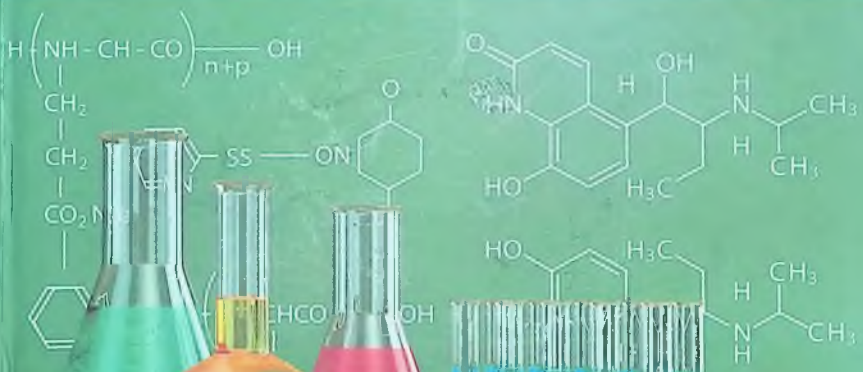


Tab.2
547
0-65

H.O'XO'JANIYOZOV, T.JUMAQULOV
J.E.TURDIBAYEV, H.S.TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK KIMYO

darslik



02b.2
547
0-65

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI

OLYI VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

H.O. XO'JANIYOZOV, T. JUMAQULOV,
J.E. TURDIBAEV, H.S. TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK KIMYO

Darslik

(5320400 - Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha))

O'ZMU
KIMYO
FAKULTETI
ARM

« VNESHINVESTPROM »
OLMALIQ
2021

U'O'K: 665.6/7(075.8)

BBK: 35.514я73

Organik kimyo.

H.O'. Xo'janiyozov, T. Jumaqulov, J.E. Turdibaev, H.S. Tojimuhamedov.

Mazkur darslik 5320400 "Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha)" yo'nalishi bo'yicha Davlat standarti va organik kimyo fani dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, organik kimyoning barcha bo'limlarini o'z ichiga oladi. Unda organik birikmalarning turli sinflari, ularning nomlanishlari, izomeriyasi, olinish usullari, fizikaviy, kimyoviy xossalari va ishlatilishi bayon qilingan. Organik reaksiyalarning mexanizmlari zamonaviy bilimlar asosida talqin etilgan. Unda dunyoning yetakchi olimlari bilan bir qatorda o'zbek olimlarining ilmiy ishlari natijalari to'g'risida ham ma'lumotlar berilgan.

Organik birikmalar tuzilishini kimyoviy va spektral usullarda aniqlashga katta e'tibor qaratilgan. Har bir bob oxirida mavzuga oid savol va topshiriqlar berilgan.

Organik kimyo darsligi oliy o'quv yurtlarining kimyoviy texnologiya yo'nalishida tahsil olayotgan talabalarga mo'ljallangan. Undan maktab, akademik lisey va kollejlarning iqtidorli o'quvchilari, olimpiada qatnashchilari, yosh o'qituvchilar, hamda ilmiy tadqiqot institutlarining xodimlari ham foydalanishlari mumkin.

Ushbu darslik O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2019-yil 27-dekabrda "1186" sonli buyrug'iga asosan H.O'. Xo'janiyozov, T. Jumaqulov, J.E. Turdibaev, H.S. Tojimuhamedovlarga O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi tomonidan litsenziya berilgan nashriyotlarda nashr etishga ruxsat berildi.

Taqrizchilar:

I. Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti Ohnaliq filiali, "Energetika va mashinasozlik" fakulteti, "Kimyoviy texnologiya" kafedrasini mudiri, kimyo fanlari nomzodi – N.N. Mamatqulov.

O'zR FA akad. S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti "Sintetik preparatlar texnologiyasi" laboratoriyasi yetakchi ilmiy xodimi, texnika fanlari nomzodi, professor – R.K. Karimov

M. Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti, Kimyo fakulteti, "Organik kimyo" kafedrasini mudiri, kimyo fanlari doktori, dosent – T.S. Xoliqov

ISBN: 978-9943-6706-8-6

© «VNESHINVESTPROM», 2021

SO'Z BOSHI

Kimyo fani, jumladan organik kimyo fani yutuqlaridan, noorganik va organik birikmalardan foydalanilmaydigan sohani topish qiyin, chunki kimyoviy moddalar inson hayotining turli-tuman ehtiyojlari uchun ishlatilishida tobora katta ahamiyatga ega bo'lib bormoqda. Aniq va tabiiy fanlar, shu jumladan, kimyo fani yutuqlaridan keng foydalanish har qaysi davlatning iqtisodiy rivojlanishida hal qiluvchi o'rin tutadi. Shu munosabat bilan oliy ma'lumotli ilmiy, pedagogik va texnik kadrlarni tayyorlash sohalari uchun zamonaviy va yangi avlod o'quv qo'llanmalari va darsliklari zarurdir. Bunday kadrlarni tayyorlashda boshqa fanlar bilan bir qatorda kimyo fanini, jumladan, organik kimyo fanini o'rganish hayot taqozosi bo'lib bormoqda. Texnik oliy o'quv yurtlari talabalari uchun mo'ljallangan mazkur organik kimyo darsligi O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining "Oliy ta'lim muassasalarini zamonaviy o'quv adabiyotlari bilan ta'minlashni takomillashtirish to'g'risida"gi 2013 yil 278 – qarori hamda O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20–apreldagi "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora tadbirlari to'g'risida"gi PQ – 2909 qaroriga muvofiq tayyorlandi.

Darslikni tayyorlashda organik kimyoning rivojlanish bosqichlari hamda nazariy tushunchalarini yoritishga katta ahamiyat qaratildi. Bunda organik kimyoning nazariyalari, yangi organik reaksiyalar va ularning mexanizmlariga hamda yangi organik birikmalarning amaliy ahamiyatiga e'tibor qaratilgan. Unda organik birikmalarning texnika, elektronika, mashinasozlik, aviatsiya va kosmik tadqiqotlarda, neft va gaz sanoatida, qurilish materiallari, tibbiyot vositalari, biologik faol birikmalar olishdagi ahamiyati ko'rsatilgan. Organik kimyoning asosiy tushunchalarini yoritishda uglevodorodlar, galoid birikmalar, spirtlar va fenollar, aldegid va ketonlar, karbon kislotalar, element organik birikmalar, amino va nitrobirikmalar, uglevodlar, tabiiy, sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar, geterotsiklik, karbotsiklik birikmalarga, organik bo'yochlarga keng o'rin berilgan. Darslikdan organik kimyodagi yangi kashfiyotlar, Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan ishlar hamda o'zbek olimlarining ishlari o'rin olgan. Unda O'zbekistonda kimyo sanoatining rivojlanishiga bag'ishlangan ishlar, kimyo fani va sanoati rivojlanishining ekologik muammolari va ularning yechunlari ham yoritilgan.

Darslik Toshkent kimyo texnologiya instituti tomonidan ishlab chiqilgan organik kimyo fan dasturi asosida yozilgan. Unda mavzuga oid topshiriqlar ham berilgan bo'lib, ular mustaqil ta'lim olishga, nazariy bilimlarni mustahkamlashga xizmat qiladi.

Darslikka zamonaviy dizayn berish maqsadida buyuk olimlarning foto suratlari, ishlab chiqarish korxonalarida hamda qurilmalarining rasmlaridan foydalanildi.

Darslikda organik kimyoning fizika, matematika, biologiya, tarix, geografiya fanlari bilan predmetlararo munosabatlariga ham e'tibor qaratilgan.

Darslik texnik oliy o'quv yurtlari talabalariga organik kimyodan zamonaviy bilimlar berishga, ularni ma'naviy – ma'rifiy hamda ilmiy jihatdan barkamol avlod va yetuk mutaxassis bo'lib shakllanishlarida yordam berishiga ishonamiz.

Darslik to'g'risida bildiriladigan fikr va mulohazalarni memnuniyat bilan qabul qilamiz.

Mualliflar

Shartli qisqartmalar

- AO – Atom orbital
 AOChK - Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi
 AOS - Amaldagi oktan soni
 BOB – Bororganik birikma
 BSI - N-Bromsuksinimid
 DABTsO - 1,4-Diazabitsiklo[2.2.2]oktan
 DDT - 4,4'-Dixlordifeniltrixlorometilmetan
 DIBALH - Diizobutilalyuminiy gidrid
 DMAP - Dimetilaminopiridin
 DMFA – Dimetilformamid
 DMSO – Dimetilsulfoksid
 DNK – Dezoksiribonuklein kislota
 EAR – Effektiv atom raqami
 ESR - Elektron spin rezonansi
 EPR - Elektron paramagnit rezonansi
 eV – Elektron volt
 E_f – Faollanish energiyasi
 FOB – Fosfororganik birikmalar
 hv – Yorug'lik nuri (foton)
 GMFTA – Geksametilfosfortriamid
 GMP – Good manufacturing particles (sifatli ishlab chiqarish mahsulotlari)
 Gs - Gers
 GSX - Gaz-suyuqlik xromatografiyasi
 IQ – Infragizil spektroskopiya
 FK – Faollangan kompleks
 KIE – Kinetik izotop effekti
 KOB – Kremniyorganik birikmalar
 KS - Kombinatsion sochilish
 k.s. – Kimyoviy siljish
 LDA – Litiy diizopropil amid
 LOB – Litiyorganik birikma
 MGs - Megagers
 MO – Molekulyar orbital
 MOB – Metalorganik birikma
 MOS – Motor oktan soni
 MPa – Megapaskal
 m.u. – Millionlar ulushi
 NEM – Nisbiy elektromanfiylik
 nm – Nanometr
 PMMA - Polimetilmetakrilat
 PMR - Proton magnit rezonansi
 RNK – Ribonuklein kislota
 PVP - Polivinilpirolidon
 PVX - Polivinilxlorid
 PXX – piridiniy xloroxromat
 Qayn.T. – Qaynash temperaturasi
 QBMO – Quyi bo'sh molekulyar orbital
 QYuKA – Qattiq va yumshoq kislota va asoslar
 s. – Soniya (sekund)
 S_N1 – Monomolekulyar nukleofil almashinish
 S_N2 – Bimolekulyar nukleofil almashinish
 Suyuq.T. – Suyuqlanish temperaturasi
 TGF – Tetragidrofuran
 TMEDA – N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin
 TMS – Tetrametilsilan
 TOS – Tadqiqot oktan soni
 UB – Ultrabinafsha spektroskopiya
 YaMR – Yadro magnit rezonansi
 YuBMO – Yuqori band molekulyar orbital
 YuMB – Yuqori molekulyar birikma
 YuES – Yutilishning elektron spektri
 YOS – Yo'ldagi oktan soni
 YuQX - Yupqa qatlam xromatografiyasi
 YuSSX - Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi

KIRISH

1. Organik kimyo fani, uning rivojlanishining asosiy davrlari. Dastlabki nazariyalar

Dastlab organik birikmalar tarkibida uglerod elementi borligi sababidan "*Organik kimyo – uglerod birikmalarining kimyosi*" degan ta'rif berilgan (X.G. Gmelin, 1848 yil). Ammo uglerod birikmalarining ayrimlari (CO , CO_2 , H_2CO , va HCN , ularning tuzlari va b.) noorganik moddalar qatoriga kiradi. Shuning uchun quyidagi ta'rif o'rinli hisoblanadi: "*Organik kimyo - uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosini o'rganadigan fandir*" (K. Shorlemmer). Organik birikmalar tarkibiga uglerod va vodoroddan tashqari kislorod, azot, otingugurt, fosfor, galogenlar va boshqa elementlar ham kirishi mumkin.

Ushbu organik kimyo darsligi organik kimyoning nazariy va eksperimental asoslarini, organik birikmalarning tabiiy va ikkilamchi manbatari haqidagi ma'lumotlarni, moddalarni ajratish va tozalash, organik birikmalarni sanoatda va laboratoriyada sintez qilish, ularning tuzilishini aniqlash, kimyoviy reaksiyalarning mexanizmlari, organik moddalarning ishlatilishi kabi ma'lumotlarni o'z ichiga oladi.

Organik birikmalarni olishning dastlabki usullari sifatida qadimgi Misr va Rimda o'simliklardan olingan bo'yoq moddalarni (indigo, alizarin) misol tariqasida keltirish mumkin. Qadimgi xalqlar shakar va kraxmal saqlagan xomashyodan spirtli ichimliklar va sirka tayyorlashni bilishgan. Chiqindilarning o'g'it xossalari eramizdan oldingi 1300-1000yillarda Gretsiyada ma'lum bo'lgan. Xitoyda bu davrda porox tayyorlangan.

"Eksperimental kimyoning otasi" nomini olgan alkimyogar Jobir ibn Hayyon (Geber, 721-815) eksperimental (tajribaviy) kimyoga asos solib, ayrim kislotalar (sirka, limon, uzum kislotalari va b.) haqida ma'lumotlar yozib qoldirgan. U grek va misr alkimyogarlardan farqli ravishda kimyoda eksperimental yondashuvni joriy qilib, laboratoriya tajribalariga tayangan. Hayyon kristallash, filtrlash kabi ko'plab preparativ kimyo usullarini ishlab chiqqan.

Vino (may)ni haydab toza spirt olingan (850yy, Al-Kindi, Alkindus). Muhammad Ar-Roziy (Rhazes yoki Abubater, 865-925) nazorat qilinadigan distillash va ekstraksiya haqida (900yy) risolalar yozgan. Ar-Roziy "Sirlar kitobi"da birinchi bo'lib moddalarni yer (mineral), o'simlik va hayvondan olinuvchi sinflarga ajratgan. U moddalarning erishi, haydaliishi, suyuqlanishi, ularni distillash, quyuqlashtirish usullari haqida asarlar yozib qoldirgan.

Abu Rayhon Beruniy (973-1048) va Abu Ali Ibn Sino (980-1037) ham o'z ishlari bilan kimyo fani rivojiga munosib hissa qo'shganlar. At-Tusiy massalar saqlanish qonunining dastlabki talqinini keltirgan (1250y). A. de Villanova efir moylari tayyorlash (1280y) haqida risola yozgan.

XVI asrdan boshlab yatrokimyo (kimyogar-tabib) deb ataluvchi davrda asosiy izlanishlar dori vositalarini ajratish va ishlatishga qaratilgan (Paratsels, 1493-1541). Bu davrda o'simliklardan efir moylari ajratilgan, dietil efir, yog'ochni quruq haydab yog'och spirti (metanol) va qo'rg'oshinli qandni haydab sirka kislota, qahraboni haydab esa qahrabo kislota olingan. Lavuaze kimyoviy birikmalar tarkibini aniqlashning miqdoriy usullarini ishlab chiqqan.

XVI-XVII asrlarda ba'zi o'simlik mahsulotlarini haydash natijasida organik birikmalar olish amalga oshirilgan. Sheele bir necha organik kislotalarni (olma, uzum, limon, gallat, sut, oksalat) ajratib olgan (1769-1785). Inson peshobidan mochevina ajratilgan (Ruel, 1773y).

Berselius o'simlik va hayvonlardan olinadigan moddalarni umumiy nomga birlashtirib "*organik birikma*" deb atadi (1807y). U "organik moddalar faqat tirik organizmda hayotiy kuch (vita - hayot) ta'sirida hosil bo'ladi" degan fikrni ilgari surib, vitalizm nazariyasiga asos soldi. Vyoler amononiy sianatning (NH_2OCN) suvli eritmasini bug'latish orqali dastlabki sintetik organik modda - mochevinani (1828y), Kolbe sirka kislotasini, Bertlo H_2S va CS_2 dan metanni, Butlerov formalindan qand moddasini sintez qildi. XIX asrning birinchi yarmida katta eksperimental ma'lumot to'plandi va ular asosida dastlabki umumlashtirishlar qilindi: organik birikmalarni analiz qilish usullari takomillashtirildi (Berselius, Libix, Dyuma, Shevryol), dastlabki moddadan mahsulotgacha o'zgarishdan o'tib boruvchi atomlar guruhini *radikallar* deb ataldi va bu ma'lumotlar asosida fanga *radikallar nazariyasi* kiritildi (Vyoler, Gey-Lyussak, Libix, Dyuma). Tiplar nazariyasiga (Jerar, 1853y) ko'ra organik birikmalar noorganik birikmalar hosilasi sifatida qaraldi (vodorod, suv, vodorod xlorid, ammiak tiplari), ulardagi vodorod atomlarini organik radikallarga almashtirish natijasida organik moddalar hosil bo'lishi tushuntirildi; fanga izomeriya (Berselius) tushunchasi kiritildi.

Franklend metalorganik birikmalarni o'rgandi va uglerodning IV valentli ekanligini aniqladi (1852y), valentlik tushunchasi takomillashtirildi (Kekule, 1858y), C-C oddiy va C=C qo'sh bog'larining mavjud bo'lishi postulat sifatida kiritildi. Kuper valentlikni chiziq (shtrix) bilan belgilashni (1858y) taklif qildi. Natijada organik birikmalar tuzilish formulalarini yozishda kimyoviy bog'lar chiziq bilan ko'rsatiladigan bo'ldi.

Organik birikmalarni sanoat miqyosida sintez qilish yo'lga qo'yildi (Gofman, Perkin), sintetik bo'yoqlar: movein, fuksin, sianin va azobo'yoqlar olindi. Zininning anilinni sintez qilish usuli takomillashtirildi va anilin bo'yoqlari sanoati tashkil qilindi (1842y). Bayer laboratoriyasida tabiiy bo'yoqlarni sintetik usullarda olindi (indigo va uning hosilalari, alizarin, ksanten, antraxinon bo'yoqlari).

Moddaning kimyoviy va fizikaviy xossalari uning tuzilishiga bog'liqligi g'oyasi yuzaga keldi (Butlerov, 1861y), natijada kimyoviy tuzilishning klassik nazariyasi paydo bo'ldi (*murakkab zarrachaning kimyoviy tabiati uning tarkibiga kiruvchi elementar zarrachalar tabiatiga, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishiga bog'liq*). Kimyoviy tuzilish nazariyasi organik kimyoning rivojini jadallashtirdi: 1865y Kekule benzolning tuzilish formulasini taklif etdi, so'ngra bog'larning ossilyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi; Markovnikov va Zaytsevlar fanga reaksiya

yo'nalishi va kimyoviy tuzilish orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi qoidalar kiritildilar. Vislitsensusning (+) va (-) sut kislotalarining kimyoviy tuzilishi bir xil ekanligi to'g'risida olgan tajriba ma'lumotlari (1873y) fazoviy tuzilish nazariyasining (Vant-Goff, Le Bel, 1874y) yuzaga kelishiga xizmat qildi, unga ko'ra IV valentli C atomi tetraedrik tuzilishga ega bo'lishi postulati kiritildi, shuningdek, 4 xil o'rinbosar tutgan uglerod atomi mavjud bo'lganida fazoviy - ko'zgu (aks) izomeriya yuzaga kelishi aniqlandi (qo'sh bog'li moddalar uchun geometrik izomeriya). Shular asosida fazoviy kimyo (stereokimyo) - molekuladagi atomlarning uch o'lchamli fazoda joylashishi haqidagi fan yuzaga keldi, fazoviy tuzilishning modda xossasiga ta'sir qilishi ko'rsatildi. Konfiguratsiya, konformatsion analiz, molekulyar mexanika, optik faollik, xirallik tushunchalari paydo bo'ldi.

Bayer, Laar, Klayzen, Knorre ishlarida dinamik izomeriya - tautomeriya tushunchasi rivojlantirildi. Bu ishlarning barchasi sintetik organik kimyoning rivojlanishiga xizmat qildi. XIX asr oxiriga kelib uglevodorodlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar, galogenli va nitrobirikmalar, azot- va oltingugurt saqlagan birikmalar, aromatik tabiatli geterotsiklik birikmalar muhim vakillarining sintezi amalga oshirildi. Dienlar, atsetilen va allenlar olish usullari ishlab chiqildi (Favorskiy), kondensatsiya reaksiyalari ochildi (Vyurs, Borodin, Perkin, Klayzen, Mixael, Fridel, Krafts, Knyovenagel va b.). Uglevodlar, oqsil va purin hosilalarini olish, organik sintezda fermentlarni qo'llash, peptidlar sintezi sohalarida katta yutuqlarga erishildi (Fisher, 1894y). Vallax ishlari bilan terpenlar kimyosi va xushbo'y moddalar sanoatiga asos solindi.

Vilshtetter kokain (1897y) va xlorofill (1907-1911) tuzilishini aniqladi. Magniyorganik birikmalar yordamidagi sintezlar (Grinyar, 1900-1920) va uglevodorodlarning katalitik o'zgarishlari (Zelinskiy, 1910y) organik sintez rivojiga katta hissa bo'lib qo'shildi, neft kimyosi rivojlana boshladi. Erkin radikal kimyosi Gombergning (1900y) trifenilmetil radikalini olishi bilan boshlanib, Chichibabin, Viland va Goldshmidt ishlari bilan davom ettirildi.

1917y Lyuis kimyoviy bog'ni elektron juftlar yordamida tasvirlash taklifi bilan chiqdi. Xyukkel aromatik uglevodorodlarning xossalarini tushuntirish uchun kvant nazariyani qo'lladi (1931y), bu bilan organik kimyoda yangi yo'nalish bo'lgan kvant kimyoga asos solindi. Ingold to'yingan uglerod atomidagi almashinish reaksiyasining tezligini o'rgandi (1933y), bu esa katta ko'lamdagi organik reaksiyalar mexanizmini o'rganishga yo'l ochib berdi.

Keyinchalik kimyogarlar toshko'mir va koks tarkibini o'rgana boshladilar, bu esa XIX asr oxirlariga kelib organik sintez sanoatining yuzaga kelishi va rivojlanishiga sabab bo'ldi. O'tgan asrning 50-60 yillarida organik sintezning asosiy e'tibori neft asosidagi moddalarga qaratildi. Natijada yangi soha - neftkimyosi yuzaga keldi. Neftkimyoning rivojlanishi esa polimerlar kimyosining shakllanishiga turtki bo'ldi.

XX asr boshlarida Pregning organik birikmalar mikrotahlili (mikroanaliz) asoslarini ishlab chiqishi tabiiy birikmalar kimyosi rivojlanishiga katta hissa qo'shdi, Viland (1910y) o't kislotalari tabiatini aniqladi, Vindaus (1913-1915)

xolesterin, Fisher (1927-1929) porfirin, bilirubin va geminlarni sintez qildi, Xeours uglevodlar tuzilishini aniqladi, C vitamini sintez qilindi, Karrer va Kunlar (1911-1939) karotinoidlar va B₂, B₆, E, K vitaminlarini olishdi; alkaloidlar, jinsiy gormonlar, terpenlar kimyosi rivojlandi (Butenandt (1929-1961), Rujichka (1920-1924), Orexov va Robinson).

Akademik A.P. Orexov (1881-1939) rahbarligida alkaloid saqlagan o'simliklar tarkibi sistematik o'rganilgan, efedrin, salsolin, anabazin va boshqa alkaloidlarni sanoat miqyosida olish yo'lga qo'yilgan. Tibbiyotda qo'llaniladigan paxikarpin va platifillin alkaloidlari olingan. Anabazin, salsolin, salsolidin, konvolvin, konvolamin tuzilishlari aniqlangan.

XX asming 20-30 yillarida Arbuzov fosfororganik birikmalar kimyosiga asos soldi, natijada yangi fiziologik faol birikmalar, kompleksonlar kimyosi rivojlandi.

XX asr o'rtalarida organik sintez yanada ravnaq topdi. Ilidlar ishtirokida olefinlar olindi (Vittig, 1954y), dien sintezi (Dils, Alder, 1928y), to'yinmagan birikmalarni gidroborlash (Braun, 1959y), nukleotidlar va gen sintezi amalga oshirildi (Todd, Koran). Metalorganik birikmalar kimyosi rivojlandi (Nesmeyanov, Razuvaev). 1951y ferrotsen sintez qilindi va uning "sendvich" tuzilishi aniqlandi (Vudvord, Uilkinson), bu esa metalotsen birikmalar yoki umuman oraliq metallarning organik birikmalari kimyosiga asos bo'ldi. 1955y Fisher dibenzolxrom sintez qildi, oraliq metallarning aren hosilalari sintezi usullarini ishlab chiqdi.

XX asming 60-yillarida Shill "noklassik" birikmalar - katenanlar va rotaksanlar sintezini amalga oshirdi. Kraun-efirlar, kriptandlar va ularga o'xshash tuzilishdagi birikmalar kimyosi rivojlandi (Pedersen, Kram va Len, 1960-1980), ularning mustahkam molekulyar komplekslar hosil qilishi aniqlandi, bu esa "molekulyar darajada bilish" muammosiga bo'lgan dastlabki qadamlar edi.

O'zbekistonda kimyo fanining rivojlanishiga katta hissa qo'shgan olimlardan biri akademik O.S. Sodiqovdir. U bioorganik kimyo va fiziologik tabiiy faol birikmalar sohasida keng qamrovli faoliyat olib borgan.



**Obid
Sodiqov**
Sodiqov (1913-1987)



**Sobir Yunusovich
Yunusov**
(1909-1995)

Akademik S.Yu. Yunusov O'zbekistonda alkaloidlar kimyosi maktabini tashkil qilgan (1956y). Uning rahbarligida o'simliklardan mingdan ortiq alkaloidlar ajratib olingan va tuzilishi o'rganilgan, O'zbekistondagi tarkibida alkaloid saqlaydigan

o'simliklar aniqlanib, ularning o'simlikda yig'ilish qonuniyatlari, tezligi, shart-sharoitlari tadqiq etilgan.

Organik kimyo sohasida akademiklar I.P. Sukervanik, A.A. Abdurahobov, H.N. Oripov, professor A.R. Abdurasuleva, H.M. Shohidoyatovlar samarali tadqiqotlar olib borganlar.

2. Organik moddalarning xom-ashyo manbalari

Organik birikmalarning tabiiy manbalari o'simliklar dunyosi va hayvonot olami hisoblanadi. Bu manbalar qatoriga ularning qoldiqlari (tabiiy gaz, neft, toshko'mir, to'rf, yonuvchi slanetslar, yog'och) ham kiradi. Ikkilamchi manbalar esa tabiiy manbalarning, qishloq xo'jaligi mahsulotlarining qayta ishlanishi hamda organik birikmalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish natijasida yuzaga keladi.

Shuningdek, organik birikmalarni ishlab chiqarishda havo (arzon oksidlovchi; azot – gazlarning portlash xavfini kamaytirish), suv (gidroliz, gidratlash, issiqlik tashuvchi), mineral tuzlar NaCl – (Cl_2 , H_2 , NaOH olish); K_2CO_3 , CaF_2 va h.k. ham ishlatiladi.

Organik birikmalarni tabiiy manbalardan ajratishda, kimyoviy reaksiyalarni katta miqdordagi moddalar ishtirokida amalga oshirishda murakkab texnologik uskunalar qo'llaniladi.



Bioreaktorlar



Neftni burg'ulash va qazib olish qurilmalari

3. Organik moddalarning tuzilish nazariyasi

Organik birikmalarning zamonaviy tuzilish nazariyasi Butlerov nazariyasining fazoviy va elektron tuzilish bilan hoyitilishiga va kvant kimyo yutuqlarini qo'llashga, kimyoviy birikma saqlanayotgan sharoit va muhitga asoslanadi. Uning ta'rifi quyidagicha: "*Organik birikmaning fizikaviy va kimyoviy xossalari uning tarkihiga, kimyoviy, fazoviy, elektron tuzilishiga, birikma atrofidagi muhitga hamda sharoitga bog'liq*". Bu ta'rif birikma xossalriga ta'sir qiluvchi barcha omillarni qamrab oladi.

Modda tarkibi – molekulada qaysi elementlar, qancha miqdorda borligi; *kimyoviy tuzilish* – elementlarning o'zaro bog'lanish tartibi; *fazoviy tuzilish* – elementlarning uch o'lchamli fazoda qanday tartibda joylashganligi; *elektron tuzilish* – molekulada elektronlarning qanday taqsimlanganligi; *muhit* – erituvchi, gaz va qattiq jism kabi birikmani qurshab olgan unsurlar va ularning (kislotali, ishqoriy, neytral) tabiatini; *sharoit* – harorat, bosim kabi omillarni o'z ichiga oladi.

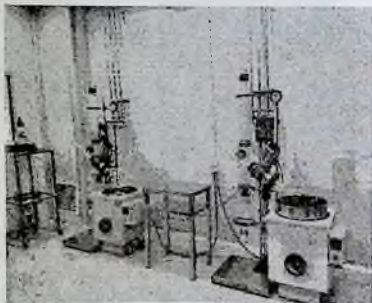
4. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari

Organik birikmalarni biror sintezga yoki amaliyotda qo'llash uchun ularni boshqa moddalardan ajratish va tozalash zarur bo'ladi. Organik birikmalarni ajratish, tozalash usullari (haydash, qayta kristallash, sublimatsiyalash, xromatografiya) organik kimyodan amaliyot darsliklarida batafsil bayon etiladi. Biz ayrim usullar haqida qisqacha to'xtalamiz.



Zaminoviy
haydash
qurilmalari

Rotnevapor®
R-300
(chapda)



Qattiq moddani suyuqlikdan ajratishning eng sodda usuli, idish tagiga cho'kkan cho'kma ustidagi suyuq qismni boshqa idishga quyib olishdir. Bu usul *dekantatsiya* deb ataladi. Qattiq modda zarrachalarini markazdan qochma kuch ta'sirida idish tagiga cho'ktirish *sentrifugalash* deyiladi. Qattiq va suyuq moddalarni bir-biridan ajratishning yana bir usuli *filtrlash* bo'lib, unda qattiq modda qog'oz, mato yoki shisha filtrda qoladi, suyuqlik esa filtrdan o'tib ketadi.

Qattiq moddalarni tozalashning keng tarqalgan usuli *qayta kristallash*dir. Qayta kristallashni amalga oshirish uchun qo'shimcha komponentlardan tozalash

talab qilinayotgan modda biror erituvchi yoki erituvchilar aralashmasida qo'shimchalarga nisbatan sovuq holda yomon erishi, qizdirilganida yaxshi erishi kerak. Shuningdek, bunga aksincha, qo'shimchalardan farqli o'laroq tozalanadigan modda erituvchida umuman erimasligi ham mumkin. "O'xshash o'xshashida eriydi" qoidasini ham hisobga olinadi. *Qayta cho'ktirish* usulida aralashma oldin biror erituvchida eritib olinadi. So'ngra tozalanadigan modda kam eriydigan erituvchi qo'shiladi. Natijada kerakli modda cho'kmaga tushadi, qo'shimchalar esa eritmada qoladi.

Ayrim qattiq moddalar qizdirilganida suyuqlanmasdan gaz (bug') holatga o'tadi. Bug' sovutilganida qaytadan qattiq holatga keladi. Bunday usul *sublimatsiyalash* deb ataladi va organik birikmalarni ajratish va tozalashda ishlatiladi. Beqaror birikmalar vakuum (yoki past bosim)da sublimatsiyalanishi va mumkin. Suyuq va past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalarni ajratish va tozalashda *haydash* usulidan foydalaniladi. Buning uchun moddalar yetarlicha uchuvchan va haydash vaqtida parchalanmaydigan bo'lishi zarur. Beqaror birikmalar past bosimda haydaladi, shu holda ularning qaynash temperaturasi pasayadi. Odatda bosimning 2 marta kamayishi qaynash temperaturasini 15°C ga pasaytiradi. Haydashda moddalarning ajralish darajasi ularning qaynash temperaturalari orasidagi farqqa bog'liq. Oddiy usulda haydash bu farq 80°C bo'lganida yaxshi natija beradi. Ajralish darajasini oshirish uchun maxsus kolonkalaridan foydalaniladi. Bunda bug'ning asosiy qismi kondensirlanib ko'tarilayotgan bug'ga qarama-qarshi holda pastga tushadi (*qarsini oqim prinsipi*). Kolonaning ichki ko'lami kattaligi sababli moddalar almashinishi natijasida uning yuqori qismida oson qaynaydigan, pastki qismida esa yuqori temperaturada qaynaydigan komponent yig'iladi. Usul yordamida temperaturani ko'tara borib, moddalarni fraksiyalarga bo'lib (*fraksiyalarga bo'lib haydash*) ajratish mumkin. Ayrim hollarda 2 yoki undan ortiq moddalar *azeotrop* (bitta temperaturada qaynaydigan) aralashma hosil qiladi. Natijada ularni fraksiyalarga bo'lib haydash imkoni yo'qoladi. Ularni ajratish uchun komponentlardan biri bilan boshqa azeotrop aralashma hosil qiladigan modda qo'shiladi va aralashmadagi moddalardan biri ajratib olinadi. Masalan, spirt bilan suvning azeotrop aralashmasi (95.6% spirt - 4.4% suv) benzol qo'shib haydaladi. Bunda benzol suv bilan azeotrop hosil qiladi. Haydashdan keyin suvsiz spirt olinadi.

Qaynash harorati yuqori bo'lgan moddalarni "yumshoq" haydash (*suv bug'i bilan haydash*) usuli bilan past haroratda haydash amalga oshirilishi mumkin. Usul bir-birida erimaydigan (yoki kam eriydigan) moddalarning aralashmasi ustidagi bug' bosimi komponentlarning parsial bosimlari yig'indisiga tengligi qonuniyatiga asoslanadi. Natijada aralashmaning qaynash temperaturasi oson qaynaydigan komponentning qaynash temperaturasidan ham pastda bo'ladi. Aralashma orqali suv bug'i o'tkazilganda modda va suv birgalikda haydaladi va yig'gichda to'planadi. Keyinchalik ular bir-biridan oson ajratiladi.

Ekstraksiyada suyuq fazada eritilgan yoki suspenziya hosil qilgan A modda boshqa suyuq fazaga o'tkaziladi. Taqsimlanish qonuniga ko'ra (Nernst) muvozanat o'rnatilganida $[A_1] / [A_2] = n$ nisbat o'rinni bo'ladi. Bu yerda $[A_1]$ A moddaning I-

fazadagi konsentratsiyasi, $[A_2]$ A ning 2-fazadagi konsentratsiyasi, n – taqsimlanish koeffitsienti. Masalan, suvda eritilgan biror organik birikmaga efir qo'shib chayqatilsa, birikma efir va suv orasida taqsimlanadi. Organik birikmani suvdan efir qismiga to'la o'tkazish uchun bu amaliyotni bir necha marta, har gal toza efir qo'shgan holda takrorlash kerak. Chayqatish to'xtatilib, tindirilganida birikma efir qavatiga o'tgan bo'ladi.

Xromatografiya usullari haqida keyingi qismlarda so'z yuritiladi.

5. Miqdoriy element analizining asosiy prinsiplari

Organik birikmaning *sifat analizi* uning tarkibiga qaysi elementlar kirishini aniqlaydi. Buning uchun esa organik birikma tarkibidagi elementlar noorganik moddalarga (NaCl, NaBr, NaCN, CO₂, H₂O va b.) o'tkaziladi va noorganik hamda analitik kimyo usullari bilan aniqlanadi.

Miqdoriy element analizida esa har qaysi elementning % miqdori aniqlanadi va molekulyar formula chiqariladi. Molekulyar formulani aniqlash esa modda tuzilishini aniqlashdagi dastlabki qadamdir. Moddaning aniq o'lchangan miqdorini toza kislorodda yondirilganida ajralgan CO₂ va H₂O miqdorlari maxsus jihozlar yordamida aniqlanadi. Masalan, ajralayotgan suv Mg(ClO₄)₂ ga, karbonat angidrid esa ishqor eritmasiga (Ba(OH)₂) yuttiriladi. Bunda massaning ortishi asosida tegishli moddalar va elementlar miqdori aniqlanadi.

Azotni aniqlash uchun modda toza CO₂ oqimida CuO bilan oksidlanadi. Bunda modda tarkibidagi azot erkin holda ajraladi, uning hajmini o'lchash yo'li bilan N miqdori aniqlanadi (Dyuma usuli). Organik birikmaga konsentrlangan H₂SO₄ ta'sir qilinib (ozroq HgSO₄ qo'shib) uning tarkibidagi barcha azot to'liq (NH₄)₂SO₄ tuziga o'tkaziladi (Keldal usuli). Hosil bo'lgan reaksiyon aralashmani ishqor bilan ishlab, ammiakni suv bug'ida haydab olinadi va titrlanadi.



Organik va boshqa manbalardagi C, H, N, S va O miqdorini tezkor aniqlash qurilmasi:
2400 CHNS/O
Series II System
(100V)



0.1 mg aniqlikda o'lchashga mo'ljallangan analitik tarozi.

C, H, N kabi elementlar miqdorini tez aniqlaydigan uskunalar (*korderlar*) mavjud. Yondirilgan namunadan chiqayotgan gazlar gaz xromatografiyasi usuli bilan sifat va miqdor jihatidan aniqlanadi. Organik birikma tarkibidagi galogenlar (Cl, Br, I) miqdori ularni kumush galogenid AgX holatiga o'tkazilib gravimetrik usulda aniqlanadi. Buning uchun organik birikma namunasi yopiq metall naychada kons. HNO₃ bilan 250-300°C haroratda qizdiriladi (Karius). Bu holda modda tarkibida oltingugurt bor bo'lsa, u sulfatga o'tadi. Uni BaSO₄ holatida *gravimetrik*

(tarozida tortib) aniqlash mumkin. Molekulyar massani aniqlash usullaridan biri mass-spektrometriya usulidir.

6. Organik molekullarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar

Organik birikmalarning molekullari molekulyar formula, tuzilish formulalari, shuningdek, shar-sterjenli va segmentli (Styuart-Brigleb) modellar orqali tasvirlanadi.

7. Organik birikmalarning nomenklaturasi

Organik birikmalarni nomlashda amaliy va nazariy kimyoning xalqaro ittifoqi (International Union Practice and Applied Chemistry, IUPAC) nomenklaturasi tarkibiga kiruvchi tarixiy, ratsional, ilmiy va boshqa nomlashlardan foydalaniladi. Ular har bir bobda tegishli sinf moddalarini misolida ko'rib chiqiladi.

1. *Trivial (tarixiy) nomenklatura* moddaning kashf etilish tarixi, olingan joyi, manbasi, kashfiyotchi nomi bilan bog'liq bo'ladi. Masalan, chumoli, sirka va sut kislotalari, mochevina, kofein, nikotin, Grinyar reaktivi va h.k. Bu nomenklatura keng tarqalgan bo'lib, zamonaviy organik kimyoda asosan murakkab tuzilishdagi va tuzilishi aniqlanmagan yangi birikmalarni nomlashda ishlatiladi.

2. *Ratsional nomenklatura* asosida moddalarning gomologik qatorlarga bo'linishi yotadi. U ikki turga bo'linadi: a) gomologik qatorning birinchi vakillari nomlari asosidagi nomenklatura. Masalan, tetrametilmetan $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (asosi - metan), metilatsetilen $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ (asosi - atsetilen), trimetilsirka kislotasi $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$ (asosi - sirka kislotasi); b) uglevodorod qoldig'i asosidagi nomenklatura. Masalan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ etilbromid, $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ uchlamchibutil spirti, $\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5$ metiletilamin. Ratsional nomenklatura moddalarning kimyoviy tuzilishini ifodalash orqali kelib chiqqan bo'lsa-da, zamonaviy organik kimyoda murakkab tuzilishli birikmalar formulalarini nomlashda qiyinchiliklarga duch keladi yoki umuman nomlashning imkoni bo'lmaydi. Shuning uchun uning ishlatilishi birmuncha cheklangan.

3. *Ilmiy (sistematik, o'rinbosarli) nomenklaturaga* eng uzun, ko'p tarmoqlangan va eng ko'p funksional guruh tutgan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Ilmiy nomenklaturaning qoidalari quyidagicha:

a) birikma tarkibidagi bosh funksional guruhni aniqlanadi. Odatda ularning shartli kichiklashib boorish tartibi $-\text{COOH} > -\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{CRO} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{NO}_2$ qatorga muvofiq keladi; b) bosh va asosiy funksional guruhlarni o'z ichiga oluvchi uglerod zanjirini aniqlab, uni bosh funksional guruh uglerodidan boshlab raqamlanadi; d) zanjirning to'yingan yoki to'yinmaganligi *-an*, *-en*, *-in* qo'shimchalari bilan belgilanadi; e) yon zanjirdagi guruhlar alifbo tartibida nomlanadi. Guruhlar nomidagi *di-*, *tri-*, *tetra-*, *izo-* kabi old qo'shimchalar alifbodagi ketma-ketlik tartibiga ta'sir qilmaydi.

8. Organik birikmalarning sinflanishi

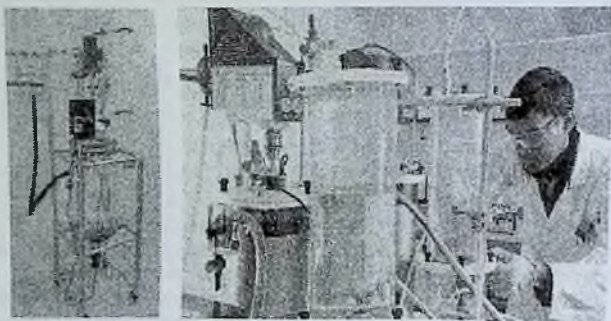
Organik birikmalar uglerod skeleti tuzilishi va funksional guruhlariga ko'ra qatorlar va sinflarga ajratiladi. Uglerod skeleti tuzilishiga ko'ra organik birikmalar atsiklik, karbotsiklik (alitsiklik, aromatik) va geterotsiklik qator birikmalariga bo'linadi. *Atsiklik qator birikmalari* - ochiq uglerod zanjiriga ega bo'ladi. *Karbotsiklik qator birikmalari* - yopiq uglerod zanjiriga ega bo'lib, alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi. Alitsiklik birikmalarga aromatik birikmalardan tashqari barcha karbotsiklik birikmalar ham kiradi. Aromatik birikmalar halqasi o'ziga xos siklik tutash elektron sistemaga ega bo'ladi.

Geterotsiklik qator birikmalari - halqasida ugleroddan tashqari bir yoki bir necha geteroatom (azot, kislorod, oltinugurt, fosfor va b.) tutadi.

Organik birikmalar qatorini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Funksional guruhlar tabiatiga bog'liq holda yuqorida keltirilgan organik birikmalarning har bir qatori bir necha sinflarga bo'linadi.



Laboratorydagi kichik reaktorlar, ko'zoynak, qo'lqop va xalqadagi tadqiqotchi ilmiy ish ustida

Organik birikmalarning funksional guruhlari tabiatga bog'liq holda sinflarga bo'linishi

Funksional guruh yo'q	Birikma sinfi	Umumiy formulasi
	Uglevodorodlar	$R-H$
Galogen -F, -Cl, -Br, -I (-Hal)	Uglevodorodlarning galogenli hosilalari	$R-Hal$
Gidroksil -OH	Spirtlar va fenollar	$R-OH, Ar-OH$
Tiol -SH	Tiollar va tiofenollar	$R-SH, Ar-SH$
Amino -NH ₂ , >NH, >N-	Aminlar	RNH_2, R_2NH, R_3N
Nitro -NO ₂	Nitrobirikmalar	RNO_2
Karbonil >C=O	Aldegid va ketonlar	$RCHO, RC(O)R$
Karboksil -COOH	Karbon kislotalar	$RCOOH$
Sulfo -SO ₃ H	Sulfokislotalar	$R-SO_3H$
Nitrozo -N=O	Nitrozobirikmalar	$R-N=O$
X X-metall yoki metalmas	Elementorganik birikmalar	$R-X$
Bir vaqtda -OH va -Hal -OH va -COOH -NH ₂ va -COOH va h.k. guruhlar tutuvchi birikmalar	Geterofunksional birikmalar	Galoidspirtilar Oksikislotalar Aminokislotalar
$C_n(H_2O)_m$ tarkibli tabiiy birikmalar	Uglevodlar	Mono-, di- va polisaxaridlar
Bir xil yoki turli xil birikmalarning o'zaro ta'sirlashishidan hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar	Tabiiy, sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (polimerlar)	Poliiolefinlar, poliamidlar, poliefirlar, oqsillar, polisaxaridlar va h.k.

2019 yilga kelib individual kimyoviy birikmalar soni 70 mln.dan oshdi, ularning 80% C ning H, O, N, S, P va galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari hisobiga to'g'ri keladi. Har yili organik birikmalar soni 300000-400000 taga ko'payadi.

I BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TARKIBIDAGI KIMYOVIY BOG'LANISH TURLARI

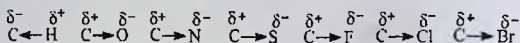
Organik birikmalar sonining ko'pligiga ular tarkibidagi elementlarning turli tumanligi, shuningdek, ularning sifat va miqdor tarkibi, tuzilishi va tabiatining har xilligi sabab bo'ladi. Molekula tarkibidagi atomlar kimyoviy bog'lar orqali o'zaro birikadi. Kimyoviy bog' esa atomlarning elektronlari vositasida hosil qilinadi.

Organik modda molekulalarida odatda qutbsiz C-C hamda qutbli C-H, C-O, C-N, C-Hal kovalent bog'lar uchraydi. Lyuis va Kosselning *oktet nazariyasiga* ko'ra barcha atomlarning tashqi elektron qavati to'lganda molekula barqaror bo'ladi. C, N, O, galogenlarda tashqi valent orbitalar to'lishi uchun elektronlar soni 8 taga yetishi kerak, vodorod uchun esa 2 elektron yetarli.

Klassik valent bog'lar nazariyasi organik birikmalardagi barcha bog'larni tushuntirib bera olmaydi, shuning uchun zamonaviy nazariyalarda molekulyar orbitalar va kvant-kimyoviy usullar qo'llaniladi.

Atomning bog' elektronlarini o'ziga tortish qobiliyati elektromanfiylik bo'lib, u atomning boshqa atom bilan kimyoviy bog' hosil qilganida elektronlarni kuchliroq yoki sustroq tortishini ifodalaydi. Shuning uchun nisbiy elektromanfiylik (NEM) tushunchasi ishlatiladi. NEM qiymatlarini hisoblashda (Poling) atomning ionlanish energiyasi, elektronga moyilligi kabi bir qator kattaliklar ishlatilgan, ammo gibridlanish va o'zaro bog'lanmagan atomlarning bir-biriga ta'siri kabi omillar hisobga olinmagan.

Elektromanfiyligi C atominikidan kichik bo'lgan atomlar C bilan bog' hosil qilganida ularning elektron uzatishi sababli C atomi atrofidagi elektron zichlikni oshiradi (δ^-), aksincha, elektromanfiyligi C atominikidan katta bo'lgan atomlar C atomi atrofidagi elektron zichlikni kamaytiradi (δ^+). Natijada C atomida mos ravishda qisman manfiy yoki qisman musbat zaryadlar vujudga keladi. Bog'ning qutbliligi undagi elektron zichlikning elektromanfiyligi katta atom tomon siljishi bilan tushuntiriladi.



Elektromanfiylikni hisoblashda gibridlanish inobatga olinsa, C atomlarining turli gibridlangan holatlari uchun turlicha qiymatlar chiqadi: 2.5 ($sp^3\text{-C}$), 2.8 ($sp^2\text{-C}$) va 3.2 ($sp\text{-C}$).

Atom musbat zaryadlangan yadro va uning atrofida harakatlanuvchi manfiy zaryadlangan elektronlar majmuasidan iborat. Har qanday sistema kabi atom ham ma'lum energiyaga ega. Kimyoviy o'zgarishlarda atomning asosan elektronlariga bog'liq energiyalari namoyon bo'ladi. Elektronning energiyasi esa uning kinetik va potensial energiyalaridan iborat. Sistemaning energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, u shunchalik barqaror bo'ladi. Ikkita atomdan barqaror molekulaning yuzaga kelishi

uchun molekulaning energiyasi uni hosil qilgan alohida atomlar energiyalaridan kichik bo'lishi kerak.

Eng kam reaksiyon qobiliyatli, ya'ni elektronlari eng barqaror bo'lgan sistemalar VIII-guruh elementlariga mos inert gazlar hisoblanadi. Ularning tashqi qavatida 8ta elektron mavjud (geliyda 2ta). Boshqa sondagi elektronlarga ega bo'lgan atomlar nisbatan beqaror bo'lib, o'zaro (H_2 , N_2 , O_2) yoki boshqa atomlar bilan (HCl , H_2O , NH_3 , CH_4) birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalardagi atomlarning elektron konfiguratsiyalari o'zgarib, tashqi qavatida 8 elektronga ega bo'ladi (H da 2ta).

Inert gaz elektron qavati boshqa atomlar uchun 2 xil usulda hosil bo'ladi. Ulardan birida elektron ko'chib o'tadi: bir element atomlari elektron beradi, boshqalari oladi. Bunda ushbu atomlar orasida *ion bog'* yuzaga keladi. Ion bog' odatda elektromanfiyliklari keskin farq qiluvchi atomlar (metall va metallmas) orasida yuzaga keladi. Birikma hosil bo'lishida elektron bergan atom musbat ion (*kation*), elektron olgani esa manfiy ion (*anion*) hosil qiladi. Ion bog'ni qarama-qarshi ishorali zarrachalarning elektrostatik tortishishi natijasi deb qarash mumkin. Kation va anionlarning elektr maydonlari barcha yo'nalishlarda simmetrik bo'lganligi sababli, ion bog' fazoda yo'nalishga ega bo'lmaydi. Quyidagi jadvalda elementlarning NEM qiymatlari keltirilgan.

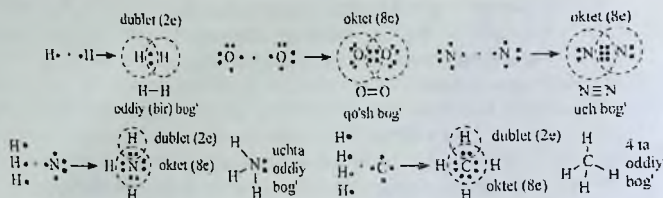
1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyliklari

H 2.1							He 0						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne 0						
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar 0						
K 0.8	Ca 0.98	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91				
Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 0						
Rb 0.8	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.2				
Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6						
Cs 0.7	Ba 0.89	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28				
Au 2.4	Hg 1.9	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2	At 2.2	Rn 0						
Fr 0.7	Ra 0.89	Ac 1.1											
Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27
Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3

Ion bog'li birikmalarda reaksiyalar yuqori tezlikda sodir bo'ladi, bunday birikmalar suvli eritmalarda ionlarga ajraladi va ionlari solvatlanadi (gidratlanadi),

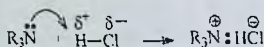
ularning suyuqlanish (suyuq.T.) va qaynash temperaturalari (qayn.T.) yuqori, ular qubli erituvchilarda eruvchan, ion bog'li birikmalarning eritma va suyuqlanmalari elektr tokini o'tkazadi.

Elektromanfiyliklari o'zaro teng yoki yaqin bo'lgan atomlarning o'zaro ta'sirida elektronning bir atomdan boshqasiga o'tishi kuzatilmaydi. Bunday atomlar inert gaz elektron konfiguratsiyasiga o'zaro ta'sirlashayotgan atomlar bilan umumlashgan elektronlar soni hisobiga erishadi. Har qaysi umumlashgan elektron juft bitta *kovalent bog'*ni hosil qiladi. Bog'ni hosil qiluvchi elektron juft bir vaqtning o'zida har ikki atomga ham, bitta atomga ham tegishli bo'lishi mumkin:

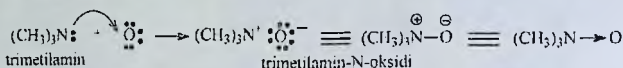


Kovalent bog'ni hosil qilgan atomlarning elektromanfiyliklari o'zaro teng bo'lsa, *qutbsiz kovalent bog'* (H₂, O₂, N₂); elektromanfiyliklari biroz farq qilganda esa *qubli kovalent bog'* (NH₃, CH₄) yuzaga keladi.

Donor-akseptor mexanizmidagi hosil bo'ladigan kovalent bog' *koordinatsion* va *yarim qutbli* (semipolyar) tabiatga ega bo'ladi. Bunda bog' hosil qiluvchi elektron juft dastlabki atomlardan biriga (donor) tegishli, ikkinchi atomda (akseptor) esa bo'sh elektron orbital mavjud. Masalan:



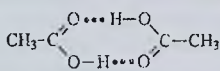
Yarim qutbli kovalent bog' hosil bo'lishida donor atom musbat, akseptor atom esa manfiy zaryadga ega bo'ladi:



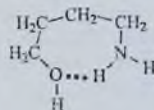
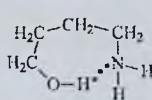
Yarim qutbli bog'li birikmada kovalent bog' bilan birga ion ta'sir mavjud bo'lsa ham u elektr tokini o'tkazmaydi. Ammo bunday bog'li birikmalar odatda suvda yaxshi eriydi, qaynash va suyuqlanish temperaturalari, molekulasining dipol momenti yuqori, vodorod bog' hosil qilishga moyil bo'ladi.

Vodorod atomining elektromanfiyligi katta atomlar bilan (O, N, S, F, Cl, Br, I) hosil qilgan bog'i kuchli qutblangan, natijada bunday H qisman musbat zaryadlanadi. O'z elektronini bog' hosil qilgan atom tomon siljitgan H atomi juft elektronga ega boshqa atom bilan qo'shimcha (donor-akseptor) bog' hosil qilishga intiladi. Bunday vodorod atomiga ega bo'lgan molekullar boshqa guruh yoki molekullardagi elektron juftga ega va elektromanfiyligi katta bo'lgan atomlar (O, N, F, Cl, Br, I) bilan *vodorod bog'* hosil qiladi. O'lchami boshqa atomlarga

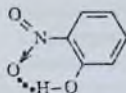
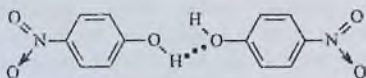
nisbatan ancha kichik bo'lgan H to'sqinlikka uchramasdan juft elektronlarga yaqinlasha oladi. Vodorod bog' elektrostatik tabiatga ega bo'lib, uning energiyasi kovalent bog' energiyasidan ancha kam bo'ladi. Shunga qaramasdan vodorod bog'i moddaning fizikaviy (qayn.T. va suyuq.T., uchuvchanligi, qovushqoqligi va b.) va kimyoviy xossalriga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Quyida molekulararo va ichkimolekulyar vodorod bog'li birikmalarga misollar keltirilgan:



Molekulararo vodorod bog'i



Ichkimolekulyar vodorod bog'i



Bororganik birikmalarda uch markazli bog' mavjud bo'ladi. Bu haqda element organik birikmalar bobida so'z yuritiladi.

2. Kimyoviy bog'ning xususiyatlari

Kimyoviy bog'ning xususiyatlari ko'p bo'lib, bog' uzunligi, energiyasi, qutbliligi, qutblanuvchanligi, valent burchagi shular jumlasidandir.

Kimyoviy bog'ni hosil qilgan ikki atomning yadrolari orasidagi masofa - bog' uzunligi deyiladi. Bog' uzunligini rentgen nuri difraksiyasi (qattiq moddalarda), elektronlar difraksiyasi (gazlar uchun) va spektroskopiya usullari yordamida aniqlanadi. Molekula doimiy tebranishda bo'lishi sababli bog' uzunligi doimiy kattalik emas. Shuning uchun o'lchashlarda uning o'rtacha qiymati olinadi.

Bog' turi	Bog' uzunligi, nm	Birikma
C-C sp^3-sp^3 , sp^2-sp^2 , $sp-sp$	0.154; 0.134; 0.120	H_3C-CH_3 , $H_2C=CH_2$.
C-H sp^3-s , sp^2-s , $sp-s$	0.111; 0.109; 0.106	$HC\equiv CH$

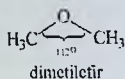
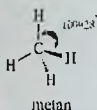
Atomlararo bog'ni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanishi talab etiladigan energiya shu bog'ning energiyasi deb ataladi. Bu miqdordagi energiya atomlarning ayni shu bog'ni hosil qilganida ham ajralib chiqadi. Bog' energiyasi termokimyoviy yoki spektral usullarda aniqlanadi. Uning qiymati qanchalik yuqori bo'lsa, bog' shunchalik mustahkam, aksincha, bog' energiyasi kichik bo'lganda esa u beqaror bo'ladi.

Bog' turi	Bog' energiyasi, kJ/mol	Birikma
C-C	346	H_3C-CH_3
C=C	602	$H_2C=CH_2$
C≡C	835	$HC\equiv CH$

Bog'ni hosil qiluvchi atomlar elektromanfiyliklari farqi qanchalik katta bo'lsa, bog' shunchalik qutbli bo'ladi, chunki bog'ni hosil qiluvchi atomlarda qisman hosil bo'ladigan zaryadlar miqdori ham katta bo'ladi. Bog'ning qutbliligi miqdor jihatidan dipol momenti (μ) bilan belgilanadi va u atomlar orasidagi masofa (l) va zaryad (e) ko'paytmasiga teng ($\mu=le$). Bog'ning dipol momenti qanchalik katta bo'lsa, qutbliligi shuncha yuqori bo'ladi.

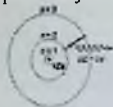
Bog'ning qutblanuvchanligi qutbsiz yoki qutbliligi kichik bo'lgan bog'ning reagent, erituvchi yoki katalizatorning elektr maydoni ta'siri ostida qutbli bog'ga aylanishi yoki qutbliligining ortishidir. Qutblanuvchanlik elektronlarning harakatchanligiga bog'liq. Yadrodan uzoqda joylashgan π -bog' elektronlarining harakatchanligi σ -bog' elektronlarinikidan yuqori bo'ladi. Demak, π -bog'ning qutblanuvchanligi σ -bog' qutblanuvchanligidan yuqori. Bog'ning qutblanuvchanligi μ_a miqdoriy jihatdan tashqi elektr maydonining kuchlanganligiga (H) va molekulaning ichki tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan qutblanuvchanlik koeffitsientiga (α) bog'liq ($\mu_a=H\cdot\alpha$). Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulaning elektr xossalriga taalluqli bo'lib, ularning qiymati molekularning bir-biriga qanchalik kuchli tortilishini ko'rsatadi.

Bog'ning valent burchagi yoki bog'ning fazoda yo'nalganligi berilgan atonning boshqa atomlar bilan hosil qilgan bog'larining yo'nalishlari orasidagi burchakdir. U atomlarning tabiati, radiusi, gibridlanish turi kabi omillarga bog'liq. Quyida ba'zi kimyoviy bog'larning valent burchaklari berilgan:



3. Atom va molekulyar orbitallar. Gibridlanish

Rezerford va Bor tomonlaridan taklif qilingan *atomning planetar modeli* (XX asr boshlari) oradan qisqa vaqt o'tib, spektral ma'lumotlarni tushuntirib hera olmay qoldi. Natijada bu nazariyalarni rivojlantirish zarurati tug'ildi.



Atom modeli
(N. Bor).

