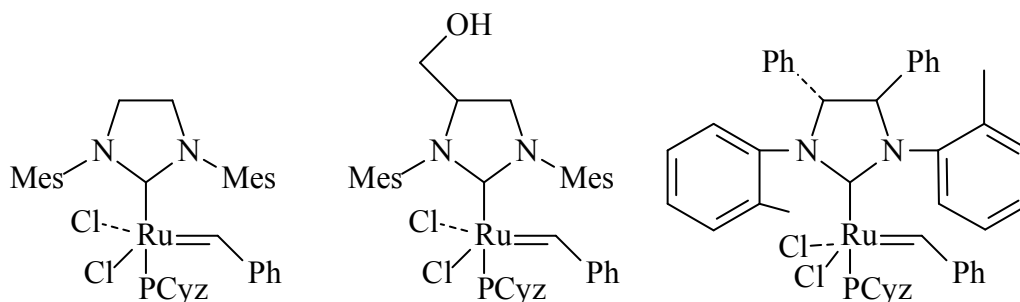
A:B nisbati	D-mahsulot unumi
1:1	50%
2:1	66%
4:1	80%
10:1	91%
20:1	95%

### Grabbs katalizatorlari, tuzilishi

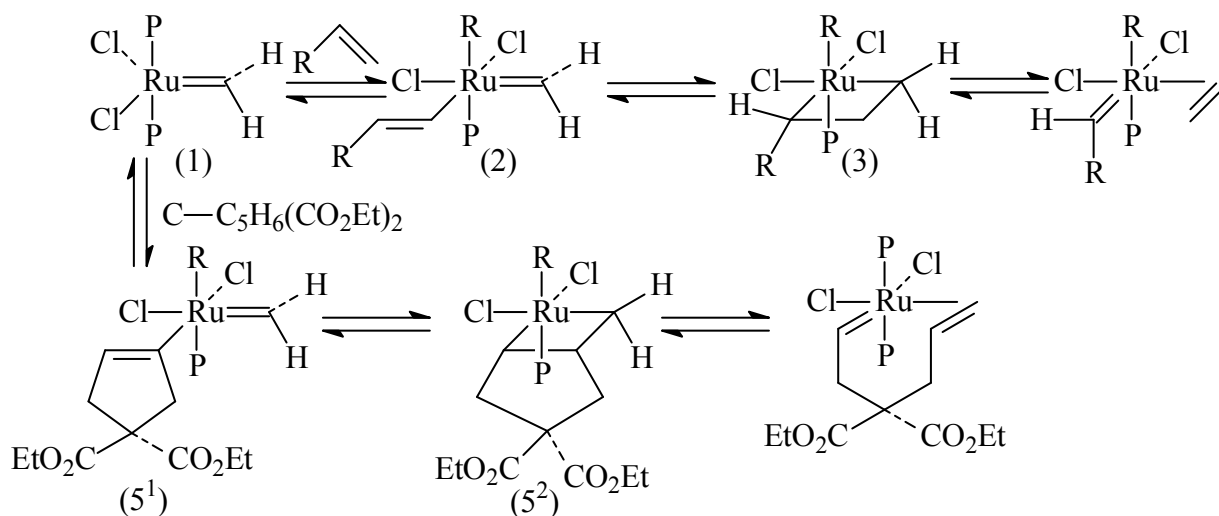
Grabbs katalizatorlari – turli xil jarayonlarda (halqaning ochilishi va polimerlanish bilan boradigan, halqalanish bilan boradigan, o‘rinbosarlarning qayta taqsimlanishi va halqaning ochilishi bilan boradigan) yuqori reaksiya qobiliyat namoyon etadigan va turli xil funksional guruhga nisbatan yuqori tolerantlik namoyon qiladigan ruteniyli katalizatorlardan iborat.

Ruteniyli katalizatorlar havoga, namlikka va erituvchilardagi oz miqdordagi qo‘shimchalarga nisbatan past sezgirlikka ega bo‘ladi. Bunday katalizatorlar ochiq havoga bir necha hafta mobaynida parchalanmasdan saqlanishi mumkin. Odatda Grabbs katalizatorlari ishtirokida boradigan

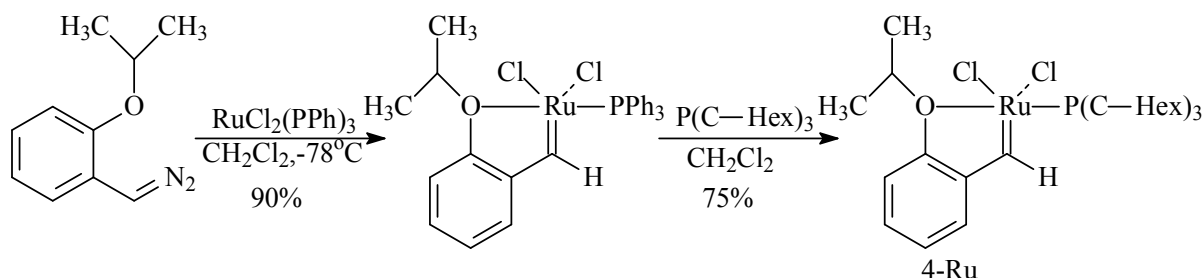
reaksiyalar molibdenli katalizatorlarga nisbatan sekin borsada, lekin ular tannarxining arzonligi, oson tayyorlanishi ularni qo‘llashga imkoniyat yaratadi.



Sxema va ta‘sir qilish mexanizmi quyidagicha bo‘ladi:



Quyidagi reaksiyada retsiklizatsiya bo‘ladigan ruteniyli katalizatorlardan birining sintezi keltirilgan bo‘lib, u havoda juda barqaror bo‘lib, yuqori unum bilan silikagelda xromatografiya yordamida qaytarib olinishi mumkin:



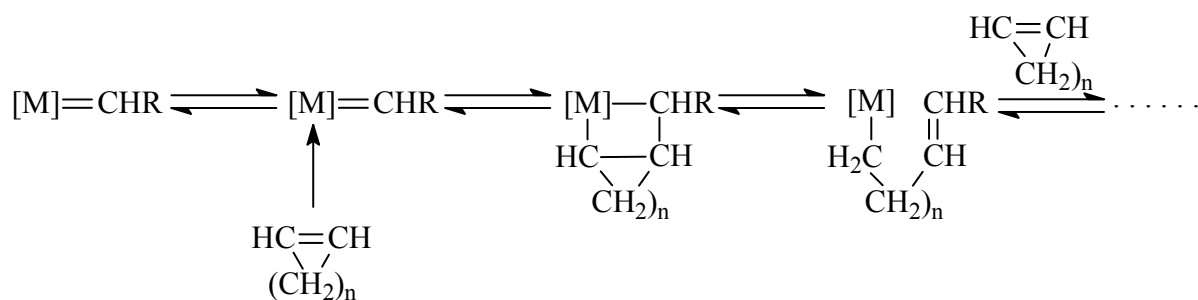
Grabbsning 2-Ru katalizatori ishtirokida suvli organik fa‘zali sistemada nonbornenning sintezi amalga oshirilgan.

### Metatezis reaksiyasi orqali sikloalkanlar, stirol va boshqa birikmalar olish

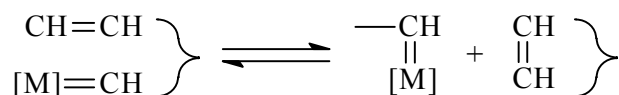
Olefinlarning metatezisi birinchi marta 1964 yilda R.Banks va D.Beyli tomonidan amalga oshirilgan. Keyinchalik sanoatda etilen va buten-2 olish uchun propilenni metatezisi, neogeksen olish uchun diizobutilenni etilen bilan birgalikdagi metatezisi, 1,5-geksadien va 1,9-dekadien olish uchun etilenni 1,5-siklooktadien va siklookten bilan birgalikdagi metatezisi, hamda yuqori

olefinlarning metatezisi amalga oshirilgan. Metatezis yordamida Fransiyada nonbornening, GFR da siklooktenning, AQSh da disiklopentadienning polimerlari olingan. Dunyo miqyosida metatezis yo‘li bilan olingan polimerlarning miqdori yiliga bir necha ming tonnani tashkil etadi.

Sikloolefinlarning metatezis reaksiyasi siklning ochilishi va to‘yinmagan polimer birikmalarning hosil bo‘lishi bilan boradi. Bunday holatda odatda  $WCl_6$  katalizatori qo‘llaniladi. Reaksiya temperaturasi  $-70^\circ C$  dan  $100^\circ C$  gacha bo‘ladi. Zanjirning uzayishi quyidagicha sodir bo‘ladi:



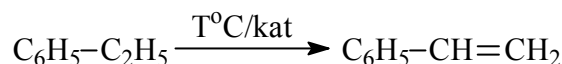
O‘tib borayotgan zanjirning faol markazlari ham monomerning, ham polimer zanjirning qo‘shbog‘lari bilan ta’sirlasha oladi. Polimer zanjiri bilan ta’sirlashganda polimer destruksiya uchraydi va siklik oligomer hosil bo‘ladi:



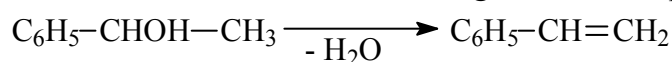
Monomerlarning konsentratsiyasi kamayishi va sistemani inert organik erituvchi bilan suyultirish natijasida destruksiya jarayoni kuchayadi. Metatezis katalizatorlari shunga o‘xshash sxema bo‘yicha suyultirilgan eritmalarda polimerlar, masalan, polibutadienni destruksiyasiga sabab bo‘ladi. Ushbu polimerlar destruksiya natijasida kichik molekulyar massali siklik va chiziqli birikmalarga aylanadi.

Metatezis reaksiyalari natijasida alkenlardan olinadigan siklik olefinlarni gidrogenlash orqali sanoatda sikloalkanlar sintez qilinadi.

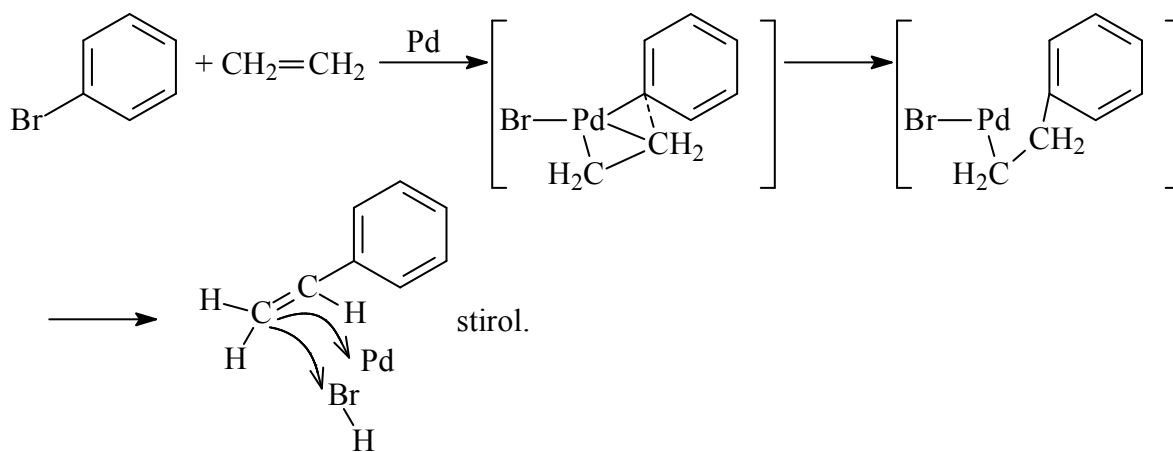
Sanoatda stirolning 85%ga yaqini etilbenzolni  $600-650^\circ C$  da, atmosfera bosimida va qizdirilgan suv bug‘lari bilan 3-10 marta suyultirilgan eritmasini tarkibida kaliy karbonat qo‘shimchasi bo‘lgan temir-xromli katalizatorlar ishtirokida degidrogenlab olinadi:



Stirolning 15% esa metilfenilkarbanolni degidratlash orqali olinadi:

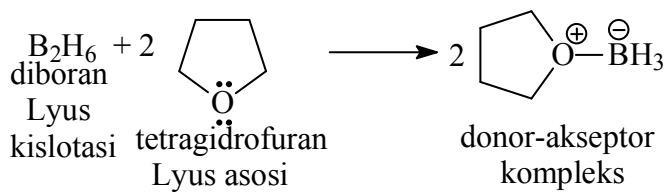


Hozirgi paytda esa sanoat miqyosida stirol olish brombenzol va etilendan Pd katalizatori ishtirokida quyidagicha amalga oshirilmoqda:

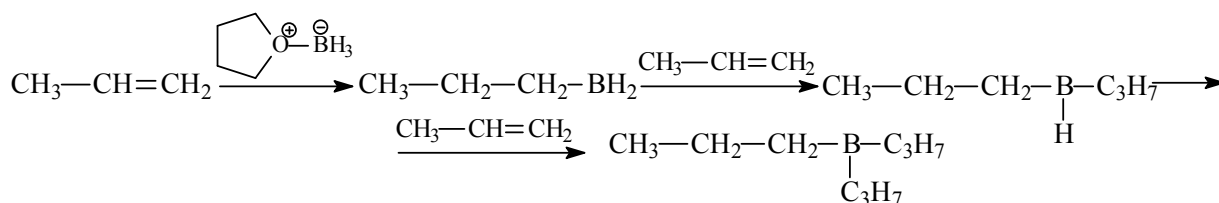


### Alkenlarni gidroborlash reaksiyalari, reaksiya mexanizmi va gidroborlashdagi yo‘naltirish

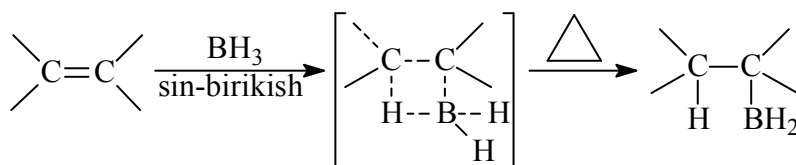
**Gidroborlash** – alkenlarga borgidridlarning birikishi (Braun). Boran  $\text{BH}_3$  monomer holida aniqlanmagan, ammo u oddiy efirlar bilan donor-akseptor komplekslar holida mavjud bo‘ladi:



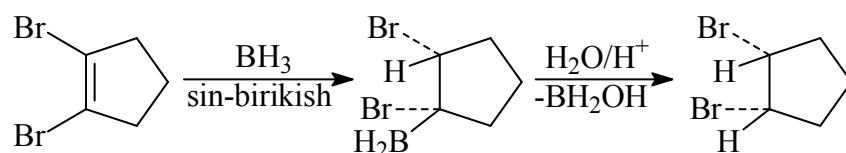
Komleksdan osonlik bilan ajraladigan  $\text{BH}_3$  yumshoq sharoitlarda alkenga to‘liq birikadi. Reaksiya bosqichma-bosqich mono-, di- va trialkilboranlar hosil bo‘lishi bilan boradi:



Boranning qo‘sh bog‘ga birikishi regioselektiv (sin-birikish) ravishda Markovnikov qoidasiga teskari boradi, ya’ni bor atomi  $\text{C}=\text{C}$  qo‘sh bog‘ning kam almashgan uglerod atomiga birikadi. Yangi  $\text{C-B}$  va  $\text{C-H}$  bog‘lar qo‘sh bog‘ning bir tomonida hosil bo‘ladi. Reaksiya bir bosqichda to‘rt markazli o‘tish holati orqali amalga oshadi:

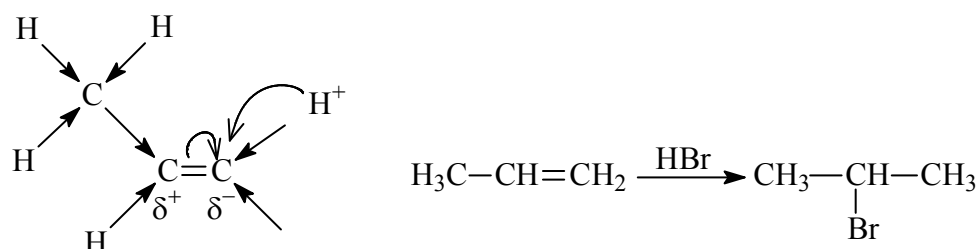


Olingan alkilboranlarga ishqoriy sharoitda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ta’sir qilinsa tegishli spirtlar, kislotali gidroliz qilinsa esa alkanlar hosil bo‘ladi.



### Markovnikov qoidasini reaksiya mexanizmi bo'yicha asoslash

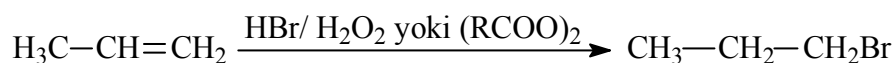
Ma'lumki alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishi galogenalkanlar hosil bo'lishi bilan kechadi. Nosimmetrik tuzilishdagi alkenlarga vodorod galogenidlar birikishida vodorod qo'sh bog'ning ko'p gidrogenlangan (vodorodi ko'p bo'lgan) uglerod atomiga birikadi, ya'ni reaksiya Markovnikov qoidasi bo'yicha kechadi:



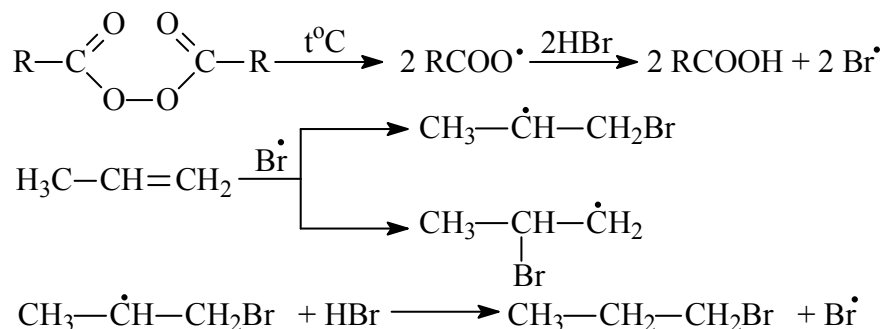
Reaksiya galogenlarning birikishi kabi elektrofil birikish mexanizmidagi  $\pi$ - va  $\delta$ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. U  $H^+$  ning elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomiga hujumi bilan boshlanadi va alkenga galogenning birikishi kabi davom etadi. Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan birlamchi va ikkilamchi propil kationlaridan ikkilamchisining barqarorligi yuqori bo'ladi. Chunki uning musbat zaryadi qo'shni radikallar ta'sirida ko'proq barqarorlashadi.



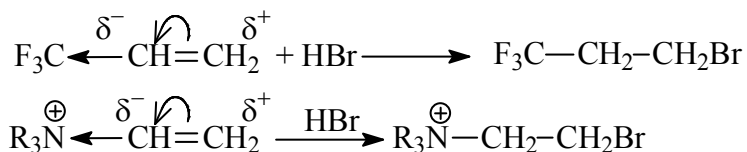
Peroksidlar ishtirokida esa HBr ning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda va radikal mexanizmida (Karashning peroksidli effekti) boradi.



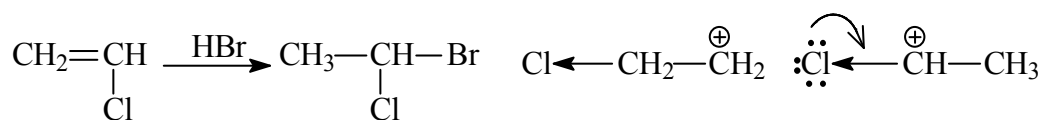
Peroksid radikali ta'sirida inisirlangan brom radikali propilenga birikib, yangi radikallar hosil qiladi. Oraliq reaksiya natijasida barqarorligi yuqori bo'lgan ikkilamchi brompropil radikali hosil bo'ladi va u 1-brompropanga aylanadi.



Qo'sh bog'ida  $\text{CF}_3$ -,  $\text{R}_3\text{N}$  kabi kuchli  $-J$  ta'sirga ega guruhlar bog'langan alkenlarga vodorod galogenidlar birikishi ham Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



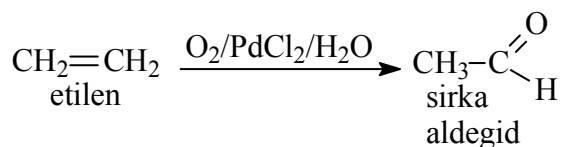
Ammo galogen atomi bevosita qo'sh bog'li uglerodda bo'lgan vinilxlorda birikish doimo Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Chunki xlor atomidagi  $+M$  ta'sir tufayli 2-xloretil-kationiga nisbatan 1-xloretil-kationining barqarorligi katta bo'ladi:



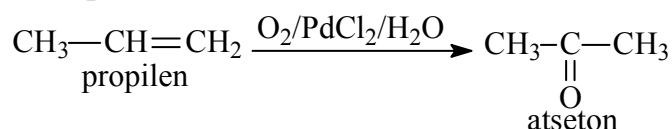
### Alkenlarni palladiy katalizatorlari ishtirokida oksidlash

Alkenlarni kislotali sharoitda palladiy tuzlari ishtirokida oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, uglerod atomlari soni o'zgarmagan holda aldegid va ketonlar olish imkonini beradi. Shu usul yordamida quyidagi sintezlar amalga oshiriladi:

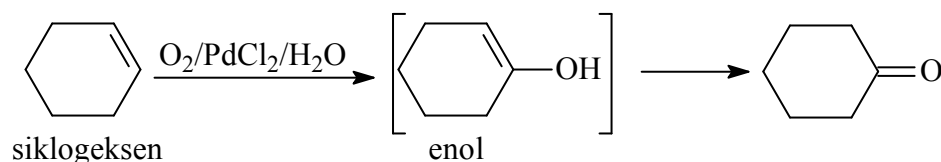
1) Etilendan sirka aldegidi olish:



2) Propilendan atseton olish:



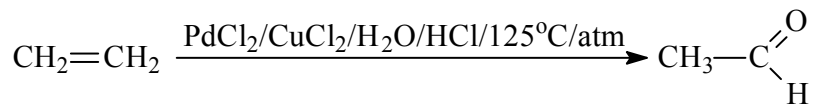
3) Siklogeksendan siklogeksanon olish:



### Vaker jarayoni va uning mexanizmi

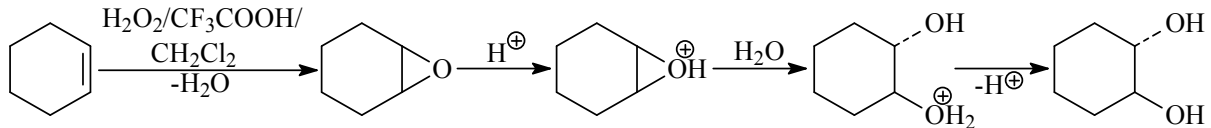
Ma'lumki ilgari sirka aldegidi sanoatda Kucherov usuli yordamida atsetilenga suv ta'sir ettirish orqali olinardi. Zamonaviy organik kimyoda uning o'rnini Vaker-jarayoni egallagan. Uning mohiyati shundan iboratki, bunda etilen va kislorod aralashmasi 10 atm. bosimda  $\text{HCl}$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  tutgan eritma orqali o'tkazilganda sirka aldegidi hosil bo'ladi.





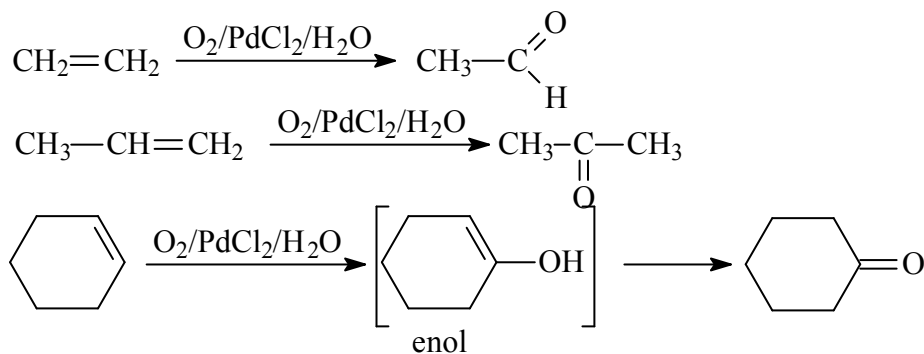
### Selektiv oksidlash

Alkenlarni epoksidlash anti-gidroksillash imkonini beradi:



Vodorod peroksid bilan gidroksillash kam miqdordagi  $\text{OsO}_4$  ishtirokida olib borilganda sin-gidroksillash,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_3$  ishtirokida anti-gidroksillash mahsulotlari hosil bo'ladi.

Alkanlarni kislotali sharoitda Pd tuzlari ishtirokida oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, uglerod atomlari soni o'zgarmagan holda aldegid va ketonlar olish imkonini beradi. Shu usulda etilendan sirka aldegidi, propilendan atseton va siklogeksendan siklogeksanon olinadi:



### Organik birikmalarda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini nazariy asoslash

#### I. Oksidlanish reaksiyalari

Oksidlanish reaksiyalari oksidlanishga moyil bo'lgan molekula elektronlarini elektron yetishmovchiligi mavjud bo'lgan reaktiv tortib olishi bilan yuz beradi. Reaksiya elektron juftlarining uzilishi bilan kechsa ion mexanizmda, faqat bitta elektronning uzilishi bilan sodir bo'lsa radikal mexanizmda boradi.

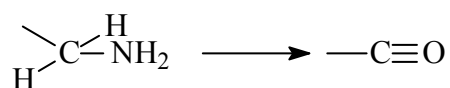
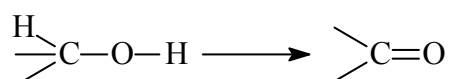
Molekulaning oksidlanishga eng moyil bo'lgan markazlarining elektron zichligi eng yuqori bo'lib, aynan shu markazlar elektrofil va radikal hujumlarga nishon bo'ladi. Bunday markazlarga geteroatomlarning n electron juftlari, xususan kislorod atomi  $\text{—}\bar{\text{O}}\text{—}$  ning electron juftlari, shuningdek uglerod-uglerod qo'sh bog'larning  $\pi$ -elektron juftlari hamda  $\text{>C—H}$  tipidagi bog'larning  $\sigma$ -elektronlari kiradi.

Oksidlanish shuningdek birlamchi nukleofil hujum natijasida kislorodli qoldiqni kiritish orqali kislorod bilan anionli uzilishga moyil bo‘ladigan guruhni hosil qilish natijasida ham kechishi mumkin.

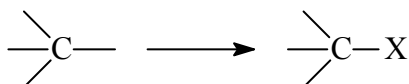
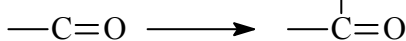
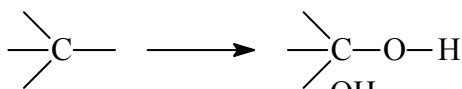
### Uglerod atomida kechadigan oksidlanish reaksiyalari

Oksidlanish natijasida uglerod atomining oksidlanish darajasi oshadi. Oksidlanish darajasining bunday oshishi quyidagi holatlarda kuzatiladi:

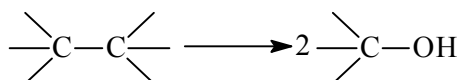
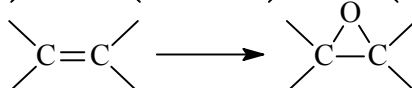
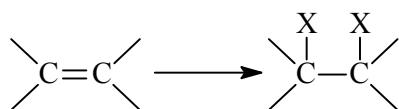
a) C–H bog‘ni C–Z bog‘ga aylanishida yoki eliminlanishda:



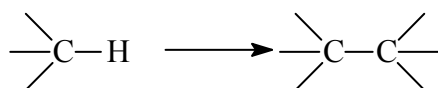
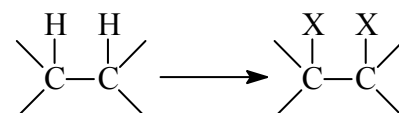
b) Yoki almashinish orqali yuz beradi



c) Yoki ba’zibir birikish, suqib kiritish yoki oksidlanish orqali parchalanish reaksiyalarida bo‘lgani kabi C–C bog‘ni ikkita C–Z bog‘ga almashinishi bilan kechadi:



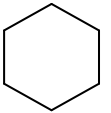
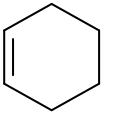
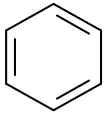
Shuningdek oksidlanish reaksiyalariga ikkita C–H bog‘larning C–C bog‘ga aylanishi bilan kechadigan reaksiyalar, xususan uglevodorodlarning degidrogenlanib olefinlarga aylanish reaksiyalari va oksidlanish orqali birikish reaksiyalari ham kiradi:



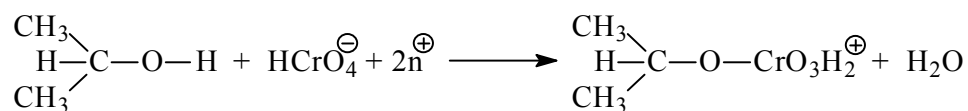
Asosiy oksidlanish reaksiyalari №1 jadvalda keltirilgan.

Jadval №1

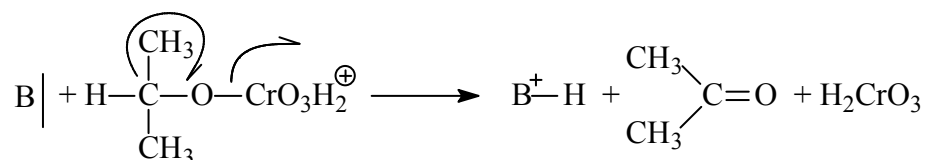
Uglerod atomi oksidlanish darajasining oshishiga misollar

0	1	2	3
$\begin{array}{c}   \\ -C-H \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -C-O- \\   \end{array}$		$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-O- \end{array}$
$-CH_3$	$-CH_2OH$	$-CHO$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$
	$-CH_2X$	$-CHX_2$	$-CX_3$
$-CH_2-$	$\begin{array}{c} H \\   \\ -C- \\   \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\    \\ O \end{array}$	
Degidrogenlanish reaksiyalari			
$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ H & H \end{array}$	$\begin{array}{c}   &   \\ -C & =C- \\   &   \end{array}$	$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ X & X \end{array}$	
		$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ OH & OH \end{array}$	
		$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ O & \end{array}$	
			

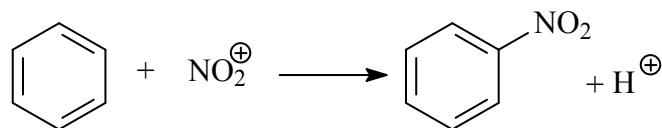
Uglerod atomidan protonning uzilishi bilan boradigan oksidlanish reaksiyasini spirtlar misolida ko'rish mumkin. Bunda reaksiyaning birinchi bosqichida xrom ta'sirida xromat kislotaning efiri hosil bo'ladi:



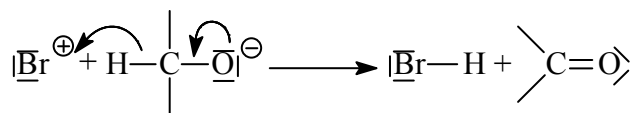
So'ngra asoslar ta'sirida proton uziladi:



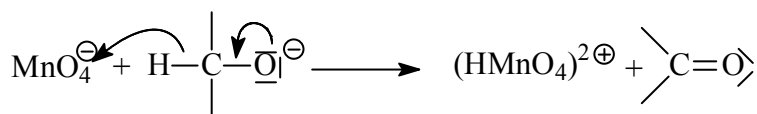




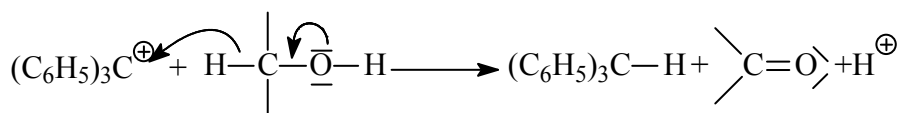
Spirtlarning brom bilan ishqoriy muhitda oksidlanishi  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  bog‘ning  $|\text{Br}^{\oplus}|$  ioni tomonidan elektrofil hujumi ta‘sirida sodir bo‘ladi:



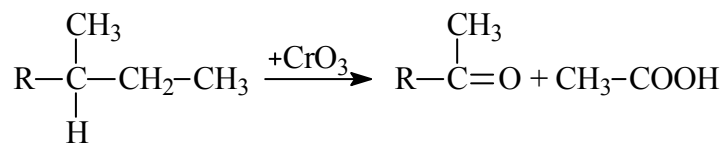
Spirtlarning kaliy permanganat bilan ishqoriy muhitda oksidlanishi ham gidrid-ionning ko‘chib o‘tishiga misol bo‘ladi.



Spirtlarning karbokationlar ta‘sirida oksidlanishi ham gidrid-ionning uzilishi bilan kechadi:

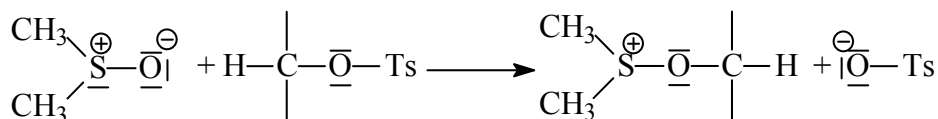


To‘yingan zanjirlarning xrom angidridi ta‘sirida oksidlanishi ham gidrid-ionning uzilishi bilan ro‘y beradi:

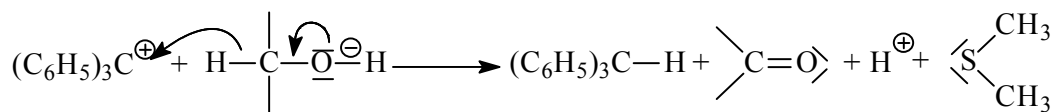


Molekulani anionli uzilishga moyil qilish uchun kiritilayotgan kislorodli qoldiq yoki nukleofil o‘rin almashinish yoki nukleofil birikish orqali birikishi mumkin. Birinchi turga galogen hosilalarni va p-toluolsulfon kislotasi efirining dimetilsulfoksid bilan oksidlanish reaksiyalarini kiritish mumkin.

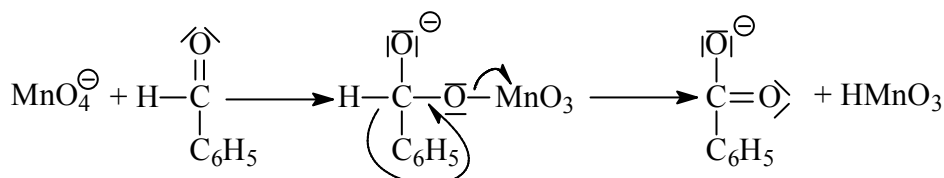
Harakatchan guruhning nukleofil o‘rin almashinishi natijasida oson parchalanadigan oraliq mahsulot hosil bo‘ladi:



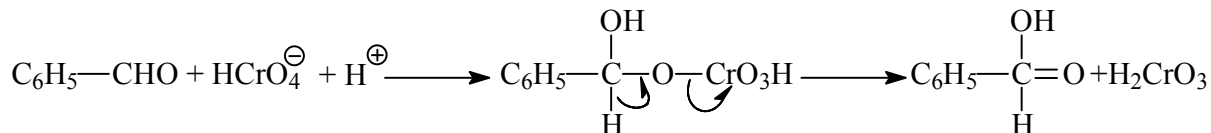
Anionli uzilishga o‘ta moyil bo‘lgan sulfoguruh kislorod atomini tashlab chiqadi, u esa protonning uzilishi natijasida ketoni hosil qiladi:



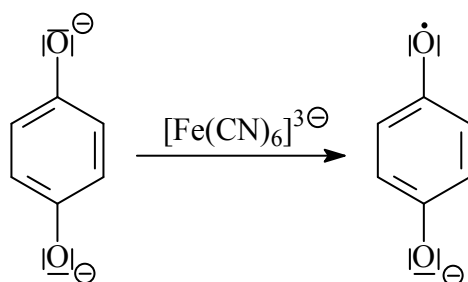
Karbonil birikmalarga birlamchi nukleofil hujum natijasida beqaror oraliq mahsulot hosil bo‘ladi. Masalan, aldegidlar permanganat bilan oksidlanganda oraliq poluatsetal hosil bo‘ladi:



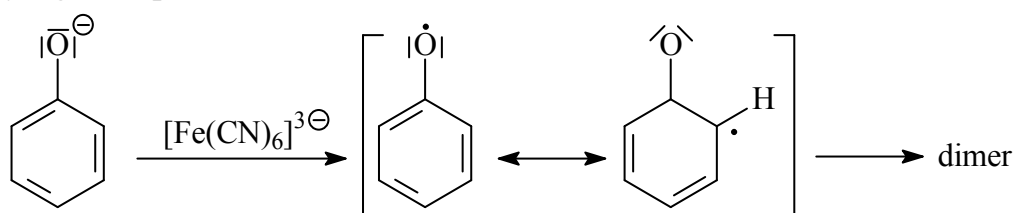
Xromat kislota ta'sirida oksidlanish ham huddi yo'nalishda kechadi.



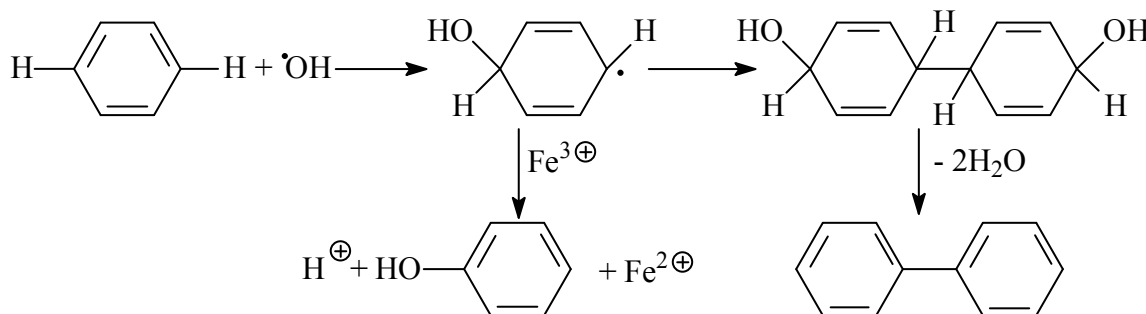
Ba'zibir reagentlar, masalan ferritsianid-ion geteroatomdan elektron tortib olishga moyil bo'ladi. Shu usulda gidroksinonlar oksidlanib semixinonlarga aylanadi.



Ferritsianid bir atomli fenollar bilan ta'sirlashganda radikallar hosil bo'lib, ular keyingi bosqichda dimerlanadi:

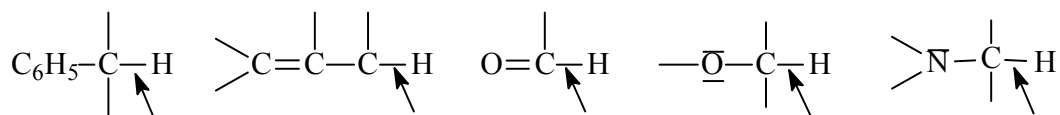


$\pi$ -Elektronlar juftiga radikal hujum natijasida oksidlanishga Fenton reaktivi bilan oksidlanishni misol keltirish mumkin. Fenton reaktivi ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) erkin radikallar ( $\text{OH}^\bullet$  lar) manbai bo'lib, u hatto faollashmagan aromatik halqalarga hujum qilganda radikal hosil bo'lib dimerlanadi yoki  $\text{Fe}^{3+}$  ionlari ta'sirida fenolga aylanadi:

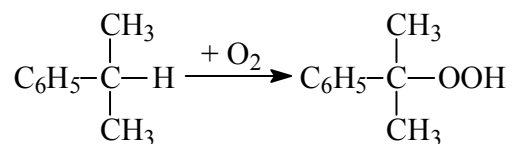


$\sigma$ -Bog'ning  $\text{>C-H}$  elektronlar juftiga hujum orqali oksidlanishi juda keng tarqalgan. Bu tipdagi reaksiyalar aromatik halqaga nisbatan  $\alpha$ -holatda joylashgan vodorod atomlari bo'yicha, uglerod-uglerod qo'sh bog'lariga

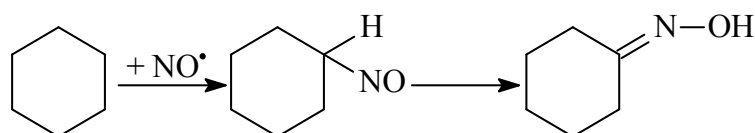
nisbatan, kislrorod atomiga nisbatan ( $\text{>C=}$  yoki  $\text{>C-O-}$ ) yoki azot atomiga nisbatan  $\alpha$ -holatda bo‘ladi. Bu tipdagi reaksiyalar aromatik halqaga nisbatan  $\alpha$ -holatda joylashgan, uglerod-uglerod qo‘sh bog‘lariga nisbatan  $\alpha$ -holatda joylashgan, kislrorod atomiga ( $\text{>C=}$  yoki  $\text{>C-O-}$ ) nisbatan yoki azot atomiga nisbatan  $\alpha$ -holatga joylashgan vodorod atomlari bo‘yicha oson kechadi.



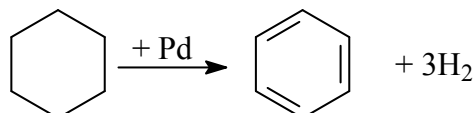
Bu tipdagi reaksiyalarga autooksidlanishni misol keltirish mumkin.



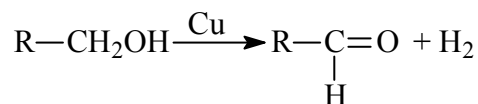
Shuningdek radikal galogenlanish va nitrozolash reaksiyalari ham shu tipga kiradi.



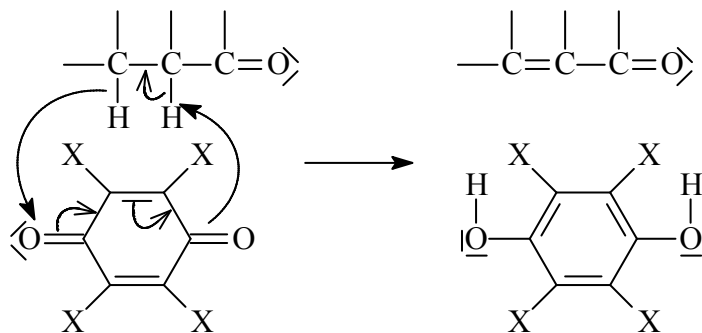
Degidrogenlanish reaksiyalari ham oksidlanish reaksiyalariga kirib, sikloalkanlarning aromatik uglevodorodlarga aylanishi bunga misol bo‘ladi.