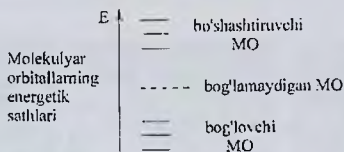
Zommerfeld tomonidan ikkinchi kvant son (l) fanga kiritilgan. Unga ko'ra elektron faqat aylanma orbitalarda emas, balki elliptik orbitalarda ham harakatlanadi. Bor tomonidan kiritilgan n bosh kvant soniga mos holda, orbital kvant son 0 dan boshlab $n-1$ qiymatlarini qabul qiladi. Uning har qaysi qiymatiga elektron orbitasining ma'lum shakllari mos keladi.

Atom orbitalarining boshqa *atom orbitalari* (AO) bilan o'zaro qoplanishi natijasida *molekulyar orbitallar* (MO) hosil bo'ladi va kimyoviy bog' yuzaga keladi. Bog' hosil bo'lishida qatnashgan atomlarning elektronlari endilikda

molekulyar orbitallarda joylashadi. Bog'lovchi, bo'shashtiruvchi, yuqori band va quyi bo'sh molekulyar orbitalar (YuBMO va QBMO) bo'ladi.

MO nazariyasida molekuladagi elektronlar alohida atom yoki bog'larga emas, balki butun molekulaga tegishli deb qaraladi. Elektronlar joylashadigan energetik sathlar MO deyiladi. Molekulada uni tashkil qilgan atomlar soni va tabiatidan kelib chiqqan holda ma'lum sonidagi bo'sh va band MO bo'ladi. Orbitalarning elektronlar bilan to'lib borishi eng kichik energiyali MO dan boshlanadi. Har bir MO da qarama-qarshi spinni ikkita elektron joylashishi mumkin.

Bog'lovchi MO - elektronlarning joylashishi molekulaga umumiy energiyasining kamayishiga olib keluvchi MO. Bo'shashtiruvchi MO - elektronlarning joylashishi molekulaga umumiy energiyasining ortishiga olib keladigan MO. Bog'lamaydigan MOga elektronlarning joylashishida molekulaga umumiy energiyasi o'zgarishsiz qoladi.



Ko'pgina organik reaksiyalarning tezligi reagentlarning MO qanchalik samarali ta'sirlashishiga, ya'ni o'zaro qoplashishiga bog'liq. Bir xil energiyali AO larning qoplashishidan mustahkam kovalent bog'lar paydo bo'ladi. Masalan, N₂, O₂, F₂ bog'lari NH₃, H₂O, HF bog'lariga nisbatan mustahkam bo'ladi. Shuningdek, ikki orbital o'zaro ta'sirlashishi uchun ular biror simmetriya elementiga nisbatan bir xil simmetriyaga ega bo'lishi shart.

Yadrolararo o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega bo'lgan MO σ belgi bilan ifodalanaadi (σ - bog'lovchi MO, σ^* -bo'shashtiruvchi MO). MO p-orbitalning yonlama qoplashishidan hosil bo'lsa, π -orbital deyiladi. Unga mos π -bog'lovchi, π^* -bo'shashtiruvchi MO deyiladi. Yuqori band va quyi bo'sh MO chegaraviy molekulyar orbitalar deb ham ataladi. Organik birikmalarning reaksiya qobiliyatini tushuntirishda ularning nisbiy zichligidan foydalaniladi. Masalan, etilen molekulasidan elektron chiqariladigan bo'lsa (*oksidlanish*) u dastlab π -orbitaldan ketadi, elektron olganida esa (*qaytarilish*) π^* -orbitalga keladi. Xuddi shunga o'xshash, etilening elektrofil zarracha (masalan, H⁺) bilan ta'sirlashishida YuB π -MO (YuBMO), nukleofil reagent (masalan, OH⁻) bilan ta'sirlashishida esa quyi bo'sh π^* -MO (QBMO) ishtirok etadi. Zamonaviy organik kimyoda chegaraviy molekulyar orbitalar organik birikmalarning kislota-asosligini baholashda, S_N2 tipidagi, Dils-Alder, 1,3-dipolyar siklobirikish, elektrotsiklik reaksiyalar, aromatik qatordagi elektrofil almashinish reaksiyalarini yoritishda keng ishlatiladi.

Energiyalari o'zaro yaqin bo'lgan atom orbitalari bir-biri bilan ta'sirlashib, shakl va energiyalari bir xil bo'lgan gibril orbitalarni hosil qilishi *gibrilalanish* deb ataladi. Gibril orbitalarning o'zaro qoplanishi gibrilalanmagan orbitalarga nisbatan katta bo'lganligi sababli mustahkam bog'lar hosil qiladi.

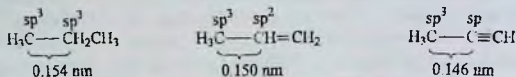
sp³-gibridlanish. Uglorod atomi kimyoviy reaksiyalarga kirishayotganda asosiy holatdan (1s²2s²sp²) qo'zg'algan holatga (1s²2s¹sp³) o'tadi. Tashqi pog'onadagi 4ta atom orbitaldan shakl va energiyalari bir xil bo'lgan 4ta gibrid sp³-orbitallar yuzaga keladi. Ular tetraedr uchlariga yo'nalgan holda 109.5° burchak hosil qilib fazoda joylashadi. Bunday gibridlanish to'yingan uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi uglorod atomlariga xos bo'ladi.

sp²-gibridlanish. Uglorod atomidagi tashqi 1ta s va 2ta p orbitallarning gibridlanishidan 3ta sp²-gibrid orbitalar yuzaga keladi. Ular tekislikda 120° burchak bilan joylashadi. Gibridlanmagan p orbital ana shu tekislikka perpendikulyar holda bo'ladi. Bunday gibridlanish to'yinmagan uglevodorodlar (alkenlar), karbonil va karboksil funksional guruhlaridagi uglorod atomlariga xos bo'ladi.

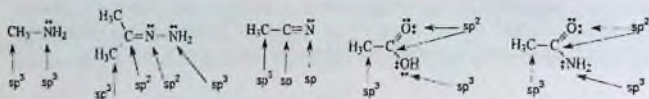
C atomining valentliklari yo'nalishi				
Gibridlanish turi, gibridlangan va gibridlanmagan orbitalar soni	sp ³ 4ta sp ³ -gibrid orbitalar	sp ² 3ta sp ² -gibrid orbitalar, 1ta gibridlanmagan p-orbital	sp 2ta sp-gibrid orbitalar, 2ta gibridlanmagan p-orbitalar	sp 2ta sp-gibrid orbitalar, 2ta gibridlanmagan p-orbitalar
Hosil qilinadigan bog' rurlari	4ta σ-bog'	3ta σ-bog', 1ta π-bog'	2ta σ-bog', 2ta π-bog'	2ta σ-bog', 2ta π-bog'
O'rtacha valent burchaklar	109°28'	120°	180°	180°

sp-gibridlanish. Uglorod atomidagi tashqi 1ta s va 1ta p orbitallarning gibridlanishidan 2ta sp-gibrid orbitalar yuzaga keladi, ular chiziqda 180° burchak hosil qilib joylashadi. Gibridlanmagan 2ta p orbitalar esa o'zaro perpendikulyar tekisliklarda bo'ladi. Bunday gibridlanish alkinlar, allenlar va nitrillarda kuzatiladi.

Gibridlanish turiga qarab C-C bog' uzunligi o'zgarishini quyidagi misolda yaqqol ko'rish mumkin:



Ugloroddan boshqa element atom orbitallari ham gibridlanishi mumkin. Masalan, ammoniy ioni va unga mos alkilammoniy kationlarida azot atomi elektron orbitallari sp³, piridinda sp², nitrillarda esa sp-gibridlanish holatida bo'ladi.

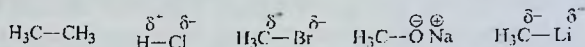




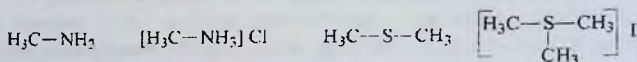
Savol va topshiriqlar

1. Etilatsetat va atsetanilid molekulari tarkibidagi kimyoviy bog'larni hosil qilishda qatnashgan sp^1 -, sp^2 -gibrid orbitallar sonini aniqlang.

2. Quyida keltirilgan birikmalardagi kimyoviy bog'lar turini tavsiflang. Qisman yoki to'liq zaryadlarning hosil bo'lishini tushuntiring.



3. Keltirilgan formulalarni bog' hosil qilishda qatnashmagan elektron juftlar bilan to'ldiring. Kerakli o'rinlarga zaryadlar qo'ying.



Vakuimli bug'latish uskunasining ko'rinishlari

II BOB. ORGANIK REAKSIYALARNING TURLARI

Odatda ionlar ishtirok etadigan noorganik reaksiyalar tez sodir bo'ladi va xona haroratida ham oxirigacha boradi. Organik reaksiyalarda esa ko'pincha eski kovalent bog'larning uzilishi va yangilarining hosil bo'lishi kuzatiladi. Buning uchun maxsus sharoitlar talab qilinadi: ma'lum temperatura, reaksiya sodir bo'lish vaqti, katalizator ishtiroki, erituvchi tabiati va b. Odatda bitta emas, bir vaqtning o'zida bir necha reaksiyalar sodir bo'ladi, natijada olish maqsad qilingan birikmaning unumi kamayadi. Shuning uchun organik reaksiyalarni tasvirlashda reaksiya tenglamalari o'mida ko'pincha ularning sxemalari keltiriladi.

Organik reaksiyalar juda murakkab bo'lib, bir necha bosqichlarda borishi, hatto sxemadagi tasvirlashga mos kelmasligi mumkin. Oraliq birikmalar sifatida karbokationlar R^+ , karboanionlar R^- , erkin radikallar $R\cdot$, karbenlar $:CX_2$, kation-radikallar $R^{\cdot+}$, anion-radikallar $R^{\cdot-}$ va boshqa faol zarrachalar hosil bo'ladi. Ular juda qisqa vaqt yashovchi beqaror zarralardir. Reaksiya vaqtida molekulyar va boshqa zarrachalar darajasida sodir bo'ladigan barcha o'zgarishlarni tasvirlash *reaksiya mexanizmi* deyiladi. Reaksiyalar bog'lar uzilishi va hosil bo'lishi, reaksiyaning boshlanish usuliga ko'ra, uning molekulyarligiga ko'ra klassifikatsiya qilinadi.

Atom va molekullarning kimyoviy xossalari ulardagi mavjud elektronlar bilan bog'liq. Kimyoviy reaksiyalarda o'zaro ta'sirlashuvchi atomlarning tashqi qavatdagi valent elektronlari asosiy vazifani bajaradi. O'zaro yaqinlashgan atomlarning orbitallari bog'lovchi MO hosil qilganida ikki atom orasida kimyoviy bog' yuzaga keladi.

Kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi ta'sirlashuvchi molekullardagi elektronlarning qanday taqsimlanganligiga bog'liq. Molekuladagi elektron zichlikning taqsimlanishi va yangi bog' hosil bo'lish imkoniyatlarini jamlagan omillar kimyoviy reaksiyalarning borishiga asosiy sabab bo'ladi.

Organik birikmalarning reaksiya qobiliyatiga oid umumiy qoida quyidagicha: ko'pgina reaksiyalarda funksional guruh va unga yaqin joylashgan qismlar qatnashadi. Bunga C-C va C-H bog'larining boshqa bog'larga nisbatan mustahkamligi, shuningdek, funksional guruh va uning atrofidagi bog'larning ko'proq qutblanishi sabab bo'ladi.

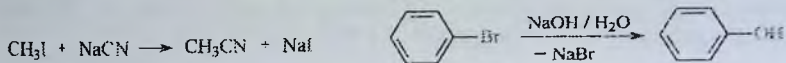
Kimyoviy reaksiyalarda ma'lum bog'lar uziladi, yangi bog'lar hosil bo'ladi. Noorganik reaksiyalardan farqli o'laroq, organik reaksiyalarda ko'pincha molekullar qatnashadi. Nisbatan sekin sodir bo'luvchi bu reaksiyalar ma'lum sharoit yoki katalizatorlar ishlatilishini talab etadi. Organik reaksiyalarda asosiy mahsulotdan tashqari qo'shimcha mahsulotlar ham hosil bo'lganligidan, odatda, ular stexiometrik nisbatlar ko'rsatilgan kimyoviy tenglama ko'rinishida emas, balki sxema ko'rinishida bo'ladi. Reaksiya sxemasida dastlabki moddalar, reaksiya

sharoiti va mahsulotlar ko'rsatiladi. Strelka ustida reaksiya sharoiti, ta'sir qiluvchi reagent; uning tagida esa ajraladigan qo'shimcha mahsulotlar beriladi.

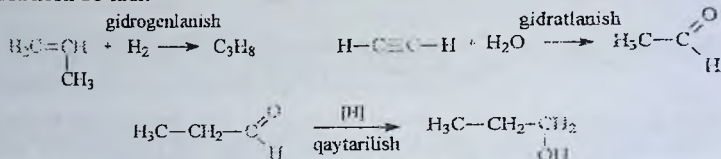
Organik reaksiyalar natijasiga, reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga va eng sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekular soniga ko'ra sinflarga ajratiladi.

1. Reaksiya natijasiga qarab organik reaksiyalar quyidagi sinflarga ajratiladi:

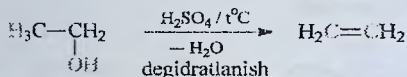
1. *Almashinish reaksiyalarida* molekuladagi biror atom (yoki atomlar guruhi) boshqa atom (yoki atomlar guruhi)ga almashinishi natijasida yangi molekula hosil bo'ladi:



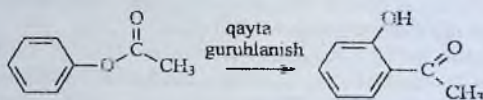
2. *Birikish reaksiyasida* ikki yoki undan ortiq molekulalardan yagona yangi modda hosil bo'ladi:



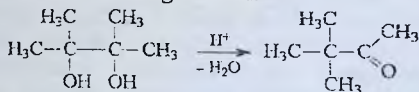
3. *Ajralish (tortib olinish, parchalanish)* reaksiyasida molekula tarkibidan biror atom yoki atomlar guruhi chiqib ketadi va odatda qo'sh bog' tutgan yangi molekula hosil bo'ladi:



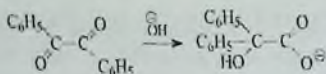
4. *Qayta guruhlanishda (izomerlanish)* atom yoki guruhlarning ichkimolekulyar ko'chishlari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar almashinish reaksiyalariga kiradi:



Qayta guruhlanish reaksiyalari ichkimolekulyar va molekulararo turlarga bo'linadi. Ular elektrofil, nukleofil va radikal tabiatli reagentlar ta'sirida va shunday zarrachalar ishtirokida amalga oshadi:

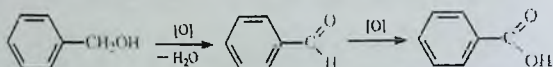


ichkimolekulyar elektrofil qayta guruhlanish

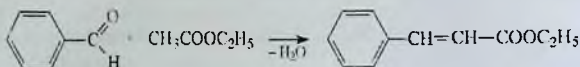


ichkimolekulyar nukleofil qayta guruhlanish

5. *Oksidlanish-qaytarilish* reaksiyalari ham birikish, ham almashinish, shuningdek, tartib olinish reaksiyalari bo'lishi mumkin:



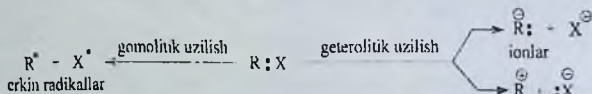
6. *Kondensatsiya va polikondensatsiya reaksiyalari* yangi C-C bog'i hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar bo'lib, ular ham birikish, almashinish, tartib olinish reaksiyalari bo'lishi mumkin:



2. Organik reaksiyalarni reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga qarab sinflarga ajratish

Organik birikmalarning molekulasi butunligicha yoki zarrachalarga bo'lingan holda kimyoviy reaksiyaga kirishishi mumkin. Reaksiyaga kirishayotgan asosiy organik modda - *substrat*, unga ta'sir qiluvchi modda *reagent* deyiladi. Reagentning elektron tabiati qanday reaksiya sodir bo'layotganligini ko'rsatadi.

Reaksiya vaqtida molekula tarkibidagi eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi kuzatiladi. Kovalent bog' *geterolitik (ion)* va *gomolitik (radikal)* tarzda uzilishi mumkin:



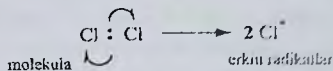
Bog'ning *geterolitik (ion)* tarzda uzilishi bog'ni hosil qilgan elektron juftning bitta atomda qolishi bilan boradi. Elektron juftga ega atom manfiy ion (*anion*) va elektronsiz qolgani musbat ion (*kation*) hosil qiladi.

Elektronga tanqis bo'lgan reagentlar (*kationlar* - H^+ , Br^+ , R^+ , $\text{R}^+-\text{C}=\text{O}$, $^+\text{NO}_2$, $^+\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ yoki molekularlar - SO_3 , BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2) elektron zichligi katta markazlarga ega bo'lgan substrat bilan ta'sirlashadi. Ushbu reagentlar *elektrofil reagentlar* bo'lib, ular ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar *elektrofil reaksiyalar* deyiladi.

Elektrofil zarrachalar: H^+ , H_3O^+ , $^+\text{NO}_2$ (HNO_3), ^+NO (HNO_2), PhN_2^+ , R_3C^+ , $\text{RC}^+=\text{O}$, SO_3 , H_2SO_4 , CO_2 , BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ICl , Br_2 , O_3 .

Nukleofil zarrachalar: H^- , BF_4^- , HSO_3^- , HO^- , RO^- , RS^- , CN^- , $RCOO^-$, RCO_2^- , $CH(CO_2Et)_2$, H_2O , NH_3 , RNH_2 , $NaNH_2$, C_6H_6 , RLi , $RMgX$, $LiAlH_4$ va h.k. Bu zarrachalar ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar nukleofil reaksiyalar deyiladi.

Bog'ning gomolitik (radikal) mexanizmda uzilishi bog'ni bazi qilgan elektron juftning ikki atom orasida teng taqsimlanishi va erkin radikallar hosil bo'lishi bilan boradi:



Radikallar ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar radikal yoki gomolitik reaksiyalar deyiladi. Shunday qilib, bu klassifikatsiya bo'yicha organik reaksiyalar quyidagi turlarga bo'linadi:

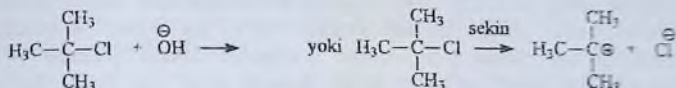
1. Molekulyar reaksiyalar.
2. Elektrofil reaksiyalar.
3. Nukleofil reaksiyalar.
4. Radikal (gomolitik) reaksiyalar.

Birikish, almashinish yoki ajralish reaksiyalari ham molekulyar, elektrofil, nukleofil va radikal mexanizmlarda borishi mumkin.

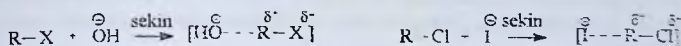
3. Organik reaksiyalarni ularning eng sekin ketadigan bosqichida ishtirok etadigan molekulalar soniga ko'ra sinflarga ajratish

Bu belgiga ko'ra reaksiyalar:

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



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

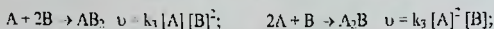
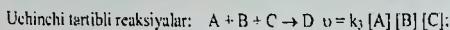
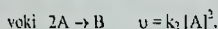
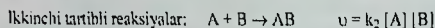


3. **Molekulyarligi yuqori bo'lgan** reaksiyalarga bo'linadi.

Reaksiyaning molekulyarligi bitta bosqichda ishtirok etadigan zarrachalar (molekula, ionlar va h.k.) soniga bog'liq. U reaksiya tezligini belgilovchi sekin boruvchi bosqich bilan aniqlanadi va reaksiya mexanizmiga bog'liq bo'ladi.

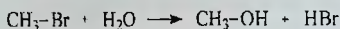
Molekulyarlikdan farqli o'laroq reaksiya tartibi tajriba yo'li bilan aniqlanuvchi kattalikdir. Reaksiyaning umumiy tartibi reaksiya tezligi formulasi kiruvchi reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning konsentratsiyalariga bog'liq. Konsentratsiyalari reaksiya tezligi tenglamasiga kiritiladigan reagentlarning soni reaksiya tartibi deb ataladi. Reaksiya tartibi jarayoni

matematik ifodalaydi va u reaksiyaning molekulyarligi bilan mos kelishi shart emas.



Odatda reaksiyaning reagentlardan biriga nisbatan tartibi muhim hisoblanadi.

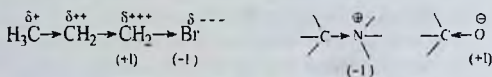
Metilbromidning gidrolizi uchun *reaksiya tartibi va molekulyarligi* bir-biriga mos keladi:



Bu reaksiyaning umumiy tartibi ikki va bimolekulyardir. Ammo reaksiya tartibi va molekulyarligi har doim ham bir-biriga mos kelavermaydi. Masalan, bimolekulyar reaksiyada reagentlardan birining konsentratsiyasi deyarli o'zgarماس reaksiya birinchi tartibli bo'ladi. Bu reagentlardan biri ortiqcha olinganda yoki u bufer sistemaning komponenti bo'lganida amalga oshadi. Demak, reaksiya tartibi uning molekulyarligidan kam bo'lishi mumkin.

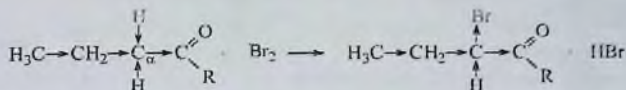
4. Induksion va mezomer ta'sirlar

Bir xil atomlardan tuzilgan vodorod molekulasida (H-H) yoki simmetrik molekullarda (masalan, H_3C-CH_3) kovalent bog'ning elektron jufti (H:H va C:C) ikki atom orasida tekis taqsimlanadi. Bunday bog' *qutbsiz bog'* deyiladi. Kovalent bog'ni hosil qilgan atomlar bir xil bo'lmasa (H_3C-Br , H_3C-OH) yoki molekula nosimmetrik bo'lsa ($H_3C-CH=CH_2$), bog'ning elektronlari tekis taqsimlanmasdan biror atom tomon siljigan bo'ladi. Bunday bog'ni *qutbli bog'* deb ataladi. Molekulaning biror atomi yoki atomlar guruhidagi elektron juftning σ -bog' bo'ylab siljishiga sabab bo'luvchi ta'siri *induktiv ta'sir (effekt) (I)* deyiladi. Induktiv effekt o'zaro to'g'ridan-to'g'ri bog'langan atomlar orasida kuchli ifodalanadi. O'zaro σ -bog'lar orqali bog'langan uglerod atomlari zanjiri mavjud bo'lganda esa, elektron zichlik zanjir bo'ylab uzatiladi, ammo uning ta'siri masofa ortgan sari kamayib boradi. Bunga σ -bog' elektronlarining harakatchan emasligi sabab bo'ladi.



Bu yerda $\delta^+ < \delta^{++} < \delta^{+++}$, ya'ni bromga yaqin C atomlarining qisman musbat zaryadi katta va aksincha, uzoqdagi C atomlarining zaryadi kichik bo'ladi. Atom yoki guruhda to'la holda musbat yoki manfiy zaryad bo'lganda induktiv ta'sir eng katta qiymatga ega bo'ladi.

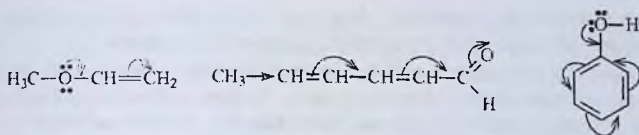
Induktiv ta'sir organik birikma xossalriga va reaksiya yo'nalishiga kuchli ta'sir qiladi. Masalan, karbonil guruh tutgan birikmalarning (aldegidlar, ketonlar, karbon kislota efitrlari) bevosita CO guruhga bog'langan C (α -C) atomida elektron zichlik kamayishi undagi H atomining harakatchan bo'lishiga olib keiadi. Natijada galogenlar bilan reaksiyada aynan mana shu vodorod atomi almashinadi:



Induktiv effekt additiv (qo'shilib borish) xossaga ega. Masalan, CF_3 guruhi juda kuchli -I effektga ega. Bunda 3ta fluor atomining induktiv ta'sirlari qo'shiladi. Uglarod atomining gibridlanish holati ham uning induktiv ta'sirini o'zgartiradi va $\text{C}\equiv\text{CH}$ (sp -) hamda $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (sp^2 -) guruhleri sp^3 gib-ridlangan uglarod atomidan farqli ravishda -I effekt namoyon qiladi:

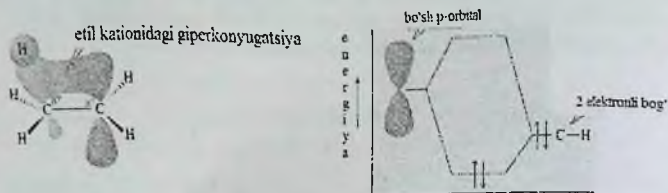
+I effekt (elektron uzatish)	-I effekt (elektronni tortish)
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ $-\text{B}^+(\text{OH})_3 > -\text{COO}^- > -\text{B}(\text{OH})_2 > -\text{CH}_3$ $-\text{Se}^- > -\text{S}^- > -\text{O}^-$	$-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F}$ $-\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{F}$ $-\text{NH}_2 < -\text{NHCOCH}_3 < -\text{NHCOCF}_3 < -\text{N}(\text{CF}_3)_2$ $-\text{NO}_2 < -\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 < -\text{N}\equiv\text{N}$ $-\text{OII} < -\text{OCH}_3 < -\text{OCF}_3$ $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2 \approx -\text{COOC}_2\text{H}_5 < -\text{C}\equiv\text{N}$

Molekuladagi atom yoki atomlar guruhi ta'sirining kon'yugirlangan qo'sh yoki uch bog' elektronlarining (π, π -*tutashish*) yoki element atomi bo'linmagan elektronleri orbitalarining qo'sh bog' elektron orbitalari (p, π -*tutashish*) bilan tutashishi orqali uzatilishi *mezomer ta'sir* (yoki *tutashish effekti*, $\pm M$) deb ataladi. Bunda elektron zichlikning siljishi egilgan strelka bilan ko'rsatiladi. Kon'yugirlangan qo'sh bog'lar zanjiri bo'ylab mezomer ta'sir kuchi deyarli so'nmasdan uzatiladi. Masalan:

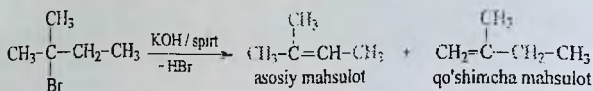


Yuqorida alkil guruhlarining +I ta'siri $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ qatorida kamayishi aytib o'tildi. Ammo bu guruhlar to'yinmagan sistema (qo'sh bog' yoki aromatik sistema) bilan bog'langan holatlarda ularning keltirilgan tartibi o'zgarishi, hatto teskari yo'nalishda ifodalanishi mumkin. Bu holat alkil guruhlarining ta'siri +I ta'sirdan boshqa mexanizmida ham bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. Ushbu ta'sir molekuladagi elektronlarning delokallanishida qo'shni C-H σ -bog'ining ishtirok etishi bilan tushuntiriladi va u *giperkonyugatsiya* deb ataladi. Giperkonyugatsiya to'yinmagan bog'ga qo'shni α -C dagi vodorod atomleri bilan bog'liq. Bu ta'sir $-\text{CH}_3$ guruhida eng katta qiymatga ega bo'ladi, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

gurukda esa umuman bo'lmaydi. Etil kationidagi bo'sh p-orbital bilan qo'shni uglerodning C-H bog'ining elektron bulutlari aniq simmetriyaga ega bo'lganida ham giperkonyugatsiya kuzatiladi:



Giperkonyugatsiya chetki bo'lmagan qo'sh bog'ga ega birikmalarning termodinamik barqarorligini tushuntirishda ishlatilishi mumkin. Masalan, 2-metilbuten-2 da 9ta α -C-H, 2-metilbuten-1 da 5ta α -C-H bo'ladi. Shuning uchun 2-brom-2-metilbutanga ishqorning spirdagi eritmasi ta'sirida HBr tortib olinishida asosan 2-metilbuten-2 hosil bo'ladi (Zaytsev qoidasi):



Egilgan strelkaga bilan reaksiya tafsilotini ifodalashga oid ba'zi qoidalar:

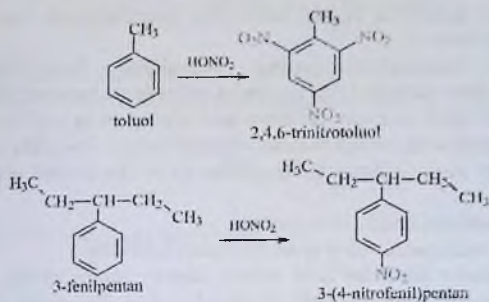
1. Egilgan strelkalar juft elektronlarning harakatini ifodalaydi.
2. Elektronlar elektronga boy atomdan unga nisbatan elektronga tanqis atom tomon siljuydi.
3. Jarayon so'ngida strelka boshidagi atom +1 zaryadga ega bo'ladi, strelka oxiridagisi -1 zaryadga ega bo'ladi.
4. Harakatlanayotgan elektronlar elektron juft bo'lsa strelka ularning o'rtasidan boshlanadi.
5. Harakatlanayotgan elektronlar bog'ning elektronlari bo'lsa strelka bog' markazidan boshlanadi va elektromanfiyligi katta atomda tugaydi.
6. Qachonki elektron juft nukleofil almashinishdagi kabi qabul qiluvchi atomning bog'idagi elektron juftni almashtirayotgan bo'lsa, ketma-ket ikkita strelka chiziladi. Birinchi strelkaning boshi ikkinchisining dumini ko'rsatadi. Ikkala strelka ketma-ket keladi.
7. Erkin radikal hosil qilishda bog'dagi ikki elektron alohida tomonga yakka holda ajralishi egilgan strelkalar yordamida ko'rsatiladi.

5. Fazoviy ta'sir

Organik birikmalar molekulari ham boshqa har qanday zarracha kabi ma'lum o'lchamlarga ega. Bu o'lchamlar molekulaning termodinamik barqarorligi, shuningdek, kimyoviy xossalriga ta'sir qiladi. Masalan, metil guruhlarning bir-biriga fazoviy ta'siri sababli *cis*-buten-2 *trans*-buten-2 ga nisbatan beqarordir.



Metil (toluolda) va 3-pentil (3-fenilpentanda) radikallarining reaksiya yo'nalishiga fuzoviy ta'sirini aromatik yadro bo'yicha nitrolash reaksiyalari misolida ko'rib chiqamiz. Toluol nitrolanganda 2,4,6-trinitro-, 3-fenilpentan nitrolanganda esa faqat 4-nitromahsulot hosil bo'ladi:



Reaksiyaning bu tarzda borishi metil va 3-pentil radikallarining induktiv ta'sirlari natijasida aromatik yadroning *orto*- va *para*-holatlarida elektron zichlik ortishi, 3-fenilpentanda esa *orto*-holatlarning hajmi katta bo'lgan ikkilamchi pentil guruhni tomonidan *fazoviy to'silishi* bilan izohlanadi.

6. Molekulararo tortishish kuchlari

Gaz fazadagi molekulararo tortishish kuchlari molekula harakatchanligiga kam ta'sir qiladi. Kristallardagi bu tortishish molekula va ionlar orasida kuchli ifodalanganligi sababli qattiq tuzilishlar yuzaga keladi. Suyuqliklarda esa molekularning kinetik energiyasi ularning o'zaro ta'sir potensial energiyalariga yaqin bo'ladi. Molekularni birgalikda ushlab turadigan tortishish kuchlari *Van-der-vaals* kuchlari deb ataladi. Ularni 3 guruhga ajratish mumkin:

1. *Qutbli molekular orasidagi dipol-dipol ta'sir*;
2. *Dipol va induksirlangan dipol ta'siri*;
3. *Dispersion ta'sirlar (induksirlangan dipol - induksirlangan dipol ta'siri)*.

Bu ta'sirlar maxsus holdagi vodorod bog'lari yoki donor-akseptor komplekslaridagi zaryad ko'chishi kabi ta'sirlar bilan birgalikda moddalarning qaynash va suyuqlanish temperaturalarini, gazlarda ideal gazdan chetlanuvchi xossalarni belgilaydi. *Van-der-vaals* kuchlari o'zaro ta'sirlashuvchi dipollar orasidagi masofaning (l) 6-darajasiga proporsional: l^6 . Bu esa ularning kichik masofalarda ta'sir qilishi va masofa uzoqlashganida kamayishini ko'rsatadi. Molekular o'zaro yaqin

kelganida bir-biridan itarilish kuchlari yuzaga keladi. Tortilish va itarilish kuchlari teng bo'lgan masofa *Van-der-vaals masofasi* deyiladi.

7. Organik reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq zarrachalar: anionlar, kationlar va erkin radikallar

Molekula tarkibidagi bog' geterolitik uzilganda *anion* va *kation* hosil bo'ladi. Ular: elektron juftga ega bo'lgan alkil guruhi *karbanion* (C atomida manfiy zaryad mavjud) va musbat zaryadga ega bo'lgan alkil guruhi esa *karbokation* (yoki *karboniy ion*) deb ataladi.

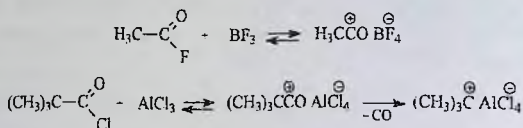
Bog'ning gomolitik tarzda uzilishidan toq elektronli zarrachalar - *erkin radikallar* hosil bo'ladi.

Ko'pgina reaksiyalarda oraliq mahsulotlar (*intermediatlar*) sifatida karbokationlar hosil bo'ladi. Ular ko'pincha eritmalarda barqaror bo'lib, ayrimlarini tuz holida ajratib olish mumkin. Eritmada karbokation erkin holda (qutbli erituvchilar bilan solvatlangan) yoki *ion juft* shaklida mavjud bo'ladi. Ion juftda u manfiy zaryadli *qarshi ion* bilan yaqin joylashadi. Ion juftlar ko'pincha qutbsiz erituvchilarda hosil bo'ladi.

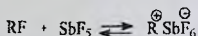
Karbokationlarni hosil qilish usullari:

1. Neytral molekularning geterolitik parchalanishi:

Karbokationlar hosil bo'lishi uchun odatda kuchli qutbli, ionlarni kuchli solvatlovchi muhit zarur bo'ladi. Ionlanish Lyuis kislotalari ta'sirida amalga oshishi mumkin:



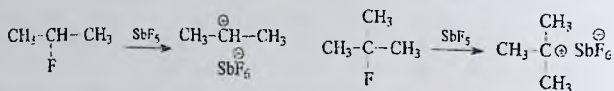
Katalizator sifatida SbF_5 ni suyuq SO_2 eritmasida qo'llanilganda oddiy alkil kationlari olinib, ularning YaMR-spektrlari o'rganilgan.



Superkislotalar ishlatilganda hatto alkanlardan ham karbokationlar olingan.

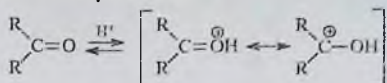


Ola "karbokationlar" tushunchasining muallifidir. U karbokationlarni kuzatishda superkislotalardan foydalangan:

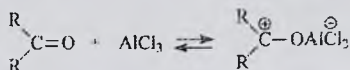


2. Kationlarning neytral molekularga birikishi:

Kislotalar katalizatorligida alkenlarning yoki karbonil birikmalarning gidratlanishi, spirtlarning degidratlanishi jarayonlarida H^+ neytral molekularlarga birikadi va karbokation hosil qiladi:

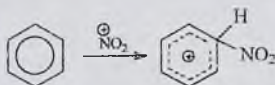


Karbonil birikmalarga Lyuis kislotalarining birikishidan ham karbokationlar hosil bo'ladi:

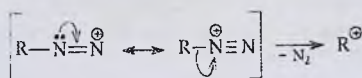


3. Boshqa kationlardan kationlar hosil qilish:

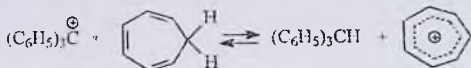
Benzolni nitrolashda delokallangan karbokation hosil bo'ladi:



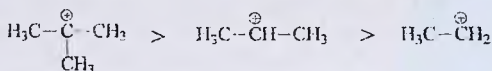
Diazoni kationlarining parchalanishidan:



Oson hosil qilinadigan karbokation ishlatib, qiyin olinadigan karbokation hosil qilinadi:



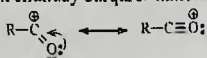
Oddiy alkil karbokationlari barqarorligi quyidagi qatorda kamayadi:
uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi.



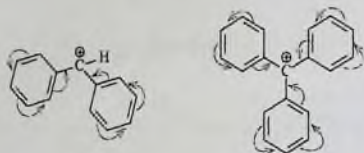
Chunki uchlamchi karbokationning zaryad barqarorligini ta'minlashda 3ta metil guruh, ikkilamchi karbokationda 2ta, birlamchida esa 1ta metil guruh qatnashadi. Reaksiyalar vaqtida birlamchi va ikkilamchi karbokationlarning barqarorligi yuqori bo'lgan uchlamchi karbokationga qayta guruhlaniishi ham kuzatiladi.



Musbat zaryadli C atomi qo'sh bog' bilan tutash bo'lganda, shuningdek, juft elektronli geteroatomga qo'shni bo'lganida uning barqarorligi yanada ortadi. Masalan, atsil $RC^+=O$ kationi shunday barqaror kationdir:

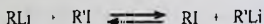


Aromatik qatordagi diarilmetil- va triarilmetil-kationlari barqaror kationlardir. Ulardagi zaryad barqarorligini ta'minlashda aromatik halqa elektronlari ishtirok etadi:



Karbokationlar tuzilishini aniqlashda musbat zaryadlangan C atomining ^{13}C -YaMR spektridagi kimyoviy siljish qiymatlaridan foydalanish mumkin. Bunda siljish qiymati bilan C atomidagi elektron zichlik orasida bog'lanish kuzatiladi.

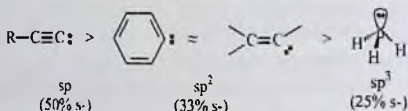
Karbanionlar barqarorligini ularga mos tutash kislotalar kuchini aniqlash bilan solishtirish mumkin. Oddiy karbanionlar eritmada beqarorligi sababli ularni ajratib olishga erishilmagan. Ularning barqarorligini baholash uchun Epplikvist va O'Brayenlar quyidagi reaksiya muvozanatini efir va efir-pentan aralashmasida o'rganishgan.



Bunda Li bilan bog'langan karbanion nisbatan barqaror bo'ladi. Natijada quyidagi qatorda karbanionlar barqarorligi kamayishi aniqlangan: *vinil* > *fenil* > *siklopropil* > *etil* > *n-propil* > *izobutil* > *neopentil* > *siklobutil* > *siklopentil*.

Boshqa usullar yordamida ham karbanionlar barqarorligi o'rganilib (Dessi, Shatenshteyn), ularning barqarorligi *metil* > *birlamchi* > *ikkilamchi* > *uchlamchi alkil* qatorida kamayishi aniqlangan.

Karbanionlardagi elektron juft qo'sh bog' bilan (allil, benzil-karbanionlari, difenilmetil, trifenilmetil-anionlari), C=O va C=N bog'lari bilan tutashganda, karbanion C atomining s-tabiati ortganida ($RC \equiv C^- > R_2C=C^-H \approx Ar > R_3C-CH_2^-$), karbanion markazi S, P atomlari bilan bog'langan hollarda ham barqarorligi ortadi:



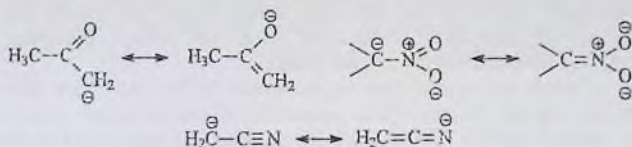
karbanion barqarorligi ortib boradi

Oddiy alkil karbanionlari, masalan, CH_3^- anioni sp^3 -gibridlangan uchburchakli piramida va sp^2 -gibridlangan tekislikdagi konfiguratsiyalarga ega. Piramida shaklda manfiy zaryad sp^3 -gibrid orbitalda, tekislik shaklda esa gibridlanmagan p-orbitalda bo'ladi. Elektron juftining sp^3 -gibrid orbitalda bo'lishi energetik jihatdan qulay, chunki u 25% s-tabiatga ega bo'lib, energiyasi gibridlanmagan p-orbitalnikidan kam:



Shuningdek, juft elektronning boshqa bog'lardagi elektronlar bilan o'zaro ta'siri piramida shaklda tekislik shakliga nisbatan kamligi ham alkil karbanionda piramida shaklining ustunligiga sabab bo'ladi.

Tarkibida manfiy mezomer (-M) ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosarlar tutgan karbanionlar manfiy zaryadning delokallanishi hisobiga barqarorlashadi:

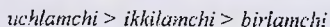


O'rinbosar tarkibida S yoki P atomi bo'lganida, karbanionning p-orbitali S yoki P atomining 3d-orbitali bilan tutashadi (p-d-tutashish):



Neytral molekuladan radikal hosil qilishning bir necha usullari mavjud. Ulardan muhimlari: fotoliz, termoliz va noorganik ionlar, metallar ishtirokida elektron ko'chishi bilan boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yoki elektrolizdir. Erkin radikallarni ularning konsentratsiyalari yuqori bo'lganida elektron spin rezonansi (ESR) yoki elektron paramagnit rezonansi (EPR) usulida boshqa moddalarning kristall panjara (matritsa)larida, shuningdek, YaMR usulida o'rganish va ularning tuzilishi haqida ma'lumotlar olish mumkin.

Oddiy alkil radikallari tegishli karbokation va karbanionlar kabi reaksiyon qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachalardir. Erkin radikallarning barqarorligi quyidagi qatorda kamayadi:



8. Organik reaksiyalarning mexanizmlari

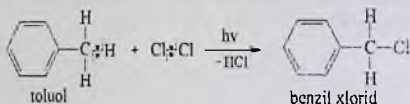
Kimyoviy reaksiyalarda o'zaro ta'sirlashuvchi moddalar tarkibidagi atomlar tashqi elektron qavallaridagi elektronlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi. Reaksiyalarni harakatcha keltiruvchi kuch moddalarning erkin energiyasi kam va

barqarorligi yuqori bo'lgan energetik holatga o'tishga bo'lgan intilishidir. Organik reaksiyalar bosqichlarning batafsil bayon qilinishi, *reaksiya tezligini belgilovchi bosqichning*, bu bosqichda nechta molekula yoki zarrachaning ishtirok etishi, hamda reagent tabiatining ko'rsatilishi *reaksiyaning mexanizmi* deyiladi. Reaksiya mexanizmi eksperimentda olingan natijalarni tushuntirish uchun taklif etiladigan reaksiyaning yo'lidir. U yangi bilimlar paydo bo'lishi va chuqurlashishi natijasida yanada aniqlashishi mumkin.

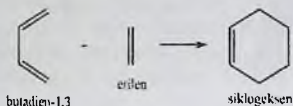
Organik reaksiyalarda bir yoki bir nechta kovalent bog'lar uziladi. Bog'larning uzilish tabiatiga ko'ra reaksiya mexanizmlari uch turga bo'linadi:

1. Agar bog' uzilishida uni hosil qilgan elektron juft atomlardan birida qolsa, *bog'ning geterolitik uzilishi*, reaksiyani esa *geterolitik reaksiya* deyiladi. Geterolitik reaksiyalardagi elektron juftli yoki manfiy zaryadlangan reagentlar *nukleofil reagentlar*, ularning reaksiyalari esa *nukleofil reaksiyalar* deb ataladi. Qisman yoki to'liq musbat zaryadlangan reagentlar *elektrofil reagentlar* bo'lib, ularning reaksiyalari *elektrofil reaksiyalar* deyiladi. Substrat molekulasining parchalanishida, odatda, uning bir qismi chiqib ketadi. Bu chiqib ketuvchi guruhdir. Chiqib ketuvchi guruh elektron juftiga ega bo'lsa - *nukleofug*, juft elektronga ega bo'lmasa - *elektrofug* deb ataladi.

2. Bog' uzilishida ikki qismda ham toq elektronlar bo'lsa, ya'ni erkin radikallar hosil bo'lsa, bog'ning bunday uzilishi *gomolitik* yoki *radikal uzilish*, reaksiya esa *radikal reaksiya* deyiladi. Toluolni UB-nur ta'sirida xlorlash radikal reaksiyaga misol bo'ladi:



3. Bog' uzilishida elektronlar oraliq yopiq halqada harakatlansa ionlar va erkin radikallar hosil bo'lmaydi, harakatlanayotgan elektronlarning juft yoki toqligini aytish imkoni bo'lmaydi. Bu turdagi reaksiyalar *molekulyar* yoki *peritsiklik mexanizmi*da boradi. Masalan, Dils-Alder reaksiyalari peritsiklik reaksiyalarga misol bo'ladi:



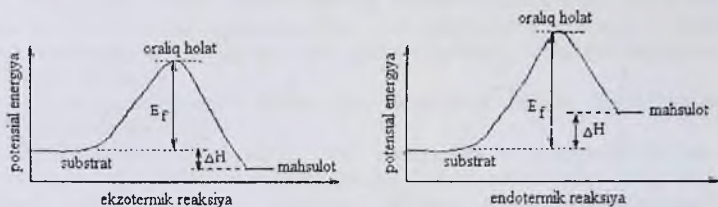
Organik reaksiyalarning mexanizmini o'rganish fizikaviy-kimyoning tadqiqot sohalaridan biridir. Nisbatan sodda reaksiyalarning mexanizmlari ham nihoyatda murakkab hisoblanadi. Chunki buning uchun oraliq bosqichlar va oraliq mahsulotlar haqida to'liq va zamonaviy ma'lumotga ega bo'lish, o'zaro ta'sirlashuvchi zarralar tabiatini bilish, bog'larning uzilishi va hosil bo'lishi, dastlabki moddalardan mahsulotlarga barcha holatlarning kimyoviy

energiyalarini bilish talab etiladi. Taklif etiladigan mexanizim jarayonning fazoviy kimyosi va kinetikasi bilan ham mos kelishi kerak.

Reaksiya mexanizmini o'rganishda mahsulotlarni identifikatsiya qilish, oraliq mahsulotlar borligini va ularning tabiatini aniqlash, reaksiya katalizatorlari va ingibitorlarini, ularning reaksiya tezligiga ta'sirini o'rganish, reaksiya yo'lini izotop belgilari orqali kuzatish, stereokimyoviy va kinetik izlanishlar, izotop effektini aniqlash kabi bir qator tadqiqotlar olib boriladi.

Murakkab kimyoviy reaksiyaning umumiy tezligi uning eng sekin boruvchi bosqichi tezligi bilan, har bir elementar reaksiyalar tezligi esa ularning faollanish energiyalari E_f bilan aniqlanadi. Faollanish energiyasi reaksiya sodir bo'lishiga olib keladigan to'qnashuvlarning yuzaga kelishi uchun zarur. Uni sistemaning o'tish holatiga (faollangan kompleks) erishish uchun kerak bo'ladigan energiya deb ham tushunish mumkin, shundan keyin jarayon o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Faollanish energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, reaksiya tezligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Katalizatorlar, ya'ni reaksiya borishiga ta'sir etuvchi oz miqdordagi moddalar qo'llanganida faollanish energiyasi E_f kamayadi, reaksiya tezligi sezilarli darajada ortadi. Katalizator boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsulotlari orasidagi muvozanat holatiga, ya'ni jarayonning erkin energiyasi o'zgarishiga ta'sir qilmaydi:



ΔH - reaksiya issiqligi

Organizmlarda sodir bo'ladigan reaksiyalarda (*in vivo*) fermentativ kataliz, ya'ni oqsil tabiatli katalizatorlar muhim ahamiyatga ega.

Kimyoviy reaksiya boshlanishi va tugallanishi oraliq holatida "o'tish holati"ni bosib o'tishi taklif etilgan (Eyring, Polani, Evans). Bunda "faollangan kompleks" hosil bo'ladi. Faollanish energiyasi ayni mana shu holat yuzaga kelishi uchun sarflanadi. Shu holatda reaksiyaning muvaffaqiyatli tugallanish ehtimolligi katta bo'ladi. Shuning uchun ham faollanish energiyasi dastlabki moddalardagi bog'ni uzishga kerak bo'ladigan energiyadan kam bo'lishi mumkin.

O'tish holati (faollangan kompleks) nazariyasining mohiyati quyidagilardan iborat:

1. Reagentlarning zarrachalari o'zaro ta'sirlashganida ularning kinetik energiyalari potensial energiyalarga aylanadi, reaksiya sodir bo'lishi uchun potensial energiya to'sig'ini yengib o'tish zarur.

2. Zarrachalarning potensial energiyalari va energetik to'siq orasidagi farq faollanish energiyasi deyiladi.

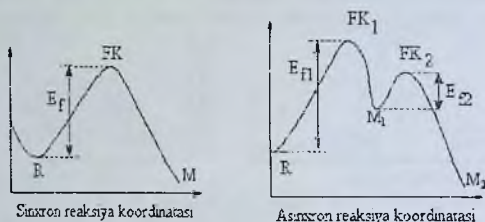
3. O'tish holati reagentlar bilan muvozanatda bo'ladi.

4. Faollanish energiyasi kimyoviy bog'larni uzishga kerak bo'ladigan energiyalardan sezilarli darajada kam bo'lgan reaksiyalarda yangi bog'lar hosil bo'lishi va eski bog'lar uzilishi bir vaqtda sodir bo'lishi mumkin.

Faollangan kompleksning mavjud bo'lish vaqti bitta molekulaning tebranish vaqtiga teng (10^{-13} s), shuning uchun uni tajriba yo'li bilan ajratib olish va o'rganishning imkoni yo'q. O'tish holati nazariyasi to'g'riligini faqatgina hisoblashlar yo'li bilan isbotlanadi. Bu maqsadda kvant kimyosida o'tish holati energiyasini hisoblaydigan butun bir yo'nalish paydo bo'lgan.

Ko'p bosqichli reaksiyalarda bir necha o'tish holatlari bo'ladi, bu holda faollanish energiyasi sifatida eng katta energiya qiymati olinadi. O'tish holatidan keyin molekulalarda yangi bog'lar hosil bo'ladi, eski bog'lar ham uziladi yoki qayta hosil bo'ladi.

Eski bog'ning uzilishi va yangisining hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladigan *sinxron reaksiyalarda* oraliq mahsulot (intermediat) hosil bo'lmaydi. *Asinxron reaksiyalarda* esa dastlabki moddalardan oxirgi mahsulot hosil bo'lish oraliq'ida intermediat hosil bo'lishi (M_1) kuzatiladi:



Bu yerda R - boshlang'ich moddalar, FK - faollangan kompleks, M - reaksiya mahsuloti, E_f - faollanish energiyasi

Xemmond postulati - o'tish holati geometriyasi (tuzilishi) unga erkin energiyalari yaqin bo'lgan moddalar geometriyasi (tuzilishi) bilan o'xshash bo'ladi, bu holat reaksiyaning har bir bosqichi uchun o'rinli bo'ladi.

Ko'p bosqichli jarayonlarning ba'zilarida intermediatlar - beqaror oraliq zarrachalar hosil bo'ladi. Odatda ular organik ionlar yoki radikallar bo'lishi mumkin. Ularning nisbiy barqarorligi va hosil bo'lish ehtimolligi zaryad yoki toq elektronning delokallanishi hisobiga ortadi.

9. Kinetik, termodinamik va zaryad bo'yicha nazorat qilinuvchi reaksiyalar

Ko'pincha organik reaksiyalarda bitta mahsulot emas, balki bir necha izomer moddalarning hosil bo'lishi kuzatiladi. Ularning hosil bo'lish tezliklari ham

turlicha. Reaksiya nisbatan yumshoq sharoitda, past haroratda olib borilganida hosil bo'lish tezligi katta bo'lgan izomer olinadi, bunda reaksiya *kinetik nazorat qilinuvchi reaksiya* deyiladi. Reaksiya mahsulotlari tarkibi o'zaro raqobatlashadigan elementar bosqichlar (ekin boruvchi) fazilinish energiyatiga bog'liq bo'ladi.

Nisbatan qattiq sharoitda (yuqori temperatura, uzoq vaqt) o'zagi mahsulot sifatida boshqalaridan ko'ra termodinamik barqaror bo'lgan izomer hosil bo'ladi, bu holda reaksiya *termodinamik nazorat qilinuvchi reaksiya* deb ataladi. Ushbu reaksiyalar reagentlarning chegaraviy orbitalari (YuBMO va QBMO) energiyalari va ularning o'zaro qoplanish sharoitlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, fenol va natriy etilat orasidagi kislota-asos reaksiyasi muvozzatli fenolyet anionining termodinamik barqarorligi sababli o'ngga siljiydi:



Shuningdek, reagentlarning o'zaro ta'siri atomlardagi zaryadlarga bog'liq bo'lsa *reaksiya zaryad bo'yicha nazorat qilinadigan* turga kiradi.

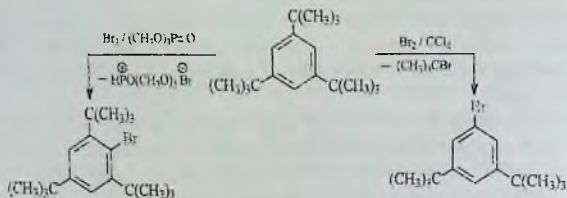
10. Reaksiyalarning borishiga erituvchining ta'siri

Reaksiyalar borishi qonuniyatlarining nazariy asoslarini bilish bir-biridan ajralgan amaliy natijalarni umumlashtirish, turli reaksiyalardagi o'xshash va farqli tomonlarni aniqlash, natijada muayyan reaksiyaning borish yo'nalishini boshqarish imkonini beradi.

Organik reaksiyalarda ishlatiladigan erituvchilar turlicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan:

1. *Bir vaqtda ham nukleofil, ham elektrofил xossaga ega bo'lgan erituvchilar:* suv, spirtlar, karbon kislotalar, ammiak va aminlar. Bu erituvchilar vodorod bog' 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 ratsematga o'tadi.
2. *Nukleofil erituvchilar:* efir, dioksan, atseton, atsetonitril, nitrometan, glikolkarbonat, DMFA, DMSO. Bu erituvchilar vodorod bog' hosil qilmaydi. Ular kationni solvatlaydi. Masalan, DMFA kuchli qutbli (dielektrik doimiysi 36,7) erituvchi bo'lib, unda S_N1 reaksiyalar deyarli sodir bo'lmaydi. DMFA tarkibidagi O atomi kationlarni solvatlaydi. C atomi esa metil guruhlari ta'sirida fazoviy to'silganligi sababli anionni kam solvatlaydi. Shuning uchun ham DMFA S_N2 reaksiyalar ketishiga sharoit yaratadi.
3. *Elektrofил erituvchilar.*

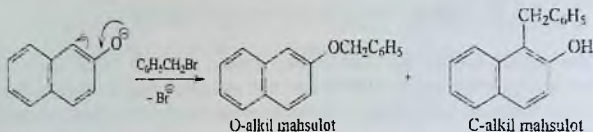
Quyidagi misolda reaksiya yo'nalishiga erituvchining ta'siri yaqqol namoyon bo'lgan. Tris(uchl.-butil)benzolni CCl_4 va trimetilfosfat erituvchilarida bromlashda turli xil mahsulotlar olinadi:



Bunda trimetilfosfat H^+ bilan koordinatsion bog' hosil qiladi.

Galoidalkanlarga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida tortib olinish reaksiyasi sodir bo'lib, tegishli alken olinadi. Ishqorning suvli eritmasi ishlatilganda esa galogenning gidroksil guruhga nukleofil almashinishi natijasida spirt hosil bo'ladi.

Ikki reaksiyon markazli (*ambident*) anionlardagi reaksiyon markazlarning nisbiy reaksiyon qobiliyati erituvchiga bog'liq bo'ladi. Masalan, naftolyat-ionini alkilgalogenidlar ta'sirida alkillash reaksiyasi O-atomi bo'yicha va 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.

	O-alkilmahsulot	C-alkilmahsulot
DMFA	97%	0%
Metanol	50%	34%
Trifloretanol	7%	85%

Ambident anionlarning reaksiyon qobiliyati ularning ion yoki ion-juft holatda bo'lishiga ham bog'liq. Enolyat va fenolyat ionlari misolida ionlardan ion-juftlariga o'tilganida C-alkilmahsulotlarning ulushi ortganligi kuzatiladi.

11. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosiligi nazariyalari

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

Brenstedning *protolitik nazariyasiga* ko'ra birikmalarning kislotalik va asosilik xossalari quyidagicha bog'langan:

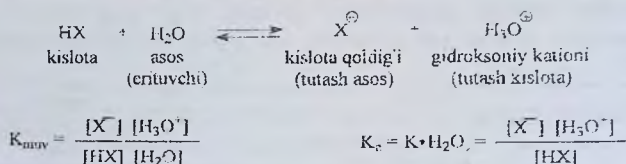


Ushbu nazariyaga ko'ra proton berishi mumkin bo'lgan (H^+ proton donorlari) neytral molekula yoki ionlar *Brensted kislotalari* (protonli kislotalar) deyiladi.

Protonni biriktirishi mumkin bo'lgan (H^+ akseptorlari) 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 kislota xossa namoyon qiladi. Masalan, chumoli kislota $HCOOH$ sirka kislotadan CH_3COOH kuchli kislota xossasiga ega, ya'ni atsetat-ionining (CH_3COO^-) asosligi formiat-ioni ($HCOO^-$) asosligidan 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; asoslik 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_{muv}) qiymati bilan miqdoriy jihatdan aniqlanadi:



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 mushkui. Bunday hollarda ularning yaqinlashtirilgan qiymatlaridan foydalaniladi.

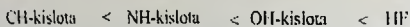
Proton bog'langan element tabiatiga ko'ra Brensted kislotalari *OH-kislotalar* (spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, H_2O), *SH-kislotalar* (tiollar, tiol kislotalari, H_2S), *NH-kislotalar* (aminlar, amidlar, imidlar, NH_3), *CH-kislotalar* (uglevodorodlar va ularning hosilalari) kabi turlarga bo'linadi.

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 kislota shunchalik kuchli bo'ladi.

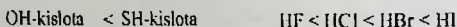
Anionning barqarorligi esa manfiy zaryadning delokallanish (taqsimlanish) darajasi bilan aniqlanadi.

Kislotalikning vodorod bog'langan elementga bog'liqligi:



↓
kislotalik xossasi va anion barqarorligi ortadi
C, N, O, F qatorida elektromanfiylik ortadi

Kislotalilik 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 kislotali xossasi kuchli ifodalanadi:



↓
kislotali xossasi va anion barqarorligi, qutblanuvchanligi ortadi

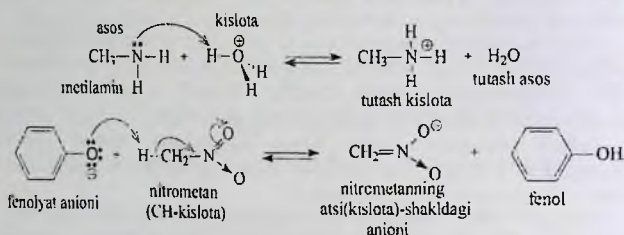
Anionning barqarorligi uning eritmada solvatlanish darajasiga bog'liq. Ion qanchalik ko'p solvatlangan bo'lsa, u shunchalik barqaror. Ion o'lehami kichik va uning zaryadi kam delokallangan (kam tarqalgan) bo'lsa, solvatlanish shunchalik yuqori bo'ladi.

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

p-asoslar	π -asoslar
$\text{NH}_2^-, \text{RO}^-, \text{RS}^-, \text{HO}^-$ (ionlar, nisbatan kuchli asoslar)	alkenlar, alkadienlar, arenlar (kuchsiz asoslar)
$\text{NH}_3, \text{ROH}, \text{RSH}, \text{H}_2\text{O}$ (neytral molekullar, 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 akseptori – *kislota (Lyuis kislotasi)*; elektron juftni beruvchi elektronga boy modda, ya'ni elektron juft donori – *asos (Lyuis asosi)* hisoblanadi.

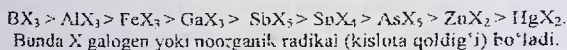
Lyuys kislotalari geterolitik reaksiyalarda elektrofil, Lyuys asoslari esa nukleofil reagent sifatida qatnashadi.

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

Lyuys nazariyasi har qanday organik birikmani kislota-asos kompleksi sifatida qarash imkonini beradi. Masalan, metil bromid shunday kompleks sifatida qaralganda, metil-kationi CH_3^+ Lyuys kislotesi, brom-anioni Br^- esa Lyuys asosi bo'ladi.


Lyuys kislotalari:

Neytral molekula va zarachalar: BF_3 , BH_3 , R_3B , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , FeBr_3 , HgCl_2 , HgCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 , Cu_2Cl_2 , RMgX , R_4Sn , $:\text{CCl}_2$ va H^+ , Na^+ , Al^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Br^+ , ^+NO , $^+\text{NO}_2$, H_3C^+ , R_3C^+ , RC^+O va boshqalar. Ularning kuchi quyidagi qatorda kamayishi aniqlangan:

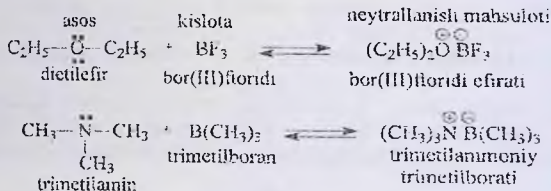


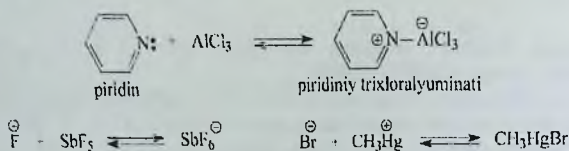
Lyuys kislotalari odatda to'lgan elektron qavatga nisbatan ikkita kam elektronga ega bo'ladi (8ta o'rnida 6ta). Shuningdek, kislota sifatida H^+ ni alohida ko'rsatish mumkin. U umuman elektronga ega emas, o'lchami juda kichik va juda tez harakatlanadi, ya'ni proton ishtirokidagi kislota-asos reaksiyalari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

Lyuys asoslarini uch turga ajratish mumkin:

π -donorlar	p -donorlar	σ -donorlar
Alkenlar $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	H_2O , ROH , ROR , NH_3 , RNH_2 , ArNH_2	Alkan va sikloalkanlar o'ta kuchli kislotalar va oraliq metall komplekslari bilan reaksiyalarda
Benzol va uning biosilari 	RSiH_3 , R_2S va OH^- , NH_2^- , CH_3^- , Cl^- , S^{2-}	
Boshqa arenlar	$\text{R}_3\text{C}^{\ominus}$, RO^{\ominus} , $\text{R}_2\text{N}^{\ominus}$	

Lyuys kislota-asos reaksiyalariga misollar:





Kislotaning kuchi tushunchasi keng qamrovlidir. Turli kislotasi va asos nazariyalari asosida har qaysi nazariyaning "o'z" kuchli kislotasi bo'ladi. Shuningdek, kislotasi kuchi uning qaysi erituvchida eriganligiga ham bog'liq. Lyuis nazariyasiga ko'ra (kislotasi - elektron akseptor) SbF_5 eng kuchli Lyuis kislotasidir. Uni proton kislotasi bilan birlashtirgan holda, protonli superkislotalar olish mumkin. Masalan, $\text{SbF}_5\text{-HF}$, $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$. Noorganik kislotalardan ftorsulfon kislotasi HSO_3F , organik kislotalardan esa triflormetansulfokislotasi $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ eng kuchlidir; HF ning SbF_5 dagi konsentrlangan (80%) eritmalarida hozirda ma'lum kislotalarning eng kuchlisidir (kompleks birikma).

Superkislotasi - kislotalik kuchi 100%li sulfat kislotadan ortiq bo'lgan birikma yoki aralashmadir. Superkislotalik - bu ixtiyoriy asosni protonlash xususiyatidir. H_2SO_4 uchun kislotalik parametri $H_0 = -12,2$ ga teng. Triflormetansulfon ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) va ftorsulfon (FSO_3H) kislotalarning ikkalasi ham H_2SO_4 dan deyarli 1000 marta kuchli. Superkislotasi tushunchasi ularni oddiy mineral kislotalardan farqlash uchun kiritilgan (J. Konant, 1927y). Katta oktaedrik anion (SbF_6^-) kuchsiz nukleofil va juda kuchsiz asosdir. Dissotsiatsiyada hosil bo'lgan "erkin" proton H^+ sistemaning superkislotaligini ta'minlaydi. Ftorsurma kislotasi 100%li H_2SO_4 dan $2 \cdot 10^{19}$ marta kuchli.

Suvsiz muhitlarda kislotalik kuchini *Gammetning* kislotalik funksiyasi H_0 bilan xarakterlanadi. Juda kuchli HNO_3 , H_2SO_4 kislotalarning H_0 qiymatlariga nisbatan manfiy ishorali suyuqliklar - superkislotalardir. Masalan: 100%-li H_2SO_4 ($H_0 = -12$), suvsiz ftorsulfon kislotasi HSO_3F ($H_0 = -15$), HF va SbF_5 aralashmasi ($H_0 = -17$), SbF_5 ning 7%li HSO_3F dagi eritmasi ($H_0 = -19,4$). HSO_3F va SbF_5 larning ekvimolyar aralashmasi "sehrli kislotasi" deb ataladi. Ularning kuchi HSO_4^- , SbF_6^- anionlarining proton bilan ta'siri juda sust ekanligidir. Superkislotali muhitda odatda asos xossa namoyon qilmaydigan moddalar ham (masalan, uglevodorodlar) protonlanadi. Bundan organik sintez amaliyotida foydalaniladi (Fridel-Krafts bo'yicha alkilash, neftni gidrogenlash va b.).

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

12. Qattiq va yumshoq kislotasi va asoslar prinsipi

Hamma birikmalarning kislotali yoki asosli xossasini dissotsiatsiyalanish konstantasi orqali ifodalash mumkin bo'lmaganligi sababli R. Pirson (1963y) Lyuisning kislotasi va asoslarini qattiq va yumshoqqa bo'lishni taklif etdi. Qattiq va

yumshoqlikni aniq o'lchash imkoni yo'q, ularni faqat sifat jihatdan tasvirlash mumkin.

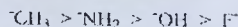
Qattiq asoslar - qiyin oksidlanadigan, o'lchami kichik, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektron donor zarralardir. "Qattiq asos" tushunchasi birikmaning o'z elektronlarini mahkam ushlashini bildiradi (elektron qavati qiyin deformatsiyalanadi). Bunda akseptorga beriladigan juft elektronli molekulyar orbital energiyasi kam (yadroga yaqin joylashgan) bo'ladi. Qattiq asoslardagi donor atomlar F, O, N, Cl (:OH, :OR, :NR₃) 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 juftiga ega molekulyar orbital (YuBMO) energiyasi yuqori (elektronlar yadrodan uzoqda joylashgan). Yumshoq asoslarga C, P, S, I atomlari (S²⁻, RS⁻, I⁻, SCN⁻, Et₃P) kiradi.

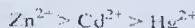
Qattiq kislotalar - elektron akseptor atomlarining radiuslari kichik, musbat zaryadlari yuqori, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalaridir (valent qobiqlari qiyin deformatsiyalanadi). Donorning elektronlari qabul qilinadigan qattiq kislotalarning molekulyar orbitalari energiyasi kam bo'ladi (H⁺, Li⁺, Mg²⁺, BF₃).

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

Quyidagi qatorlarda asosning yumshoqligi kamayadi, qattiqligi ortadi:



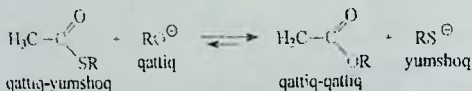
Kislotalarning qattiqligi davriy jadval guruhlarida pastdan yuqoriga tomon ortadi:



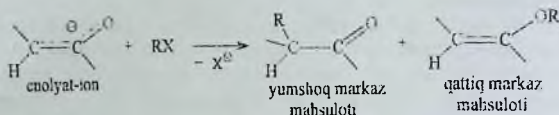
Shuni ta'kidlash kerakki, kuchli va kuchsiz kislota va asoslar tushunchalari qattiq va yumshoq kislota va asoslar tushunchalari bilan bir xil emas. Ular kislota va asoslarning o'zaro bog'liq bo'lmagan xossalariidir.

QYuKA prinsipiga 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 orbitalarning o'zaro ta'siri samarali amalga oshadi. QYuKA prinsipi organik birikmalarning o'zaro ta'sirini tushinishda nazariy asos bo'lib xizmat qiladi. Misollar:

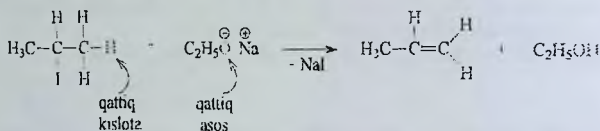
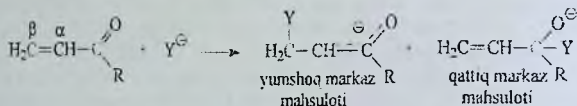




QYuKA prinsipidan foydalanib ikkiyoqlama reaksiya qobiliyatli (ambident) nukleofil yoki elektrofil zarrachalarning reaksiyasi asosan qaysi yo'nalishda ketishini aytib berish mumkin. Masalan, enolyat-ionida O-ga nisbatan C-yumshoq nukleofil markaz bo'lib, R⁺ yumshoq kislota bo'lganida C-aikil mahsulot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

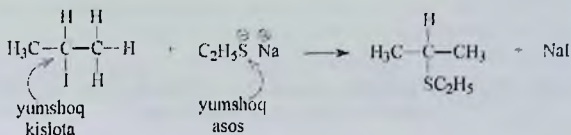


Shuningdek, α,β-to'yinmagan karbonil birikmalarga yumshoq nukleofil zarracha hujumi yumshoq β-C atomi bo'yicha mahsulot unumi yuqori bo'lishi bilan boradi:



Qattiq kislotalar	O'rtacha kislotalar	Yumshoq kislotalar
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , BF_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , SO_3 , RCO^+ , CO_2 , HX (vodород bog'li birikmalar)	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_2 , R_3C^+ , NO^+ , GaI_3 , C_6H_5^+	R^+ , al , ROTs , CH_3^+ , RCH_2^+ , Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg_2^+ , CH_2Hg^+ , BH_3 , GaCl_3 , I_2 , Br_2 , xinonlar, metallar (0), CH_2 (karbenlar)

Qattiq asoslar	O'rtacha asoslar	Yumshoq asoslar
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_3^-	ArNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , SO_3^{2-} , NO_2^-	R_2S , RSH , RS^- , HS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , RCN , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-



Savol va topshiriqlar

1. Berilgan karbokationlarni barqarorligi kamayib borish tartibida joylashtiring: a) 1-metilpentil kationi; b) 1-metil-1-etilpropen-2-il kationi; d) 2-metilpentil kationi; e) 1,1-dimetilbutil kationi; f) 2,2-dimetilbutil kationi; g) 1,2,2-trimetilpropil kationi; h) 1-metil-1-etilpropil kationi.

2. "Yugurish musobaqasi. Qisqa masofaga yugurishda A, B, C, D, E, F ishtirokchilardan marraga birinchi bo'lib C yetib keldi. Uzoq masofaga yugurishda ham yuqoridagi ishtirokchilar qatnashdilar. Bu safar marraga birinchi bo'lib E yetib keldi. C ishtirokchi marraga yetib olmasdan musobaqani tark etdi". Yuqoridagi satrlarda C va E ishtirokchilarning natijalari kinetik va termodinamik nazorat qilinadigan reaksiyalarga qiyoslanganda qanday xulosa chiqadi? Kimning reaksiyasi kinetik, kimniki termodinamik nazorat qilingan?

3. Triflorometilbenzol va trimetilfenilammoniy yodid molekularidagi elektron zichlikning taqsimlanishida qanday effektlar kuzatiladi?



Zamonaviy kimyo laboratoriyasida vacuum va inert gaz bilan ketma-ket ta'minlash imkonini beradigan shisha qurilma – qo'sh manifold.

III BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TUZILISHINI ANIQLASHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

Organik birikmalarni ajratish, tozalash, analiz va identifikatsiya qilishda fizikaviy va kimyoviy usullar alohida va birgalikda qo'llaniladi. Bu usullarda olingan natijalar asosida organik birikmalarning tuzilishi aniqlanadi.

Organik birikmalarning tuzilishini aniqlash asosida ularning tarkibiga qanday atomlar kirishi, ularning o'zaro bog'lanish tartiblari va fazoviy joylashishini bilish mumkin. Modda tuzilishini aniqlashning bir necha usullari mavjud.

Element analizi usulida atomlararo bog'lar tartibini aniqlashning imkoni yo'q. Hozirda bu usul ko'pincha taklif etilgan tuzilishni tasdiqlash uchunгина ishlatiladi.

1. Optik spektroskopiya

Organik birikmalarning elektromagnit nurlanish bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan *spektral analizning* bir necha turlari mavjud. Bu o'zaro ta'sir tabiatini nuqlanish energiyasi belgilaydi. Energiyaning nurlanishi (ajralishi) yoki yutilishi kvantlangan holda sodir bo'ladi. Uning qiymati $E=h\nu$ ga teng; h - Plank doimiysi, ν - tebranish chastotasi. Elektromagnit nurlanish to'liqin uzunligi bilan quyidagicha bog'langan: $E=hc/\lambda$; ($\lambda=c/\nu$), λ - to'liqin uzunligi, c - yorug'lik tezligi.

1.1. Infraqizil spektroskopiya

Infraqizil (IQ, IR) spektroskopiya va kombinatsion sochilish (KS-) spektroskopiyasi. Birikma IQ sohadagi (to'liqin uzunligi $\lambda = 10^{-4}-10^{-2}$ cm, chastotasi $\nu = 4000-400$ cm⁻¹, energiyasi ~0.1 eV) elektromagnit nurlanish (yorug'lik) bilan ta'sirlashadi (IQ-spektroskopiyada yutilish, KS-spektroskopiyada esa nurlanishning sochilishi-tarqalishi kuzatiladi). Bu yorug'likning yutilishi molekuladagi atom va guruhlarining tebranma va aylanma holati energiyalarining o'zgarishiga olib keladi. Dipol momenti (IQ) yoki qutblanuvchanlikning (KS) o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan molekulalar soni, chastotasi va tebranish intensivligi kabi ma'lumotlar asosida modda tuzilishi aniqlanadi. Usul molekula tarkibidagi ma'lum funksional guruhlar mavjudligini aniqlash, IQ-spektrlarni solishtirish orqali izlanayotgan modda tuzilishlarining o'zaro mosligini tasdiqlash (masalan, yangi modda tuzilishini oldindan ma'lum moddalarga taqqoslash bilan) imkonini beradi.

Molekulada valent va deformatsion tebranishlar kuzatiladi. Valent tebranish (ν) ikki atom orasidagi bog' uzunligi ortishi va qisqarishi bilan sodir bo'ladi.

Valent tebranishi barcha bog'lar uchun bir vaqtda uchirilib, har birida simmetrik (ν_s) va asimmetrik (ν_{as}) tebranishlar kema ket sodir bo'lganda simmetrik (ν_s) tebranishlar bo'linadi:

C-H bog'ining simmetrik valent tebranishi ν_s	C-H bog'ining asimmetrik valent tebranishi ν_{as}	C-H bog'ining valent tebranishi ν

Deformatsion tebranishi (δ) valent burchakning o'zgarishi bilan uchirilib, ham simmetrik (δ_s) va asimmetrik (δ_{as}) tebranish bo'linadi:

C-H bog'ining simmetrik deformatsion tebranishi δ_s	C-H bog'ining asimmetrik deformatsion tebranishi δ_{as}

Organik birikmalar tarkibidagi C-H, O-H, N-H, S-H bog'larining valent tebranishlari IQ-spektrning 3700-2800 cm^{-1} sohasida; C=C, C=N uchbog'lari va allen tipidagi C=C=C qo'sh bog'lar 2500-1900 cm^{-1} sohada; C=C, C=O, C=N, NO₂ kabi qo'sh bog'lar 1900-1300 cm^{-1} sohada; aromatik va geteroaromatik tuzilishdagi molekulalar 1600-1300 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlariga ega bo'lib, funksional guruhlar identifikatsiyasi va modda tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Spektrning C-C, C-O, C-N, N-O bog'lari valent tebranishlari va C-H, O-H, N-H bog'lari deformatsion tebranishlari kuzatiladigan 1300-900 cm^{-1} sohasi juda murakkab bo'lib, ularning biror tebranishga taalluqli ekanligini ajratish mushkul. Ammo birikma tuzilishidagi qisman o'zgarish ham bu sohada spektrning katta o'zgarishiga olib keladi. Bu sohada har bir alohida organik modda o'ziga xos takrorlanmas yutilish chiziqlariga ega bo'lganligi uchun "barmoq izlari" sohasi deb ataladi va moddaning ayni shu modda ekanligini tasdiqlashda ishlatiladi. Bir xil sharoitda olingan ikkita moddaning IQ-spektri o'zaro mos tushsa, ular ayni bitta modda ekanligi isbotlanadi. Ammo enantiomerlarda IQ-spektr bir xil bo'lsada, ular alohida moddalardir. Halqadagi C-H, amin, amid bog'lari deformatsion tebranishlariga mos yutilish chiziqlari 900-650 cm^{-1} sohada kuzatiladi. Ushbu sohada kuchli yutilish chiziqlarining mavjud emasligi analiz qilinayotgan moddaning aromatik emasligini ko'rsatadi.

Alkanlardagi (sp^3)C-H bog'i valent tebranishlari 3000 cm^{-1} sohadan pastda, (sp^2)C-H va (sp)C-H bog'i valent tebranishlari 3000 cm^{-1} sohadan yuqorida kuzatiladi.

Molekulalararo vodorod bog'i hosil qilgan spirillardagi O-H bog'i valent tebranishlari 3300 cm^{-1} sohada kuzatilsa, suyultirilgan eritmalarda vodorod bog'larining hosil bo'lmisligi natijasida ozod O-H bog'i valent tebranishlari ~3600 cm^{-1} sohada kuzatiladi.

Karbonil guruhining valent tebranishlariga mos intensiv yutilish chiziqlari 1850-1650 cm^{-1} sohada; birlamchi va ikkilamchi aminlardagi N-H bog'i valent tebranishlari 3500-3300 cm^{-1} sohada kuzatiladi. Aminlardagi N-H bog'i tebranishlariga mos yutilish chiziqlari intensivligi shu sohadagi O-H bog'i yutilish chiziqlaridan kam bo'ladi. Vodorod bog' hosil qilinishi O-H guruhga nisbatan N-H guruhning yutilish chiziqlariga kam ta'sir qiladi.

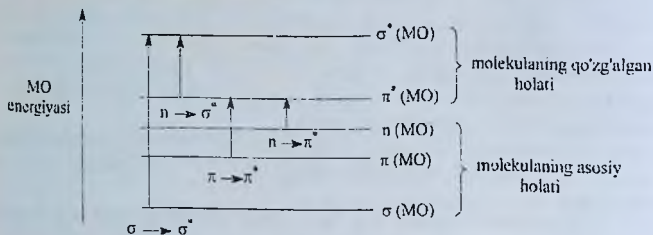
IQ-spektr ma'lumotiga ko'ra organik birikmadagi funksional guruhni aniqlashda dastlab shu guruhning mavjudligini isbotlovchi intensiv yutilish chizig'ini (*xarakteristik chastota*) aniqlash zarur. Chunki har bir funksional guruh bir necha yutilish chiziqlariga ega bo'ladi. Keyingi o'rinda shu funksional guruhga xos boshqa yutilish chiziqlari aniqlanadi.

1.2. Ultrabinafsha va ko'rinadigan nur sohasi spektroskopiyalari

Ultrabinafsha (UB-) spektroskopiya yoki elektron o'tishlar spektroskopiyasi. Molekuladagi yuqori to'lgan elektron pog'onalardan bo'sh pog'onalarga (qo'zg'algan molekular) elektronlar o'tishida moddaning UB yoki ko'rinuvchan nur sohalaridagi elektromagnit nurlanishlarini (to'lqin uzunligi $\lambda = 10^{-6}$ - 10^{-4} cm, chastotasi $\nu = 10^4$ - 10^6 cm^{-1} , energiyasi ~ 10 eV) yutishiga asoslanadi. Odatda UB-spektroskopiya kon'yugirlangan π -bog'lar sistemasi mavjudligi va ularning tafsilotlarini aniqlashda ishlatiladi.

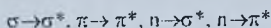
Birikmaga mos UB-spektr yutilishning elektron spektri (YuES) yutilishning molyar koeffitsienti lgc va to'lqin uzunligi λ orasidagi o'zaro bog'liqlikni ifodalovchi grafik tarzida ifodalanadi.

YuES tabiatini tushuntirish molekulyar orbital nazariyasiga asoslanadi. Unga ko'ra molekuladagi elektronlar ma'lum energiyali orbitalarda joylashgan. Oddiy bog'larning elektronlari, ya'ni σ -elektronlar bog'lovchi σ -orbitalda, qo'sh bog'larning π -elektronlari bog'lovchi π -orbitalda joylashadi. Geteroatomlarning bog' hosil qilishda qatnashmagan taqsimlanmagan elektron jufti (n-elektronlar) bog'lamaydigan n-orbitalni egallaydi:



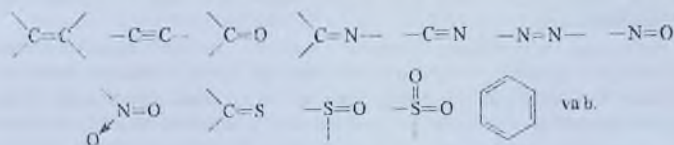
Organik molekullardagi elektron o'tish turlari va energetik darajalarning joylashishi

Molekulaning asosiy holatida bog'lovchi va bog'lamaydigan MO band bo'ladi. Nurlanish kvantini yutganda elektronlar bog'lovchi orbitallardan bo'shashtiruvchi σ^* -, π^* -orbitallarga o'tadi. Organik birikmalar uchun 4 turdagi elektron o'tishlar kuzatiladi:



Masalan, tarkibida faqat oddiy bog'lar tutgan alkan va sikloalkanlarda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish sodir bo'lishi uchun katta energiyali, to'liq uzunligi $\lambda < 200$ nm (uzoq UB-soha) bo'lgan nurlanishni yutiladi. Geteroatomlar tutgan to'yingan birikmalarda (spirtlar, oddiy efirlar, tiollar, aminlar va b.) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish bilan birga $n \rightarrow \sigma^*$ o'tish ham kuzatiladi. Uning energiyasi birmuncha kichik bo'lib, to'liq uzunligi $170 \text{ nm} < \lambda < 230$ nm sohada kuzatiladi. Bu sohalaridagi yutilishlarni qayd qiladigan spektrofotometrlik vakuum kamerali bo'lishi shart. Ammo oddiy spektrofotometrlarning ishchi diapazoni 200 nm dan boshlanadi. Shuning uchun YuES olishda suyuq holdagi alkanlar, sikloalkanlar, to'yingan spirtlar, oddiy efirlar va b. erituvchilar sifatida ishlatiladi.

Organik birikmalardagi $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar ($200 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$) ularni identifikatsiya qilishda muhim ahamiyatga ega. Bu sohadagi nurlanishni yutadigan guruhlar *xromofor guruhlar* deb ataladi. Ularga kamida bitta qo'sh bog'ga ega bo'lgan quyidagi guruhlar kiradi:



Xromofor guruhlarining yutilish maksimumlari molekula tuzilishiga bog'liq holda ma'lum qiymatlarga o'zgarishi mumkin. Yutilish maksimumining to'liq uzunligi katta spektr sohasiga siljishi *batoxrom siljish*, uning to'liq uzunligi qisqa bo'lgan sohaga siljishi esa *gipsoxrom siljish* deyiladi. Xromofor guruhlariga *auksxrom* deb ataluvchi taqsimlanmagan elektron juftga ega bo'lgan ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ va h.k.) guruhlar qo'shilganida to'liq uzunligi va yutilish intensivligining ortishi kuzatiladi.

Molekuladagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos energiya qiymati $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishga nisbatan ancha kamligi sababli yutilish to'liq uzunligi katta sohada kuzatiladi. Masalan, etandagi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishga mos yutilish 135 nm sohada; etilendagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chizig'i 180 nm sohada kuzatiladi.

O'zaro oddiy bog'lar bilan ajratilgan ko'p sonli bir xil xromofor guruhlariga ega molekuladagi yutilish chiziqlari ita shunday guruh tutgan molekulaniki bilan deyarli bitta sohada kuzatiladi, yutilishning intensivligi esa xromofor guruhlar soniga bog'liq holda ortadi. Masalan, etilenda 180nm ($\epsilon_{\text{max}} 10000$) sohada yutilish chiziqlari bo'lsa, geksadien-1,5 da 2ta ajratilgan qo'sh bog'lar 185nm ($\epsilon_{\text{max}} 20000$) sohada yutilish chiziqlarini namoyon qiladi.

Xromofor guruhlari tutash bo'lgan molekulalarda yutilish chiziqlarining intensivligi (masalan, butadien-1,3 da 217nm, ϵ_{\max} 21000) ajratilgan xromofor guruhlari molekulalarining yutilish chiziqlari intensivligidan (masalan, geksadien-1,5 qiymati 185 nm, ϵ_{\max} 20000) katta bo'ladi va to'liq uzunligi katta sohada kuzatiladi.

Geteroatomning bo'linmagan elektron juftiga tegishli $n \rightarrow \sigma^*$ o'tish boshqa elektron o'tishlarga nisbatan eng kichik energiya talab qiladi va to'liq uzunligi eng katta sohada, kam intensivlikda kuzatiladi. Masalan, pentadien-1,3 225 nm sohada ($\pi \rightarrow \pi^*$) intensiv yutilish chiziqlariga ega. Akrolein esa yuqori ($C=C$, $\pi \rightarrow \pi^*$, λ_{\max} 203 nm, ϵ_{\max} 10000) va past intensivlikdagi ($C=O$, $n \rightarrow \pi^*$, λ_{\max} 345 nm, ϵ_{\max} 20) yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Ayib o'tish lozimki, bir xil simmetriyaga ega bo'lgan MO orasidagi elektron o'tishlar ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$) simmetriya bo'yicha ruxsat etilgan o'tish bo'lib, yuqori intensivlikda namoyon bo'ladi; simmetriya bo'yicha ruxsat etilmagan $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarning ehtimolligi kam bo'lganligi uchun past intensivlikka ega bo'ladi. Intensivlikning ortishi *giperxrom ta'sir*, intensivlikning kamayishi *gipoxrom ta'sir* deb ataladi.

Tutash elektron sistema yopiq halqa hosil qilgan aromatik birikmalar spektri o'ziga xos bo'ladi. Masalan, benzolning UB-spektrida $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlarga mos 3ta chiziq (λ_{\max} 184nm, ϵ_{\max} 60000; λ_{\max} 204nm, ϵ_{\max} 7400; λ_{\max} 255nm, ϵ_{\max} 220) kuzatiladi.

Spektrdagi o'zgarishlar kimyoviy reaksiya vaqtda organik birikma tuzilishidagi o'zgarishlarni nazorat qilish imkonini beradi. Jumladan, funksional guruhning ionlanishi yutilish spektriga sezilarli ta'sir qiladi. Masalan, anilinning kislotali muhitda protonlanishi natijasida azotning juft elektronlari bilan benzol halqasi orasidagi tutashish yo'qoladi. Natijada fenilammoniy-ionining spektrida gipsoxrom siljish kuzatiladi va uning spektri benzolniki bilan mos keladi.

Birikma	λ_{\max} nm, (ϵ_{\max})	λ_{\max} nm, (ϵ_{\max})
$C_6H_5NH_2$	230 (8600)	280 (1430)
$C_6H_5NH_3^+$	203 (7500)	254 (160)
C_6H_6	204 (7600)	255 (220)

Shuningdek, fenollarning ishqoriy muhitda fenolyatlarga o'tishi natijasida – OH guruhga nisbatan kuchli elektrondonor ta'sirga ega bo'lgan manfiy zaryadli O atomi spektrda yutilish to'liq uzunligining batoxrom siljishiga olib keladi. Demak, elektrondonor yoki elektronakseptor guruhlar ta'sirlarining ortishi spektrdagi batoxrom siljishga, o'rinbosarning ionlashishi natijasida tutash sistemadan chiqishi esa gipsoxrom siljishga sabab bo'ladi.

2. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyalari

Yadro magnit rezonansi (YaMR) xususiy magnit momentiga (spinga) ega bo'lgan atom yadrolari saqlagan modda radiochastotali diapazondagi elektromagnit nurlanishni yutish xossasiga asoslanadi. YaMR kimyoviy tuzilishni aniqlashning

asosiy usullaridan biri bo'lib, molekulaning fazoviy tuzilishi va o'zgarish dinamikasini o'rganish imkonini ham beradi.

Nurlanish bilan ta'sirdagi yadrolarga bog'liq holda YaMRning bir necha turlari bo'ladi. Masalan, *proton magnit rezonansi* (PMR yoki ^1H YaMR) molekuladagi ^1H atomlarining joylashishini aniqlash imkonini beradi. ^{13}C YaMR molekuladagi uglerod atomlari soni va turini aniqlash, uglerod skeleti shaklini o'rganishda ishlatiladi. ^{19}F YaMR molekulada fluor atomlari mavjudligi va ularning holatini o'rganishda qo'llaniladi. ^{31}P YaMR molekuladagi fosfor atomlarining joylashishi va valent holatlarini aniqlash imkonini beradi. Boshqa izotoplar asosidagi YaMR usullari ham bo'ladi (masalan, ^{15}N , ^{17}O).



900 MGs chastotada ishlaydigan YaMR (Birmingem)



Bruker 700 MGs YaMR spektrometri

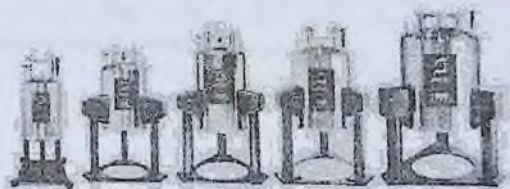


Materialshunoshlik Milliy institutidagi YaMR (Yaponiya)

Spinlari nolga teng bo'lgan ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S kabi izotoplarni YaMR usulida kuzatishning imkoni yo'q.

Birikmaning ^1H YaMR spektrini olish uchun 0.4 ml suyuq modda yoki 0.2 mol/l konsentratsiyadagi (~5-10 mg modda) eritma yetarli bo'ladi. Ishlatiladigan erituvchi tarkibida protonlar bo'lmasligi kerak. Odatda ^1H YaMR spektrda CDCl_3 , CD_3OD , CD_3COCD_3 , C_6D_6 , D_2O kabi deuteriyli erituvchilar ishlatiladi.

YaMR spektr olinish usulidan qat'iy nazar u radiochastotali nurlanishning yutilish intensivligi va nurlantiruvchining chastotasi orasidagi bog'liqlik sifatida qayd qilinadi. Zamonaviy organik kimyoda ishchi chastotasi 400 dan 1000 MGs gacha bo'lgan spektrometrlar ishlatiladi.



Turli avlod YaMR uskunalari

^1H YaMR spektr alohida protonlarga tegishli bo'lgan rezonans signallar to'plami shakliga ega. U kimyoviy siljish qiymati, signalning multipletligi va spin-spin o'zaro ta'sir konstantasi, signal intensivligi kabi kattaliklardan tashkil topadi.

Proton atrofidagi elektron tuzilishga ko'ra ularning rezonans signallari siljishi — *kimyoviy siljish* (k.s.) deyiladi. Yagona protonning yutilish chastotasini aniqlashning imkoni yo'q. Shuning uchun k.s.ni baholashda ma'lum protonning yutilish chastotasi *etalon* sifatida olingan modda protoni chastotasi bilan solishtiriladi. Etalon sifatida 12ta kimyoviy ekvivalent (rezonans signallari mos keluvchi) protonlarga ega bo'lgan tetrametilsilan (CH_3)₄Si (TMS) ishlatiladi. Tetrametilsilanning ¹H YaMR spektrida ita intensiv signal bo'lib, uning k.s. qiymati 0 deb olinadi. Kimyoviy siljish δ nisbiy birlik bo'lgan millionlar ulushida (m.u.) quyidagi formula asosida hisoblanadi: $\delta = (v_{\text{namuna}} - v_{\text{TMS}}) / v_0 \cdot 10^6$. Bunda v_{namuna} — o'rganilayotgan namunadagi protonning rezonans chastotasi, v_{TMS} — etalon (TMS) protonlarining rezonans chastotasi, v_0 — uskunaning ishchi chastotasi. Millionlar ulushidagi k.s. δ qiymati spektrometrlarning ishchi chastotasiga bog'liq emas, bu turli spektrometrlarda qayd qilingan ma'lumotlarni solishtirish imkoniyatini beradi.

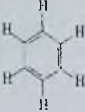


Protonning k.s. qiymatiga qo'shni atom va guruhlar sezilarli ta'sir qiladi. Chunki u proton atrofidagi elektron zichlikka va qo'shni atomlarda yuzaga keladigan ikkilamchi magnit maydonlariga bog'liq. Protonning elektron zichligi elektrondonor o'rinbosarlar ta'sirida ortadi, bu esa signalning kuchli maydonga siljishiga olib keladi. Elektronakseptor guruhlar qarama-qarshi yo'nalishda ta'sir ko'rsatadi. Masalan, ¹H YaMR spektrda -CH₃ guruhi protonlarining k.s. qiymati qo'shni guruhning elektronlarni tortish kuchi kamayganida kuchli maydon tomon siljishi quyidagicha bo'ladi:

	CH_3F	CH_2OH	CH_3O	CH_3NH_2	CH_3I	CH_3SH	CH_3Cl
$\delta, \text{m.u.}$	4.3	3.4	2.7	2.5	2.2	2.1	0.23
	$\xrightarrow{\text{signal kuchli maydon tomon siljidi}}$						

Proton atrofida bir nechta o'rinbosarlar bo'lsa, ularning k.s. qiymatiga ta'siri additiv ravishda (o'zaro qo'shilib) ortadi. Masalan:

	CH_2Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\delta, \text{m.u.}$	3.06	5.33	7.24

Protonga π -elektron sistemalardagi ikkilamchi magnit maydonining ta'siri natijasida bunday sistema protonlari alkanlarning protonlariga nisbatan kam darajada ekranlanadi va kuchsiz maydonda namoyon bo'ladi:

			
$\delta, \text{m.u.}$	7.26	5.28	0.86

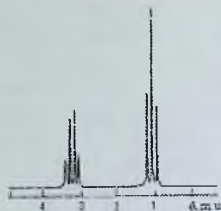
Birikma tuzilishini aniqlashda ¹H YaMR spektrdagi signal intensivligi katta ahamiyatga ega. U rezonans egri chizig'i tagidagi maydon kattaligi bilan aniqlanadi. Bu maydon kattaligi esa bir xil turdagi protonlar soniga proporsional

bo'ladi. Signal intensivligi egri chiziq ko'rinishida qayd qilinadi. Har bir signal sohasida balandligi signal maydoniga proporsional bo'lgan bo'lakcha mavjud. Bu bo'lakchalar balandligining egri chiziqqa nisbati turli tipdagi protonlarning miqdorlari nisbatini ko'rsatadi. Shunday qilib, ^1H YaMR spektrdagi signallar soni modda namunasida nechta turdagi ekvivalent protonlar bo'lishini, k.s. protonlarning ma'lum guruhga tegishligini, signal intensivligi esa har qaysi turdagi protonlar miqdorini ko'rsatadi.

^1H YaMR spektrdagi signalning shakli modda tuzilishini aniqlashda muhimdir. Molekula tarkibidagi boshqa protonlardan yetarlicha uzoqlikdagi bir xil turdagi protonlar yagona maksimumga ega tor cho'qqi ko'rinishidagi rezonans signal hosil qiladi (*singlet signal, s*). Turli tipga kiruvchi protonlar (elektron qurshovi yoki geometrik joylashishi turlicha) 2 yoki 3 kovalent bog' bilan ajralgan bo'lsa, ularning rezonans signallari bir xil masofada joylashgan turli intensivlikdagi bir nechta chiziqqlarga ajraladi. Bunday signal *multiplet* deb ataladi, protonlarning bunday ta'siri esa *spin-spin ta'sir* deyiladi. Spin-spin ta'sir ekvivalent bo'lmagan qo'shni protonlarning magnit maydonlari o'zaro ta'sirlashishi natijasida yuzaga keladi, shuningdek, ular orasidagi masofa 2-3 kovalent bog'dan ortmasligi lozim. Multipletning yaqin chiziqqlari orasidagi masofa gerlarda (Gs) o'lchanadi va *spin-spin ta'sir konstantasi* (J) deb ataladi. Signalning bo'linish darajasi (multipletligi, m) qo'shni protonlar soniga bog'liq bo'lib quyidagi formula asosida topiladi: $m = n + 1$ (n - qo'shni protonlar soni). Masalan, metilpropionatning $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ^1H YaMR spektrida $-\text{OCH}_3$ guruhi protonlari spin-spin ta'sirga uchramaydi va singlet shaklida namoyon bo'ladi, metil $-\text{CH}_3$ guruhning 3ta ekvivalent protonlari 2ta qo'shni protonga ega ($-\text{CH}_2-$) bo'lib, spin-spin o'zaro ta'sir natijasida ($m = n + 1 = 2 + 1 = 3$) *triplet* (t) shakldagi signal hosil qiladi. Metilen guruhi $-\text{CH}_2-$ protonlari esa metil guruhning ($-\text{CH}_3$) 3ta protoni ta'sirida ($m = n + 1 = 3 + 1 = 4$) *kvarlet* (k, q) shakldagi signalni beradi. Agar signalning ajralishi 2 va undan ortiq guruhlarning ekvivalent bo'lmagan protonlari spin-spin ta'siri natijasi bo'lsa, signal multipletligi har bir guruh alohida ta'sir qilgandagi multipletliklar ko'paymasi sifatida aniqlanadi. Multipletlik berilgan proton atrofidagi protonlar sonini ko'rsatadi. Spin-spin ta'sir konstantasi J (qiymati 0 dan 20 Gs gacha) o'zaro ta'sirlashayotgan protonlarning kimyoviy bog'lari tabiati va fazoviy joylashishiga (*sis-, trans-, ekvatorial, aksial*) bog'liq. Bu ^1H YaMR spektr yordamida molekulaning fazoviy tuzilishini o'rganish imkonini beradi.

Proton turi					
J, Gs	12-16	12-15	7-10	6-8	2-9
Proton turi					
J, Gs	1-3	0-3,5	0-3	0-1	

Dietilning ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ^1H -YaMR-spektri molekula tarkibida ikki xil turdagi protonlar borligini ko'rsatadi. Triplet ($\delta = 1.1$ m. u.) – metil CH_3 - guruhlari protonlarining signallari, kvartet ($\delta = 3.3$ m. u.) – metilen- CH_2 -guruhlari protonlarining signallari. Qo'shni atomlardagi protonlarning spin-spin ta'siri natijasida YaMR-spektr signallari ajraladi, signalning mulqatligi o'zaro ta'sirda qatnashayotgan protonlar soniga bog'liq.



3. Mass-spektrometriya

Yuqorida keltirilgan spektroskopik usullarda modda molekulasi parchalanmaydi. Ulardan farqli o'laroq *mass-spektrometriya*da ma'lum sharoitlarda (elektron zarba, kimyoviy ionlashtirish va b.) modda ion holatga o'tadi, natijada hosil bo'lgan molekulyar ion yoki uning bo'linishidan hosil bo'lgan qismlarining massalari qayd qilinadi.

Elektron zarba ta'sirida ionlantirishda gaz fazadagi modda tezlashtirilgan elektronlar oqimi bilan bombardimon qilinadi. Dastlab neytral (M) molekuladan ita elektron ajraladi va musbat zaryadlangan ion - molekulyar ion (kation-radikal M^+) hosil bo'ladi. U keyinchalik kichik bo'laklar (fragment ion yoki molekularlar)ga parchalanadi. Bu vaqtda bog'lar uzilishi natijasida ichkimolekulyar qayta-guruhlanishlar sodir bo'ladi. Kuchli elektrostatik maydonda tezlashgan musbat zaryadlangan ionlar o'zgaruvchan magnit maydonida massaning zaryadga (m/z) nisbati bog'liqligi sifatida taqsimlanadi va spektr shaklida qayd qilinadi. Odatda zaryad 1 bo'lganligi sababli m/z kattalik zarrachalarning massa o'lchovi hisoblanadi. Mass-spektrda har bir musbat zaryadli ion alohida signal (pik) tarzida kuzatiladi, uning holati ionning massasi bilan aniqlanadi. Signal intensivligi (balandligi) shunday massali ionlar miqdoriga proporsional bo'ladi.

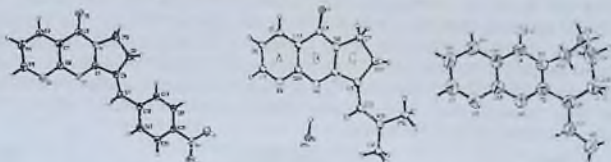
Elektronlar oqimi energiyasi ~ 10 eV bo'lganda intensivligi katta pik molekulyar ionga tegishli bo'ladi. Yuqori energiyali ionlantirishda (odatda 70 eV) molekulyar ion bo'linishi hisobiga uning intensivligi kamayadi. Molekulyar ionning parchalanish yo'nalishi molekula tuzilishiga bog'liq. Shuning uchun har qaysi individual moddaga xos mass-spektr bo'ladi. Umuman olganda ionlarning parchalanishi organik reaksiyalar qonuniyatlariga bo'ysunadi, zaryad taqsimlanishi va parchalanishda hosil bo'ladigan zarrachalar barqarorligi bilan aniqlanadi. Molekulyar ion massasining zaryadiga nisbati tekshirilayotgan modda molekulyar massasiga mos keladi.

Mass-spektrometriya organik birikmalar tuzilishini aniqlash, ularni identifikatsiya qilish va moddaning molekulyar massasini, ba'zan esa turli funksional guruhlar mavjudligini aniqlashda ishlatiladi. Usulning sezgirligi juda yuqori (HRMS), natija olish uchun juda kam miqdordagi (10^{-12} g gacha) namuna yetarli bo'ladi.

4. Rentgen tuzilish tahlili

Rentgen tuzilish tahlili (rentgen-difraksiyon tahlili) - modda tuzilishini aniqlashning difraksiyon usullaridan biri. U uch o'lichamli kristall panjarada rentgen nurlarining difraksiyasiga asoslanadi. Kristallardagi rentgen nurlarining difraksiyasi Laue tomonidan kashf etilgan, bunday difraksiya hodisasi Vulf va Bregglar tomonidan nazariy asoslab berilgan (Vulf-Bregg sharoiti). Rentgen tuzilish tahlili usuli esa Debay va Sherrerlar tomonidan ishlab chiqilgan.

Bu usulda moddaning atom tuzilishi, elementar yacheykalaning fazoviy guruhi, uning o'lichamlari va shakli, kristall simmetriyasi turlari aniqlanadi. Rentgen tuzilish tahlili modda tuzilishini aniqlashning keng tarqalgan usuli bo'lib, oddiyligi va arzonligi bilan ajralib turadi.



Rentgen tuzilish tahlili asosida olingan (*E*)-9-(4-nitrobenzilden)-8,9-digidropirido[2,3-*d*]pirrolo-[1,2-*a*]-pirimidin-5(7H)-on, (*E*)-9-(*N,N*-dimetilaminometiliden)-8,9-digidropirido[2,3-*d*]pirrolo-[1,2-*a*]pirimidin-5(7H)-on va (*E*)-11-(aminometiliden)-10,11-digidropirido[2,3-*d*]-azepano[1,2-*a*]-pirimidin-5(7H)-onlarning fazoviy tuzilishi

Analitik kimyo usullari. Bu usul bilan maxsus kimyoviy reaksiyalar yordamida ba'zi funksional guruhlar mavjudligi aniqlanadi. O'zgarishlar ko'rish orqali (vizual) yoki boshqa usullar vositasida qayd qilinadi.

Keltirilgan usullar yordamida noma'lum moddaning tuzilishini to'la aniqlash mumkin.

5. Xromatografiya usullari

Organik birikmalarni ajratish va tozalashda xromatografiya usullari (M.S. Svet tomonidan kashf etilgan) yetakchi o'rin tutadi. Xromatografik usul harakatchan (suyuq yoki gaz) va harakatsiz (qattiq yoki suyuq) fazalar orasida moddalarning turlicha taqsimlanishiga asoslanadi. Moddalarni ajratish qanday fazada olib borilishiga ko'ra: *gaz*, *gaz-suyuqlik* va *suyuqlik xromatografiyalarga* bo'linadi. Ajratilayotgan moddalarning xromatografiya fazalari bilan qanday ta'sirda bo'lishiga ko'ra *adsorbsion*, *taqsimlanish*, *ion-almashinish*, *gel-xromatografiya* va *elektroforez* kabi turlarga bo'linadi. Xromatografiya jarayoni kolonkalarda, yuqqa qat'lanlarda va qog'ozda amalga oshiriladi.

Adsorbsion xromatografiya ajratilayotgan moddalar aralashmasidagi komponentlarning qattiq adsorbentga (harakatsiz faza) nisbatan har xil darajada adsorbsiyalanishiga asoslanadi. Turli funksional guruhlariga ega bo'lgan organik birikmalarning adsorbsiyalanish qobiliyati quyidagi qatorda ortadi:

uglevodorodlar < oddiy efirlar < nitrobirikmalar < ulmashgan aminlar < murakkab efirlar < aminlar < spirklar < amidlar < karbon kislotalar

Yuqori alifatik uglevodorodlarga nisbatan aromatik uglevodorodlar kuchli adsorbsiyalanadi, to'yingan uglevodorodlarga nisbatan to'yinmagan uglevodorodlar va hk

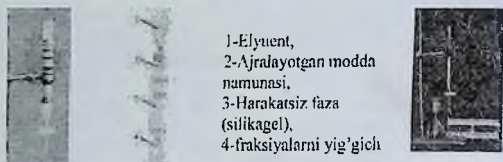
Adsorbent sifatida kukun holdagi faol ko'mir, Al_2O_3 , silikagel- SiO_2 , kraxinal, seolitlar va b. ishlatiladi. Adsorbsion xromatografiyaning kolonkali va yupqa qatlamdagi turlari keng tarqalgan. Odatda adsorbent bilan to'ldirilgan, shisha naychadan iborat kolonkaga moddalar aralashmasi eritilgan holda solinadi. Ular kolonka orqali o'tish jarayonida bir-biridan ajraladi. Kolonkaga quyulib turadigan harakatchan faza - erituvchi (elyuent) yordamida adsorbsiyalangan moddalar turli tezliklarda yuvilib tusha boshlaydi (suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi). Ajralgan holdagi moddalar eritmasi (elyuat) kolonkadan tushayotganda bir necha fraksiya (qism)larda alohida idishlarga yig'iladi. Erituvchilarning desorbsiyalash (elyuirlash) qobiliyati ularning dielektrik singdiruvchanligi bilan deyarli mos keladi: suv (81), metanol (31.2), etanol (25.8), atseton (21.3), etilatsetar (6.1), xloroform (5.2), dietilefir (4.4), benzol (2.3), uglerodtetraxlorid (2.2), siklogeksan (2), petroley efiri (1.9) va b.

Yupqa qatlam xromatografiyasi (YuQX) organik birikmalar aralashmalarini ajratishning tezkor usullaridan biri. Shisha yoki alyuminiy plastinkaga yotqizilgan sorbentning yupqa qatlamiga ajratiladigan aralashma eritmasidan bir necha nuqtalar ko'rinishida tomiziladi. Xromatografik kamerada harakatchan faza (elyuent) plastinka bo'ylab pastdan yuqoriga ko'tarilganda aralashma tarkibidagi moddalar bir-biridan ajraladi. Rangsiz moddalar plastinkani turli kimyoviy reagentlar bilan ishlov berish (purkash va ochiltirish) orqali ranglar hosil qilish yo'li bilan aniqlanadi. Lyuminescent indikatorli tayyor "Silufol" plastinkalari ishlatilganida moddalarning dog'larini UB-nur orqali ko'rish mumkin. Xromatogrammadagi modda dog'lari R_f qiymati bilan xarakterlanadi. U moddaning harakat qilgan masofasini erituvchi harakati masofasiga bo'lish orqali hisoblab topiladi.



Qog'oz xromatografiyasi namunalari

Taqsimlanish xromatografiyasi ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqlik yoki harakatsiz suyuq va gaz fazalarda turlicha taqsimlanish koeffitsientlariga ega bo'lgan moddalarni ajratishda ishlatiladi. Harakatsiz faza sifatida maxsus suyuqlik bilan bo'ktirilgan qattiq tashuvchi ishlatiladi, harakatchan faza esa erituvchi (suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi) yoki gaz (gaz-suyuqlik xromatografiyasi, GSX) bo'lishi mumkin. Taqsimlanish xromatografiyasi kolonkalarda yoki qog'ozda olib boriladi.



Analizotda ko'pincha harakatsiz fazalar ko'pligi sababli gaz-suyuqlik xromatografiyasi keng ishlatiladi. GSXda namunaning komponentlarga ajralishi harakatlanuvchi gaz faza va harakatsiz suyuq fazalar orasida ko'p takrorlanuvchi jarayon natijasida yuzaga keladi. Komponentlarning harakatlanish tezligi ularning uchuvchanligiga va harakatsiz suyuq fazada erish xususiyatiga bog'liq. Suyuq fazada eruvchanligi kam va yuqori uchuvchanlikka ega komponent berilgan temperaturada kolonkada tezroq harakatlanadi va aksincha, uchuvchanligi kam va eruvchanligi yuqori komponent sekin harakatlanadi. Harakatchanlik qanchalik katta bo'lsa, moddaning kolonkada ushlanish vaqti shunchalik kam bo'ladi.

Harakatsiz fazani tanlash ajratilayotgan moddalarning qutbliligi va yodod bog'lar hosil qilishiga bog'liq. Qutbli sorbentlarni ajratish uchun qutbli harakatsiz fazalar, qutblizilarni ajratish uchun esa qutbsizlari kerak bo'ladi. Qutblilik muhimlash funktsional yordamining fizik o'zaro ta'sir selektivligi kabi xossalarni ham qamrab oladi. Bunda ta'sirlarning yig'indisi muvofiq olinadi. Masalan, dipollarning o'zaro orientatsiyasi, induktiv va dispersiya kuchlar, yodod ko'priklarining hosil bo'lishi va h.k. Moddalarning G5Xda ushlabotiladigan farq maxsus va maxsus bo'lmagan o'zaro ta'sirlar orqali aniqlanadi. Qutbsiz birikmalar odatda ularning qutbsiz temperaturalariga mos holda ajraladi. Bir xil temperaturada qaynayotgan qutbli birikmalar qutbsiz harakatsiz fazada qutbsiz birikmalarga nisbatan kam ishlatiladi. Qutbli birikmalar qutbsiz ushlabotish vaqti harakatsiz faza qutbliligi ortib borishi bilan ortadi va aksincha. Moddalarning turiga qarab harakatsiz fazalar o'zgarishi mumkin.

Yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasi. Bu usul moddalarni o'zaro ta'sir o'zgarish muvofiq zamonaviy shakllaridan biri bo'lib, kolonkalarde olib boriladi. Ushbu yuqori bosimga chidamli, diametri 50 μm dan kichik bo'lgan bir xil o'lchamdagi zarrachalarni olib ishlatilishi beradi. Bu zarrachalar odatda markaziy qattiq qisim (masalan, shisha) va tor qavatli qavatli ushbu qisim (masalan, kremniy)lardan iborat bo'lib, o'lchami kichik va zarrachalari yuzasi kattaligi ushbu adsorbsion xromatografiyada ishlatilib, yuqori samaradorligini ta'minlaydi. Agar zarrachalar tegishli harakatsiz faza bilan qoplasa, yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasini taqsimlash xromatografiyasi usuli sifatida ishlatish mumkin.

Tayyorlangan kolonkalarining barqarorligini ta'minlash maqsadida harakatsiz fazani odatda tashuvchi bilan kimyoviy (odatda murakkab yoki oddiy efir yordamida) bog'lanadi. Oddiy efir bog'i murakkab efir bog'iga nisbatan muhsulot barqarorligini ko'proq ta'minlaydi, murakkab efir bog'i qutbli erituvchilar ta'sirida o'zgarishi, masalan gidrolizlanishi mumkin. Masalan, oksidatsion bilan qoplangan faza zarrachalarida uglevodorod zanjiri yuqqa kremniy qavatiga oga shisha bilan oddiy efir bog'i yordamida bog'lanadi va bu teskari fazali sistemning yuqori samaradorligini va mutlaq barqarorligini ta'minlaydi. Xromatografiyani olib borishda bu zarrachalar ingichka kolonkaga joylashtiriladi (ichki diametri 2-4mm). Uzunligi 1m gacha bo'lgan kolonkaga joylashtirilgan bunday mayda material, harakatchan faza oqimiga sezilarli qarshilik hosil qiladi, shuning uchun ham yuqori bosim ishlatiladi. Odatda kolonkalar 20-30 cm uzunlikda, miedoriy analorda oqim tezligi 1-3ml/daqqa, bosim 28 MPa gacha bo'ladi. Hozirda samaradorligi yuqori bo'lgan 5mm diametri Si zoldirlari mayud bo'lib, ularning yuzasi 300 m^2/g ga yetadi. Katta o'lchamli zarrachalarni kolonkalarga quruq holda, 5mm diametri zarrachalarni esa suspenzion usulida to'ldiriladi.

Adsorbsion va taqsimlanish usullaridan tashqari, yuqori bosim prinsipi ishlatilish xromatografiyasida ham ishlatiladi, buning uchun yetarlicha maydalangan, bosimga chidamli smolalar zarur bo'ladi. Ilozlarining asosiy qismlari nasos, kolonka, tegishli detektor sistemasi va kuchaytirgich, ular qayd qiluvchi uskunaga bog'langan, bunda lentasimon yozish uskunasi, signallarning vaqtga bog'liqlik grafisini tasvirlaydi yoki elektron integratorlarda foydalaniladi. Detektorlar sifatida sindirish ko'rsatkichi yoki fluoressensiyaga asoslanib ishlayotgan UV-spektrofotometriya uskunasi ishlatiladi.

Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YuSSX) - moddalarning murakkab aralashmalarini ajratishning samarali usullaridan biri. Xromatografik ajratish asosida aralashma tarkibidagi komponentlarning fazalar ajralishi chegarasida *Van-der-vaals* (asosan molekulyararo) kuchlari ta'siriga uchrashi yotadi. YuSSX o'rganilayotgan aralashma juda murakkab bo'lgan holda uning nisbatan soddaroq aralashma holiga keltirish maqsadida ham qo'llaniladi. Olingan soddaroq aralashma keyinchalik boshqa fizik-kimyoviy yoki xromatografiya uchun ishlab chiqilgan maxsus asularda o'rganuladi.

Suyuqlik xromatografiyasi prinsipi aralashma komponentlarini o'zaro aralashmayotgan fazalar orasida muvozanatda bo'ladigan taqsimlanishiga asoslanadi. Bunda fazalardan biri harakatsiz va ikkinchisi harakatlanadigan bo'ladi.

YuSSXda yuqori bosim (~40 MPa) va mayda donador (odatda 3-5 μm , hozirda 1.8 μm gacha) sorbentlar ishlatiladi. Bu moddalarning murakkab aralashmalarini tez va to'liq ajratish imkonini beradi (tahlilning o'rtacha vaqti 3-30 daq). YuSSX kimyo, metallurgiya, biologiya,

biotexnologiya, tibbiyot, oziq-ovqat sanoati, atrof muhitni muhofaza qilishda, dori vositalarini tahlil qilish va ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Tahlil qilinayotgan yoki ajratilayotgan moddalarning ajratilish mexanizmi ko'ra YuSSX adsorbsion, taqsimlanish, ion-almashinish, eksklyuzion, ligand-almashinish va boshqa turlarga bo'linadi. Amalda esa moddalar aralashmasini ajratish bir vaqtning o'zida barcha mexanizmlarda sodir bo'ladi. Masalan, eksklyuzion ajratish adsorbsion ta'sirlar bilan qiyinlashadi, adsorbsion ajratish esa taqsimlanish bilan va aksincha. Namuna tarkibidagi moddalarning ionlanish darajasi, asoslik yoki kislotaliligi, molekulyar massalari, qutblanuvchanligi va boshqa parametrlari orasida farqlar qanchalik katta bo'lsa, ularni ajratishda boshqa mexanizmining namoyon bo'lish ehtimolligi yuqori bo'ladi.