Birlamchi spirtlar degidrogenlanib aldegidlarga aylanadi:

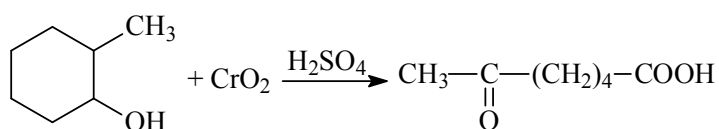
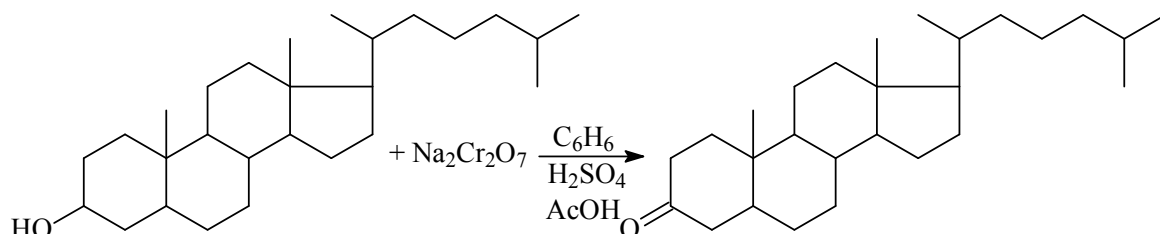
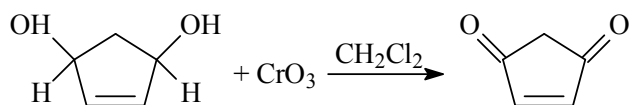
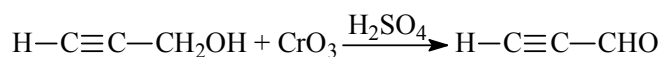


Molekulasida to‘rtta elektronoakseptor guruhlar tutgan xinonlar (masalan, xlorofil yoki dixlorditsianoxinon) yenollanadigan karbonil birikmalarni degidrogenlashga moyil bo‘ladi.

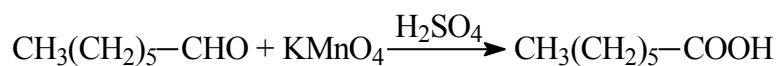


## Uglerod atomi bo'yicha boradigan oksidlanish reaksiyalariga misollar

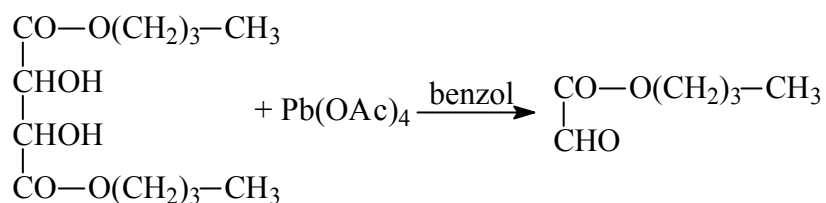
### 1. Xrom angidridi va xromli aralashma ishtirokida oksidlash



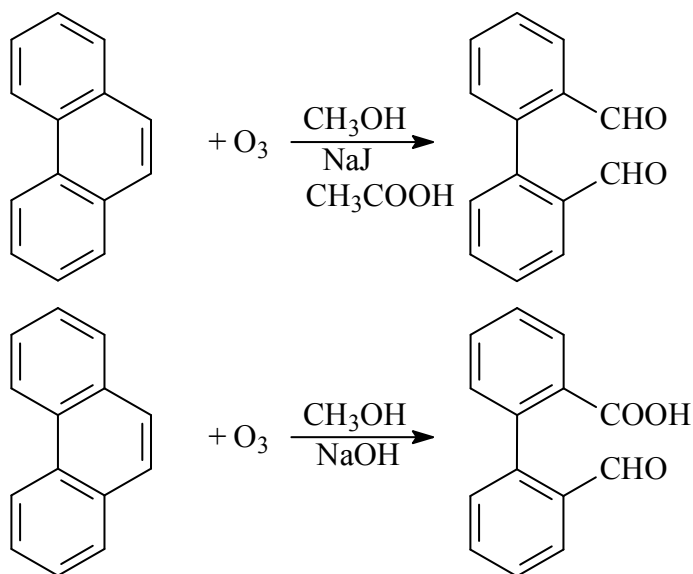
### 2. Kaliy permanganat bilan oksidlash



### 3. Qo'rg'oshin tetraatsetat bilan oksidlash

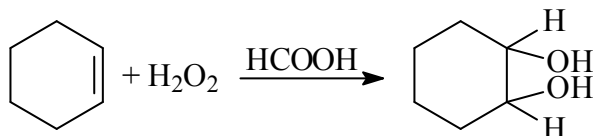


### Ozonoliz

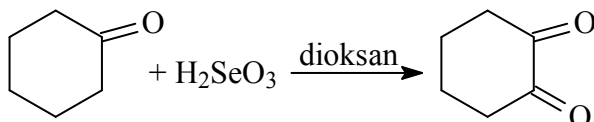




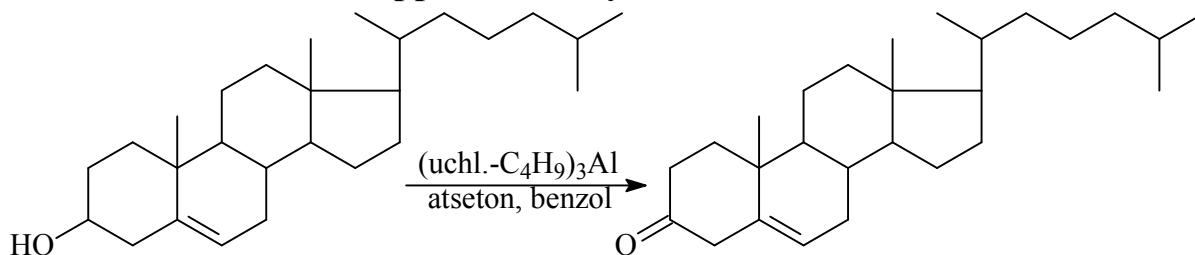
### Vodorod peroksid bilan oksidlash



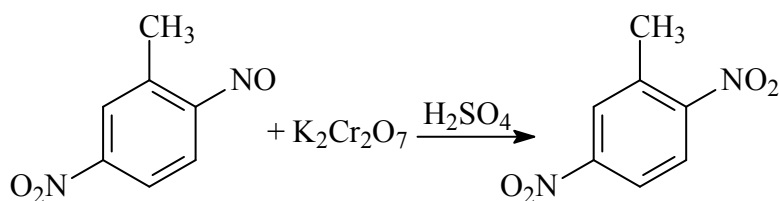
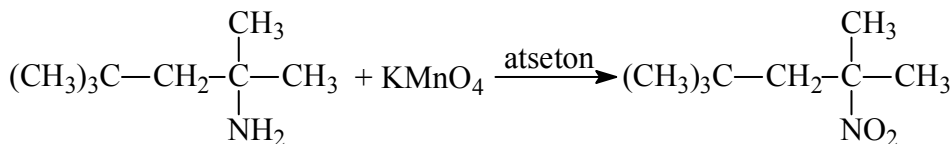
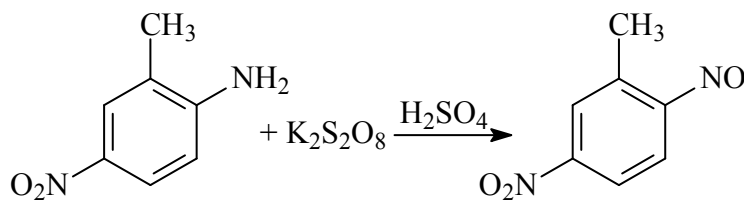
### Selenat kislota bilan oksidlash



### Oppenauer bo'yicha oksidlash



### Geteroatom bo'yicha boradigan oksidlanish reaksiyalari



### Geteroatomlarning oksidlanish reaksiyalari

Geteroatomlar (azot, oltingugurt, kislorod va boshqalar) turli xil oksidlanish darajasiga ega bo'lishi mumkin. Quyidagi jadvalda (jadval №2) geteroatomlarning oksidlanish darajasi keltirilgan bo'lib, ularning mexanizmi noaniq bo'lib, ko'pchilik hollarda elektrofil xarakterga ega bo'ladi.

Geteroatom oksidlanish darajasining oshishiga misollar

Oksidlanish darajasi	0	1	2	3
Azotning hosilalari	$R-\bar{N}H_2$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-NH \\   \\ R-N \\   \\ R-C \equiv N \end{matrix}$	$R-\bar{N}H-\bar{N}H-R$  $R-\bar{N}H-OH$  $R-\bar{N}-\bar{X}$ $\quad  $ $H$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-N^+ \\   \\ R-C \equiv N^+ \end{matrix}$	$R-\bar{N}=\bar{N}-R$  $R-\bar{N}=\bar{O}$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-S^+ \\   \\ R-S^+ \end{matrix}$	$R-\bar{N}=\bar{N}^+-R$ $\quad  $ $\bar{O}^-$ $\quad  $ $\bar{O}^-$  $R-\bar{N}^+=\bar{O}$ $\quad  $ $\bar{O}^-$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-N-N=O \\   \\ R \end{matrix}$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-N^+-O^- \\   \\ R-C \equiv N-O^- \end{matrix}$
Oltinugurtning hosilalari	$R-\bar{S}H$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-S \\   \\ R \end{matrix}$	$R-\bar{S}-\bar{S}-R$  $R-\bar{S}-\bar{O}H$  $R-\bar{S}-\bar{X}$  $R-\bar{S}-\bar{N} \begin{matrix} R^I \\   \\ R^II \end{matrix}$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-S^+ \\   \\ R \end{matrix}$	$R-\bar{S}-\bar{S}^+-R$ $\quad  $ $\bar{O}^-$  $R-\bar{S}-\bar{S}^+-\bar{O}H$ $\quad  $ $\bar{O}^-$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-S^+ \\   \\ R \end{matrix}$	$R-S-\bar{S}^+-R$ $\quad  $ $\bar{O}^-$ $\quad  $ $\bar{O}^-$ $\quad  $ $\bar{O}^-$  $R-S$  $\begin{matrix} R \\   \\ R-S^+ \\   \\ R \end{matrix}$
Kislorodning hosilalari	$R-\bar{O}-H$	$R-\bar{O}-\bar{O}-H$  $R-\bar{O}-\bar{X}$		

II. Qaytarilish reaksiyalari.

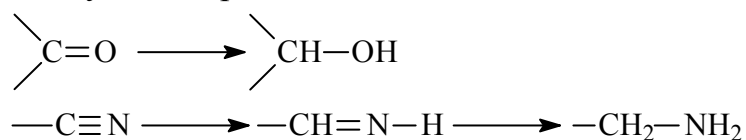
Qaytarilish reaksiyalari elektronga boy bo'lgan qaytaruvchi reaktivdan qaytariluvchi moddaga elektronlarning ko'chib o'tishi bilan sodir bo'ladi. Agar reaksiya elektron juftlarning uzatilishi bilan kechsa ion mexanizmda boradi, masalan, gidrid-ionlar  $H^\ominus$  bilan qaytarilganda; juftlashmagan elektronlarni berish orqali elektron mexanizmda, masalan, metallar va ba'zibir metall tuzlari bilan qaytarilganda; yoki molekulyar vodorodni biriktirib olish orqali qaytarilganda ham elektron mexanizmda kechadi.

Qaytaruvchining hujumiga elektron zichligi past bo'lgan markazlar, ya'ni nukleofil hujumga moyil bo'lgan markazlar nishon bo'ladi. Qaytarilishga uglerod atomi yoki geteroatom uchrashi mumkin.

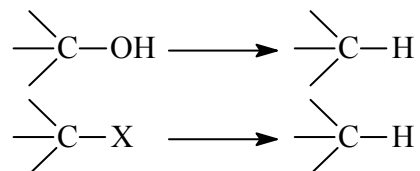
Uglerod atomida kechadigan qaytarilish reaksiyasi

Uglerod atomida qaytarilish reaksiyasi oksidlanish darajasining pasayishiga olib keladi va bir necha usullarda sodir bo'ladi:

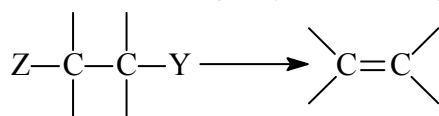
Birikish reaksiyalari orqali:



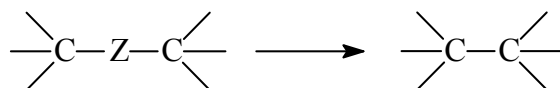
Almashinish reaksiyalari orqali:



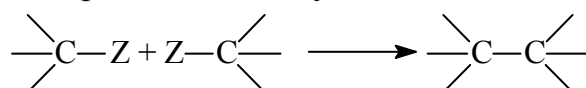
Ikkita C–Z bitta C–C bog‘ga almashinishi bilan qaytarilish. Bu reaksiyalar turi  $\alpha,\beta$ -difunksional birikmalarni olefinlarga aylanishida yuz beradi:



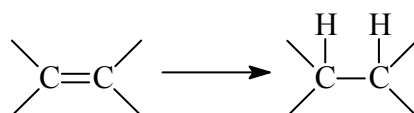
Yoki siqib chiqarish reaksiyalarida:



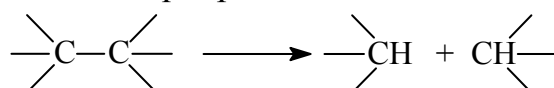
Yoki qaytarilish orqali kondensatsiyalanishda kuzatiladi:



C–C bog‘ini ikkita C–H bog‘ga almashtirish qo‘sh bog‘ va uch bog‘larni gidrogenlaganda kuzatiladi:



Yoki onda-sonda qaytarilish orqali parchalanishda:

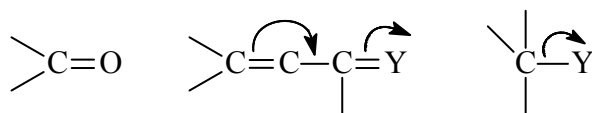


Asosiy qaytarilish reaksiyalari № 3 jadvalda keltirilgan.

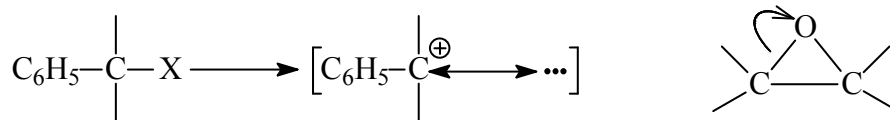
## Uglerodning oksidlanish darajasi

3	2	1	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ -\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \\ \text{NH} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \\ \text{N}-\text{OH} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z} \quad \text{X} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ -\text{C}\equiv\text{C}- \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H(R)} \\ \text{NH}_2 \\   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H(R)} \\ \text{OH} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H(R)} \\ -\text{C}-\text{X} \\   \\ -\text{C}-\text{OTs} \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_3 \\ -\text{CH}_3 \\ -\text{CH}_2- \\ -\text{C}-\text{H} \\ -\text{C}-\text{H} \\ -\text{CH}_2- \\ -\text{C}-\text{H} \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$

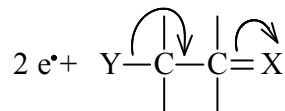
Ion va radikal mexanizmlarda boradigan qaytarish hujumlariga nishon bo‘lib, uglerod-uglerod qo‘sh bog‘lar bilan kuchlangan karbonil yoki shunga o‘xshash guruhlarning qutblangan qo‘shbog‘lari, shuningdek kuchli elektron tortuvchi geteroatomlar tutgan markazlar hisoblanadi:



Agar reaksiyaning o‘xshash holati xuddi  $\text{SN}_1$  reaksiyalaridek barqaror bo‘lsa yoki reaksiya olifenlarning oksidlari singari kuchlangan molekular ishtirokida borsa reaksiya oson kechadi.



Agar reaksiya eliminlanish orqali sodir bo'lsa hujum yanada oson kechadi.

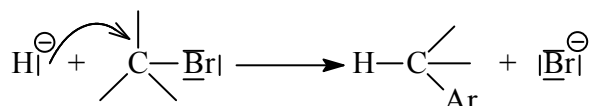


Qo'sh va uch bog'lar katalitik gidrogenlanishga o'ta moyil bo'ladi.

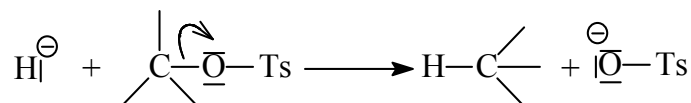
Qaytarilish reaksiyalarining ko'pchiligi kuchli nukleofil agent-gidrid-ioni  $\text{H}^{\ominus}$  ishtirokida kechadi. Hidrid-ionlarining donori sifatida ko'pincha 4 ta  $\text{H}^{\ominus}$  ioni beradigan metallarning qo'sh gidridlari ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  va boshqalar) ishlatiladi. Bu reagentlar o'z faolligi bo'yicha  $\text{LiAlH}_4 \gg \text{KBH}_4 > \text{NaBH}_4$  tartibda joy egallaydi. Ularning reaksiyon qobiliyatini susaytirish va reaksiyalarning selektivligini ta'minlash uchun  $\text{LiAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{LiAl}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-ugl.})_3$ , kabi alkogolyatlar holiga o'tkaziladi.

Qaytarish reaksiyalari yoki nukleofil qaytarilish yoki nukleofil birikish tipida yuz beradi.

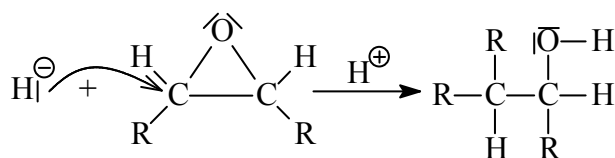
O'z tarkibida harakatchan vodorod atomi tutgan galogenidlar  $\text{LiAlH}_4$  bilan ta'sirlashganda qaytariladi:



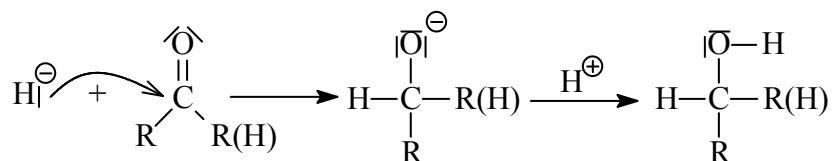
p-Toluolsulfon kislota efirlari ham  $\text{LiAlH}_4$  ta'sirida qiyinchilik bilan bo'lsada qaytarilishga uchraydi:



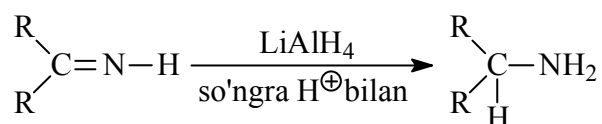
Olifen oksidlari qaytarilganda spirtlar hosil bo'ladi:



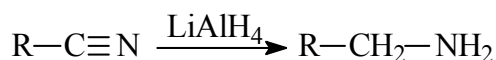
Aldegid va ketonlar  $\text{LiAlH}_4$  yoki  $\text{NaBH}_4$  ta'sirida ham oson qaytariladi:



Iminlar v immoniy hosilalari  $\text{LiAlH}_4$  bilan osolikcha qaytarilib aminlarga aylanadi:

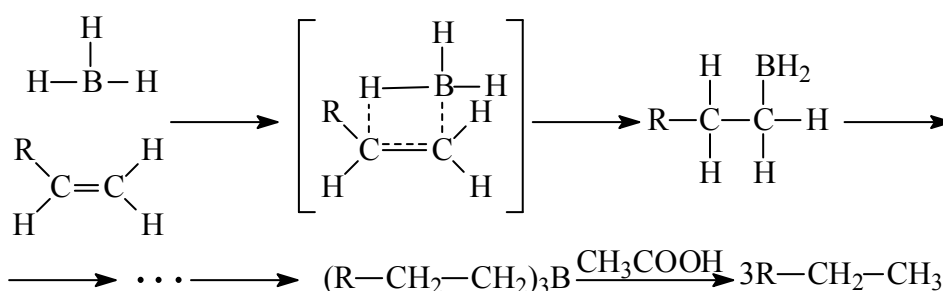


Nitrillar  $\text{LiAlH}_4$  bilan ta'sirlashganda ham aminlarga aylanadi:



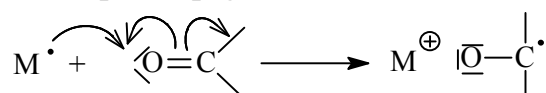
Bor va alyuminiy gidridlari ( $\text{BH}_3$ ,  $\text{AlH}_3$ ) gidrid ionlarining donori hisoblanadi, lekin ularning tashqi elektron yetishmovchiligi mavjudligi tufayli dastlabki hujum elektrofil xarakterga ega bo'ladi.

Boranlar olefinlarni elektrofil hujum natijasida qaytaradi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan alkilboranlar kislotali muhitda parchalanib uglevodorodlar va borat kislotasini hosil qiladi.

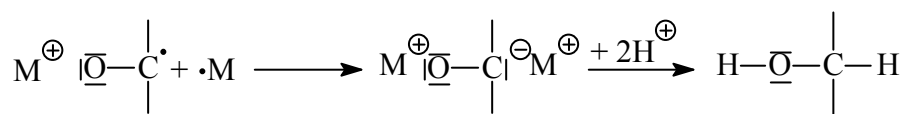


Litiy, natriy, magniy, rux, qalay, temir va shunga o'xshash boshqa metallar elektron donori hisoblanadi hamda ularning hujumi asosan geteroatomga yo'nalgan bo'ladi.

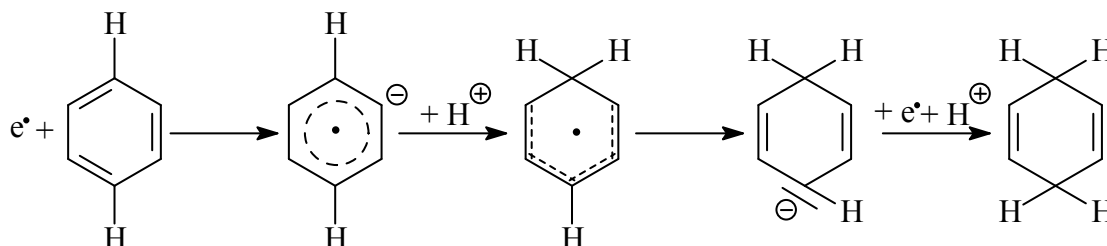
Karbonil birikmalarning metallar bilan qaytarilishi ikki bosqichda sodir bo'ladi. Birinchi elektronni qabul qilganda ion-radikal hosil bo'ladi:



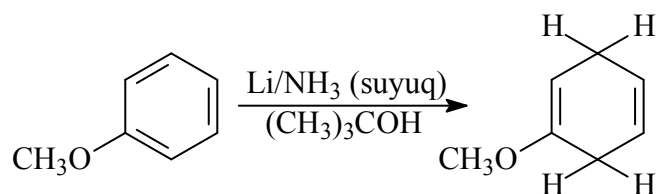
Bu anion-radikal yoki ikkinchi elektronni biriktirib dianion hosil qiladi:



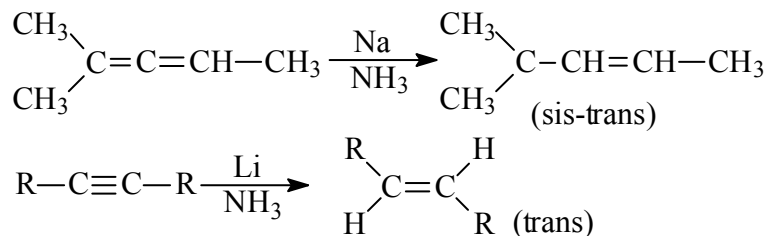
Suyuq ammiakdagi ishqoriy metallar, nukleofil agent sifatida o'zini namoyon qiluvchi solvatlangan elektronlarni generatsiyalaydi, ular hatto aromatik halqalarga hujum qilishga moyil bo'ladi.



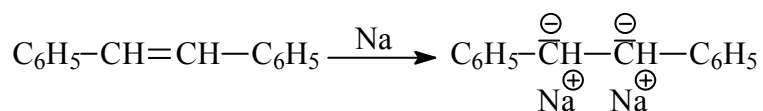
Berch reaksiyasida proton donori bo'lib spirt hisoblanadi. Berch usulida anizol 2,3-digidroanizolga qaytariladi:



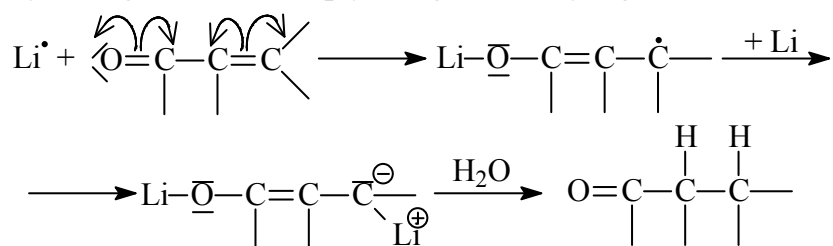
Xuddi shunday sharoitlarda allen va atsetilenlarning sp-gibridlangan uglerod atomlari qaytariladi:



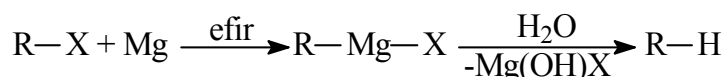
Ba'zibir qo'shbog'lar, masalan, stilbenning qo'shbog'lari dianiongacha qaytariladi:



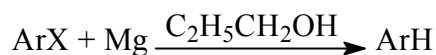
$\alpha,\beta$ -To'yinmagan ketonlar qaytarilganda to'yingan ketonlar hosil bo'ladi:



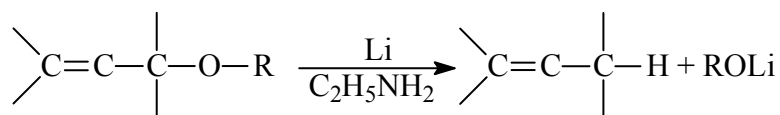
Uglerod – geteroatom o'rtasidagi bog'ning uzilishi bilan boradigan qaytarilish reaksiyasiga Grinyar reaktivining hosil bo'lishini keltirish mumkin:



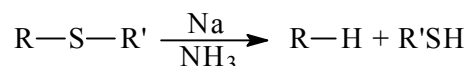
Reaksiya protonlar do'nori ishtirokida o'tkazilsa oraliq mahsulot hosil bo'lmaydi.



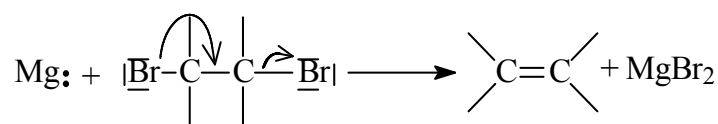
Allil va benzyl efirlar ham metallar ta'sirida parchalanadi:



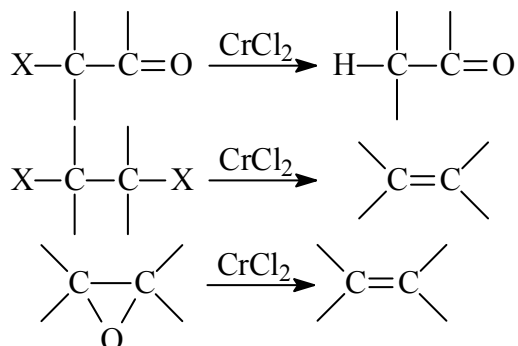
Uglerod – oltingugurt bog'i uglerod –kislorod bog'iga nisbatan oson uziladi:



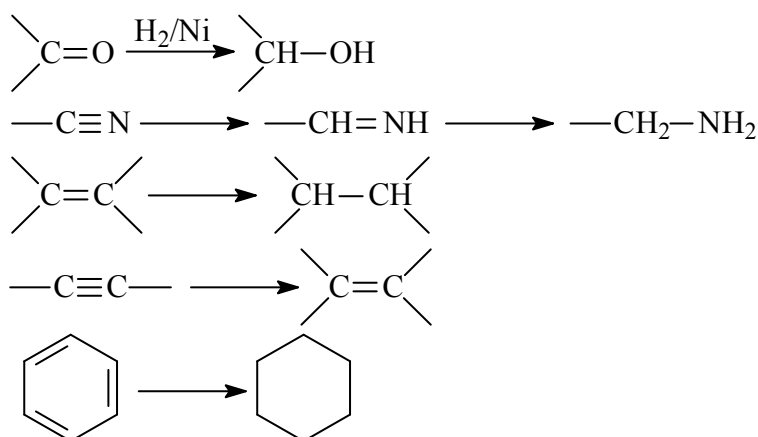
Metallar digalogenli hosilalarni olefinlargacha qaytaradi:



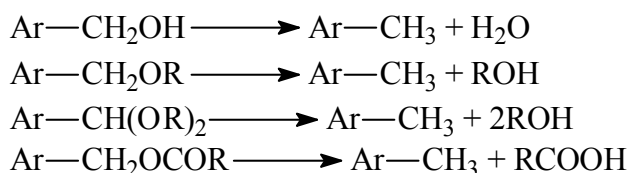
$\alpha$ -Galogenketonlar,  $\alpha,\beta$ -diaralashgan hosilalar va olefin oksidlarini qaytarish uchun ko'pincha metal tuzlaridan foydalaniladi:



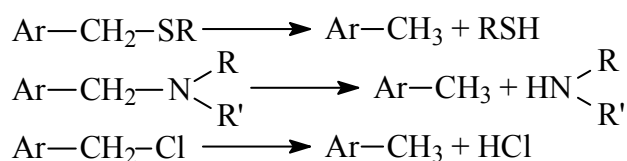
Organik kimyo amaliyotida molekulyar vodorod bilan qaytarish muhim o'rin egallaydi. Katalitik gidrogenlash yordamida karbonil birlikmalar, nitril va iminoguruhlar, olefinlar, atsetillar va hatto aromatik halqalarni qaytarish mumkin.



Uglerod – geteroatom bog'ini uzish (gidrogenoliz) palladiy katalizatoti ishlatilganda sodir bo'ladi. Gidrogenoliz yordamida allil va benzyl spirtlar, efirlar va atsetallar qaytariladi:



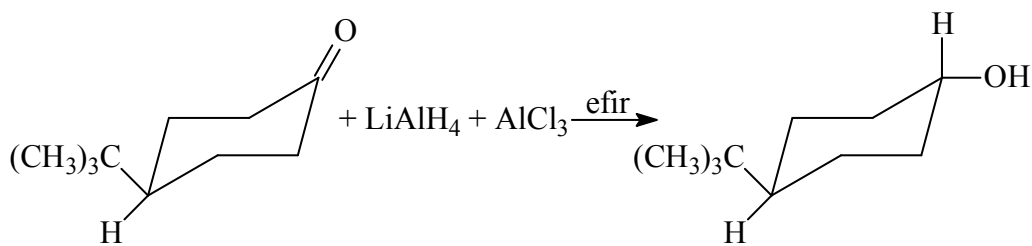
Gidrogenoliz natijasida C-S, C-N va C-Hal bog'lar ham qaytarilishi mumkin:



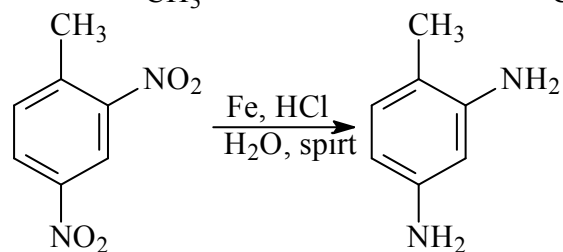
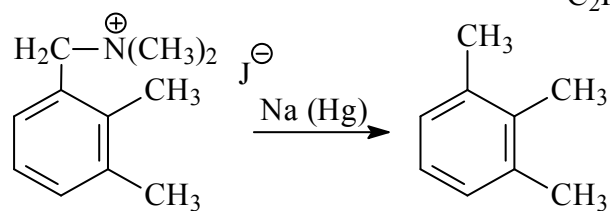
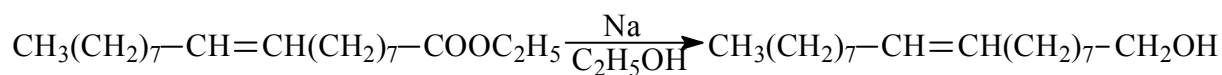
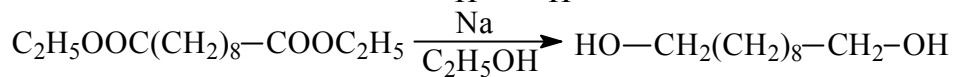
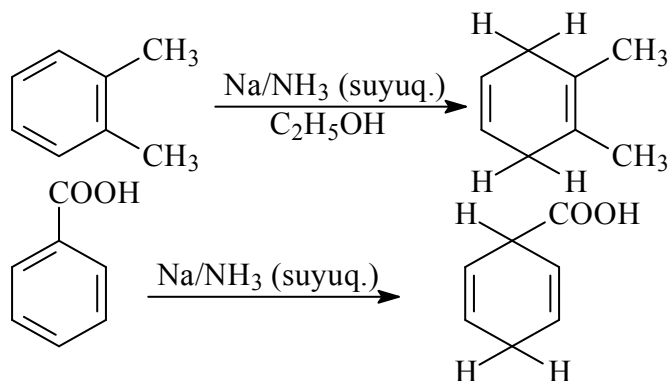
Kislota xlorangidridlari gidrogenolizga uchraganda aldegid hosil bo'ladi.



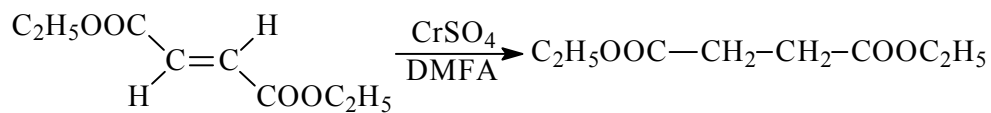




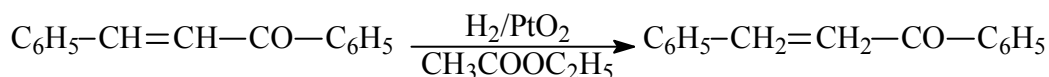
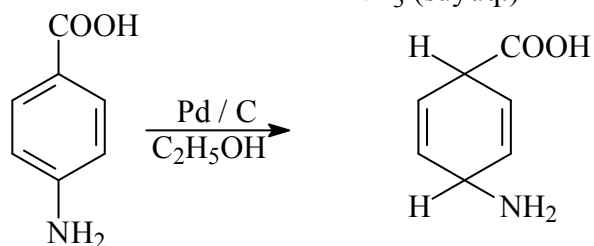
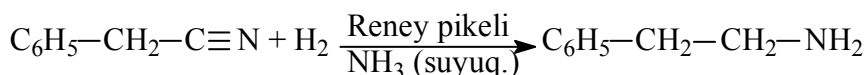
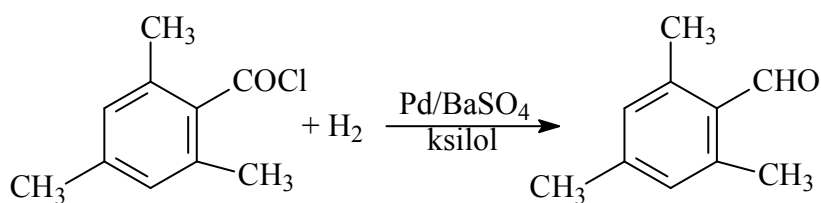
### Metallar bilan qaytarish



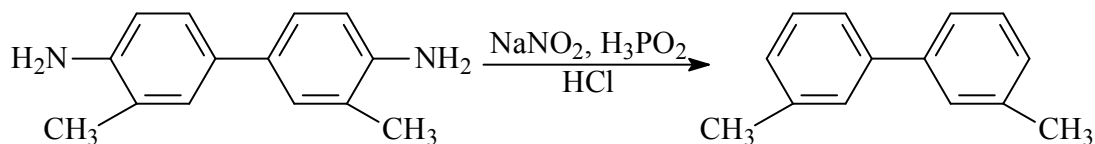
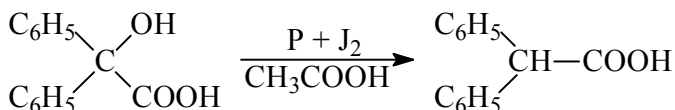
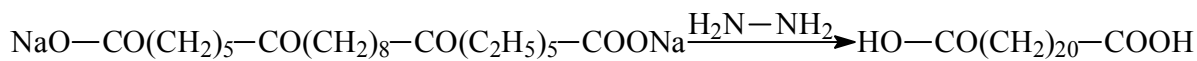
### Metall tuzlari bilan qaytarish



## Molekulyar vodorod bilan qaytarish

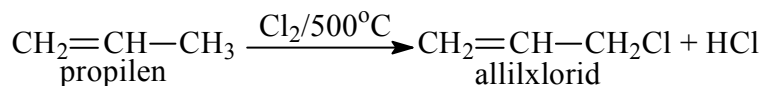


## Turli qaytaruvchilar bilan qaytarish



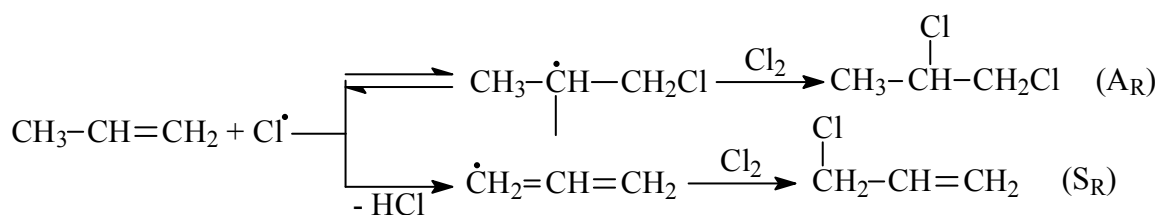
## Alkenlarda $\alpha$ -holatga boradigan reaksiyalar

Propilen yuqori haroratda xlorlanganda vodorod atomlarining o‘rin almashinishi yuz berib xlor qo‘shbog‘ga nisbatan  $\alpha$ -holatga (allil holati) kelib o‘rnashadi.



Reaksiya erkin radikal mexanizmi bo‘yicha bo‘yicha kechadi. Xlorni xona temperaturasida o‘ziga biriktiradigan, tarkibida faol funksional guruhi ( $\text{>C=C<}$ ) bo‘lgan molekula nega yuqori temperaturada vodorodni xlorga almashadi degan savol tug‘ilishi tabiiy. Xlor (yoki brom) etilen gomologlari bilan yuqori haroratda ta’sirlashganda ikki xil erkin radikalli jarayon – birikish ( $A_N$ ) va o‘rin almashinish ( $S_R$ ) yuz berishi mumkin. Ammo bu ikkita jarayonning birinchi bosqichida barqarorligi bir-biridan farq qiladigan ikki xil radikal hosil bo‘lihi mumkin. Agar I radikal yuqori haroratda juda tez

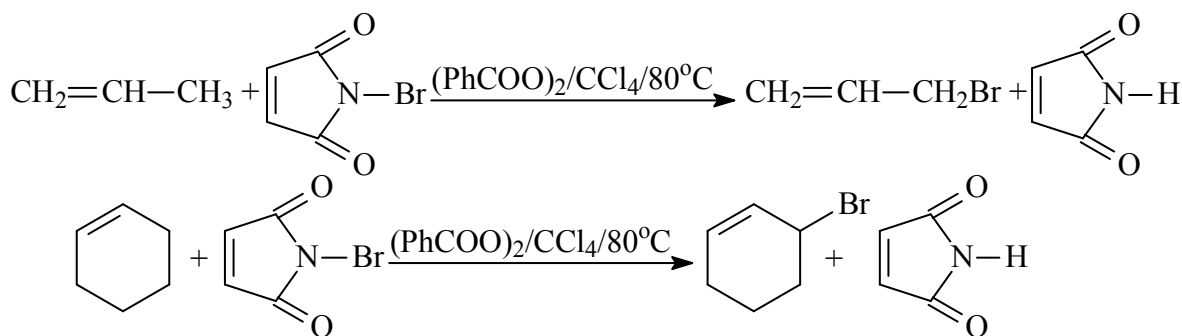
parchalanib ketsa (dastlab moddaga va 1,2-dixlorpropanga aylansa), allil radikalida esa barqaror bo‘lib xlor molekulasini bilan ta‘irlashib allilxloridni hosil qiladi:



Shuning uchun reaksiya allilxlorid hosil bo‘lish tomonga yo‘naladi. Turli xil uglerod atomlariga joylashgan vodorod atomlari ( $\text{CH}_2=\text{CH-H}$  –vinilli,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-H}$ –allilli va h.k) bir xil osonlikda almashinmaydi va shu belgisiga ko‘ra quyidagicha qatorda joylashadi:

*allil > uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi >  $\text{CH}_3\cdot$  > vinil*

Allil holatga bromlash reaksiyasi benzol peroksidi ishtirokida N-bromsuksinimid ta‘sirida ham amalga oshirish mumkin (Sigler):



### Geteroatomlarda boradigan qaytarilish reaksiyalari

Geteroatomlar (N, S, O va boshqa.) turli xil oksidlanish darajasiga ega bo‘ladi. Qaytaruvchilar geteroatomlarning oksidlanish darajasini pasaytiradi. Lekin geteroatomlarda kechadigan bu o‘zgarishlarning mexanizmi kam o‘rganilgan. Asosiy funksional guruhlardagi geteroatomlarning oksidlanish darajalari №4 jadvalda keltirilgan. Bu guruh uchun eng asosiy hisoblangan aromatik nitrohosilalarning aminlarga qaytarilish reaksiyalari: metallar (Fe, Zn) bilan kislotali muhitda, qaytaruvchi tuzlar ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ) bilan, oltingugurtning [ $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ] hosilalari bilan yoki Ni va Pt ishtirokida katalitik qaytarilishlari hisoblanadi.