O'rtacha fazali YuSSXda harakatsiz faza harakatlisiga nisbatan qutbliroq, shuning uchun elyuent tarkibida qutbsiz erituvchi ko'proq bo'ladi:

geksan : izopropanol = 95:5 (kam qutbli moddalar uchun)

xloroform : metanol = 95:5 (o'rtacha qutbli moddalar uchun)

xloroform : metanol = 80:20 (kuchli qutblangan moddalar uchun)

Taskari fazali YuSSXda harakatsiz fazaning qutbliligi harakatli fazanikiga nisbatan kam, shuning uchun elyuent tarkibida har doim suv bo'ladi. Bu usulda biologik faol moddani harakatli fazada to'la eritish mumkin, UB-detektorlarini ishlatish imkoniyati mavjud. Barcha harakatli fazalar o'zaro aralashadi, gradient elyuirlashni amalga oshirish, kolonkani tezda regeneratsiya qilish mumkin. YuSSX uchun matritsa sifatida noorganik (SiO_2 , Al_2O_3) birikmalar yoki organik polimerlar (divinilbenzol bilan tikilgan polistirol yoki polimetakrilat) ishlatiladi. Silikagel ishlatish keng tarqalgan. YuSSXda g'ovaklar o'Ichami katta ahamiyatga ega. Ular qanchalik kichik bo'lsa, elyuirlanayotgan modda molekularining ular orqali o'tishi shunchalik qiyin bo'ladi, natijada sorbentlarning sorbsion sig'imi kam bo'ladi. G'ovaklar qanchalik katta bo'lsa, sorbent zarrachalarining mexanik mustahkamligi shunchalik kam, sorbsion sirt qanchalik kam bo'lsa, samaradorlik ham shunchalik past bo'ladi.

Optik faol sorbentlarda ratsenatlarini ajratish uchun affin xromatografiyasidan foydalaniladi. *Affin xromatografiyasi* — ajratilayotgan aralashmaning inert tashuvchiga o'rnatilgan ligand bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Qo'shimcha modda sifatidagi biologik faol birikmalar (oqsillar, fermentlar) organik ligand bilan maxsus biokimyoviy ta'sirlashadi. Masalan: antitelo-antigen, gonnon-retseptor va b. Bu ta'sir o'ta spetsifik (maxsus) bo'lib, affin xromatografiyasining samaradorligini va keng tarqalganligini ta'minlaydi.

6. Moddalarning rangi

Organik birikmalarining rangi ularning molekulasini tuzilishiga bog'liq. Moddaning rangi uning ko'rinuvchan sohadagi (400-760 nm) elektromagnit nurlanishni yutish qobiliyati bilan tushuntiriladi. Inson ko'zi jismni yutilganiga nisbatan qo'shimcha rang holatida ko'radi.

Modda molekulasini to'liq uzunliklari qisqa bo'lgan sohadagi numi yutsa ravshan ranglar (qizil, ko'k, yashil va b.), ko'rinuvchan sohaning keng diapazonli sohasidagi numi yutganida esa yorqin bo'lmagan ranglar (jigar rang, to'q qizil, mosh rang va b.) hosil bo'ladi. Modda ko'rinuvchan sohaning barcha spektrlarini yutsa qora yoki kulrang, bunday nurlanishlarni yutmaydigan moddalar rangsiz bo'ladi. Shu sohadagi energiyani molekula yutganida π -bog' elektronlari qo'zg'algan holatga, bo'linmagan elektron juftlar (n -elektronlar) esa yuqori energiyali bo'shashtiruvchi MO larga o'tadi (π^* -MO).

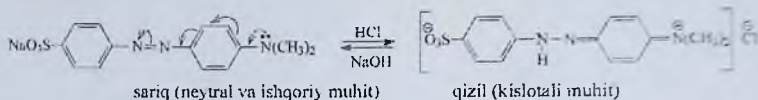
Demak, ko'rinuvchan sohadagi yutilishlar va unga bog'liq rang paydo bo'lishi $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ -o'tishlar bilan bog'liq. Kon'yugirlangan qo'sh bog'li birikmalarda $\pi \rightarrow \pi^*$ -o'tish oson amalga oshadi. Nurlanishni yutadigan molekula qismlari *xromofor guruhlar* deb ataladi (Virta, 1876y, grek. *xromos* - rang va *foros* - tashuvchi).

Asosiy xromoforlar: yetarlicha uzunlikdagi kon'yugirlangan qo'sh bog'lar sistemasi, azoguruh -N=N-, xinoid guruh, nitroguruh -NO₂, nitrozoguruh -N=O va b. Rang paydo bo'lishi uchun odatda shunday guruhlarining bittasi yetarli bo'ladi. Molekula tarkibi tutash holdagi bir necha xromofor guruhlar bo'lganida rang intensivligi ortadi. Animo moddalarni bo'yoq sifatida

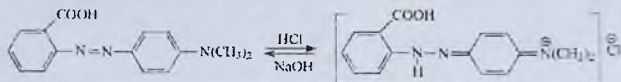
ishlatish uchun xromofor guruhlardan tashqari ular bilan tutashuvda bo'ladigan va ularning rangini ravshanlashtiradigan guruhlilar bo'lishi shart. Bunday guruhlilar "auksoxromlar" deyiladi (grek. aukseo - oshiraman). Asosiy auksoxromlar: -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -SH va h.

To'liq uzunligi, nm	Spektr rangi (yutilim nurlanish)	Qo'shimcha rang (modda rangi)	Uzgarish
400—435	Binafsha	Sarg'ish yashil	Ratvorini oqish
435—480	Ko'k	Sariq	
480—490	Zangori ko'k	To'q mallarang	
490—500	Ko'kintir yashil	Qizil	
500—560	Yashil	Qirmizi (pushti)	
560—580	Sarg'ish yashil	Binafsha	Qisqartirib oqish
580—595	Sariq	Ko'k	
595—605	To'q mallarang	Zangori ko'k	
605—730	Qizil	Ko'kintir yashil	
730—760	Qirmizi (pushti)	Yashil	

Odada +M-ta'sirga ega bo'lgan guruhlilar auksoxrom xossasiga ega bo'ladi. Auksoxrom guruhlilar bo'yoqning rangini kuchaytiribgina qolmasdan, uning bo'yaladigan mato bilan o'zaro bog'lanishini ham kuchaytiradi, natijada yuvuvchi vositalar ta'sirida bo'yoqning yuvilib ketishi kamayadi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra nitro-, nitrozo-, azo-, trifenilmetan, antraxinon, indigold va boshqa turdagi kiruvchi bo'yoqlar bo'ladi. Ular orasida azobo'yoqlar ko'p tarqalgan bo'lib, ular jun, sun'iy matolar, teri, qog'oz va boshqa narsalarni bo'yashda ishlatiladi. Ayrim azobo'yoqlar rangi pH ga bog'liq holda o'zgaradi. Bu ularni indikatorlar sifatida ishlatish imkonini beradi. Masalan, metil pushtisi (metiloranj, geliantin) pH 3.1-4.4 bo'lgan muhitda sariqdan qizil rangga o'zgaradi:



Metil qizili pH 4,2-6,2 bo'lgan muhitda qizil rangdan sariq rangga o'zgaradi:



Savol va topshiriqlar

1. Nima uchun alkanlar boshqa birikmalarning UB-spektrlarini olishda erituvchi sifatida ishlatiladi?
2. Tetrametilmetan, izobutan va 2,2,4,4-tetrametilpentanning ¹H YaMR-spektrlarini tasvirlang. Ularning intensivliklari, shakli va qaysi sohada kuzatilishini tushuntiring.
3. Izobutilenning quyidagi fragmentlariga mos yutilish chiziqlari IQ-spektrning qaysi sohalarida joylashadi: a) ν_{C-C} b) ν_{C-CH₃} d) δ_{C-CH₃} e) ν_{C=C} f) δ_{CH₂}?
4. Tarkibi C₇H₂₀ formulaga mos keluvchi uglevodorodning ¹H YaMR-spektrida 2ta singlet signallar (δ 0.98 va δ 1.26 m.u.) 9:1 nisbatdagi intensivlik bilan qayd etilgan. Uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

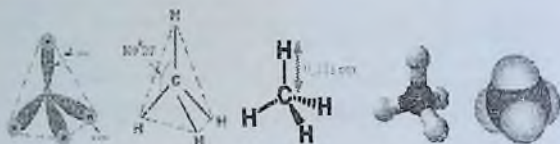
IV BOB. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)

Alkanlar (to'yingan uglevodorodlar) o'zaro oddiy - σ -bog'lar orqali bog'langan uglerod* (C) va vodorod (H) atomlaridan tarkib topgan birikmalar bo'lib, ochiq holdagi to'g'ri va tarmoqlangan zanjirga ega. (Yopiq zanjirli halqa hosil qiluvchi uglevodorodlar alitsiklik qator uglevodorodlari sinfiga kiradi va sikloalkanlar deb ataladi). Alkanlardagi uglerod atomi orbitallari sp^3 -gibridlanish holatida bo'lib, har bir C atomi 4ta σ -bog' hosil qiladi.

* Keyingi o'rinlarda uglerod va vodorod atomlari haqida gap ketganda C va H belgilari keltiriladi.

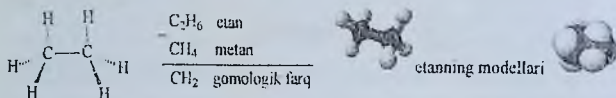
1. Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi

Alkanlarning dastlabki vakili metan CH_4 formulaga ega. Uning tarkibidagi har bir vodorod atomi alohida oddiy - σ -bog' orqali C atomiga bog'langan. Metan gomologlaridagi C-C bog' uzunligi 0.154 nm, C-H bog' uzunligi 0.111 nm ni tashkil etadi.

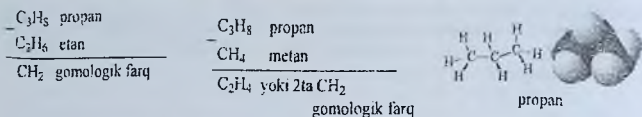


Metanning tuzilish formulalari, valent burchaklari, modellar:

Keyingi vakil etan C_2H_6 formulaga ega bo'lib, metandan CH_2 (gomologik farq) guruhiga farq qiladi:



Alkanlarning uchinchi vakili - propaning C_3H_8 tarkibi etandan bitta CH_2 guruhga, metandan esa ikkita CH_2 guruhga farq qiladi:



Molekulasining tuzilishi o'xshash, kimyoviy xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan, vakillari bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan bitta sinf

moddalarining qatori *gomologik qator* deb ataladi, C_nH_{2n} guruh esa *gomologik farq* deyiladi. Yuqorida biz alkanlarning gomologik qatoridagi dastlabki uch vakilini ko'rib o'tdik. Gomologik qator tushunchasi (C.F. Gerhardt tomonidan kiritilgan) organik kimyo rivojida muhim o'rin tutadi. Bunga sabab, gomologik qatorning barcha vakillarida ko'pgina reaksiyalar bir xil kechadi (albatta ba'zi chetlanishlardan tashqari). Bu esa gomologik qatorning biror vakili uchun kimyoviy reaksiyani o'rgangan holda, boshqa vakillarning ham xossalarini bilib olishga imkon beradi. Bitta gomologik qatorga mansub moddalar o'zaro *gomologlar* deyiladi. Gomologlardagi kimyoviy xossalarning deyarli bir xil bo'lishi *organik birikmalarning asosiy xossalarini funksional guruh belgilaydi* degan xulosaga olib keladi va reaksiyalarni gomologik qatorlarga ko'ra sinflarga ajratish imkonini beradi. Organik bitikma tarkibidagi oson o'zgarishga uchraydigan, uning asosiy xossalarini ifodalovchi qismi *funksional guruh* deb ataladi.

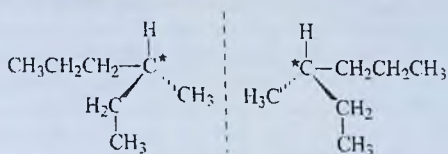
Gomologik qator uchun C va H atomlari sonini ko'rsatuvchi umumiy formula kiritish mumkin. Alkanlar gomologik qatori $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ umumiy formulaga ega. Bunda n natural son bo'lib 1,2,3...n qiymatlariga ega bo'ladi va C atomlarining sonini ko'rsatadi.

Tarkibi va molekulyar massalari bir xil, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan o'zaro farq qiladigan moddalar izomerlar deb ataladi. Bunday moddalarning mavjudligi esa *izomeriya hodisasi* deyiladi.

Izomeriyaning bir necha turlari mavjud bo'lib, alkanlarda C zanjirining tuzilish va fazoviy izomeriyasi kuzatiladi. Tuzilish izomerlari molekuladagi C atomlarining bog'lanish tartibi bilan o'zaro farq qiladi. Bu turdagi izomeriya – *uglerod skeleti izomeriyasi* ham deyiladi.

Alkanlarning dastlabki uch vakilida izomeriya kuzatilmaydi. Butan esa chiziqli (tarmoqlanmagan, normal) va tarmoqlangan tuzilishdagi 2ta izomerga ega (yuqoridagi jadvalga qarang).

Tarkibida 7ta C atomi bo'lgan to'yingan uglevodorod – geptan va undan keyingi gomologlarning izomerlari tarkibida asimmetrik C atomi (C*) bo'lishi mumkin. Shunday hollarda *optik izomeriya* ham kuzatiladi. Masalan, 3-metilgeksanda optik izomerlar mavjud bo'ladi:

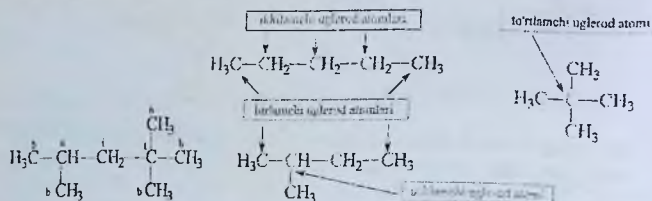


Molekuladagi C atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni keskin ortib boradi. Masalan, alkanidagi C atomi soniga ko'ra C_5 - 3ta, C_6 - 5ta, C_7 - 9ta, C_8 - 18ta, C_9 - 35ta, C_{10} - 75ta, C_{11} - 159ta, C_{20} - 366319ta, C_{30} - 4111846768ta, C_{40} - 62491178805831ta izomerga ega.

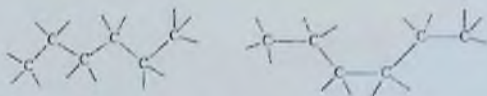
Quyida to'yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari va ularning ayrim fizik konstantalari keltirilgan:

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq T., °C	Qayn. T., °C
CH ₄	Metan		-184	-162
C ₂ H ₆	Etan		-172	-88
C ₃ H ₈	Propan		-190	-42
C ₄ H ₁₀	n-Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-135	-0,5
C ₄ H ₁₀	Izobutan		-140	-10
C ₅ H ₁₂	n-Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-132	36
C ₅ H ₁₂	Izopentan		-161	28
C ₅ H ₁₂	Neopentan		-20	10
C ₆ H ₁₄	n-Geksan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69
C ₇ H ₁₆	n-Geptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-91	98
C ₈ H ₁₈	n-Oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126
C ₉ H ₂₀	n-Nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-54	151
C ₁₀ H ₂₂	n-Dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174

Organik birikma tarkibida 4 xil turdagi uglerod atomlari bo'лади. Bitta C atomiga bog'langan C atomi *birlamchi* (b), ikkita C atomi bilan bog'langan C atomi *ikkilamchi* (i), uchta C atomi bilan bog'langan C atomi *uchlamchi* (u) va to'rtta C atomi bilan bog'langan C atomi esa *to'rtlamchi C atomi* (t) deb ataladi. Masalan, pentan izomerlaridagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari quyidagilardir:



Konformatsiya. Normal (chiziqli) tuzilishdagi uglevodorodlarda ham aslida C atomlari zanjir bo'ylab to'g'ri chiziqda yotmaydi. Chunki C atomlari orbitallarining gibridlanishi natijasida bog'lararo burchaklar (109°28' atrofida) shuni taqozo qiladi. Quyidagi 2ta C zanjiri ayni bir moddaga tegishli (n-geksan):

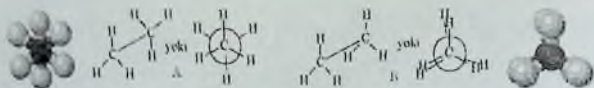


Oddiy C-C bog'i atrofida erkin aylanish mavjud, shu sababli C zanjirlari yuqoridagi kabi bir necha ko'rinishlarga ega bo'la oladi – ular *konformerlar* deb ataladi. Konformerlar bir-biriga oson o'tadi va boshqa moddalar hisoblanmaydi, balki, ular ayni bitta moddaning turli fazoviy shakllari – konformatsiyalari xolos. Ularning biri boshqalaridan energetik nuqtai nazardan qulay bo'lishi mumkin.

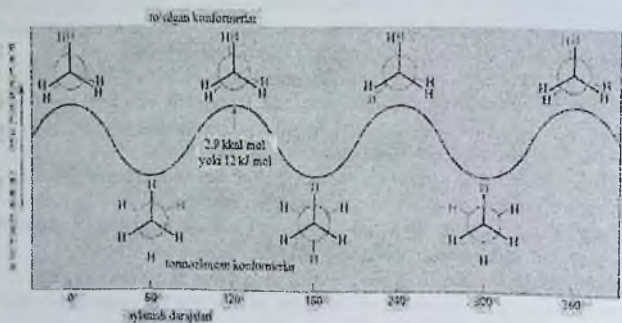
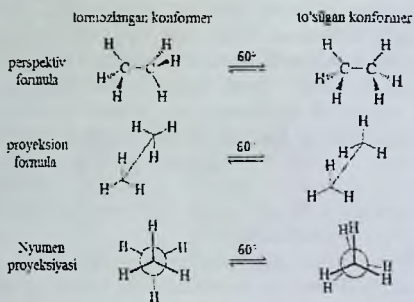
Molekula butunligiga putur yetmagan holda uning tarkibidagi atomlarning fazodagi nisbiy joylashishi molekula *konformatsiyasi* deyiladi. Molekula konformatsiyalari atom yoki atomlar guruhining oddiy σ -bog' atrofida erkin aylanishi yoki halqasimon birikmalardagi barcha atomlarning bitta tekislikda joylasha olmastigi natijasida hosil bo'ladi va ular oddiy sharoitda bir-biriga oson o'tib turadi. Konformatsion o'tishlar molekulaning stereokimyoviy barqaror emasligidan kelib chiqadi, bunda oddiy bog'lar atrofida aylanish yoki valent burchaklarining deformatsion tebranishi kuzatiladi. Biror konformatsiyaning boshqasiga o'tishida molekuladagi valent bog'lar uzilmaydi. Konformatsiyalarning energiyalari turlicha bo'lsada bir-biridan katta farq qilmaydi. Odatda oddiy bog' atrofida erkin aylanish natijasida energiya to'liqinsimon o'zgaradi: maksimumlar minimumlar bilan ketma-ket keladi. Energiya egri chizig'idagi minimumlar konformerlarga mos keladi. Konformatsiyalar *aylanish (burilish) izomerlari* deb ham ataladi. Birikmalarning mumkin bo'lgan konformer shakllarini o'rganish, ularning qaysilari energetik qulayligini aniqlash, o'tish holatlarining konformatsiyalarini solishtirish, reaksiya yo'nalishini konformatsiya nuqtai nazaridan tushuntirish, konformerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalarini o'rganish *konformatsion analiz* deb ataladi.

Konfiguratsiya – bu berilgan molekula atomlarining fazoda ma'lum holatda joylashishidan hosil bo'ladigan *fazoviy izomer*dir. Bitta stereokimyoviy konfiguratsiya valent va torsion burchaklari bir-biridan farq qiladigan ko'plab konformatsiyalarni o'z ichiga olishi mumkin. Konformatsion o'tishlar stereokimyoviy konfiguratsiyani o'zgartirmaydi. Konfiguratsion izomerlarga *cis-trans*, *sin-anti*, *Z,E-izomerlarni* hamda *optik antipodlarni* va *diastereomerlarni* misol qilib keltirish mumkin.

Ilgari oddiy bog' atrofida aylanish erkin deb qaralar edi. Keyinroq bunday aylanish ham qiyinchilikka uchrashi aniqlandi. O'zaro bog'lanmagan atomlar bir-biriga *Van-der-vaals radiuslaridan* ko'ra qisqaroq masofaga yaqinlashganda ularning elektron qobiqlari orasida itarilish kuchlari paydo bo'ladi va atomlar bir-biridan uzoqlashadi. C-C bog' uzunligi *Van-der-vaals radiuslaridan* qisqa bo'lganligi sababli bu atomlarga bog'langan guruhlar ham o'zaro yaqinlashadi va fazoviy ta'sir yuzaga keladi. Masalan, etandagi bitta metil guruhining boshqasiga nisbatan 360° aylanishida molekula quyida keltirilgan A va B shakllarga 3 karra ega bo'ladi. B shaklda H atomlari bir-biriga minimal masofada yaqinlashadi va ularning o'zaro ta'siri maksimal darajada bo'ladi. Bu molekulaning *to'silgan shakli*dir:



Metil guruhlari bir-biriga nisbatan 60° ga burilgan holatda bo'lganida *qulay energetik shakl* yuzaga keladi (A). To'silgan va qulay shakllar orasida ~ 12 kJ/mol energiya farqi mavjud. Shuning uchun ham C-C bog'i atrofida aylanish bir xil (erkin) bo'lmaydi. Qulay shaklni egallagan molekula shu holatda ko'proq qoladi, ya'ni tormozlanadi. Shuning uchun energetik qulay shakl *tormozlangan konformer* deb ataladi. Energiya zahirasi kam bo'lganda (past haroratda) molekula tormozlangan holatdan chiqq olmaydi. Demak, metil guruhlarning erkin aylanishiga imkon yo'q, ular tormozlangan holatda u yoki bu tomonga biroz chetlanadi xolos. Agar molekulaning energiya zahirasi 12 kJ/mol dan oshsa, molekula bir tormozlangan holatdan ikkinchisiga energetik to'siqni yengib o'tadi. Odatdagi haroratda ($0-20^\circ\text{C}$) etan A shakl ulushi ko'p (A:B = 1000:1) bo'lgan konformerlar aralashmasidan iborat. Quyida etanning ikki xil konformeri, ularga mos energetik diagrammalar keltirilgan:

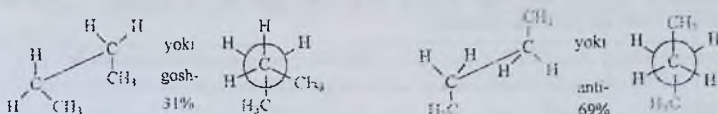


Geksaxloretandagi Cl atomlarining o'ldhami (H atomlariga nisbatan) kattaligi sababli, xona haroratida molekuladagi aylanish yanada tormozlangan bo'ladi.

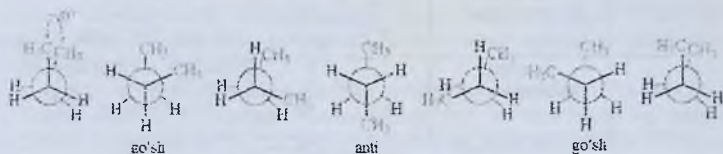
Propan molekulasi konformerlarini ikkita Nyumen proyeksiyalari yordamida ifodalash mumkin:



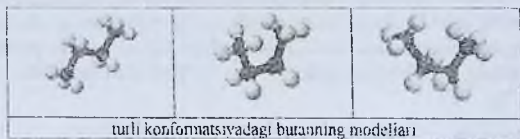
Butanda *gosh-* va *anti-*konformatsiyalar nomini oigan ikkita tormozlangan shakl mavjud. Ulardan metil guruhlarini uzoq joylashgan *anti-*konformatsiya (metil guruhlar orasidagi burchak 180°) nisbatan barqaror hisoblanadi:



Molekulalarning energetik jihatdan bir xil bo'lmagan, ammo erkin aylanish (yoki bukilish) natijasida bir-biriga o'tishi mumkin bo'lgan shakllari *konformerlar* deyiladi. Butanning C2-C3 atomlari atrofidagi aylanish sababli yuzaga keladigan turli konformerlarni quyidagicha ifodalalanadi:



Go'sh konformerlarda ikkala metil guruhi orasidagi burchak 60° , anti-konformerda esa 180° ni tashkil etadi. Molekula uchun juda ko'p konformerlar mavjud bo'lsada ularning aksari energetik jihatdan noqulay hisoblanadi. Shuning uchun modda energetik qulay bir necha konformerlarning aralashmasidan iborat bo'ladi. Molekulaning har qaysi konformatsiyasi vaqt o'tishi bilan boshqa konformatsiyaga o'tadi. Organik birikma molekulasidagi C atomlari soni ortishi bilan mumkin bo'lgan konformerlar soni ham ortadi.



turli konformatsiyadagi butanning modellari

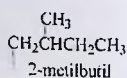
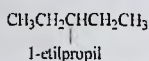
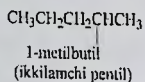
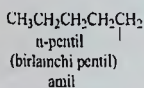
Alkanlarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklaturada nomlanadi: metan, etan, propan, butan. Keyingi vakillarni nomlashda C atomlari sonini ifodalovchi grek sonlariga *-an* qo'shimchasi qo'shiladi. Nonan lotin so'zi o'zagi, undekan - loun va grek so'zlari aralashmasi o'zagi asosida nomlangan.

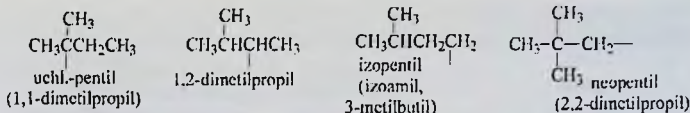
C_5H_{12}	Pentan	$C_{12}H_{26}$	Dodekan
C_6H_{14}	Geksan	$C_{13}H_{28}$	Tridekan
C_7H_{16}	Geptan	$C_{14}H_{30}$	Tetradekan
C_8H_{18}	Oktan	$C_{15}H_{32}$	Pentadekan
C_9H_{20}	Nonan	$C_{16}H_{34}$	Geksadekan
$C_{10}H_{22}$	Dekan	$C_{17}H_{36}$	Geptadekan
$C_{11}H_{24}$	Undekan	$C_{18}H_{38}$	Oktadekan va h.k.

Alkan molekulasidan bitta H atomini olib tashlansa, qolgan qoldiq *alkil radikal* deb ataladi. Alkil radikal nomenklaturada ishlatiladigan uglevodorod qoldig'i, u toq elektronga ega bo'lgan erkin radikal emas. Alkil radikal moddaning bir qismi xolos, ammo u modda emas. Erkin radikal esa mustaqil zarracha. Radikalning nomi tegishli alkan nomidagi *-an* qo'shimcha o'rniga *-il* qo'shimcha qo'yib hosil qilinadi:

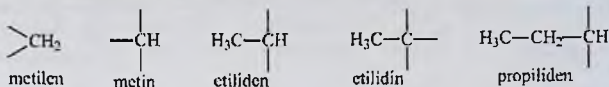
Alkil radikal	Nomi	Tuzilishi	Boshqa ko'rinishi
CH_3	metil		$CH_3\cdot$
C_2H_5	etil		$C_2H_5\cdot$ yoki $CH_3CH_2\cdot$
C_3H_7	propil, birlamchi propil		$C_3H_7\cdot$ yoki $CH_3CH_2CH_2\cdot$
C_3H_7	izopropil, ikkilamchi propil		
C_4H_9	n-butil, birlamchi butil	$CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$	$CH_3(CH_2)_3\cdot$
	ikkilamchi butil, 1-metilpropil	$CH_3\text{---}CH\text{---}CH_2\text{---}CH_3$ 	$C_2H_5CH(CH_3)\cdot$
	uchlamchi butil, 1,1-dimetilet	$CH_3\text{---}C\text{---}CH_3$ CH_3	$(CH_3)_3C\cdot$
	izobutil, 2-metilpropil	$CH_3\text{---}CH\text{---}CH_2\text{---}$ CH_3	$(CH_3)_2CHCH_2\cdot$

Uglerod zanjiri oxirida ikkita metil guruhi bo'lganida *izo-* qo'shimchasi, uchta metil guruhi bo'lganida esa *neo-* qo'shimchasi (C_5H_{11} uchun pentil, izopentil, neopentil) ishlatiladi. Masalan, tarkibi C_5H_{11} bo'lgan alkil radikallari quyidagicha nomlanadi:





Uglevodorod molekulasidan 2 yoki 3ta H atomi olinganda hosil bo'ladigan radikallar quyidagicha nomlanadi:



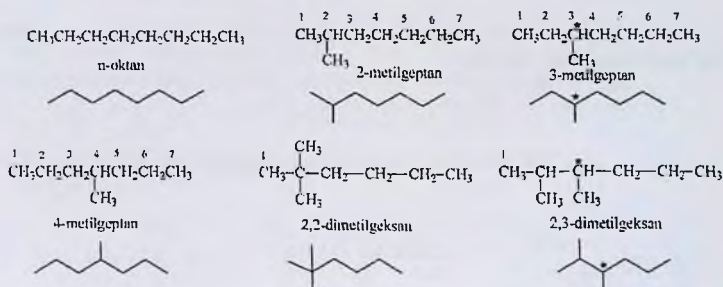
Ilmiy nomenklaturada tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarni nomlash qoidalari:

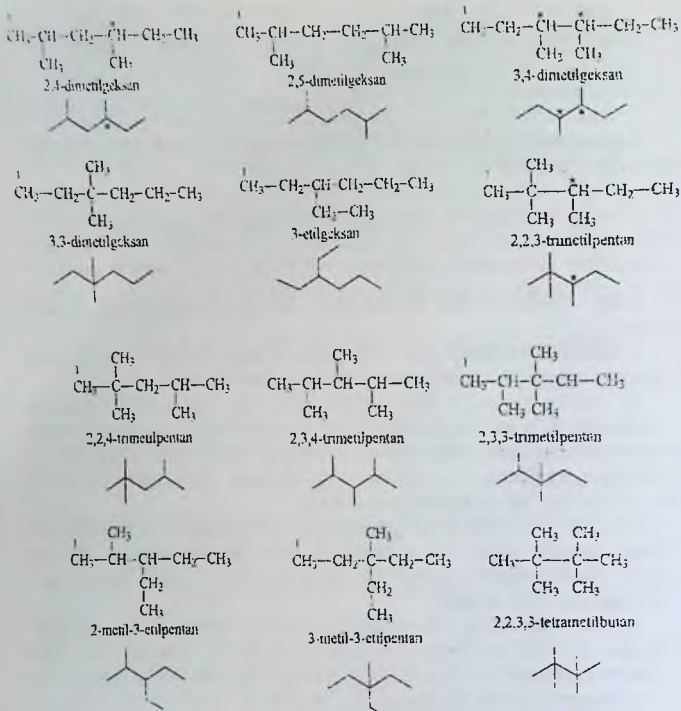
1. Moddani nomlashda asosiy C zanjiri nomi asos qilib olinadi. Bunda asosiy C zanjiri eng uzun va eng ko'p tarmoqlanishga ega bo'lishi kerak.

2. Asosiy C zanjiri tarmoqlanish yaqin va ko'p bo'lgan tomonidan raqamlanadi. Agar turli alkil radikallari bir xil masofada bo'lsa, C atomlari alifbo bo'yicha oldin turuvchi radikal tomonidan raqam qo'yiladi. Agar bir nechta bir xil radikallar mavjud bo'lsa, ularning oldiga *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *geksa-* kabi (ya'ni 2ta, 3ta, 4ta, 5ta, 6ta) qo'shimchalar qo'shiladi.

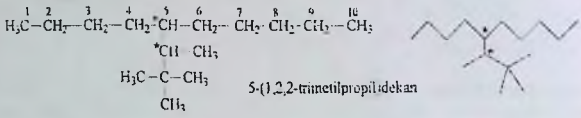
Moddani nomlashda dastlab yon zanjirdagi o'rinbosarlar alifbo tartibida sanab o'tiladi, ularning oldida shu o'rinbosarlar asosiy zanjirning qaysi C atomiga tegishli ekanligi raqam bilan ko'rsatiladi. So'ngra asosiy uglerod zanjiriga mos uglevodorod nomi keltiriladi.

Quyida oktan (C_8H_{18}) izomerlarining sistematik nomenklaturasi keltirilgan. Chiziqlar shaklida berilayotgan formulalardagi har bir burchakda va chiziq oxirlarida C atomlari bo'lib, valentligiga mos sondagi H atomlariga ega, ularning ko'rsatilmagan holda qanday yozilishiga e'tibor bering:





Shunday qilib, alkanlarda uglerod zanjirining tuzilishi izomeriyasi va optik izomeriya kuzatiladi. Masalan:



2. Olinish usullari

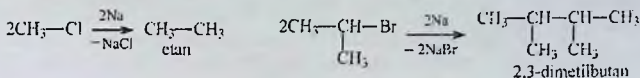
Tabiiy va yo'ldosh gazning asosiy qismini alkanlarning dastlabki vakillari (metan, etan, propan, butan) tashkil qiladi. Shuningdek, neft va toshko'mir ham alkanlarning tabiiy manba'i hisoblanadi. Neft va uning krekingsi mahsulotlaridan alkanlar alohida ajratiladi.

Molekulasi tarkibida C₁-C₁₁ uglerod atomlari saqlagan alkanlarni neftni fraksiyalarga bo'lib haydash usulida va toshko'mirni gidrogenlashda olinadigan

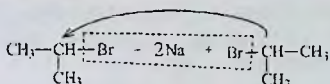
gazlardan ajratish yo'li bilan olinadi. Ko'mirni bosim ostida gidrogenlash, CO va CO₂ gazlarini katalizatorlar ishtirokida gidrogenlash sintetik benzin olishda alohida o'rin tutadi (quyidagi 6-reaksiyaga qarang).

Uglevodorodlarni olishning sintetik usullari:

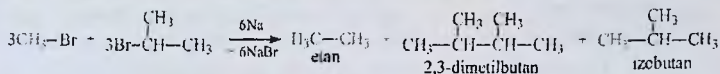
1. Vyurs (Wurtz) reaksiyasi - alkanlarning monogalogenli hosilalariga natriy metalli ta'sirida alkan olish usulidir. Bunda bitta galogenli hosiladan yagona alkan sintez qilish mumkin.



Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntiriladi:



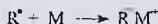
Ikki va undan ortiq galoidalkanlar aralashmasidan esa 3ta va undan ortiq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, reaksiya uchun metilbromid va izopropilbromidlar aralashmasi olinganda yuqoridagi (etan, 2,3-dimetilbutan) mahsulotlar bilan birga yana izobutan ham hosil bo'ladi.



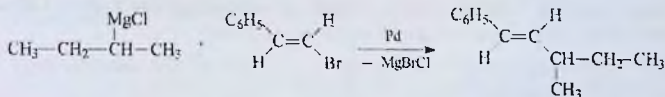
Reaksiya radikal turiga mansub bo'lib galogen-metall almashinishi bilan boradi (oddiy Grinyar reagentlari hosil bo'lishi va nukleofil almashinish reaksiyalarida C-C bog'i hosil bo'lishi kabi). Bitta elektronning metaldan galogenga ko'chib o'tishi natijasida metall galogenidi va alkil radikali hosil bo'ladi.

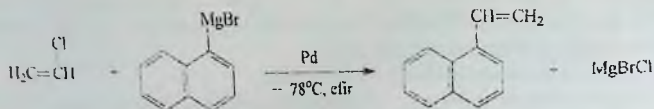


Alkil radikali boshqa metall atomidan elektron olib anion hosil qiladi, metall kation holatiga o'tadi. Bu oraliq mahsulotni ko'p hollarda ajratib olinan.

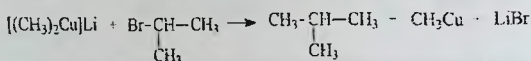


Alkil anionining manfiy zaryadi galogenga ko'chib o'tadi (S_N2 reaksiya) va yangi C-C bog'i hosil bo'ladi.

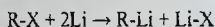




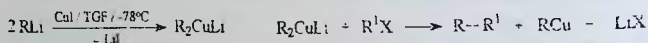
Galogenli hosilalardan alkanlar olishda Li metalli va Cu(I) tuzlaridan ham foydalaniladi (Kori-Xaus). Masalan, izopropilbromidning litiydinnetilkuprati bilan o'zaro ta'siridan izobutan sintez qilish mumkin:



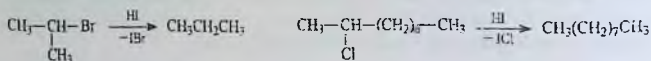
Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilgalogeniddan litiyorganik birikma R-Li (efir eritmasida) hosil qilinadi. Dastlabki galoidalkan birlanchi, ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenid bo'lishi mumkin:



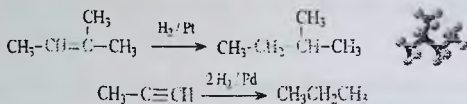
Ikkinchi bosqichda litiyorganik birikmaga mis(I)yodidi ta'sirida hosil bo'ladigan R_2CuLi litiyialkilkuprat (*Gilman reagentlari*) alkilgalogenid bilan reaksiyada alkanni hosil qiladi.



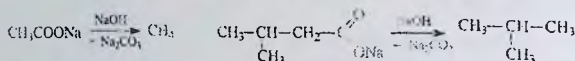
2. Yuqori haroratda vodorod yodid ta'sirida galoidalkanlarni, spirtlar va kislotalarni qaytarib ham alkan olish mumkin. Qaytaruvchi sifatida vodorod ham ishlatiladi.



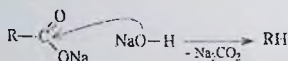
3. Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlash (Pt, Pd katalizatorlari ishtirokida) natijasida ham olinadi.



4. Karbon kislotalariga ishqor qo'shib suyuqlantirilganida karbon kislotaga nisbatan 1 ta C atomi kam bo'lgan alkan olinadi (Dyuma).



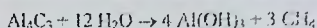
Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntirish mumkin:



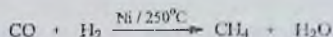
Karbon kislota tuzlari eritmasini elektroloz qilish (Kolbe):



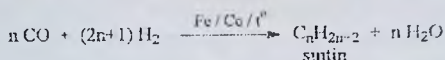
5. Alyuminiy karbidining suvga ta'siridan metan hosil bo'ladi.



6. Sintez gaz asosida uglevodorodlar sintezi. Maydalangan Ni katalizatori ustidan 250°C da is gazi va vodorod aralashmasini o'tkazib, metan olish mumkin.



Ushbu reaksiya 100-200 atm. bosim va 400°C da olib borilsa kislorodli (asosan spirtlar) organik birikmalar aralashmasi - *sintol* olinadi. Shuningdek, Fe, Co katalizatorlari ishlatib (Fisher, Tropsh), 200°C da reaksiya o'tkazilganda *sintin* (sintetik benzin, normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasi) olish mumkin.



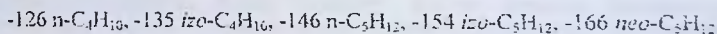
Sintol va sintin organik sintezning ko'p ishlab chiqariladigan mahsulotlari bo'lib, kimyo sanoatida xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

7. Metalorganik birikmalarni gidroliz qilish orqali ham alkanlar olish mumkin.

3. Fizikaviy xossalari

Moddalarining fizik xossalari ham ularning tarkibi va tuzilishiga bog'liq. Alkanlarning dastlabki 4 vakili gazlar. Pentandan boshlab normal tuzilishdagi uglevodorodlar suyuqliklardir ($\rho < 1\text{g/ml}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ dan keyingi alkan vakillari odatdagi sharoitda qattiq moddalar hisoblanadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning qaynash haroratlari normal tuzilishdagi alkanlarga nisbatan past bo'ladi. Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli uglevodorodlar tarkibidagi uglerod atomlarining soni oshib borishi bilan ularning qaynash temperaturallari ortadi.

Tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlar ularning tarmoqlanmagan zanjirli izomerlariga nisbatan barqaror bo'ladi. Masalan, butan va pentan izomerlarining standart hosil bo'lish entalpiyalari (kJ/mol) quyidagicha:



Tarmoqlangan zanjirlarning to'g'ri zanjirlarga nisbatan barqarorligi to'g'ri zanjirlarning zich (kompakt) tuzilishi bilan tushuntiriladi, bunday tuzilish *Van-der-vaals* (o'zaro bog'lanmagan atomlarning tortishishi) barqarorlashishiga olib keladi.

Gaz holdagi alkanlar suv bilan *qattiq komplekslar - klatratlar* (-0°C atrofida) hosil qiladi. Gaz molekulasini isitirokida suv (*mezbon*) qafas hosil qilib kristallanadi. Bu qafalarda gaz molekulasini (*mehmon*) joylashadi. Masalan, propan 0.4 MPa bosim va 2°C temperaturada dengiz suvi bilan $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

kristalini hosil qiladi. Dastlabki suvli klatrat (yoki gaz gidrati) - xlorning gaz gidrati ($\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) misolida kashf etilgan (Devi). Gaz gidratlari nostexiometrik kirishish birikmalari (соединения включения) bo'lib, $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ umumiy formulaga ega. Bunda M -- gidrat hosil qiluvchi molekula, $n > 5.67$. Bu qattiq kristallarning tashqi ko'rinishi qor yoki mo'rt muzni eslatadi. Ularning kristall panjarasi 0°C dan yuqori haroratda ham barqaror bo'ladi. Gaz klatratlardagi ichki bo'shliqlarga metan, etan, propan, izobutan, etilen, propilen, atsetilen kabi molekular joylashishi mumkin. Neft va gaz quvurlarida gaz klatratlari hosil bo'lishi hisobiga tiqilishlar paydo bo'ladi. Ular haroratni oshirish (gazni issiq suv yoki bug' bilan qizdirish), bosimni kamaytirish, gazni quritish, muzlatish yoki maxsus qo'shimchalar (spirtlar, glikollar) qo'shish kabi usullar bilan bartaraf etiladi.

Tarmoqlanmagan tuzilishdagi alkanlar geptandan boshlab xona haroratida mochevina bilan klatratlar hosil qiladi. Bu birikmalarda mochevina molekulari (mezbon) o'zaro vodorod bog'lari orqali bog'lanib spiralsimon geksagonal kanallar hosil qiladi. Geksagonal tuzilishli spiralidagi 6 tomonli to'g'ri prizmalarning tugunlarida mochevina molekulari joylashadi. Spiralning kichik birligida 6ta mochevina molekulasini bir-biridan 0.37 nm uzoqlikda parallel joylashib, katakcha (qafas) hosil qiladi. Spiral ichidagi geksagonal kanal diametri 0.49 nm. Tarmoqlanmagan alkanlarning ko'ndalang kesimi 0.38-0.42 nm oralig'ida bo'lib, ular kanallarga joylasha oladi. Alkaning C zanjiri uzunligi ortishi bilan komplekslarning barqarorligi ortadi. Chunki kanalda joylashgan alkan molekulari orasida ~0.24 nm masofa saqlanadi (bo'sh qism). Alkaning uglerod zanjiri qanchalik qisqa bo'lsa kanaldagi bo'sh qismlarning ulushi shunchalik ko'p bo'ladi, bu esa issiqlik ajralishi bilan boradigan mochevina komplekslarining energetik jihatdan noqulay bo'lishiga olib keladi. Masalan, kompleks hosil bo'lish issiqligi geksadekandan oktanga o'tishda 88 dan 33.1 kJ/mol gacha kamayadi. Geksan va nisbatan past haroratda qaynaydigan boshqa chiziqli alkanlar bilan adduktlar hosil bo'lishi energetik jihatdan noqulay. Ularni xona harorati va atmosfera bosimida ajratib olishning imkoni yo'q.

Tarmoqlangan alkanlar molekulasining o'lchamlari kattaligi sababli ular mochevina bilan klatratlar hosil qilmaydi. Klatratlar hosil qilish xossalaridan foydalanib tarmoqlanmagan alkanlarni tarmoqlanganlaridan ajratish mumkin. Tarmoqlangan alkanlarning (tarmoqlanmagan qismida 10tadan ortiq C atomi bo'lganida) ham mochevina bilan barqaror komplekslar hosil qilishi aniqlangan.

Neftning saqat o'rta fraksiyalarini (qayn.T. 350°C gacha) karbamidli deparafinlash samarali bo'ladi. Shundan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda tarmoqlangan alkanlar ulushi ortadi va ajratish samaradorligi kamayadi.

Tarmoqlangan parafinlar esa tiomochevina $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ bilan klatratlar hosil qiladi. Ulardagi geksagonal kanallar diametri 0.60-0.70 nm bo'lib, kuchli tarmoqlangan alkanlar ham joylashishi mumkin. Mochevina va tiomochevina bilan uglevodorodlarning hosil qilgan komplekslari Van-der-vals kuchlari va kuchsiz vodorod bog'lar hisobiga barqaror bo'ladi. Tiomochevina komplekslarida siklik va

tarmoqlangan uglevodorodlar (izooktan, izoprenoidlar, siklogeksan, tarmoqlangan radikalli alkilbenzollar, ayrim alkil o'rinbosari kondensirlangan arenalar) qafasda joylashishi mumkin. Tarmoqlanmagan 16tadan kam C zanjiriga ega bo'lgan alkanlar tiomochevina bilan komplekslar hosil qilmaydi. Chunki bu molekullar o'zhami katta kanallarda kuchsiz *Van-der-vals* ta'sirlari sababli ushlab turilmaydi. Uglarod zanjiri katta bo'lgan uglevodorodlar spiral holda o'ralganida tiomochevina bilan komplekslar hosil qilishi mumkin.

Klatratlar (qafasga olingan) - kirishish birikmalari bo'lib, "mezbon" molekullari hosil qilgan kristall panjara bo'shlig'iga "mehmon" molekullarning joylashishidan hosil bo'ladi. Ularning *qafassimon* va *molekulyar* guruhlari bo'ladi. Qafassimon klatratlarda bo'shliqning shakliga ko'ra: *to'rsimon* (kriptatokatratlar, masalan, gidroxinon klatratlari), *gaz gidratlari*, *kanalsimon* (tunnel, tubulatokatratlar, masalan, mochevina va tiomochevina klatratlari), *qavatli* (interkalatlar, masalan, grafit birikmalari) turlari bo'ladi. Molekulyar klatratlar: *kavitatlar* (kanal yoki qafas tipidagi bo'shliq, masalan, siklodekstrin yoki amilozaning I₂ bilan birikmasi), *adikulatlar* - savatsimon bo'shliqli turlarga bo'linadi.

Alkanlar qutbsiz va qiyin qutblanuvchan moddalar bo'lib, suvdan yengil va unda amalda erimaydi. Shuningdek, qutbliligi yuqori bo'lgan boshqa erituvchilarda ham erimaydi. Suyuq alkanlar ko'pgina organik moddalar uchun yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Ular suv, spirt, efir va boshqa moddalar bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Metan, etan va boshqa yuqori alkanlarning hidi yo'q, lekin oson uchuvchan, boshqa alkanlar kuchsiz hidga ega bo'ladi.

4. Kimyoviy xossalari

Alkanlar odatdagi sharoitda kimyoviy jihatdan inert moddalardir. Shu sababli ular *parafinlar* (lot. parum affinis - faolligi kam) deb ham ataladi. Bu ularning tarkibidagi C-C va C-H σ -bog'larining mustahkamligi va deyarli qutbsizligi bilan tushuntiriladi. Barcha bog'lari to'yinganligi sababli alkanlar birikish reaksiyalariga kirishmaydi. Ularga xona haroratida ishqor eritmalari, konsentrlangan H₂SO₄ yoki KMnO₄ kabi kuchli oksidlovchilar ta'sir qilmaydi.

Past haroratda alkanlar faqat vodorod atomini boshqa atom yoki guruhlarga almashtirish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Chunki C-C bog'i 414-420 kJ/mol, C-H bog'i esa ~350 kJ/mol energiyaga ega bo'lib, reagentlar ta'sirida C-H bog'i nisbatan oson uziladi.

Alkanlar uchun H atomlarining almashinish va C-C, C-H bog'lari uzilishi bilan boradigan parchalanish reaksiyalari xarakterli. Shuningdek, ular havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

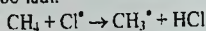
Galogenlash va nitrolash reaksiyalarida dastlab uchlanchi uglerod atomidagi H atomi, so'ngra ikkilanchi va oxirida birinchi uglerod atomining H atomlari almashinadi.

1. *Galogenlash.* Metan va xlor aralashmasi qorong'i joyda 100°C gacha bo'lgan haroratda saqlansa ham o'zaro reaksiyaga kirishmaydi. Bu aralashmaga UB-nur tushirilganida esa portlash bilan reaksiya boradi. Reaksiya UB-nur (yoki qizdirishi)

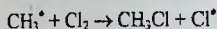
ta'sirida xlor molekulasining erkin radikalga gomolitik parchalanishi bilan boshlanadi:



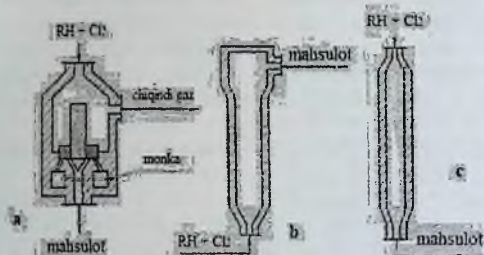
So'ngra hosil bo'lgan erkin xlor radikallari metan molekulasidan vodorodni tortib oladi va metil radikali hosil bo'ladi.



Metil radikali o'z navbatida boshqa xlor molekulasidan xlorini tortib oladi va yana xlor radikalini hosil qiladi:

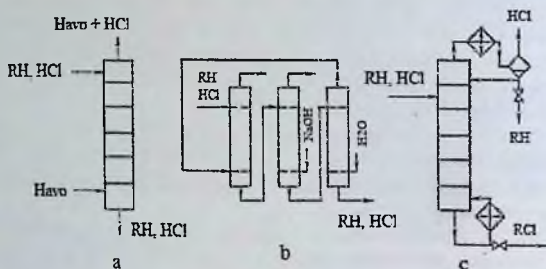


Xlor radikali esa yana metanga yoki metilxloridga ta'sir etadi va h.k.



Xlorlash reaktorlari sxemasi: a) issiqlik tashuvchili; b) katlizator qatlamli; c) reaksiyon aralashmani oldindan qizdiruvchi rektifikatsion kolonna

Reaksiya radikal-zanjirli mexanizmda boradi. Bu jarayon radikal o'zaro to'qnashganida (zanjir uzilishi) yoki barcha H atomlari galogenga almashinishi bilan yakunlanadi.

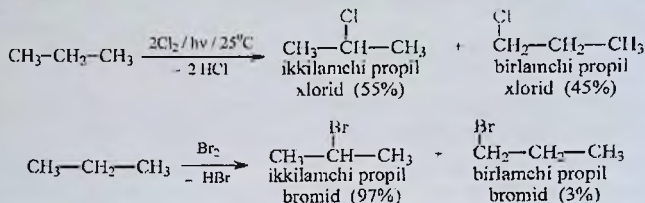


Xlorlangan mahsulotlarni HCl dan tozalashning texnologik sxemasi:

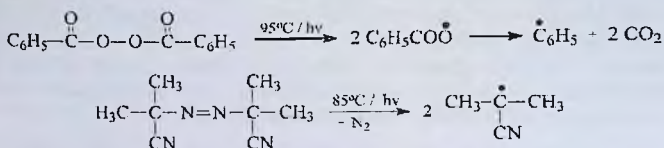
a) havo bilan haydash (quruq neytrallash); b) suv va ishqorning suvli eritmasi bilan ekstraksiya (ho'l neytrallash); c) ortiqcha xom-ashyo bilan haydash (quruq neytrallash).

Fotokimyoviy xlorlash reaksiyalariga barcha uglevodorodlar kirishadi. Lekin alkan tuzilishi murakkab bo'la borishi bilan juda ko'p xlorli hosilalar aralashmasi

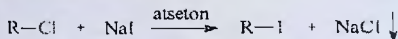
hosil bo'ladi. Uchlamchi ugleroddagi H atomining xloga almashinish mahsuloti yuqori ununda olinadi. Reaksiyon qobiliyati juda yuqori bo'lgan xlor radikalining tanlab ta'sir qilish qobiliyati past. Brom radikali esa xloga nisbatan reaksiyaga sust kirishadi, uning tanlab ta'sir etish qobiliyati yuqori. Reagentning reaksiyon qobiliyati qanchalik yuqori bo'lsa, uning tanlab ta'sir etishi (selektivligi) shuncha kam bo'ladi:



Sigma σ -bog'ni gomolitik uzish uchun fotokimyoviy, termik va oksidlanish-qaytarilish (elektron tashish) kabi usullardan foydalaniladi. Radikal reaksiyalarni boshlab beruvchi (initsiator) sifatida *benzoiol peroksid* va *azobisizobutironitrillar* ishlatiladi.

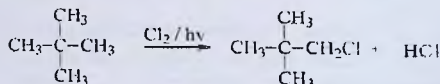


Alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri florlashda molekula to'la parchalanadi. Shuning uchun florlash inert gaz atmosferasida, CoF_3 ta'sirida qizdirish yoki alkanni $\text{KF}\cdot\text{HF}$ bilan birgalikda elektroliz qilish orqali amalga oshiriladi. Monoftorli hosilalarni olishda yodli hosilalarga AgF ta'sir ettiriladi. Shuningdek, alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri yodlab bo'lmaydi. Monoyodalkanlar tegishli xloralkanlarga atseton eritmasida NaI ta'sirida olinadi (Finkelshteyn):

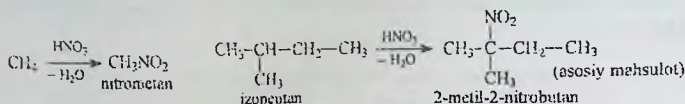


Atsetonda NaI yaxshi erigani holda NaCl ning erimasligi o'zgarishni amalga oshirishni osonlashtiradi.

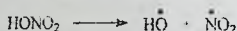
Neopentanni xlorlashning birinchi bosqichida yagona izomer – 2,2-dimetil-1-xlorpropan hosil bo'ladi:



2. *Radikal nitrolash* - Konovalov reaksiyasi. Odatdagi sharoitda nitrat kislotasi alkanlarga ta'sir etmaydi. Sayulirilgan (10-20% li) HNO_3 bilan qizdirilganda (ampulada 150°C gacha) alkanlardan $\text{C}-\text{NO}_2$ bog'iga ega bo'lgan nitrobirikmalar olinadi. Masalan:



Alkanlarni nitrolash ham radikal mexanizmida boradi. Ammo bu jarayon zanjirli davom etmaydi. Quyidagi erkin radikal reaksiyani boshlab beradi:

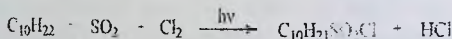


3. *Sulfolash*. Tarkibida SO_2 bo'lgan tutovchi sulfat kislotasi (oleum) yuqori alkanlar bilan sulfokislotalar hosil qiladi.

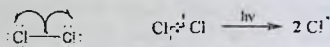


Bu reaksiyada alkan tarkibidagi vodorod atomi sulfoguruhga ($-\text{SO}_3\text{H}$) almashinadi. $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ tarkibli sulfokislotalarning tuzlari yuvish vositalari sifatida keng ishlatiladi.

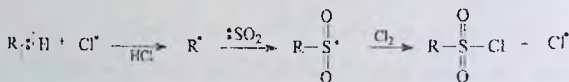
4. *Sulfoxlorlash* (Rid reaksiyasi). Yuvish vositalari (sirt faol birikmalar) olishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan yana bir reaksiya – sulfoxlorlash ham radikal-zanjirli mexanizmida boradi. Alkanlarga UB-nur ta'siri ostida xlor va oltingugurt (IV) oksidi aralashmasi ta'sir ettirib *alkilsulfoxloridlar* sintez qilinadi:



Zanjirli jarayonning boshlanishi quyidagicha:

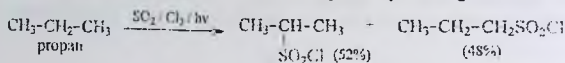


Zanjirning o'sishi:

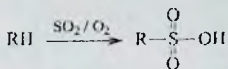


Qo'shimcha mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan alkilxloridlar miqdorini kamaytirish uchun ortiqcha SO_2 ishlatiladi va u alkil-radikalini "tez ushlab", zanjir o'sishini davom ettiradi.

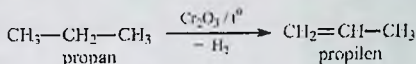
Reaksiyada olingan alkilsulfoxloridlarning spirtlar bilan ishqoriy sharoitdagi o'zaro ta'siridan alkilsulfonatlar olinadi. Sulfoxlorlash selektivligi kam. Masalan, propanni sulfoxlorlashda izomer mahsulotlar miqdori deyarli teng bo'ladi:



Alifatik uglevodorodlarni *sulfooksidlash* reaksiyasi radikal mexanizmda tegishli sulfokislotalar hosil bo'lishi bilan boradi:



5. *Degidrogenlash* jarayoni vodorod ajralishi bilan boradi (Balandin):

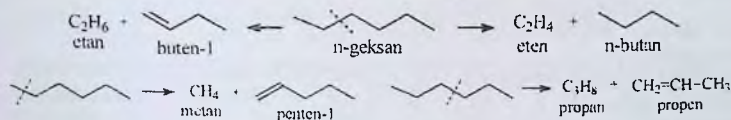


Shu usulda etan, propan, butan va izopentandan mos ravishda, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan moddalar - etilen, propilen, butadien, izoprenlar olinadi.

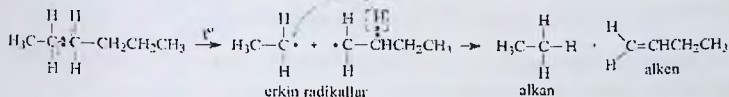
Alkanlarning degidrogenlanishi halqalanish bilan birga ham sodir bo'ladi.

Tarkibida C_2-C_5 uglerod atomlari tutgan alkanlarni *seolitlar* (Zn, Ga, Pt kabi metallar tutgan pentatsil oilasiga mansub $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ asosidagi "qaynovchi toshlar" – seolitlar nomini olgan tabiiy va sintetik birikmalar) katalizatorligida $400-700^\circ\text{C}$ haroratda aromatik uglevodorodlarga o'tkazish amaliyotlari sanoat miqyosida yo'lga qo'yilgan.

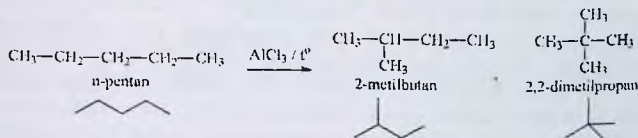
6. *Termik parchalash* (krekning). Alkanlar yuqori bo'lmagan haroratlarda barqaror. Ular katalitik krekning ($400-450^\circ\text{C}$, 10-15atm. bosimda alyumosilikat katalizatori: SiO_2 87% va Al_2O_3 13%) yoki termik krekning (katalizatorsiz $500-900^\circ\text{C}$ gacha qizdirish) natijasida C-C va C-H bog'larining uzilishi hisobiga parchalanadi. Reaksiya natijasida soddaroq tuzilishdagi alkan va alkenlar olinadi. Masalan, geksanning krekningida asosan quyidagi moddalar hosil bo'ladi:

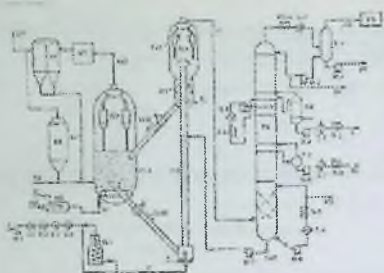


Reaksiya radikal mexanizmda boradi:



7. *Izomerlanish*. Chiziqli uglerod zanjiriga ega bo'lgan alkanlar katalizator (AlCl_3) ishtirokida qizdirilganida tarmoqlangan tuzilishdagi alkanlarga izomerlanadi.