**Geteroatomlarning oksidlanish darajasi**

Oksidlanish darajasi	3	2	1	0
Azot atomi tutgan funksional guruhlar	$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{---} \\   \\ \text{O}^- \\ \text{---}\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{O} \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---N=N---} \\ \\ \text{---}\bar{\text{N}}\text{X}_2 \\ \\ \text{---}\bar{\text{N}}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \bar{\text{N}}-\bar{\text{N}} \diagdown \\ \\ \text{---}\bar{\text{N}}-\bar{\text{X}} \\   \\ \text{---}\bar{\text{N}}-\bar{\text{O}}\text{H} \\   \\ \diagup \overset{\oplus}{\text{N}}-\bar{\text{O}}^- \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{N}}\text{H}_3 \\ \\ \text{R}-\bar{\text{N}}\text{H}_2 \\ \\ \text{R}_2\bar{\text{N}}\text{H} \\ \\ \text{R}_3\bar{\text{N}} \end{array}$
Oltinugurt atomi tutgan funksional guruhlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \overset{\oplus}{\text{S}}-\bar{\text{S}} \\   \\ \text{O}^- \\ \text{---SO}_3\text{H} \\ \text{---SO}_2\bar{\text{N}} \\ \text{---SO}_2\bar{\text{X}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \overset{\oplus}{\text{S}}-\bar{\text{S}} \\   \\ \text{O}^- \\ \text{---SO}_2\text{H} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S}^{\oplus}\text{---} \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{S}}-\bar{\text{S}}\text{---} \\ \\ \text{---}\bar{\text{S}}-\bar{\text{X}} \\ \text{---}\bar{\text{S}}-\bar{\text{N}} \\ \text{---}\bar{\text{S}}-\bar{\text{O}}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\bar{\text{S}}-\text{H} \\ \\ \text{R}-\bar{\text{S}}-\text{R} \end{array}$
Kislorod atomi tutgan funksional guruhlar			$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}\text{---} \\ \\ \text{---}\bar{\text{O}}-\bar{\text{X}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{---}\bar{\text{O}}-\text{R} \end{array}$

**Nazorat savollari**

1. Alkenlarning metatezis reaksiyalari qaysi olimlar tomonidan ochilgan?
2. Metatezis reaksiyasining mexanizmini yozing. Bu reaksiyalarda qanday katalizatorlar ishlatiladi?
3. Grabbs katalizatorlarining tuzilishi va ta'sir qilish mexanizmini yozib bering.
4. Metatezis reaksiyalari orqali sikloalkanlar olishga misol keltiring!
5. Alkenlarni gidroborlash reaksiyalari, reaksiya mexanizmi va gidroborlashdagi yo'nalishni reaksiya tenglamalari orqali ifodalang.
6. Morkovnikov qoidasini reaksiya mexanizmi bo'yicha asoslab bering.
7. Alkenlarni palladiy katalizatori ishtirokida oksidlashga misollar keltiring.
8. Vaker-jarayonining mohiyatini ochib bering.
9. Alkenlarni selektiv oksidlashga misollar keltiring.
10. Uglarod atomida kechadigan oksidlanish reaksiyalariga misollar keltiring.
11. Geteroatomlarning oksidlanish reaksiyalariga misollar keltiring.
12. Uglarod atomida kechadigan qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiring.

13. Geteroatomlarning qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiring.

14. Alkenlarda  $\alpha$ -holatga boradigan reaksiyalarni nazariy asoslab bering!

### **Mavzu №3. METALLAOKOMPLEKS KATALIZ ASOSIDA OLINISHI QIYIN BO‘LGAN ORGANIK BIRIKMALAR SINTEZI**

#### **I. Mavzu rejasi:**

a) Metallokompleks kataliz asosida olinishi qiyin bo‘lgan organik birikmalar sintezi;

b) Kross birikish Kori-Xauss reaksiyalari asosida sintezlar, Favorskiy reaksiyasi;

**II. Tayanch iboralar:** Metallokompleks kataliz, Kross birikish, Kori-Xauss, sintez, Farovski.

**III. Mavzuning maqsadi:** Metallokompleks kataliz asosida olinishi qiyin bo‘lgan organik birikmalar sintezi to‘g‘risida; Kross birikish, Kori-Xauss reaksiyalari asosida amalga oshiriladigan organik sintezlar, Favorskiy reaksiyasi to‘g‘risida talabalarga tushunchalar berish.

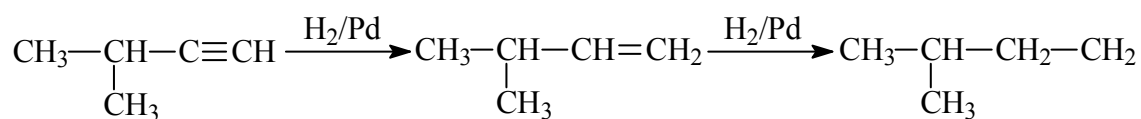
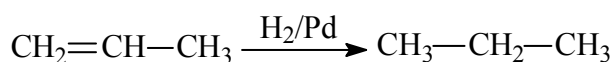
**IV. Dars o‘tish vositalari:** O‘UM, ma’ruza matni, kompyuter slaydlar.

**V. Dars o‘tish usuli:** Ma’ruza, klaster, Pinbord, aqliy hujum.

**VI. Mavzuning mazmuni:**

#### **Metallokompleks kataliz asosida olinishi qiyin bo‘lgan organik birikmalar sintezi**

Metall organik birikmalar ko‘pgina jarayonlarda katalizator va yarimmahsulot sifatida ishlatiladi. Masalan, olefin va atsetilen uglevodorodlarini gomogen suyuq fazali gidrogenlash Pd, Pt, Ni katalizatorlari ishtirokida oddiy sharoitda boradi:

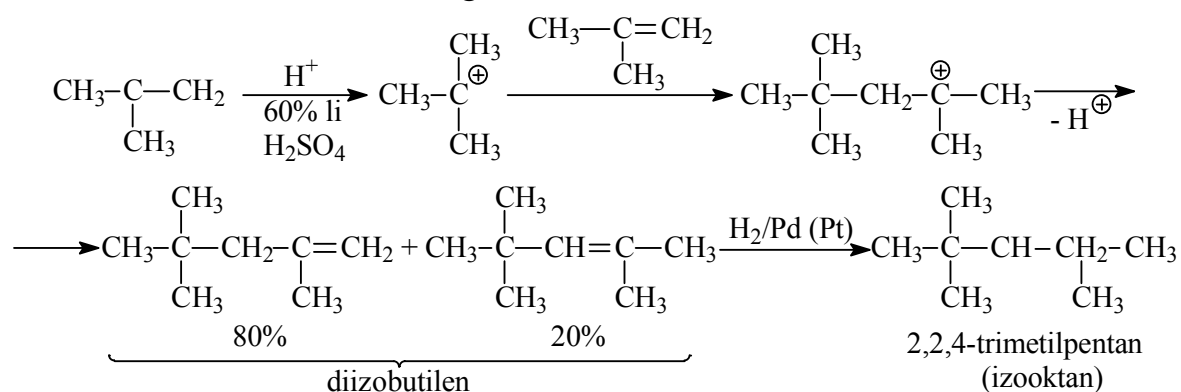


Bu va boshqa turdagi qaytarilish reaksiyalarida Sabate tomonidan kashf etilgan maxsus tayyorlangan universal Ni katalizatori (150-300°C da) katta ahamiyatga ega. Shuningdek bu maqsadda Reney nikeli ham keng ishlatiladi.

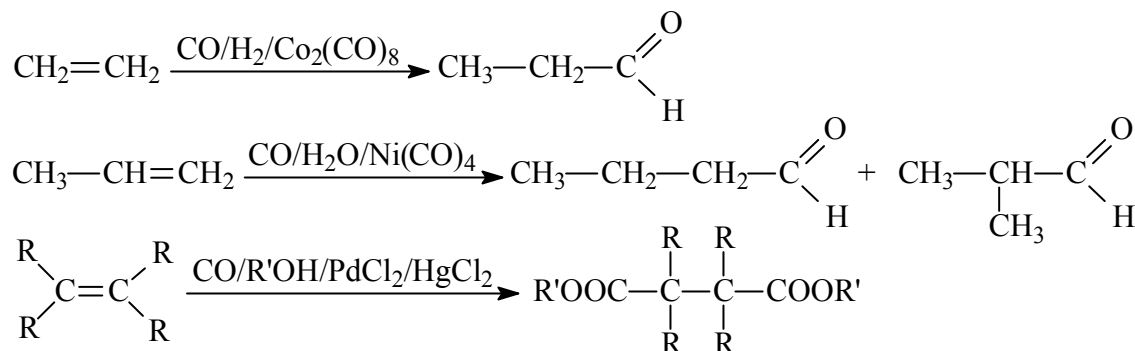
Reney nikeli–qattiq mikrokrystall g‘ovak Ni katalizatori bo‘lib, ko‘pincha kimyo-texnologik jarayonlarida ishlatiladi. Kulrang, yuqori darajada maydalangan kukunning tarkibida nikeldan tashqari Al bo‘ladi va u H<sub>2</sub> bilan to‘yintiriladi. Solishtirma yuzasi ~ 100 m<sup>2</sup>/d. Reney nikeli xona haroratida o‘z o‘zidan alanganadi. Shuning uchun suv, spirt yoki benzin tubida saqlanadi. U gidrogenlashdan tashqari ayrim havo kislorodi bilan oksidlash jarayonlarida ham qo‘llaniladi. Reney nikeli laboratoriya amaliyotida ko‘p karra ishlatilishi

mumkin. Uning katalizator sifatida Pt guruhi metallariga nisbatan faolligi kam, ammo ulardan ancha arzon. Reney nikelini olish uchun 1200°C da Ni va Al aralashmasi suyultiriladi, soʻngra Al ni yoʻqotish uchun qotishmaga qaynoq NaOH ning 10-35% li eritmasi bilan ishlov beriladi. Qoldiq H<sub>2</sub> atmosferasida “yuviladi” (Reney, 1926 y). Shu usulda Co, Cu, Fe va boshqa metall katalizatorlari tayyorlanadi.

Alkenlarning dimerlanishi va oligomerlanishi Co, Ni, Cu, Rh, Pd katalizatorlari ishtirokida amalga oshiriladi:



Qayta taqsimlanish reaksiyalarida (olefinlar metatezisi) CO ishtirokida koʻpincha reaksiyalarda metal tuzlari qoʻllaniladi.



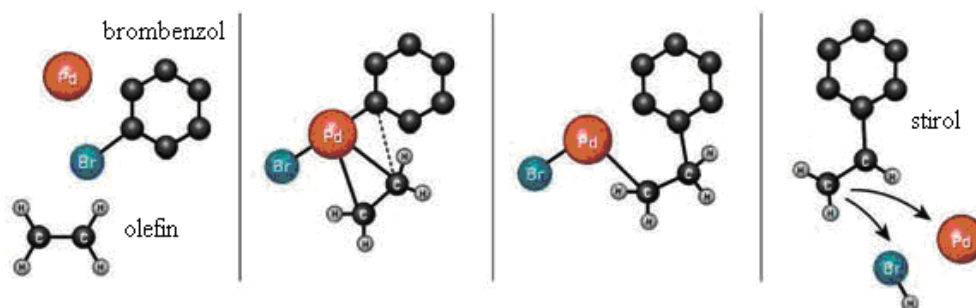
Alkenlarni gomogen gidrogenlashda ishlatiladigan Uilkilson katalizatori [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>RhH<sub>2</sub>Cl birinchi mavzuda koʻrib oʻtilgan edi.

Organik reaksiyalarda tanlab taʼsir qilishni taʼminlash va C atomini faollashtirish muhim ahamiyatga ega. Yuqori molekulyar organik birikmalarda bir necha faol markazlar (C atomlari) mavjud boʻlib, ularning har birida bogʻlanish sodir boʻlishi mumkin. Katalizatorlarsiz reaksiya olib borilganda bir necha mahsulotlarning aralashmasi olinadi, asosiy mahsulot unumi yuqori boʻlmasligi ham mumkin. Molekulalar murakkablashgani sari mahsulotlar soni ham koʻpayadi. Natijada maqsad qilingan organik molekulani toza holda sintez qilish mushkul boʻladi. Bu holda reaksiya tanlanishi va kerakli mahsulot unumini oshirish masalasi muhim ahamiyat kasb etadi. Ayni mana shu muammo Pd katalizatorligida boradigan kross-birikish reaksiyalarida ijobiy hal qilingan.

Aslida katalizator reagentlar bilan o‘zaro ta’sirlashadi: u o‘tish holatida ishtirok etadi. Bunda faollanish energiyasi o‘zgaradi.

Birikish reaksiyalari ikkita katta guruhga bo‘linadi; 1) Kross-birikish (yoki perekrest birikish), bunda turli organik fragmentlar orasida kondensatsiya (birikish) sodir bo‘ladi; 2) gomo-birikish, bitta dastlabki moddaning bir xil fragmentlari o‘zaro birikadi. Kross-birikishni reaksiyalari turli fragmentlarni molekulaga kiritish hisobiga ko‘plab moddalar olish imkonini beradi. Kross-birikishni olib borish jarayonida gomo-birikish qo‘shimcha, keraksiz reaksiya sifatida sodir bo‘ladi. Shuning uchun tanlanishni oshirish maqsadida sintez sharoitiga (reagentlar nisbatan, katalizator konsentratsiyasi, erituvchi turi, temperatura va boshqalar) qat’iy amal qilish talab etiladi.

Katalizator sifatida tuzlar va metall komplekslarini qo‘llash organik sintezni yangi bosqichga olib chiqdi. XX asrning 70-yillarida Amerikalik olim R.Xek kichik molekulalardan katta molekulalarni “yig‘ishda” metallokompleks katalizini qo‘llashni taklif qildi. Usul alkenlarning Pd katalizatorligida galogenli hosilalar bilan o‘zaro ta’siridan iborat.



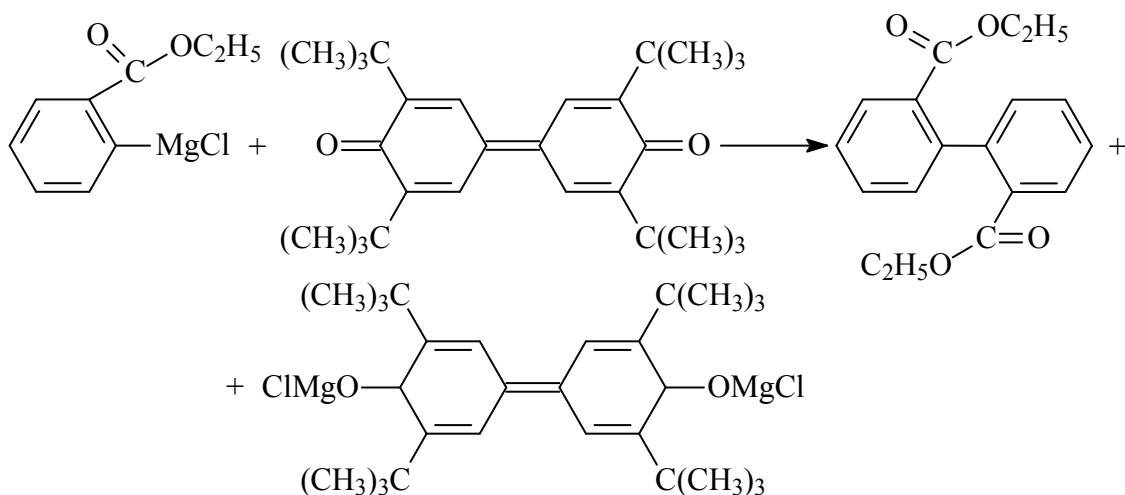
Xek reaksiyasi sxemasi  
(sharlar kichiklashib borish tartibida Pd, Br, C, H atomlari)

Yuqoridagi reaksiyada R.Xek tomonidan ishlab chiqarilgan brombenzolga olefinning kross-birikish reaksiya sxemasi keltirilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida oraliq Pd-organik birikma hosil bo‘ladi. So‘ngra alkendagi uglerod atomi benzol halqasidagi faollangan uglerod atomiga hujum qiladi. Bu yangi C–C bog‘ hosil bo‘lishidagi asosiy bosqichdir. Keyin metall atomi va galogen (brom) kompleksi ajraladi, reaksiyaning oxirgi mahsuloti hosil bo‘ladi. Yaponiyalik olim Negishi Zn-organik birikma ishlatishni taklif etdi. Ikkinchi yapon olimi Suzuki ruxni borganiga almashtirib moddalarning zaharliligini kamaytirishga erishdi.

Yangi C–C bog‘lari hosil bo‘ladigan ko‘pchilik kross-birikish reaksiyalari oraliq metall hosilalari yordamida boshlanadi. Mair, Knoxel kross-birikishda katalitik miqdordagi asosiy guruh metallarini ham (Mg) qo‘llash mumkinligini ham ko‘rsatib berishdi. “Katalitik” sharoitdagi Grinyar sintezlari oson qayta tiklanadigan ligand -3,3’,5,5’-tetra-tret-butildifenilxinon sintez qilishi evaziga yuzaga keldi. Almashtirish bis-xinonni ishqoriy muhitda 2,6-di-uchl-butilfenolni



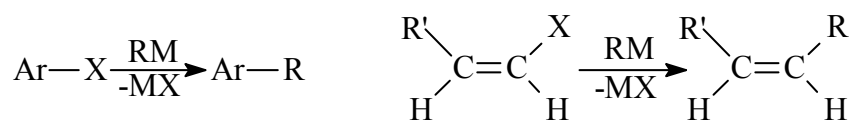
oksidlash orqali oson sintez qilish mumkin. Bis-xinon magniyning mono- va diorganil hosilalari bilan o‘zaro ta’siri biaril mahsulotlar hosil bo‘lishiga olib keladi (kross-birikishi). Kross-birikish mahsuloti (2) hosil bo‘lishidagi qo‘shimcha mahsulot (3) reaksiyon aralashmadan pektan yordamida oson ajraladi. Uning (3) havo kislorodi ta’sirida oksidlanishidan dastlabki ligand (1) amalda to‘liq qayta tiklanadi:



Yuqoridagi reaksiyada fenilmagniybromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  ishlatilsa difenil yuqori usulda olinadi. Shu usulda  $\epsilon$ -alkenilmagniy birikmalaridan toza holdagi  $\epsilon,\epsilon$ -dienlar sintez qilingan.

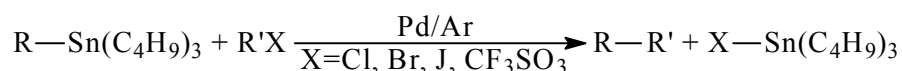
Oraliq metallar metalorganik birikmalarining alkilgalogenidlar bilan C–C bog‘I hosil bo‘ladigan reaksiyalarida (Vyurs reaksiyasi) selektiklik kam. Bu reaksiyani galogen faol bo‘lmagan aril- va vinilgalogenidlar qo‘llab bo‘lmaydi. Ammo diarillar, stirollar, dienlar hosil bo‘lishiga olib keladigan ayni shu reaksiyalar katta qiziqish uyg‘otadi. Aril (yoki vinil) galogenidlar va litiy (magniy) organik birikmalar orasi boradigan katalitik reaksiyalar (Kori, Kumada, 1972 y) organik sintezda yangi davrni boshlab berdi. Ular yuqoridagi reaksiyalarni Ni katalizatorligida yuqori unumda borishini ko‘rsatib berishdi. Shuningdek Pd ning fosfin komplekslari ham turli metalorganik birikmalar ishtirokidagi reaksiyalarda katalizatorlik qilishi aniqlandi. Sis- vs trans-alkilgalogenidlarining reaksiyalari molekula geometriyasining saqlanishi va yuqori tanlanish bilan boradi.

Kross-birikish yangi C–C va C–geteroatom bog‘larini sintez qilishning samarali usuli sifatida yuzaga keldi.



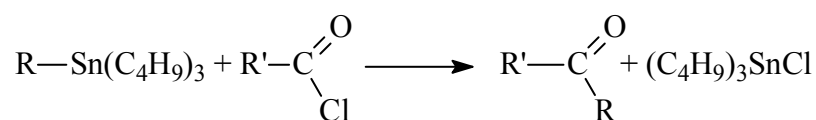
Kross-birikish reaksiyalarida litiy va magniyorganik birikmalardan tashqari Zn, Hg, Al, B, Sn, Zn hosilalari ham kirishadi. Masalan,  $\alpha$ -furillitiy yoki  $\alpha$ -tienillitiy va alkilgalogenidlar (bromstirol)ning  $\text{MgBr}_2$  ishtirokida

reaksiyasidan furan yoki tiofenning vinil hosilalari konfiguratsiyasi saqlangan holda sintez qilindi. Zn–organik birikmalar geterosiklik birikmalar kimyosida aril-aril bog‘larni hosil qilishda samarali ishlatilgan. Masalan, imidazolilruх va 2-brompiridindan kross-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo‘ladi. Kross-birikishda qalay-organik birikmalarni qo‘llashda (Stille reaksiyasi) aril–, alkenil–, alkinil– va alkil stannanlar aril- yoki alkenilgalogenidlar, triflatlar (triftoformatsulfonatlar), arildiazoniy yoki yodoniyl tuzlari bilan Pd(0) komplekslari katalizatorligida reaksiyaga kiritiladi.

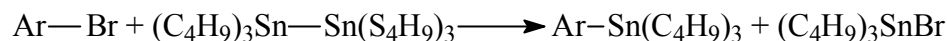


Reaksiya inert atmosferada olib boriladi. Bu uslub bilan prostaglandin hosilalari sintezida siklopentoni alkillash jarayoni amalga oshirilgan.

Metalorganik birikmalarning atsilgalogenidlar bilan kross-birikish reaksiyalari nosimmetrik ketonlar sintezida qulaydir:

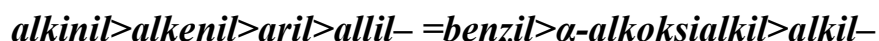


Pd – komplekslari katalizatorligida boradigan kross-birikish C–metall va C–element bog‘larini hosil qilish uchun ham ishlatiladi. Masalan, organik galogenid (aril– yoki vinilgalogenid) geksalkildistannan bilan birikib Sn-organik birikmalarni hosil qiladi:



Stille reaksiyasida dastlab Pd<sup>2+</sup> ni qaytarib faol Pd(0) (1) kompleks hosil qilinadi. Organik galogenidning (2) oksidlanish bilan birikishi sis-intermediatga olib keladi, u tezda trans-izomerga o‘tadi. Qalay organik birikma (4) ta’sirida transmetallashdan 6 intermediat hosil bo‘ladi. Qaytarilish bilan boradigan tortib olinishda kross-birikish mahsuloti (7) hosil bo‘ladi va katalizator (1) ajraladi. Oksidlanish-birikish va qaytarilish-tortib olinish jarayonlarida dastlabki moddalarning fazoviy konfiguratsiyasi saqlanadi.

Almashgan stannanlar qatorida reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayadi:



qalayning alkil hosilalari reaksiya qobiliyati qutbli aproton erituvchilar (GMFTA, DMFA, dioksan) ishlatilganida ortadi. Palladiy Pd (0)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksi va transmetallash siklik intermediatlari –Pd(II)–X–Sn–C– mavjudligi 2007 yilda isbotlangan.

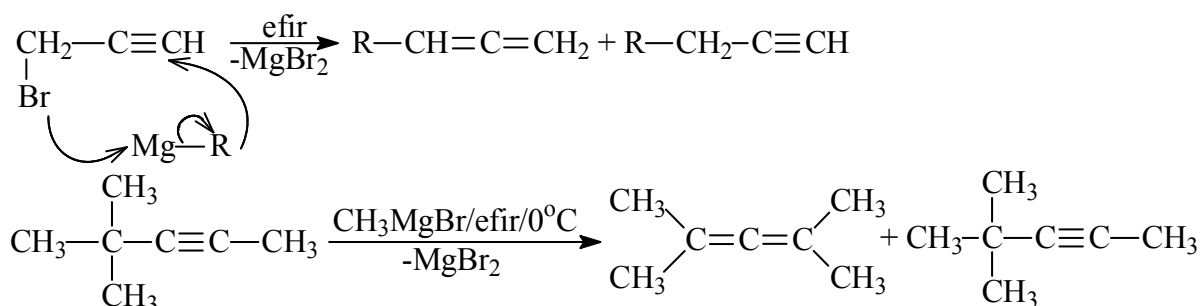
Sanoatda Stille reaksiyasi yordamida farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

Yaponiyalik olim Suzuki kross-birikish reaksiyalarida Sn-organik birikmalar o'rniga nisbatan zaharliligi kam bo'lgan bor organik birikmalar ishlatish mumkinligini ko'rsatib berdi. Masalan, arilbor kislotalari asoslar ishtirokida suvda eruvchan bo'lganligi sababli, Pd komplekslari ishtirokidagi reaksiyalarni suvda olib boorish mumkin. Salitsil kislotasi hosilasi shu yo'l bilan olingan. Reaksiyalarda  $Pb(OAc)_2$ ,  $PdCl_2$  tuzlari katalizator sifatida ishlatilgan.

Galogen atomini uglevodorod radikaliga almashtirish hisobiga yangi C-C bog'ini hosil qilish – kross-birikish metallorganik birikmalar ta'sirida amalga oshiriladi.

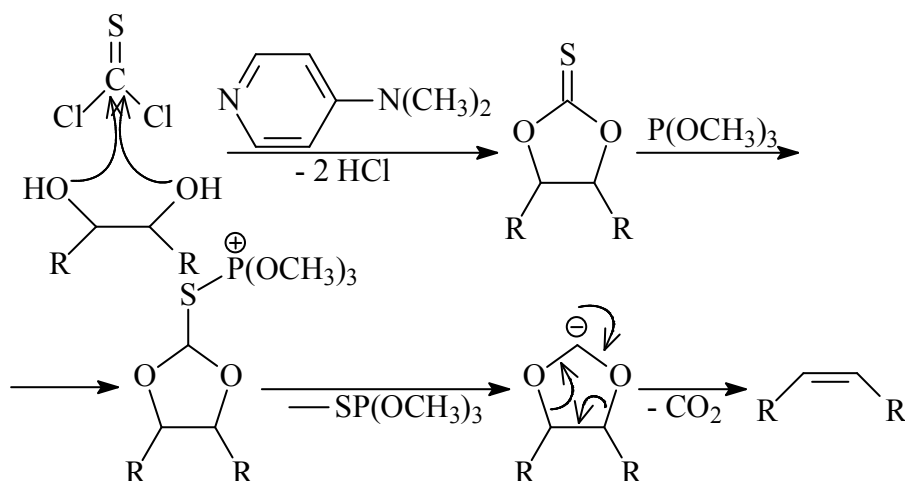


Propargilgalogenid va propargilatsetatlardan allenlar olish ham kross-birikish reaksiyalariga kiradi:



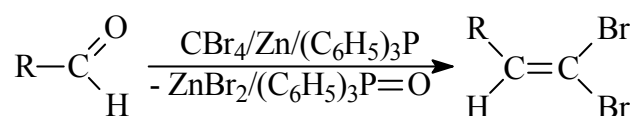
### Kori-Xauss reaksiyalari asosida sintezlar

- 1) sis-Alkenlar sintez qilish Kori-Uinter usulida vitsinal dioldan tiofosgen ta'sir ettirib olingan tionkarbonat trimetilfosifit bilan qizdirib parchalanadi.

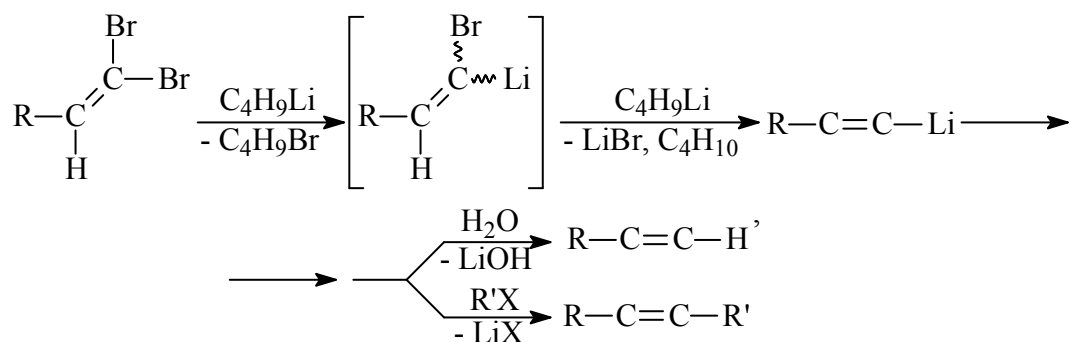


Usul fazoviy noqulay bo'lgan (masalan, sis  $C_6H_5CH_2CH=CHCH_2C_6H_5$ ) alkenlarni yuqori unumlarda olish imkonini beradi.

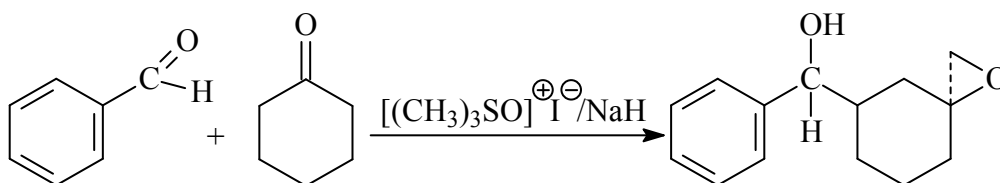
- 2) Kori-Fuks usulida aldegidlardan alkinlar sintez qilish mumkin. Reaksiyaning birinchi bosqichida dibromalken hosil bo'ladi:



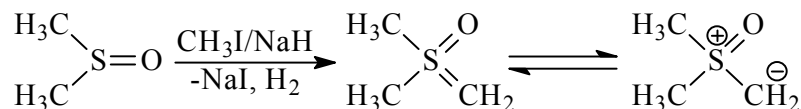
Ikkinchi bosqichda esa brom ajraladi:



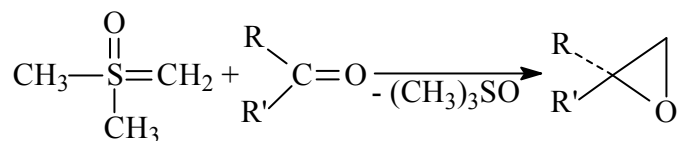
- 3) Benzaldegidning siklogeksanon bilan aldol kondensatsiyasi va epoksidlash reaksiyalari birgalikda Kori-Chaykovskiy reagenti ishtirokida olib borilganda to'rtta mumkin bo'lgan epoksidlardan faqat bitta diastereomer hosil bo'ladi:



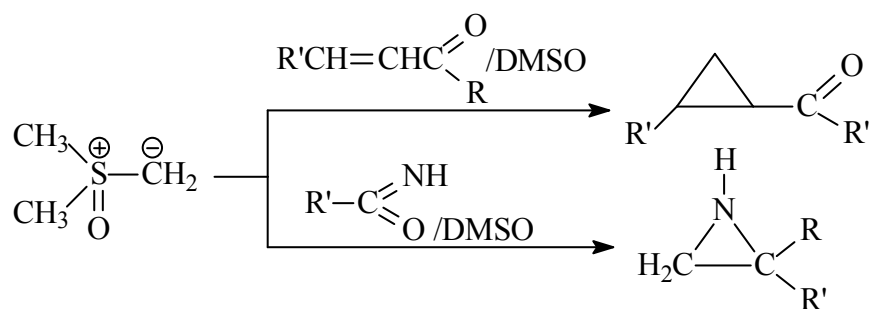
- 4) Kori-Chaykovskiy reagenti bo'lmish dimetil oksosulfonyl metilid DMSO ga kuchli asoslar (NaH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li, uchl. - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK) ta'sir ettirib olinadi. U inert atmosferada °C haroratda bir necha oy saqlanishi mumkin:



Karbonil birikmalarga dimetilokso sulfonyl metilid ta'sirida epoksidlar sintez qilinadi (Kori-Chaykovskiy-Jonson reaksiyasi).

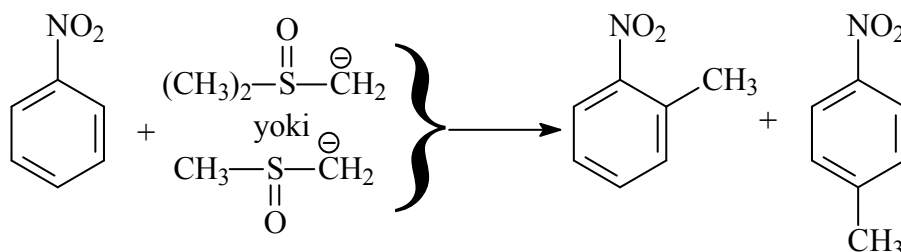


Aldegidlar bu reagent ta'sirida yuqori unum bilan epoksidlar hosil qiladi. Kori-Chaykovskiy reagenti yordamida α,β-to'yinmagan karbonil birikmalardan siklopropan va metilen iminlardan aziridin halqalari hosil qilinadi.



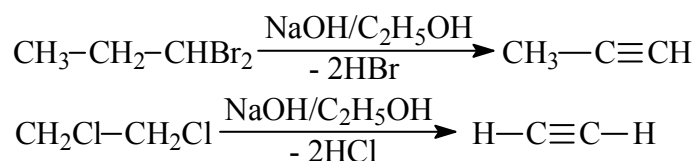
Ilidlar nukleofil reagentlar bo'lib, ularning faolligi barqarorligiga teskari proporsional. Karbanionlardagi elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida elektron zichlikning delokallanishi hisobiga ilidlar barqaror bo'ladi. Bunday ilidlarni individual holda ajratib olish mumkin.

Dimetioksosulfoniy metilid yoki metilsulfinil karbanioni kondensirlangan aromatik birikmalar (antratsen, fenantren), aromatik nitrobirikmalar (nitrobenzol) va ba'zi geterotsiklik birikmalar (xolin)ni metillashda ishlatiladi:



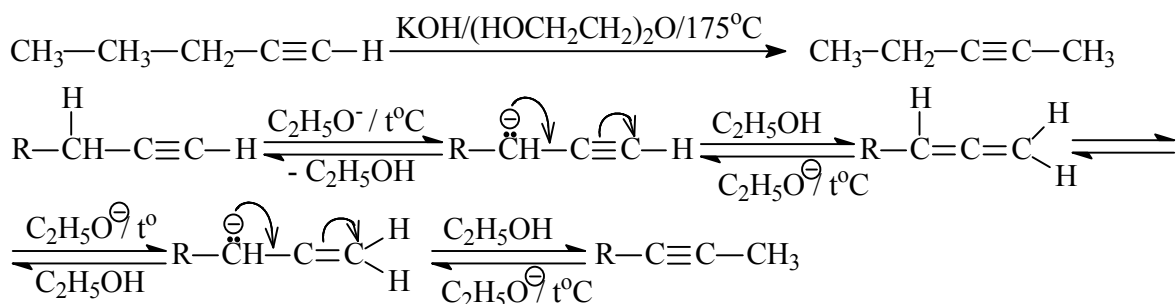
### Favorskiy reaksiyalari

I) Favorskiy reaksiyasi. Atsetilen uglevodorodlarini olishning umumiy usullaridan biri bo'lib tarkibidagi bitta uglerod atomida (germinal, gem-) yoki o'zaro qo'shni uglerod atomlarida (vitsinal) galogenlar bo'lgan digaloidalkanlardan ishqorning spirtli eritmasini ta'sir etish orqali vodorod galogenidlarni tortib olish hisoblanadi.

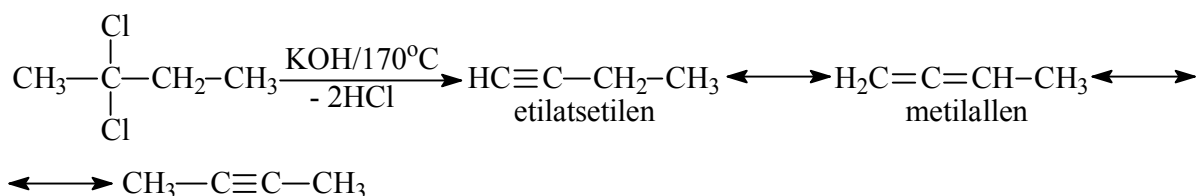


Vodorod galogenidlarni tortib oluvchi sifatida KOH ning etanol, dietilenglikol va trietilenglikollardagi eritmasi ham ishlatiladi. Oxirgi ikki erituvchi yuqori harorat (~ 290°C) hosil qilish uchun zarur bo'lib, bu reaksiya vaqtini kamaytirish imkonini beradi.

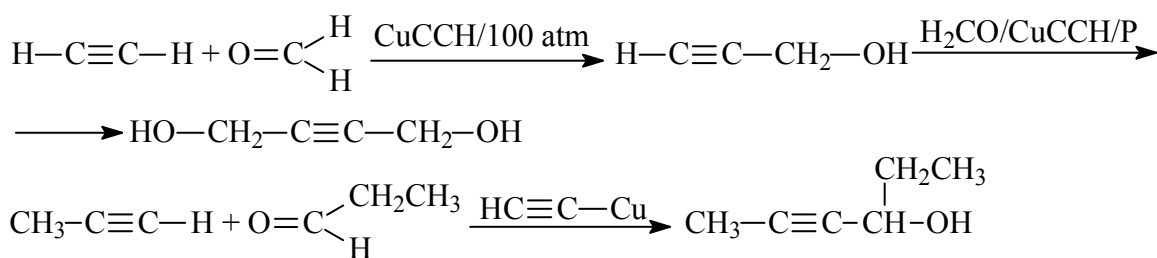
Spirtli eritmalarda 150 °C dan yuqori haroratda hosil bo'ladigan alkinlar termodinamik barqaror holatda izomerlanishi kuzatiladi. Bu reaksiya 1988 yilda Favorskiy tomonidan ochilgan:



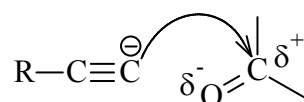
Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida allen hosil bo‘ladi:



II) Dimetilatssetilenning yuqori bo‘lmagan bosim va mis (I) atsetilenid ishtirokida formaldegid bilan birikishidan propargil spirt va butin-2 diol-1,4 sintez qilinadi.

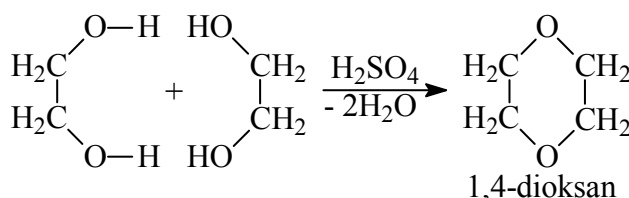


Bunda mis (I) atsetilenid yoki ishqor ta‘sirida alkindan hosil bo‘lgan karbanion aldegid va ketonlardagi karbonil guruhning uglerod atomiga hujum qiladi:



III. Favorskiy reaksiyasi.

Etilenglikolni oz miqdordagi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilan qizdirilganda siklik oddiy efir-1,4-dioksan hosil bo‘ladi:



### Nazorat savollari

1. Alken va alkinlarni suyuq fazada gidrogenlash qanday amalga oshiriladi?
2. Reney nikeli to‘g‘risida ma‘lumot bering.
3. Alkenlarning dimerlanishi va oligomerlanishiga misollar keltiring.
4. Alkenlarning is gazi bilan boradigan reaksiyalariga misollar keltiring.
5. Kross-birikish va gomo-birikish reaksiyalarining mohiyatini ochib bering.

6. Brombenzolga olefinning kross-birikish reaksiyasini yozib bering.
7. Kross-birikish reaksiyalarida qanaqa katalizatorlar qo‘llaniladi?
8. Still reaksiyasini yozib bering.
9. Kori-Xauss reaksiya yordamida sis-alkenlar sintez qilish reaksiyasini yozib bering.
10. Kori-Fuks reaksiyasi yordamida aldegidlardan alkinlar sintez qilishga misollar keltiring.
11. Kori-Chaykovskiy reaksiyasi yordamida epoksid olish reaksiyasini yozib bering.
12. Favorskiy reaksiyasi yordamida alkinlar olishga misol keltiring.
13. Favorskiy-Reppe reaksiyasi bo‘yicha propargil spirit va butin-2-diol-1,4 qanday sintez qilinadi?

#### **Mavzu №4. ALKINLARNI QAYTARISH USULLARI**

- I. **Mavzu rejası:**
  - a. Alkinlarni qaytarish usullari. Alkinlarni selektiv gidrogenlash bilan sis- va trans-alkenlar olishning nazariy asoslari.
  - b. Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari orqali karbonil birikmalar sintez qilish. Diazimilboran, geksilboran va uchlamchi butilboranlarning qo‘llanishi. Hidroborlash reaksiyalarining boshqa sintezlarida qo‘llanishi.
  - c. Alken va alkinlarning is gazi bilan reaksiyalarining nazariy jihatlari.
  - d. Reaksiya yo‘nalishining reaksiya sharoitiga va erituvchiga bog‘liqligi .
  - e. Organik birikmalarda boradigan selektiv reaksiyalarni nazariy asoslari.
  - f. Alkinlar asosida sanoat miqyosida sintezlar.
- II. **Tayanch iboralar:** Alkin, qaytarish usullari, selektiv gidrogenlash, sis- va trans-alkenlar, gidroborlash, karbonil birikmalar, diziamilboran, geksilboran, uchlamchi butilboran, is gazi, reaksiya sharoiti, erituvchi, selektiv reaksiyalar, sanoat miqyosidagi sintezlar.
- III. **Darsning maqsadi:** Alkinlarni qaytarish usullari to‘g‘risida; Alkinlarni selektiv gidrogenlash bilan sis- va trans-alkenlar olishning nazariy asoslari to‘g‘risida; Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari orqali karbonil birikmalar sintez qilish to‘g‘risida; Diazimilboran, geksilboran va uchlamchi butilboranlarning qo‘llanishi to‘g‘risida; Hidroborlash reaksiyalarining boshqa sintezlarida qo‘llanishi to‘g‘risida; Alken va alkinlarning is gazi bilan reaksiyalarining nazariy jihatlari to‘g‘risida; Reaksiya yo‘nalishining reaksiya sharoitiga va erituvchiga bog‘liqligi to‘g‘risida; Organik birikmalarda boradigan selektiv reaksiyalarni

nazariy asoslari to'g'risida; alkinlar asosida sanoat miqyosidagi sintezlar to'g'risida talabalarga ma'lumotlar berish .