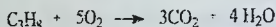




Neftni qayta ishlash zavodidagi katalitik krekning qurilmasi va uning texnologik sxemasi

8. *Oksidlash.* Normal tuzilishdagi alkanlarga xromli aralashma ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) yoki $KMnO_4$ kabi kuchli oksidlovchilar ham ta'sir qilmaydi. Tarkibida uchlamchi uglerod atomi tutgan alkanlar nisbatan oson oksidlanishga uchraydi.

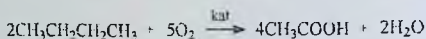
Harorat $300^\circ C$ dan yuqori bo'lganda alkanlar alangalanadi, karbonat angidrid va suv hosil qilib yonadi:



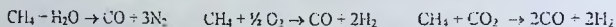
Metan havo bilan aralashganda portlash sodir bo'lishi mumkin. Alkanlar yonuvchan moddalardir. Metan rangsiz alanga berib yonadi. Uglevodorod tarkibida uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ular yorug' yoki tutovchi alanga berib yonadi. Alkanlar yonishining umumiy tenglamasi:



Havo kislorodi manganetsli katalizatorlar ishtirokida $105-120^\circ C$ dan yuqori haroratda alkaniarga ta'sir etilsa oksidlanish va uglevodorod molekulasining parchalanishi hisobiga kichik molekulyar massali karbon kislota, keton, aldegid va spirtlar hosil bo'ladi. Masalan, sanoatda butanni oksidlab sirka kislota olinadi:



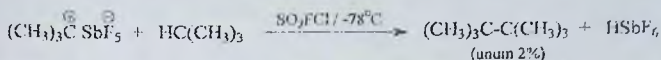
Metanning suv bug'larini, kislorod yoki CO_2 bilan yuqori haroratdagi ta'siri (*konversiya*) sanoat ahamiyatiga ega:



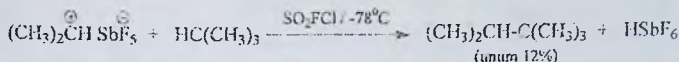
Hosil qilingan is gaz va vodorod aralashmasidan (*sintez gazi* yoki *suv gazi*) turli organik moddalar sintez qilishda foydalaniladi.

9. *To'yingan uglerod atomida elektrofily almashinish* (J.A. Olah). Nazariy ahamiyatga ega bo'lgan bu reaksiyalarning unumi juda kam va qiyin sharoitlardagina sodir bo'ladi. Superkislotalar (FSO_3H/SbF_5) muhitida past ($-80^\circ C$) haroratda C-H bog'i uzilishi, yuqori haroratda esa C-C bog'i uzilishi ustunlik qiladi. Masalar, tri-uchl.-butilmetanda uchlamchi bog' kuchli fazoviy to'silgan,

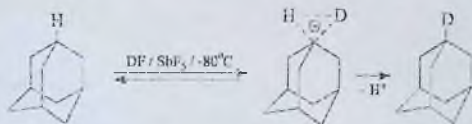
shuning uchun C-CH₃ va birlamchi C-H bog'larini reaksiyada qatnashadi. Alkanlarni elektrofil alkillash dastlab hosil qilingan R₃C⁺ karbokation bilan alkaning ta'siri yoki H⁺ ko'chirishidan hosil bo'lgan R₃C⁺ karbokation bilan alkaning ta'sirlashishi natijasida amalga oshadi. Alkanlarning barqaror karbokationlar bilan reaksiyasi -78°C da sulfurilfloxlorid eritmasida olib boriladi. Masalan:



Fazoviy to'sqinliklar kamaysa, reaksiya umumi ortadi:



Adamantanning 1-holatdagi H atomi superkislot muhitida *deyteriya almashinishi* uchburchakli o'tish holati mavjudligini isbotlaydi:



5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Tarkibida funksional guruhlarning yo'qligi va kimyoviy jihatdan inertlik o'rganilayotgan moddaning alkanlar sinfiga kirishidan dalolat beradi.

Alkanlar molekulasida faqat σ -bog'lar bo'lib, elektron ajralishi qiyin, molekulaning qo'zg'algan holatga o'tishi uchun katta energiya talab etiladi ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlar). Alkanlar faqat vakuum-ultrabinafsha (125-140 nm) sohada yutilish chiziqclariga ega. Bundan foydalanib suyuq alkanlarni boshqa moddalarning UB-spektriarini olishda erituvchilar sifatida ishlatiladi. Alkanlarning IQ-spektri uchun quyidagi valent va deformatsion tebranishlar xarakterlidir: $\nu_{\text{C-H}} = 2800-3000 \text{ cm}^{-1}$; metil guruhlaridagi $\delta_{\text{C-H}} = 1380 \text{ cm}^{-1}$; metilen (CH₂) guruhdagi $\delta_{\text{C-H}} = 1460-1470 \text{ cm}^{-1}$.

¹H YaMR-spektrlarida alkan protonlari kuchli maydonlarda namoyon bo'ladi (0.8-1.7 m.u.): metil guruh protonlari 0.8-1.4 m.u., metilen guruh protonlari 1-1.2 m.u., metin guruh protonlari esa 1.5-1.7 m.u. sohalarda kuzatiladi. Alkanlarning PMR-spektrlarini murakkab bo'lib, ularni tahlil qilish mushkul, chunki turli o'rinlarda joylashgan protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari bir-biriga yaqin (0.5-2 m.u.).

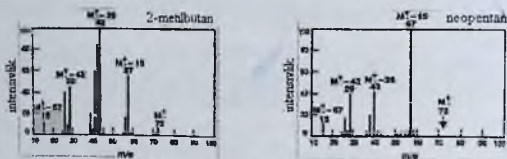
Alkanlarning dastlabki vakillari ¹H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari (TMSga nisbatan δ m.u.da; J Gs larda) quyidagicha bo'ladi:

CH_4	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	a b c $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
0.23	0.86	0.91 1.35	0.89 1.74	0.91 1.31
$J_{\text{gem}} = -12.4$		$J_{\text{vic}} = 7.4$	$J_{\text{vic}} = 6.8$	$^3J_{\text{ab}} = 7.3$ $^2J_{\text{bc}} = -12.4$ $^3J_{\text{bc}} = 5.7$ $^2J_{\text{ac}} = 8.5$

Metil va etil guruhi protonlarining k.s. qiymatlariga turli guruhlarning ta'sirini quyidagi ma'lumotlar asosida kuzatish mumkin:

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3-F	CH_3-CN	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$
1.71	4.27	1.98	1.24 4.36
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	CH_3-Cl	CH_3-SH	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$
1.80	3.06	2.00	1.33 3.47
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3-Br	CH_3-NH_2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
2.35	2.69	2.47	1.66 3.37
	CH_3-I	CH_3-OH	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{I}$
	2.16	3.39	1.88 3.16
		CH_3-NO_2	
		4.29	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	
1.00 2.00	1.31 2.35	1.18 3.59	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	
1.15 2.16	1.31 2.44	1.58 4.37	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		
1.21 2.63	1.10 2.74		

Yuqori molekulyar massali tarmoqlanmagan alkanlarning mass spektrdagi dastlabki parchalanishida C_4 va undan katta alkil fragmentlari hosil bo'ladi. So'ngra ularning degidrogenlanishi, H atomlarining migratsiyasi va uglerod skeleti qayta guruhlaniishi amalga oshadi. Kattaroq alkil fragmentlarining parchalanishidan kichik o'lchamdagi (C_2-C_4) alkil fragmentlari hosil bo'ladi. Alkanlarning mass spektrida $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ fragmentlarga mos keluvchi (m/z 29, 43, 57, 71, ...) signallar bilan bir qatorda $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ fragmentlarga mos keluvchi (m/z 27, 41, 55, 69, ...) kam intensivlikdagi signallar ketma-ketligi kuzatiladi. Spekrda molekulyar ion signalining intensivligi o'rtacha, m/z 43 (C_2H_5) yoki 57 (C_4H_9) fragmentlar eng yuqori intensivlikda, $[\text{M}-15]^+$ fragment esa eng kam intensivlikda namoyon bo'ladi. Tarmoqlangan alkanlar asosan tarmoqlanish o'rnidagi C atomlari atrofiga parchalanishga uchraydi. Tarmoqlanish darajasining ortishi bilan signal intensivligi kamayadi. Kuchli tarmoqlangan alkanlarda M^+ signali kuzatilmaydi. Masalan:



2-Metilbutan va neopentanning mass-spektrlari

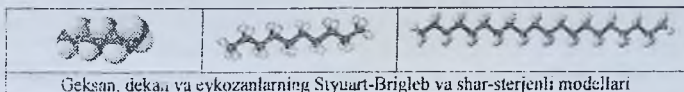
Metan CH_4 rangsiz, hidsiz gaz, tabiiy gazning asosiy tarkibini (98% gacha) tashkil qiladi. Shuningdek, neftning yoʻldosh gazlari tarkibida ham boʻladi. U asosan turmushda va sanoatda arzon yonilgʻi sifatida ishlatiladi. Metan kimyo sanoati uchun muhim xom ashyo boʻlib, undan atsetilen, galogenli hosilalar, metanol, formaldegid va b. olinadi.



Metan va etan Yupiter atmosferasining bir qismini tashkil etadi.

Ballonlardagi siqilgan gaz tarkibini propan va butan aralashmasi tashkil etadi. *Izooktan* (2,2,4-trimetilpentan, C_8H_{18}) yuqori sifatli benzinning asosiy tarkibiy qismlaridan biri.

n-Dekan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ rangsiz, oson yonuvchan suyuqlik. Suvda erimaydi, qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Izomer dekanlar benzin fraksiyalarida va yengil kerosin tarkibida boʻladi.



Gomologik qatorning oʻrta vakillari (C_7 - C_{17}) erituvchilar va motor yonilgʻisi sifatida, yuqori vakillari esa (C_{18} - C_{44}) yuqori spirtlar va kislotalar, sintetik yogʻlar, surkov moylari, plastifikatorlar va toʻyinmagan birikmalar olishda ishlatiladi.

Eykozan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 366319ta tuzilish izomerlariga ega. Ulardan *n*-eykozan rangsiz, yengil kristall, kimyoviy faol emas, qutbsiz. Suvda erimaydi, etanolda eriydi, dietilefir bilan har qanday nisbatda aralashadi; suyuq.T. 36.4°C , qayn.T. 342.7°C . Yonish harorati yuqoriligi sababli yoqilgʻi sifatida ishlatilmaydi. *n*-Eykozan qattiq parafin tarkibida boʻladi.

6. Neft va gazni qayta ishlash

Toʻyingan uglevodorodlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri boʻlgan neftning tarkibi uning joylashgan geografik oʻrniga bogʻliq. Shunday boʻlsada, barcha neftlar oddiy haydashda quyidagi fraksiyalarga ajraladi: gaz fraksiyasi, benzin, reaktiv yonilgʻi, kerosin, dizel yonilgʻisi, surkov moylari, parafin, gudron. Hozir Oʻzbekistonda neft va gazni qayta ishlab turli mahsulotlar olish boʻyicha keng koʻlamli ishlar amalga oshirilmoqda. Jumladan, Qashqadaryo va Fargʻona viloyatlarida yirik zavodlar qurilmoqda va modernizatsiya qilinmoqda.

Gaz fraksiyasi - qaynash harorati 40°C gacha boʻlgan, tarkibida normal va tarraqqlangan C_3 gacha zanjirga ega alkanlar aralashmasi boʻlib, asosan propan va butandan iborat. (Tabiiy gaz manbalarining tarkibi esa asosan metan va etandan tashkil topadi).



Kimyoviy zavodning umumiy ko'rinishi



Neftni vakuumba haydash qurilmasi

Aviatsiya benzini - qaynash harorati $40-180^{\circ}\text{C}$ gacha bo'lgan C_6-C_{10} tarkibli normal va tarmoqlangan alkanlar, shuningdek, sikloalkanlar va alkilbenzollar aralashmasidan iborat. Benzin tarkibida 100 dan ortiq individual moddalar borligi aniqlangan.

Reaktiv yonilg'i - qaynash harorati $150-280^{\circ}\text{C}$ bo'lgan uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topadi.

Kerosin - qaynash harorati $110-300^{\circ}\text{C}$ bo'lgan C_7-C_{14} tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Dizel yonilg'isi - qaynash harorati $200-330^{\circ}\text{C}$ bo'lgan $\text{C}_{13}-\text{C}_{18}$ tarkibli uglevodorodlar aralashmasidir. Odatda katta miqdordagi dizel yonilg'isi krekinga uchratilib, kichik molekulyar massali alkan va alkenlar olinadi.

Surkov maylari - (qayn.T. $340-400^{\circ}\text{C}$) $\text{C}_{18}-\text{C}_{25}$ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Parafin - (qayn.T. $320-500^{\circ}\text{C}$) tarkibi $\text{C}_{18}-\text{C}_{25}$ uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ulardan vazelin ajratib olish mumkin.

Neftni haydashdan keyin qolgan qoldiq *asfalt* yoki *gudron* deb ataladi.

Neft tarkibida uglevodorodlardan tashqari tarkibida O-, S-, N-atamlari tutgan boshqa sinf birikmalari ham uchraydi. Hozirda mavjud nazariyaga ko'ra neft o'simlik va hayvon qoldiqlarining o'zgarish mahsulidir. Bu nazariya neft namunalarida porfirin qoldiqlari, o'simlik va hayvon steroidlari, planktonlarda uchraydigan organik birikmalar topilganligi bilan izohlanadi. Neft kimyoviy jihatdan boy tabiiy ma'ba' bo'lishiga qaramasdan, uning asosiy qismi yonilg'i ishlab chiqarishga sarflanadi.

Motor yonilg'isi. Oktan soni. Ichki yonuv dvigatellarining quvvatini oshirish maqsadida silindrdagi yonilg'ining siqilish darajasini oshirishga harakat qilinadi. Odatda, dvigatel ichida yonilg'ining muddatidan oldin alanganishi - *detonatsiya* kuzatiladi. Bu esa motor quvvatini kamaytiradi va uni tez ishdan chiqaradi. Bu yonilg'i tarkibidagi uglevodorodlar tuzilishining har xil ekanligi bilan izohlanadi. Normal tuzilishdagi uglevodorodlar ichki yonuv dvigatelida yonishi bo'yicha eng past ko'rsatkichga ega.

Izooktan qattiq siqilganida ham qiyin oksidlanadi va uning detonatsiyaga chidamliligi shartli ravishda 100 deb qabul qilingan. *n-Geptanning* yonishi yuqori darajada siqilmagan holda ham detonatsiya bilan sodir bo'ladi, shuning uchun uning detonatsiyaga chidamliligi 0 ga teng. Detonatsiyaga moyilligi katta bo'lgan geptan past ko'rsatkichli yonilg'i standarti sifatida qabul qilingan. Uglevodorod qanchalik ko'p tarmoqlangan bo'lsa, uning silindr ichida siqilishi (kompakt tuzilishni eslang)

yaخشli bo'ldi va detonatsiya bermasdan sekin yonadi. Sifatli motor yonilg'isi standarti sifatida antidetonatsiya xususiyatiga ega bo'lgan 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) qabul qilingan. Izooktanning n-heptan bilan turli nisbatlardagi aralashmasi xossalari o'rgangan holda benzinning sifati baholanadi. Agar aralashma 70% izooktandan iborat bo'lsa, benzinning oktan soni 70 deyiladi.

Antidetonatorlar - benzinning antidetonatsiya (detonatsiyaga chidamlilik) xususiyatlarini oshirish uchun qo'shiladigan moddalardir. Masalan, tetraetilqo'rg'oshin ($Pb(C_2H_5)_4$) samarali antidetonator sifatida ishlatilgan. U benzina 3.3 mg/kg gacha qo'shiladi. Lekin $Pb(C_2H_5)_4$ qo'shilgan benzin va uning yonish mahsulotlari juda zaharli. U organizmga nafas yo'llari va teri orqali o'tib to'planadi. Uning zaharli ta'siri tez namoyon bo'lmaydi, ammo vaqt o'tib uning og'ir oqibatlari yuzaga chiqadi. O'tkir zaharlanishda ko'rish va eshitish gallyutsinatsiyalari, ishtaha yo'qolishi, uyqusizlik va b., xronik zaharlanish esa og'ir nerv va asabiy holatlarga olib keladi. Hozirda zahariligi kam bo'lgan yangi antidetonatorlar topilgan (masalan, $C_5H_7Mn(CO)_5$ manganets siklopentadienilpentakarbonili). Ularni qo'llash orqali oktan soni 135 bo'lgan benzin olish mumkin. Tarkibida metall bo'lmagan anti-detonatorlar izlash muhim ekologik ahamiyatga ega.

Yonilg'ini sinash. Yonilg'ining detonatsiyaga chidamliligi to'liq o'lchamdagi yoki maxsus bir silindri avtomobil yurituvchisida sinovdan o'tkaziladi. To'liq o'lchamdagi yurituvchida amaldagi oktan soni (AOS) to'xtab turgan avtomobilda, harakatdagi avtomobil bilan esa yo'ldagi oktan soni (YOS) aniqlanadi. Maxsus bir silindri uskunalarda oktan sonini aniqlash ikki usulda amalga oshiriladi: 1. Nisbatan qattiq (motor) usuli. 2. Qattiqligi kam (tadqiqot) usuli. Tadqiqot usulida aniqlangan yonilg'ining oktan soni odatda motor usulida aniqlanganidan yuqori bo'ldi. Oktan sonini aniqlashda aniqlik ini tashkil qiladi (aniqlikning takrorlanishi). Masalan biror uskunada benzinning oktan soni 93 deb aniqlangan bo'lsa, boshqa uskunada barcha talablarga rioya qilinib aniqlansa ham 92ni tashkil etishi mumkin. Bu qiymatlarning har biri aniq va to'g'ri hisoblanadi.

Oktan sonining turlari. **Tadqiqot oktan soni (TOS)** bir silindri uskunada o'zgaruvchan siqilish darajasi bilan tirsakning 600 ayl/daq aylanish chastotasida aniqlanadi. U kichik va o'rta siqilish (напрыжка)da benzin o'zini qanday tutishini ko'rsatadi. **Motor usulida oktan sonini (MOS)** aniqlash ham yuqoridagi kabi amalga oshiriladi, ammo tirsakning chastotasi 900ayl/daq bo'lib, aralashma dastlab qizdiriladi. Uning qiymati TOS qiymatidan kam bo'ldi va benzinning yuqori siqilishdagi o'zini tutishini ko'rsatadi. Zamonaviy etillanmagan benzinnlarning (AI-80, AI-91, AI-95 va AI-98) oktan soni faqat TOS usulida aniqlanadi. A-avtomobil, I-tadqiqot usuli. Benzin navida "I" belgi bo'lmasa oktan soni MOS usulida aniqlangan bo'ldi.

A-80 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi, etillanganida Pb miqdori 0.15 g/l va etillanmaganida 0.013 g/l dan oshmaydi. O'lingugurt miqdori 0.05% gacha bo'ldi. Zichligi 0.755 g/ml. MOS 76, TOS 80. (ilgari A-76 navli benzin bo'lgan, MOS 76).



Yashil bo'yoq (pigment) qo'shilgan AI-80 benzini shisha idishda.

A-92 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillangan va etillanmagan turlarida Pb, S miqdorlari A-80 bilan bir xil. Zichligi 0.77g/ml dan oshmaydi. MOS 83, TOS 92.

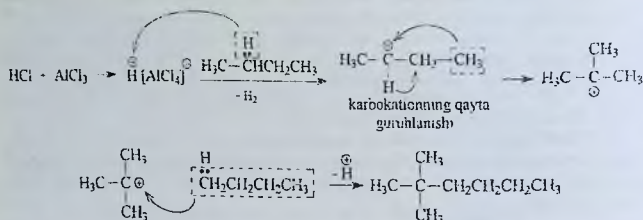
AI-91 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillanmagan (rangsiz) holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0,013 g/l, S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 82.5, TOS 91.

AI-93 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Etillangan AI-93 yunshoq rejimdagi katalitik riforning benzini asosida toloul va alkilbenzollar qo'shib tayyorlanadi. Bug' besunni oshirish uchun ucfbu to'g'ridan-to'g'ri haydash fraksiyasi (qayn.T. 62°C gacha) yoki butan-butilen fraksiyasi qo'shiladi. Etillanmagan AI-93 nefning qattiq rejimdagi katalitik riforningi benzinigal alkilbenzollar, izopentan va butan-butilen fraksiyalari qo'shib tayyorlanadi. Antidetonatorlar qo'shiladi. Etillangan (sarg'ish-qizil tusli) AI-93 tarkibida Pb miqdori 0.37 g/l va etillanmaganida Pb miqdori 0.013 g/l. S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85. TOS 93.

AI-95 navli benzin - yuqori sifadi avtomobil benzini. Engil distiliyat xom-ashyoning katalitik kreking benzini asosida izoparafinalar, aromatik komponentlar va gaz benzini qo'shib tayyorlanadi. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillanmagan holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0.013g/l. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 95

Raketa va dizel dvigatellari uchun normal tuzilishdagi uglevodorodlar qimmatbaho yonilg'i hisoblanadi. Ular eng kam alanganish haroratiga ega. Bu sifat *setan soni* bilan tavsiflanadi. u- $C_{15}H_{34}$ tarkibli uglevodorodi uchun setan soni - 100, 1-metilnatrialinniki esa 0. Simun va nefning benzin fraksiyalari tarkibidagi normal va tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlarni ajratish usullari taktif etilgan. Ulardan biri *Klatrat ajratish usuli* deb ataladi.

Neft krekingi. Neftni birinchi qayta ishlash usuli uni haydash hisoblanadi. Bunda turli yoqilg'ilar olinishi yuqorida ko'rib o'tildi. Nefni ikkilamchi qayta ishlash usuli - neft yuqori fraksiyalarining krekingi hisoblanadi. Bu usul benzinning urumi va sifatini oshirishda katta ahamiyatga ega. *Katalitik kreking* alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida uzun zanjirli uglevodorodlardan qisqa zanjirli alkan va alkenlar, shuningdek, tarmoqlangan zanjirli alkanlar olish imkonini beradi. Katalitik krekingda dastlab hosil bo'lgan karbokationlar nisbatan barqaror, ko'p tarmoqlangan alkan hosil qiluvchi karbokationlarga qayta guruhlanadi. Bu oktan soni yuqori bo'lgan benzin olish imkonini beradi. Reaksiya mexanizmi:



Neftni oddiy haydash orqali 20% benzin olinsa, uni katalitik krekinglash orqali 80% benzin olishga erishiladi. Katalitik krekingda etilen, propilen, butilen, benzol, toluol, ksilol kabi kimyo sanoatining muhim xomashyolari ham hosil bo'ladi. O'zbekistonda Sho'rtangaz, Muborak, Uchquduq kabi tabiiy gaz va uni qayta ishlash mahsulotlari olinadigan korxonalar faoliyat ko'rsatmoqda. Avtomobillar yonilg'isi sifatida siqilgan gaz (metan yoki propan) ishlatiladi.

Tabiiy gazni katalitik krekinglash ham muhim ahamiyatga ega. Shu usulda metandan (1500°C) asetilen, etandan etilen, propandan esa propen olinadi. Reaksiyalar 400-600°C haroratda, Pt, Ni, Al_2O_3 , Cr_2O_3 katalizatorlari ishlatish bilan olib boriladi.



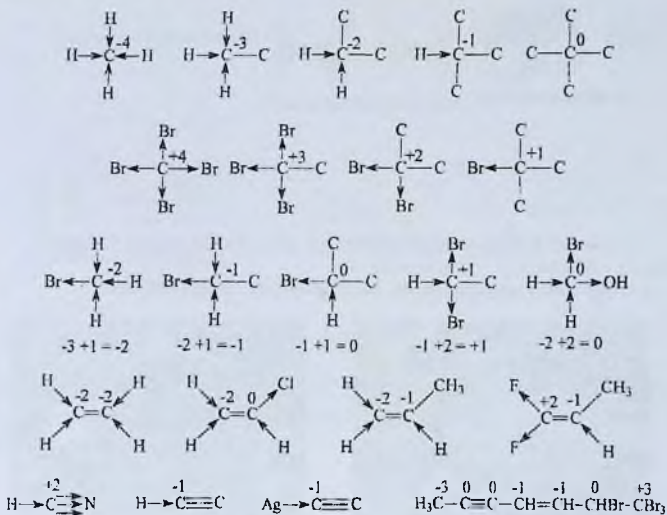
Avtomobilklagi propan
to'ldirilgan yonilg'i baki

Petroley efiri – (qayn.T. 40-70°C va 70-90°C) pentan, geksan va heptan aralashmasi bo'lib, erituvchi sifatida va kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi.

Muborak gazni qayta ishlash zavodida propan-butan olish texnologik qurilmalari tizimi ishlatiladi. Shunday qurilmalar "Sho'rtanneftgaz" unitar sho'ba korxonasi va "Sho'rtan gaz mahsulot" qo'shma korxonasida ham mavjud. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi 2001 yil 20 dekabr kuni O'zbekistonning birinchi Prezidenti I.A. Karimov tomonidan ochilgan. Zavodda etilenni fraksiyalash kolonnasi ham qurilgan.

7. Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasi

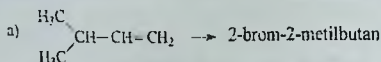
Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasini aniqlash uchun dastlab C atomiga bevosita bog'langan atomlarning nisbiy elektromanfiyliklarini bilish talab etiladi. Shunga ko'ra C atomi musbat va manfiy oksidlanish darajasini namoyon qiladi. Quyida C atomining oksidlanish darajalariga misollar keltirilgan:



Savol va topshiriqlar

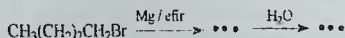
1. C_4H_{10} uglevodorodi yorug'lik nuri ishtirokida 1 mol xlor bilan reaksiyaga kirishib C_4H_9Cl tarkibli yagona birikmani hosil qiladi. Ikkala modda uchun tuzilish formulalarini ta'kid eting va ularni nomlang.

2. Qanday reaksiyalar yordamida quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirish mumkin:



b) propan \rightarrow 2,3-dimetilbutan; d) $CH_3CH_2COOH \rightarrow$ 2-nitrobutan.

3. Quyidagi o'zgarishlarning mabsulotlarini nomlang:


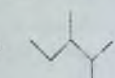


4. 5,5-Bis(1,2-dimetilpropil)nonanning tuzilishini yozing.

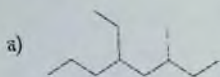
5. Quyidagi nomlarning qay biri to'g'ri. 4-metil-5-etilnonan, 4-etil-5-metilnonan? Javobingizni izohlang.

6. Keltirilgan moddalar jufti ayni bitta moddani yoki tuzilish izomerini?

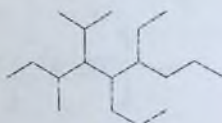
a)  va  (ikkalasi uchun C_7H_{14})

b)  va  (ikkalasi uchun C_7H_{16})

7. Moddalarni nomlang.



b)



8. 7-Masalada berilgan moddalar tarkibidagi C atomlari turini aniqlang (birlamchi - 1° , ikkilamchi - 2° , uchlamchi - 3° , to'rtlamchi - 4°).

9. C_4H_{11} tarkibli radikalni soni 8ta. Ularning tuzilishini yozing va nomlang.

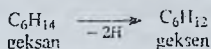


Autoklavning tashqi va ichki ko'rinishi

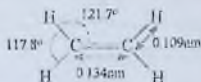
V BOB. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR

Uglevodorodlar molekulasida C-C, C-H kabi σ -bog'lari bilan birga C-C π -bog'i bo'lganida *to'yinmagan uglevodorodlar* deyiladi. A'zolari bir-biridan $(2H)_n$ ga farq qiluvchi bir xil sondagi uglerod atomlarini turuvchi moddalar qatori *izologik qator* deb ataladi. Masalan, geksan, geksen, geksadien, geksin, geksatrienlar va benzol o'zaro *izologlar* hisoblanadi.

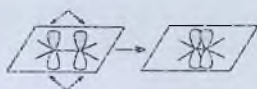
Molekulasida 1ta π -bog' ($C=C$ qo'sh bog') bo'lgan ochiq uglerod zanjirli uglevodorodlar *alkenlar* (olefinlar) yoki *etilen qatori uglevodorodlari* deb ataladi. Alkenlar tegishli alkaniarga nisbatan teng sondagi uglerod atomlari va 2ta kam H atomiga ega bo'ladi. Masalan:



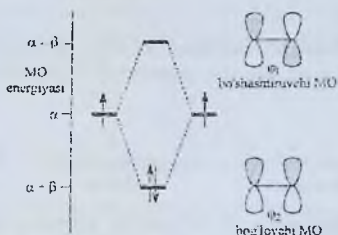
Alkenlarning gomologik qatori C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ularning dastlabki vakili *etilenda* (eten) $C=C$ qo'sh bog' uzunligi 0.134 nm, valent burchaklari 120° ni tashkil etadi (C-H 0.109 nm). Molekula tekis tuzilishga ega.



Etilenning tuzilishi va modellari



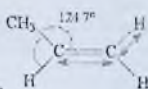
Etilen molekulasida π -bog'ning hosil bo'lishi



Gomologik qatorning keyingi vakillarida sp^2 gibridlangan C atomlaridan tashqari C- sp^3 atomlari borligi sababli ular molekularining fazoviy tuzilishlari bilan bir-biridan farq qiladi.



Propilen

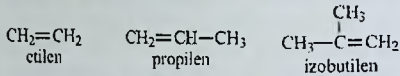




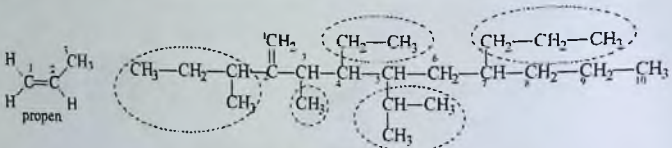
2,3-dimetilbuten-2 ning
bitta tekislikdagi C atomlari
va p-p orbitallarining
qoplashi

1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi

Tuzilishi sodda alkenlar uchun tarixiy nomlar ishlatiladi. Ularning nomi teng sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan to'yingan uglevodorod radikalini nomiga – *en* qo'shimcha qo'shib hosil qilinadi:

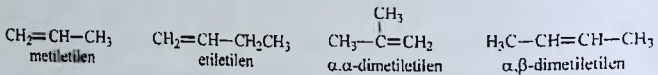


Alkenlarni o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tarkibida $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'i bo'lgan eng uzun, eng ko'p tarmoqlangan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Unga mos alkan nomidagi *-an* qo'shimcha o'rniga *-en* qo'shimcha qo'yiladi. Asosiy zanjir qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqam oladigan tartibda raqamlanadi. Radikallar esa xuddi alkanlardagi kabi nomlanadi va raqamlanadi. Masalan:

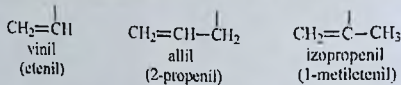


2-ikkilamchibutl-4-etil-3-metil-5-izopropil-7-propildetsen-1

Ratsional nomenklatura bo'yicha murakkabroq tuzilishli alkenlar etilen asosida nomlanadi. Masalan, metiletilen, etiletilen, α,α -dimetiletilen, α,β -dimetiletilen va h.k.



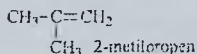
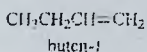
Alkenlardan hosil bo'lgan bir valentli uglevodorod qoldiqlari *-enil* qo'shimcha oladi. Radikalda raqamlash bo'sh valentlikka ega bo'lgan uglerod atomidan boshlanadi. Lekin, sodda alkenil radikalida trivial nomlar ham ishlatiladi:



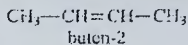
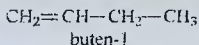
To'yinmagan bog'ga (π -bog') ega uglerod atomlariga bog'langan H atomlari *vinil vodород atomlari* deb ataladi.

Alkenlarda 4 xil turdagi izomeriya kuzatiladi:

1) *Uglerod skeleti izomeriyasi* -- normal va tarmoqlangan C zanjirli izomerlar:

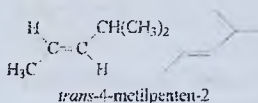
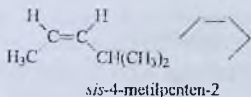
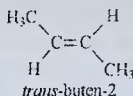
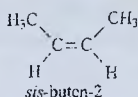


2) *Qo'sh bog'ning holat izomeriyasi* - qo'sh bog'ning o'rni bilan farq qiluvchi izomerlar:

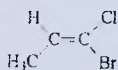


Bu izomeriya turi umumiy holda *funksional guruhning holat izomeriyasi* deb ataladi.

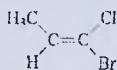
3) *Sis-trans-, Z,E-(geometrik) izomeriya* - qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda (*sis*-izomer) yoki qarama-qarshi tomonda (*trans*-izomer) joylashgan guruhlarning fazoviy izomeriyasi. Masalan:



Agar atkennning C=C bog'idagi ita uglerod atomida ikkita bir xil radikal mavjud bo'lsa, geometrik izomeriya kuzatilmaydi. Etilendagi uglerod atomlari 4 xil guruh tutgan bo'lsa, ularni *Z,E*-izomerlar deyiladi. Masalan:

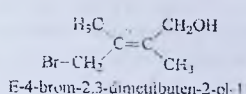
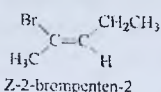
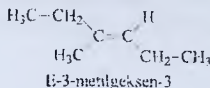
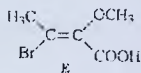
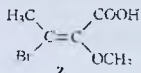


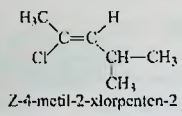
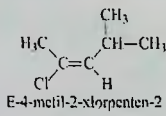
Z-1-brom-1-xlorpropen-1



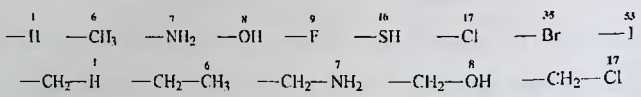
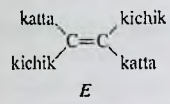
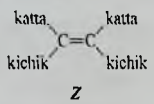
E-1-brom-1-xlorpropen-1

Uglerod atomlaridagi davriy jadvaldagi tartib raqami (izotopiarda atom massasi) katta o'rinbosarlar bir tomonda bo'lsa *Z*- (zusammen), turli tomonda bo'lsa *E*- (entgegen) izomer bo'ladi. Boshqa misollar:



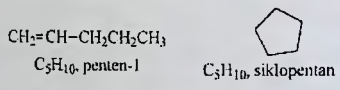


Z,E-izomerlardagi guruhlarining katta-kichikligi Ingold-Kann-Prelog sistemasi qoidalari asosida aniqlanadi. Bunda elementning tartib raqami muhim hisoblanadi.

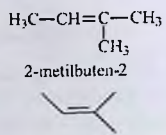
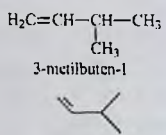
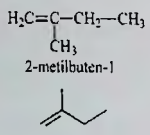
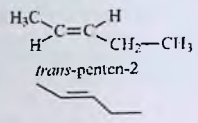
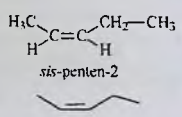
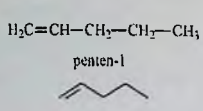


Alkendagi qo'sh bog' atrofida erkin aylanish mavjud bo'lmaganligi sababli geometrik izomeriya kuzatiladi. Bu bog' atrofida erkin aylanish vujudga kelishi uchun p-orbitallarning qoplashishidan hosil bo'lgan π-bog'ni uzish talab etiladi:

4) Sikloalkanlar bilan sinflararo izomeriya. Alken ochiq, sikloalkan esa yopiq zanjirga ega. Masalan:



C₅H₁₀ tarkibli alkenning barcha izomerlari va ulardagi uglerod zanjirlarining tuzilishi quyida keltirilgan:



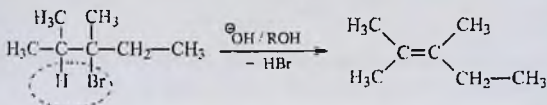
2. Olinish usullari

Alkenlar tabiatda kam uchraydi. Gaz holdagi alkenlar neftni qayta ishlash (krekning) jarayonida, neftning yo'ldosh gazlaridan, shuningdek, ko'mirmi kokslash natijasida olinadi.

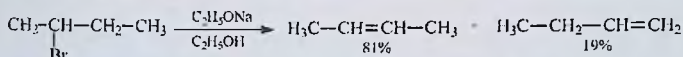
Sanoatda alkenlar alkanlarni katalizator (Cr_2O_3) ishtirokida degidrogenlash orqali olinadi.

Alkenlarni olishning laboratoriya usullari quyidagilardir:

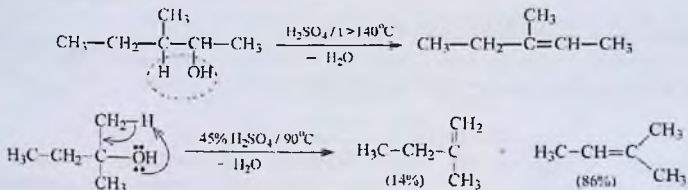
1. Alkanlarning galogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida *vodorod galogenidning tartib olinishidan* alken hosil bo'ladi. Galogenga nisbatan qo'shni bo'lgan (α -C) C atomlari uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi bo'lsa, uchlamchi ugleroddagi vodorodning galogen bilan birga chiqib ketish ehtimolligi katta bo'ladi. So'ngra ikkilamchi va birlamchi C atomlaridagi H galogen bilan ajralib chiqadi (*Zaytsev qoidasi*).



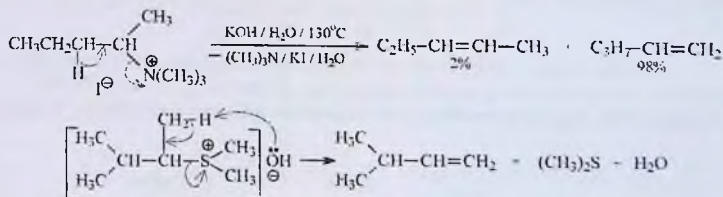
Bu hosil bo'ladigan alkenlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Qo'sh bog' tutgan uglerodning H atomlari radikalarga qanchalik ko'p almashgan bo'lsa, alken shunchalik barqaror bo'ladi.

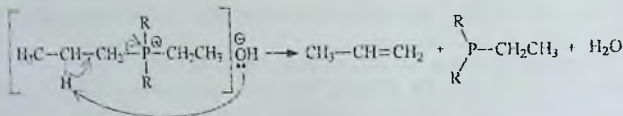


Ushbu reaksiya *β -eliminirlanish* (tartib olinish) deb ham ataladi. Spirtlarning kislota katalizatorligida ichkimolekulyar degidratlanishi va boshqa eliminirlanish reaksiyalarida asosiy mahsulot sifatida termodinamik barqaror (ko'proq almashgan) alken hosil bo'ladi (*Zaytsev qoidasi*).

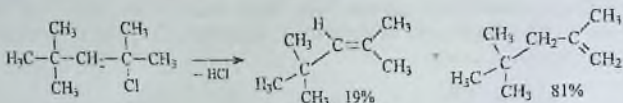


To'rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniyl tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo'ladi (*A. W. Hofmann qoidasi*):

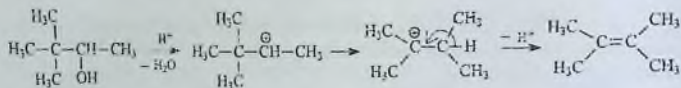




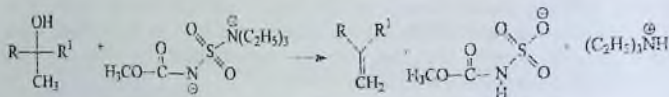
Eliminirlanish reaksiyalarida fazoviy omil ham katta ahamiyatga ega.



Reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan karbokationlarning qayta guruhlanishi natijasida termodinamik barqaror izomer yuqori unumda chiqadi.

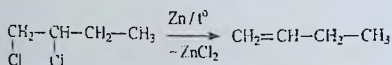


Organik sintezda ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan alken olishda *Burgessning degradatlovchi agenti* [metil N-(trietildiammoniy sulfoni)karbamat] ishlatiladi:

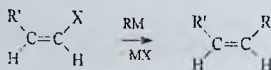


Reaksiya stereospetsifik holda *sis*-dehidratlanish bilan boradi.

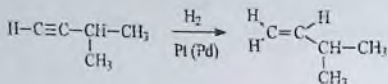
2. Galogenlari o'zaro qo'shni C atomlarida bo'lgan digaloidalkanlarga Zn (yoki Mg) ta'sirida galogentlar tartib olinadi va alkenlar hosil bo'ladi.



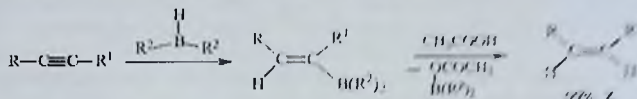
3. Galogen atomini uglevodorod radikaliga almashtirish hisobiga yangi C-C bog'ini hosil qilish - *kross-birikish* deb ataladi. Reaksiya metalorganik birikmalar ta'sirida amalga oshiriladi:



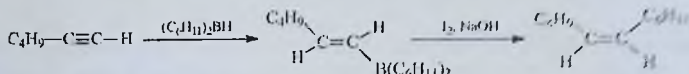
4. Alkinlarni faolligi kam katalizatorlar ishtirokida gidrogenlash - H₂ biriktirish:



Alkinlarni *gidroborlab* (qaytarish) ham alkenlar olinadi. *Gidroborlashda* vodorod va bor atomlari *sin*-holatda birikadi, reaksiyada 1,2-dibromlangan alkinlardan yuqori stereoselektivlikda Z-alkenlar hosil bo'ladi.



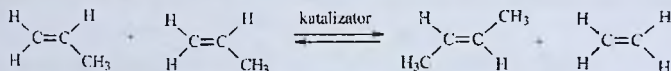
Shuningdek, gidroborlashda yagona *sis*- yoki *trans*-izomerni olishga erishish mumkin.



Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari yordamida alkenlardan tashqari vinilgalojenidlar, aldegid va ketonlar sintez qilinadi.

5. *Metatezis* (alkenlar dismutatsiyasi, alkenning umumiy tuzilishi va qo'sh bog'i saqlangan holda atomlar almashinishi, Grubbs reaksiyasi) – olefinlarning katalitik qayta guruhlaniishi bo'lib, nozik organik sintezda katta o'rin tutadi. Bunday reaksiyalar yordamida ma'lum bog'larni uzish, boshqalarini hosil qilish mumkin. Ochiq C zanjirlarini halqaga aylantirish va aksincha halqali monomerlarni polimerlash imkoniyatlari mavjud. Metatezisdan foydalanib yangi polimerlar, yonilg'i qo'shimchalari, biologik faol birikmalar, dorivor moddalar va b. olinadi. Masalan, boshqa usullarda olib bo'lmaydigan feromonlar sintezi metatezis orqali amalga oshirilgan.

Olefinlarning katalitik metatezisi yordamida ikki molekula propendan buten va etilen olish mumkin:

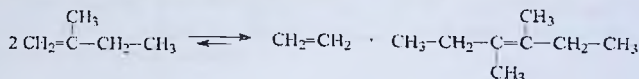


Metatezis reaksiyasi ilk marotaba o'tgan asr o'rtalarida etilennin polimerlanishini o'rganish jarayonida aniqlanib, 1966y buten-2 ni sanoat miqyosida sintez qilishda ishlatildi. Alkenlar $WC1_6$ (shuningdek, Mo va Ru birikmalari) katalizatorligida metatezisga uchraydi:



Ru birikmalari katalizatorligida reaksiyalarni suvli eritmada amalga oshiriladi.

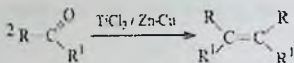
2-Metilbuten-1 ning metatezisi muvozanatini etilen gazini sistemadan chiqarib yuborish natijasida o'ngga siljitib 95% unumda 3,4-dimetilgeksen-3 olish mumkin.



Reaksiya natijasida *cis*- va *trans*-izomerlar aralashmasi olinsa ham, odatda, termodinamik barqaror *trans*-izomer ulushi ko'proq bo'ladi. Alkenlar metatezisidan foydalanib, sanoatda cheki qo'sh bogli alkenlar sintez qilinadi. Bu 1-alkenlar esa detergentlar olishda qo'llaniladi.



6. Aldegid yoki ketonlarni qaytarish orqali alken olish. Bunda qaytarilish bilan bir vaqtda dimerlanish ham sodir bo'ladi.

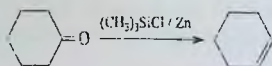


Qaytaruvchilar sifatida $\text{TiCl}_3/\text{Zn-Cu}$, $\text{TiCl}_3/\text{K/TGF}$ yoki LiAlH_4 ishlatiladi (Mak-Murri reaksiyasi). Ichkimolekulyar reaksiyalarda asosan E va Z-alken izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi.

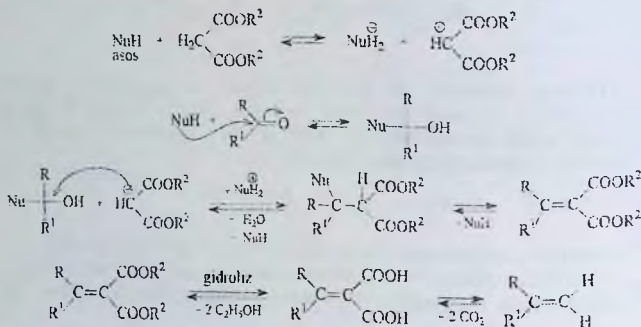


Reaksiyada dastlab 2ta radikal o'zaro birikadi va Ti tutgan 1,2-dioksi-mahsulot hosil bo'ladi, so'ngra kislorod chiqib ketadi.

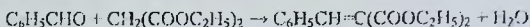
Siklik ketonlarni xlormetilsilan va Zn yordamida qaytarib sikloalkenlar sintez qilinadi:



7. Knyovenagel reaksiyasi – aldegid yoki ketonlarning faol metilen guruhi tutgan birikmalar bilan asoslar ishtirokidagi kondensatsiyasidan etilen hosilalari olinadi:

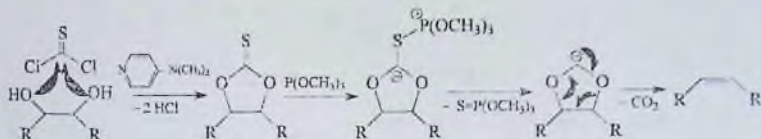


Masalan, benzaldegidning malon kislotasi dietil efiri bilan piperidin ishtirokidagi kondensatsiyasidan dolchin kislotasi hosilolari olinadi. Ularning gidrolizi va dekarboksillanishidan alken sintez qilindi:

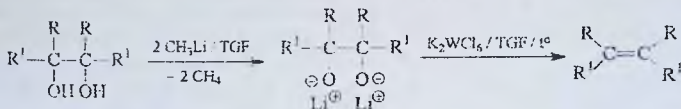


Reaksiyada malon efiri o'rnida CH_3CN , CH_3NO_2 , $LiCH_2COOC_2H_5$ kabi birikmalar ham qatnashadi. Knyovenagel kondensatsiyasi organik sintezda, kimyo-farmatsevtika va parfyumeriya sanoatida keng ishlatiladi.

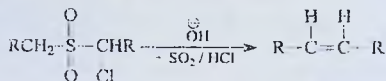
8. *sis*-Alkenlar sintez qilish (Kori-Uinter) usulida vitsinal dioldan tiofosgen ta'sir ettirib olingan tionkarbonat trimetilfosfit bilan qizdirib parchalanadi.



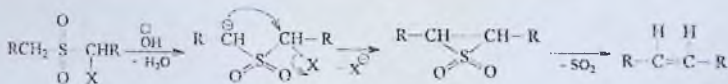
Usul fazoviy noqulay bo'lgan (masalan, *sis*- $C_6H_5CH_2CH=CHCH_2C_6H_5$) alkenlarni yuqori unumlarda olish inkonini beradi. Vitsinal diollarni $CH_3Li/K_2WCl_6/TGF$ ta'sirida ham (*si/n*-eliminirlanish) alkenlarga o'tkaziladi:



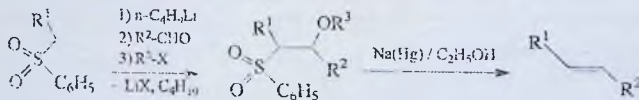
9. α -Galogensulfonlarning asoslar bilan reaksiyasidan *sis*- (ko'proq) va *trans*-olefinlar aralashmasi olinadi (Ramberg-Baklund).



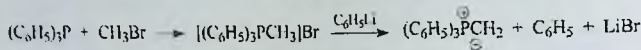
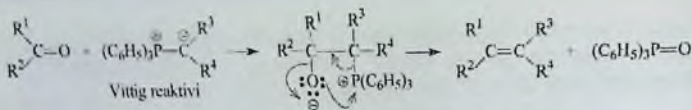
Reaksiya episulfon hosil bo'lishi, so'ngra SO_2 ajralishi bilan boradi:



10. Jyulia-Lijo usuli bo'yicha olefinlar sintezida *trans*-alkenlar olinadi:



11. Vittig reaksiyasi qo'sh bog'ning o'rnini o'ta aniqlik bilan belgilangan olefin olish inkonini beradi. Aldegid va ketonlarning fosfor ilidlari bilan o'zaro ta'siridan alken (yoki allen) hosil bo'ladi.



3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alkenlarning dastlabki vakillari (etilen, propilen, butilen) - gazlar, penten izomerlaridan (C₅) dan boshlab oson qaynaydigan suyuqliklar, C₁₈ dan keyingilari esa qattiq moddalardir. Chiziqli alkenlar tarmoqlangan izomerlariga nisbatan yuqoriroq temperaturalarda qaynaydi. *Sis*-izomerlarning qaynash temperaturalari *trans*-izomerlamikidan yuqori, suyuqlanish temperaturalari esa aksincha, past bo'ladi. *Trans*-izomerlar *sis*-izomerlarga nisbatan barqarordir. Alkenlar suvda kam eriydi (ammo ularning eruvchanligi tegishli alkanlarnikidan katta) va undan yengil, boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi (metanoldan tashqari).

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq. t., °C	Qnyn. t., °C
C ₂ H ₄	Etlen (etilen)	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	-169	-104
C ₃ H ₆	Propen (propilen)	$\begin{array}{c} H & & H \\ & & \\ H-C & & C \\ & & / \quad \backslash \\ H & & H & & H \end{array}$	-186	-47
C ₄ H ₈	Buten-1	$\begin{array}{c} H & & H \\ & & \\ H-C & - & C \\ & & / \quad \backslash \\ H & & H & & H \end{array}$	-130	-6
C ₄ H ₈	<i>sis</i> -Buten-2	$\begin{array}{c} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	-139	4
C ₄ H ₈	<i>trans</i> -Buten-2	$\begin{array}{c} H_3C & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{array}$	-105	1
C ₄ H ₈	2-Metilpropen (izobutilen)	$\begin{array}{c} H_3C & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H_3C & & H \end{array}$	-140	-7



Etilen va propilen tutovchi yorqin alanga berib yonadi. Alkenlar kam qutbli, ammo oson qutblanuvchan birikmalardir.

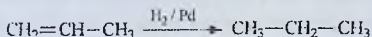
Alkenlar reaksiyon qobiliyati yuqori birikmalardir. Ularning reaksiyalari asosan C=C qo'sh bog'i (funktional guruh) bo'yicha boradi, bu esa birikish reaksiyalari bo'lib, alkanlarga xos almashinish reaksiyalaridan farq qiladi. π -Bog' mustahkamligi kam bo'lib reagent ta'sirida oson uziladi. (Etilendagi qo'sh bog'ning energiyasi 610 kJ/mol ga teng). Birikish reaksiyalarida qo'sh bog'dagi σ -bog' saqlanib qoladi. Alkenlarga birikish reaksiyalaridan tashqari oksidlanish va polimerlanish reaksiyalari ham xarakterlidir.

Birikish reaksiyalari odatda bog'ning geterolitik uzilishi bilan borib, *elekarofil birikish* hisoblanadi.

1. *Gidrogenlash* - vodorodning birikishi. Alkenlarning qo'sh bog'iga vodorodning birikishi natijasida alkanlar hosil bo'ladi. Katalizatorlar ishtirokisiz bu reaksiya yuqori haroratlarda amalga oshadi, lekin bunda alken parchalanishi ham mumkin. Shuning uchun gidrogenlashda H₂ yoki Pt (Pd, Ni) katalizatorlaridan foydalaniladi.



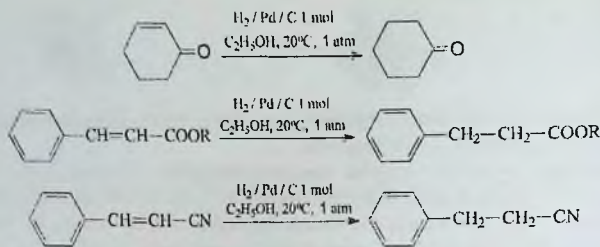
Maydalangan Pt va Pd katalizatorlari ishtirokidagi reaksiya oddiy sharoitda boradi.



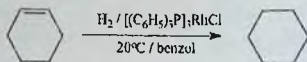
Bu va boshqa turdagi qaytarilish reaksiyalarida Sabate tomonidan kashf etilgan maxsus tayyorlangan universal Ni katalizatori (150-300°C da) katta amaliy ahamiyatga ega. Shuningdek, bu maqsadda Reney nikeli ham keng ishlatiladi.

Reney nikeli - qattiq mikrokristall g'ovak Ni katalizatori bo'lib ko'pgina kimyo-texnologiya jarayonlarida ishlatiladi. Reney nikelini olish uchun 1200°C da Ni va Al aralashmasi suyuqlantiriladi, so'ngra Al ni yo'qotish uchun qotishmaga qaynoq NaOH ning 10-35 %li eritmasi bilan ishlov beriladi. Qoldiq H₂ atmosferasida "yuviladi" (Reney, 1926y). Shu usulda Co, Cu, Fe va boshqa metall katalizatorlari ham tayyorlanadi.

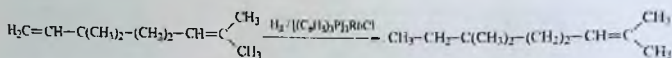
Alkenlardagi C=C qo'sh bog'i boshqa funktsional guruhlarga (C=O, COOR, C≡N) nisbatan oson gidrogenlanadi. Masalan, quyidagi sharoitlarda karbonil, sian guruhlar yoki benzol halqa gidrogenlanishga uchramaydi:



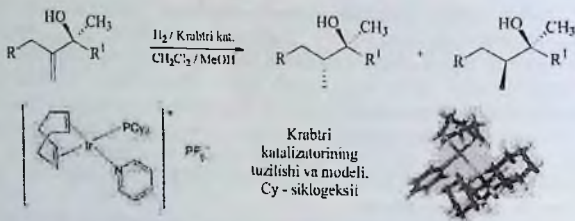
Zamonaviy organik kimyoda metall katalizatorlari sirtida gidrogenlash (*geterogen usul*) o'rinni tobora samarali bo'lgan (*gomogen*) eritmada metall komplekslarini qo'llash bilan gidrogenlash usuli egallamoqda. Geterogen katalizda uchraydigan alkenning izomerlanishi, C-C oddiy bog'larining uzilishi kabi salbiy holatlar gomogen katalizda sodir bo'lmaydi. Shunday katalizatorlardan biri tris-(trifenilfosfin)rodii xlorid (Vilkinson katalizatori) oddiy sharoitda qo'sh bog'ni gidrogenlashda samarali ishlatiladi.



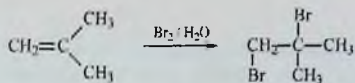
Mono- va di-almashgan C=C qo'sh bog'larni gidrogenlash tezliklari tri- va tetra-almashgan qo'sh bog'larga nisbatan turlicha bo'lganligi sababli gomogen kataliz selektiv gidrogenlashda ishlatilishi mumkin:



Darslikning mualliflaridan biri Yaponiyalik professor bilan hamkorlikda gomogen katalizatorlar (masalan, Krabtri katalizatori) ishtirokida gidrogenlash reaksiyalarini amalga oshirgan.

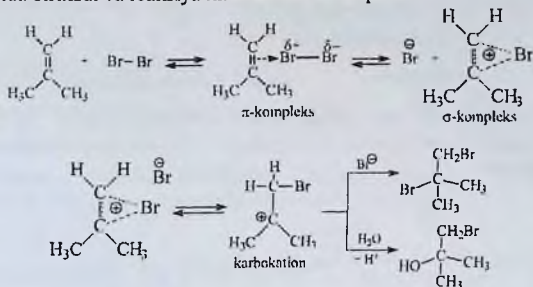


2. *Galogenlarning birikishi.* Alkenlarga galogenlar birikishidan o'zaro qo'shni C atomlarida galogen bo'lgan digaloidalkanlar hosil bo'ladi.

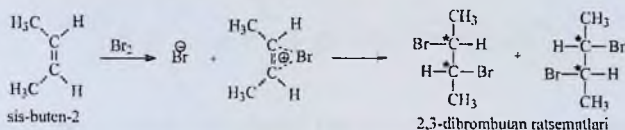


Reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida galogen saqlagan spirt $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ hosil bo'ladi. Alkenlarga xlor va bromning birikishi oson, yodning birikishi qiyin kechadi. Ftorning birikishi portlash bilan boradi.

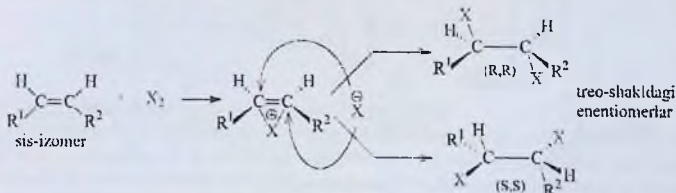
Elektrofil birikish mexanizmidan boradigan quyidagi reaksiyaning 1-bosqichida galogen molekulasini qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashib qutblanadi va π -kompleks hosil bo'ladi. So'ngra π -kompleksdan galogen anioni ajrab, u oniy (bromoniy) ionini σ -kompleksni hosil qiladi. σ -Kompleks karbokation bilan muvozanat holatida bo'ladi. Keyin galogen anioni oniy ioniga *trans*-holatda birikadi va reaksiya mahsulotini hosil qiladi:

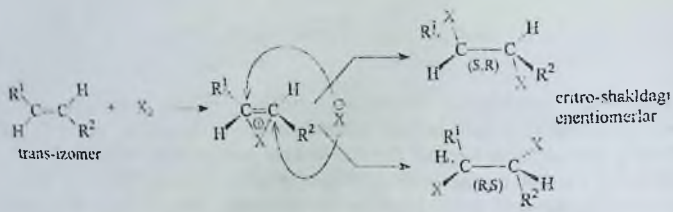


Brom anionining *trans*-holatda birikishi asimmetrik C^* atomiga ega bo'lgan dibromalkan hosil bo'lishi misolida ham tasdiqlanadi:

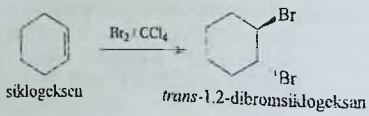


Nosimmetrik tuzilishdagi *sis*-alkenlarga galogen birikishida 2ta *trans*-shakldagi, *trans*-izomerdan esa *eritro*-shakldagi 2ta enantiomer hosil bo'ladi:

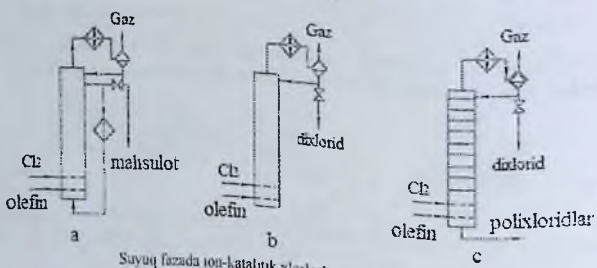
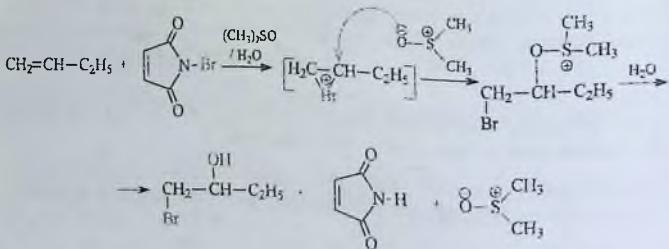




Alkenlarga brom birikishi to'yinmagan uglevodorodlar uchun sifat reaksiya hisoblanadi. Qo'ng'ir rangli bromli suv orqali alken o'tkazilganda uning rangi yo'qoladi:

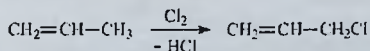


Alkenlarni DMSO va suv aralashmasida N-bromsuksinimid (BSI) ta'sirida bromlash yuqori unumlar bilan bromgidrinlar (1-brom-2-gidroksialkanlar) olish inkonini beradi:

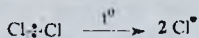


Suyuq fazada ion-katalitik xlorlashning reaksiya zanjiri
 a) tashqi sovutish tizimi, b) bug'lanish hisobiga issiqlikni chiqarishga asoslangan,
 c) xlorlash va rektifikatsiya birgalikda amalga oshiriladi

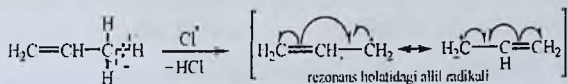
3. Alkenlarni radikal mexanizmda galogenlash mumkin. Masalan, gaz fazada, 500°C haroratda propilenga xlor ta'sir qildirilsa, reaksiya to'yingan C atomida almashinish hisobiga boradi (*allil almashinish*).



Reaksiya mexanizmi: 1) zanjir boshlanishi (initsirlanishi):



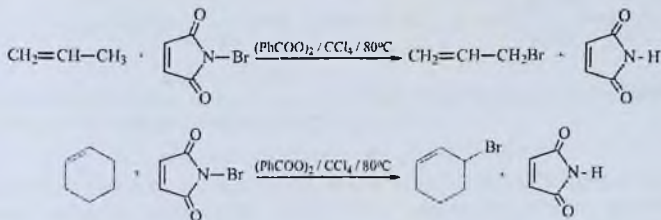
2) zanjir rivojlanishi:



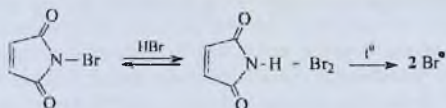
3) zanjirning davom etishi:



Allil holatga bromlash reaksiyasini benzoil peroksidi ishtirokida N-bromsuksinimid ta'sirida ham amalga oshirish mumkin (Sigler):

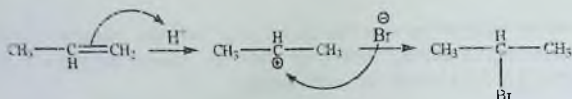


Reaksiya zanjiri dastlab oz miqdordagi HBr ta'sirida Br₂ hosil bo'lishi va uning qizdirish va peroksidlar ta'sirida radikallarga ajralishi bilan boshlanadi:

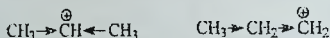


So'ngra oldingi reaksiya mexanizmi kabi davom etadi.

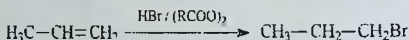
4. Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishi natijasida galogenalkanlar hosil bo'ladi. Nosimmetrik tuzilishdagi alkenlarga vodorod galogenidlar birikishida vodorod qo'sh bog'ning ko'p gidrogenlangan (H ko'p bo'lgan) C atomiga birikadi (*Markovnikov qoidasi*).



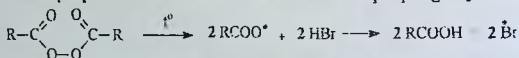
Reaksiya elektrofil birikish mexanizmidagi π - va σ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. U elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomining H^+ ga hujumi bilan boshlanadi va karbokation hosil bo'ladi, so'ngra galogen karbokationga hujum qiladi. Reaksiya davomida hosil bo'ladigan birlamchi va ikkilamchi propil kationlaridan ikkilamchisining barqarorligi yuqori bo'ladi. Chunki uning musbat zaryadi qo'shni radikallar ta'sirida ko'proq barqarorlashadi.



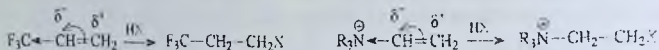
Peroksidlar ishtirokida esa HBr ning birikishi *Markovnikov qoidasiga teskari* yo'nalishda (*Karashning peroksidli effekti*) va radikal mexanizmda boradi.



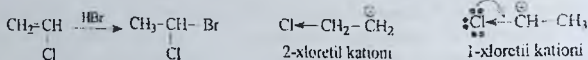
Peroksid radikali ta'sirida initsirlangan brom radikali propilenga birikib, yangi radikallar hosil qiladi. Oraliq reaksiya natijasida barqarorligi katta bo'lgan ikkilamchi brompropil radikali hosil bo'ladi va u 1-brompropanga aylanadi.



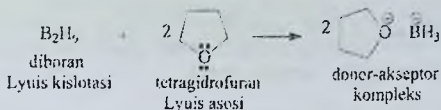
Qo'sh bog'iga CF_3 , R_3N^+ kabi kuchli $-I$ ta'sirga ega guruhlar bog'langan alkenlarga vodorod galogenidlar birikishi ham Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



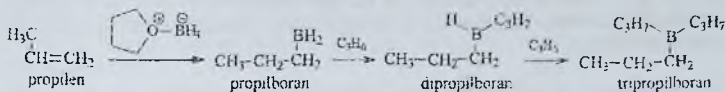
Ammo galogen atomi bevosita qo'sh bog'li uglerodda bo'lgan vinilxloridga birikish har doim Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Chunki xlor atomidagi $+M$ ta'sir tufayli 2-xloretil-kationiga nisbatan 1-xloretil-kationning barqarorligi katta bo'ladi:



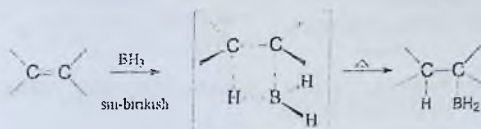
5. *Gidrobirlash* - alkenlarga borgidridlarning birikishi (Braun). Boran BH_3 monomer holida aniqlanmagan, ammo u oddiy efirlar bilan donor-akseptor komplekslar holida mavjud:



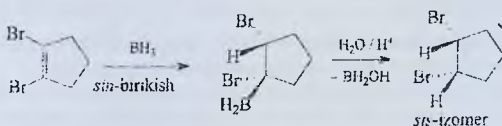
Kompleksdan osonlik bilan ajraladigan BH_3 yumshoq sharoitlarda alkenga deyarli to'liq birikadi. Reaksiya bosqichma-bosqich mono-, di- va trialkilboranlar hosil bo'lishi bilan boradi:



Boranning qo'sh bog'ga birikishi regiosektiv (*sin*-birikish) ravishda Markovnikov qoidasiga teskari boradi, ya'ni bor atomi C=C qo'sh bog'ning kam almashgan C atomiga birikadi. Yangi C-B va C-H bog'lar qo'sh bog'ning bir tomonida hosil bo'ladi. Reaksiya bir bosqichda 4 markazli o'tish holati orqali amalga oshadi:



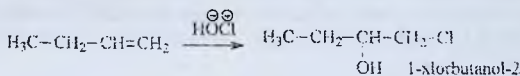
Olingan alkilboranlarga ishqoriy sharoitda H_2O_2 ta'sir qilinsa tegishli spirtlar, kislotali gidroliz qilenganda esa alkanlar hosil bo'ldi:



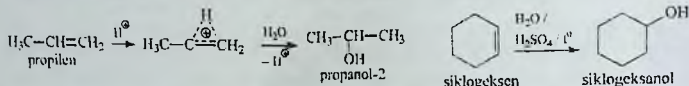
6. Sulfat kislotalarining birikishi natijasida alkenlardan monoalkilsulfatlar - H_2SO_4 ning nordon eirlari hosil bo'ladi. Alkilsulfatlar qaynoq suv ta'sirida gidrolizlanib spirtlarga o'tadi:



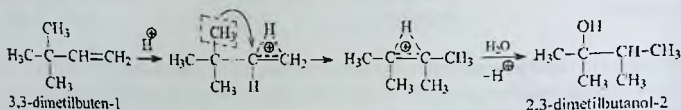
Alkenlarga H_2SO_4 , HClO ($\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$), ICl kabi elektrofily reagentlarning birikishi elektrofily mexanizmda boradi:



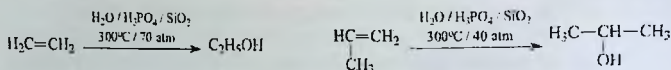
7. Alkenlarga *suvinig birikishi (gidratanish)* kislotalar (masalan, kons. H_2SO_4) katalizatorligida borib tegishli spirtlarni hosil qiladi. Nosimmetrik alkenlarga birikish Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi:



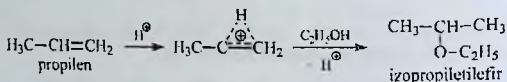
Qo'shbog'i yonida tarmoqlanishga ega bo'lgan alkenlarda oraliq hosil bo'ladigan karbokation nisbatan barqaror karbokationga qayta guruhlanadi, so'ngra tegishli spirt hosil bo'ladi:



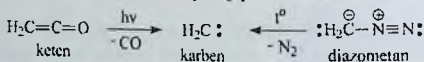
Etilen va propilenni *gidrattash* sanoat ahamiyatiga ega:



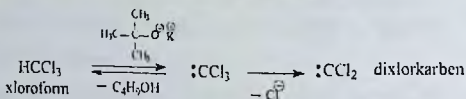
8. *Spirtlarning birikishi.* Mineral kislotalar ishtirokida alkenlarga spirtlar birikishidan oddiy efrilar hosil bo'ladi:



9. *Karbenlar va karbenoidlarning birikishi.* Yuqori reaksiyon qobiliyatli $:CR_2$ umumiy formulaga ega neytral zarracha *karben* deb ataladi. Uning C atomi valent qobig'ida 6ta elektron mavjud bo'lib, elektrofil zarracha hisoblanadi. Karben keten va diazometanning termik yoki fotokimyoviy parchalanishidan hosil bo'ladi:

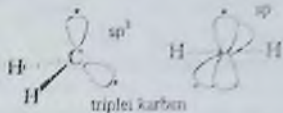
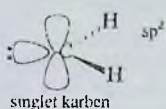


Kuchli asos ta'sirida xloroformdan dioxlorkarben olinadi:



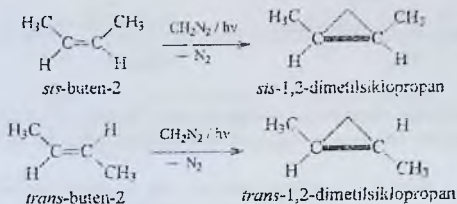
Karbenlar singlet va triplet shakllarda mavjud bo'ladi. Singlet shaklda C atomi sp^2 -gibridlangan, ularda 2ta o'rinsos va juft elektron joylashadi. Gibridlanmagan p-orbital esa bo'sh bo'lib, karben tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. Juft

elektron hisbiga karbon asoslik (masalan, kompleks hosil qilishda donor sifatida) xossa, p-orbital hisobiga esa kislotasi va elektrofil xossalarga ega bo'ladi.



Triplet holatdagi karbonning C atomi sp^3 - va sp -gibridlanish holatlarida bo'ladi. Singlet karbonlar siklobirikish reaksiyalarida sinxron mexanizmda stereospesifik birikadi. Triplet karbon birikishi esa ikki bosqichda boradi va stereospesifik bo'lmaydi.

Suyuq fazada *cis*-buten-2 va *trans*-buten-2 larga karbon birikishi natijasida tegishli *cis*- va *trans*-1,2-dimetilsiklopropanlarning hosil bo'lishi karbonning singlet tabiatini ko'rsatadi:

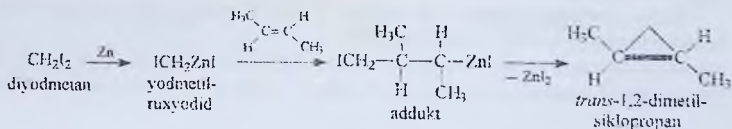


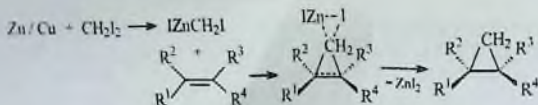
Reaksiya gaz fazada olib borilganida esa karbon alken bilan ta'sirlanishdan oldin nisbatan barqaror triplet shakliga o'tadi, natijada reaksiya mahsulotlari sifatida *cis*- va *trans*-1,2-dimetilsiklopropanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Suyuq fazada dihal va dibromkarbonlarning alkenlarga birikishida ham konfiguratsiya saqlanadi:

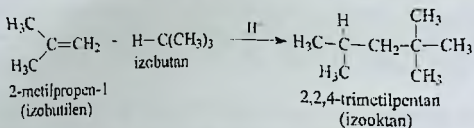


Mustaqil zarracha sifatida mavjudligi isbotlanmagan, ammo reaksiyalardagi hosil bo'ladigan eralish mahsulotlarining tabiati karbonlarga o'xshash bo'lgan birikmalar *karbenoidlar* deb ataladi. Masalan, alkenlarga Zn va Cu kukunlari ishtirokida diyodmetan ta'sir qilinishida yodmetilruyodid hosil bo'ladi va u karbenoid sifatida reaksiyada qatnashadi (Simmons-Smit reaksiyasi):

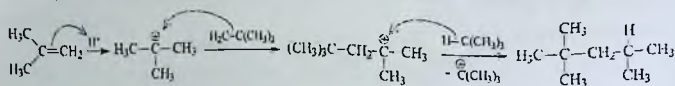




10. Alkenlarni sulfat yoki fosfat kislotasi ishtirokida *alkanlar bilan alkillash* mumkin. Birlamchi C atomi tutgan alkenning qo'sh bog'iga alkan birikishidan yuqori oktan sonli uglevodorodlar olinadi. Reaksiya sanoat ahamiyatiga ega:

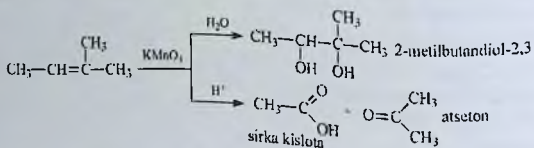


Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Alkenlarni oksidlash alkanlarga nisbatan oson boradi. Alkenlar oksidlanganda ularning tuzilishi va ta'sir qilayotgan oksidlovchi tabiatiga ko'ra turli mahsulotlar hosil bo'ladi.

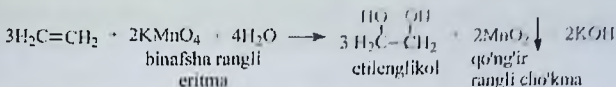
11. *Vagner reaksiyasi* – alkenlarga neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi ta'sir qilinganida qo'sh bog' o'mida gidroksil guruhlar tutgan ikki atomli spirtlar (*glukollar*) hosil bo'ladi. Kislotali muhitda KMnO_4 bilan oksidlanganida alkenlar qo'sh bog' o'midan uzilish evaziga kislotalar va ketonlar hosil qiladi:



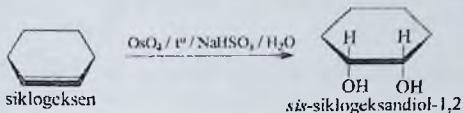
Oksidlovchilar sifatida $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ eritmalarini ham ishlatiladi. Dastlab hosil bo'ladigan ikki atomli spirtlar C-C bog'i uzilishi bilan oksidlanib ketonlar yoki karbon kislotalarga o'tadi.

Vagner reaksiyasi yordamida ba'zi terpenlarning (pinen, limonen, terpineol, terpin) tuzilishi aniqlangan.

Kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'siri alkenlarga sifat reaksiya bo'lib, bunda eritmaning binafsha rangi yo'qoladi:



Alkenlarni gidroksillash reaksiyalaridan yana biri OsO_4 ta'sirida turli erituvchilarda (efir, benzol, siklogeksan, xloroform, piridin) olib boriladi (Krige reaksiyasi):

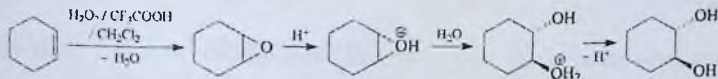


Etilenni Ag katalizatorligida havo kislorodi ta'sirida oksidlab, etilenoksid sintez qilinadi (Lefort, 1931y). Boshqa alkenlar ham shu tarzda oksidlanganda *epoksidlar* hosil bo'ladi:



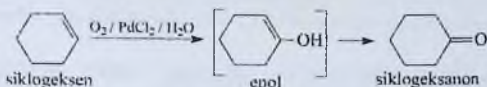
Oksidlovchilar sifatida peroksikislotalar (peroksibenzoy yoki *meta*-xlorperoksibenzoy kislotalar) ham ishlatiladi.

Alkenlarni epoksidlash *anti*-gidroksillash imkonini beradi.



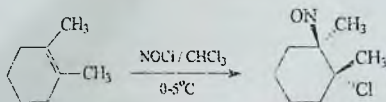
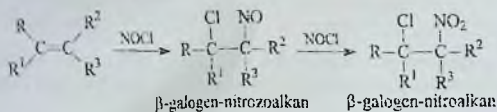
Vodorod peroksid bilan gidroksillash kam miqdordagi OsO_4 ishtirokida olib borilganda *sin*-gidroksillash, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 ishtirokida *anti*-gidroksillash mahsulotlari hosil bo'ladi.

Alkenlarni kislotali sharoitda Pd tuzlari ishtirokida oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, C atomlari soni o'zgarimagan holda aldegid va ketonlar olish imkonini beradi. Shu usulda etilendan sirka aldegidi, propendan atseton va siklogeksandan siklogeksanon olinadi (Vaker jarayoni):

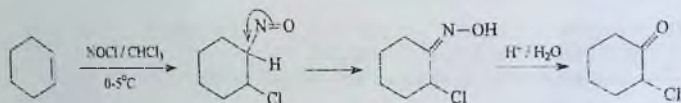


12. Alkenlarga nitrozil xlorid NOCl birikishi alken tuzilishi va reaksiya sharoitiga bog'liq holda 3 xil sodir bo'ladi. Dastlab β -galogenitrozobirikma hosil bo'ladi.

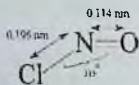
Bu birikma nitrozo-guruh uchlanmchi C atomida bo'lganida barqaror. U ortiqcha NOCl ta'sirida nitrobirikmagacha oksidlanadi:



β-Galogennitrozobirikma tarkibida azot atomiga bog'langan CH guruh mavjud bo'lganida (ikkilamchi va birlamchi C) oksimga (prototrop) tautomerlanadi.



Nitrozilxloridning qo'sh bog'ga birikishi stereokimyosi erituvchi tabiatining o'zgarishiga nisbatan ancha sezgir. Masalan, siklogelsenga SO₂ eritmasida NOCl anti-birikadi, trixloretilenda esa sin-birikish kuzatiladi.



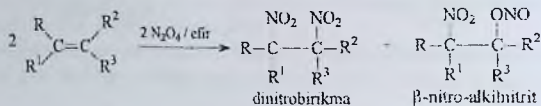
Nitrozilxlorid



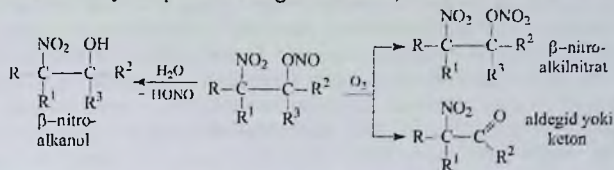
Reaksiya elektrofil mexanizmda Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, ya'ni NO ko'p gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi.

Alkenlarga nitrixlorid (NO₂Cl), nitrat kislotasi xlorangidridi)ning birikishidan ham β-galogennitrobirikma hosil bo'ladi. Reaksiya radikal mexanizmda boradi va NO₂ guruhning kam almashgan C atomiga birikish mahsuloti olinadi.

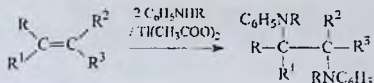
13. Olefinlarga N₂O₄ ta'sir ettirilganda vitsinai dinitrobirikma va β-nitroalmashgan alkilnitritlar hosil bo'ladi. Reaksiya oddiy yoki murakkab efir, alkan eritmalari olib boriladi:



Reaksiya radikal mexanizmida NO_2 hujumi bilan boshlanadi. Reaksiya mahsulotlaridan dinitrobirikma barqaror, alkilnitrit esa reaksiyon qobiliyati yuqori birikmadir. U suv yoki spirt ta'sirida gidrolizlanadi, kislorod ta'sirida oksidlanadi:

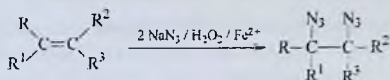


14. Birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlarning $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ishtirokida alkenlarga birikishidan *vitsinal dianinlar* hosil bo'ladi.

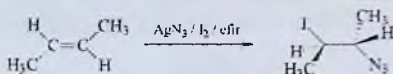


Birlamchi alifatik aminlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

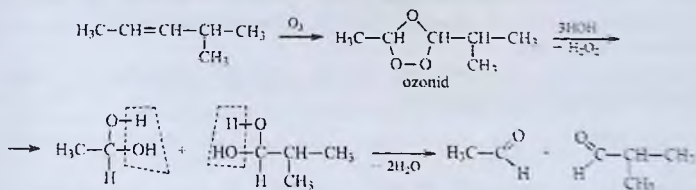
Alkenlarning natriy azidi va H_2O_2 bilan Fe^{2+} ishtirokidagi reaksiyasidan foydalanib $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'iga 2ta azid guruhini biriktirish mumkin.



Galogenazidlar (yodazid) alkenlarga *anti*-birikadi:

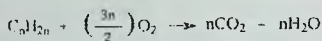


15. Alkenlar ozon ta'sirida kuchli portlovchi kristall moddalar – *ozonidlarni* hosil qiladi. Ularning gidrolizidan aldegid va ketonlar olinadi. Reaksiya mahsulotlari asosida dastlabki alkenning tuzilishini aniqlash mumkin. Masalan:



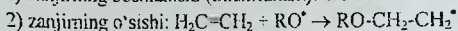
Sarflangan O_3 hajmini o'lchab (1 mol O_3 – 1 mol qo'sh bog'ga) molekula tarkibidagi $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'lar sonini miqdoriy aniqlash mumkin.

Alkenlar yonishining umumiy tenglamasi quyidagicha:

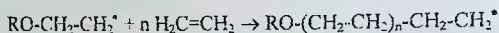


16. *Alkenlarning polimerlanishi. Polimerlanish* – yangi C-C bog'larining hosil bo'lishi hisobiga kichik molekulyali birikmalar (*monomerlar*)dan yuqori molekulyar birikmalar olinishi bilan boradigan jarayondir. Dastlab (XX asr o'rtalari) radikal, kation va anion initsiatorlar ta'sirida boradigan etilen va propilenning polimerlanishi amalga oshirilgan. Keyinroq stereoregulyar – muntazam fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar olish usuli – *koordinatsion polimerlanish* Sigler va Nattalar tomonidan yo'lga qo'yildi.

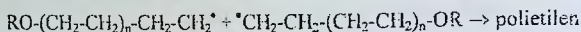
Radikal mexanizmida boradigan polimerlanish yordamida *yuqori bosim polietileni, polivinilxlorid va ieflon* olinadi. Masalan, polietilen olish mexanizmi quyidagicha.



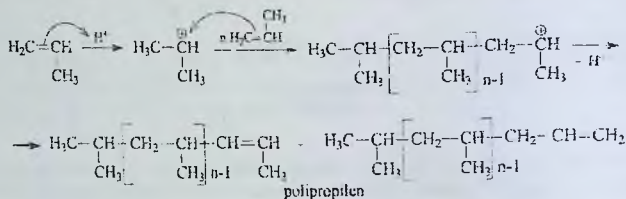
3) zanjirning rivojlanishi:



4) zanjirning uzilishi:

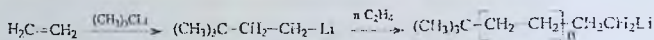


Kation polimerlanish oraliq mahsulotlar sifatida karbokationlar hosil bo'lishi bilan, odatda, kislotalar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF, BF_3 , $AlCl_3$ va b.) ishtirokida boradi:

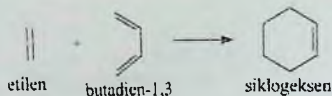


Radikal va ion polimerlanishda yon zanjirlar betartib joylashgan (*nostereoregulyar, ataktik*) polimerlar olinadi. Ularning mustahkamligi kam va saqlanish muddati qisqa.

Alkenlarning *anion polimerlanishi* kuchli nukleofil reagentlar (masalan, uchl.butillitiy) ta'sirida amalga oshadi.

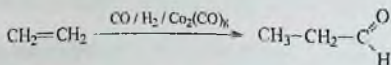


Koordinatsion polimerlanish usulida izotaktik (fazoviy tartiblangan – stereoregulyar) polipropilen – barcha CH_3 guruhilari bir xil fazoviy holatni egallagan, yuqori mustahkamlikka ega bo'lgan polimer olish mumkin:

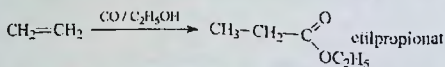
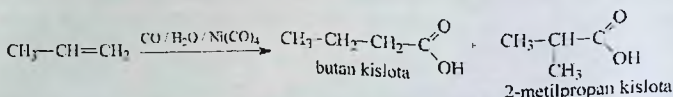


Dils-Alder reaksiyasida alken (dienofil) elektron akseptor, dien esa elektron donor sifatida qatnashadi. Reaksiya inert erituvchilarda yoki erituvchilarsiz, 100-120°C haroratda olib boriladi.

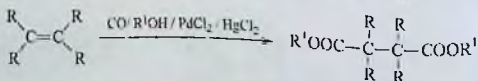
15. *Karbonillash (okso sintez, gidroformillash)*. Alkenlarning katalizator, yuqori harorat va bosim ta'sirida CO va H₂ ni birlashtirishidan aldegidlar hosil bo'ladi (Roslen):



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

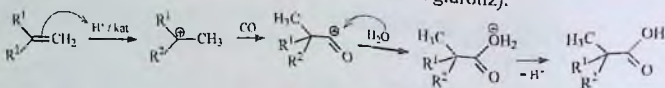


Sin-birikish bilan boradigan ushbu reaksiyalarda PdCl₂/H₂Cl₂ katalizatorlarini qo'llab qahrabo kislotasining murakkab eflari sintez qilinadi.



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

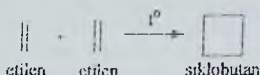
Kox reaksiyasi – ayrim uchlamchi alkil guruhini tutuvchi karbon kislotalarni alken, CO va suvdan sintez qilish usulidir (gidroformillash va gidroliz):



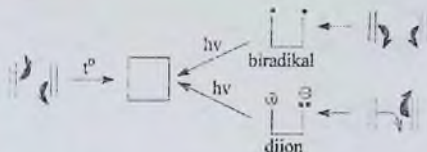
Reaksiya yuqori bosim va 0-50°C temperaturada, H₃PO₄ yoki BF₃ katalizatori ishtirokida boradi. Shu usulda sanoatda 2,2-dimetilpropan-, butan- va -pentan kislotalari olinadi.

16. *Siklodimerlanish reaksiyasi*. Siklobirikish reaksiyasi siklik birikmalar hosil bo'lishi bilan boradi, bunda biror atom yoki guruhning ajralib chiqishi sodir bo'lmaydi. Ushbu turdagi reaksiyalar har bir reagentdagi π-elektronlar soni

bo'yicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan, etilening dimerlanishi $[2\pi+2\pi]$ siklobirikish turiga kiradi:



Bu turdagi reaksiyalarga asosan $F_2C=CH_2$, allen, keten, degidrobenezol, enaminalar kirishadi. Reaksiya erituvchisiz anjalga oshiriladi. Reaksiya uchun peritsiklik (termik), biradikal va diion (fotokimyoviy) hosil bo'lishi bilan boradigan 3 xil mexanizm taklif etilgan:

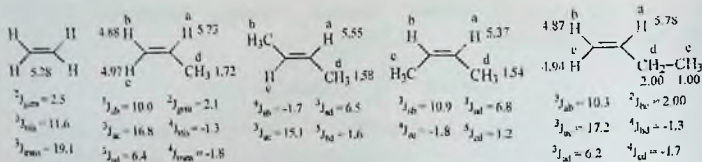


4. Qo'sh bog'ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari

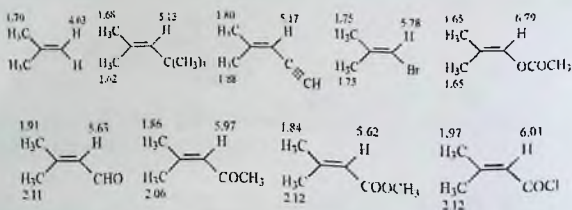
Odatda qo'sh bog'ning mavjudligi bromli suvning rangsizlanishi yoki $KMnO_4$ eritmasining binafsha rangi o'chib, qo'ng'ir (MnO_2) cho'kinaga o'tishi bilan isbot qilinadi. Ammo bu usullar alkenlarni boshqa qo'sh bog'li birikmalardan ajratish imkonini bermaydi. Qo'sh bog' mavjudligini isbotlash spektroskopik usullarda amalga oshiriladi. To'yinmagan birikmalar UB-nurni 165-200 nm sohada yutadi. Masalan, etilen molekulasida yorug'lik kvanti energiyasini yutganida bitta elektron YuBMOdan QBMOga o'tadi. Alkenlarda bu o'tish bog'lovchi π -orbitaldan bo'shashtiruvchi π^* -orbitalga o'tishga mos keladi. Etilendagi $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishda UB-spektrning 180 nm sohasida yutilish kuzatiladi. UB-spektrining 171-200 nm sohasidagi yutilishlarni qayd qilish qiyinligi sababli UB-spektroskopiya alkenlar identifikatsiyasida deyarli ishlatilmaydi (kon'yugirlangan polienlardan tashqari).

Alkenlarning IQ-spektri 1670-1640 cm^{-1} sohada $C=C$ bog'ning valent tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari borligi bilan xarakterlanadi. Shuningdek, spektrda sp^2-C-H bog'ining valent tebranishlari 3090-3010 cm^{-1} , sp^2-C-H bog'ining deformatsion tebranishlariga mos yutilish chiziqlari *cis*-alkenlarda 720-650 cm^{-1} , *trans*-alkenlarda 980-960 cm^{-1} sohalarda kuzatiladi.

1H YaMR-spektrida vinil guruh protonlarining signallari 4.5-6.5 m.u. sohasida kuzatiladi. Vinil guruhga qo'shni CH_3 -, CH_2 - va CH - guruhlarining protonlari signallari kuchsiz maydon tomon 1m.u. gacha siljiydi. Alkenlarning dastlabki vakilari 1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:



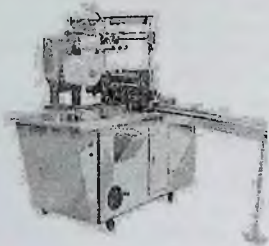
Almashgan izobutenlarning ¹H YaMR-spektridagi protonlarning kinyoviy siljish qiymatlari:



Alkenlarning mass-spektrida molekulyar M⁺ ionlarning intensivligi alkanlamikiga nisbatan yuqori bo'ldi. Alkenlar tuzilishini aniqlashning mass-spektrometrik tezkor usuli mavjud. Bunda alkenning vodorod oqimida (kat. Pt, Pd) tegishli alkanga o'tishi gaz xromatografi va mass-spektrometr orasiga o'rnatilgan mikroreaktorda amalga oshiriladi.

5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Alkenlar organik sintezning muhim xom ashyolaridan biri hisoblanadi. Etilen C₂H₄ rangsiz, hissiz gaz, suvda kam eriydi. U polietilen, etil spirti, etilenglikol, vinilxlorid, dixloretan, stirol, etilen oksidi, etanolamin, dioksan, sirka aldegid va sirka kislotasi ishlab chiqarishda, shuningdek, issiqxonalarda meva etilishini tezlashtirish maqsadlarida ishlatiladi. Etilen o'simliklar gormoni bo'lib, ularda oz miqdorda sintez qilinadi. Hozirda etilen dunyo bo'yicha 100·10⁶ tonna atrofida ishlab chiqariladi. Uning asosiy qismi polietilen olish uchun sarflanadi.

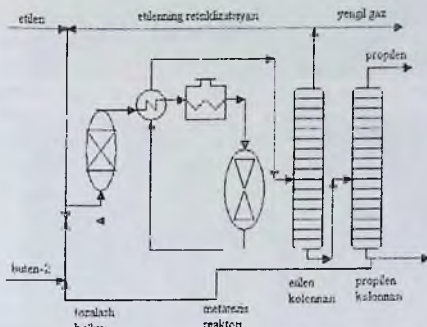


Mahsulotni polietilen yordamida qadoqlash uskunasi

Propilen C_3H_6 , polipropilen, akrilonitril, nitron tola, atseton, izopropil spirti, glitserin, kumol olishda ishlatiladi. 2010 yilda dunyo bo'yicha propilenga bo'lgan ehtiyoj $90 \cdot 10^6$ tonnani tashkil qilgan. Uni etilen (ortiqcha olinadi) va buten-2 ning metatezis reaksiyasidan sintez qilish yo'liga qo'yilgan.

Buten-1 divinil va izooktan olishda, buten-2 esa divinil polimerlanishida muhit sifatida ishlatiladi. Izobutilendan izooktan va poliizobutilen olinadi.

Alkenlar sis-trans-izomerlarining xossalariidagi farqlar. Oddiy C-C bog'i atrofidagi aylanish katta energiya talab qilmaydi. Masalan, etanda bu qiymat ~ 12 kJ/molga tengligi aytib o'tildi. Bunday aylanish uchun esa molekulaning issiqlik harakati yetarlidir.

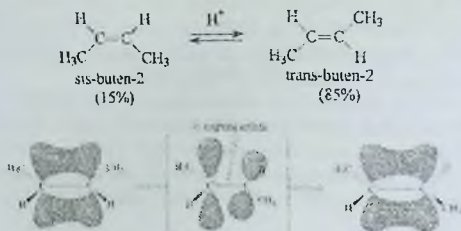


Etilen va buten-2 metatezisidan propilen sintez qilishning texnologik sxemasi

Etilendagi $=CH_2$ qismlarning aylanishi uchun esa π -bog'ni uzish va 272 kJ/mol energiya sarflash kerak. Shuning uchun ham $C=C$ qo'sh bog'ning uglerod atomlarining har birida kamida bitta bir xil yoki har xil o'rinbosarlar tugan alkenlarda *sis-trans-izomeriya* kuzatiladi. Bu izomerlar o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi bo'yicha bir-biridan farq qiladi.

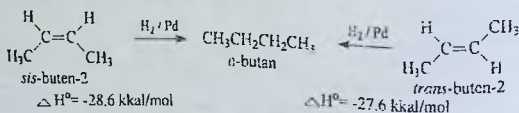
suyuq.T	<i>sis</i> -buten-2 -139°C	<i>trans</i> -buten-2 -105°C	<i>sis</i> -dikloreten -80.5°C	<i>trans</i> -dikloreten -49.4°C
qayn.T	+4°C	+1°C	+60°C	+47.5°C

Moddanning umumiy erkin energiyasi uning fizik konstantalarini belgilaydi (qaynash va suyuqlanish temperaturalarini, eruvchanligi va b.). Moddanning ichki energiyasini belgilashda alohida atom yoki guruhlar orasidagi masofa muhim ahamiyatga ega. *Sis*- va *trans*-izomerlarda o'rinbosarlar orasidagi masofalar turlicha bo'lib, ular turli xil xossalarni namoyon qiluvchi boshqa-boshqa moddalar hisoblanadi. *Sis*- va *trans*-buten-2 moddalarini katalitik miqdordagi H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganida bir xil tarkibli quyidagi muvozanat o'rnatilishi aniqlangan:



Trans-buten-2 *sis*-buten-2 ga nisbatan 1 kkal/mol ga termodinamik barqaror hisoblanadi. Bu qonuniyat boshqa ochiq zanjirli alkenlarda ham kuzatiladi, ya'ni *trans*-izomer nisbatan barqaror bo'ladi. *Sis*-izomerining nisbatan beqaror bo'lishi fazoviy sabablar tufayli yuzaga keladi. Qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda joylashgan alkil guruhlari bir-biridan uzoqlashishga harakat qiladi.

Sis- va *trans*-izomerlarning nisbiy barqarorligini katalitik gidrogenlash reaksiyalarining issiqlik effekti (ΔH^0) orqali ham aniqlash mumkin. Bunda izomer alkenlardan yagona alkan hosil bo'ladi va reaksiyalarning ΔH^0 qiymati ikkala izomerining barqarorligini solishtirish imkonini beradi:



Shu o'rinda qo'sh bog'larining o'rni bilan farq qiluvchi buten-1 va buten-2 kabi izomerlarning barqarorligini ham solishtirish o'rinni bo'ladi. Bu holda sp^3C-Csp^3 bog'i sp^3C-Csp^2 bog'iga nisbatan ko'proq qoplashish evaziga mustahkam bo'lishi, ikkita sp^3C-Csp^2 bog'lariga ega buten-2 ning bitta sp^3C-Csp^2 bog'i tutgan buten-1 ga nisbatan barqaror bo'lishiga olib keladi.



Regioselektivlik – bir necha imkoniyat mavjud bo'lganida biror mahsulotning boshqalariga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'lishi.

Stereoselektivlik – fazoviy izomerlardan birining yuqori unumda hosil bo'lishi.

Sifat reaksiya – biror modda yoki funksional guruhning mavjudligini isbotlash uchun tashqi alomat beruvchi reaksiya. Masalan, rang o'zgarishni, hid yoki gaz chiqishi, cho'kna hosil bo'lishi kabi reaksiyalar.



Savol va topshiriqlar

1. Butin-2 dan *sis*-buten-2 olish uchun qanday reagentlar ishlatish talab etiladi?
2. Quyidagi radikalarni ularning barqarorligi ortib borish tarbida joylashtiring: a) 1-etilpropil; b) 1,1-dimetilpropil; d) 3-metilbutil; e) 1,1-dimetilpropen-2-il.

3. Reaksiya: a) to'rtxlorli uglerodda; b) metanolda; d) LiCl ishtirokida olib borilganda 2-metilbuten-2 ning brom bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

4. Qizdirilgan Al_2O_3 ustidan 2,5-dimetilgeksandiol-2,5 bug'lari o'tkazilganda asosan qaysi uglevodorod hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamasini yozing.

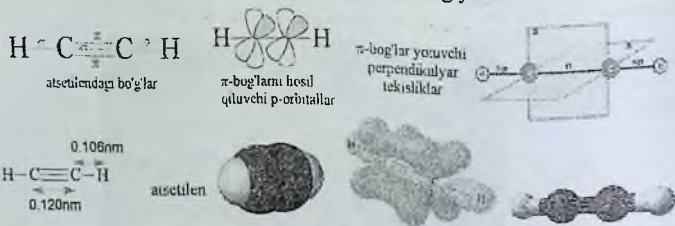


Kimyoviy reaktorlarning umumiy ko'rinish



VI BOB. ALKINLAR

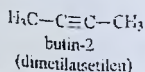
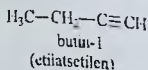
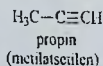
Molekulasi tarkibida bitta uch bog' tutgan uglevodorodlar *alkinlar* (atsetilen qatori uglevodorodlari) deb ataladi, umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Ularning dastlabki vakili – *atsetilen* C_2H_2 ning molekulasi chiziqli tuzilishga ega. Atsetilendagi $C \equiv C$ bog' uzunligi 0.120 nm, C-H bog' uzunligi esa 0.106 nm. Uch bog' tutgan C atomi 2ta sp-gibridlangan va 2ta gibridlanmagan p-orbitallarga ega. Gibridlanmagan 2ta p-orbital boshqa uglerod atomining shunday orbitalari bilan o'zaro perpendikulyar tekisliklarda 2ta π -bog' hosil qiladi. Atsetilendagi valent burchaklar 180° ga teng, uch bog'ning hosil bo'lish energiyasi 833 kJ/mol.



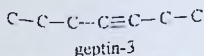
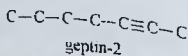
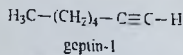
Atsetilen tarkibida 2ta H-C (s-sp) va 1ta C-C (sp-sp) turidagi σ -bog'lar, 2ta C-C (p-p) turidagi π -bog'lar mavjud. σ -bog'lar molekula yotadigan chiziq bo'ylab joylashadi.

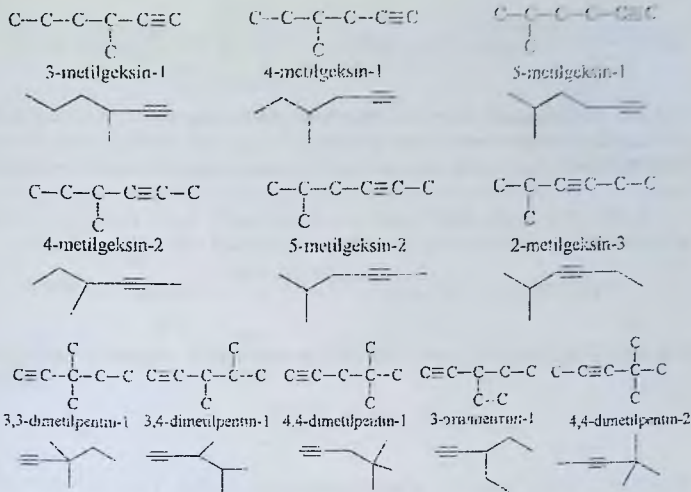
1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari

Atsetilen uglevodorodlari sistematik va ratsional nomenklaturalarda nomlanadi, masalan:



Sistematik nomenklaturaga ko'ra alkinlarni nomlashda tegishli alkanlardagi *-an* qo'shimcha o'rniga *-in* qo'shimcha ishlatiladi. Uch bog'ga ega bo'lgan asosiy zanjir unga yaqin va tarmoqlanish ko'p tomonidan raqamlanadi. Quyida C_7H_{12} bo'yicha nomlanishi keltirilgan:

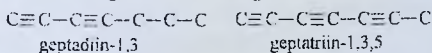




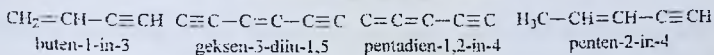
Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog' holatining izomeriyasi kuzatiladi. Ular C_nH_{2n-2} tarkibga ega bo'lgan dien hamda bitta qo'sh bog' tutgan alitsiklik uglevodorodlarga ham izomer bo'ladi.

Uch bog'lari ko'p bo'lgan uglevodorodlar bu bog'lar soniga ko'ra *alkadiinlar*, *alkatriinlar* va h. deb nomlanadi:

uglerod skeletlarining tuzilishi



Tarkibida bir vaqtning o'zida qo'sh va uch bog'lari bo'lgan uglevodorodlar tegishlicha *alkeninlar*, *alkendimlar*, *alkadieninlar* va h. deb nomlanadi. Ularni nomlashda qo'sh bog'li C atomlari eng kichik raqamga ega bo'lishi kerak:

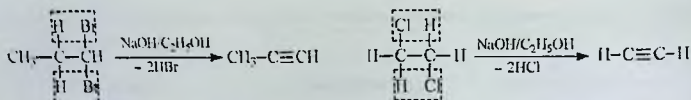


Alkinlardan hosil bo'lgan uglevodorod radikallari *alkinil guruhlar* deyiladi. Sodda alkinil guruhlar trivial nomenklatura bilan ham nomlanadi:



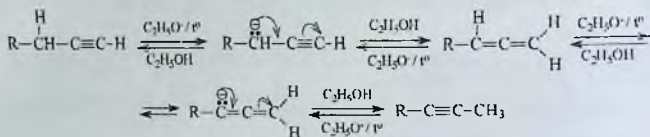
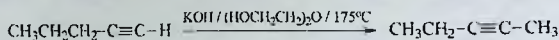
Olinishi:

1. Atsetilen uglevodorodlarini olishning umumiy usullaridan biri tarkibidagi bitta uglerod atomida (*geminal*, *gem-*) yoki o'zaro qo'shni uglerod atomlarida (*vijsinal*) galogenlar bo'lgan digaloidalkanlardan ishqorning spirtli eritmasini ta'sir etish orqali vodorod galogenidlarni tartib olish hisoblanadi (laboratoriya usuli).

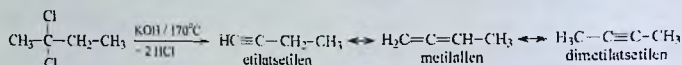


Vodorod galogenidlarni tortib oluvchi sifatida KOH ning etanol, dietilenglikol va tritetilenglikollardagi eritmasi ham ishlatiladi. Oxirgi ikki erituvchi yuqori harorat (-290°C) hosil qilish uchun zarur bo'lib, bu reaksiya vaqtini kamaytirish imkonini beradi.

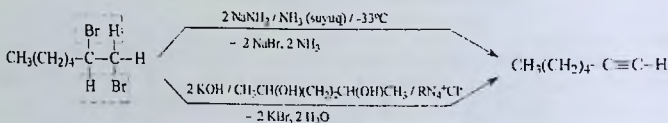
Spirтли eritmalarda 150°C dan yuqori haroratda hosil bo'ladigan alkinlar termodinamik barqaror holatga izomerlanishi kuzatiladi (Favorskiy, 1888y):



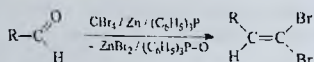
Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida allen hosil bo'ladi (*atsetilen-allen qayta guruhlaniishi*):



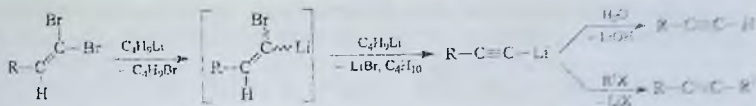
Chetki (*terminal*) uch bog'li alkinlar olish uchun reaksiyani suyuq ammiakdagi natriy amid ta'sirida yoki 1,2-digalogenalkanlarga KOH ning geksandiol-2,5 dagi eritmasi ta'sirida olib boriladi:



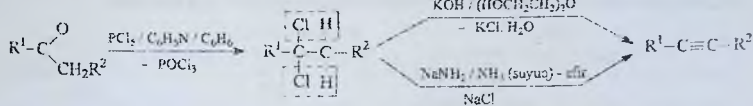
Aldegidlardan alkinlar sintez qilish mumkin (Kori-Fuks). Reaksiyaning birinchi bosqichida dibromalken hosil bo'ladi:



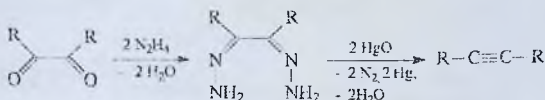
Ikkinchi bosqichda esa brom ajraladi:



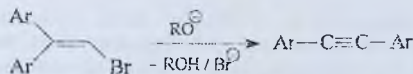
Ketonlarga PCl_5 va piridinning benzoldagi eritmasi ta'sirida geminal digalogenid olinadi, so'ngra undan HX tortib olinishidan alkinlar hosil bo'ladi:



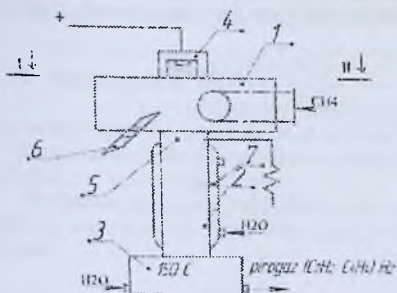
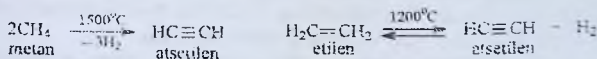
Diketonlardan olingan digidrazonlarni parchalash orqali laboratoriyada alkin olish mumkin:



Kuchli asoslar ta'sirida 1.1-diaril-2-galogenetilening qayta guruhlanişidan (Frich-Buttenberg-Vixell) alkinlar hosil bo'ladi:

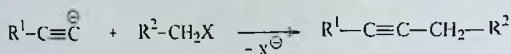


2. Atsetilenni metan va etilening yuqori haroratdagi krekinggi yoki kalsiy karbidning gidrolizi (sanoatda) natijasida ham olish mumkin:

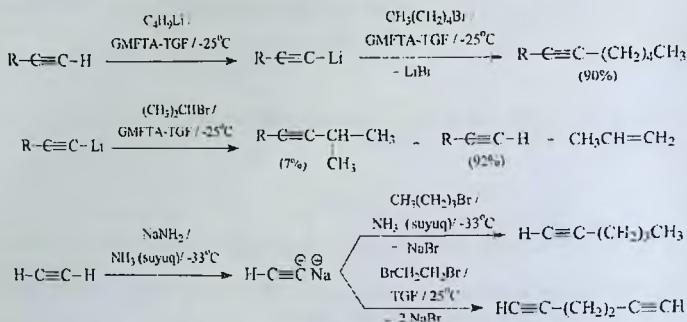


Plavvali retinor sxemas:
 1-basi bo'lim, 2-reaksiya qavat, 3-chaq'qilash bo'limi, 4-uzki elektrod, 5-ustki elektrod, 6-yordamchi elektrod, 7-qoplama.

3. Atsetilenid-ioni va terminal alkin karbanionlarini birlamchi alkilgalogenidlar bilan alkillash yuqori unumda (>70%) alkinlar olish imkonini beradi.



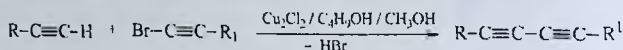
Reaksiya S_N2 tipida boradi, bunda karbanion nukleofil sifatida qatnashadi. Atsetilen va uning gomologlarining karbanionlari kuchli nukleofil va kuchli asos bo'lganliklari sababli alkillovchi agent sifatida birlamchi tarqoqlanmagan alkilgalogenidlar ishlatilgandagina yuqori unumlarga erishish mumkin.



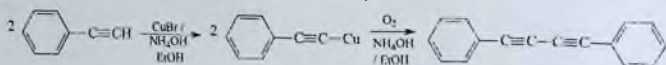
Ikkilamchi alkilgalogenidlarda qo'shimcha tartib olinish reaksiyalari borishi sababli alkinlar kam miqdorda (10% gacha) hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlar esa karbanion ta'sirida to'la eliminirlanadi, ya'ni ulardan foydalanib alkin olish imkoni bo'lmaydi.

Yuqori unumlarda alkin olish uchun, boshqa S_N2 reaksiyalar kabi, ushbu alkillash reaksiyalarini *dipolyar aproton erituvchilarda* (GMFTA-geksametilfosfortriamid, N-metilpirrolidon va DMSO-dimetilsulfoksid) olib borish zarur. Ba'zan reaksiyalar TGF va DMEda ham o'tkaziladi.

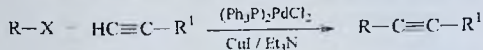
Terminal alkinlarning brom- yoki yodalkinlar bilan o'zaro ta'siridan diatsetilenlar (nosimmetrik diinlar) sintez qilish *atsetilen kondensatsiyasi* (Kadio-Xodkevich) deb ataladi:



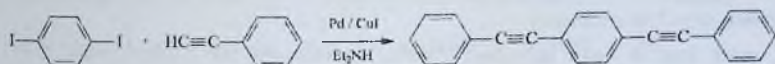
Terminal alkinlar Cu(I) tuzlari ishtirokida ammiakning spirtli eritmasida hava kislorodi bilan diatsetilenlarga oksidlanadi (Glazer).



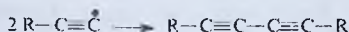
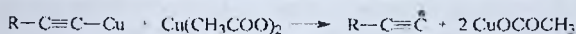
Terminal alkinlar Pd va Cu katalizatorligida vinil- va arilgalogenidlar bilan kross-birikish reaksiyasiga kirishadi (Sonogashira). Reaksiya natijasida galogenidning sp^2 -gibridlangan C atomi va alkinning sp -gibridlangan C atomi orasida C-C bog' hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyaning boshqa kross-birikish reaksiyalaridan farqi alkinni dastlabki faollantirish talab etilmasligidir.



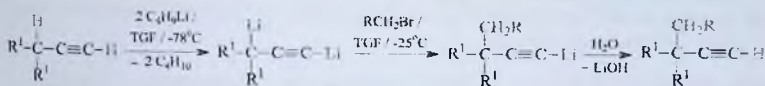
R = Aril; R^1 = Aril, vinil; X = I, Br, Cl



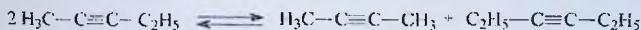
Ikita terminal alkin Cu(II) tuzlari ishtirokida yangi C-C bog' hosil qilib birikadi (Eglinton). Reaksiya yordamida ko'plab antibiotiklar sintez qilingan.



Terminal ucbog'ga qo'shni uchlamchi uglerodning H atomini ham alkil radikaliga almashtirish mumkin. Birlamchi alkilgalogenidlar ta'sirida almashinish selektiv ravishda propargil uglerod atomida sodir bo'ladi:



4. Uch bog'lari chetki bo'lmagan alkinlar ham alkenlar kabi *metatezis* reaksiyasiga kirishadi. Ammo terminal alkinlarda metatezis sodir bo'lmaydi.



2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alkinlarning dastlabki vakillari (C_2-C_4) gazlar, C_5 dan boshlab suyuqlik, C_{16} dan keyingilari qattiq moddalardir.

Alkinlarning kimyoviy xossalari uch bog' va uning o'ziga xos tuzilishi belgilaydi. Ular birikish, almashinish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

Alkinlarning ayrim fizik xossalari

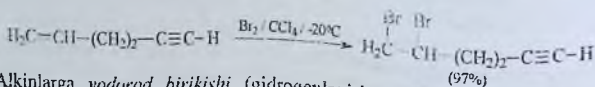
Nomi	Formulasi	suyuq T, °C	qayn. T, °C	Zichligi, d ²⁰ ₄
Etin	C ₂ H ₂	-82	-75	0.565*
Propin	C ₃ H ₄	-102	-23	0.670*
Butin-1	HC≡C-CH ₂ CH ₃	-126	8	0.678*
Butin-2	CH ₃ -C≡C-CH ₃	-32	27	0.694
Pentin-1	HC≡C-C ₃ H ₇	-90	39	0.695
Pentin-2	CH ₃ -C≡C-C ₂ H ₅	-101	55	0.714
3-Metilbutin-1	HC≡C-CH(CH ₃) ₂	-	28	0.665
Geksin-1	HC≡C-C ₄ H ₉	-132	72	0.719

* - zichlik qayn. T da o'Ichangan.

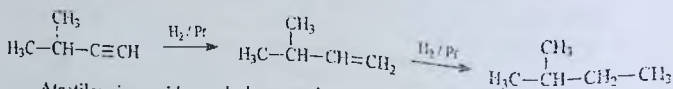
Uch bog'da katta hajmdagi elektron bulutlarning bir joyga to'planishi π-bog'larning mustahkamligini kamaytirib, reaksiya qobiliyatining oshishiga olib kelishi kerak edi. C-C bog' energiyasi 339 kJ/mol, C≡C bog'niki 833 kJ/mol, bundan π-bog'ning energiyasini hisoblash mumkin: (833-339)/2=247 kJ/mol. Shunga qaramasdan atsetilen uglevodorodlari birikish reaksiyalariga etilen uglevodorodlariga nisbatan qiyin kirishadi. Bunga sabab sp-gibrid orbital elektronlarining yadroga yaqin joylashishidir.

Alkenlarga xos barcha birikish reaksiyalari alkinlarda ham kuzatiladi. Alkinlardagi sp gibridlangan uglerod atomlari alkenlardagi sp² uglerod atomlariga nisbatan o'zaro yaqin joylashgan va ularning elektromanfiyligi yuqori. Uglerod atomi yadrolariga yaqin masofadagi π-bog' elektronlari elektrofil birikish reaksiyalarida kamroq faollik namoyon qiladi. Shuningdek, ularga yaqin joylashgan C atomi yadrolari yaqinlashayotgan elektrofil reagentlarga (kationlarga) qisman to'sqinlik qiladi. Alkinlar nukleofil reagentlar (spirtlar, ammiak va b.) bilan ham birikish reaksiyalariga kirishadi.

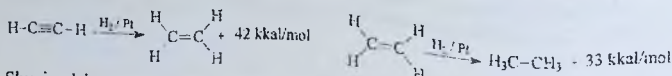
Alkenlarning nukleofilligi alkinlarnikidan yuqori bo'ladi. Masalan, qo'sh va uch bog'lari o'zaro ajratilgan birikmaga (Br₂ ning) birikish reaksiyasi qo'sh bog' bo'yicha selektiv sodir bo'ladi:



1. Alkinlarga *vodorod birikishi* (gidrogenlanish) natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi.

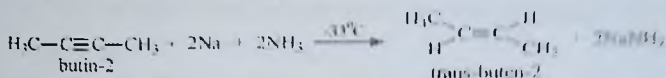


Atsetilenni gidrogenlash reaksiyasining gidrogenlashga nisbatan yuqori ekanligi reaksiyani ekzotermikligi etilenni to'xtatish mumkinligini ko'rsatadi.