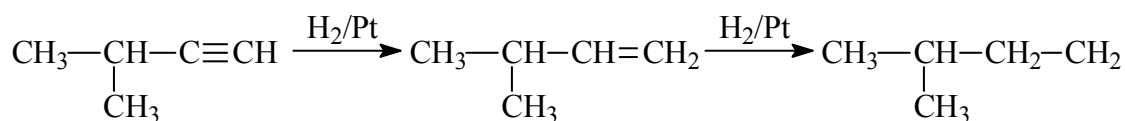
IV. **Dars o'tish vositalari:** O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

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

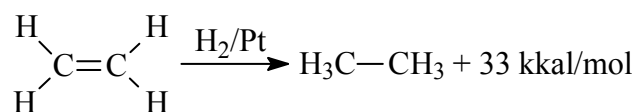
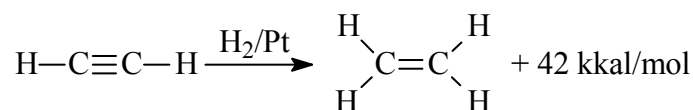
VI. **Mavzuning mazmuni:**

**Alkinlarni selektiv gidrogenlash bilan sis- va trans-alkenlar olishning nazariy asoslari**

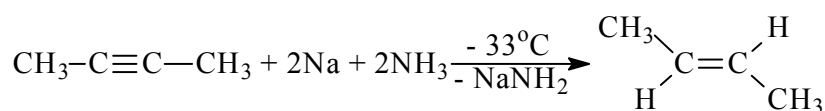
Alkinlarga vodorod birikishi natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi:



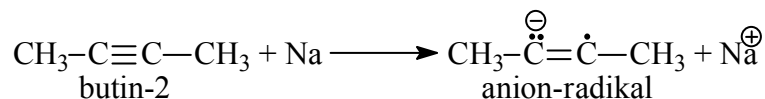
Atsetilenni gidrogenlash reaksijasining ekzotermikligi etilenni gidrogenlashga qaraganda yuqori ekanligi reaksiyani alken hosil bo'lish bosqichida to'xtatish mumkinligini ko'rsatadi:



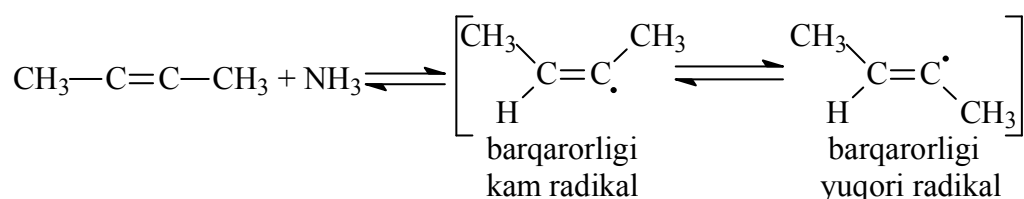
Shuningdek qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning stereoselektiv ketishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) metalli bilan yoki  $\text{LiAlH}_4/\text{TGF}/t^\circ\text{C}$  ta'sirida qaytarib, trans-alkenlar olinadi (anti-birikish):



Reaksiya mexanizmi anti birikish stereokimyosini tushuntirib beradi. Dastlab natriydan elektron alkinga o'tadi va anion-radikal hosil bo'ladi:

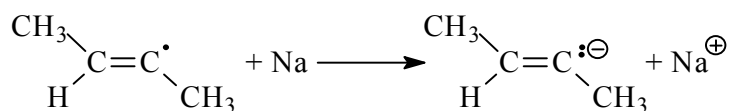


Keyingi bosqichda anion-radikal ammiak bilan ta'sirlashib, oraliq radikal hosil qiladi:

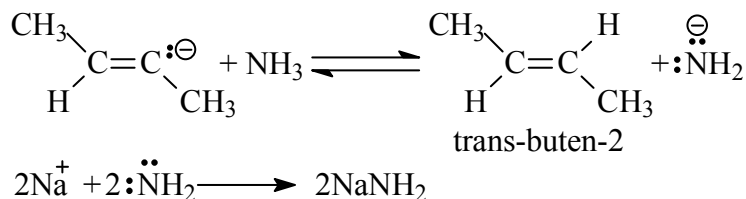


3-Bosqichda oraliq radikal natriy metalli ta'sirida aniongacha qaytariladi:

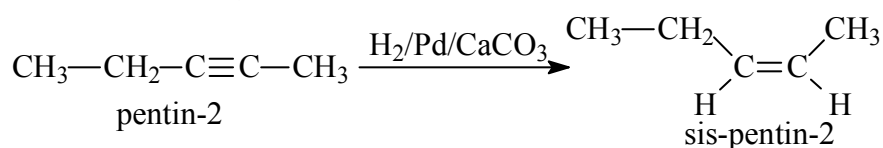




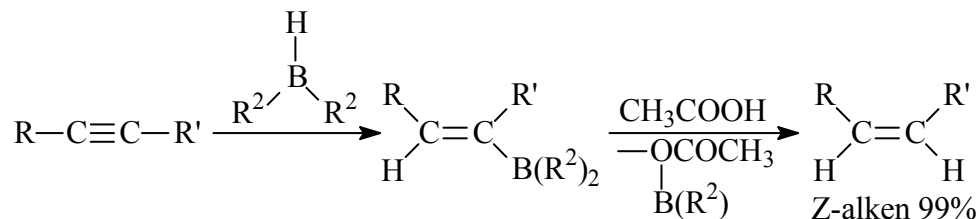
Soʻnggi bosqichda anion ammiak taʼsirida protonlanadi:



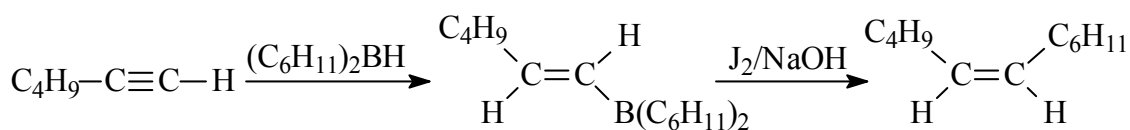
Lindlar katalizatori (maxsus tayyorlangan Pd, PdO yoki  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  va  $\text{CaCO}_3$  dan iborat) yordamida alkin qaytarilganida sis-alkenlar (96% gacha) olinadi. Bunda geterogen jarayon katalizator yuzasida sodir boʻladi (stereoselektiv sin-birikish):



Alkinlarni gidroborlab (qaytarish) ham alkenlar olinadi. Gidroborlashda vodorod va bor atomlari sin-birikadi, reaksiyada 1,2-dialmashgan alkinlardan yuqori stereoselektivlikda 2-alkenlar hosil boʻladi:

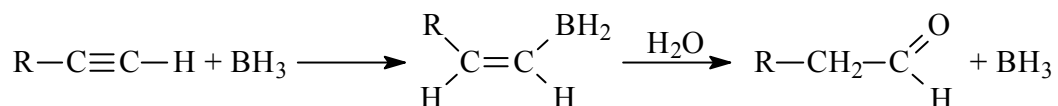


Shuningdek, gidroborlashda yagona sis- yoki trans-izomerni olishga erishish mumkin:

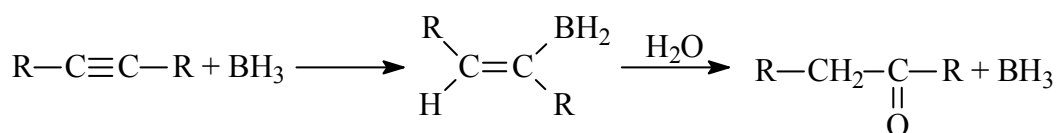


### Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari orqali karbonil birikmalar sintez qilish

I. Nosimmetrik alkinlarning borgidrid bilan reaksiya natijasida hosil boʻlgan alkenning borli hosilasi gidrolizga uchraganda aldegidlar hosil boʻladi:



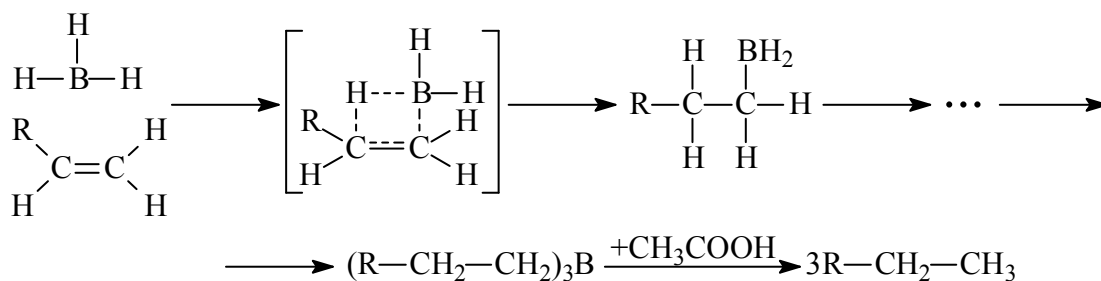
II. Simmetrik alkinlardan hosil boʻlgan hosila gidrolizga uchraganda esa ketonlar hosil boʻladi:



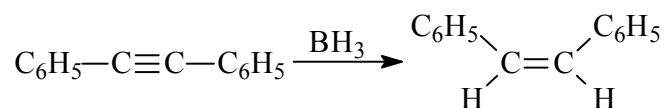
### Diziamilboran, geksilboran va uchlamchi butilboranlarning qoʻllanilishi

Boranlar olefinlarni elektrofil hujum vositasida qaytarishi mumkin. Reaksiya natijasida hosil boʻladigan alkilboranlar kislotali muhitda uglevodorod

va borat kislotasiga parchalanadi.  $\begin{array}{c} \diagup \\ C-C \\ \diagdown \end{array}$  bogʻ qaytarilgan forma hisoblanadi, chunki bor atomining elektromanfiyligi uglerod atominikiga nisbatan past boʻladi. Fazoviy toʻsiqqa ega boʻlmagan olefinlarda har uchala vodorod atomlarining ham birikishi kuzatiladi va bunda trialkilboran hosil boʻladi:



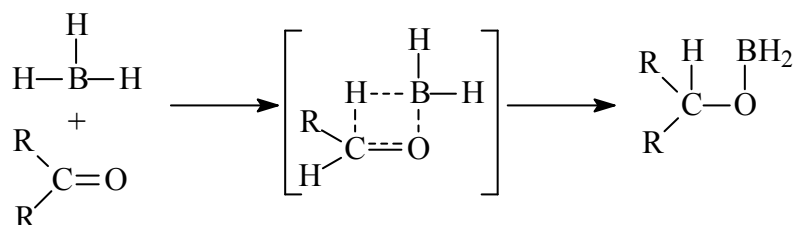
Atsetilenning hosilalari esa sis-olefinlargacha qaytariladi:



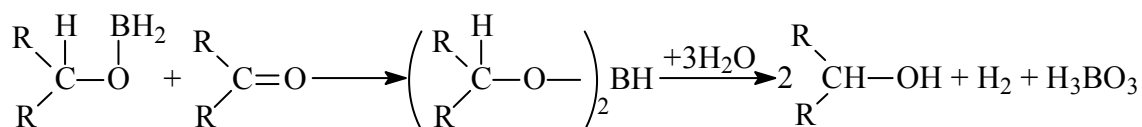
Yoʻnalishi boshqariladigan yoki stereospetsifik reaksiyalar uchun fazoviy toʻsiqlarga ega boʻlgan alkilboranlar, xususan “geksilboran”  $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2BH_3$  va “diziamilboran”  $[(CH_3)_2CHCH(CH_3)]_2BH$  lar ishlatiladi. Ular tegishli olefinlarga boran taʼsir ettirib olinadi.

### Gidroborlash reaksiyalarining boshqa sintezlarda qoʻllanilishi

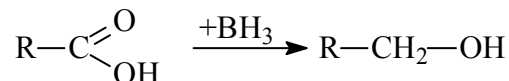
Boranlar ketonlar bilan taʼsirlashib alkoksiboranlarni hosil qiladi:



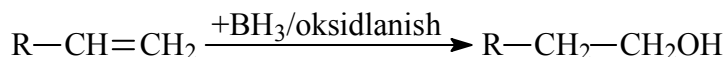
Hosil boʻlgan monoalkoksiboran oʻz navbatida ikkinchi molekula keton bilan taʼsirlashadi. Odatda reaksiya shu bosqichda tugaydi. Soʻngra dialkoksiboran gidrolizlanadi:



Boranlar  $\text{NaBH}_4$  dan farqli o'laroq erkin karbon kislotalari bilan ta'sirlashib birlamchi spirtlarni hosil qiladi:

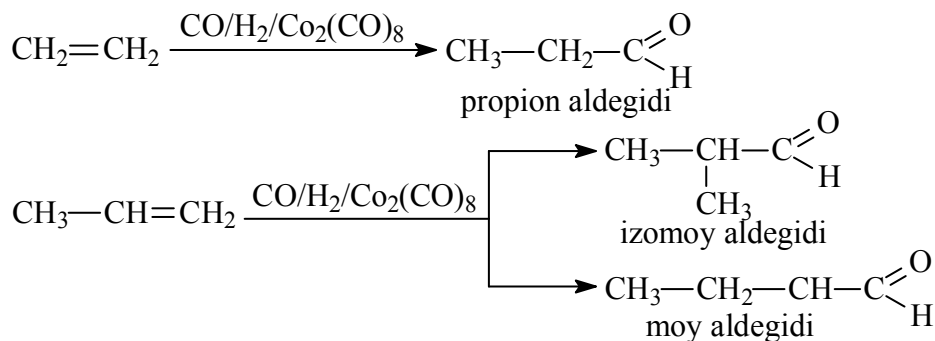


Boranlar olefinlarga birikishi natijasida birlamchi spirtlar hosil bo'lib, bu reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari boradi:

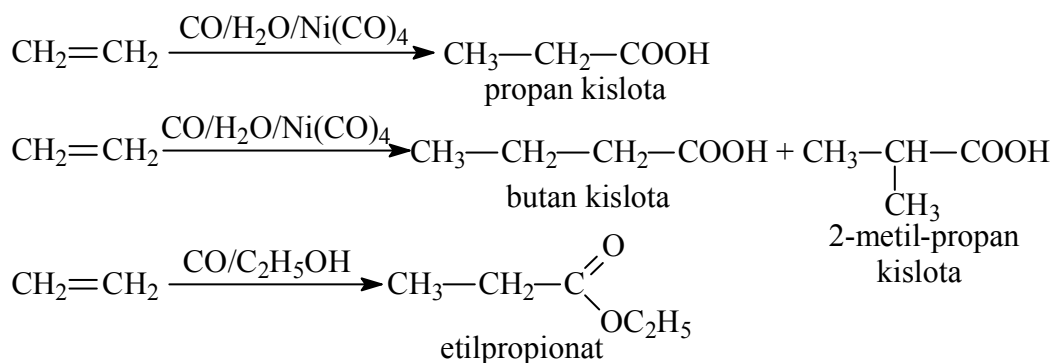


### Alken va alkinlarning is gazii bilan reaksiylarining nazariy jihatlar

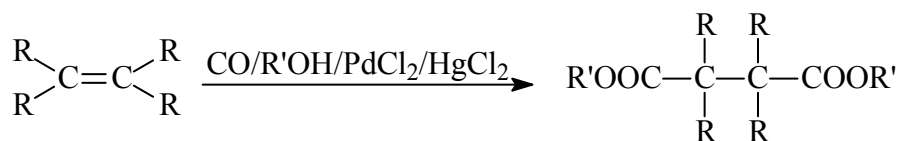
Alkenlarning katalizator, yuqori harorat va bosim ta'sirida CO va  $\text{H}_2$  ni biriktirishidan aldegidlar hosil bo'ladi (Royley):



Alkenlarga CO va suv birikishidan karbon kislotalar, CO va spirtlar birikishidan esa murakkab efirlar sintez qilinadi (Reppe):

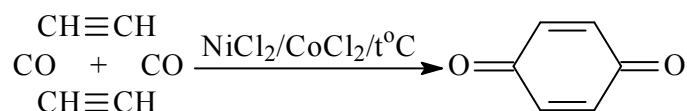


Sin-birikish bilan boradigan ushbu reaksiyalarda  $\text{PdCl}_2/\text{HgCl}_2$  katalizatorlarini qo'llab qahrabo kislotasining murakkab efirlari sintez qilinadi:

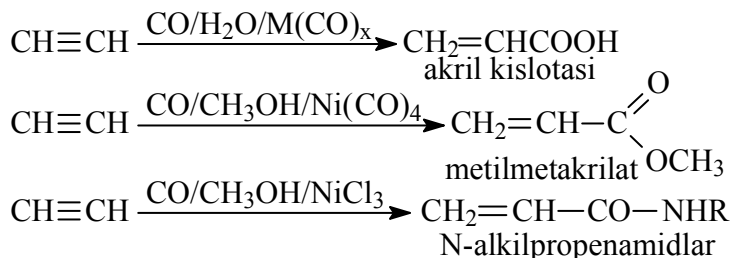


Shunga o'xshash reaksiya yordamida alkinlardan almashgan malein kislotasining murakkab efirlarini olish mumkin.

Atsetilen CO ishtirokida halqalanganda parabenzixinon hosil bo'ladi:



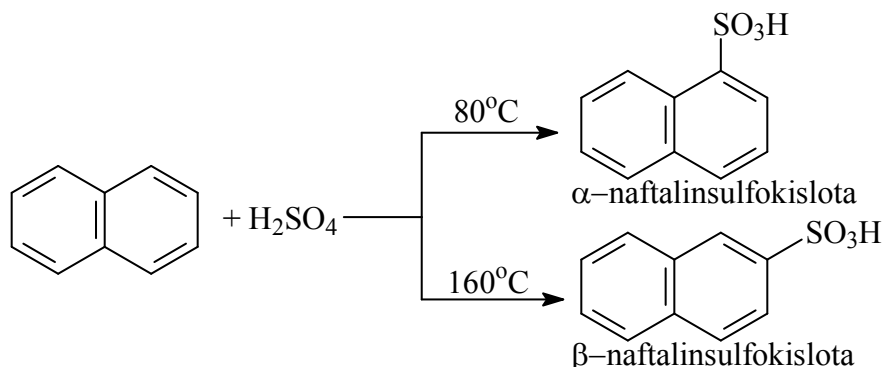
Atsetilen 150-180°C va 3 MPa bosimda CO + H<sub>2</sub>O, CO + RNH<sub>2</sub> bilan ta'sirlashib akril kislotasining hosilalarini hosil qiladi:



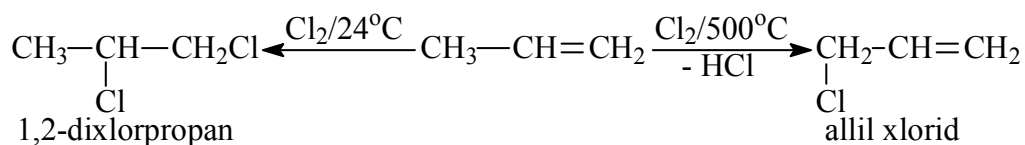
### Reaksiya yo'nalishining reaksiya sharoitiga va erituvchiga bog'liqligi

Reaksiya yo'nalishining reaksiya sharoitiga va erituvchiga bog'liqligi deganda ayni reaksiyaga harorat, bosim, yorug'lik nuri, katalizator, radiatsiya va modda miqdori kabi faktorlarning ta'siri tushiniladi.

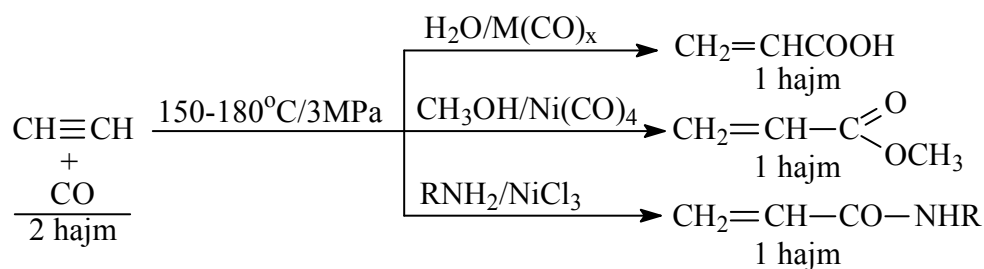
Haroratning reaksiya yo'nalishiga ta'sirini ko'rib chiqadigan bo'lsak, aytaylik naftalinning sulfolanish reaksiyasida agar reaksiya 80°C olib borilsa α-naftalin sulfokislota, reaksiya 160°C haroratda o'tkazilganda esa β-naftalin sulfokislota hosil bo'ladi:



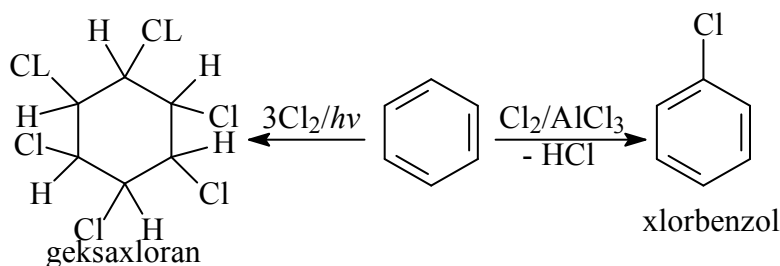
Haroratning reaksiya yo'nalishiga ta'sirini propilenni xlrlash reaksiyasi misolida ham ko'rish mumkin. Propilen past haroratda xlrlansa 1,2-dixlorpropan, yuqori haroratda esa allil xlorid hosil qiladi:



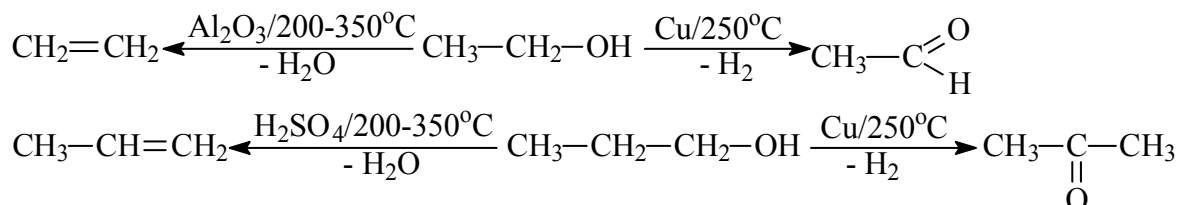
Reaksiya yo'nalishiga bosimning ta'sirini yuqorida ko'rib o'tilgan atsetilenning CO ishtirokida boradigan reaksiyalarini misol keltirish mumkin. Reaksiyalar hajmi kamaytirishi bilan borganligi sababli Le-Shatelye prinsipiga muvofiq bosim oshganda reaksiya yo'nalishi, reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi tomonga qarab yo'naladi:



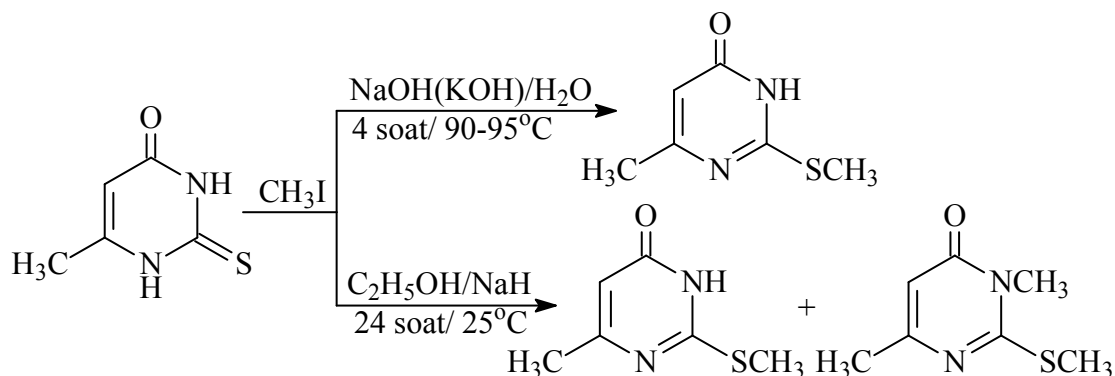
Yorug'lik nurining reaksiya yo'nalishiga ta'sirini benzolni xlorlash reaksiya misolida ko'rish mumkin.



Katalizator tabiatining reaksiya yo'nalishiga ta'sirini spirtlar misolida ko'rish mumkin. Agar birlamchi to'yingan spirtlar suvni tortib oluvchi katalizatorlar (kons. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silikagel, ZnCl<sub>2</sub>) ishtirokida qizdirilsa alkenlar, agar degidrogenlovchi katalizatorlar (qizdirilgan Cu, Fe, Ni) ishtirokida qizdirilsa aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:



Modda miqdorining reaksiya yo'nalishiga ta'sirini 6-metil-2-tioksopirimidin-4-onni metillash reaksiyasi misolida ko'rishimiz mumkin. Agar reaksiya suvli muhitda NaOH (yoki KOH) ishtirokida olib borilsa faqat 6-metil-2-metiltiopirimidin-4-on hosil bo'lsa, spirtli muhitda NaH ishtirokida olib borilganda esa substrat spirtida yaxshi erimaganligi bois hosil bo'ladigan 6-metil-2-metiltiopirimidin-4-on ortiqcha metil yodid bilan ta'sirlashishi natijasida 3,6-dimetil-2-metiltiopirimidin-4-on ham hosil bo'lishi kuzatildi (oz miqdorda bo'lsada):



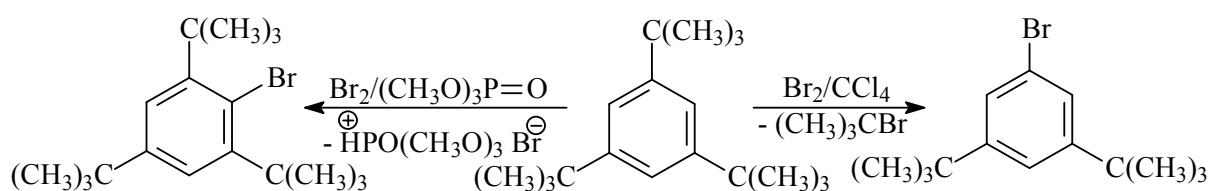
Erituvchi tabiatining reaksiya yoʻnalishiga taʼsiri organik kimyoda mukammal oʻrganilgan. Maʼlumki erituvchilar gomogen muhit hosil qilib, oʻzaro taʼsirlashuvchi zarrachalar orasidagi toʻqnashishini taʼminlaydi, kimyoviy reaksiya mexanizmiga va muvozanat oʻrnatilishiga taʼsir qiladi.

Ekzotermik jarayonlarda erituvchilar oʻzaro taʼsirlashayotgan moddalar konsentratsiyasini kamaytirgan holda ortiqcha issiqlikning yoʻqotilishiga xizmat qiladi.

Organik reaksiyalarda ishlatiladigan erituvchilar turlicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan:

1. Bir vaqtda ham nukleofil, ham elektrofil xossaga ega boʻlgan erituvchilar: suv, spirtlar, karbon kislotalar, ammiak va aminlar. Bu erituvchilar vodorod bogʻ hosil qiladi, kation va anionlarni solvatlaydi. Masalan, chumoli kislota nukleofil almashinishning monomolekulyar mexanizmida ketishiga sharoit yaratadi. 1-Fenil-1-xlorpropan suvsiz chumoli kislotada 10 daqiqada ratsemtga oʻtadi.
2. Nukleofil erituvchilar: efir, dioksan, atseton, atsetonitril, nitrometan, glikolkarbonat, DMFA, DMSO. Bu erituvchilar vodorod bogʻ hosil qilmaydi. Ular kationni solvatlaydi. Masalan, DMFA kuchli qutbli (dielektrik doimiysi 36,7) erituvchi boʻlib, unda  $S_N1$  reaksiyalar deyarli sodir boʻlmaydi. DMFA tarkibidagi O atomi kationlarni solvatlaydi, C atomi esa metil guruhi esa metil guruhlari taʼsirida fazoviy toʻsilganligi sababli anionni kam solvatlaydi. Shuning uchun ham DMFA  $S_N2$  reaksiyalar ketishiga sharoit yaratadi.
3. Elektrofil erituvchilar: ularga  $CCl_4$ , trimetilfosfat va boshqalar kiradi.

Quyidagi misolda reaksiya yoʻnalishiga erituvchining taʼsiri yaqqol namoyon boʻlgan. Tris(uchl.-butil) benzolni  $CCl_4$  va trimetilfosfat erituvchilarida bromlashda turli xil mahsulotlar olinadi:

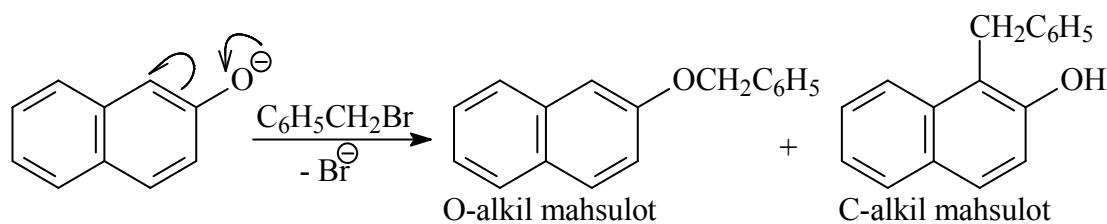


Bunda trimetilfosfat  $H^+$  bilan kordinatsion bogʻ hosil qiladi.

Galoidalkanlarga ishqorning spirtli eritmasi taʼsirida tortib olinish reaksiyalari sodir boʻlib, tegishli alken olinadi. Ishqorning suvli eritmasi ishlatilganda esa galogenning gidroksil guruhga nukleofil almashinishi natijasida spirt hosil boʻladi.

Ikki reaksiyon markazli (ambident) anionlardagi reaksiyon markazlarning nisbiy reaksiyon qobiliyati erituvchiga bogʻliq boʻladi. Masalan, naftoliyat-ionini

alkilgalogenidlar ta'sirida alkilash reaksiyasi O-atomi bo'yicha aromatik sistemaning C-atomiga ketishi mumkin:



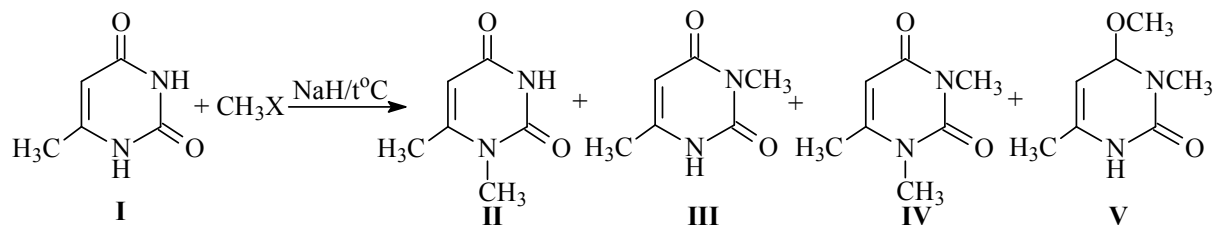
Protonli erituvchilar O atomini kuchli solvatlaydi, C atomi esa amalda solvatlanmasdan qoladi. Natijada protonli erituvchilarda C-alkil mahsulotlarning ulushi katta bo'ladi

Erituvchi	O-alkil mahsulot	C-alkil mahsulot
DMFA	97%	0%
Metanol	50%	34%
Triftoretanol	7%	85%

Ambident anionlarning reaksiya qobiliyati ularning ion yoki ion-juft holatda bo'lishiga ham bog'liq. Ienolyat va fenolyat ionlari misolida ionlardan ion-juftlarga o'tilganda C-alkil mahsulotlarning ulushi ortganligi kuzatiladi.

Erituvchi tabiatining reaksiya yo'nalishiga ta'siri xususan dots.Zohidov Q.O. ning nomzodlik dissertatsiyasida o'z aksini topgan. Nomzodlik dissertatsiyasi 2-okso-, -tiokso-, -selenokso-, -aminopirimidin-4-onlarning sintezi va ularning polident anionlarini alkilash reaksiyalarini o'rganishga bag'ishlangan bo'lib unda qutbli protonli erituvchi-etanol, qutbsiz protonsiz erituvchi-dioksan, qutbli bipolyar protonsiz erituvchilar-atsetonitril, DMFA va DMSO larning alkilash reaksiyalari yo'nalishiga ta'siri batavsil o'rganilgan.

6-Metil-2-oksopirimidin-4-onning metil yodid va metiltozilat bilan alkilanganda reaksiya natijasida quyidagi alkil mahsulotlar hosil bo'lib, ularning foiz nisbatlari №5 jadvalda berilgan:



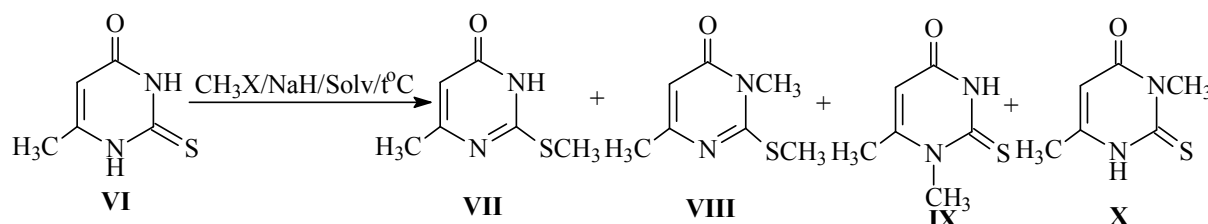
Jadval №5

### 6-Metil-2-oksopirimidin-4-onni turli erituvchilarda alkilash

Erituvchi	Alkillash agenti	Harorat, 0°C	Reaksiya vaqti, soat	Alkil mahsulotlarning foiz tarkibi			
				N <sup>1</sup>	N <sup>3</sup>	N <sup>1</sup> , N <sup>3</sup>	O <sup>4</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
Etanol	CH <sub>3</sub> I	20-25	24	54	46	—	—

Etanol	CH <sub>3</sub> J	77-78	4	55	21	24	—
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	66	34	—	—
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	77-78	4	65	23	12	—
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	20	60	15	5
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> J	80-81	4	20	50	20	10
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	35	35	15	15
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> OTs	80-81	4	40	15	25	20
Dioksan	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	23	77	—	—
Dioksan	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	31	69	—	—
Dioksan	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	34	66	—	—
Dioksan	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	40	60	—	—
DMFA	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	50	48	2	—
DMFA	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	53	38	9	—
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	60	35	5	—
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	65	20	15	—
DMSO	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	55	44	dog'lari	—
DMSO	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	58	24	18	—
DMSO	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	61	28	11	—
DMSO	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	68	15	17	—

6-Metil-2-tioksopirimidin-onni metillash reaksiyalariga e'tiborni qaratadigan bo'lsak bunda reaksiya natijasida 4 xil alkil mahsulot hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan izomer mahsulotlarining foiz nisbatiga erituvchining ta'sirini №6 jadvaldan ko'rishimiz mumkin:



Jadval №6

### 6-Metil-2-tioksopirimidin-4-onni turli erituvchilarda alkillash

Erituvchi	Alkillash agenti	Harorat, 0°C	Reaksiya vaqti, soat	Alkil mahsulotlarning foiz tarkibi			
				N <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	N <sup>3</sup>	S <sup>2</sup> ,N <sup>3</sup>
Etanol	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	91	—	9
Etanol	CH <sub>3</sub> J	77-78	4	—	100	—	—
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	16	62	—	22
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	77-78	4	—	51	8	41
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	100	—	—
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> J	80-81	4	—	100	—	—
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	100	—	—
Atsetonitril	CH <sub>3</sub> OTs	80-81	4	—	100	—	—
Dioksan	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	82	—	18
Dioksan	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	—	64	—	36
Dioksan	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	100	—	—
Dioksan	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	—	72	—	28
DMFA	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	6	86	—	8



DMFA	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	dog‘lari	99	—	—
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	20	40	—	40
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	10	90		

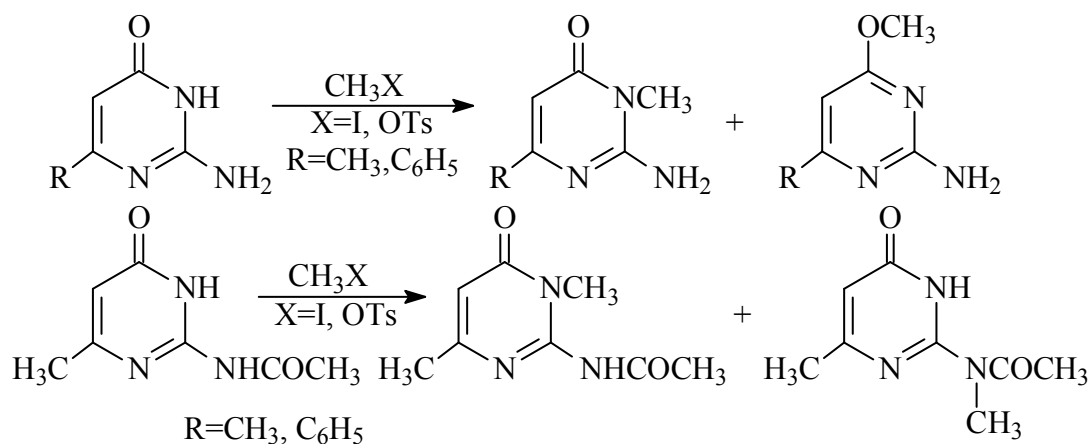
Pirimidin halqasining 6-holatida fenil guruhi bo‘lganida alkilash reaksiyalariga erituvchining ta‘sirini №7 jadvaldan ko‘rishimiz mumkin.

*Jadval №7*

### 6-Fenil-2-tioksopirimidin-4-onni turli erituvchilarda alkilash

Erituvchi	Alkillash agenti	Harorat, 0°C	Reaksiya vaqti, soat	Alkil mahsulotlarning foiz tarkibi			
				N <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	N <sup>3</sup>	O <sup>4</sup>
Etanol	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	100	—	—
Etanol	CH <sub>3</sub> J	77-78	4	—	100	—	—
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	98	2	—
Etanol	CH <sub>3</sub> OTs	77-78	4	—	50	47	3
DMFA	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	94	6	—
DMFA	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	—	70	30	—
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	62	23	15
DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	—	63	27	10

2-Amino-6-metil (fenil)- va atsetilamino-6-pirimidin-4-onlarning alkilash reaksiyalari natijasida quyidagi alkilash mahsulotlar hosil bo‘lib, reaksiyalar yo‘nalishlariga erituvchilarning ta‘siri №8 jadvalda keltirilgan.



*Jadval №8*

### 2-Aminopirimidin-4-onlarning alkilanihi

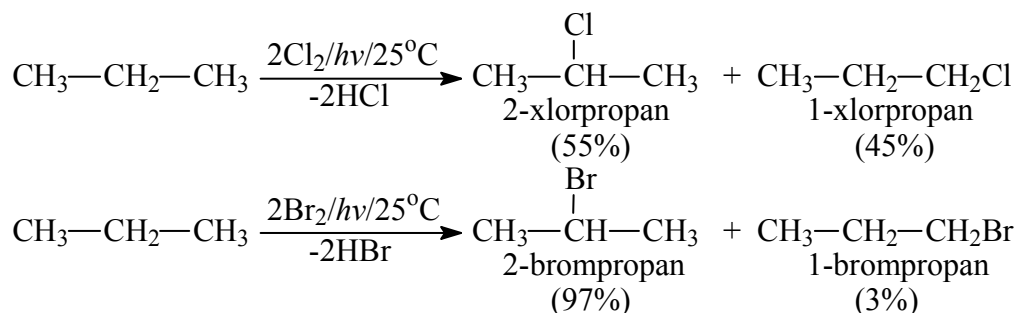
Pirimidin-4-on	Erituvchi	Alkillash agenti	Harorat, 0°C	Reaksiya vaqti, soat	Alkil mahsulotlarning foiz tarkibi		
					N <sup>2</sup>	N <sup>3</sup>	O <sup>4</sup>
6-Metil-2-amino-	spirt	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	95	5
6-Metil-2-amino-	atsetonitril	CH <sub>3</sub> J	80-81	4	—	90	10
6-Fetil-2-amino-	DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	99	dog‘lar
6-Fetil-2-amino-	DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	—	94	6
2-Atsetilamino-6-metil-	spirt	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	—	100	—

2-Atsetilamino-6-metil-	spirt	CH <sub>3</sub> J	77-78	4	—	100	—
2-Atsetilamino-6-metil-	spirt	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	—	100	—
2-Atsetilamino-6-metil-	spirt	CH <sub>3</sub> OTs	77-78	4	—	100	—
2-Atsetilamino-6-metil-	DMFA	CH <sub>3</sub> J	20-25	24	2	98	—
2-Atsetilamino-6-metil-	DMFA	CH <sub>3</sub> J	90-95	4	4	96	—
2-Atsetilamino-6-metil-	DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	20-25	24	16	84	—
2-Atsetilamino-6-metil-	DMFA	CH <sub>3</sub> OTs	90-95	4	20	80	—

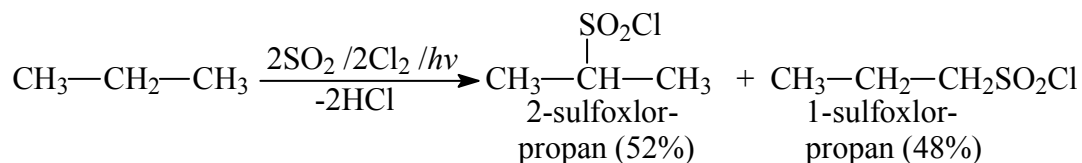
### Organik birikmalarda boradigan selektiv reaksiyalarni nazariy asoslash. Selektivlikning vujudga kelish sabablari

Organik kimyoda aksariyat birikish reaksiyalari fazoviy tanlangan – stereoselektiv ravishda boradi. Bir necha hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan fazoviy iomerlardan ham asosan bittasi hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyalar stereoselektiv reaksiyalar deyiladi.

Substratga ta‘sir etayotgan reagentning reaksiyon qobiliyati qanchalik yuqori bo‘lsa, uning tanlab ta‘sir etishi, ya‘ni selektivligi shuncha kam bo‘ladi. Reaksiyon qobiliyati juda yuqori bo‘lgan xlor radikalining tanlab ta‘sir qilish qobiliyati past. Brom radikali esa xloga nisbatan reaksiyaga sust kirishadi, uning tanlab ta‘sir etish qobiliyati yuqori:

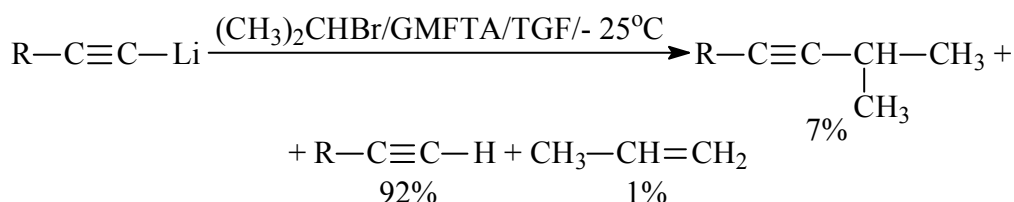


Xuddi xlorlashga o‘xshash sulfoxlorlash reaksiyasining ham selektivligi past bo‘ladi. Masalan, propanni sulfoxlorlash reaksiyasida isomer mahsulotlar miqdori deyarli teng bo‘ladi:

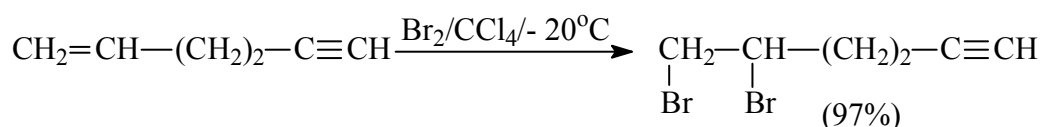


Alkinlarni gidroborlab alkenlar olish reaksiyasi ham yuqori stereoselektiv tarzda kechib, bunda Z-alkinlar olinadi:

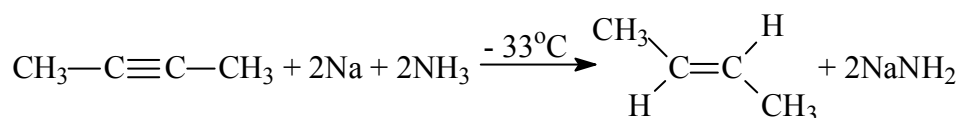




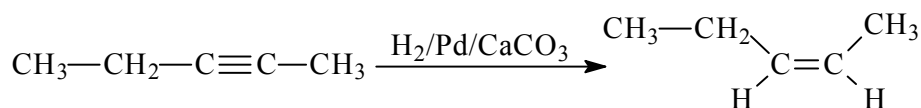
Alkinlarning ionlanish potentsiallari qiymati alkenlarnikidan katta, bu esa atsetilenning YuBMO dagi elektroni etilenning shunday elektroniga nisbatan mustahkam bog‘langanligini ko‘rsatadi. Natijada alkenlarning nukleofilligi alkinlarnikidan yuqori bo‘ladi. Masalan, qo‘sh va uch bog‘lari o‘zaro tutashmagan birikmaga birikish reaksiyasi qo‘sh bog‘ bo‘yicha selektiv sodir bo‘ladi:



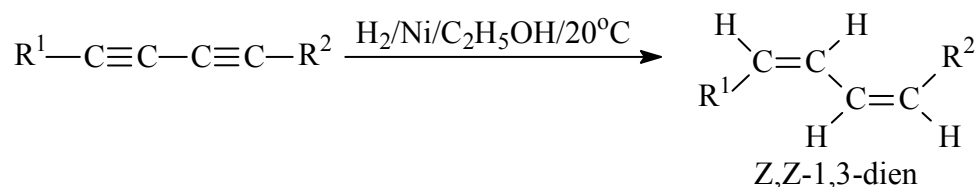
Alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) bilan yoki  $\text{LiAlH}_4/\text{TGF}/t^\circ\text{C}$  ta‘sirida qaytarib, ulardan trans-alkenlar olish ham stereoselektiv reaksiyalarga misol bo‘ladi:



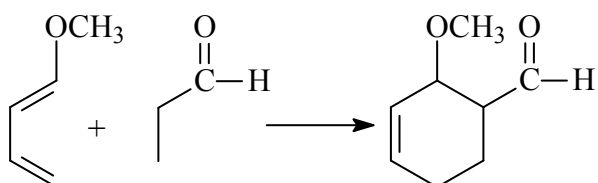
Alkinlarni Lindlar katalizatori (maxsus tayyorlangan Pd, PdO yoki  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$  va  $\text{CaCO}_3$  dan iborat) ishtirokida qaytarishli ham stereoselektiv sin birikish tarzida kechib 96% unum bilan sis-alkenlar olinadi:

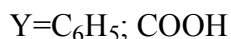
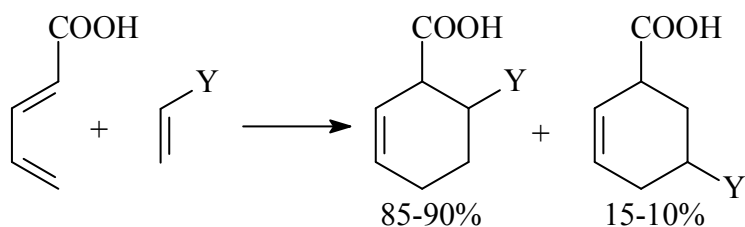


1,3-Dienlar olishning zamonaviy usullaridan biri 1,3-diinlarni stereoselektiv qaytarishga asoslangan. Reaksiya sin-birikish mexanizmidan borib, sis-olefinlarni yuqori unumlarda sintez qilish imkonini beradi:

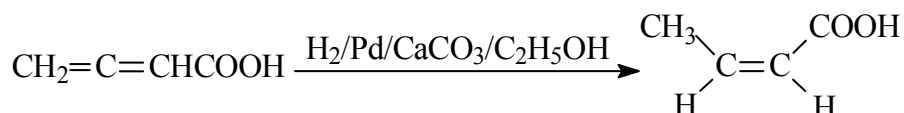


Dils-Alderning siklobirikish reaksiyalari ham ko‘pincha “bosh-bosh” bo‘yicha regioselektiv sodir bo‘ladi. Masalan:

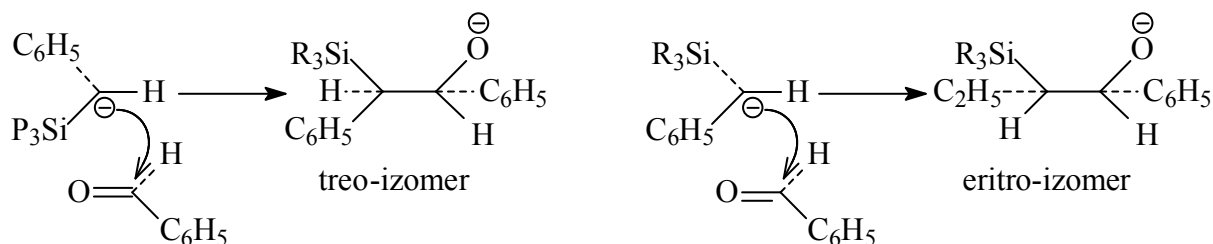




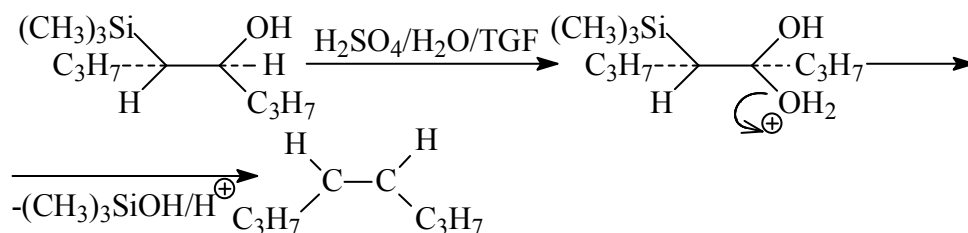
2,3-Butadiyen kislotasini Pd katalizatorligida gidrogenlash vodorodning kam almashgan qo'sh bog'ga sin birikish hisobiga sis-kroton kislota hosil bo'lishiga olib kelishi ham stereoselektiv kechadi:



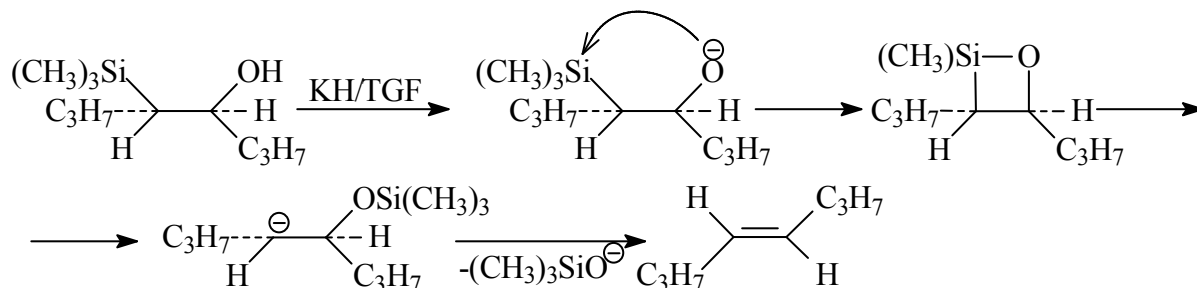
Stereoselektiv boradigan reaksiyalar kremniy organik birikmalarning reaksiyalarida ham ko'zga tashlanadi. Masalan, benzaldegid va silil karbanionidan treo-mahsulot hosil bo'lishi bunga misol bo'ladi. Reaksiya yo'nalishi o'tish holatida ikkita katta guruhning anti-holatni egallashi bilan tushintiriladi. Silil guruhi trimetilsililga nisbatan hajmdor bo'lganda eritro-izomer hosil bo'ladi:



Kislotali gidrolizda anti-tortib olinish sodir bo'ladi:

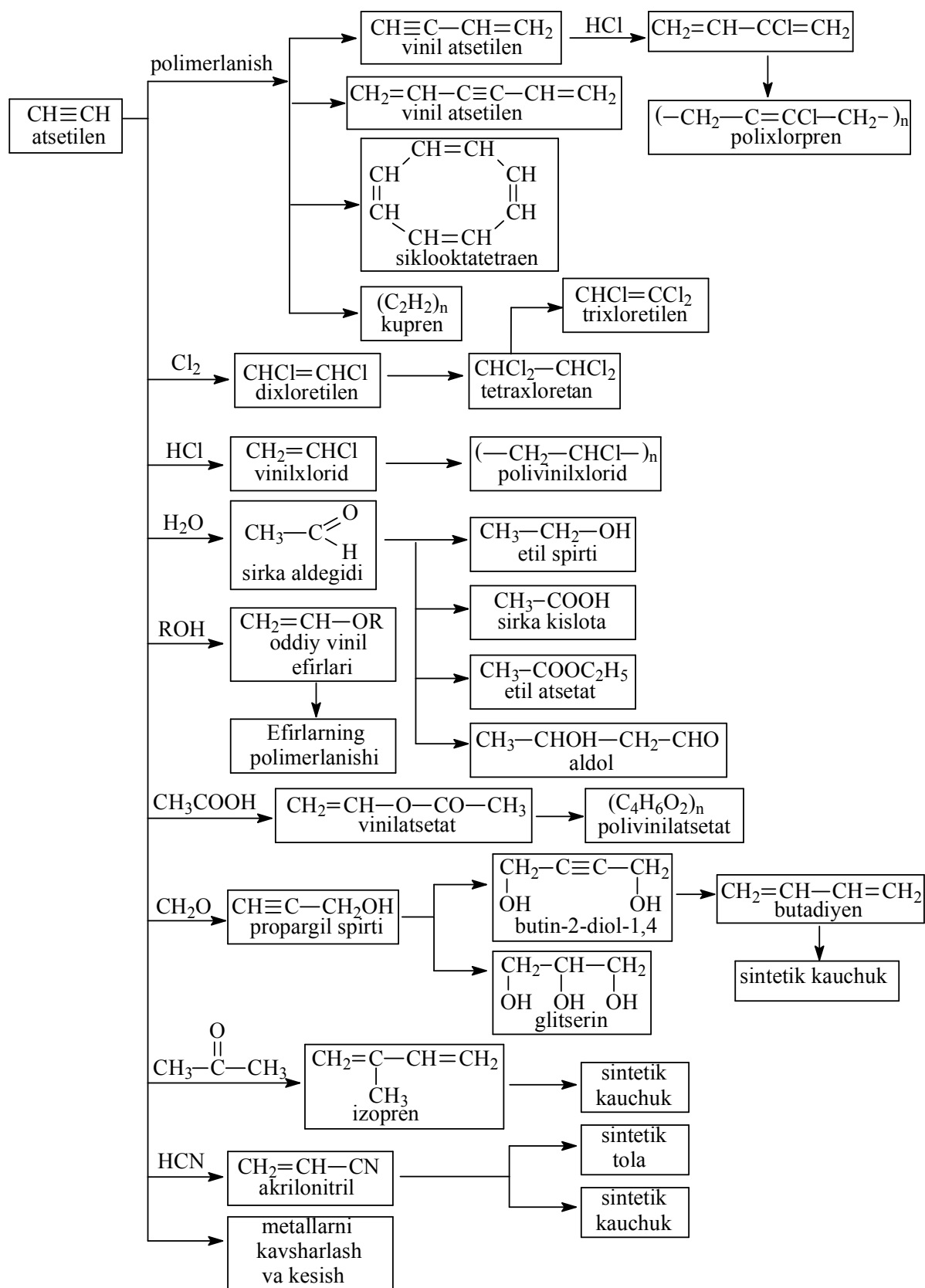


Ishqoriy gidrolizda tortib olinish deprotonlanishdan keyin silil guruhining 1,3-siljishi va halqaning ochilishi sodir bo'ladi:



## Alkinlar asosida sanoat miqyosidagi sintezlar

Sxema №1. Atsetilenning sanoatda ishlatilishi



## Nazorat savollari.

1. Alkinlardan trans-alkenlar olish reaksiyasini mexanizmi bilan yozib bering?
2. Alkinlardan cis-alkenlar hosil bo'lish reaksiyalariga misollar keltiring.
3. Alkinlarni gidroborlash orqali karbonil birikmalar olish reaksiyalariga misollar keltiring.
4. Diziambilboran, geksilboran va uchlamchi butilboranlarning qo'llanishiga misollar keltiring.
5. Gidroborlash reaksiyalari yana qaysi sintezlarda ishlatiladi?
6. Alkenlarning is gazi bilan reaksiyalariga misollar keltiring.
7. Alkenlarning is gazi bilan reaksiyalari orqali qanaqa mahsulotlar olinadi?
8. Organik kimyoda reaksiya yo'nalishiga harorat qanday ta'sir ko'rsatadi?
9. Reaksiya yo'nalishiga bosim qanday ta'sir ko'rsatadi?
10. Reaksiya yo'nalishiga yorug'lik nurining ta'siri qanday bo'ladi?
11. Katalizatorlarning reaksiya yo'nalishiga ta'siri qanday?
12. Modda miqdorining reaksiya yo'nalishiga tasiriga doir misollar keltiring.
13. Erituvchilar reaksiya yo'nalishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
14. Ambident anionlarning reaksiya qobiliyatiga erituvchilar qanday ta'sir ko'rsatadi?
15. 6-Metil-2-oksopirimidin-4-onni metillash reaksiyalariga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
16. 6-Metil-2-tioksopirimidin-4-onni metillash reaksiyalariga ta'sir etuvchi omillarni ko'rsating.
17. 6-Fenil-2-tioksopirimidin-4-on alkillanganda qanday izomer mahsulotlar hosil bo'ladi?
18. 2-Amino-6-metilpirimidin-4-onni alkillash reaksiyalariga ta'sir etuvchi omillarni ko'rsating.
19. Stereoselektivlik deb nimaga aytiladi? Alkinlarni galogenlash qaysi galogenlar ishtirokida stereoselektiv boradi?
20. Alkanlarni sulfoxlorlash, alkinlarni gidroborlash reaksiyalarida qanaqa mahsulotlar ko'proq hosil bo'ladi?
21. Stereoselektiv reaksiyalarga erituvchining tabiati qanday ta'sir ko'rsatadi?
22. Alkinlarni stereoselektiv qaytarish reaksiyalariga misollar keltiring.

23. Kremniy organik birikmalarning stereoselektiv reaksiyalariga misollar keltiring.

24. Sanoatda atsetilen asosida qanaqa sintezlar amalga oshiriladi?

## **Mavzu №5. TO‘YINGAN UGLEROD ATOMIDA BORADIGAN NUKLEOFIL O‘RIN ALMASHINISH REAKSIYALAR**

### **I. Mavzu rejasi:**

- a) To‘yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o‘rin almashinish reaksiyalari.
- b) Nukleofil almashinish reaksiyalarida reaksiyon markazning ko‘chishi.
- c) Ambident ionlar, Kornblyum qoidasi.
- d) Organik birikmalarning kislotaliligi va asosligi nazariyalari.
- e) “Qattiq” va “yumshoq” kislota-asos nazariyasi.
- f) Valden aylanishi, monomolekulyar, bimolekulyar va ichki molekulyar mexanizmida boradigan reaksiyalarda konfiguratsiyaning o‘zgarishi va saqlanib qolish masalasi.
- g) Organik sintezda fazalararo kataliz usuli.
- h) Nukleofil almashinish reaksiyalarida boradigan qo‘shimcha jarayonlarni nazariy asoslash.

**II. Tayanch iboralar:**  $sp^3$  gibridlangan uglerod atomi, nukleofil o‘rin almashinish, reaksiyon markaz, ambident ionlar, Kornblyum qoidasi, “qattiq” va “yumshoq” kislota-asos nazariyasi, Valden aylanishi, monomolekulyar, bimolekulyar, ichki molekulyar, konfiguratsiya, fazalararo kataliz usuli, qo‘shimcha jarayonlar.

**III. Darsning maqsadi:** To‘yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o‘rin almashinish reaksiyalari to‘g‘risida; Nukleofil almashinish reaksiyalarida reaksiyon markazning ko‘chishi to‘g‘risida; Ambident ionlar, Kornblyum qoidasi to‘g‘risida; Organik birikmalarning kislotaliligi va asosligi nazariyalari to‘g‘risida; “Qattiq” va “yumshoq” kislota-asos nazariyasi to‘g‘risida; Valden aylanishi, monomolekulyar, bimolekulyar va ichki molekulyar mexanizmida boradigan reaksiyalarda konfiguratsiyaning o‘zgarishi va saqlanib qolish masalasi to‘g‘risida; Organik sintezda fazalararo kataliz usuli to‘g‘risida; Nukleofil almashinish reaksiyalarida boradigan qo‘shimcha jarayonlarni nazariy asoslash to‘g‘risida talabalarga tushuncha berish;

**IV. Dars o‘tish vositalari:** O‘UM, ma’ruza matni, kompyuter slaydlar.

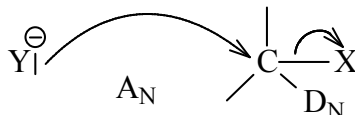
**V. Dars o‘tish usuli:** Ma’ruza, Pinbord, aqliy hujum.

**VI. Mavzuning mazmuni:**



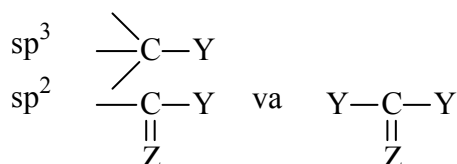
## To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari

$S_N$  nukleofil o'rin almashinish elektron zichligi yuqori bo'lgan markazga  $A_N$  zarrachaning nukleofil hujumi natijasida elektron juftga ega bo'lgan  $D_N$  guruhning anionli uzilishi bilan yuz beradi.

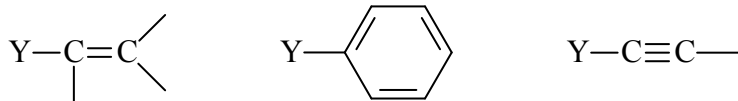


$D_N$  uzilish ko'pincha  $A_N$  zarrachaning hujumi bilan ro'y bersada, ammo ba'zida reaksiyaning birinchi bosqichi ham bo'lishi mumkin.

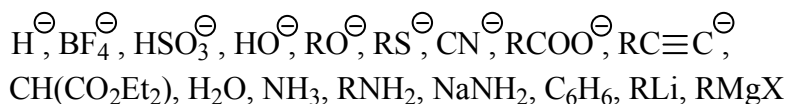
Nukleofil o'rin almashinishga  $sp^3$ - va  $sp^2$ -gibridlangan uglerod atomlari moyil bo'ladi.



Shuningdek qo'shbog' va aromatik yadroning o'rinbosarlari, hatto uchbog'ning o'rinbosarlari ham nukleofil o'rin almashinishga kirishishi mumkin.

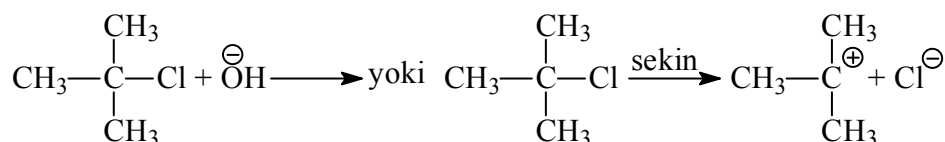


Nukleofil hujum uyushtiradigan zarrachalarga quyidagilar kiradi:

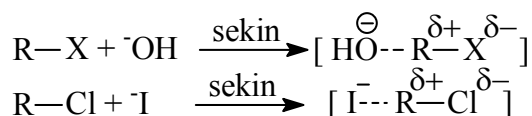


To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari bir necha mexanizmlarda borishi mumkin:

1. Monomolekulyar – reaksiyaning sekin ketuvchi bosqichida bitta molekula ishtirok etadi:



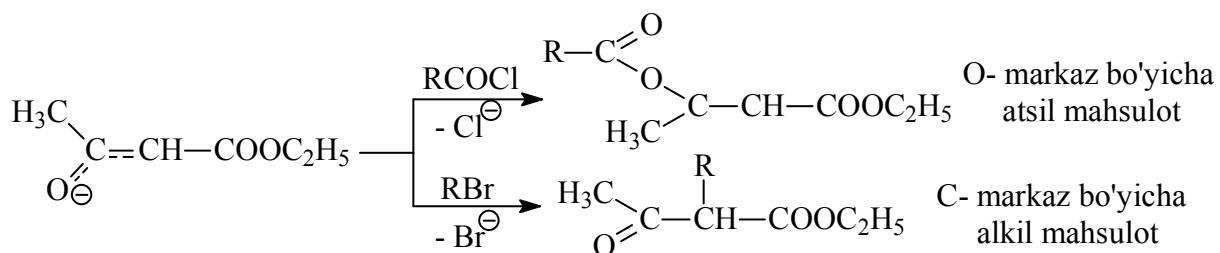
2. Bimolekulyar – reaksiyaning sekin ketuvchi bosqichida ikkita molekula bir vaqtda ishtirok etadi:



3. Molekulyarligi yuqori bo'lgan reaksiyalar:

## Nukleofil almashinish reaksiyalarida reaksiyon markazning ko'chishi

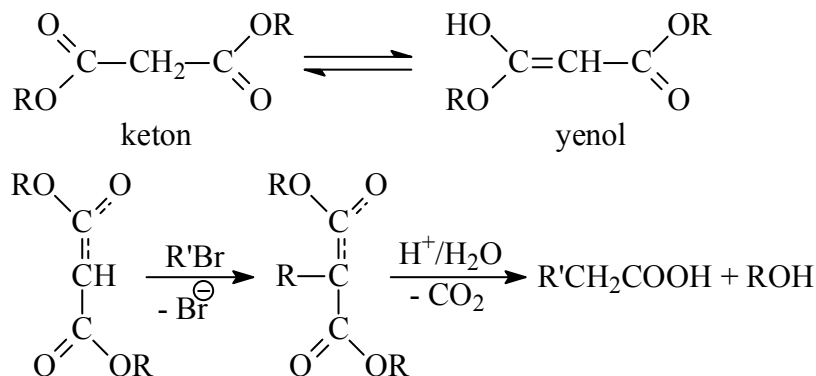
Ikki yoqlama reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan atsetosirka efiri anionida kislorod atomi "qattiq", uglerod atomi esa "yumshoq" markaz hisoblanadi. Shuning uchun "qattiq kislotalar", masalan atsil guruh ( $R-\overset{\oplus}{C}=O$ ) kislorod atomiga, "yumshoq kislotalar", masalan,  $R-\overset{\oplus}{CH_2}$  uglerod atomiga hujum qiladi:



Atsetosirka efirining natriyli hosilasi tuzilishi O-mahsulot ekanligi tasdiqlangan bo'lsada alkilash reaksiyalarida C-mahsulot yuqori unum bilan olinadi. Shu kabi reaksiyalar reaksiyon markazning ko'chishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar deyiladi. Ular organik kimyoda ko'plab uchraydi.

Yenolyat – anionning manfiy zaryadi elektromanfiyligi katta bo'lgan kislorod atomida to'planadi va O-alkilmahsulot hosil bo'ladi. Substratning C-atomida  $\delta^+$  zaryad qanchalik kichik bo'lsa (masalan, RBr), orbital ta'sirning ahamiyati katta bo'ladi. Bu esa nukleofilning YuBMO atomi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi, ya'ni reaksiya orbital bo'yicha nazorat qilinadi. Yenolyat – anionida uglerod atomining YuBMO uzunlikka ega bo'ladi va C-alkil mahsulot olinadi.

Molekulasida keto-yenol tautomeriya mavjudligi sababli malon efiri ham kuchli nukleofil reagentlar ta'sirida O-mahsulotlar, yumshoq kislotalar ta'sirida alkilanganda esa C-alkil mahsulotlar hosil qiladi; C-alkil mahsulotlar gidroliz natijasida almashgan sirka kislotalarga parchalanadi:

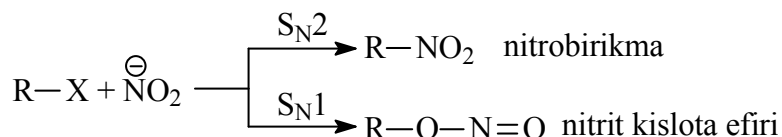


### Ambident ionlar, Kornblyum qoidasi

O'z molekulasida ikkita reaksiyon markaz tutgan birikmalar ambident, undan ko'p reaksiyon markaz tutgan birikmalar esa polident ionlar deyiladi. Ikki

reaksion markazli (ambident) anionlarning reaksiya qobiliyati erituvchiga bog'liq bo'ladi. Masalan, naftoliyat – ionini alkilgalogenidlar ta'sirida alkilash reaksiyasi O-atomi bo'yicha va aromatik sistemaning C-atomiga ketishi mumkin: (Reaksiya tenglamasi №4 mavzuda berilgan).

Alkilgalogenidlarning sianid, nitrat kabi ikki markazli (ambident) nukleofillar bilan reaksiyalari sharoitga bog'liq holda turlicha sodir bo'ladi. Masalan, alkilgalogenidlar nitrat kislotasi bilan ta'sirlashganda nitrobirikma yoki nitrat kislotasi efirlari hosil bo'ladi:



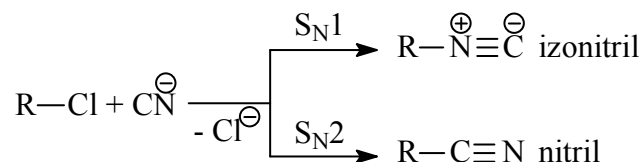
**Kornblyum qoidasi:** S<sub>N</sub>1 reaksiyalarda karbkation bilan ambident anionning elektron zichligi eng yuqori bo'lgan (elektrmanfiyligi katta atom) reaksiya markazi ta'sirlashadi. S<sub>N</sub>2 reaksiyalarda karbkation bilan ambident anionning nukleofilligi yuqori (qutblanuvchanligi katta) reaksiya markazi ta'sirlashadi.

Yuqoridagi misolda nitrit-ionidagi O atomi katta elektron zichlikka ega bo'lib, S<sub>N</sub>1 reaksiyadan RONO nitrit kislotasi efiri hosil bo'ladi. S<sub>N</sub>2 reaksiya oson qutblanuvchan N atomida ketib RNO<sub>2</sub> nitrobirikma olinadi. Demak, reaksiya mexanizmini o'zgartirgan holda 2 ta reaksiya markazning nisbiy reaksiya qobiliyatini o'zgartirish mumkin bo'ladi.

Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli alkilgalogenidlarning natriy nitrat bilan DMFA (DMSO) eritmasidagi reaksiyasida (S<sub>N</sub>2) asosan nitrobirikma hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlarning kumush bilan proton erituvchilarda reaksiyasida reaksiyasida (S<sub>N</sub>1) asosan nitrit kislotasi efirlari olinadi. Bu reaksiyalarning yo'nalishlari quyidagicha tushintiriladi:

Substratning reaksiya markazida musbat markaz ortganida reaksiya zaryad bo'yicha nazorat qilinadi va jarayonlarning nisbiy tezliklari atomlardagi yig'indi zaryadlarga bog'liq bo'ladi.

Ikki yoqlama reaksiya qobiliyatga ega sianid anioni alkilxloridlar bilan nitril va izonitrillarni hosil qiladi:

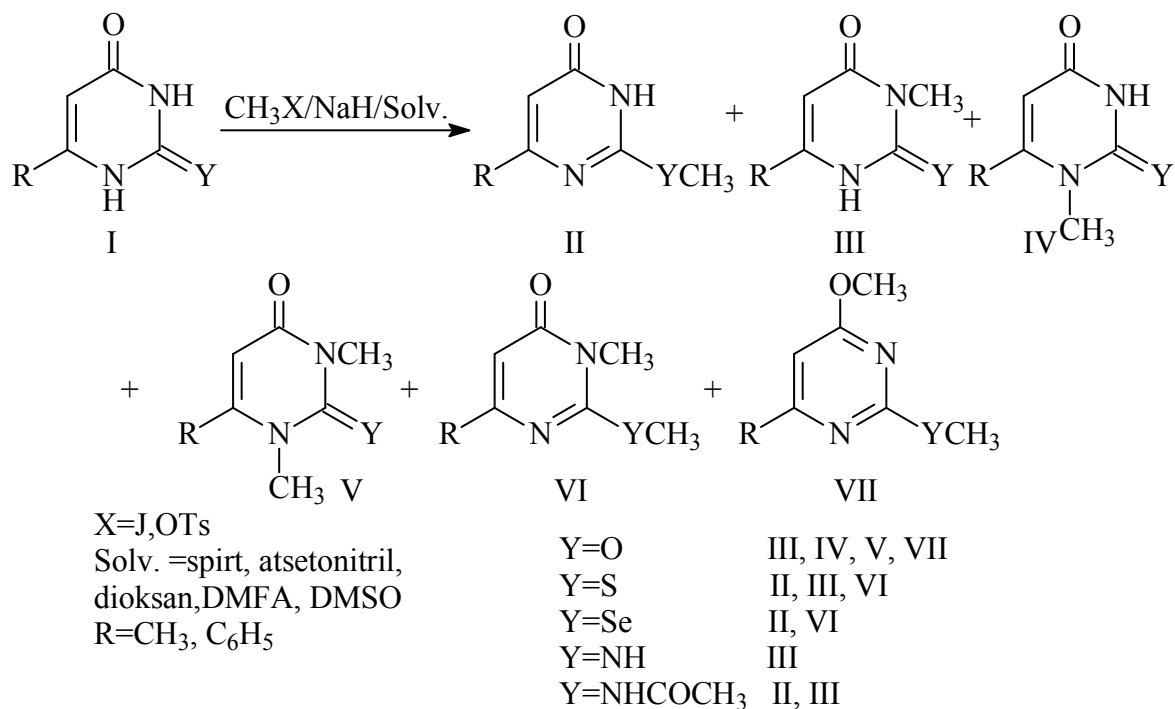


Bu anionning radiusi nisbatan katta bo'lgan uglerod atomida nukleofillik yuqori, elektromanfiyligi katta azot atomida esa elektron zichlik yuqori bo'ladi.

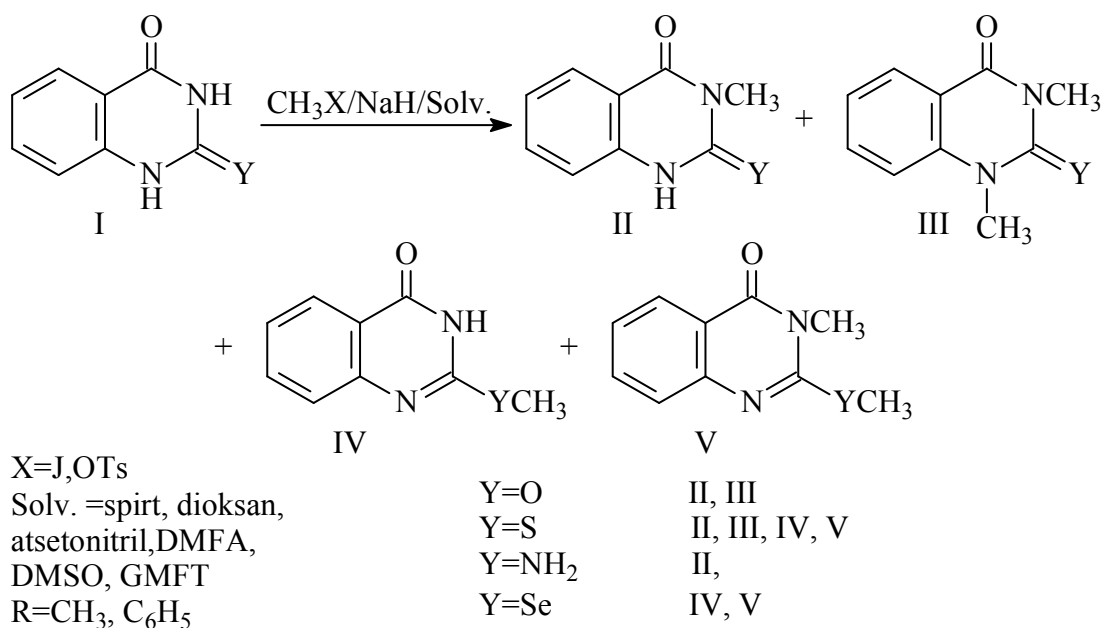
O'z molekulasining 2-holatida –okso-, -tiokso-, -selenokso-, -amino-, -atsetilamino guruhlari tutgan pirimidin-4-on va uning turli xil hosilalari (furo-,

-tieno-, -pirrolo-, benzpirimidin-4-onlar) ambident (polident) xususiyatga ega bo'lgan birikmalar bo'lib, ular alkillash reaksiyalarida ikki va ko'p yoqlama reaksiyon qobiliyat namoyon qiladi. Ularning ikki va ko'p yoqlama reaksiyon qobiliyati O'zR FA O'MKI professori marhum ustozimiz X.M.Shoxidayatov tomonidan mukammal o'rganilgan.

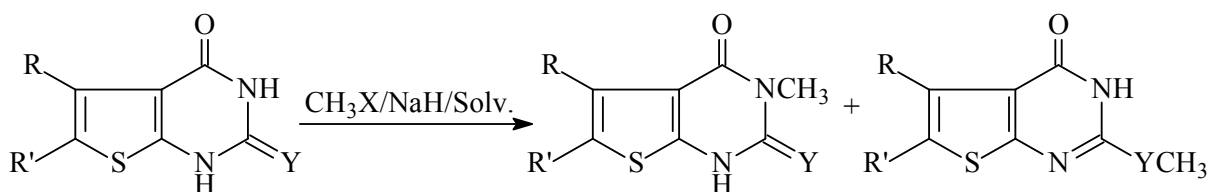
2-Aralashgan pirimidin-4-onlarning alkillanish reaksiyalari quyidagicha kechadi:



2-Aralashgan xinazolin-4-onlarni alkillash natijasida quyidagi alkil mahsulotlar hosil bo'lishi kuzatiladi:



2-Aralashgan 5,6-dimetiltieno [2,3-d] pirimidin-4-onlarni alkillash reaksiyalari natijasida quyidagi alkil mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi:



X=J, OTs

Y=O, Se, NH; R=R'=CH<sub>3</sub>;

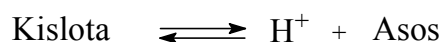
Y=S; R=R'=CH<sub>3</sub>; R=R'=NO<sub>2</sub>;

Solv.=spirt, atsetonitril, dioksan, DMFA, DMSO

## Organik birikmalarning kislotaliligi va asosiligi nazariyalari

Organik birikmalarning kislota va asos xossalarini baholashda ikkita nazariya: Brensted va Lyuis nazariyalari mavjud. Ular bir-biriga zid emas, faqat turli maqsadlarda ishlatiladi.

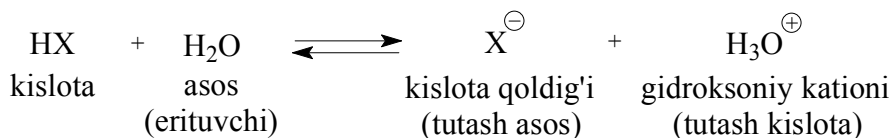
Brensted (Bronsted)ning *protolitik nazariyasiga* ko'ra birikmalarning kislotalik va asosilik xossalari quyidagicha bog'langan:



Ushbu nazariyaga ko'ra proton berishi mumkin bo'lgan (H<sup>+</sup> proton donorlari) neytral molekula yoki ionlar *Brensted kislotalari* (protonli kislotalar) deyiladi. Protonni biriktirishi mumkin bo'lgan (H<sup>+</sup> aktseptorlari) neytral molekula va ionlar esa *Brensted asoslari* deb ataladi. Kislota va asos tutash kislota-asos juftligini hosil qiladi, bunda kislota qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash asos shunchalik kuchsiz asos xossaga ega va aksincha, asos qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash kislota shunchalik kuchsiz kislotali xossa namoyon qiladi. Masalan, chumoli kislota HCOOH sirka kislotadan CH<sub>3</sub>COOH kuchli kislota xossasiga ega, ya'ni atsetat-ionining (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) asosiligi formiat-ioni (HCOO<sup>-</sup>) asosiligidan yuqori.

Birikmalarning kislota va asos xossalari o'zgarmas tushunchalar emas, balki nisbiy tushunchalar bo'lib, sharoitga qarab o'zgarishi mumkin. Kislota xossasi asos ishtirokida aniqlanadi; asosilik xossasi ham kislota ishtirokidagina aniqlanadi. Kislota-asos muvozanatlarini o'rganishda erituvchi sifatida suv ishlatiladi. Suvni kislota yoki asos sifatida qarab birikmalarning kislota va asos xossalari ham aniqlanadi.

Kuchsiz elektrolitlar uchun kislotalik quyidagi muvozanat konstantasining (K<sub>muv</sub>) qiymati bilan miqdoriy jihatdan aniqlanadi:



$$K_{\text{muv}} = \frac{[\text{X}^{\ominus}] [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HX}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{[\text{X}^{\ominus}] [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HX}]}$$

Suvning konsentratsiyasi amalda o'zgarmas bo'lganligi sababli kislotalik konstantasi ( $K_a$ ) deb ataladigan  $K \cdot [H_2O]$  ko'paytmani aniqlash mumkin.  $K_a$  qiymati qanchalik katta bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Bu qiymatlar juda kichikligi sababli, qulay bo'lishi uchun uning manfiy logarifmi - kislota ko'rsatgichi ishlatiladi:  $-\lg K_a = pK_a$ . Bu holda  $pK_a$  qiymati qanchalik kichik bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Juda kuchli va juda kuchsiz kislotalar uchun  $pK_a$  qiymatini aniqlash mushkul. Bunday hollarda ularning yaqinlashtirilgan qiymatlaridan foydalaniladi.

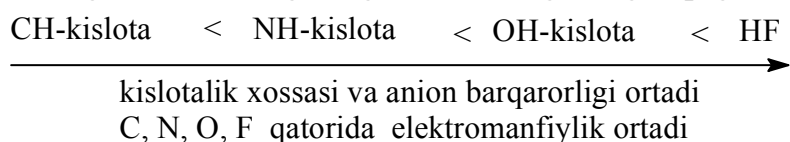
Proton bog'langan element tabiatiga ko'ra Brensted kislotalari *OH-kislotalar* (spirtlar, fenollar, karbon kislotalar,  $H_2O$ ), *SH-kislotalar* (tiollar, tiol kislotalari,  $H_2S$ ), *NH-kislotalar* (aminlar, amidlar, imidlar,  $NH_3$ ), *CH-kislotalar* (uglevodorodlar va ularning hosilalari) kabi turlarga bo'linadi.

Karbon kislotalar va ba'zi boshqa birikmalardan tashqari organik birikmalarning kislotaliligi juda kuchsiz ifodalangan bo'lib, ko'pincha ularni indikator orqali aniqlash imkoni bo'lmaydi.

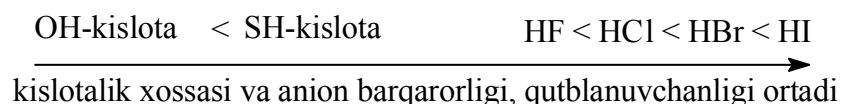
Ko'pgina organik birikmalar uchun kislotalik qiymatlari aniqlangan emas. Shuning uchun tutash asosning (anion) barqarorligini baholash orqali kislota kuchi haqida fikr yuritilishi mumkin. Anion qanchalik barqaror (kuchsiz) bo'lsa, uning tutash kislotasi shunchalik kuchli bo'ladi.

Anionning barqarorligi esa manfiy zaryadning delokallanish (taqsimlanish) darajasi bilan aniqlanadi.

Kislotalikning vodorod bog'langan elementga bog'liqligi:



Kislotalik qutblanuvchanlik bilan ham bog'liq. Atomda elektronlar qanchalik ko'p va ular yadrodan qanchalik uzoq joylashgan bo'lsa (radiusi katta) qutblanuvchanlik shunchalik yuqori bo'ladi. Anionning qutblanuvchanligi ortishi bilan manfiy zaryadning katta hajmda delokallanishi natijasida barqarorligi ortadi va kislotalik xossasi kuchli ifodalanadi:



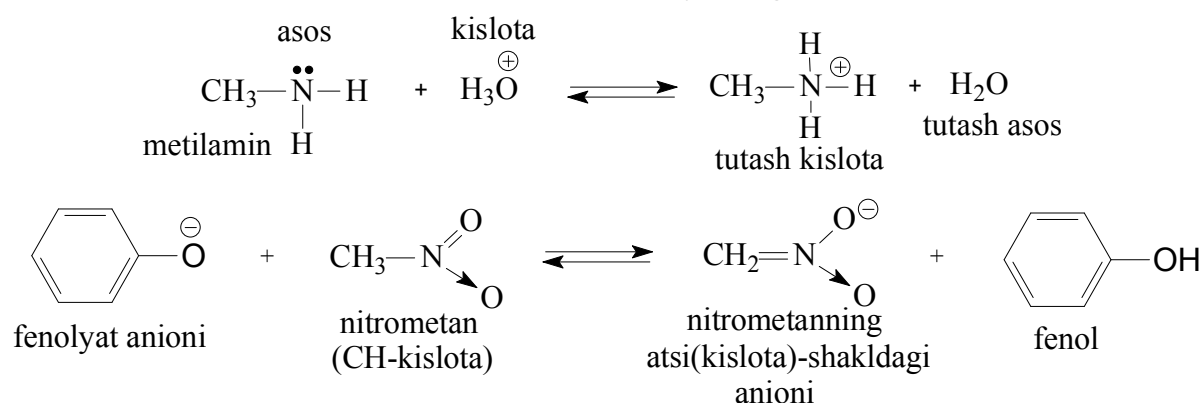
Anionning barqarorligi uning eritmada solvatlanish darajasiga bog'liq. Ion qanchalik ko'p solvatlangan bo'lsa, u shunchalik barqaror. Ion o'lchami kichik va uning zaryadi kam delokallangan (kam tarqalgan) bo'lsa, solvatlanish shunchalik yuqori bo'ladi.