Shuningdek, qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning

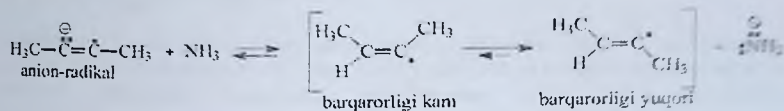
stereoselektiv ketishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni *pass* haroratda *noyuz* ammiakdagi natriy (litiy) metall bilan yoki $\text{LiAlH}_4 / \text{TCP} / \text{C}^{\ominus}$ ta'sirida qaytarib, *trans*-alkenlar olinadi (*anti*-birikish):



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 radikalni hosil qiladi:



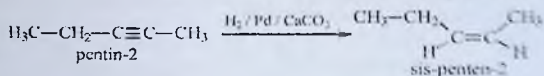
3-Bosqichda oraliq radikal Na ta'sirida aniongacha qaytariladi:



So'ngi bosqichda anion ammiak ta'sirida protonlanadi:

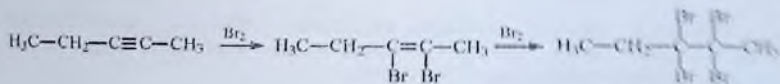


Lindlar katalizatori (Pd, PdO yoki $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ va CaCO_3) yordamida alkin qaytarilganida *sis*-alkenlar (96% gacha) olinadi. Bunda geterogen gidrogenlanish jarayoni katalizator yuzasida sodir bo'ladi (stereoselektiv *sin*-birikish):

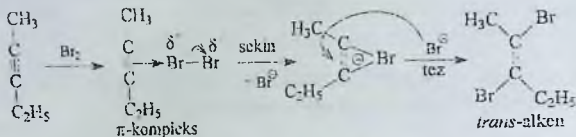


Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari oldingi bobda keltirilgan.

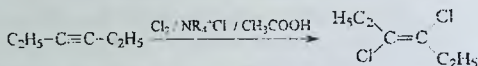
2. Alkinlarga galogenlar birikishida dastlab digaloidalkenlar, so'ngin tetragaloidalkanlar hosil bo'ladi.



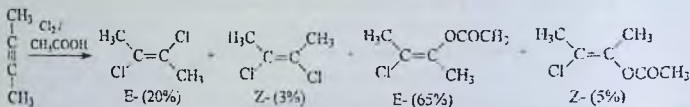
Alkinlarga galogentlar birikishi *elektrofil mexanizmda* boradi. Reaksiyaning 1-bosqichida π -kompleks, so'ngra uning qayta-guruhlanishidan karbokation hosil bo'ladi. Reaksiya tezligini sekin boruvchi 2-bosqich belgilaydi. Uchinchi bosqichida *anti*-birikish mahsuloti – *trans*-digalogenalken hosil bo'ladi:



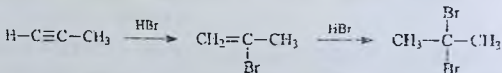
Ba'zan qo'shimcha reaksiyalarning oldini olish maqsadida LiBr, NR₃Hal qo'shiladi.



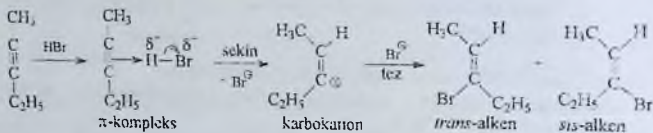
Galogen ioni ishtirok etmagan hollarda reaksiyaning aniq fazoviy yo'nalishi yo'qoladi va qo'shimcha reaksiyalar ketishi natijasida mahsulotlar izomerlarining aralashmasi, shuningdek, erituvchining (masalan, CH₃COOH) birikish mahsulotlari ham hosil bo'ladi (keyinroqqa qarang):



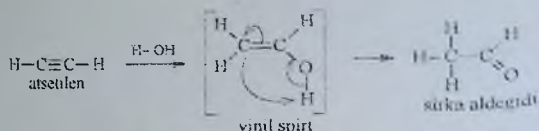
3. Alkinlarga *vodorodgalogenidlar birikishi* natijasida dastlab alkenlarning monogalogenli hosilalari, so'ngra *gem*-digaloidalkanlar hosil bo'ladi.



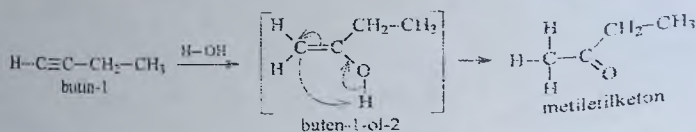
Alkinlarga *vodorodgalogenid birikishida* selektivlik kam bo'lib, *trans*- va *sis*-alkenlar aralashmasi hosil bo'lishi kuzatiladi:



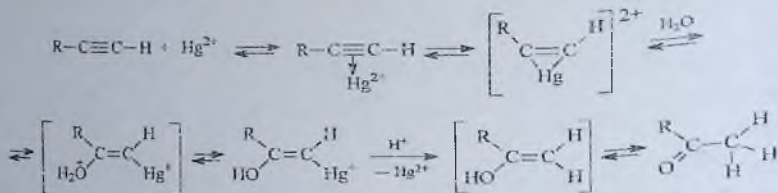
4. Alkinlarga *suvsning birikishi* (Kucherov reaksiyasi) simob(II)tuzlari katalizatorligida H₂SO₄ eritmasida boradi. Bunda atsetilendan sirka aldegid, boshqa alkinlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



Oraliq mahsulot bo'lgan to'yinmagan spirtlar ($\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) beqaror bo'lib, aldegid yoki ketonga qayta guruhlanadi (*Eltkov qoidasi*):

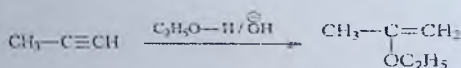


Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlar ketma-ketligidan iborat:



Simob tuzlari o'rnida Au^{3+} , Cu^+ , Ag^+ , Re^{3+} tuzlari ishlatilishi mumkin.

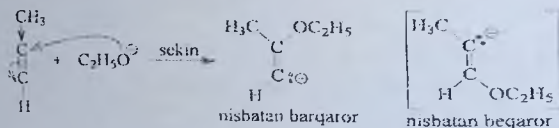
5. Alkinlarga *spirtlarning birikishi* (nukleofil birikish). Atsetilen va terminal uch bog'ga ega bo'lgan alkinlar yuqori bosim va ishqorlar ta'sirida spirtlar bilan birikib, to'yinmagan oddiy efirlar (*alkilvinilefirlar*) hosil qiladi (*Favorskiy reaksiyasi*).

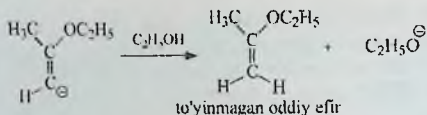


Dastlabki bosqichda kuchli nukleofil zarracha hosil qilinadi:

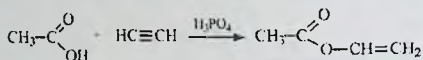


Reaksiya tezligini belgilovchi ikkinchi bosqichda karbanion hosil bo'ladi:

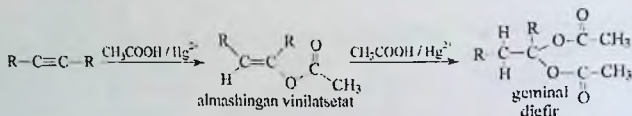




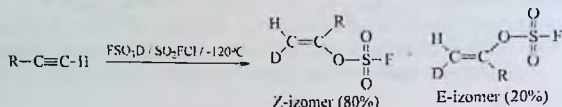
6. Alkinlarga *karbon kislotalarning birikishi*. Sirka kislotalning atsetilenga birikishi H_3PO_4 (yoki B_2O_3) ishtirokida borib, reaksiya natijasida vinilatsetat hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat (PVA) va polivinilsirt polimerlarining monomeridir.



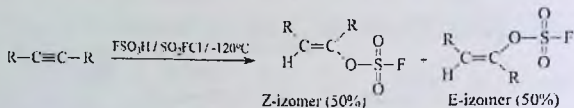
Boshqa alkinlarga CH_3COOH birikishidan almashgan vinilatsetatlar, reaksiya ortiqcha kislota ta'sirida davom ettirilganida esa geminal diefirilar hosil bo'ladi. Reaksiya simob tuzlari katalizatorligida Markovnikov qoidasi bo'yicha elektrofil mexanizmda boradi:



Kuchli kislotalarning terminal alkinlarga birikishidan 4:1 nisbatdagi *Z*- va *E*-izomerlar hosil bo'ladi. *Sis*-birikish mahsulotining ko'p bo'lishi anionning kontakt ion jufti hosil qilishi bilan tushuntiriladi:



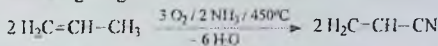
Terminal bo'lmagan alkinlarga birikishda deyarli teng miqdordagi *Z*- va *E*-izomerlar olinadi (masalan, geksin-3 ga CF_3COOH ning birikishi, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$):



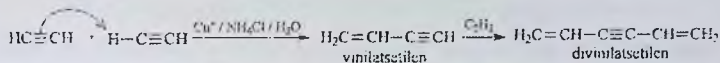
Alkinlarga *sianid kislotalning birikishi*. Atsetilenga mis(I)xlorid (Cu_2Cl_2) va ammiak katalizatorligida HCN birikishi natijasida *akrilonitril* – sintetik tola (poliakrilonitril) olishda ishlatiladigan monomer olish mumkin. Reaksiya sianid ionining uchbog'ga nukleofil birikishi (spirtlar birikishi kabi) bilan boradi:



Hozirda bu usul o'rnini arzon va xavfsiz bo'lgan propilenning oksidlanish bilan boradigan ammonolizi egallagan:

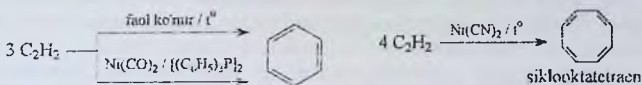


7. Mis(I) tuzi va NH_4Cl ishtirokida suvli muhitda atsetilen dimerlanadi va vinilatsetilen, reaksiya davom ettirilganida esa divinilatsetilen hosil bo'ladi (Nyalend):

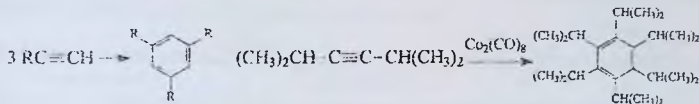


Ushbu usul xlorpren monomerini olishda dastlabki bosqich hisoblanadi.

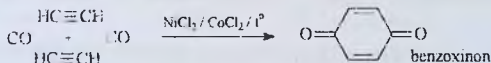
8. Atsetilen katalizatorlar ta'sirida oson halqalanadi, bunda benzol (trimerlanish) yoki siklooktatetraen (tetramerlanish) hosil bo'ladi:



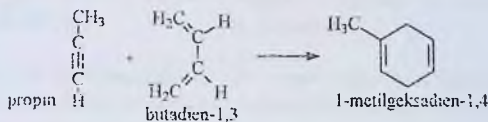
Almashgan atsetilenlardan almashgan benzollar olinadi. Reaksiya fazoviy to'silgan molekullarni sintez qilish imkonini beradi:



Atsetilening HCN bilan halqalanishidan esa piridin olinadi. Halqalanish uglerod(II) oksidi ishtirokida olib borilganda benzoxinon hosil bo'ladi:

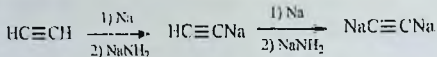


Alkinlar Dils-Alder reaksiyasiga ham kirishadi. Masalan, propinning butadien-1,3 bilan halqalanishidan 1-metilsikloheksadien-1,4 hosil bo'ladi:

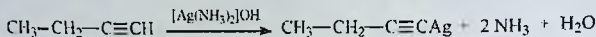


Alkinlarning o'ziga xos reaksiyasi uch bog'li uglerod atomidagi vodorodning metalga almashinishi hisoblanadi.

9. Atsetilenidlar hosil bo'lishi. Atsetilenga natriy metali yoki natriy amidi ta'sirida mono- yoki di-almashgan atsetilenidlar hosil bo'ladi.



Atsetilen (yoki boshqa $\equiv\text{C-H}$ turdagi alkinlar) kumush yoki mis(I)oksidlarining ammiakdagi eritmasi bilan o'zaro ta'sirlashganida ham tegishli atsetilenidlar olinadi.

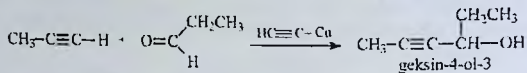
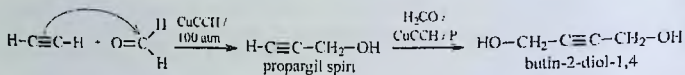


Agar uch bog'li uglerod atomi H atomiga ega bo'lmasa alkin atsetilenid hosil qilish imkoniyatini yo'qotadi.

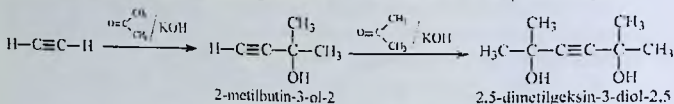
Kumush va mis(I) atsetilenidlar (mos ravishda sariq va qizil rangli) quruq holatida turtki, zarba, uchqun va boshqa ta'sirlar natijasida oson portlovchi moddalardir, ammo ular nam holatda bunday xossaga ega emas.

Atsetilenidlarga HCl ta'sir ettirib dastlabki alkinlarni qayta hosil qilish mumkin. Bu reaksiya $\equiv\text{C-H}$ turdagi alkinlarni boshqa alkinlardan farqlash va ularni boshqa uglevodorodlar aralashmasidan ajratib olish imkonini beradi.

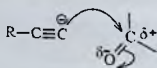
10. *Alkinollar sintezi* – terminal alkinlarning aldegid va ketonlarga nukleofil birikishi. Atsetilenning yuqori bo'lmagan bosim va mis(I)atsetilenidi ishtirokida formaldegid bilan birikishidan propargil spirti va butin-2-diol-1,4 sintez qilinadi (Favorskiy-Reppe):



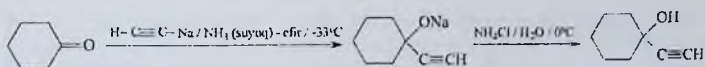
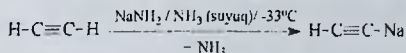
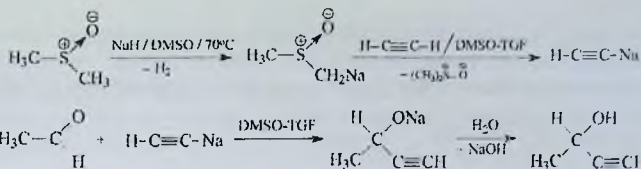
Ketonlarga birikish kukun holidagi KOH ta'sirida efirda boradi (Favorskiy):



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



Atsetilenning natriyli tuzini olish va uning aldegid va ketonlarning karbonil guruhiga birikish reaksiyalari suyuq ammiak yoki DMSO eritmasida olib boriladi:

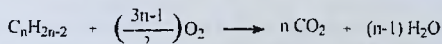


Etinil ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) guruhini kiritish biologik faol birikmalar sintezida muhim ahamiyatga ega. Tabiatda mono-, diatsetilen fragmenti saqlovchi birikmalar ko'p uchraydi. Hasharot feromonlarining ko'pchiligi molekulasida tarkibida $\text{C}\equiv\text{C}$ bog' saqlaydi.

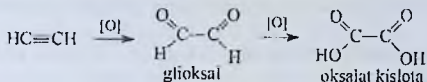
11. Atsetilen oson oksidlanadi, bunda uch bog' to'la uziladi. Uni KMnO_4 eritmasidan o'tkazilganda eritma rangsizlanadi:



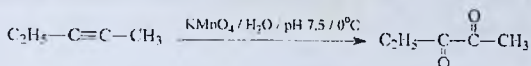
Alkinlarning umumiy yonish tenglamasi quyidagicha:



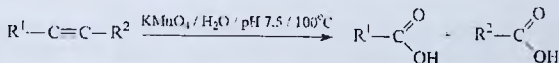
Atsetilenning chala oksidlanishidan esa gliksal va oksalat kislotalar hosil bo'ladi:



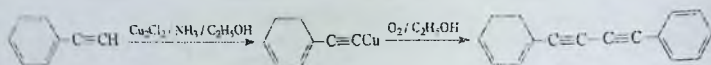
Terminal bo'lmagan alkinlarni RuO_4 yordamida oksidlash 1,2-diketonlar sintezida ishlatilgan. Oksidlovchi RuO_4 ning tannarxi qimmat va reaksiyada hosil bo'lgan diketonlar karbon kislotalargacha oksidlanishga uchraydi. Reaksiyani α -diketon hosil bo'lish bosqichida to'xtatish uchun deyarli neytral sharoitda, past haroratda KMnO_4 ta'sir ettiriladi.



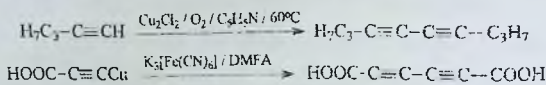
Nisbatan yuqori haroratda oksidlash $\text{C}-\text{C}$ bog'i uzilishi bilan borib, karbon kislotalarga olib keladi:



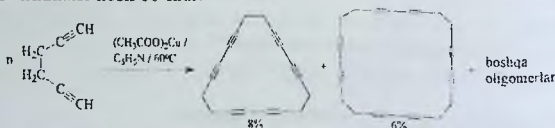
Alkin-1 laming oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyalari (Glazer-Eglinton) muhim ahamiyatga ega. Bunda uyar mis(I) atsetilenidning spirtidagi suspenziyasida havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida 1,3-diinlar hosil bo'ladi:



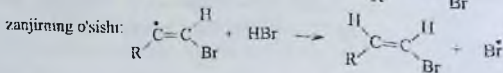
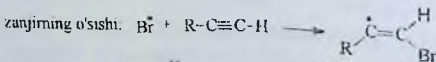
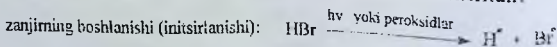
Reaksiyalarda boshqa erituvchi va reagentlar ham ishlatilgan:



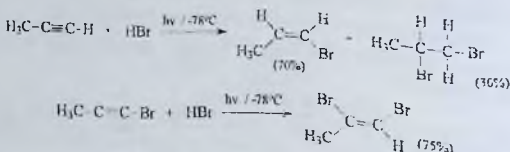
Glazer-Eglinton reaksiyalari terminal alkinga asos ta'sirida karbanion hosil bo'lishi, uning radikalga oksidlanishi va ikkita erkin radikalning birikishi hisobiga amalga oshadi. Bunday oksidlash usullari takomillashtirilib turli siklopoliinlar olingan (Zondxeymer). Masalan, geksadiin-1,5 ning siklizatsiyasida quyidagi birikmalar hosil bo'ladi:



12. Uchbog'ga radikal birikish reaksiyalari peroksidlar, azo-bis-izobutironitril yoki UB-nur ta'sirida HBr, RSH, CCl₄Br, CF₃I, R₃SiH va boshqa reagentlardan hosil qilingan radikallarning alkinga hujumi bilan boshlanadi. Bunda alkindan vinil radikali hosil bo'ladi, unga esa stereoselektiv *anti*-birikish xarakterlidir.



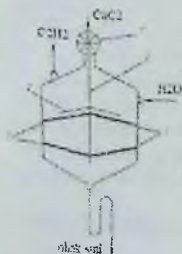
Reaksiyada HBr, RSH kabi reagentlar Markovnikov qoidasiga teskari birikish mahsulotlarini beradi:



ballonlarda saqlanadi. Atsetilendan sintetik kauchuklar, sirka aldegid va sirka kislota, etil spirti va b. olinadi. Atsetilen yonganda yuqori harorat (2800°C gacha) hosil qiladi va payvandlashda keng ishlatiladi. Bunga sabab CO_2 ning issiqlik sig'imi suvnikidan kichik, shuningdek, atsetilen yonishida kamroq suv hosil bo'ladi.



Kalsiy karbiddan olinadigan atsetilenga PH_3 va AsH_3 aralashganligi sababli u noxush hidli bo'ladi. Toza atsetilen esa barcha kichik molekuli uglevodorodlar (benzin) kabi o'ziga xos hidga ega. Atsetilening havo bilan aralashmalari portlaydi.



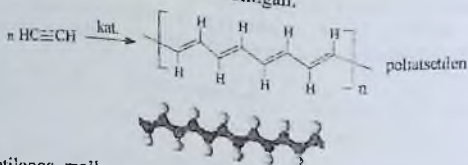
Atsetilen olish qurilmasi

1- bo'lmalı baraban, 2-quvir, 3-konus, 4-nishabli teshikli qavatlar, 5-aralashtirgich



Vinilatsetilen (buten-1-in-3) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ noxush hidli gaz. Qaytarilganda butadien-1,3ni, HCl birikishidan esa xlorprenni (2-xlorbutadien-1,3) hosil qiladi.

Atsetilening polimerlanishini dastlab 1957y J. Natta amalga oshirgan. Buning uchun atsetilen gazi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ katalizatori eritmasi orqali o'tkazilgan va yarim kristall poliatsetilen olingan.



Poliatsetilenga ma'lum qo'shimchalar qo'shish orqali metall xossasiga ega yuqori elektr o'tkazuvchan polimerlar olinadi (Shirakava, Makdiarmid, Xiger).

Ayrim kon'yugirlangan polimerlar orqali elektr toki o'tkazilganda ular charaqlaydi - *elektrolyuminessent* xossa namoyon qiladi. Ulardan qo'l telefonlari va televizor ekranlari, reklama taxtalari yasalishi mumkin. Elektrolyuminessensiyaga sabab bo'luvchi jarayon nurni yutishda ishlatilishi, ya'ni zaryad (tok) hosil qilishi mumkin. Quyosh batareyalari shu prinsipda ishlaydi. Bu polimerlarning lyuminessent bo'lishiga sabab polimerga yod bilan ishlov

berilganida poliatsetilening π -elektroni bilan bog'langan karbokationlar hosil bo'lishidir.



Savol va topshiriqlar

1. Berilgan alkinlardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chiziqlari UB-spektrning qanday sohasida kuzatiladi. a) atsetilen, b) izopropilatsetilen, d) uchl.butil-metilatsetilen, e) vinilatsetilen.

2. Qaysi reagentlar bilan butin-1 kislotasi sifatida reaksiyaga kirishadi: a) NaH, b) KOH, d) KNH_2 , e) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, f) LiCl ?

3. Pentin-2 ning B_2H_6 , so'ngra CH_3COOH bilan reaksiyalarining stereokimyoviy natijasini tushuntiring.



Vakuimli bug'latish uskunasini



Avtoklavlar



Aralashtiruvchi uskunalari

VII BOB. DIENLAR

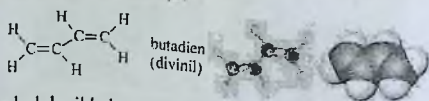
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi

Molekulasi tarkibida ikkita qo'sh bog' bo'lgan dien uglevodorodlari C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$) umumiy formulaga ega, ular uch turga bo'linadi.

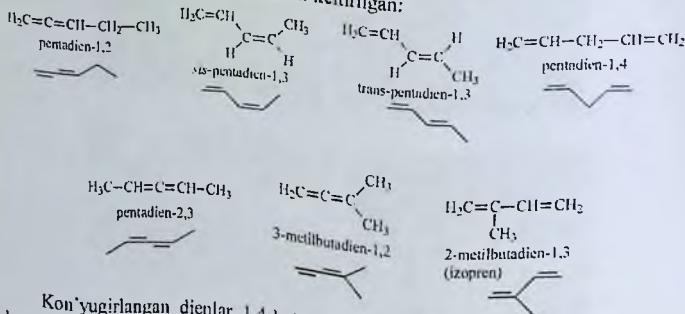
1. Qo'sh bog'lari o'zaro qo'shni uglerod atomlarida bo'lgan dienlar *allen* yoki *kumulenlar* deyiladi. Ular beqaror bo'lib, osonlik bilan alkinlarga qayta guruhlanadi. Ularning dastlabki vakili $CH_2=C=CH_2$ allen (propadien) hisoblanadi.

2. Qo'sh bog'lari orasida itadan ortiq oddiy bog' bo'lgan dienlar *qo'shbog'lari ajratilgan dienlar* deb ataladi. Ularning kimyoviy xossalari alkenlarnikidan deyarli farq qilmaydi, faqat reaksiyada bir yoki ikkala qo'sh bog' ham qatnashishi mumkin. Masalan dalil shu turga kiradi: $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.

3. Qo'sh bog'lari o'zaro 1,3-holatda bo'lgan dienlar ($C=C-C=C$) kimyoviy xossalari jihatidan alkenlardan birmuncha farq qiladi va bitta oddiy bog' bilan ajratilgan qo'shbog'li (*kon'yugirlangan*) dienlar deb ataladi. Odatda dien deyilganda aynan mana shu turdagi dien uglevodorodlari ko'proq nazarda tutiladi. Ularning dastlabki vakili butadien-1,3:



Ularni nomlashda ikkala qo'sh bog'ni o'z ichiga oluvchi asosiy uglerod zanjiri qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqamga ega bo'ladigan tartibda raqamlanadi. Quyida tarkibi C_5H_8 bo'lgan dien uglevodorodi izomerlarining nomlari va uglerod zanjirining tuzilishi keltirilgan:



Kon'yugirlangan dienlar 1,4-holatga birlashtirish va 2,3-holatda yangi qo'sh bog' hosil qilish xossasiga ega:

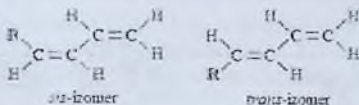


Ularning bu xossasi 2ta qo'shbog' π -elektronlarining o'zaro mezomer ta'siri sababli molekuladagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishiga bog'liq.



Elektron difraksiya usuli yordamida butadien-1,3 ning C=C bog'lari orasidagi masofa (0.137 nm) etilendagiga (0.134 nm) nisbatan biroz katta, markaziy C-C bog' uzunligi (0.146 nm) esa alkanlardagi C-C bog'i uzunligidan (0.154 nm) qisqa bo'lishi aniqlangan. Demak, markaziy C-C bog'ining tabiati qo'sh bog'ga yaqinlashib, butadienning barcha C atomlari bitta tekislikda joylashgan. Valent burchaklar 120° ga teng. Shu sababli molekulaning barcha C atomlari joylashgan tekislikka nisbatan perpendikulyar holatdagi π -bog' orbitalari C1-C2 va C3-C4 atomlaridan tashqari C2-C3 atomlari orasida ham o'zaro qoplanadi. O'zaro qo'shni π -bog'larning bu tarzda o'zaro ta'siri *mezomeriya* (tutashish) deb ataladi. Elektronlarning tutashishi natijasida molekulaning ichki energiyasi tutashmagan holatga nisbatan 16.7 kJ/molga kamayadi. Kon'yugirlangan sistemalarda π -elektronlar molekula uchun umumiy bo'lgan π -elektron bulutini hosil qiladi. Bu ularning xossalari namoyon bo'ladi.

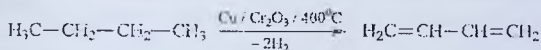
Dientlarda ham geometrik izomeriya kuzatiladi: bunda har bir qo'sh bog' o'zining *cis-* (Z-) yoki *trans-* (E-) izomerlarini hosil qiladi.



2. Dientlarning olinishi

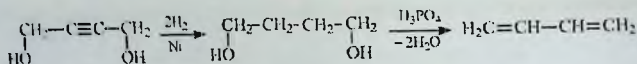
Butadien-1,3 C_4H_6 olishning bir necha usullari bor.

1. Butanni bosqichli degidrogenlash.

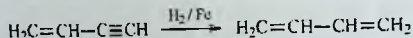


Sanoatda butadienni nefining krekingsidan olingan butan-buten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi. Shuningdek, ekstraksiyon haydash usulida butadien, buten va butan aralashmasidan butadienni ajratib olish mumkin. Bunda butadienni "tanlab yutuvchi" erituvchilar – DMFA, N-metilpirrolidon, furfuroldan foydalanib, vakuumda haydash olinadi.

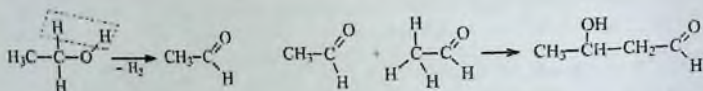
2. Butin-2-diol-1,4 ni qaytarish va degidratlash.



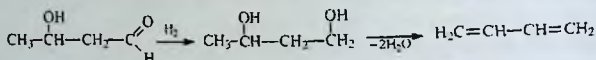
3. Vinilatsetilenni hidrogenlash.



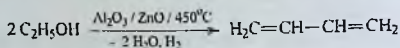
4. Lebedev usulida etanoldan bir necha bosqichlarda butadien olinadi. Dastlab spirtning degidrogenlanishidan sirka aldegid hosil bo'ladi:



So'ngra sirka aldegid molekularining o'zaro kondensatsiyasidan aldol sintez qilinadi. Aldolning birinchi bosqichda ajralgan H₂ ta'sirida qaytarilishidan esa butandiol-1,3 olinadi. Oxirgi bosqichda diol degidratlanadi.



Lebedev reaksiyasi Al₂O₃, ZnO katalizatorligida qizdirish bilan olib boriladi. Reaksiyani ikki molekula etil spirtining degidrogenlanishi va bir vaqtning o'zida molekulararo degidrogenlanish deb qarash mumkin.

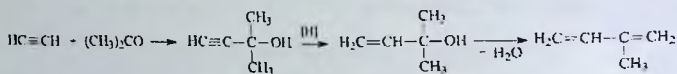


Izopren yoki 2-metilbutadien-1,3 C₃H₈ suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn. T = 34°C:

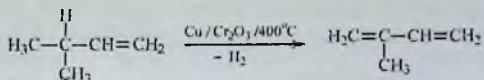


Uni quyidagi usullarda olish mumkin:

1. Atseton va atsetilenni o'zaro ta'siridan olingan 2-metilbutin-3-ol-2 ni qaytarish (H₂/Fe) va degidratlash (Favorskiy).

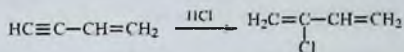


2. 3-Metilbuten-1 ni degidrogenlash:

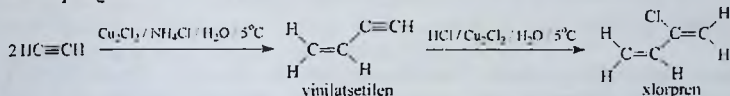


3. Sanoatda izopren neftning krekingsidan olingan pentan-penten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi.

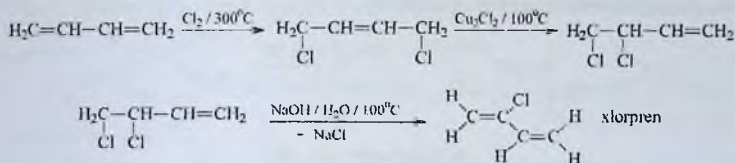
Xlorpren yoki 2-xlorbutadien-1,3 rangsiz, zaharli suyuqlik (qayn. $T=59^\circ\text{C}$), uni vinilatsetilenga vodorod xlorid birlashtirib olinadi.



Xlorpren ilgari atsetilening dimerlanishidan olingan vinilatsetilenga HCl ta'sirida sintez qilingan:

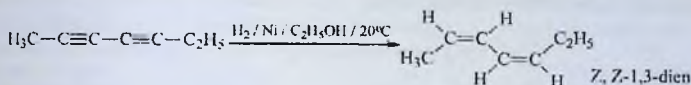


Hozirda esa butadienni xlorlash usuli ishlatiladi:

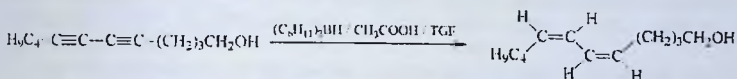


Xlorprenning polimerlanishidan sintetik xlorpren kauchuk olinadi.

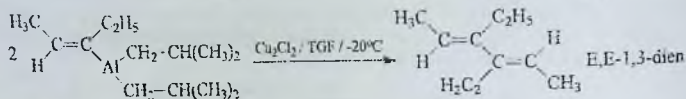
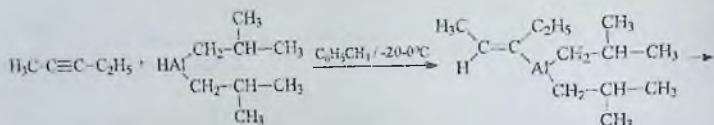
1,3-Dienlar olishning zamonaviy usullaridan biri 1,3-dienlarni stereoselektiv qaytarishga asoslangan. Reaksiya *syn*-birikish mexanizmidan borib, *sis*-olefinlarni yuqori unumlarda sintez qilish imkonini beradi:



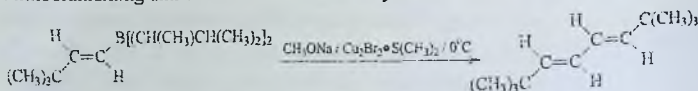
Qaytaruvchi sifatida boranlar ham ishlatiladi. Masalan, ipak qurti jinsiy feromoni shu usulda olinadi:



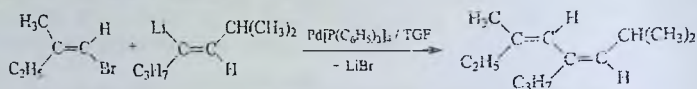
Diizobutilalyuminiy gidrid (DIBALH) ta'sirida alkinlardan ikki bosqichda E,E-1,3-dienlar sintez qilish mumkin:



Vinilbranlarning dimerlanishidan ham shunday izomerlar olingan:



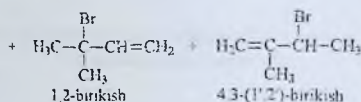
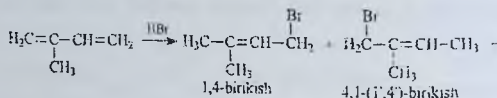
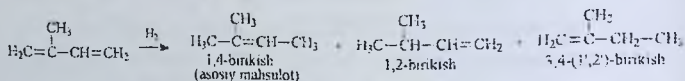
Kon'yugirlangan dienlarni vinilgalogenidlarning Pd yoki Ni komplekslari ishtirokida vinilmetalorganik birikmalar bilan *kross*-birikshidan ham olish mumkin. Hosil bo'ladigan dien konfiguratsiyasini dastlabki vinilgalogenid va metalorganik birikma tuzilishi belgilaydi:



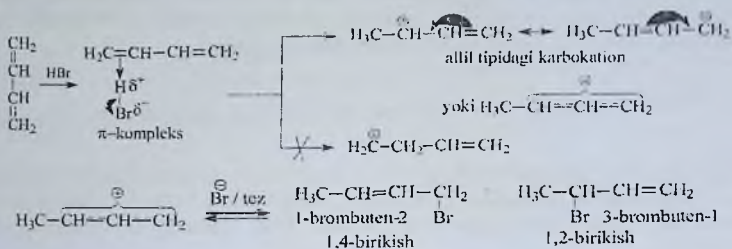
3. Kimyoviy xossalari

Alkadienlar alkenlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Shu bilan birga 1,3-dienlarning o'ziga xos reaksiyalari ham mavjud.

1. *1,3-Alkadienlarga birikish* reaksiya sharoitiga bog'liq holda 1,2- va 1,4-holatlarda sodir bo'ladi. Masalan:

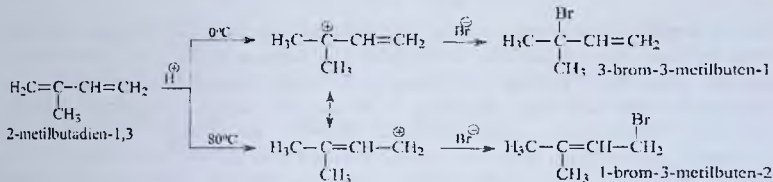


Butadienga HBr birikishining dastlabki bosqichida π -kompleks, so'ngra sekin boruvchi bosqichda *allil tipidagi karbokation* hosil bo'ladi. Reaksiya Br⁻ birikishi bilan yakunlanadi:

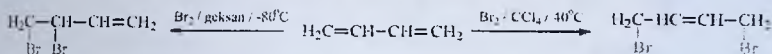


Allil tipidagi karbokationlar o'ziga xos barqarorlikka ega. Masalan, ularning barqarorligi uchlanchi karbokationlarnikidan ham yuqori.

Kon'yugirlangan dienlarga vodorodgalogenidlar birikishi past haroratda olib borilsa, reaksiya *kinetik nazorat qilinadi* va *1,2-birikish* mahsulotlari hosil bo'ladi. Yuqori haroratda esa *termodinamik barqaror* bo'lgan *1,4-birikish* mahsuloti olinadi. Nonsimmetrik dienlarga HBr ning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi:



Butadien-1,3 ga bromning birikishi CCl₄, geksan kabi erituvchilarda past haroratda olib borilsa asosiy mahsulot sifatida 3,4-dibrombuten-1, yuqori haroratda esa 1,4-dibrombuten-2 hosil bo'lishiga olib keladi (elektrofil birikish):

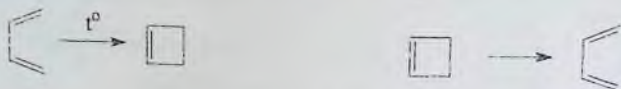


Agar butadien-1,3 ga bromning birikishi radikal mexanizmda (peroksidlar ishtirokida) olib borilsa haroratga bog'liq bo'lmagan holda 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.

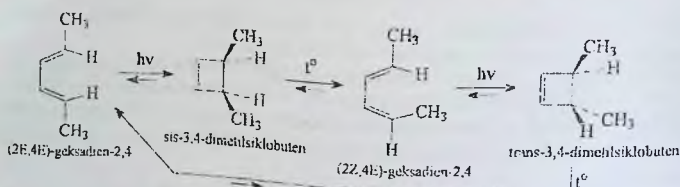
2. Kon'yugirlangan dienlar *peritsiklik reaksiyalarga* kirishadi. Reaksiya *sinxron mexanizmda* boradi, ya'ni eski bog'larning uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishi siklik o'tish holatida sodir bo'ladi. Peritsiklik reaksiyalar qizdirish yoki nur ta'sirida boshlanishi, reaksiya jarayonida radikal yoki ionlar hosil bo'lmisligi,

mumkin bo'lgan izomerlardan faqat bittasi hosil bo'lishi (stereospetsifik) bilan ajralib turadi.

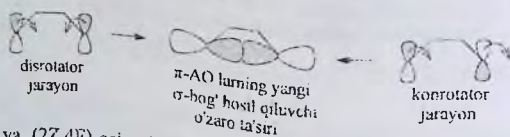
Kon'yugirlangan chiziqli molekula qismlari orasida yangi σ -bog' hosil bo'lishi, π -bog'lar sonining bitaga kamayishi bilan boradigan ichkimolekulyar peritsiklik reaksiyalar *elektrotsiklik reaksiyalar* deb ataladi.



Siklik alkenning halqasi ochilishi va kon'yugirlangan dien hosil bo'lish jarayoni ham elektrotsiklik reaksiyalarga kiritiladi. (2E,4E)-geksadien-2,4 fotokimyoviy reaksiyada faqat *sis*-3,4-dimetilsiklobuteni hosil qiladi, *trans*-izomer hosil bo'lmaydi:



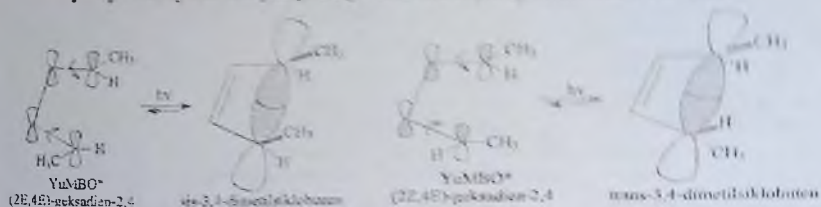
Sis-3,4-dimetilsiklobutenning termik parchalanishidan faqat (2Z,4E)-geksadien-2,4 hosil bo'ladi. Bu o'zgarishlar reaksiyalarning stereospetsifikligini, ya'ni *orbital nazorat qilinishini* (Vudvord, Xoffman) ko'rsatadi. Qizdirish bilan reaksiyaning borishini asosiy holatdagi dienning YuBMO simmetriyasi belgilaydi. UB-nur ta'siridagi halqalanish stereokimyosini dienning qo'zg'algan holatga o'tgan YuBMO* simmetriyasi belgilaydi (uning simmetriyasi QBMO bilan teng). Orbital nazoratga ko'ra elektrotsiklik reaksiyalar o'tish holatida dienning π -AO maksimal qoplanib σ -bog'lanish hosil bo'lishini ta'minlaydigan yo'nalishda sodir bo'ladi. Ularning simmetriyasiga bog'liq holda reaksiya *disrotator* yoki *konrotator* jarayonlar orqali boradi:



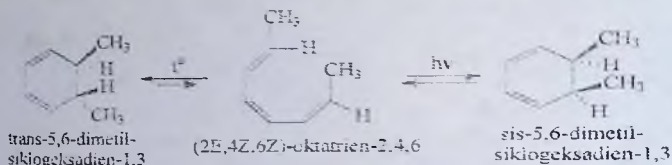
(2E,4E)- va (2Z,4E)-geksadien-2,4 lar termik usulda elektrotsiklik reaksiyaga kirishganida faqat konrotator jarayonda yangi bog' hosil bo'ladi:



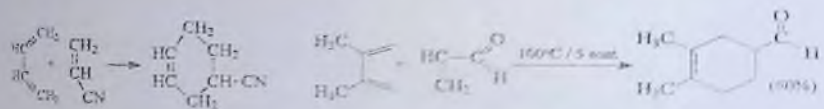
Fotokinyoviy reaksiyada esa yangi bog' disstatasi jarayonida hosil bo'ladi.



Boshqa polienlarning halqalanishi ham orbital nazorat qilinadi. Masalan, (2E,4Z,6Z)-oktatrien qizdirilganda *trans*-5,6-dimetilsiklogeksadien-1,3, UB-nur ta'sirida esa uning *sis*-izomerini hosil qiladi:

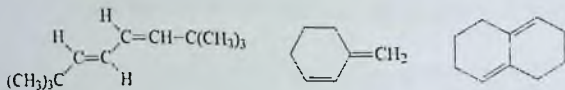


3. Tabiiy politsiklik birikmalarning analoglarini sintez qilishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi) peritsiklik reaksiyalarning *siklobirikish* tutiga kiradi. Bunda 1,3-dienlarning 1,4-holatda faol qo'sh bog'li alkenlarga birikishi natijasida olti a'zoli, bitta qo'shbog' saqlovchi halqali birikmalar (siklogeksen hosilolari) olinadi:

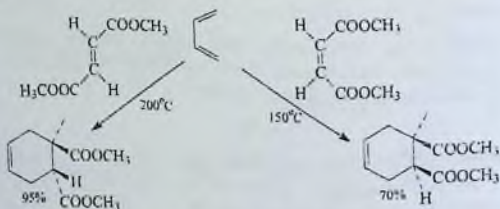


Dils-Alder reaksiyasida diening 4π -sistemi dienoofilning 2π -elektron sistemi bilan o'zaro ta'sirlashadi. Reaksiya mahsuloti — *addukt* (birikish mahsuloti) deb ataladi. π -Bog'ga nisbatan hosil bo'ladigan σ -bog' mustahkamligi sababli, reaksiya skzotermik bo'ladi. Reaksiyalarning ko'pchiligi qaytar bo'lib, yuqori temperaturalarda addukt dastlabki mahsulotlarga parchalanadi (*retrodien*

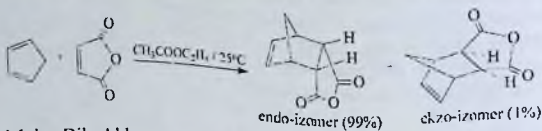
parchalanishi). Reaksiyon qobiliyati yuqori dienofil sifatida elektronakseptor guruhlar (CN, COOR, COR, CHO kabi) tutgan alkenlar qatnashadi. Shuningdek, $C\equiv C$ - bog'li birikmalar, p-benzoxinon, azodikarbon efiridagi $-N=N-$ bog'i, nitrozobirikmalardagi nitrozoguruh ham faol dienofil sifatida reaksiyaga kirishadi. Dils-Alder reaksiyasida atsiklik 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 reaksiyasida qatnasha olmaydi:



Dils-Alder reaksiyasi sinxron 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 saqlanganligini ko'rish mumkin:



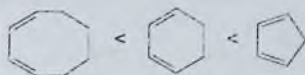
Siklik dien ishtirokidagi Dils-Alder reaksiyasi yanada oson borib, bitsiklik birikma hosil bo'ladi. Masalan, siklopentadienning malein anhidridi yoki akril kislotasi efiri bilan reaksiyalari xona haroratida miqdoriy unum bilan boradi:



Stereoselektiv Dils-Alder reaksiyasida asosiy mahsulot sifatida *endo*-izomer olinadi. Siklopentadienning reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lib, uzoq saqlanganida ditsiklopentadien hosil qilib dimerlanadi:

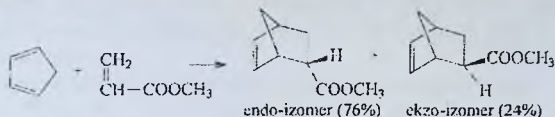


Shuningdek, siklobutadienning reaksiyon qobiliyati juda yuqoriligi sababli uni ajratib olishning imkoni bo'lmaydi. U juda past haroratlarda ham dimerlanadi. Bu holat siklobutadienda YuBMO va QBMO energiyalarining juda yaqinligi bilan tushuntiriladi. Siklik dienlarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksiyon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

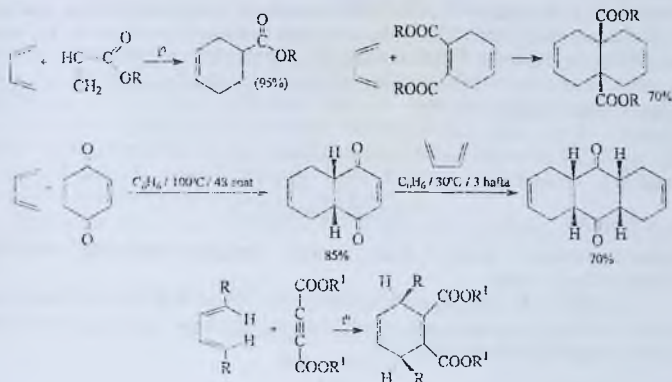


Dienning YuBMO va dienofilning QBMO energiyalari va bir vaqtning o'zida dienofilning YuBMO va dienning QBMO energiyalari yaqin bo'lsa, Dils-Alder reaksiyasi tezligi katta bo'ladi.

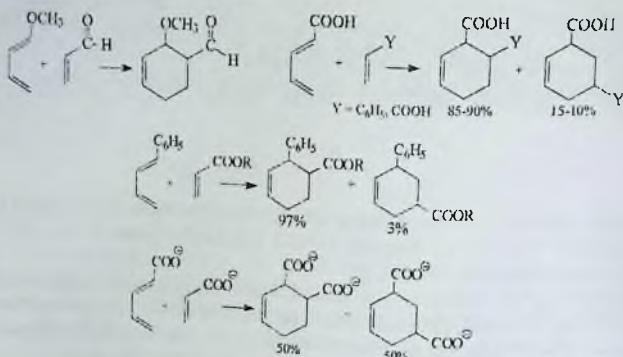
Alderning empirik stereokimyoviy qoidasi: kinetik nazorat qilinadigan jarayonlarda dienofilning X o'rinbosari *endo*-holatni egallaydigan izomer yuqori unumda hosil bo'ladi. "*Endo*" tushunchasi bitsiklik sistemada X o'rinbosar va metilen ko'prigi *trans*-holatda, "*ekzo*" esa ularning *sis*-holatda joylashishini ifodalaydi:



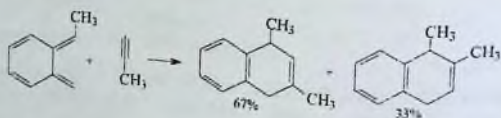
Dils-Alder reaksiyasida dienofillar sifatida barcha π -bog' tutgan birikmalar (alken, alkin, azometin, nitril, karbonil, tiokarbonil, azobirikmalar, nitrozobirikmalar) qatnashishi mumkin. Dienlar va ularning N, O, S atomi tutgan analoglari reaksiyada dien sifatida qatnashadi. Dils-Alder reaksiyasi sharoiti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



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

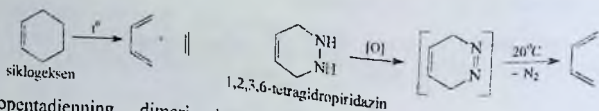


"Bosh-dum" orientatsiyasi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishi juda kam uchraydi. Nazariy jihatdan bunday mahsulotlar dien va dienofil tarkibida donor guruhlar bo'lganida hosil bo'ladi:



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

Retro-dien reaksiyalari - Dils-Alder reaksiyasi mahsulotlarining dastlabki moddalarga parchalanishi. Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti oson hosil bo'lsa, retro-reaksiya qiyin, aksincha, Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti qiyin hosil bo'lsa, retro-reaksiya oson boradi. Siklogeksenning texnik parchalanishidan laboratoriyada butadien olish mumkin:

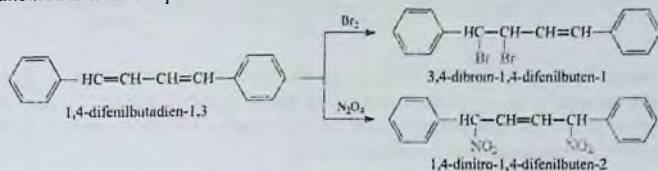


Siklopentadienning dimeri ham texnik krekning natijasida monomer siklopentadienga o'tadi.

Butadien-1,3 va uning gomologlari SO₂ bilan 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi. Reaksiyaning qaytarligidan foydalanib, uni dienlarni boshqa uglevodorodlar aralashmasidan ajratishda ishlatiladi:



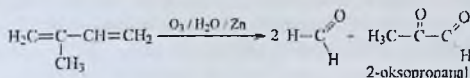
Difenilbutadien brom bilan faqat 1,2-birikish, N_2O_4 bilan esa faqat 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi:



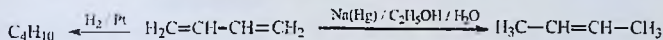
Karbenlar, peroksikarbon kislotalar va sulfenilgalogenidlar (RSX) 1,3-dienlar bilan faqat 1,2-birikish mahsulotlarini hosil qiladi.

4. Oksidlovchilar tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq holda 1,3-dienlarni oksidlashda turli xil kislorodli birikmalar olinadi. Masalan, butadien-1,3 KMnO_4 ta'sirida qizdirilganda dastlab oksalat kislotaga, so'ngra CO_2 gacha to'liq oksidlanadi. Qo'shbog'lari ajratilgan dienlar esa past baroratda KMnO_4 ta'sirida tetraollar hosil qiladi.

Izoprenning ozon ta'sirida oksidlanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

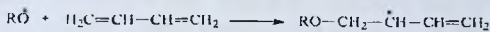
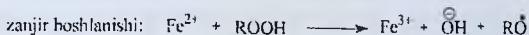


5. Dienlarni geterogen kataliz sharoitida gidrogenlashda tegishli alkanlar hosil bo'ldi. Natriy amalgamasining suv-spirтли eritmasida 1,3-dieniga ta'siri selektiv ravishda 1,4-holatda borib, alken olish imkonini beradi:

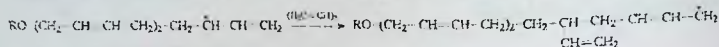
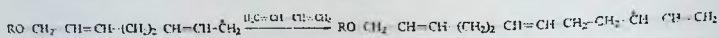


6. Dien uglevododrolarining muhim xossalardan biri ularning turli katalizatorlar yoki nur ta'sirida, ba'zan o'z-o'zidan polimerlanishidir. Kon'yugirlangan dienlarning polimerlanishi natijasida tarkibida ajratilgan qo'sh bog'lar tutgan polimer hosil bo'ladi. Reaksiya radikal va ion mexanizmda borishi mumkin. Radikal polimerlanishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlari olinsa-da, ko'pincha 1,4-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, almashgan dienlarning polimerlanishi "bosh-dum" tipida boradi.

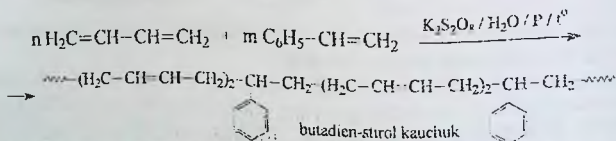
Radikal polimerlanish peroksidlar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ta'sirida boshlanadi:



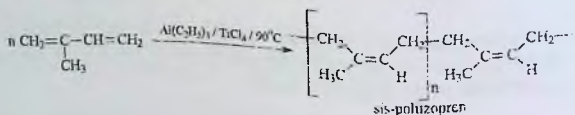
zanjir o'sishi:



Bir vaqtda 1,4- va 1,2-birikish sodir bo'lib tarmoqlangan polimer olinadi. Bunda sintetik kauchukning mexanik xossalari va mustahkamligi kamayadi. Mexanik xossalari yuqori bo'lgan polimer olish uchun butadien (76%) va stirolni (24%) birgalikda polimerlantiriladi (*sopolimerlanish*):

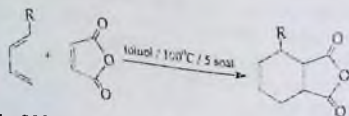


Anion polimerlanish maydalangan Na va K metallari ta'sirida (Lebedev usuli) borib, ko'p tarmoqlangan polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun ularni sintetik kauchuk sifatida keng ishlatilmaydi. Izoprenning koordinatsion polimerlanishi (Sigler-Natta) natijasida xossalari tabiiy kauchuknikiga o'xshash bo'lgan stereoregulyar *sis*-poliizopren olingan:



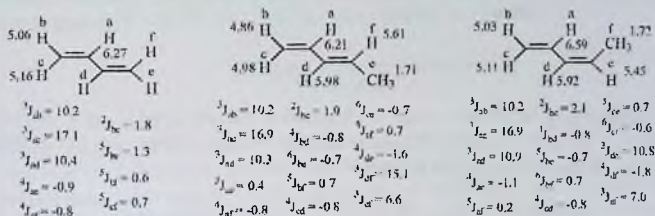
4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

1,3-Dienlar malein anhidridi bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishib kristall moddalarini hosil qiladi. Ularning fizikaviy xossalaridan foydalanib, dien tuzilishi haqida ma'lumot olinadi.



UB-spektrlarida 200-220 cm^{-1} sohada yutilish kuzatiladigan 1,3-dienlar bu usulda osen va aniq identifikatsiya qilinadi. Tutash sistemada qo'sh bog'larning ortishi natijasida har bir qo'sh bog' hisobiga yutilish chiziqlarining 20 nm uzan to'laqinli sohaga siljishi kuzatiladi. Kon'yugirlangan dienlarning IQ-spektrlarida qo'sh bog'larga xos yutilish chiziqlari tutashish mavjudligi sababli

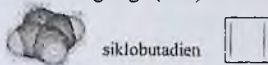
alkenlardagiga nisbatan kichik chastotalar tomon siljigan (1620-1600 cm^{-1}) bo'ladi. Ayrim kon'yugirlangan dienlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari:



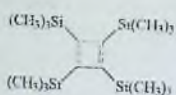
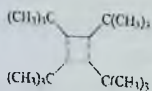
Divinil (butadien-1,3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ o'tkir yoqimsiz hidli rangsiz gaz, qayn.T. -4.5°C , suyuq.T. -108.9°C . Suvda kam eriydi, spirt va kerosinda yaxshi eriydi. U sintetik kauchuklar, rezinalar, lateks, plastmassalar va b. olishda muhim monomerlardan biri.

Izopren (2-metil-butadien-1,3; isoprene) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ rangsiz suyuqlik, qayn.T. 34.1°C . Suvda erimaydi, uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Yuqori konsentratsiyalarda narkotik ta'sirga ega. Kam miqdorlarda nafas organlari va ko'zning shilliq pardalarini achishtiradi. Izopren qoldig'i tabiiy kauchuk va boshqa tabiiy birikmalar (terpenlar, karotinoidlar, steroidlar) tarkibiga kiradi. Izopren kauchuk, dori vositalari, oshlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

Siklobutadien C_4H_4 erkin holda beqaror. Molekulasi cho'zilgan to'g'ri to'rtburchak. Xyukkel qoidasiga ko'ra uning yopiq π -sistemali halqasi *antiaromatik*, ya'ni 4n π -elektronlarga ega (n=1):

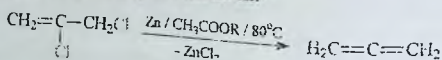


Kon'yugirlangan π -sistema hosil bo'lishi tufayli siklobutadien molekulasining umumiy energiyasi yuqori bo'ladi. Agar siklobutadien uchun Frost aylana (diagramma)si chizilsa kon'yugirlangan sistema biradikal ekanligi ko'rinadi. Buni IQ- va EPR-spektroskopiya ma'lumotlari ham tasdiqlaydi. Siklobutadienning dianioni va dikationi aromatiklik xossasiga ega. Ular siklobutadienga nisbatan barqaror bo'lib, ajratib olinishi mumkin. Siklobutadienni birinchi bo'lib Texas universiteti studenti R. Petit $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ siklobutadienmetirritkarbonilni $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ seriy(IV)-ammoniy nitriti bilan oksidlab olgan, ammo erkin holda uni ajratmagan (dimerlanadi!). Hozirda uni Ar matritsasi sintez qilinadi. Harorat -150°C gacha "ko'tarilganda" siklobutadien sekin dimerlana boshlaydi. Almashgan siklobutadienlar biroz barqarordir. Masalan, tetra-uchl-butilsiklobutadien va tetratrimetilsililsiklobutadienlar dimerlanishga to'sqinlik qiluvchi o'lchami katta o'rinbosarlar mavjudligi sababli xona haroratida barqaror bo'ladi:

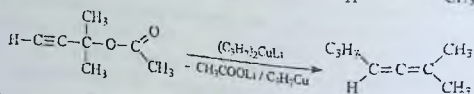
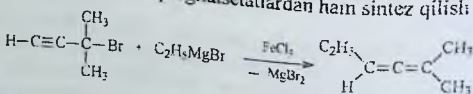


5. Allenlar

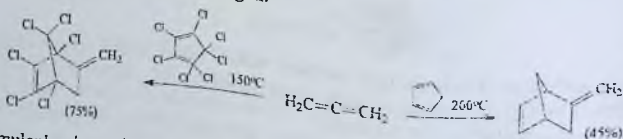
Allenlarning dastlabki vakili - propadien (ailen) rangsiz gaz, suyuq.T. -136.2°C. qayn.T. -34.5°C. Propadienni 2,3-dixlorpropenga Zn ta'sir ettirib miqdoriy unumda (98%) sintez qilish mumkin:



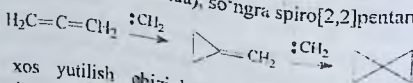
Allenlarni elementorganik birikmalar (Grinyar reaktivlari, litiy dialkilkupratlar) ta'sirida propargilgalogenid, propargilatsetatlardan ham sintez qilishi mumkin:



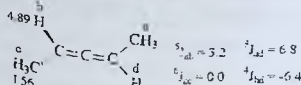
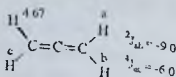
Allenlar Dils-Alder reaksiyalarida dienofil sifatida qatnashadi. Masalan, propadienning siklopentadien va geksaxlorosiklopentadien bilan o'zaro ta'siridan tegishli metilennorbornenlar olinan:



Kumulnlarning singlet shakldagi karbonlar bilan o'zaro ta'sirida dastlab metilensiklopropanlar (60-70% unumda), so'ngra spiro[2,2]pentanlar hosil bo'ladi:



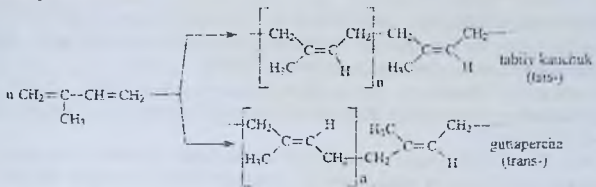
Allenlarga xos yutilish ohizlari IQ-spektrining 1950 cm⁻¹ sohasida kuzatiladi. Allenlarning ¹H YaMR-spektrida protenlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyidagicha:



Allenlar quyi zamburug'lar, yuqori o'sirliklar metabolitlarida, dengiz gidrobiontlari va hasharotlarning faoliyati mahsulotlarida aniqlangan. Allenlar organik sintezda keng ishlatiladi. Ular prostagiandinlar, feromonlar, vitaminlar, dori preparatlari olishda oraliq mahsulotlar sifatida qatnashadi.