Brensted asoslari proton bilan kovalent bog' hosil qilish uchun taqsimlanmagan elektron juft (p-asoslar) yoki  $\pi$ -bog' elektronlarini ( $\pi$ -asoslar) sarflaydi:

p-asoslar	$\pi$ -asoslar
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> , RS <sup>-</sup> , HO <sup>-</sup> (ionlar, nisbatan kuchli asoslar)	alkenlar, alkadienlar,
NH <sub>3</sub> , ROH, RSH, H <sub>2</sub> O (neytral molekularlar, kuchsiz asoslar)	arenlar (kuchsiz asoslar)

Bir vaqtning o'zida ham kislota, ham asos xossaga ega bo'lgan moddalar *amfoter birikmalar* deyiladi. Kislota-asos xossalar solvatlanish effekti mavjud bo'lmagan gaz fazada yoki temperatura o'zgarishi bilan boshqacha tartibda o'zgarishi mumkin.

Brensted kislota-asos reaksiyalariga misollar:



*Lyuis nazariyasiga* ko'ra bog' hosil bo'lishida elektron juftni qabul qiluvchi elektronga taqchil modda, ya'ni elektron juft aktseptori – *kislota (Lyuis kislotasi)*; elektron juftni beruvchi elektronga boy modda, ya'ni elektron juft donori – *asos (Lyuis asosi)* hisoblanadi.

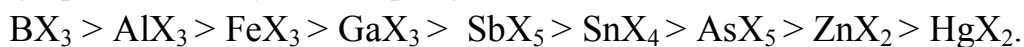
Lyuis kislotalari geterolitik reaksiyalarda elektrofil, Lyuis asoslari esa nukleofil reagent sifatida qatnashadi.

Ko'rinib turibdiki, Lyuis asoslari va Brensted asoslari o'xshash, ya'ni ularning har ikkisi elektron juft donorlari. Ammo Brensted asoslari bu juft elektronlarni faqat protongagina beradi (ular Lyuis asoslarining xususiy xoli deb qaralishi mumkin). Shuningdek, Brensted kislotalari faqat protonli kislotalarni o'z ichiga oladi. Lyuis kislotalari esa har qanday bo'sh orbitalga ega moddalar bo'ladi. Lyuis nazariyasining yutug'i uning keng organik birikmalarga tatbiq etilishidir.

Lyuis nazariyasi har qanday organik birikmani kislota-asos kompleksi sifatida qarash imkonini beradi. Masalan, metil bromid shunday kompleks sifatida qaralganda, metil-kationi CH<sub>3</sub><sup>+</sup> Lyuis kislotasi, brom-anioni Br<sup>-</sup> esa Lyuis asosi bo'ladi.

*Lyuis kislotalari:*

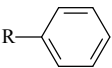
Neytral molekula va zarrachalar:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{B}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{RMgX}$ ,  $\text{R}_4\text{Sn}$ ,  $:\text{CCl}_2$  va  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $^+\text{NO}$ ,  $^+\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C}^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$ ,  $\text{RC}^+\text{O}$  va boshqalar. Ularning kuchi quyidagi qatorda kamayishi aniqlangan:



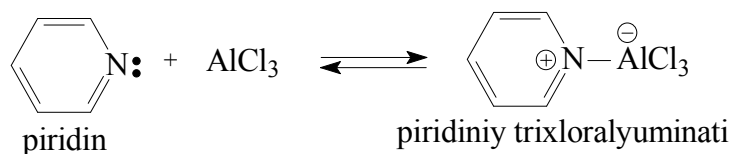
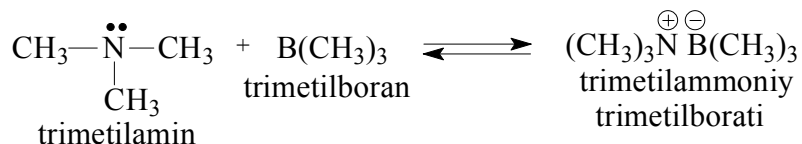
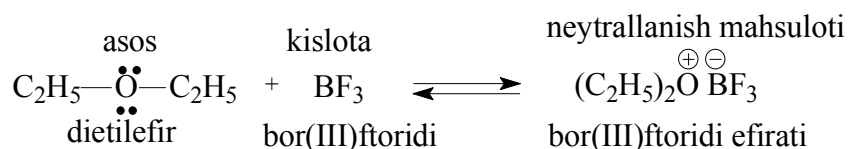
Bunda X galogen yoki noorganik radikal (kislota qoldig'i) bo'ladi.

Lyuis kislotalari odatda to'lgan elektron qavatga nisbatan 2ta kam elektronga ega bo'ladi (8ta o'rnida 6ta). Shuningdek, kislota sifatida  $\text{H}^+$  ni alohida ko'rsatish mumkin. U umuman elektronga ega emas, o'lchami juda kichik va juda tez harakatlana oladi, ya'ni proton ishtirokidagi kislota-asos reaksiyalari juda tez sodir bo'ladi.  $\text{H}^+$  kimyoviy reaksiyalarda molekulaning turli qismlariga, boshqa molekula yoki erituvchilarga ko'chib yuradi, ko'plab reaksiyalarda katalizatorlik qiladi.

Lyuis asoslarini uch turga ajratish mumkin:

$\pi$ -donorlar	p-donorlar	$\sigma$ -donorlar
Alkenlar $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ROH}$ , $\text{ROR}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{ArNH}_2$	Alkan va tsikloalkanlar o'ta kuchli kislotalar va oraliq metall komplekslari bilan reaksiyalarda
Benzol va uning hosilalari 	$\text{RSH}$ , $\text{R}_2\text{S}$ va $\text{OH}^-$ , $\text{NH}_2^-$ , $\text{CH}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{S}^{2-}$	
Boshqa arenlar	$\text{R}_3\text{C}^-$ , $\text{RO}^-$ , $\text{R}_2\text{N}^-$	

Lyuis kislota-asos reaksiyalariga misollar:



Kislotaning kuchi tushunchasi keng qamrovlidir. Turli kislota va asos nazariyalari asosida har qaysi nazariyaning "o'z" kuchli kislotasi bo'ladi. Shuningdek, kislota kuchi uning qaysi erituvchida eriganligiga ham bog'liq. Lyuis nazariyasiga ko'ra (kislota – elektron aktseptor)  $\text{SbF}_5$  eng kuchli Lyuis kislotasidir. Uni proton kislota bilan birlashtirgan holda, protonli superkislotalar olish mumkin. Masalan,  $\text{SbF}_5\text{-HF}$ ,  $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$ . Noorganik kislotalardan



ftorsulfon kislota  $\text{HSO}_3\text{F}$ , organik kislotalardan esa triftormetansulfokislota  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  eng kuchlidir; HF ning  $\text{SbF}_5$  dagi kontsentrlangan (80%) eritmalari hozirda ma'lum kislotalarning eng kuchlisidir (kompleks birikma).

*Superkislota* - kislotalik kuchi 100%li sulfat kislotalardan ortiq bo'lgan birikma yoki aralashmadir. Superkislotalik - bu ixtiyoriy asosni protonlash xususiyatidir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uchun kislotalik parametri  $H_0 = -12,2$  ga teng. Triftormetansulfon ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) va ftorsulfon ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) kislotalarning ikkalasi ham  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan deyarli 1000 marta kuchli. Superkislota tushunchasi J. Konant tomonidan 1927y ularni oddiy mineral kislotalardan farqlash uchun kiritilgan. Katta oktaedrik anion ( $\text{SbF}_6^-$ ) kuchsiz nukleofil va juda kuchsiz asosdir. Dissotsiatsiyada hosil bo'lgan "erkin" proton  $\text{H}^+$  sistemaning superkislotaligini ta'minlaydi. Ftorsurma kislota 100%li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $2 \cdot 10^{19}$  marta kuchli.

Suvsiz muhitlarda kislotalik kuchini *Gammetning* kislotalik funksiyasi  $H_0$  bilan xarakterlanadi. Juda kuchli  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kislotalarning  $H_0$  qiymatlariga nisbatan manfiy ishorali suyuqliklar – superkislotalardir. Masalan: 100%-li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $H_0 = -12$ ), suvsiz ftorsulfon kislota  $\text{HSO}_3\text{F}$  ( $H_0 = -15$ ), HF va  $\text{SbF}_5$  aralashmasi ( $H_0 = -17$ ),  $\text{SbF}_5$ ning 7%li  $\text{HSO}_3\text{F}$  dagi eritmasi ( $H_0 = -19,4$ ).  $\text{HSO}_3\text{F}$  va  $\text{SbF}_5$  larning ekvimolyar aralashmasi "sehrli kislota" deb ataladi. Ularning kuchi  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  anionlarining proton bilan ta'siri juda sust ekanligidadir. Superkislotali muhitda odatda asos xossa namoyon qilmaydigan moddalar ham (masalan, uglevodorodlar) protonlanadi. Bundan organik sintez amaliyotida foydalaniladi (Fridel-Krafts bo'yicha alkillash, neftni gidrogenlash va b.).

Brensted kislota va asoslari kuchini solishtirish uchun asoslarning protonga moyilligini xarakterlovchi yagona shkala ( $\text{pK}_a$ ) mavjud; Lyuis kislota-asoslari uchun esa juda ko'p sondagi shkalalar tuzish mumkin va ular ko'pincha bir-biriga mos kelmaydi.

### **“Qattiq” va “yumshoq” kislota va asos (QYuKA) nazariyasi**

Hamma birikmalarning kislotali yoki asosli xossasini dissotsiatsiyalanish konstantasi orqali ifodalash mumkin bo'lmaganligi sababli R. Pirson (1963y) Lyuisning kislota va asoslarini qattiq va yumshoqqa bo'lishni taklif etdi. Qattiq va yumshoqlikni aniq o'lchash imkoni yo'q, ularni faqat sifat jihatdan tasvirlash mumkin.

*Qattiq asoslar* – qiyin oksidlanadigan, o'lchami kichik, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektron donor zarralardir. “Qattiq asos” tushunchasi birikmaning o'z elektronlarini mahkam ushlab turadi (elektron qavati qiyin deformatsiyalanadi). Bunda aktseptorga beriladigan juft elektronli molekulyar orbital energiyasi kam

(yadroga yaqin joylashgan) bo'ladi. Qattiq asoslardagi donor atomlar F, O, N, Cl (:OH<sup>-</sup>, :OR<sup>-</sup>, :NR<sub>3</sub>) bo'lishi mumkin.

*Yumshoq asoslar* - oson oksidlanadigan, o'lchami katta, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi kichik, qutblanuvchanligi yuqori donor zarralardir. Ular o'z valent elektronlarini sust ushlab turadi (oson deformatsiyalanadi), ya'ni elektron juftga ega molekulyar orbital (YuBMO) energiyasi yuqori (elektronlar yadrodan uzoqda joylashgan). Yumshoq asoslarga C, P, S, I atomlari (S<sup>2-</sup>, RS<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Et<sub>3</sub>P) kiradi.

*Qattiq kislotalar* - elektron aktseptor atomlarining radiuslari kichik, musbat zaryadlari yuqori, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalaridir (valent qobiqlari qiyin deformatsiyalanadi). Donorning elektronlari qabul qilinadigan qattiq kislotalarning molekulyar orbitallari energiyasi kam bo'ladi (H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, BF<sub>3</sub>).

*Yumshoq kislotalar* - katta o'lchamdagi aktseptor atomlar bo'lib, musbat zaryadlari kichik, elektromanfiyligi katta emas, qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan Lyuis kislotalaridir. Yumshoq kislotalarda donorning elektronlari qabul qilinadigan molekulyar orbitallar (QBMO) energiyasi kam bo'ladi.

Quyidagi qatorlarda asosning yumshoqligi kamayadi, qattiqligi ortadi:

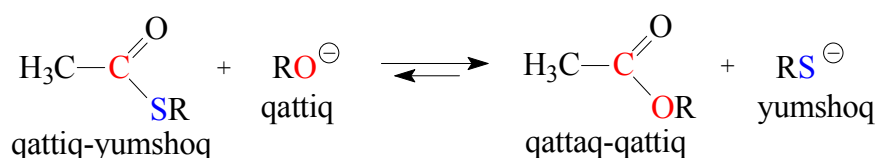
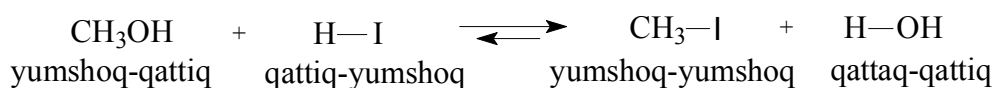


Kislolaning qattiqligi davriy jadval guruhlarida pastdan yuqoriga tomon ortadi:

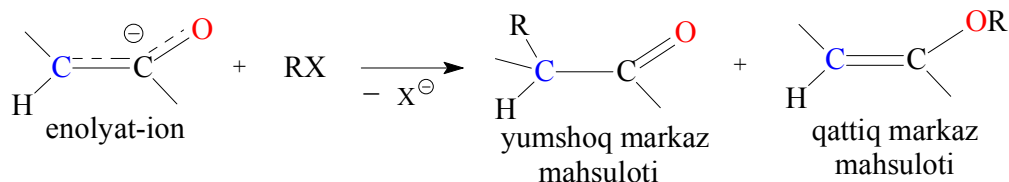


Shuni ta'kidlash kerakki, kuchli va kuchsiz kislota va asoslar tushunchalari qattiq va yumshoq kislota va asoslar tushunchalari bilan bir xil emas. Ular kislota va asoslarning o'zaro bog'liq bo'lmagan xossalari.

*QYuKA printsiptiga ko'ra qattiq kislotalar qattiq asoslar bilan, yumshoq kislotalar esa yumshoq asoslar bilan reaksiyaga kirishishi qulay hisoblanadi.* Bu shunday reaksiyalarning tezligi katta bo'lishi va nisbatan barqaror birikmalar hosil qilishida ko'rinadi. Chunki energiyalari yaqin bo'lgan orbitallarning o'zaro ta'siri samarali amalga oshadi. QYuKA printsipti organik birikmalarning o'zaro ta'sirini tushunishda nazariy asos bo'lib xizmat qiladi. Misollar:

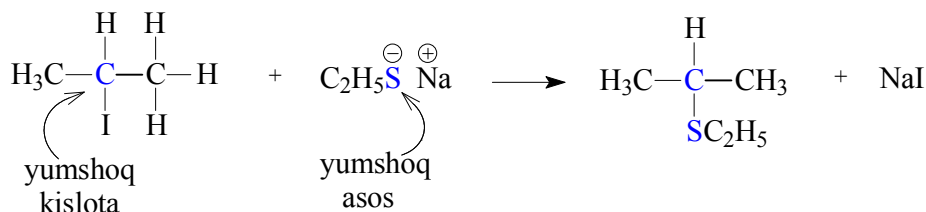
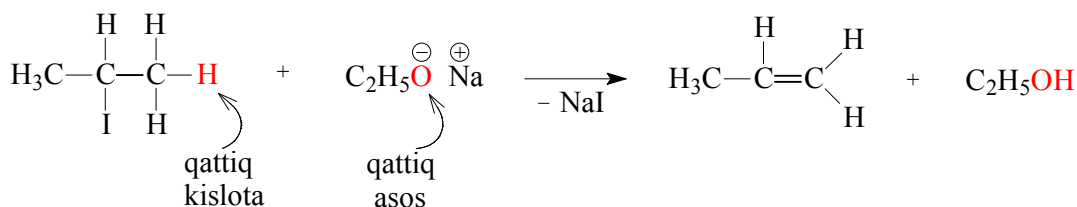
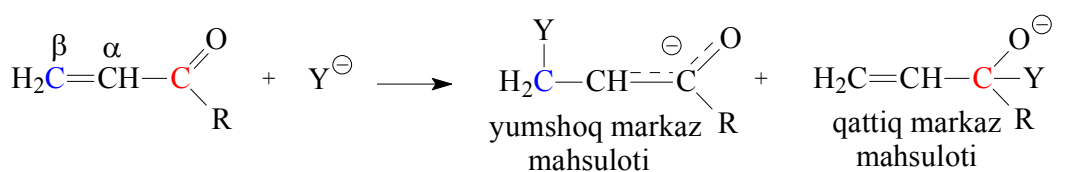


QYuKA printsiptidan foydalanib ikkiyoqlama reaksiyon qobiliyatli (ambident) nukleofil yoki elektrofil zarrachalarning reaksiyasi asosan qaysi yo'nalishda ketishini aytib berish mumkin. Masalan, enolyat-ionida O-ga nisbatan C-yumshoq nukleofil markaz bo'lib,  $R^+$  yumshoq kislota bo'lganida C-alkil mahsulot unumi yuqori bo'ladi:



Qattiq kislotalar	O'rtacha kislotalar	Yumshoq kislotalar
$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{B(OR)}_3$ , $\text{Al(CH}_3)_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{RCO}^+$ , $\text{CO}_2$ , $\text{HX}$ (vodorod bog'li birikmalar)	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{B(CH}_3)_3$ , $\text{SO}_2$ , $\text{R}_3\text{C}$ , $\text{NO}^+$ , $\text{GaH}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5^+$	$\text{RHal}$ , $\text{ROT}_s$ , $\text{CH}_3^+$ , $\text{RCH}_2^+$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{CH}_3^+$ , $\text{BH}_3$ , $\text{GaCl}_3$ , $\text{I}_2$ , $\text{Br}_2$ , xinonlar, metallar (0), $\text{CH}_2$ (karbenlar)
Qattiq asoslar	O'rtacha asoslar	Yumshoq asoslar
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{ROH}$ , $\text{RO}^-$ , $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{N}^-$	$\text{ArNH}_2$ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$	$\text{R}_2\text{S}$ , $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{HS}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{R}_3\text{P}$ , $(\text{RO})_3\text{P}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{RCN}$ , $\text{CO}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{H}^-$ , $\text{R}^-$

Shuningdek,  $\alpha,\beta$ -to'yinmagan karbonil birikmalarga yumshoq nukleofil zarracha hujumi yumshoq  $\beta$ -C atomi bo'yicha mahsulot unumi yuqori bo'lishi bilan boradi:



Hamma birikmalarning kislotali yoki asosli xossasini dissotsialanishi konstantasi orqali ifodalash mumkin bo'lmaganligi sababli R.Pirson (1963 y) Lyusning kislota va asoslarni qattiq va yumshoqqa bo'lishni taklif etadi. Qattiq va yumshoqlikni aniq o'lchash imkoni yo'q, ularni faqat sifat jihatdan tasvirlash mumkin.

Qattiq asoslar – qiyin oksidlanadigan, o'lchami kichik, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektron donor zarralardir. “Qattiq asos” tushunchasi birikmaning o'z elektronlarini mahkam ushlab turadi (elektron qavati qiyin deformatsiyalanadi). Bunda akseptorga beriladigan juft elektronli molekulyar orbital energiyasi kam (yadroga yaqin joylashgan) bo'ladi. Qattiq asoslardagi donor atomlar F, O, N, Cl ( $:\text{OH}^-$ ,  $:\bar{\text{O}}\text{R}$ ,  $:\text{NR}_3$ ) bo'lishi mumkin.

Yumshoq asoslar – oson oksidlanadigan, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi kichik, qutblanuvchanligi yuqori donor zarralardir. Ular o'z valent elektronlarini sust ushlab turadi (oson deformatsiyalanadi), ya'ni elektron juftga ega molekulyar orbital (YuBMO) energiyasi yuqori (elektronlar yadrodan uzoqda joylashgan). Yumshoq asoslarga C, P, S, I atomlari ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Et}_3\text{P}$ ) kiradi.

Qattiq kislotalar – elektron akseptor atomlarining radiuslari musbat zaryadlari yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyus kislotalaridir (valent qobiqlari qiyin deformatsiyalanadi). Donorning elektronlari qbul qilinadigan qattiq kislotalarning molekulyar orbitallari energiyasi kam bo'ladi ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Zi}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{BF}_3$ ).

Yumshoq kislotalar – katta o'lchamdagi akseptor atomlar bo'lib, musbat zaryadlari kichik, elektromanfiyligi katta emas, qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan Lyus kislotalaridir. Yumshoq kislotalarda donorning elektronlari qbul qilinadigan molekulyar orbitallar (QBMO) energiyasi kam bo'ladi.

Quyidagi qatorlarda asosning yumshoqligi kamayadi, qattiqligi ortadi:



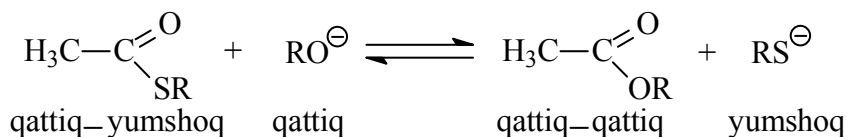
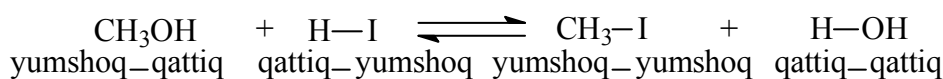
Kislotaning qattiqligi davriy jadval guruhlarida pastdan yuqoriga tomon ortadi:



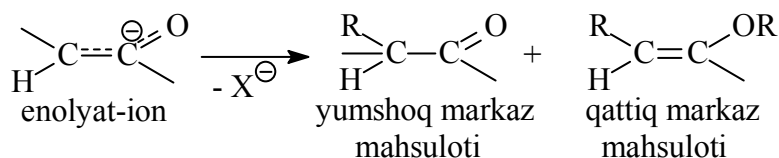
Shuni ta'kidlash kerakki, kuchli va kuchsiz kislota va asoslar tushunchalari qattiq va yumshoq kislota va asoslar tushunchalari bilan bir xil emas. Ular kislota va asoslarning o'zaro bo'g'liq bo'lmagan xossalaridir.

QYuKA prinsipiga ko'ra qattiq kislotalar qattiq asoslar bilan, yumshoq asoslar esa yumshoq kislotalar bilan reaksiyaga kirishishi qulay hisoblanadi. Bu

shunday reaksiyalarning tezligi katta bo'lishi va nisbatan barqaror birikmalar hosil qilishida ko'rinadi. Chunki energiyalari yaqin bo'lgan orbitallarning o'zaro ta'siri samaradorli amalga oshadi. QYuKA prinsipi organik birikmalarning o'zaro ta'sirini tushintirishda nazariy asos bo'lib xizmat qiladi. Misollar:

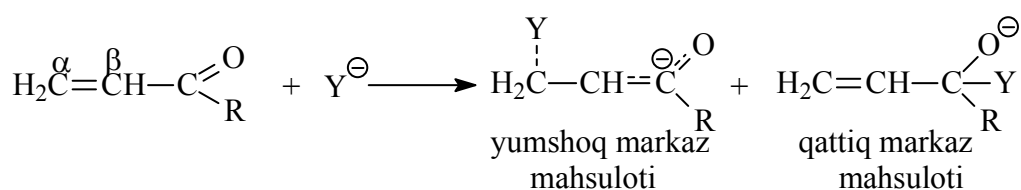


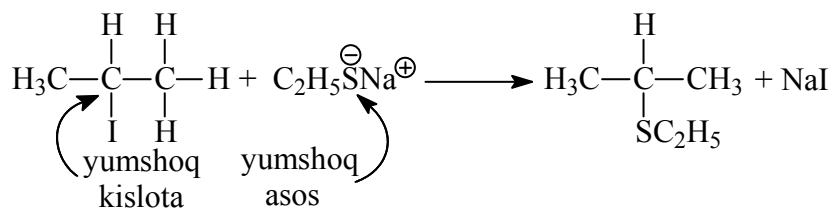
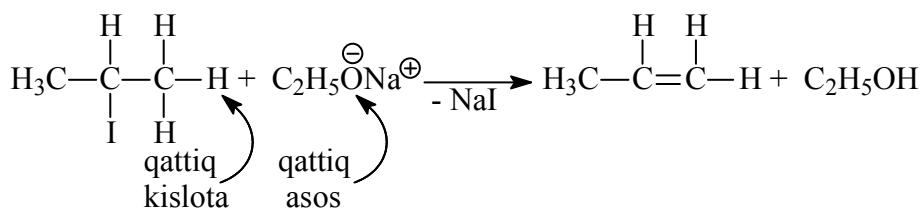
QYuKA prinsipidan foydalanib ikki yoqlama reaksiya qobiliyatli (ambident) nukleofil yoki elektrofil zarrachalarning reaksiyasi asosan qaysi yo'nalishda ketishini aytib berish mumkin. Masalan, enolyat-ionida O-ga nisbatan C-yumshoq nukleofil markaz bo'lib,  $\text{R}^\oplus$  yumshoq kislota bo'lganida C-alkil mahsulot unumi yuqori bo'ladi:



Qattiq kislotalar	O'rtacha kislotalar	Yumshoq kislotalar
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{BF}_3, \text{B}(\text{OR})_3, \text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{AlCl}_3, \text{SO}_3, \text{RCO}^+, \text{CO}_2, \text{HX}$ (vodorod bog'li birikmalar)	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{B}(\text{CH}_3)_3, \text{SO}_2, \text{R}_3\text{C}, \text{NO}^+, \text{GaH}_3, \text{C}_6\text{H}_5^+$	$\text{RHaI}, \text{ROT}_s, \text{CH}_3^+, \text{RCH}_2^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{Hg}^+, \text{BH}_3, \text{GaCl}_3, \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{xinolinlar}, \text{metallar(o)}, \text{CH}_2(\text{karbenlar})$
Qattiq asoslar	O'rtacha asoslar	Yumshoq asoslar
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$	$\text{ArNH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{SO}_3^-, \text{NO}_2^-$	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{HS}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{CN}^-, \text{RCN}, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}^-, \text{R}^-$

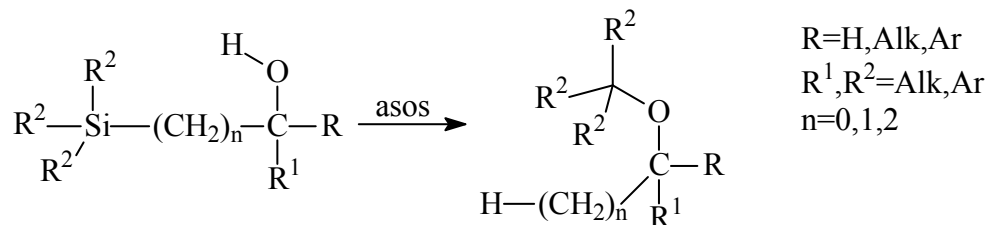
Shuningdek  $\alpha, \beta$ -to'yinmagan karbonil birikmalarga yumshoq nukleofil zarracha hujumi B-C atomi bo'yicha mahsulot unumi yuqori bo'lishi bilan boradi:



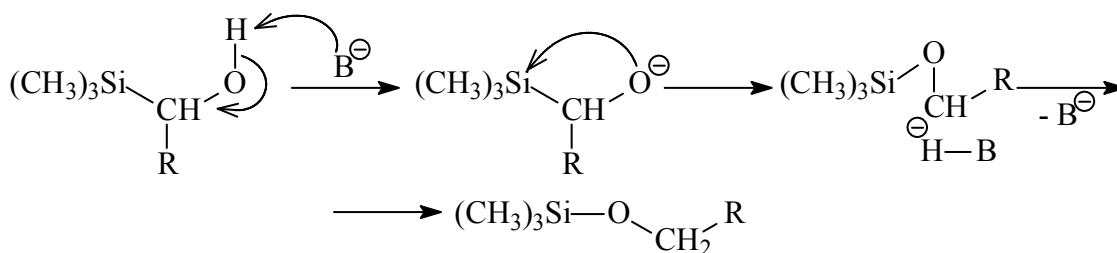


**Valden aylanishi, monomolekulyar, bimolekulyar va ichki molekulyar mexanizmda boradigan reaksiyalarda konfiguratsiyaning o'zgarishi va saqlanib qolish masalasi**

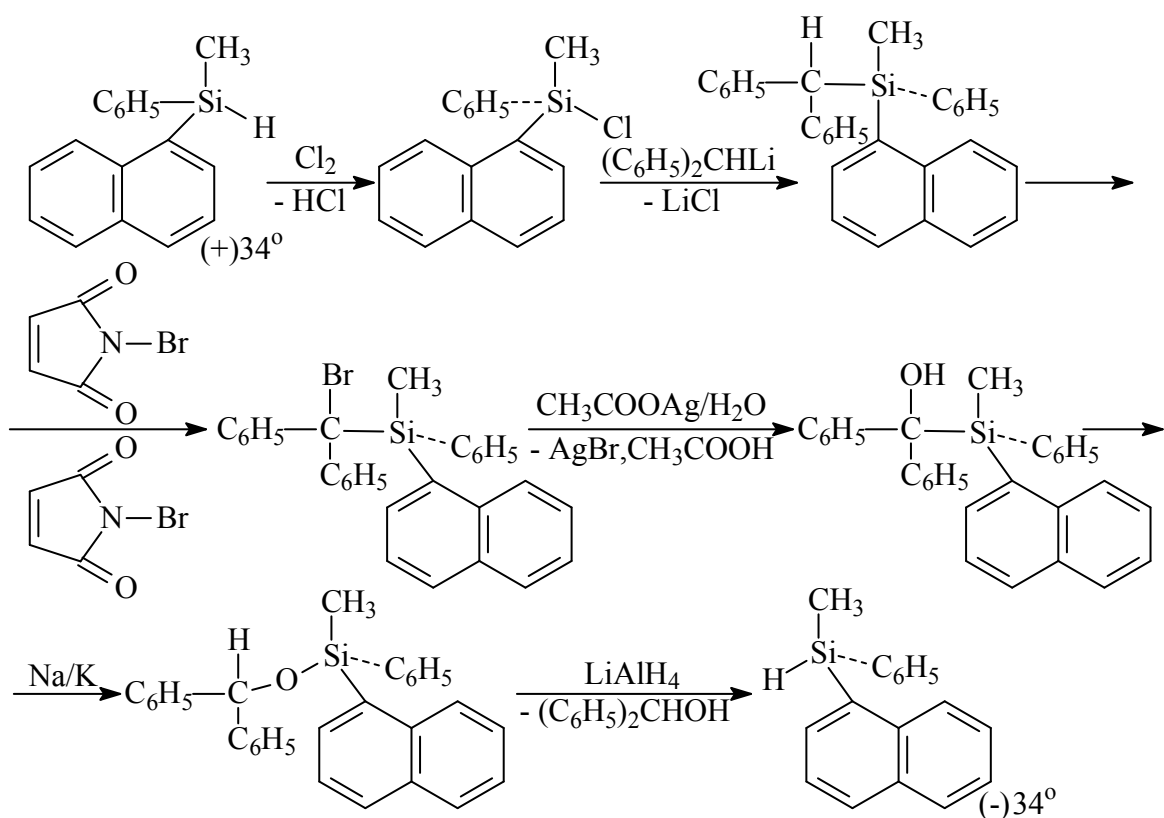
*Bruk qayta gurhlanishida* kremniyorganik guruh uglerod atomidan gidroksil guruhning kislorod atomiga ko'chib o'tadi va silil efiri hosil bo'ladi:



Dastlab asos (B) ta'siridan gidroksil guruhning protoni ajraladi. Hosil bo'lgan alkoksi anioni nukleofil kremniy atomidagi metilen guruhiga almashinadi. O'tish holati sifatida uch a'zoli halqa va Si-O bog'i hosil bo'ladi, Si-C bog'i uziladi. Hosil bo'lgan karbanion tezda H<sup>+</sup> ni biriktiradi (masalan, erituvchidagi) va neytral mahsulot – silil efirining hosil bo'lishiga olib keladi:

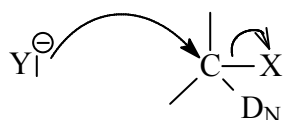


Reaksiyadagi Si-C va O-H bog'lari uzilishi uchun jami 451+427=878 kJ/mol energiya sarflandi, ammo 809 (Si-O)+338 (C-H)=1147 kJ/mol energiya ajralib chiqadi. Ushbu reaksiyadagi kremniy atomining konfiguratsiyasi saqlanadi. Bu quyidagi bosqichlarni o'z ichiga olgan *Valden aylanishi* bilan tasdiqlanadi: 1)(+)-sililgidrid Cl<sub>2</sub> ta'sirida xiral markazning konfiguratsiyasi saqlangan tegishli sililxloridni hosil qiladi; 2)difenilmetillitiy bilan nukleofil almashinish reaksiyasida konfiguratsiya buraladi; 3)bromlash va gidroliz (keyingi o'zgarishlarda konfiguratsiya o'zgarmaydi). 4)Bruk qayta gurhlanishi; 5)LiAlH<sub>4</sub> bilan qaytarilganda dastlabki moddaning (-) enantiomeri hosil bo'ladi:



### Monomolekulyar S<sub>N</sub>1 mexanizm

Yuqorida aytib oʻtganimizdek S<sub>N</sub> nukleofil oʻrin almashinish elektron zichligi yuqori boʻlgan markazga A<sub>N</sub> zarrachaning nukleofil hujumi natijasida elektron juftga ega boʻlgan D<sub>N</sub> guruhning anionid uzilishi bilan sodir boʻladi.

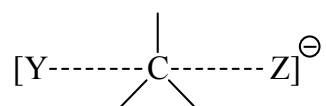


S<sub>N</sub>1 Mexanizmida kechadigan nukleofil almashinishda D<sub>N</sub> guruhning A<sub>N</sub> ning elektrofil hujumi tufayli sodir boʻlib, unda reaksiya tezligini nukleofil zarracha sifatida uzilib ketadigan guruhning ionlanish bosqichi belgilaydi. Hosil boʻladigan karbkation soʻngra atrof-muhitda mavjud boʻlgan nukleofil agent tomonidan elektrofil hujumga uchraydi. Reaksiyaning sxemasi ikkita oʻtish holatini va oraliq birikma – karbkationning hosil boʻlishini oʻz ichiga oladi. Bunga misol qilib uchlamchi butil xloridning ishqoriy gidrolizini keltirish mumkin. Alkilgalogenidning kuchsiz ionlanishga uchrashi nukleofil almashinishning belgilovchi bosqichi boʻlib, soʻng OH<sup>-</sup> ioni yoki erituvchi molekulasidan hujum sodir boʻladi.

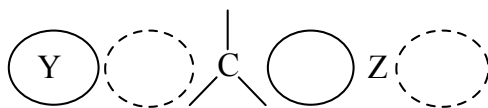




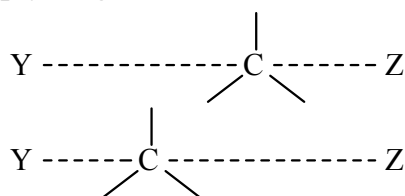
reaksiyada  $A_N$  guruhning nukleofil hujumi va  $D_N$  ning anionli uzilishi sinxron tarzda kechib, o'tish holati  $sp^3d$  gibridlanish holatiga to'g'ri keladi:



O'tish holati nukleofil reagent band orbitalining  $\text{>C-Z}$  bog'ning bo'shashtiruvchi vakant orbital bilan qo'shilishi natijasida vujudga keladi.

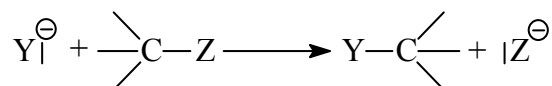


Lekin bu mexanizm ikki xil variantda kechishi mumkin bo'lib, o'tish holatining boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq ravishda bir-biridan farq qiladi. Grafik tarzda buni quyidagicha ifodalash mumkin:

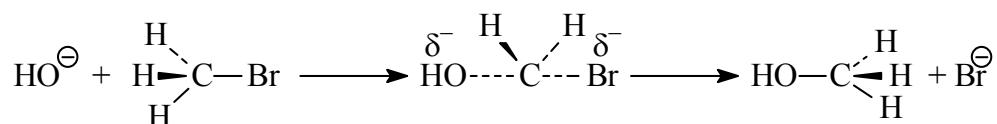


Birinchi holda Z o'rinbosar Y nukleofil agent yaqinlashgunga qadar uziladi, ikkinchi holda esa Y nukleofil agentning uglerod atomiga yaqinlashishi Z o'rinbosarning uzilishiga sabab bo'ladi. Hujum qilayotgan Y guruhning nukleofiligi va almashinadigan Z guruhning anionli uzilishga moyilligi o'tish holatiga o'z ta'sirini ko'rsatadi.

$S_N2$  reaksiyada reaksiya tezligi nukleofil agentning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Stereokimyoviy nuqtai nazardan  $S_N2$  mexanizmda kechadigan reaksiya reaksiyon markaz bo'lmish uglerod atomi konfiguratsiyasining o'zgarishiga sabab bo'ladi, chunki yangidan bog' hosil qilayotgan o'rinbosar uzilayotgan guruhga nisbatan qarama-qarshi tomondan birikadi. Boshqacha aytganda yangi hosil bo'lgan molekula dastlabki molekulaga nisbatan qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Nukleofil agent ajralib chiqayotgan o'rinbosarni itarib chiqaradi:

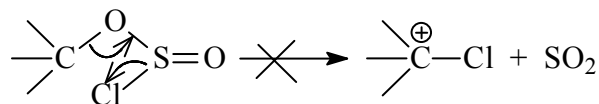


$S_N2$  mexanizmda kechadigan reaksiyaga misol qilib metil bromidning ishqorlarning suvli eritmasidagi gidrolizini keltirish mumkin. Reaksiya tenglamasidan ko'rinib turibdiki, reaksiya tezligini belgilovchi (ya'ni, eng sekin kechuvchi) bosqichda alkil galogenid bilan gidroksil ioni birgalikda ishtirok etishadi:



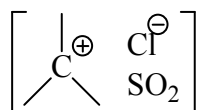
### Ichki molekulyar S<sub>N</sub>i mexanizm

Ba'zi hollarda nukleofil o'rin almashinish ichki molekulyar tarzda ro'y berishi mumkin. Bu holda konfiguratsiya o'zgarishsiz qoladi, chunki bunda hujum ikkita o'zaro ta'sirlashayotgan partnyorlardan birining d-orbitali ishtirokida yuz berganligi bois u frontal tarzda kechadi.



### Taqiqlangan mexanizm

Lekin nukleofil hujumning frontal bo'lish ehtimoli kam bo'lganligi bois, assimetrik ion juftini o'z ichiga olgan murakkab mexanizmini tanlashga to'g'ri keladikim, unda xlor ioni karbkationdan uziladigan nukleofil gruppaga tomonidan joy oladi:



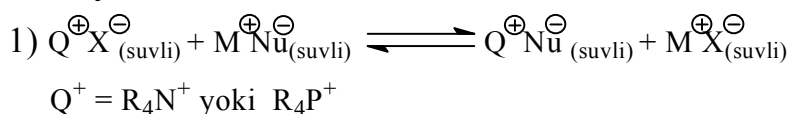
### Organik kimyoda fazalararo kataliz usuli

Organik kimyoda nukleofillarni faollashtirish uchun oddiy va qulay bo'lgan fazalararo kataliz usuli keng qo'llaniladi. Uning mohiyati shundan iboratki, nukleofil reagent suvli eritmadan suv bilan aralashmaydigan qutbliligi past bo'lgan organik muhitga (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> va boshqalar) o'tkaziladi. Fazalararo kataliz usulini organik kimyo amaliyotiga M.Makoshi, Ch.Starks va A.Brendstrem kabi olimlarning tadqiqotlari tufayli kiritilgan.

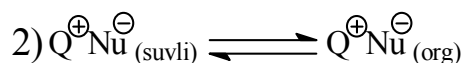
Fazalararo katalizning asosiy mohiyatini RZ substratning Nu<sup>⊖</sup> nukleofil reagent bilan bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyasi misolida ko'rsatish mumkin.

Ikkita o'zaro aralashmaydigan fazalar: suvli va organik fazalar mavjud. Suvli eritmada M<sup>⊕</sup>Nu<sup>⊖</sup> tuzi bor. Organik fazada RZ substrati mavjud bo'lib, u Nu<sup>⊖</sup> nukleofil ion bilan ta'sirlashishi zarur. M<sup>⊕</sup>Nu<sup>⊖</sup> tuzi (bunda M<sup>⊕</sup>=Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Cs<sup>+</sup> va boshqalar) xloroform, metilen xlorid, toluol, benzol va boshqa organik fazani tashkil etuvchi erituvchilarda umuman erimaydi va fazalararo katalizator ishtirokisiz RZ va Nu<sup>⊖</sup> fazasida hech qanday ta'sirlashuv yuz bermaydi. Bu aralashmaga fazalararo katalizator bo'lmish tetraalkilammoniyning xloridi R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> yoki bromidi R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> yoki tetraalkilfosfoniyni xloridi R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> qo'shiladi. Yuqoridagi tuzlarda kation liofil bo'lib, anion gidrofil bo'ladi. Liofil kation bir vaqtning o'zida ham suvli, ham organik fazada mavjud bo'lishi mumkin. Birinchi bosqichda suvli fazada

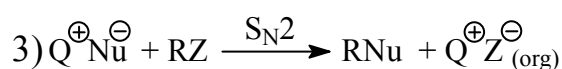
tetraalkilammoniy va dastlabki nukleofil reagent  $M^{\oplus}Nu^{\ominus}$  tuzlari o'rtasida anionli almashinish yuz beradi:



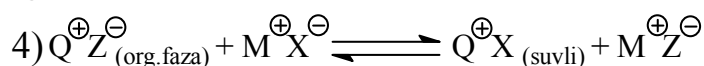
So'ngra tarkibida  $Nu^{\ominus}$  nukleofil bo'lgan  $Q^{\oplus}Nu^{\ominus}$  tuzining suvli fazadan organik fazaga o'tishi sodir bo'ladi:



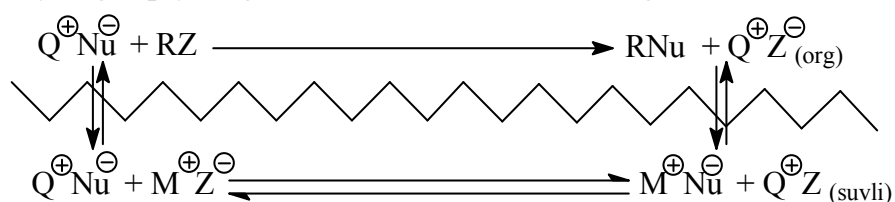
Organik fazada esa bevosita bimolekulyar nukleofil almashinish jarayoni ro'y beradi:



Butun jarayon  $Q^{\oplus}X^{\ominus}$  tuzining regeneratsiyasi va uning suvli fazaga o'tishi bilan tugallanadi:



Ch.Smarks reagentlarning fazalararo o'tishi bilan sodir bo'ladigan katalitik jarayonga quyidagi klassik sxemani taklif etgan:



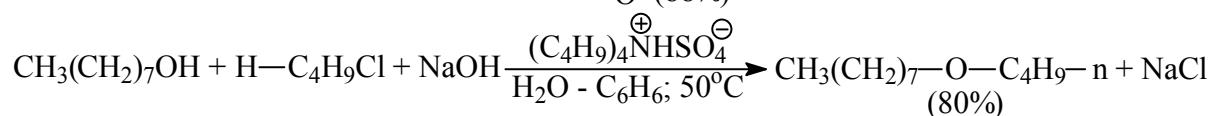
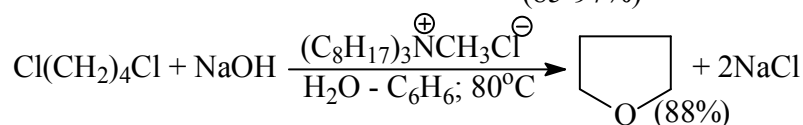
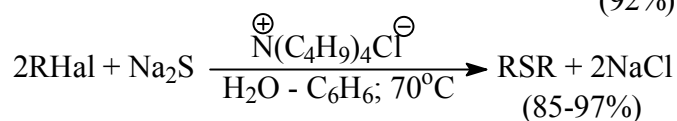
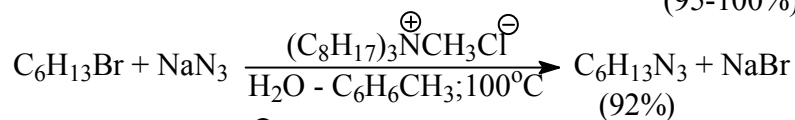
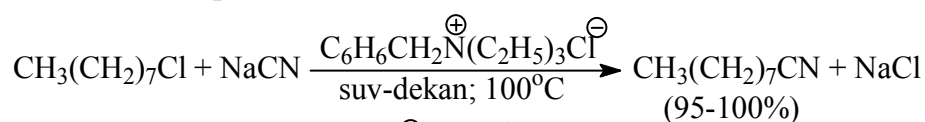
bunda  $Q^{\oplus}$  - tetraalkilammoniy yoki tetraalkilfosfoni kationi,  $Nu^{\ominus} = CN^{\ominus}; SCN^{\ominus}; NO_2^{\ominus}; RCOO^{\ominus}; N_3^{\ominus}; RS^{\ominus}$  va boshqalar. Bu jarayonda  $Q^{\oplus}Z^{\ominus}$  organik fazaga o'tuvchi tuz bo'lib, u dastlab katalizator sifatida kiritiladigan tuzga aynan o'xshash bo'lishi shart emas. Bu yerda Q linofil kationning bo'lishi,  $Z^{\ominus}$  va  $X^{\ominus}$  anionlarning  $Nu^{\ominus}$  nukleofilga almashinish jarayoni bo'lishi shart hisoblanadi. Fazalararo katalizator rolini bajarish uchun ammoniy va fosfoniyning shunday tuzlari olinadiki, ularning kationlari ham suvli ham organik fazada mavjud bo'la olishi kerak. Bu talabga tarkibida 4 dan 10-16 gacha uglerod atomlari tutgan alkil guruhlar bo'lgan, simmetrik va nosimmetrik tuzilishli to'rtlamchi  $R_4N^{\oplus}$  va  $R_4P^{\oplus}$  ionlari javob beradi. Ular orasidan eng ko'p qo'llaniladigan ammoniyli va fosfoniyl tuzlariga:

$C_6H_5CH_2N^{\oplus}(C_2H_5)_3Cl^{\ominus}; (C_8H_{17})_4N^{\oplus}Cl^{\ominus}; (C_4H_9)_4N^{\oplus}Br^{\ominus}; (C_4H_9)_4N^{\oplus}Cl^{\ominus}; C_{16}H_{33}N^{\oplus}(CH_3)_3Br^{\ominus}$  va boshqa qator tuzlar kiradi.

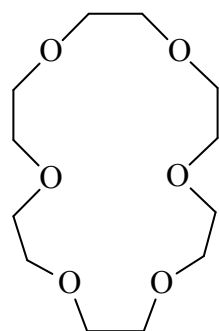
Qutbliligi past bo‘lgan organik erituvchida ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  va boshqalar) yuqori reaksiya qobiliyatga ega bo‘lgan  $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{Nu}^{\ominus}$  kontaklashuvchi elektron juft hosil bo‘ladi. Qutbliligi past bo‘lgan organik erituvchida  $\text{Nu}^{\ominus}$  anionining yuqori nukleofiliklikka ega bo‘lishining birinchi sababi u bu muhitda umuman solvatlanmagan bo‘ladi. Ikkinchidan  $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}$  kationi va  $\text{Nu}^{\ominus}$  anioni orasida nisbatan katta masofaning mavjudligi ( $4-5 \text{ \AA}$  atrofida) sababli ion juftida anion kuchsiz elektrostatik barqarorlikka ega bo‘ladi.

Fazalararo kataliz sharoitida  $\text{S}_{\text{N}}2$  almashinish reaksiyasiga oddiy misol tariqasida alkil xlorid va alkil bromidlarning  $\text{NaCN}$  bilan suv-dekan binar sistemasida benziltriethylammoniy xlorid (TEBAX – Makashi katalizatori) ishtirokida ta’sirlashib nitrillar olish reaksiyasini keltirish mumkin.

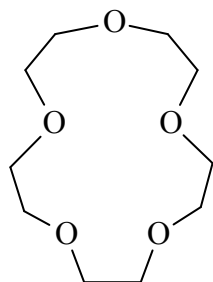
Fazalararo kataliz usilini boshqa ko‘pchilik  $\text{S}_{\text{N}}2$  – reaksiyalar uchun ham yuqori samara bilan qo‘llash mumkin:



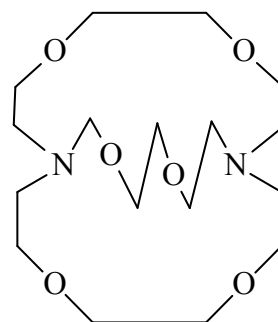
Fazalararo kataliz reagentlarni faqat bitta suyuq fazadan boshqa suyuq fazaga o‘tkazish bilan chegaralanib qolmaydi, balkim reagentlarni “qattiq faza”dan eritmaga o‘tkazish uchun ham qo‘llaniladi. Bu termin ostida ko‘pchilik organik erituvchilarda erimaydigan ion birikmalarni organik fazaga o‘tkazish uchun qo‘llaniladigan o‘ziga xos xususiyatga ega bo‘lgan fazalararo katalizatorlar tushiniladi. Xuddi shunday yangi turdagi kompleks hosil qiluvchi agentlar sifatida kraun-poliefirlar, ularning bitsiklik va politsiklik analoglari ishlatiladi. Ulardan 18-kraun-6, 15-kraun-5 va [2,2,2]-kriptand nisbatan ko‘p qo‘llaniladi (kraun-efiridagi boshlang‘ich son siklning o‘lchamini, ikkinchisi esa kislorod atomlari sonini bildiradi).



18- kraun-6



15- kraun-5



[2,2,2]-kriptand

Kraunlar, kriptandlar va ularga qarindosh bo‘lgan birikmalar uchun bir yoki bir necha halqalarning ichida bo‘shliq yo‘laklarning mavjud bo‘lishi xarakterli bo‘ladi. Bu yo‘lakning ichida xelatlanish natijasida ishqoriy, ishqoriy yer va boshqa metallarning kationlari bilan kationning radiusi va kation zaryadining zichligiga bog‘liq ravishda; halqalardagi yo‘laklarning o‘lchamiga va halqa hosil qiluvchi donor-atomlarning (O; N; S; P) tabiatiga bog‘liq ravishda donor-akseptor komplekslar hosil bo‘ladi. Fazalararo katalizda kraun-poliefirlar va kriptandlarning natriy, kaliy va litiy bilan hosil qilgan komplekslari muhim ahamiyatga ega hisoblanadi. Kaliy kationi 18-a’zoli kraunlar va kriptandlar bilan barqaror komplekslar hosil qilsa, natriy kationi 15-kraun-5 bilan, litiy kationi esa 12-kraun-4 bilan barqaror komplekslar hosil qiladi.

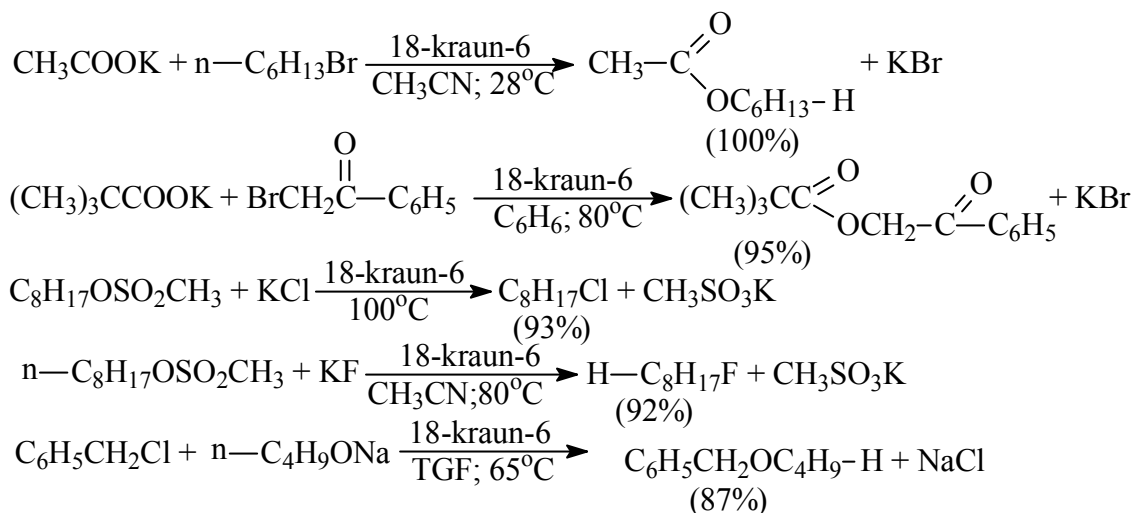
Bunday komplekslarda ishqoriy metall kationining “organik qobiqchasi” o‘ziga xos oniy kationning hosil bo‘lishini ta’minlaydikim, u anion bilan birga xuddi ion juftlar kabi estraksiya qilinishi yoki erishi mumkin. Xuddi oniyli tuzlar kabi qutbliligi past bo‘lgan erituvchilarda mavjud bo‘lishi mumkin. Bunday ion juftdagi  $\text{Nu}^{\ominus}$  nukleofil ionining reaksiya qobiliyati nihoyatda yuqori bo‘ladi, chunki kompleks hosil qilgan kation bilan elektrostatik ta’siri kompleks hosil qiluvchi agentsiz dastlabki tuzga nisbatan keskin susaygan bo‘ladi.

Siklik poliefirning bo‘shliq yo‘lakchasiga kation kirib o‘rnashgan ion juftlar protonli erituvchilarda vodorod bog‘lari tufayli kuchli solvatlangan o‘ziga o‘xshagan anionlardan reaksiya qobiliyati yuqorililigi bilan farq qiladi. Bundan tashqari bunday ion juftlar ko‘pincha dipolyar aproton erituvchilardagi anionlardan yuqori darajadagi reaksiya qobiliyati bilan farq qiladi. Bunday holat uchun “yalong‘och anionlar reaksiyalari” degan termin ham qo‘llaniladi. Lekin bunday nomlash hamma vaqt ham to‘g‘ri bo‘lavermaydi, chunki reaksiyada ion emas, balki har qanday qutbli va asosli muhitda ma’lum bir darajada anioni solvatlangan ionli juft ishtirok etadi.

Qattiq fazadan suyuq fazaga  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$  kabi qattiq nukleofillarning va oraliq qattqlikka ega bo‘lgan  $\text{N}_3^-$  nukleofilni o‘tkazish katta ahamiyatga ega.

Kraun-efirlarning qo‘llanilishi natijasida turli xil sintezlarni yuqori unum bilan o‘tkazish mumkin.

Quyidagi reaksiyalarda fazalararo katalizatorlar sifatida kraun-efirlarning qo‘llanilishiga bir necha misollar keltirilgan:

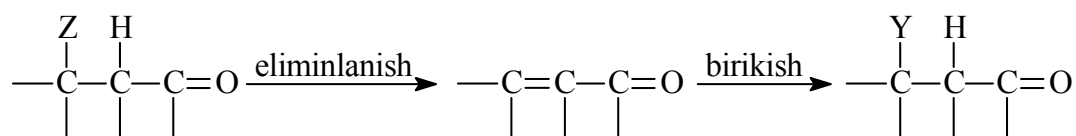


Fazalararo kataliz organik kimyoning turli sohalarida: dixlorkarbenning alkenning qo‘shbog‘iga birikish reaksiyasida, alkenlar va alkilbenzollarning oksidlash reaksiyalarida qo‘llanilib kelinayapti.

### Nukleofil almashinish reaksiyalarida boradigan qo‘shimcha jarayonlarni nazariy asoslash

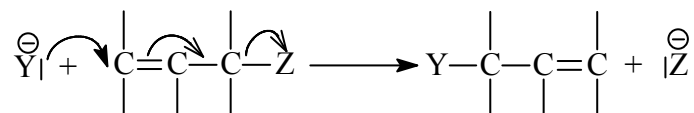
#### A) Eliminlanish – birikish orqali o‘rin almashinish

Reaksiyaning bu turi nukleofil zarracha sifatida ajraladigan guruhga nisbatan  $\beta$ -holatda E-effektga ega bo‘lgan funksional guruh mavjud bo‘lsa (keton, murakkab efir) sodir bo‘ladi. Reaksiya qo‘shbog‘larning kuchlangan sistemasi hosil bo‘lishi orqali kechadi:

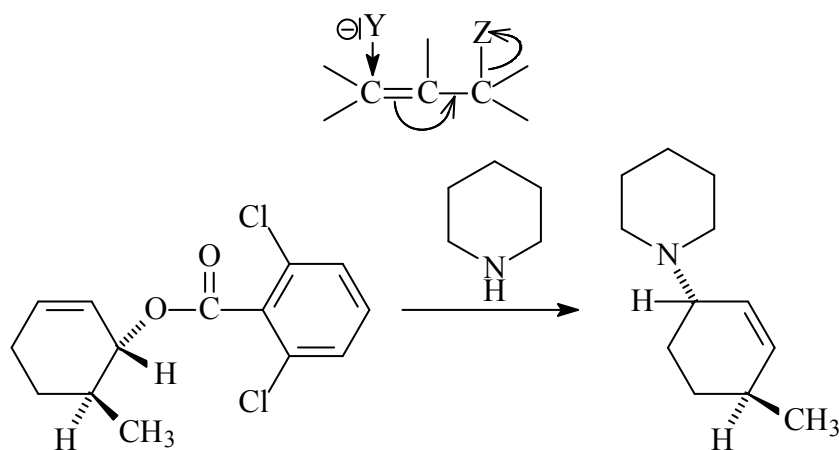


#### B) Allilli hosilalarning almashinish reaksiyalari

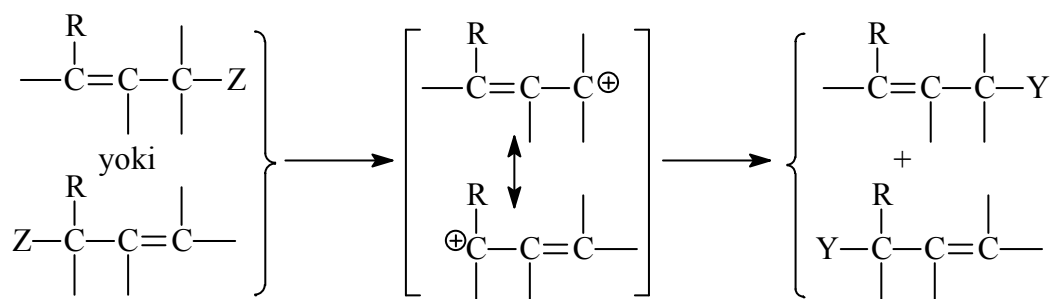
Allilli hosilalarning nukleofil o‘rin almashinish reaksiyalari bir qator o‘ziga xos xususiyatlarga ega. Agar allil guruhida nukleofil zarracha sifatida ajralib chiqadigan o‘rinbosar bo‘lsa, hujum  $\gamma$ -holatga yo‘naladi ( $\text{S}_{\text{N}}2^1$  reaksiya)



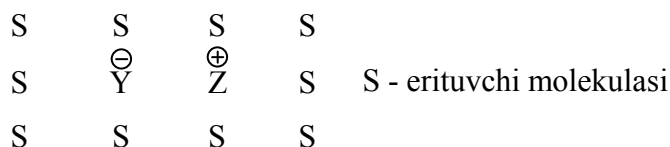
$\text{S}_{\text{N}}2^1$  reaksiyaning stereokimyosi orbitalar simmetriyasi orqali nazorat qilinadi va birikadigan guruh ajraladigan guruh tomonidan kelib birikadi. (suprofatsial o‘rin almashinish).



Nukleofil zarracha sifatida ajralib chiqaradigan guruh ionlanishga uchrasa ( $S_N1$ reaksiya) mezomer ion hosil bo‘ladi va hujum molekulaning ikki tomoniga barobar uyushtiriladi:

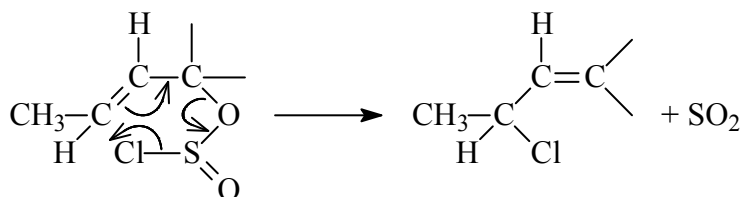


Aslida karbkation to‘lasincha erkin bo‘lmasdan balki ion juft holda mavjud bo‘ladi. Shuning uchun oxirgi mahsulotlarning nisbati dastlabki moddaning tabiatiga va tajriba sharoitiga bog‘liq bo‘ladi.



Suprafatsional reaksiya jarayonida qo‘shbog‘ stereospetsifik migratsiyaga uchrashi mumkin, chunki allil ioni orbitallarning qo‘shilishi erkin aylanishga imkon bermaydi.

Ichki molekulyar reaksiya jarayonida uziladigan guruhning o‘rniga ( $\gamma$ -holatga) o‘rinbosar yaxshi unum bilan o‘rnashadi va reaksiya  $S_N1$  reaksiya deb ataladi:

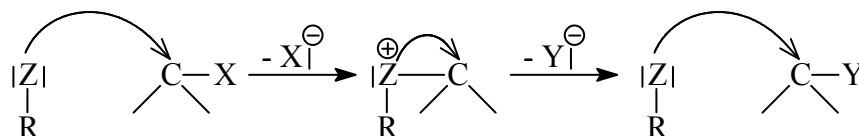


## Qo'shni guruhlarning ishtirokida o'rin almashinish

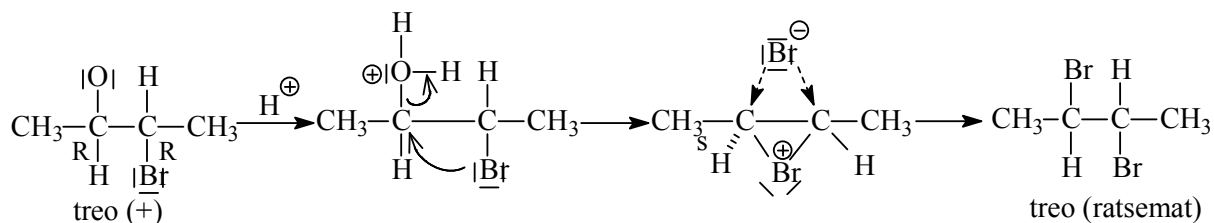
Agar molekulaning geometriyasi shuni taqazo qilsa yoki  $n$ ,  $\pi$  va hatto  $\sigma$  ( $\text{>C-H}$ ) elektron juftlarga ega bo'lgan va o'zida ajralishga moyil bo'lgan nukleofil zarracha tutgan uglerod atomining orqa tomonida joylashgan guruhning yaqinlashishiga imkoniyat tug'lsa, elektron juftlarning yaqinlashish effekti hisobiga nukleofil o'rin almashinishda ishtirok etishi yuz beradi. Ularning ishtiroki kinetik (reaksiyaning birmuncha tezlashishiga), stereokimyoviy (ikkita ketma-ket reaksiya natijasida dastlabki konfiguratsiyaning saqlanishiga yoki o'tish holati axiral bo'lsa ratsemtlanishga) va struktur ("anomer" reaksiya: birikadigan nukleofil guruh uzilib chiqadigan nukleofil guruhga nisbatan teskari holatni egallashi) oqibatlarining kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

### A) $n$ Elektron juftlarning ishtiroki

Ayni funksional guruh  $n$  elektron juftlarning ishtiroki oraliq oniy hosilalarning ( $\text{>N}^{\oplus}$ ,  $\text{—O}^{\oplus}$ ,  $\text{—S}^{\oplus}$ ) hosil bo'lishiga olib keladi.

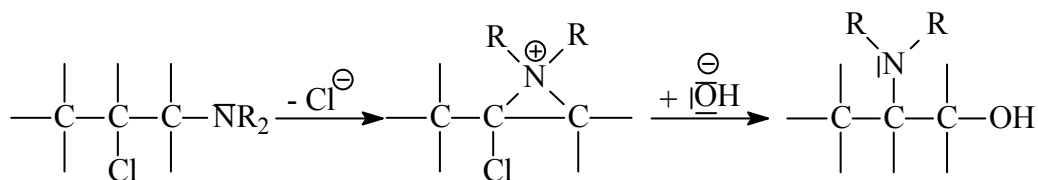


Bu turdagi reaksiyalar  $\alpha, \beta$ -diaralashgan hosilalarda keng tarqalgan bo'lib, xususan  $\alpha$ -glikollarning galoid gidrinlariga vodorodli kislotalar ta'sir ettirilganda ko'zga tashlanadi. Bunda diastereomeriyaning saqlanishi kuzatiladi. Lekin simmetrik glikolning treo-hosilalarining reaksiyasida optik faollik yo'qoladi, chunki hosil bo'ladigan bromoniy ioni simmetriya tekisligiga ega bo'ladi:

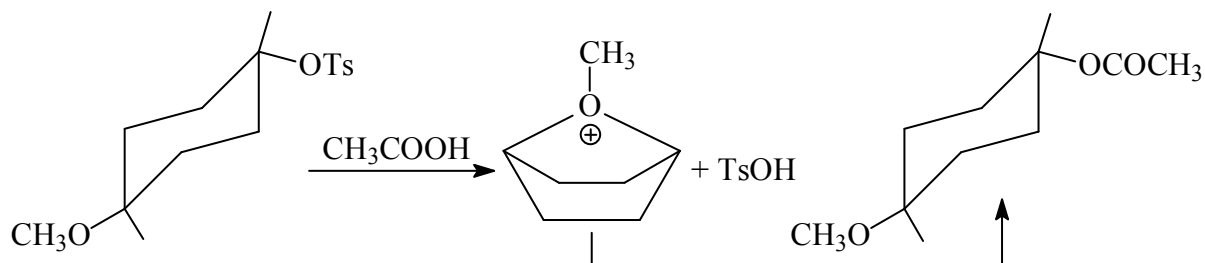


$\beta$ -Galogenaminlarning reaksiyasida esa oraliq ionning eng qulay holatiga nukleofil hujum oqibatida to'g'ri o'rin almashinishning isomer mahsuloti hosil bo'ladi:



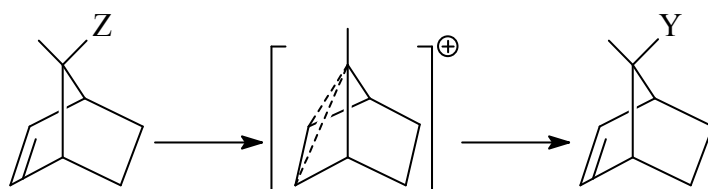


n – Elektron juftlari ishtirokida kehadigan nukleofil o‘rin almashinish keng tarqalgan bo‘lib, xususan siklik birikmalarda ham uchraydi:

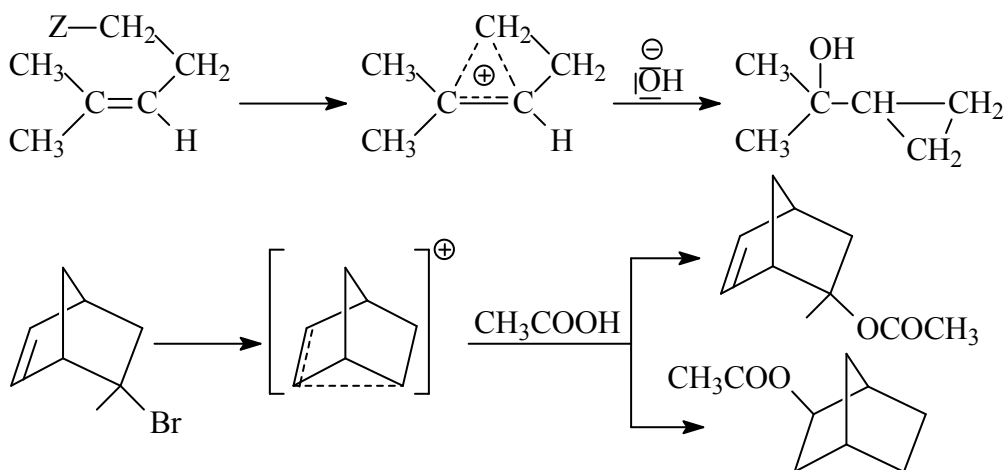


### B) π Elektron juftlarning ishtiroki

π-Elektron juftlarning ishtiroki natijasida noanaviy (klassik bo‘lmagan) karbkation (unda musbat zaryad uchta atomdan iborat sistemada delokallangan) vujudga kelib, u ajralib chiqadigan nukleofil guruhning harakatchanligini keskin oshiradi. Bunga misol qilib nonbornen hosilalarining reaksiyalarini keltirish mumkin. Y o‘rinbosar ajralib ketayotgan Z o‘rinbosarning o‘rnini egallaganligi bois reaksiya jarayonida konfiguratsiya saqlanib qoladi.

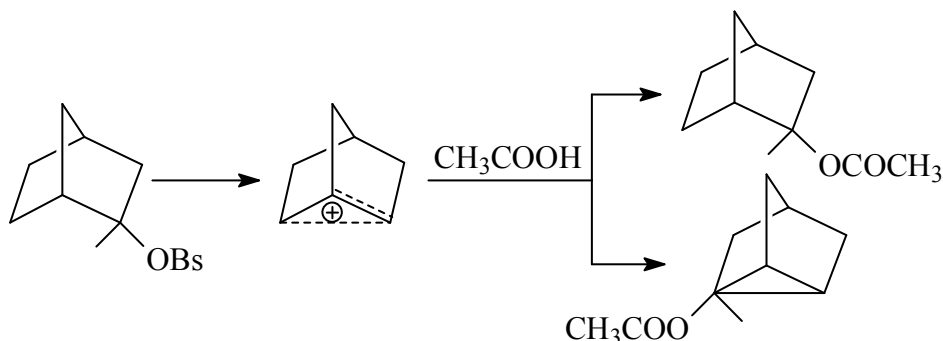


Agar noanaviy karbkation boshqacha ta‘sirlashsa reaksiya boshqa yo‘nalishga kechadi. Quyidagi gomoallil qayta guruhlanishlari shu tarzda kechadi:



### C) $\sigma$ Elektron juftlarning ishtiroki

$\sigma$ -Elektron juftlarning ishtiroki natijasida ba'zibir birikmalarning ratsemtlanishi yuz beradi. Masalan, *n* – brombenzolsulfonat ekzoborneol solvolizga uchraganda ratsemt atsetat hosil bo'ladi, chunki reaksiya proxiral karbkation hosil bo'lishi bilan kechadi:



### Nazorat savollari

1. Nukleofil o'rin almashinish reaksiyasida reaksiyon markazning ko'chishiga misol keltiring va sababini tushintirib bering.
2. Ambident ionlar va Kornblyum qoidasi to'g'risida tushuncha bering.
3. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosliligi masalasida tushuncha bering.
4. "Valden aylanishi" hodisasini misollar orqali izohlab bering.
5. To'yingan uglerod atomida S<sub>N</sub>1 mexanizmda kechadigan reaksiyalarga misol keltiring va konfiguratsiyaning saqlanish masalasini yoritib bering.
6. S<sub>N</sub>2 Mexanizmda kechadigan reaksiyaga misol keltiring va konfiguratsiyaning saqlanish masalasini yoritib bering.
7. S<sub>N</sub>i Mexanizmda kechadigan reaksiyaga misol keltiring va konfiguratsiyaning saqlanish masalasini yoritib bering.
8. Organik sintezda fazalararo kataliz usuli haqida yozma ma'lumotlar bering.
9. *n* Elektron juftlari ishtirokida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalarga misollar keltiring.
10.  $\pi$  Elektron juftlari ishtirokida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalarga misollar keltiring.
11.  $\sigma$  Elektron juftlari ishtirokida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalarga misollar keltiring.

## Mavzu №6. KONDENSATSIYA REAKSIYALARI. RETROSENTRIK ANALIZ

### I. Mavzu rejasi:

- Konsedsatsiya reaksiyalari, aldol-kroton kondensatsiyasi, metilen va karbonil komponentlar, reaksiya sharoitlari va mexanizmlari.
- Organik kimyodagi muhim reaksiyalar: Dils-Alder reaksiyasi, Robinson bo'yicha kondensatsiyalanish, Mannix kondensatsiyasi va h.k.
- Retrosintetik analiz, molekulani taxminiy bo'laklarga ajratish, retronlar, sintonlar, ahamiyati.
- Tuzilishi murakkab bo'lgan birikmalarni retrosintetik analiz qilish va sintezni rejalashtirish usullari.

**II. Tayanch iboralar:** Kondensatsiya, aldol-kroton, metilen va karbonil komponentlar, reaksiya sharoiti, mexanizm, Dils-Alder, Robinson, Mannix, retrosintetik analiz, retronlar, sintonlar, sintezni rejalashtirish.

**III. Darsning maqsadi:** Kondensatsiya reaksiyalari, aldol-kroton kondensatsiyasi, metilen va karbonil komponentlar, reaksiya sharoitlari va mexanizmlari to'g'risida; Organik kimyodagi muhim reaksiyalar: Dils-Alder reaksiyasi, Robinson bo'yicha kondensatsiyalanish, Mannix kondensatsiyasi to'g'risida; Retrosintetik analiz, molekulalarni taxminiy bo'laklarga ajratish, retronlar, sintonlar, ahamiyati to'g'risida; Tuzilishi murakkab bo'lgan birikmalarni retrosintetik analiz qilish va sintezni rejalashtirish usullari to'g'risida talabalarga ma'lumotlar berish.

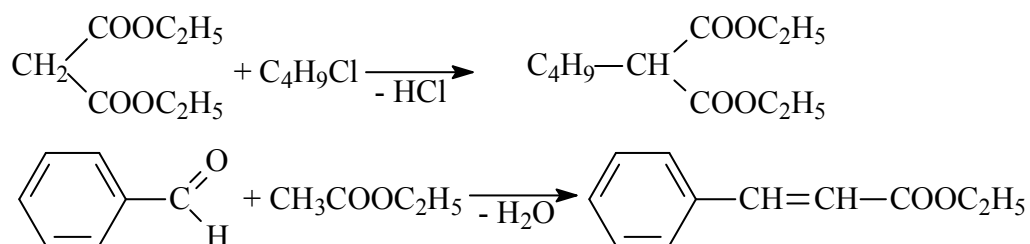
**IV. Dars o'tish vositalari:** O'UM, ma'ruza matni, kompyuter slaydlar.

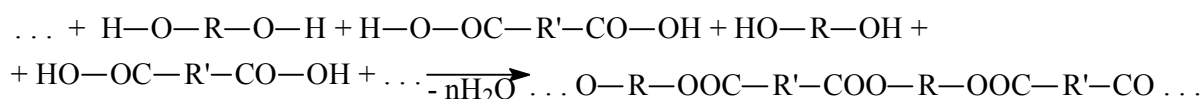
**V. Dars o'tish usuli:** Ma'ruza, Pinbord, aqliy hujum.

**VI. Mavzuning mazmuni:**

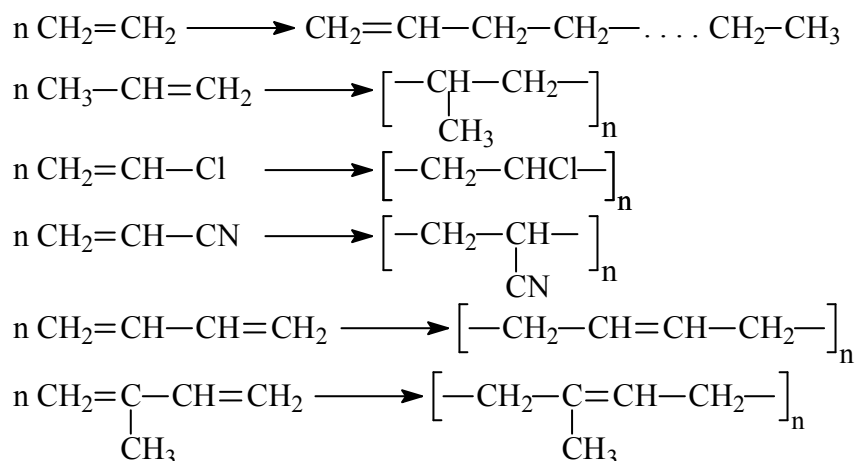
### **Kondensatsiya reaksiyalari, aldol-kroton kondensatsiyasi, metilen va karbonil komponentlar, reaksiya sharoitlari va mexanizmlari**

Kondensatsiya va polikondensatsiya reaksiyalari natijasida uglerod skletining o'zgarishi sodir bo'lib, yangi uglerod-uglerod bog'larning hosil bo'lishi hisobiga uglerod atomlarining soni ortadi. Kondensatsiya reaksiyalari birikish, almashinish va tortib olish reaksiyalari bo'lishi mumkin:

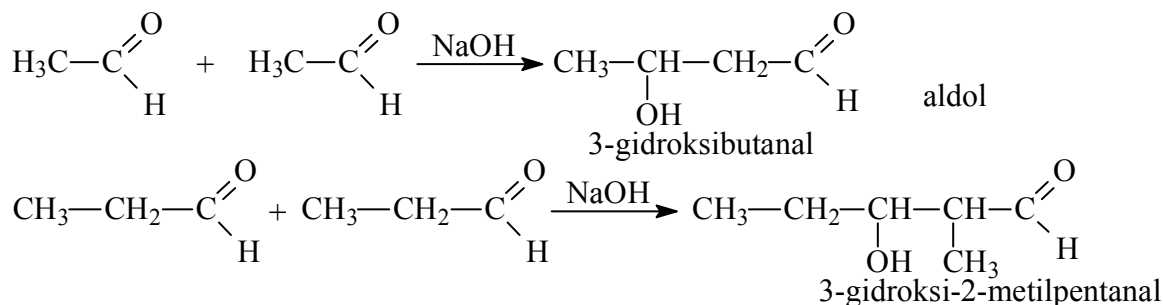




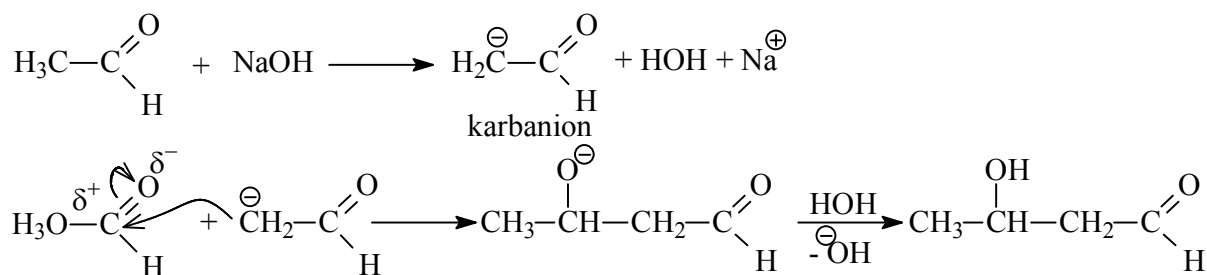
Molekulasida bitta struktur element ko'p marta takrorlanadigan yuqori molekulyar massali birikmalarning hosil bo'lishiga olib keladigan reaksiyalarning o'ziga xos turi *polimerlanish* deb ataladi. Polimerlanish reaksiyalari radikal mexanizmida kechib qo'shbo'g'larning uzilishi yoki halqalarning ochilishi bilan kechadi:



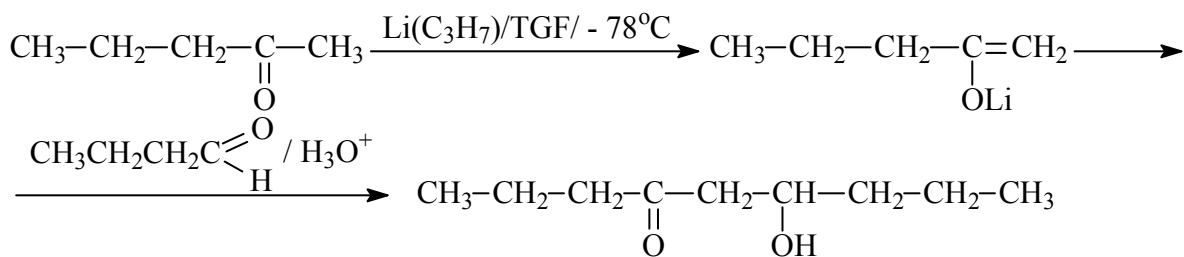
Aldegid va ketonlarning ishqoriy yoki kislotali muhitda boradigan kondensatsiya reaksiyalari – aldol kondensatsiyasi deb ataladi, u faqat karbonil guruhga nisbatan  $\alpha$  – uglerod atomida vodorod mavjud bo'lganda amalga oshadi. Masalan, sirka aldegidning past haroratdagi suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligidagi kondensatsiyadan aldol hosil bo'ladi:



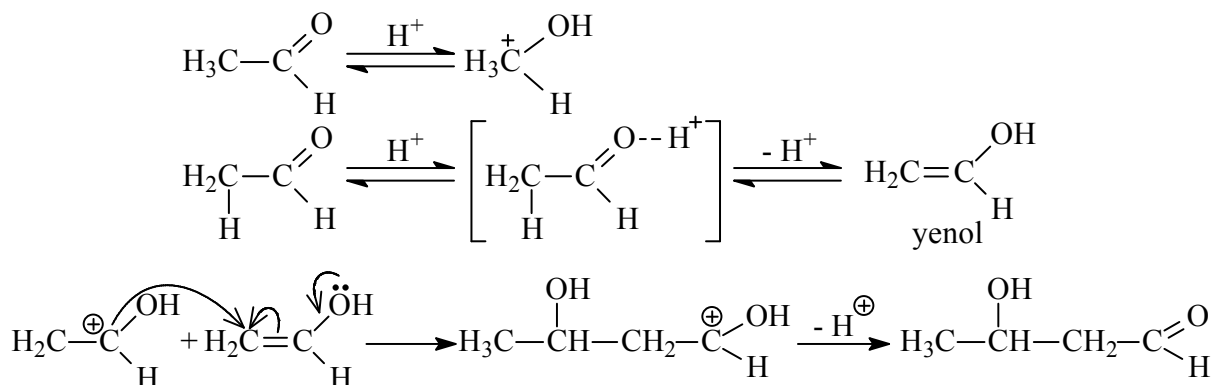
Bunda ishqor ta'sirida hosil bo'lgan karbanion ikkinchi aldegid molekulasiga hujum qiladi:



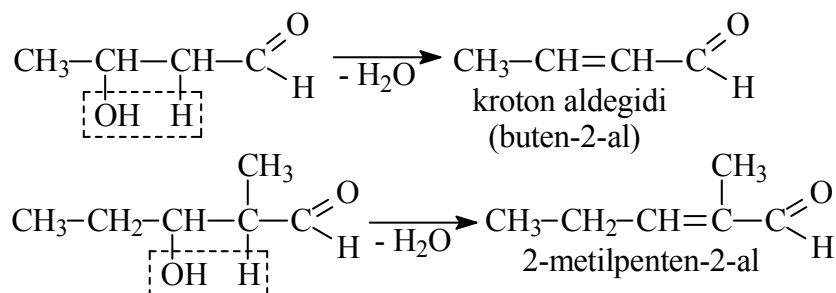
Quyidagi misolda 2-pentanon litiy diizopropilamidi ta'sirida deprotonlanadi va hosil bo'lgan butanal bilan reaksiyaga kirishadi:



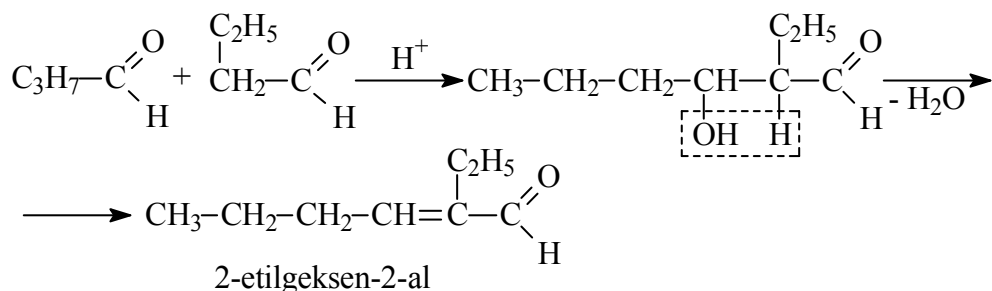
Kislota katalizatorligida boradigan reaksiyada oksobirikma proton ta'sirida karbkation va yenol shakllarga o'tadi. Karbkationning yenolga hujumidan esa aldol hosil bo'ladi:



Tarkibida bir vaqtning o'zida aldegid va spirt guruhlari tutgan aldollar suv bilan aralashadigan suyuqliklar bo'lib, ularni past bosimda (vakuumda) haydab olish mumkin. Ular beqaror birikmalar hisoblanadi, suv ajralishi natijasida  $\alpha,\beta$ -to'yinmagan karbonil birikmalarga o'tadi:



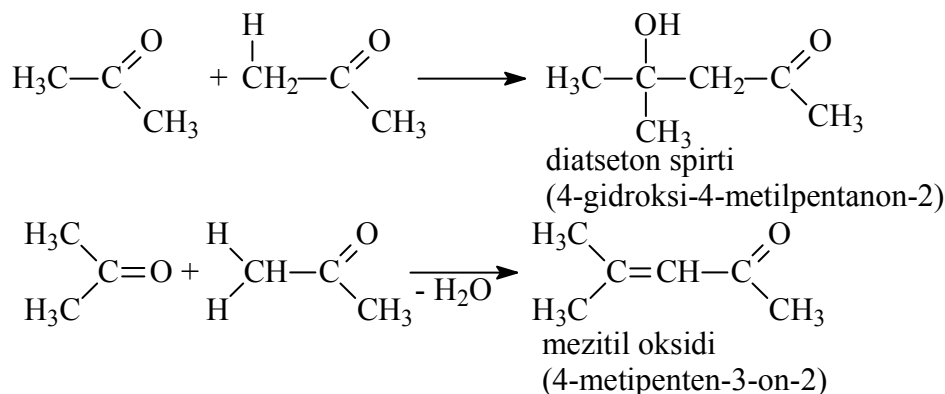
$\alpha$  - Holatda metilen guruhi tutgan aldegidlarning  $\alpha,\beta$ -to'yinmagan karbonil birikma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyasi kroton kondensatsiyasi deb ataladi:



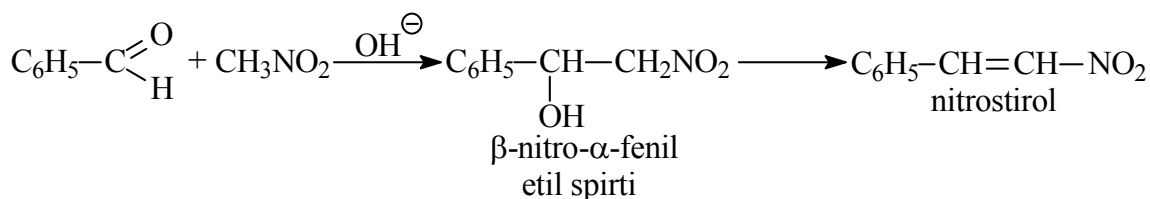
Kuchli ishqorlar ta'sirida aldegidlarning kondensatsiyasi shiddatli boradi, bunda smolasimon (quyqa) yuqori molekulyar birikmalar aralashmasi hosil

bo'ladi. Bunga sabab kondensatsiya mahsulotlari tarkibida aldegid guruh saqlanib qoladi, ular orasida o'zaro aldol va kroton kondensatsiyalari davom etadi. Ketonlarda bunday jarayonlarning sodir bo'lishi qiyin.

Yuqorida aytib o'tganimizdek kondensatsiya reaksiyalarida yangi C-C bog'larning hosil bo'lishi sodir bo'ladi. Reaksiya kichik molekulyar birikmalar (suv, ammiak) ajralmasligi (aldol kondensatsiyasi) yoki ularning ajralishi bilan (kroton kondensatsiyasi) sodir bo'ladi. Masalan, atsetonning aldol kondensatsiyasidan esa mezitil oksidi hosil bo'ladi:



Karbonil birikmalarga nitroalkanlarning birikishi ham aldol kondensatsiyasi kabi tarzda boradi:

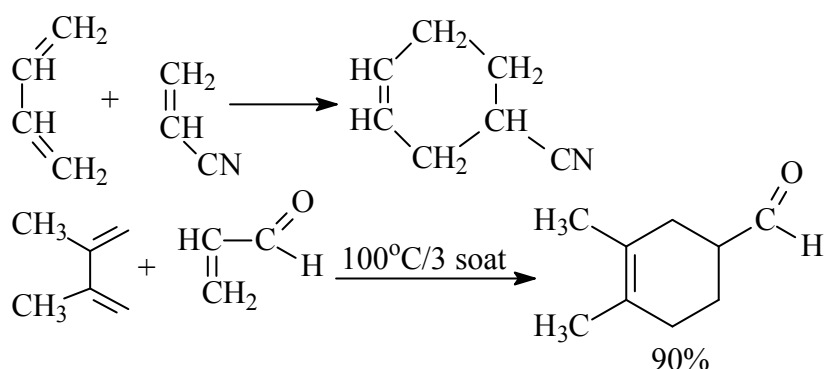


### **Organik kimyodagi muhim reaksiyalar: Dils-Alder reaksiyasi, Robinson bo'yicha kondensatsiyalanish, Mannix kondensatsiyasi va hokazolar**

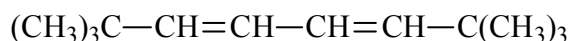
#### **Dils-Alder reaksiyasi**

Konyugirlangan dienlar peritsiklik reaksiyalarga kirishadi. Reaksiya sixron mexanizmida boradi, ya'ni eski bog'larni uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishi siklik o'tish holatida sodir bo'ladi. Peritsiklik reaksiyalar qizdirish yoki nur ta'sirida boshlanishi, reaksiya jarayonida radikal yoki ionlar hosil bo'lmasligi, mumkin bo'lgan izomerlardan faqat bittasi hosil bo'lishi (stereospetsifik) bilan ajralib turadi.

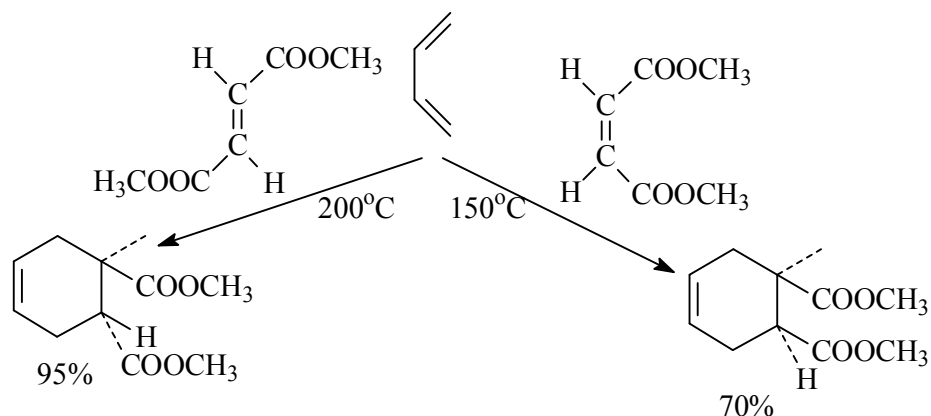
Tabiiy politsiklik birikmalarning analoglarini sintez qilishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan dien sintezi O.Dils va K.Alderlar tomonidan 1928 yilda kashf qilingan bo'lib u peritsiklik reaksiyalarning siklobirikish turiga kiradi. Bunda 1,3-dienlarning 1,4-holatda faol qo'sh bog'li alkenlarga birikishi natijasida olti a'zoli, bitta qo'sh bog' saqlovchi halqali birikmalar (siklogeksen hosilalari) olinadi:



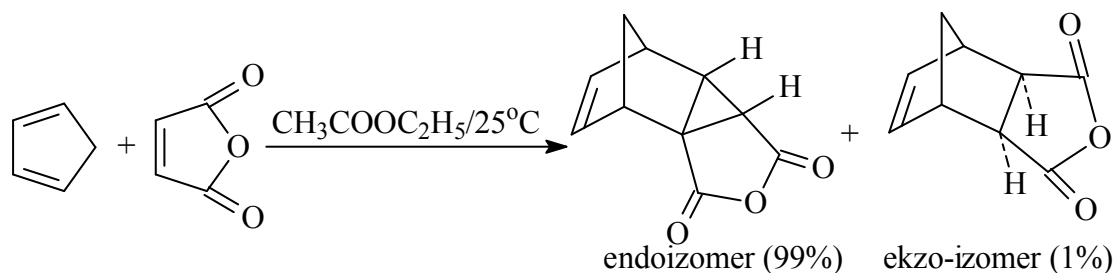
Dils-Alder reaksiyasida dienning  $4\pi$ -sistemasi dienofilning  $2\pi$  – elektron sistemasi bilan o‘zaro ta’sirlashadi. Reaksiya mahsuloti – addukt deb ataladi.  $\pi$ -Bog‘ga nisbatan hosil bo‘ladigan  $\sigma$ -bog‘ mustahkamligi sababli reaksiya ekzotermik bo‘ladi. Reaksiyalarning ko‘pchiligi qaytar bo‘lib, yuqori temperaturalarda addukt dastlabki mahsulotlarga parchalanadi. Reaksiyon qobiliyati yuqori dienofil sifatida elektronakseptor guruhlar (CN, COOR, COR, CHO kabi) tutgan alkenlar qatnashadi. Shuningdek  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  bog‘li birikmalar, p-benzoxinon, azodikarbon efiridagi  $\text{—N}=\text{N—}$  bog‘i, nitrozobirikmalardagi nitrozoguruh ham faol dienofil sifatida reaksiyaga kirishadi. Dils-Alder reaksiyasida asiklik va siklik dienlar qatnashsa ham, ular sisoid S-sis-konformatsiyaga o‘ta oladigan bo‘lishi kerak. Masalan, quyidagi dienlar S-trans-konformatsiyadan chiqa olmasligi sababli Dils-Alder reaksiyasiga qatnasha olmaydi:



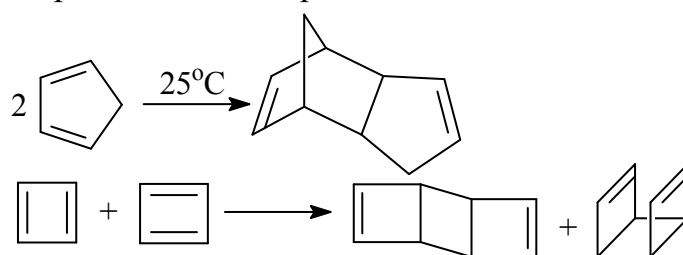
Dils-Alder reaksiyasi sixron bo‘lib, qo‘sh bog‘ga nisbatan stereospetsifik sin-birikish bilan boradi, ya’ni addukt hosil bo‘lishida dien va dienofil konfiguratsiyasi saqlanadi. Masalan, butadienning malein va fumar kislotalari efirlari bilan o‘zaro ta’sir mahsulotlarida konformatsiyaning saqlanishligini ko‘rish mumkin:



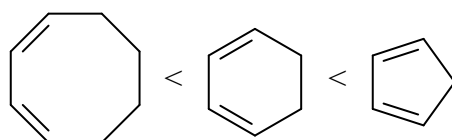
Siklik dien ishtirokidagi Dils-Alder reaksiyasi yanada oson borib, bisiklik birikma hosil bo‘ladi. Masalan, siklopentadienning malein anhidridi yoki akril kislotasi efiri bilan reaksiyalari xona haroratida miqdoriy unum bilan boradi:



Stereoselektiv Dils-Alder reaksiyasida asosiy mahsulot sifatida endo-izomer olinadi. Siklopentadienning reaksiya qobiliyati yuqori bo‘lib, uoq saqlanganida disiklopentadien hosil qilib dimerlanadi:

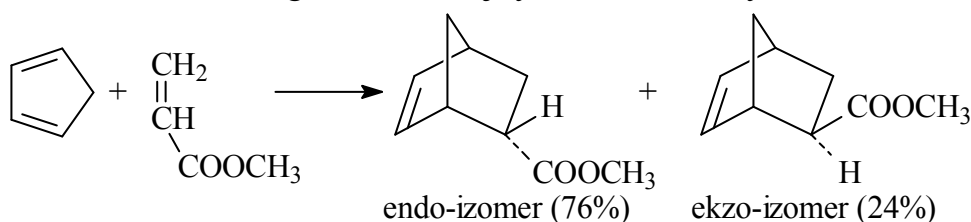


Shuningdek, siklobutadienning reaksiya qobiliyati juda yuqoriligi sababli uni ajratib olishning imkoni bo‘lmaydi. U juda past haroratlarda ham dimerlanadi. Bu holat siklobutadienda YuBMO va QBMO energiyalarining juda yaqinligi bilan tushintiriladi. Siklik dienlarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda ortadi; chunki siklobutadienda 1,4-holatlar orasidagi masofa dienofildagi qo‘sh bog‘ uzunligiga mos kelishi yuqori darajada bo‘ladi:



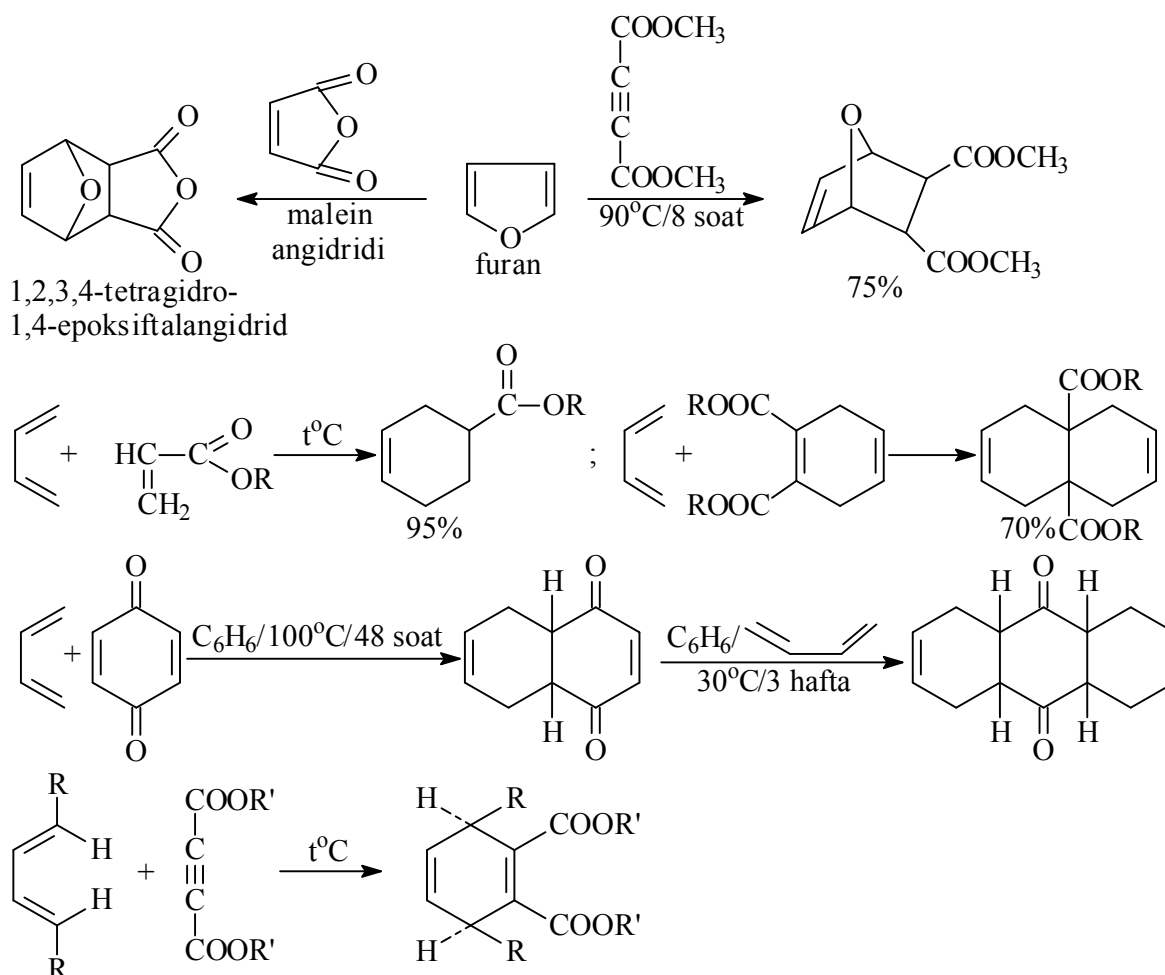
Dienning YuBMO va dienofilning QBMO energiyalari bir vaqtning o‘zida dienofilning YuBMO va dienning QBMO energiyalari yaqin bo‘lsa, Dils-Alder reaksiyasi tezligi katta bo‘ladi.

*Aldegidning emperik stereokimyoviy qoidasi:* kinetik nazorat qilinadigan jarayonlarda endo-holatni egallaydigan isomer yuqori unumda hosil bo‘ladi. “Endo” tushunchasi bisiklik sistemada X o‘rinbosar va metilen ko‘prigi trans-holatda, “ekzo” esa ularning cis-holatda joylashini ifodalaydi:

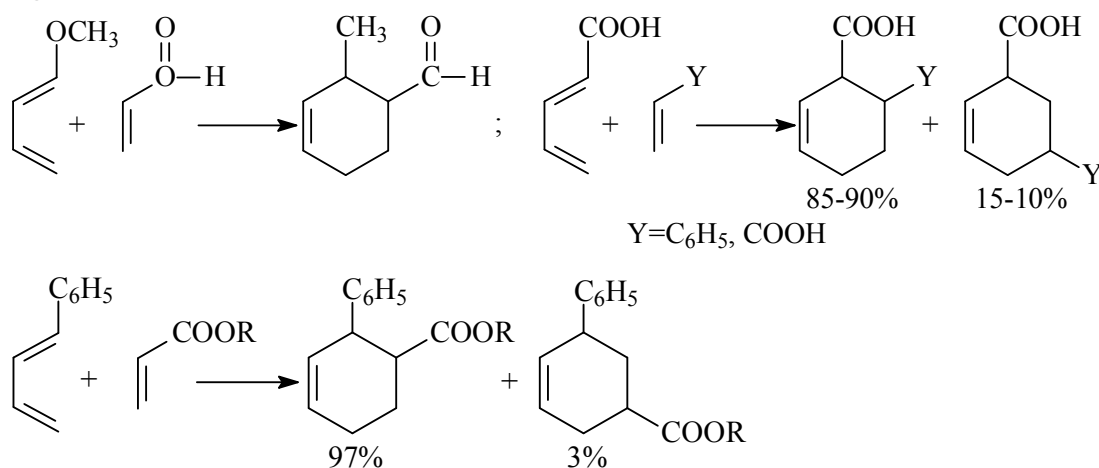


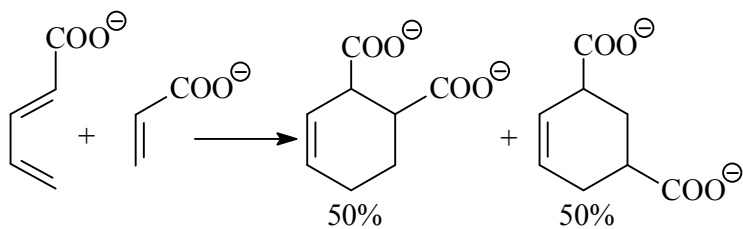


Dils-Alder reaksiyasida dienofillar sifatida barcha  $\pi$ -bog' tutgan birikmalar (alken, alkin, azometin, nitril, karbonil, azobirikmalar, nitrozabirikmalar) qatnashishi mumkin. Dienlar va ularning N, O, S atomi tutgan analoglari dien sifatida qatnashadi. Dils-Alder reaksiyasi sharoiti reagentlar tuzilishiga bog'liq bo'lib, turli temperaturalarda, har xil erituvchilarda va gaz fazada ham olib boriladi:

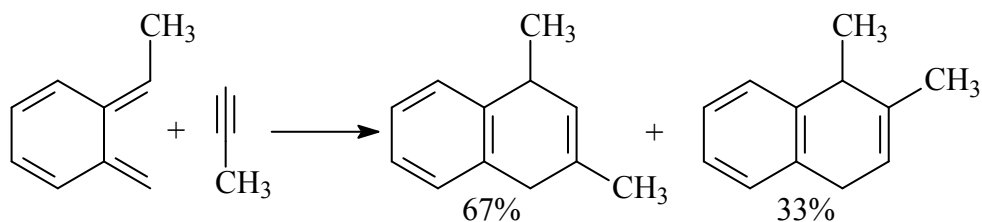


Dils-Alder reaksiyasi ko'pincha "bosh-bosh" orentatsiyasi bo'yicha regiosektiv sodir bo'ladi. Masalan,





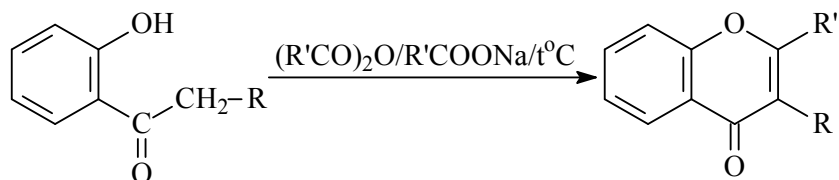
“Bosh-dum” orentatsiyasi bo‘yicha mahsulot juda kam uchraydi. Nazariy jihatdan bunday mahsulotlar dien va dienofil tarkibida donor guruhlar bo‘lganida hosil bo‘ladi:



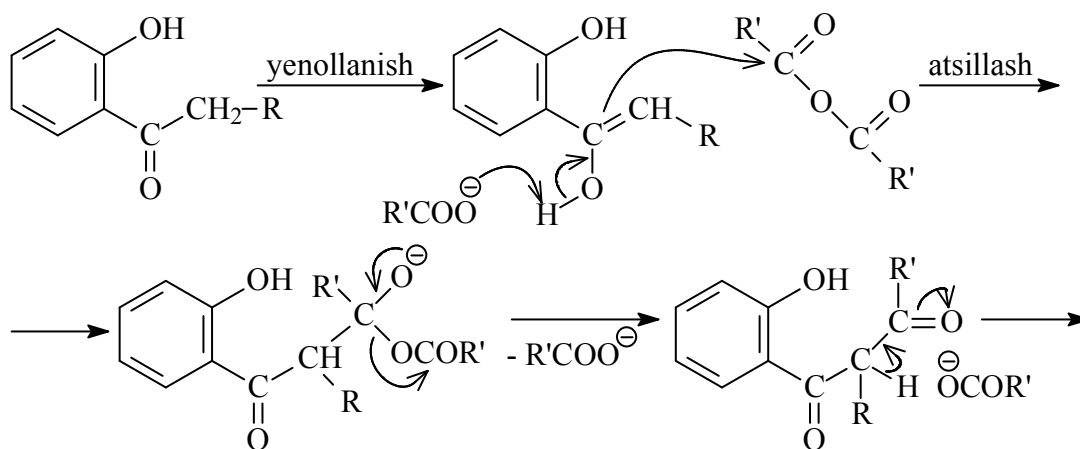
Dils-Alder reaksiyasi sintetik imkoniyatlaridan tashqari konyugirlangan qo‘sh bog‘larni aniqlash imkonini ham beradi. Reaksiya bo‘yoqlar, dori vositalari, insektitsidlar (dildrin, aldrin, xlordan), surkov moylari, plastmassalar olishda ishlatiladi.

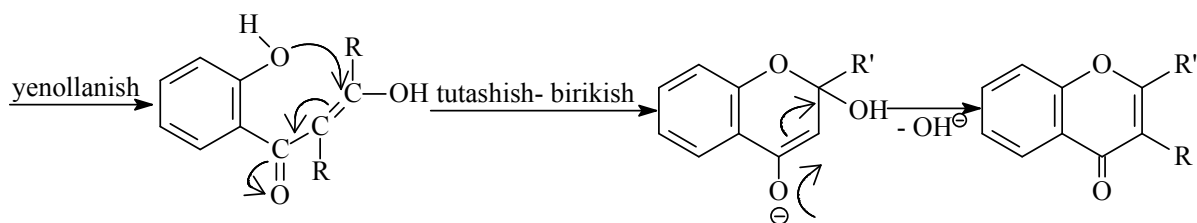
### Robinson bo‘yicha kondensatsiyalash

Allan-Robinson reaksiyasi asosida piranlarning kondensirlangan hosilalari – flovan va izoflavonlar sintez qilinadi:



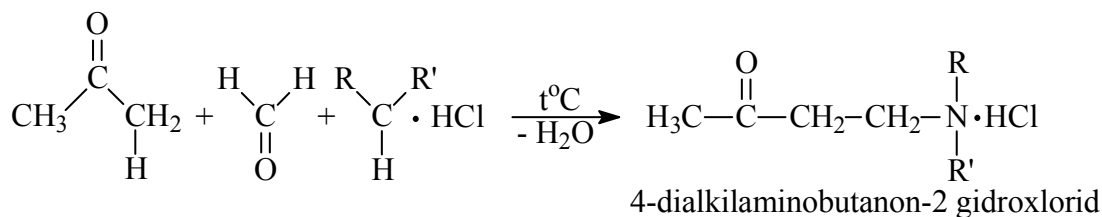
Reaksiya quyidagi yo‘nalishda sodir bo‘ladi:



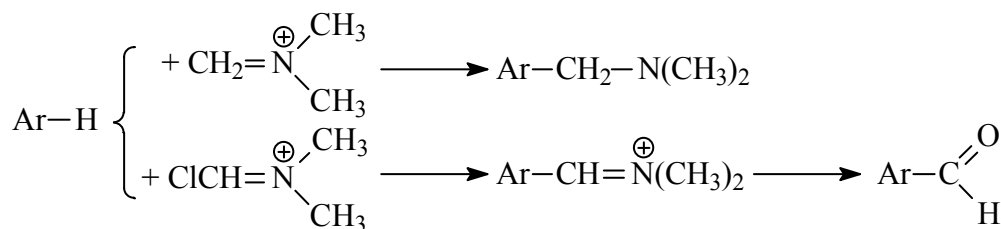


### Mannix reaksiyalari

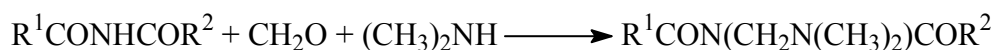
- 1) Ketonlar va  $\alpha$ -CH bog'ga ega bo'lgan aldegidlar ikkilamchi amin tuzlari bilan formaldegid ishtirokida kondensatsiyada qatnashadi. Reaksiyani suvli eritmada yoki spirtida olib borish mumkin. Bunda  $\alpha$  - dialkilaminometil-ketonlar sintez qilinadi (Mannix reaksiyasi):



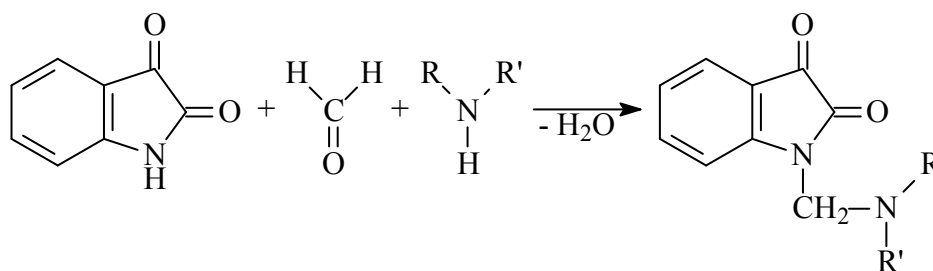
- 2) E-effekt bilan sensibillangan aromatik yadroda proton immoniy ionlari ta'sirida uglerod tutgan funksional guruhlarga almanishi mumkin (Mannix va Vilsmeyer-Xaak reaksiyasi):



- 3) Imidlar aminlar ishtirokida Mannix reaksiyasiga kirishadi:



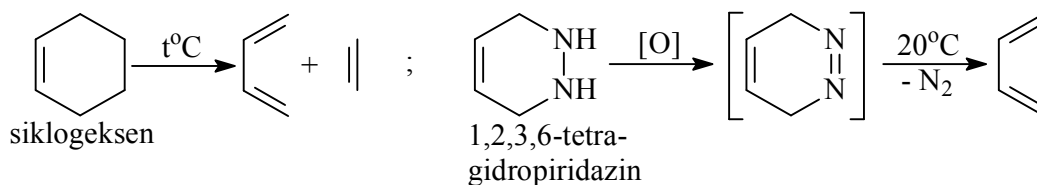
- 4) Izatin aminometillanganda N-dialkil-aminometil izatin olinadi:



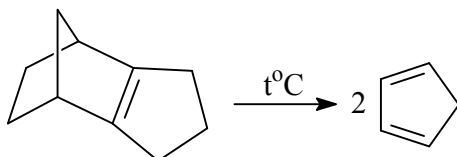
**Retrosintetik analiz, molekulani taxminiy bo'laklarga ajratish, retronlar, sintonlar ahamiyati. Tuzilishi murakkab b'lgan birikmalarni retrosintetik analiz qilish va sintezni rejalashtirish**

*Retro-dien reaksiyalari* – Dils-Alder reaksiyasi mahsulotlarining dastlabki moddalarga parchalanishi. Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti oson hosil bo'lsa, retro-reaksiya qiyin, Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti qiyin hosil bo'lsa, retro-

reaksiya oson boradi. Siklogeksanning termik parchalanishidan laboratoriyada butadien olish mumkin:

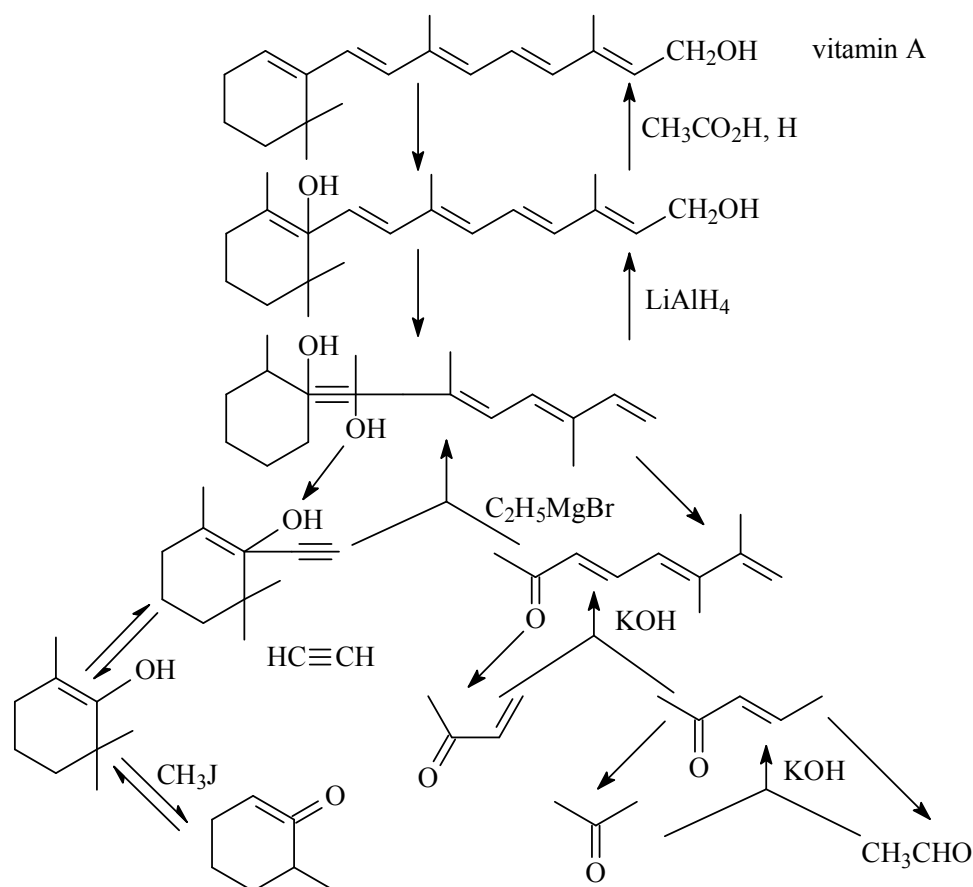


Siklopentadienning dimeri ham termik kreking natijasida monomer siklopentadienga o‘tadi:

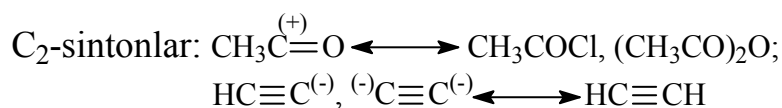


Retrosintetik sintez haqiqiy sintezga teskari yo‘nalishdagi sintez bo‘lib u oxirgi mahsulotdan dastlabki moddalarga qarab sintez yo‘lini o‘z ichiga oladi.

Retrosintetik usul ancha samarali hisoblanadi, chunki bir necha dastlabki moddalarning hosil bo‘lishiga imkoniyat yaratadi va shu orqali sintez usullarining ko‘payishiga olib keladi. “Sintez daraxti”ni o‘rnatish bosqichma-bosqich olib borilib, u “transformatsiya” deb ataladi. *Transformatsiya* – bu dastlabki modda sifatida ishlatiladigan birikmani hosil qilish bo‘lib, u real sintezda qo‘llaniladi. Quyidagi sxemada A vitaminning sintezi keltirilgan bo‘lib, unda qarama-qarshi strelkalar bilan transformatsiyalar ko‘rsatilgan va bunda o‘zgarishga uchraydigan bog‘lar ajratib ko‘rsatilgan. Sintez natijasida hosil bo‘ladigan va reagent tarkibida bo‘lgan molekulani tarkibiga kiruvchi fragmentlar *sintonlar* deb ataladi. O‘zida sinton tutgan haqiqiy reagent uning sintetik ekvivalenti deb ataladi:



**Sinton** – molekulaning haqiqiy yoki ideallashtirilgan tuzilish birligi bo‘lib, ma’lum usullar yordamida kimyoviy sintezga kiritiladi. Bu tushuncha E.J.Kori tomonidan 1967 yilda taklif etilgan. Sinton ma’lum reagent sifatida mavjud emas, u rasmiy zarracha (ion, radikal yoki karben)dir. Har bir sintonga bir yoki bir necha reagent mos kelishi, va aksincha, bitta reagent bir necha sintonlarning sintetik ekvivalenti bo‘lishi mumkin. Sinton yondashuvi organik sintezni rejalashtirishda ishlatiladi. Masalan, retrosintez tahlilida tajribani amalga oshirishdan oldin sintezi maqsad qilingan molekula fikran sintonlarga bo‘linadi va u bu sintonlarga mos haqiqiy reagentlar tanlab olinadi. Odatda sintonlar uglerod atomlari soniga qarab klassifikatsiya qilinadi. Masalan,



### Nazorat savollari

1. Kondensatsiya, polikondensatsiya va polimerlanish reaksiyalariga ta’rif bering va misollar keltiring.
2. Aldol kondensatsiyasi deb nimaga aytiladi? Aldegidlar kondensatsiyasiga misollar keltiring.
3. Kroton kondensatsiyasiga misol keltiring.
4. Ketonlarning aldol kondensatsiyasiga misollar keltiring.

5. Karbonil birikmalarga nitroalkanlarning birikishi qanday kechadi?
6. Dils-Alderning siklobirikish reaksiyalariga misol keltiring.
7. Aldolning empirik stereokimyoviy qoidasini izohlab bering.
8. Dils-Alder reaksiyalari qaysi orentatsiya bo'yicha kechadi?
9. Robinson kondensatsiyasiga misol keltiring.
10. Mannix reaksiyalariga misollar keltiring.
11. Retrosintetik analiz haqida tushuncha bering.
12. Sintionlar qanaqa zarrachalar? Ularga misollar keltiring.

## Foydalanilgan adabiyotlar:

### Asosiy:

1. J.Clayden, N.Greeves and S.Warren. Organic Chemistry. 2<sup>nd</sup> Edition. Oxford, 2012, Chapter 43 and 44.
2. J.March Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Sixth Edition. USA, Wiley 2007.

### Qo‘shimcha:

3. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы органического синтеза. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. -750 с.
4. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Лаборатория знаний, 2004-2005 гг.
5. Смит В.А., Бочков А., Кейил Р. Органический синтез. Пер. с англ. Смит В.А., Бочков А.Ф. – М.: Мир, 2001. -573 с.
6. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. Пер. с англ. Демьянович В.И. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
7. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002. -846с.
8. В.П.Черных, Б.С.Зименковский, И.С.Гриценко, Органическая химия, Хароков, 2007.
9. Н.М.Shohidayatov, Н.О‘.Хо‘janiyozov, Н.С.Тојимухамедов. Organik kimyo. Toshkent – 2014. -800 bet.
- 10.Internet sahifalari.

## MUNDARIJA

	<b>Kirish.....</b>	<b>4</b>
<b>I.</b>	<b>Mavzu №1. Organik reaksiyalar klassifikatsiyasi. Organik birikmalar sintez qilishning zamonaviy usullari.....</b>	<b>8</b>
1.	Organik reaksiyalar klassifikatsiyasi.....	8
2.	Organik reaksiyalarni uglerod skeletining o'zgarishiga qarab klassifikatsiyalash.....	9
3.	Organik reaksiyalarni ta'sirlashuvchi zarralar tabiati bo'yicha klassifikatsiyalash.....	10
4.	Organik reaksiyalarni reagentlarning oksidlanish-qaytarilish xarakteri asosida klassifikatsiyalash.....	11
5.	Organik reaksiyalarni struktur elementar birikishi yoki ajralishi bo'yicha klassifikatsiyalanishi.....	12
6.	Organik reaksiyalarni reaksiya kinetikasi bo'yicha klassifikatsiyalash.....	13
7.	Organik birikmalar sintez qilishning zamonaviy usullari.....	14
8.	Gidrogenlash, gallogenlash, degidrogenlash usullari.....	16
9.	Uilkinson katalizatorlari, tuzilishi, ishlatilishi.....	19
10.	To'yingan uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari, mexanizmi, ishlatilishi.....	20
11.	Alkanlarning termik va katalitik krekingi. Alkanlarni kreking qilish asosida sanoat miqosida mahsulotlarning ishlab chiqarilishi. Olingan mahsulotlarning ishlatilishi.....	24
<b>II.</b>	<b>Mavzu №2. Alkenlarning metatezis reaksiyasi.....</b>	<b>27</b>
1.	Alkenlarning metatezis reaksiyasi.....	27
2.	Grabbs katalizatorlari, tuzilishi.....	29
3.	Metatezis reaksiyasi orqali sikloalkanlar, stirol va boshqa birikmalar olish.....	30
4.	Alkenlarni gidroborlash reaksiyalari, reaksiya mexanizmi va gidroborlashdagi yo'naltirish.....	32
5.	Markovnikov qoidasini reaksiya mexanizmi bo'yicha asoslash.....	33
6.	Alkenlarni palladiy katalizatorlari ishtirokida oksidlash.....	34
7.	Vaker jarayoni va uning mexanizmi.....	34
8.	Selektiv oksidlash.....	35
9.	Organik birikmalarda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini nazariy asoslash. Oksidlanish reaksiyalari.....	35
10.	Uglerod atomlarida kechadigan oksidlanish reaksiyalari.....	36
11.	Uglerod atomi bo'yicha boradigan oksidlanish reaksiyalari.....	42



12.	Geteroatomlarning oksidlanish reaksiyalari.....	43
13.	Qaytarilish reaksiyalari. Uglerod atomida kechadigan qaytarilish reaksiyasi.....	44
14.	Qaytarilish reaksiyalariga misollar.....	51
15.	Alkenlarda $\alpha$ -holatga boradigan reaksiyalar.....	53
16.	Geteroatomlarda boradigan qaytarilish reaksiyalari.....	54
<b>III.</b>	<b>Mavzu №3. Metallaokompleks kataliz asosida olinishi qiyin bo'lgan organik birikmalar sintezi.....</b>	<b>56</b>
1.	Metallokompleks kataliz asosida olinishi qiyin bo'lgan organik birikmalar sintezi. Kross-birikish reaksiyalari.....	56
2.	Kori-Xauss reaksiyalari asosida sintezlar.....	61
3.	Favorskiy reaksiyalari.....	63
<b>IV.</b>	<b>Mavzu №4. Alkinlarni qaytarish usullari.....</b>	<b>65</b>
1.	Alkinlarni selektiv gidrogenlash bilan sis- va trans-alkenlar olishning nazariy asoslari.....	66
2.	Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari orqali karbonil birikmalar sintez qilish.....	67
3.	Diziamilboran, geksilboran va uchlamchi butilboranlarning qo'llanilishi.....	68
4.	Gidroborlash reaksiyalarining boshqa sintezlarda qo'llanilishi.....	68
5.	Alken va alkinlarning is gazi bilan reaksiyalarining nazariy jihatlari.....	69
6.	Reaksiya yo'nalishining reaksiya sharoitiga va erituvchiga bog'liqligi.....	70
7.	Organik birikmalarda boradigan selektiv reaksiyalarni nazariy asoslash. Selektivlikning vujudga kelish sabablari.....	76
8.	Alkinlar asosida sanoat miqyosidagi sintezlar.....	80
<b>V.</b>	<b>Mavzu №5. To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalar.....</b>	<b>82</b>
1.	To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin almashinish reaksiyalari.....	83
2.	Nukleofil almashinish reaksiyalarida reaksiyon markazning ko'chishi.....	84
3.	Ambident ionlar, Kornblyum qoidasi.....	84
4.	Organik birikmalarning kislotaliligi va asosiligi nazariyalari.....	87
5.	“Qattiq” va “yumshoq” kislota va asos (QYuKA) nazariyasi.....	91
6.	Valden aylanishi, monomolekulyar, bimolekulyar va ichki molekulyar mexanizmda boradigan reaksiyalarda konfiguratsiyaning o'zgarishi va saqlanib qolish masalasi.....	96

7.	Monomolekulyar S <sub>N</sub> 1 mexanizm.....	97
8.	Bimolekulyar S <sub>N</sub> 2 mexanizm.....	98
9.	Ichki molekulyar S <sub>N</sub> i mexanizm.....	100
10.	Organik kimyoda fazalararo kataliz usuli.....	100
11.	Nukleofil almashinish reaksiyalarida boradigan qo‘shimcha jarayonlarni nazariy asoslash.....	104
12.	Qo‘shni guruhlarning ishtirokida o‘rin almashinish.....	106
<b>VI.</b>	<b>Mavzu №6. Kondensatsiya reaksiyalari. Retrosentrik analiz.....</b>	<b>109</b>
1.	Kondensatsiya reaksiyalari, aldol-kroton kondensatsiyasi, metilen va karbonil komponentlar, reaksiya sharoitlari va mexanizmlari.....	109
2.	Organik kimyodagi muhim reaksiyalar: Dils-Alder reaksiyasi, Robinson bo‘yicha kondensatsiyalanish, Mannix kondensatsiyasi va hokazolar.....	112
3.	Retrosintetik analiz, molekulani taxminiy bo‘laklarga ajratish, retronlar, sintonlar ahamiyati. Tuzilishi murakkab b‘lgan birikmalarni retrosintetik analiz qilish va sintezni rejalashtirish.....	117
<b>XI.</b>	<b>Foydalanilgan adabiyotlar</b>	<b>121</b>