6. Kauchuklar va plastmassalar

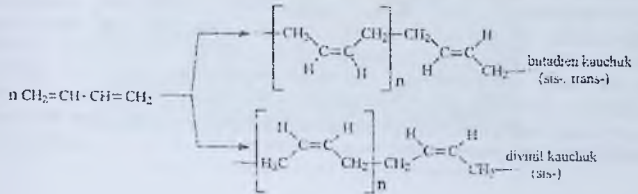
Ba'zi o'simliklar (tropik daraxtlar, ko'ksag'iz, tousag'iz) ishlab chiqaradigan elastik yuqori molekulyar birikmalar *kauchuk* deb ataladi. *Tabiiy kauchuk* izoprenning 1.4-holatda polimerlanish mahsuloti bo'lib, u benzol, CS₂ va xloroformda oson eriydi. Tabiiy kauchuk *sis*-tuzilishga ega. Boshqa turdagi o'simliklar ishlab chiqaradigan kauchuksimon *guttapercha* ham izoprenning polimeri bo'lib, uning makromolekularida izopren qismlari *trans*-konfiguratsiyada bo'ladi:



Oltinugurt, oltinugurt(II)loridi bilan kauchukka ishlov berish *vulkanlash* deyiladi. Vulkanlangan kauchuk - *rezina* (0.5-5% S saqlaydi) tarkibida ko'priksimon sulfid -S- yoki disulfid -S-S- bog'larining mavjudligi sababli kauchukdagi plastiklik yo'qolib, mustahkamlik va elastiklik ortadi. Oltinugurt miqdori 30-50% ga yetkazilsa qattiq *ehoni* hosil bo'ladi.

Akadernik A.S. Sultonov (1913-1983), organik reaksiyalarning katalizi sohasidagi yirik olim, karbon kislotalarini dekarboksillash, furfuralni qaytarish, uglevodorodlar tarkibidagi oltinugurtini yo'qotish, furan birikmalarini polimerlash, kauchuklar vulkanizatsiyasi katalizi sohasida izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida olingan Al, Ni, Zn, Mo saqlovchi katalizatorlar neftni qayta ishlash sohasida muvaffaqiyatli qo'llanilgan.

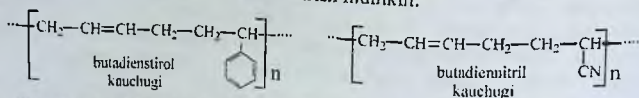
Kauchuk va rezinaga bo'lgan talabning ko'pligi sintetik kauchuklar ishlab chiqarishni taqozo etadi. 1,3-Butadienning polimerlanishidan noregulyar polimer - *butadien kauchuk* va stereoregulyar polimer - *divinil kauchuk* olingan:



Butadien kauchuk yemirilish, sovuq va deformatsiyaga chidamli. Rezina holda boshqa kauchuklar bilan birga shina, poyafzal ishlab chiqarishda va b. sohalarda ishlatiladi.

Xlorprenning suvli emulsiya holatida 40°C da kaliy persulfat $K_2S_2O_8$ ishtirokida radikal polimerlanishidan xlorpren kauchuk olinadi. *Xlorpren kauchuk* (neopren) yorug'lik, ozon, issiqlik, moylar, neft mahsulotlari, organik erituvchilar, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli. Yemirilishga bardoshli va yonuvchan emas. U izolyatsiya, rezina mahsulotlari, yelinlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Shuningdek, 2ta monomerining *sopolimerlanishidan* ham ko'plab turdagi kauchuklar sintez qilingan. Bularga butadienning stiro'l va akrilonitril bilan hosil qilgan sopolimerlarini misol sifatida keltirish mumkin:



Butadienstiro'l kauchugi mustahkamligi bilan ajralib turadi, avtomobil shinasini protektorlari, poyafzal sanoati, sanitariya va gigiena jihozlari sohasida ishlatiladi. U moy va organik erituvchilarga nisbatan chidamsiz.

Butadienitril kauchugi esa surkov moylari va benzin, yuqori harorat, kislotalar ta'siriga chidamliligi bilan ajralib turadi. Lateks holda qog'oz va tekstil sanoatida ishlatiladi.

Tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar asosida olinadigan, yuqori temperatura va bosim ta'sirida plastik holatga o'tib, berilgan shaklni saqlab qoladigan materiallar *plastmassalar* deyiladi. Plastmassalar metall, yog'och va shisha o'rnini bosa olishi evaziga avia- va mashinasozlik (ehtiyot qism va detallar), elektr- va radiotexnika, kimyo sanoati (trubalar, shlanglar, idishlar), qishloq xo'jaligi (lenta, to'r, plyonkalar) kabi sohalarda keng ishlatiladi. Plastmassa yog'och kabi yengil, po'lat kabi mustahkam va shisha kabi shaffof xususiyatlarni o'zida mujassam etadi. Ularga mexanik ishlov berish oson, kislota va ishqor kabi yemiruvchi moddalar ta'siriga esa barqarordir.

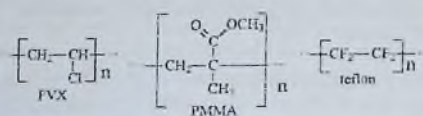
Monomerdan yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishida yangi C-C bog'i hosil bo'lishi bilan birga kichik molekulyar birikmalar ham (H_2O , HCl , NH_3 kabi) ajralib chiqsa - *polikondensatsiya* reaksiyolari deyiladi. Har qaysi polimer makromolekulasi tarkibidagi monomer qismlarining soni turlicha bo'lishi sababli, polimerlarda *o'rtacha molekulyar massa* tushunchasi ishlatiladi. Ayrim plastmassalarning faqat polimerlardan (polietilen, poliamidlar) tashkil topsa, boshqalarida polimerning hissasi 20-60% dan oshmagani holda to'ldiruvchilar (yog'och uni, shisha tola, asbest kabi) qo'shilgan bo'ladi. Fenolformaldegid, mochevinaformaldegid, epoksid, rezinalardan olinadigan plastmassalarga to'ldiruvchilar plastmassa xossalari ma'lum tomonga yo'naltirish (mexanik mustahkamlik, qattqlik, olovbardoshlik kabi) maqsadida qo'shiladi. *Plastifikatorlar* - polimerga plastiklik xususiyatini beruvchi qo'shimcha moddalardir. *Stabilizatorlar* qayta ishlash yoki ishlov berish jarayonida polimer materialining parchalanishini kamaytirish, issiqlik va nur ta'siriga chidamliligini oshirish, shuningdek rang berish maqsadlarida qo'shiladi.

Polivinilxlorid (PVX) vinilxloridning sur yoki qizdirish ta'sirida polimerlanishidan olinadi. U o'tkazgichlarni himoyalashda, sun'iy teri, linoleum, tuba va nasostar ishlab chiqarishda ishlatiladi.



PVX plastinka

Metilmetakrilatning polimerlanishidan organik shisha – *polimetilmetakrilat (PMMA)* hosil bo'ladi. Yelimlash va shaklini 100°C atrofida o'zgartirishi mumkin bo'lgan ushbu polimer silikat shisha o'rnida ishlatiladi:



PMMA – akvartum oynasi



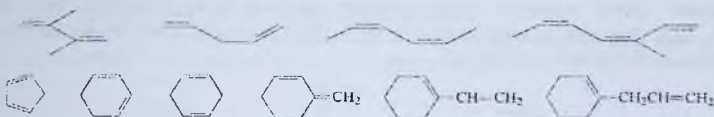
organik shisha ichida bromli unqula

Florli polimerlar muhim ahamiyatga ega. Politetraforetilen asosida olingan plasmassa – *teflon* yuqori darajada (-183°C dan +300°C gacha) issiqbardosh hisoblanadi, erituvchilarda erimaydi. Unga tutovchi qaynoq a'rat kislota, zar suvi, konsentrlangan sulfat kislota, suyuqlantirilgan natriy ishqori, oksidlovchilar ta'sir qilmaydi. Faqat suyuqlantirilgan natriy metaligina uni sekinlik bilan yemiradi. Teflon qiyin sharoitlarda ishlovchi asbob va uskunalarining jihozlarini tayyorlashda tengsiz hisoblanadi.



Savol va topshiriqlar

1. Geksadien-2,4 va bromlarning ekvimolyar miqdorlardagi reaksiyasi: a) +40°C da; b) -80°C da olib borilganda qaysi mahsulotlar ko'proq hosil bo'ladi?
2. Tarkibi C_6H_{10} bo'lgan dien uglevodorodlarning fazoviy izomerlari formulalarini yozing va nomlang.
3. Quyida berilgan qaysi birikmalar Dils-Alder reaksiyasida dien sifatida qatnashishi mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.



4. Kauchukni vulkanlash reaksiyasi tenglamasini yozing. Yangi bog'larni tushuntiring.



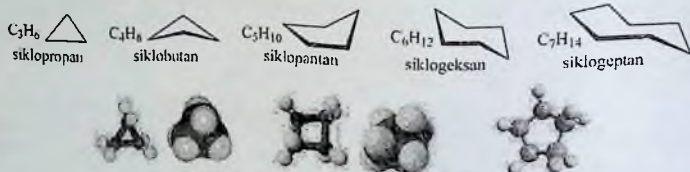
Zamonaviy kimyo laboratoriyasida vacuum va inert gaz bilan ketena-ket ta'minlash imkonini beradigan shisha qurilma – qo'sh manifold.

VIII BOB. SIKLOPARAFINLAR

Halqali ammo aromatik tabiatga ega bo'lmagan to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar *alitsiklik uglevodorodlar* hisoblanadi.

1. Sikloalkanlar tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi. Konformatsion analiz

Tuzilishi har xil bo'lgan alitsiklik uglevodorodlarning eng sodda vakillari *polimetilen uglevodorodlari* - halqa hosil qiluvchi bir nechta CH_2 -gurublardan iborat. Ularning umumiy formulasi etilen qatori uglevodorodlariniki bilan bir xil C_nH_{2n} , ammo barcha C atomlari oddiy σ -bog' orqali bog'langan. Shunga ko'ra ular *sikloalkanlar* deyiladi. Etilen uglevodorodlari va sikloalkanlarning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi, shu sababli ular bir-biriga *gomolog* bo'la olmaydilar. Sikloalkanlarni nomlashda uglerod atomlari soni mos bo'lgan alkan nomiga *siklo-* old qo'shimcha qo'shiladi:

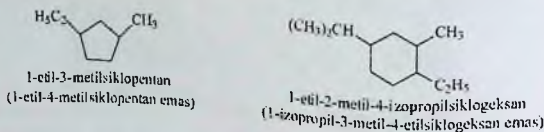


siklopropan, siklobutan va siklopentan modellari

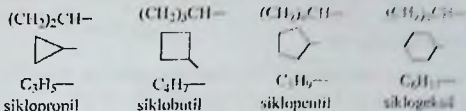
Sikloalkanlar (asosan siklopentan va siklogeksan) neft tarkibida uchraganligi sababli ularni *naftenlar* (yoki kimyoviy inertligi tufayli *sikloparafinlar*) ham deyiladi. Halqada to'yinmagan bog'lar bo'lganida tegishli sinf birikmalariga xos qo'shimchalar ham qo'llaniladi:



Halqadagi o'riubosarlar o'rtni ko'rsatuvchi raqamlar yig'indisi minimal bo'lgani holda, alifbo tartibida raqamlanadi:

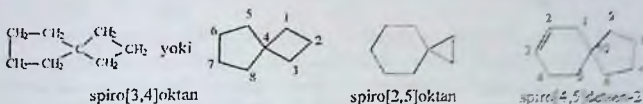


Sikloalkanlardan hosil qilingan radikalarni nomlashda tegishli uglevodorod nomidagi -an qo'shimcha -il qo'shunchaga almashiriladi:

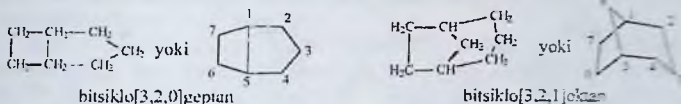


Shuningdek, halqalari soniga ko'ra *bi-* va *politsiklik uglevodorodlar* ham bo'ladi. Agar uglevodorod tarkibida ikkita halqa uchun umumiy bo'lgan bitta C atomi (tugun C atomi) mavjud bo'lsa, ular *spirouglevodorodlar* (*spiroalkanlar*) deyiladi.

Spiroalkanlarning nomi tegishli atkan nomidan hosil qilinadi. Kvadrat qava ichida tugun C atomining har qaysi tomonida nechta C atomi borligi ko'rsatiladi. Tugun atomga qo'shni bo'lgan kichik halqadagi C atomidan raqamlash boshlanadi:

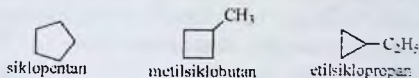


Ikkita halqasi uchun ikkita umumiy C atomi mavjud bo'lgan uglevodorodlar *bitsikloalkanlar* (*ko'priqli birikmalar*) deb ataladi. Ularni nomlashda kvadrat qava ichida halqalar uchun umumiy bo'lgan C atomlarini bog'lovchi C atomlari soni ko'rsatiladi. Raqamlash esa katta halqaning umumiy uglerod atomidan ikkinchi umumiy C atomi tomon boshlanadi:

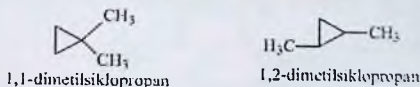


Bir halqali sikloalkanlarda to'rt xil izomeriya kuzatiladi.

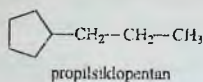
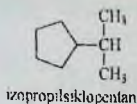
1. *Halqaning o'lchamiga ko'ra izomeriya*. Masalan, quyidagi C_7H_{14} tarkibidagi sikloalkan izomerlarida halqadagi uglerod atomlari soni kamayib borgan:



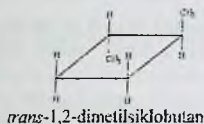
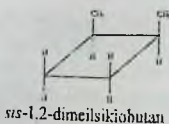
2. *Halqadagi o'rinbosarlar holati izomeriyasi*. Masalan:



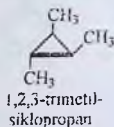
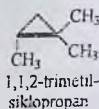
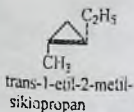
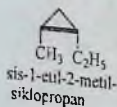
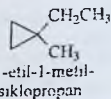
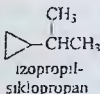
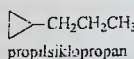
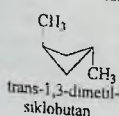
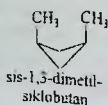
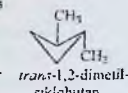
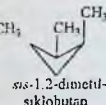
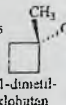
3. *Yon zanjirdagi uglerod skeleti izomeriyasi*. Masalan:



4. *Sis-trans-izomeriya* – halqadagi C-C bog‘lari atrofida erkin aylanish imkoni bo‘lmaganligi sababli yuzaga keladigan izomeriya. Masalan:



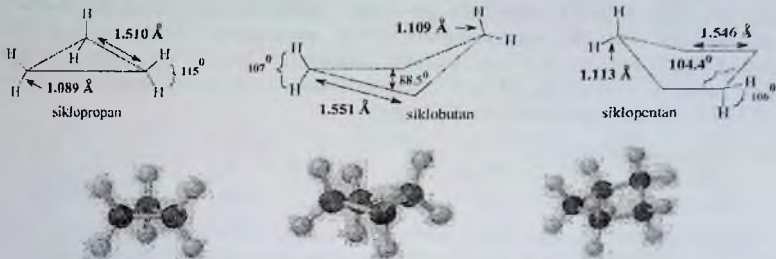
Tarkibi C_6H_{12} formulaga mos keluvchi sikloalkanlarning izomerlari quyidagilardir:



Vant-Goff taklif qilgan uglerod atomining tetraedrik modeli asosida Bayer halqaning barqarorligi haqida shunday fikrni ilgari surdi: birinchidan, halqali uzilishlar tekis bo‘lishi kerak, ikkinchidan, valent burchaklarning $109^{\circ}28'$ burchakdan chetlanishi halqaning kuchlanganlik o‘lchovi sifatida olinadi. Bunday chetlanishlarni esa hisoblash mumkin. Chetlanish sifatida $109^{\circ}28'$ burchakdan mos to‘g‘ri ko‘pyoq ichki burchagi qiymatini ayirishdan olingan natijaning yarmi olinadi. Masalan, siklopropanga mos teng tomonli uchburchakning ichki burchagi 60° . Bundan: $(109^{\circ}28' - 60^{\circ})/2 = 24^{\circ}44'$. Boshqa halqalar uchun bu qiymatlar quyidagicha:

siklopropan	$+24^{\circ}44'$	siklogeksan	$-5^{\circ}16'$
siklobutan	$+9^{\circ}44'$	siklogeptan	$-9^{\circ}33'$
siklopentan	$+0^{\circ}44'$	siklooktan	$-12^{\circ}51'$

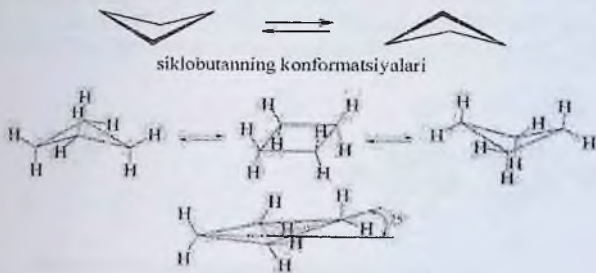
Kuchlanish o'lchami halqa hosil bo'lishining oson yoki qiyinligini va ularning nisbiy barqarorligini baholab beradi. Demak, *Bayer nazariyasiga* ko'ra eng barqaror halqa siklopentanda, so'ngra siklogeksanda, eng beqarori esa siklopropanda bo'ladi.



Bayerning gipotezalari keyinchalik o'z tasdig'ini topmadi, chunki 4tadan ortiq a'zoli halqalar tekis emas va ularda kuchlanish deyarli yo'q. Shunga qaramasdan bu nazariya tabiatda uchraydigan besh va olti a'zoli halqalarning boshqalardan ko'ra barqaror bo'lishini isbotladi.

Saks va Mor olti va undan yuqori a'zoli halqalarda C atomlari bitta tekislikda yotmaganligi sababli Bayer nazariyasida taxmin qilingan kuchlanish paydo bo'lmashligini tushuntirib berdilar. Olti a'zoli halqalar tetraedr burchaklariga yaqin (109-110°) valent burchaklari saqlangan holda ikki xil – kreslo va vanna konformatsiyalarda mavjud bo'ladi. Siklogeksan uchun mavjud barcha fazoviy konformerlardan shu ikkalasi barqaror hisoblanadi. Shu bilan birga kreslo va vanna konformerlarining energiyasi har xil.

Siklopropandagi uglerod zanjiri kuchlanishidan farq qilib, siklobutanda H atomlari tufayli ham kuchlanish paydo bo'ladi. Tekis siklobutan uchun nazariy hisoblangan qiymatlar termokimyoviy tajribalarda olingan ma'lumotlardan ancha katta. Shuning uchun hozirgi tasavvurga ko'ra siklobutandagi bitta C atomi boshqa 3ta C yotgan tekislikdan tashqarida bo'ladi. Buning natijasida esa molekuladagi umumiy kuchlanish kamayadi:

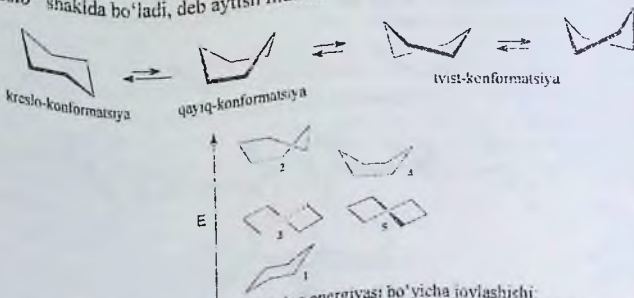


Qulay tormozlangan konformerlarning ham mumkin bo'lmaydigan holati mavjud, bunga *torsion (buraluvchi) kuchlanish* deyiladi. Siklopentandagi notekis konformatsiya aynan shunday kuchlanish tufayli yuzaga keladi. Siklopentanda burchak kuchlanishi deyarli yo'q (chetlanish $0^{\circ}44'$), lekin torsion kuchlanish katta. Bu to'silgan 5 juft H atomlarining o'zaro itarishishining natijasidir. Bunda C atomlaridan biri (navbatma-navbat) halqa tekisligidan ~ 0.05 nm masofaga tashqariga chiqadi (konvert shakl) Halqaning bunday buralishi burchak kuchlanishini birmuncha oshiradi. Siklopentandagi atomlarning notekis joylashishi elektron difraksiyasi usulida tasdiqlangan.



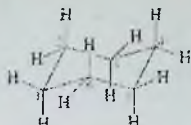
Bayer nazariyasiga ko'ra tekis besh a'zoli halqada olti a'zoli nisbatan kuchlanish kam bo'ladi. Haqiqatda esa, termodinamik ma'lumotlar olti a'zoli halqada kuchlanish kamligini ko'rsatadi. Bunga sabab siklopentandagi qo'shim halqada kuchlanish kamligini ko'rsatadi. Bu ta'sir torsion yoki "pitser" uglerodlar vedero atomlarining o'zaro itarishidir, bu ta'sir torsion yoki "pitser" kuchlanishi deyiladi. O'zaro bog'lanmagan atomlarning fazodagi bunday ta'siri ularning markazlari orasidagi masofa ushbu atomlarning Van-der-vaals radiuslari yig'indisiga yaqinlashganida paydo bo'ladi. Tekis siklopentan molekulasida 5 juft H atomlari etanning to'silgan konformatsiyasiga ega bo'ladi. Natijada pitser kuchlanishi 68 kJ/mol qiymatga yetadi. Bu kuchlanishni yo'qotish uchun siklopentan notekis *convert* konformatsiyaga o'tadi. Burchak kuchlanishi ortganligi (18.0 kJ/mol) to'silganlik kuchlanishining kamayishi (32.6 kJ/mol) hisobiga qoplanadi va umumiy kuchlanish 14.6 kJ/molga kamayadi, H atomlari to'silgan holatdan chiqadi.

Siklogeksandagi mavjud "kreslo" va "qayiq" konformerlarining erkin energiyalari ~ 33 kJ/molga farq qiladi, bu ularni alohida modda sifatida ajratib olish uchun yetarli emas. Lekin siklogeksan asosan torsion kuchlanishga ega bo'lmagan "kreslo" shaklida bo'ladi, deb aytish mumkin:

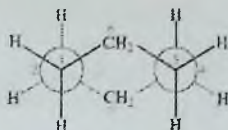


siklogeksan konformerlarining energiyasi bo'yicha joylashishi:

1 - "kreslo", 3, 5 - "twist"-konformatsiya, 4 - "qayiq", 2 - "yarim-kreslo" yoki "konvert"



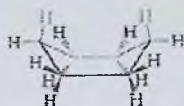
siklogeksanning
kreslo konformeni



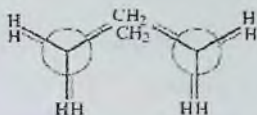
kreslo konformening
Nyumen proyeksiyasi



kreslo konformening
shar-sherjien modeli



siklogeksanning
qayiq konformeri

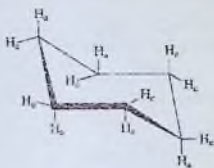


qayiq konformening
Nyumen proyeksiyasi



qayiq konformening
shar-sherjien modeli

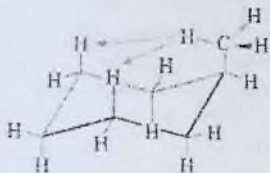
Siklogeksanning C-H bog'lari yo'nalishlarini "kreslo" shakli misolida ko'rib chiqamiz. Buning uchun molekulaning barcha uglerod atomlariga yaqin bo'ladigan holatda tekislik o'tkaziladi; oltita H atomi ana shu tekislik bo'ylab yotadi (yoki shunga yaqin holda) va *ekvatorial H atomlari* (H_e) deyiladi, boshqa oltitisi esa shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi, ular *aksial H atomlari* (H_a) deyiladi. Har bir uglerod atomida bitta ekvatorial va bitta aksial H atomlari mavjud bo'ladi:



siklogeksan

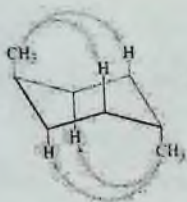


Katta hajmli o'rinbosarlar siklogeksanda ekvatorial holatni egallashga harakat qiladi, chunki shu holatda fazoviy to'sqinlik kamayadi va bu omil halqaning konformatsiyasini belgilaydi. Ekvatorial va aksial H atomlari 1H YaMR-spektrida turli xil kinyoviy siljish va spin-spin ta'sir konstantalariga ega. Shu sababli bu spektroskopiya usuli konformatsion analizda muhim ahamiyat kasb etadi.



metilsiklogeksandagi 1,3-diaksial ta'sir

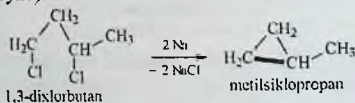




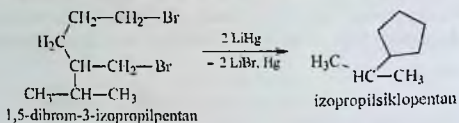
1,4-dimetilsiklogeksandagi
4 ta 1.3-diaksial ta'sir

2. Olinish usullari

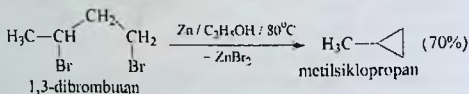
1. Ichkimolekulyar Vyurs reaksiyasi 3. 4 va 5 a'zoli halqalarni sintez qilish imkonini beradi (Freynd):



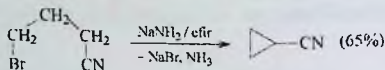
4 va 5 a'zoli halqalar sintezida litiy amalgamasi ishlatiladi (Konnor, Uilson).



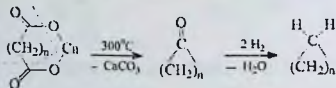
1,3-Digalogenalkanlardan galogenlarni tortib olish (Gustavson):



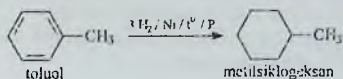
2. 1,3-Holatda elektronakseptor guruhlar tutgan uglevodorod hosilasidan vodorodgalogenidni tortib olish siklopropan hosilalarini beradi:



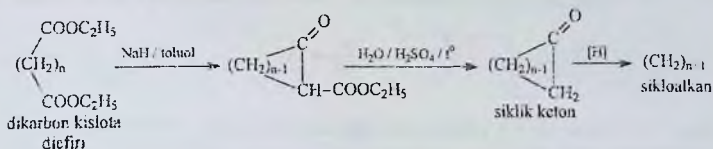
3. Ikki asosli karbon kislotalarning Ca (yoki Th)li tuzlarini piroliz qilib (quruq haydash) olingan siklik ketonlarni qaytarish. Bu usul besh va undan ortiq a'zoli sikloalkanlarni olishning umumiy usuli hisoblanadi.



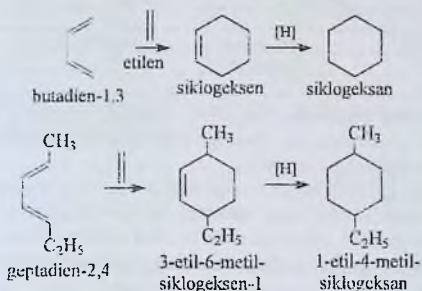
4. Benzo! gomologlarini gidrogenlab siklogeksan va uning gomologlari olinadi:



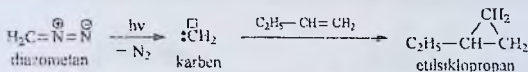
5. Di!man kondensatsiyasi - dikarbon kislo!a murakkab efirining *ichki molekulyar kondensatsiyasi* bo'lib, murakkab efir kondensatsiyasining xususiy holi hisoblanadi. Reaksiyada 5 va 6 a'zoli halqalar (ya'ni $n = 4$ va 5) 70-80% unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, ushbu reaksiya yuqori texnologiyalar qo'llagan holda makrotsikllar ($n \geq 12$) sintezida ham ishlatiladi:



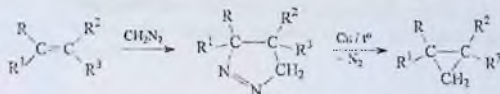
6. Dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi)da olingan siklogeksan va uning hosilalarini qaytarish tegishli sikloalkanlarga olib keladi:



7. Karben yordamida olish. Organik radikallar hisoblanuvchi karbenlarning alkenlar bilan ta'siridan siklopropan hosilalari sintez qilinadi:

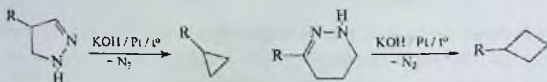


Reaksiyada dastlab geterotsiklik birlikma hosil bo'ladi, u Cu ishtirokida qizdirilgandan N₂ ajralib siklopropan halqasiga olib keladi (Byuxner, Kursius):

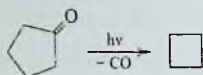


8. Etilen uglevodorodlaridan sikloalkanlar olish. Etilenning UB-nur ta'sirida dimerlanishi (siklobirikish)dan siklobutan hosil bo'ladi.

9. Siklik gidrazonlarni katalitik parchalashda siklopropan va siklobutan hosilalari sintez qilinadi (Kijner, Levina, Shabarov):



10. Siklopentanonning fotolizi mahsulotlari orasida siklobutan ham bo'ladi (Benson, Kistyakovskiy):



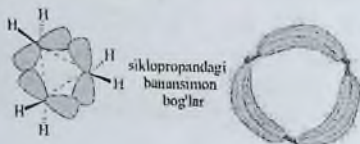
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

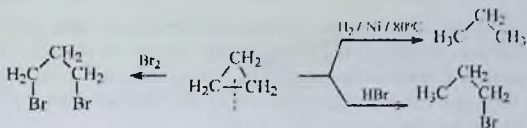
Sikloalkanlarning fizikaviy xossalari alkanlardan kam farq qiladi.

Modda	suyuq.T., °C	qayn.T., °C	zichligi, d ²⁰
Siklopropan	-127	-34	-
Siklobutan	-50	-13	-
Siklopentan	-93	49	0.7512
Siklogeksan	-7	81	0.7793

Siklopropan va siklobutan kimyoviy xossalari jihatidan alkenlarga yaqin bo'lib, *birikish reaksiyalariga*, boshqa sikloalkanlar alkanlarga xos bo'lgan *almashinish reaksiyalariga* kirishadi.

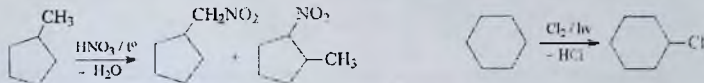
Siklopropanidagi C-C bog'lari odatdagi σ -bog'dan, shuningdek, ular atom orbitallarining gibridlanishi ham odatdagi sp^3 -gibridlanishdan birmuncha farq qiladi. Bu bog'larni hosil qilgan elektron bulutlar qoplanishi atomlarni bog'lovchi to'g'ri chiziqdan tashqarida bo'lib, alkenlardagi π -bog'ga o'xshaydi. Halqadagi ichki burchaklar nazariy 60° o'rniga 106° ni tashkil qiladi. Bu "*banansimon*" bog'lar qisman to'yinmagan tabiatga ega. Shuning uchun siklopropan halqaning ochilishi bilan boradigan gidrogenlanish, galogenlar va vodorodgalogenidlarni birkitirish reaksiyalariga oson kirishadi.



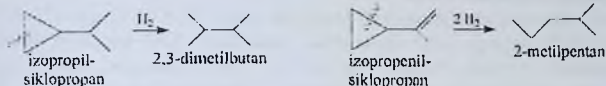


Siklobutan nisbatan yuqoriroq haroratda (120°C) Pt katalizatorligida gidrogenlanadi. Bulardan farq qilib katta o'Ichamdagi halqalarning (siklogeksan) C-C bog'i 200°C dan past haroratda uzilmaydi (gidrogenlanmaydi).

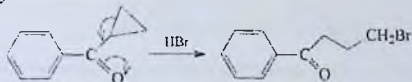
Siklopentan va siklogeksanlarni galogenlash, nitrolash, sulfoxlorlash reaksiyalarining sharoiti va mexanizmi jihatidan alkanlarnikiga o'xshashdir. Masalan, metilsiklopentan yon zanjirga va halqaga nitrolanishi mumkin:



Izopropilsiklopropan va izopropenilsiklopropanlarni gidrogenlashda turli mahsulotlar hosil bo'lishi izopropenilsiklopropan qo'sh bog' bilan siklopropan halqasining 1,3-dienlardagi kabi tutashishda qatnashishini ko'rsatadi:

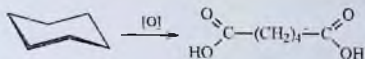


Benzoilsiklopropaning siklopropan halqasiga HBr birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



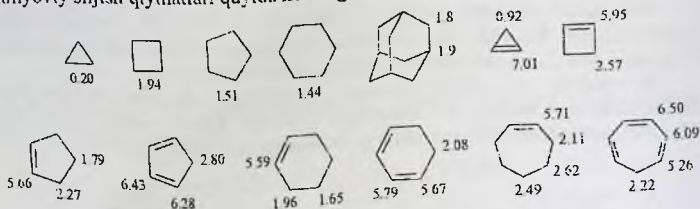
4. Sikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Sikloalkanlarning tuzilishini aniqlashda odatda kimyoviy usullar qo'llanilmaydi. Ba'zan kuchli oksidlovchi ta'sirida ularni oksidlashda uglerod atomlari soni o'zgaragan tegishli dikarbon kislotalar olinadi.



Sikloalkanlarning IQ-spektrlari alkanlarnikiga o'xshash, ammo alkanlardagi kabi CH₃ guruhga xos 1380 cm⁻¹ sohadagi yutilish chiziqlari bo'lmaydi. Sikloalkanlarning UB-spektri ham 200 nm dan yuqorida yutilish chiziqlari hosil qilmaydi, shuning uchun ular boshqa moddalarning UB-spektrlarini olishda crituvchi sifatida ishlatiladi.

^1H YaMR-spektrida o'ziga xos bo'lgan siklopropan halqasi protonlari oson aniqlanadi. Halqaga bevosita bog'langan protonlar kuchli maydonda (0.1-0.6 m.u.) kuzatiladi. Katta o'lchamli halqa protonlari "alkan sohasida" namoyon bo'lsada, ularning ajralishi qiyin. Ayrim sikloalkanlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kinyoviy siljish qiymatlari quyida keltirilgan:

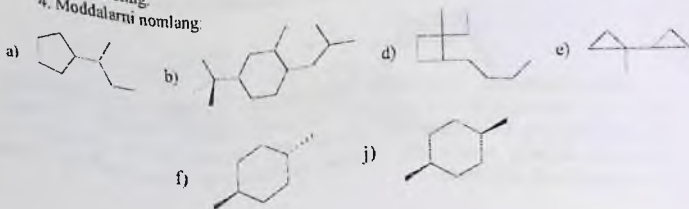


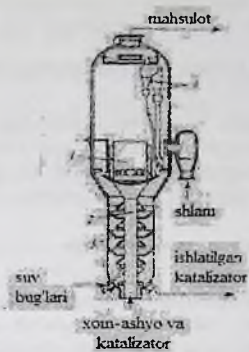
Siklopropan (trimetilen) rangsiz, petroley efiriga o'xshashi hidli, o'tkir ta'mli, yonuvchan gaz. Suvda kam eriydi. Spirt, petroley efiri, xloroform va moylarda (suyuq yog'larda) eriydi. Uning havo bilan aralashmasi elektr uchquni ta'sirida portlaydi. Shu sababli siklopropan yaxshi og'riq qoldiruvchi (anestezik) vosita bo'lsa ham, bu maqsadda ishlatilmaydi.

Siklopentan rangsiz, kerosin hidli suyuqlik, suyuq T. -93.9°C , qayn. T. 49.3°C . suvda erimaydi, organik erituvchilar bilan aralashadi. Neft tarkibida uchraydi. Siklopentanonni qaytarib olinadi. **Siklogeksan** rangsiz suyuqlik, neftni haydab olinadi, erituvchi sifatida keng qo'llaniladi. **Oktaftorsiklobutan** (C_4F_8) freon sifatida ishlatilgan.

Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi C_3H_{10} va C_6H_{12} formulalarga ega bo'lgan uglevodorodlar radikal almashinish reaksiyasida bromlanganda yagona monobrom mahsulotlar hosil qilsa, ularning tuzilish formulalarini yozug.
2. Penten-1 va siklopentanni bir-biridan sifat jihatidan farqlash imkonini beradigan usul(lar)ni taklif eting. Ularning aralashmasi bitta idishda berilganda ularning har birini miqdoriy aniqlash imkonini beradigan usul(lar)ni taklif eting.
3. Siamid ioni va *srs*-1-brom-2-metilsiklopentan orasidagi $\text{S}_\text{N}2$ reaksiya mahsulotining tuzilishini taklif eting.
4. Moddalarni nomlang.





Katalitik krekingda ishlatiladigan lift-reaktor sxemasi:
 1-kuchli kuydirish sohasi; 2-lift-reaktor; 3-bug'latish bo'lmasi; 4-siklonlar

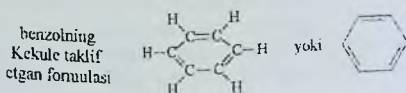
IX BOB. AROMATIK UGLEVODORODLAR

Dastlabki ajratib olingan tabiiy vakillari o'ziga xos, yoqimli hidga ega bo'lganligidan aromatik birikmalarga shunday nom berilgan. Lekin hozirgi kunda aromatiklik tushunchasi umuman boshqa ma'noda talqin qilinadi, chunki aromatik birikmalar ichida yoqimsiz hidga ega bo'lgan moddalar ham bor.

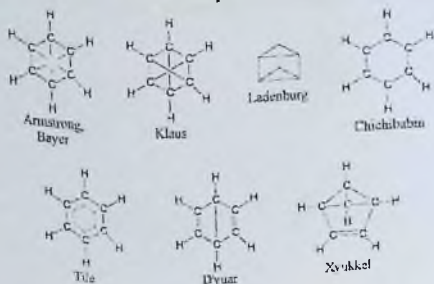
1. Aromatiklik

Aromatiklik - delokallangan $4n+2$ ta (Xyukkel qoidasi) π -elektronga ega bo'lgan siklik birikmaning birikish reaksiyasiga emas, balki almashinish reaksiyasiga oson kirishishi, shuningdek, oksidlovchilar, temperatura ta'siriga chidamli, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'lish xossasidir.

Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan aromatik uglevodorodlarning dastlabki vakili benzol uchun 3ta qo'sh bog'li tuzilish formulasi taklif etilgan (Kekule). Lekin u benzolning tuzilishini to'la aks ettira olmaydi:



Benzolning o'ziga xosligini tushuntirish uchun dastlab ko'pchilik olimlar tomonidan bir necha tuzilish formulalari taklif etilgan. Masalan, Armstrong, Bayer va Klaus 6ta C atomining bittadan valentliklari markazga yo'nalgan va ular bir-birini to'yintiradi deb hisoblaganlar. Bayer benzol molekulasidagi barcha C atomlarining bir xil ekanligini eksperiment yo'li bilan isbotlab sentrik formula taklif etgan. Ladenburg formulasida uglerod skeletlari prizmadan iborat. Chichibabinga ko'ra benzoldagi C atomlari III valentli. Tile - benzoldagi qo'sh bog'lar doimiy ko'chib yuradi - "ossilyatsiya"da bo'ladi. Dyuar va Xyukkel formulalarida qo'sh bog'lar va kichik haqlar bor edi:



Benzoldagi 6ta C atomi o'zaro bir xil uzunlikdagi (0.139 nm) bog'lar orqali bog'langan. Bu masofa oddiy (0.154 nm) va qo'sh bog' (0.134 nm) uzunliklari oralig'iga to'g'ri keladi.



Benzoldagi C-C bog'lar zanjiri, o'zaro qoplanuvchi (π -bog'lar hosil qiladigan) p-orbitalar va tutashgan π -bog'lar halqasi

Orbitalari sp^2 -gibridlangan 6ta C atomi (ularga bog'langan H atomlari ham) bitta tekislikda yotadi va muntazam oltiburchak hosil qiladi, valent burchaklar 120° . Gibridlanmagan p-orbitalarning o'zaro qoplashishi evaziga esa molekula tekisligining pastki va yuqori tomonlari bo'ylab yagona π -elektronlar sistemasi vujudga keladi. π -Bog'larning tutashishi evaziga yuzaga kelgan benzol yadrosi to'la simmetrik bo'lib, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'ladi.

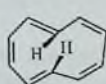
Agar benzol tarkibida uchtadan oddiy C-C va qo'sh C=C bog'lari, oltita C-H bog'i mavjud bo'lganida molekulaning hosil bo'lish energiyasi $3 \times 339 - 3 \times 616 - 6 \times 415 = 5355$ kJ/molni tashkil qilar edi. Ammo, benzolning hosil bo'lish issiqligi 5505 kJ/molga teng. Bu qiymatlar orasidagi 150 kJ/mol farq π -elektronlarning tutashish (rezonans, delokallanish energiyasi) deyiladi. Benzoldagi tutashishni buzish uchun aynan shunga teng energiya sarflash kerak. Aromatik halqaning barqarorligi shu bilan tushuntiriladi. π -Elektronlarning delokallanishi hisobiga energiya yutug'ining paydo bo'lishi aromatiklikni va halqa mustahkamligini miqdoriy baholaydi.

Molekulaning geometrik o'lchamlari tajribada (rentgen tuzilish tahlili, elektronlar va neytronlar difraksiyasi) aniqlanadi. Bog' uzunliklarining to'liq tenglashishi faqat benzol va monotsiklik ionlar ($C_3H_3^+$, $C_5H_5^+$, $C_7H_7^+$)da kuzatiladi. Boshqa karbotsiklik va geterohalqali birikmalardagi C-C bog'lari uzunligi benzoldagiga nisbatan uzun yoki qisqa bo'lishi mumkin. Masalan, naftalinda C_1-C_2 bog' uzunligi 0.1375 nm, C_2-C_3 bog'i 0.141 nm, C_1-C_6 bog'i uzunligi 0.142nm ni tashkil etadi. Naftalindagi delokallanish energiyasi 255 kJ/mol bo'lib, 2ta ajratilgan benzol yadrolari energiyalari yig'indisidan (150 kJ/mol \times 2 = 300 kJ/mol) kichik.

Rezonans nazariyasiga ko'ra (Poling) molekula tuzilishini bitta formula orqali aniq ifodalash mumkin bo'lmasa, mumkin bo'lgan bir nechta tuzilish (kanonik yoki rezonans) formulalari olinadi. Ushbu rezonans shakllarning superpozitsiyasi molekulaning haqiqiy elektron tuzilishini aks ettiradi. Rezonans nazariyasida atomlarning yadrolari o'z o'rnida qoladi. Masalan, benzol molekulasida uchun rezonans shakllar (Kekule va Dyuar formulalari) quyidagilardir:



p-Elektron orbitallarining o'zaro parallel joylashishi π -bog'lar tutashishining zaruriy sharti hisoblanadi. Aks holda tutashish buziladi va sistema aromatiklik xususiyatini yo'qotadi. Masalan, siklodekapentaen - [10]-annulen ko'rsatilgan II atomlarining yaqin joylashganligi va o'zaro itarilishi (*transannulyar ta'sir*) tufayli tekis tuzilishga ega emas, shuning uchun qo'sh bog'larning p-elektronlari tutasha olmaydi. Bu modda aromatik xossa namoyon qilmaydi, balki oddiy polienlar kabi birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi:



[10]-annulen



[18]-annulen



siklogeptatrien

O'lchami kattaligi sababli *transannulyar ta'sir* kamayishi hisobiga [18]-annulen aromatik birikma bo'lib, sezilarli barqarorlikka ega, uning molekulasida bitta tekislikda yotadi.

Aromatik halqada tutashish uzilishsiz bo'lishi kerak, aks holda aromatiklik (masalan, siklogeptatrienda) yo'qoladi.

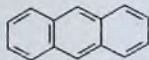
Kvant-mexanik hisoblashlar asosida *Xyukkel aromatiklik uchun quyidagi qoidani* taklif qilgan: *modda molekulasida $(4n+2)$ ta delokallangan π -elektronlarga ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) ega tekis halqa shaklida bo'lsa aromatik xossa namoyon qiladi.* Benzol ($n=1$), naftalin ($n=2$) va antratsen ($n=3$) mos ravishda 6, 10, 14 ta delokallangan π -elektronlarga ega bo'lgan aromatik uglevodorodlardir:



benzol



naftalin



antratsen

Neytral molekular aromatik bo'lmagani holda, ularga mos ionlar (siklopropenil va siklogeptatrienil kationlari, siklopentadienil anioni) aromatik xossa namoyon qilishi mumkin:



siklogeptatrien



siklopentadien



siklopropen

Siklopentadienga ksilol eritmasida Na yoki K metali qo'shib qizdirilsa, uning aromatik xossaga ega bo'lgan anioni hosil bo'ladi:



siklogeptatrienil-
(tropily) kationi ($n=1$)



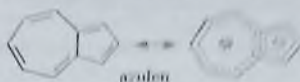
siklopentadienil-
anioni ($n=1$)



siklopropenil-
kationi ($n=0$)

Bu ionlardagi tutash elektronlar sistemaning kvant boylabida π -elektronlari tashqari taqsimlanmagan elektron juft tamsizda yoki bir doira shaklida taqsimlanishi ham qatnashadi. Demak, neytral zarrachalardan tashqari, kation va anionlar ham aromatik bo'lishi mumkin.

Kondensirlangan (umumiy tomon bilan birlashgan) π -elektronlar tizimiga ayazulen 10ta delokallangan π -elektronli aromatik birikmadir.



Benzolning aromatik xossasi yopiq halqali elektronlar *aromatik elektron mavjudligiga bog'liq ekanligi* 1925y Armit va Robinsning ta'limidan kelib chiqadi. Keyinchalik YaMR usulida molekulada yopiq halqali elektronlar mavjudligini aniqlashning eksperimental imkoni paydo bo'ldi. Natijada aromatiklik *indutsirlangan halqali tokni saqlash qobiliyati* sifatida ta'riflandi. Bunday xossali birikmalar *diatrop* deyiladi. Diatropikni YaMR spektridagi kuzatilgan siljishlar qiymatiga asosan aniqlash mumkin. Spektrdagi protonga kuzatilgan siljish bulutning zichligi qanchalik katta bo'lsa, k.s. kuchli maydonga siljiydi (siljishni shunchalik kichik bo'ladi). Tashqi magnit maydon ta'rifida aromatik molekulalarda π -elektronlarning halqali toki paydo bo'ladi. *Aromatik halqa magnit maydonga perpendikulyar joylashganda indutsirlangan ikkilanmagan maydon yuzaga keladi.* U halqa shakliga ega bo'lib, proton atrofida tashqi maydonga parallel joylashadi. Natijada aromatik protonga ta'sir qiluvchi maydon ikki marta ortadi. Aromatik halqadagi protonlar dezekranlanadi va ularning signallari δ YaMR-spektrida kuchsiz tomon siljiydi (δ qiymati katta bo'ladi). Bunday holda halqali tok mavjud bo'lmaganda kuzatilmaydi. Masalan, olefinlarning protonlari 5-6 δ sohada bo'lsa, benzol yadrosiga bog'langan protonlar 7-8 δ sohada kuzatiladi:



Demak, halqaga bog'langan proton signallari olefinlardagiga nisbatan kuchsiz maydon tomon siljiganda molekula *diatrop*, ya'ni *aromatik* bo'ladi. Halqaning bunday *diamagnit anizotropiyasi* aromatiklikni sifat jihatdan baholaydi.

Siklooktatetraendagi protonlarning 5.6 δ sohada namoyon bo'lishi uning aromatik ekanligini isbotlaydi.

Yuqoridagilardan xulosa qilgan holda, *birikmaning aromatik bo'lishi shartlari* quyidagilardir:

1. Koplanarlik – molekula halqasidagi barcha atomlarning bir tekislikda yotishi;

2. Kimyoviy barqarorligi;

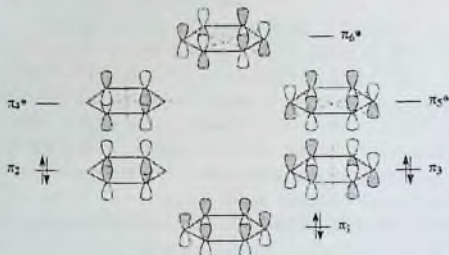
3. Diamagnit halqali tokka ega bo'lishi;

4. Aromatik halqadagi atomlararo masofa teng (yoki deyarli teng) bo'lishi (getereoatom yoki boshqa sabablar bo'lganda);

5. Elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishishi;

6. Xyukkel qoidasiga bo'ysunishi.

Benzol molekulasida oltita C atomining p-orbitalaridan 6ta π -MO hosil bo'ladi. Ulardan uchta si bog'lovchi, uchta si shashtiruvchi MOdir:



Rasmda benzoldagi MOlarning simmetriyasi va tugun (uzel) xossalari tasvirlangan. Bog'lovchi π_1 MO energiyasi eng kam bo'lib, tugunlari yo'q va oltita C atomini qamrab olgan. Energiyalari o'zaro teng bo'lgan ikkita π_2 va π_3 MOlarda bittadan tugun bor va ular o'zaro perpendikulyar. Benzol molekulasida mavjud bo'lgan oltita π -elektronning barchasi bog'lovchi π_1 , π_2 va π_3 MOlarda joylashadi. Benzolning uchta bo'shashtiruvchi π_4 , π_5 va π_6 MOlari asosiy holatda elektronlarga ega emas. Shulardan π_4 va π_5 orbitalarda ikkitadan, π_6 MOda 3ta tugun mavjud.

To'la tutashishga ega bo'lgan siklik polienlarning barqarorligini baholashda *Frost aylanasidan* foydalaniladi. Bunda halqadagi C atomlari soniga teng bo'lgan ko'pyoq uchlardan biri aylananing eng pastki qismida bo'ladigan holatda aylana bo'ylab joylashtiriladi. Ko'pyoqning uchlari aylanaga tegib turgan nuqtalar π -MOlarning energetik sathlari deb olinadi. Ularning sathlarini baholash sodda geometrik masalani yechish orqali hal qilinadi. Aylananing gorizontal diametri bog'lamaydigan sathni bildiradi. Undan pastda joylashgan orbitallar bog'lovchi, yuqoridagilari bo'shashtiruvchi orbitallardir. Masalan, benzol va siklobutadien uchun *Frost aylanasidagi* π -MO sathlari quyidagi ko'rinishga ega:



Rasmdan benzoldagi 6ta π -elektronlarning barchasi 3ta bog'lovchi MOlarda joylashganligi, 3ta bo'shashtiruvchi MO bo'sh turganligi ko'rinadi. Bunday sistema barqarordir. Siklobutadienda mavjud to'rtta elektronning ikkitasi bog'lovchi MOlarda, ikkitasi alohida holda (*Gund qoidasi*) bog'lamaydigan MOlarda joylashadi. Demak, siklobutadien biradikal bo'lib, juda beqaror birikma hisoblanadi. Bu amalda tasdiqlangan. *Frost aylanasidan* foydalanib siklootatetraen molekulasini, siklopropeniliy-kationi va siklopropeniliy-anioni kabi zarrachalarning barqarorliklarini ham baholash mumkin.

Birikmaning reaksiyon qobiliyati asosiy va oraliq holatlarning energiyalariga bog'liq bo'ladi, u aromatiklikni belgilashda ishlatilmaydi.

2. Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi

Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarining yon zanjirida C skeleti izomeriyasi, ayrim hollarda optik izomeriya va halqada holat izomeriyasi kuzatiladi.

Benzol C_6H_6 va toluol (metilbenzol) $C_6H_5CH_3$ ning aromatik izomerlari yo'q:

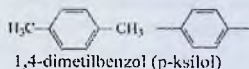
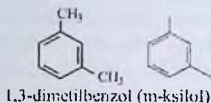
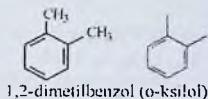
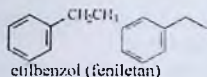


toluol
modeli

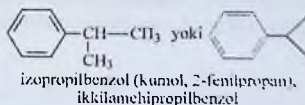
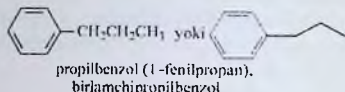


kimyo sanoati
korxonasining
ko'rinishi

C_8H_{10} tarkibli aromatik uglevodorodlarda to'rtta izomer (holat izomerlari – o-orto, m-meta, p-para) mavjud bo'ladi:

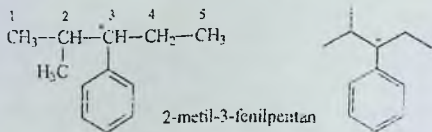


Propil- va izopropilbenzol misolida uglerod skeleti izomeriyasi:

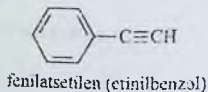
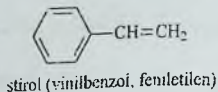


Yuqoridagi nomlashlarda benzoldan hosil bo'lgan C_6H_5 - tarkibli radikal *fenil* deb nomlanishi ko'rsatib o'tildi. Umuman aromatik radikal aril (Ar) radikalari deyiladi. $C_6H_5CH_2$ - radikali esa *benzil* deb nomlanadi.

Benzolning yuqori gomologlarini nomlashda ularga alkanlarning hosilalari sifatida qaraladi:



Yon zanjiri to'yinmagan aromatik birikmalarga stirol va fenilatsetilen misol bo'ladi:



3. Olinish usullari

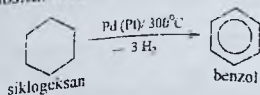
Neftni qayta ishlash jarayonida uning tarkibida mavjud bo'lgan benzol va uning gomologlari ajratib olinadi. Shuningdek, neftni katalitik va termik krekingsh jarayonida, toshko'mirni qayta ishlab koks olish jarayonida ham aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.

Toshko'miri kokslash yoki quruq haydash (piroliz), havosiz joyda 1000°C da qizdirish bilan olib boriladi va bunda quyidagi mahsulotlar olinadi:

1. *Koks* (kokslanadigan ko'mirning 75-80%) – metallurgiya da cho'yan va po'latni eritishda ishlatiladi.
2. *Koks gazi* – aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol va ksilol bug'lari) va yengil gazlardan (H_2 , CH_4 , CO , N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 va b.) iborat.
3. *Toshko'mir smolasi* tarkibida a) 160°C gacha qaynaydigan piroliz mahsulotlari: benzol, toluol va ksilollar, stirol, etilbenzol va b. bo'ladi; b) 160-230°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar (fenollar, geterohalqali birikmalar); d) 230-270°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar bo'lib, ulardan naftalin va uning hosilalari ajratib olinadi; e) *pek*, uglevodorodlar ajratib olingandan keyingi qoldiq bo'lib, yo'l qurilishida ishlatiladi, tarkibi yuqori molekulyar aromatik birikmalardan iborat.

Aromatik uglevodorodlarni olishning sintetik usullari:

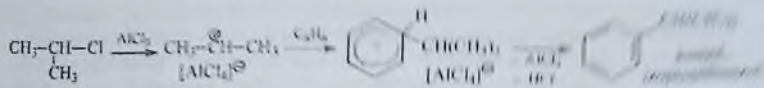
1. *Siklogeksan va uning hosilalarini degidrogenlash* (Zelinskiy):



2. *Alkanlarni yuqori bosim va temperaturada katalitik degidrotsiklizatsiya qilish* (Kazanskiy, Plate). Masalan:

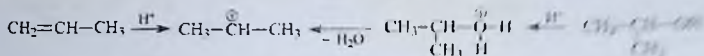


3. Laboratoriyada va sanoatda alkilbenzollar Friedel-Krafts usulida ko'pincha yill boshqa aromatik birikmani galyonalkillar ta'sirida alkillab olinadi. Bunda karbokation hosil qiluvchi AlCl_3 yoki boshqa katabol katalizator ishlatiladi. Elektrofili almashinish mexanizmi quyidagidek bo'ladi:

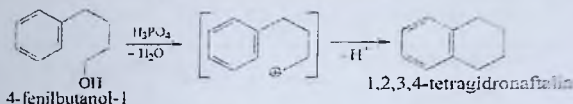


Benzol halqasidagi H atomlaridan biri alkil (izopropil) radikaliga (elektrofili) H⁺ ionini elektrofil ($\text{CH}_3\text{)}_2\text{CH}^+$ ioniga almashadi.

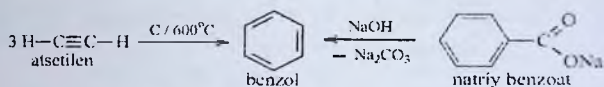
Alkillovchi agentlar sifatida kuchli mineral kislotalar ishtirokida turli xil uglevodorodlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar ham ishlatiladi. Kislota to'g'ri alken yoki spirt bilan ta'sirlashib karbokation hosil qiladi:



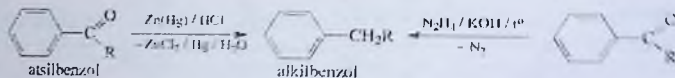
Karbokation yuqorida keltirilgan sxema bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Friedel-Krafts bo'yicha alkillash *ichkimolekulyar* holda ham sodir bo'lishi mumkin. Masalan, 4-fenilbutanol-1 H_3PO_4 ta'sirida halqalanadi:

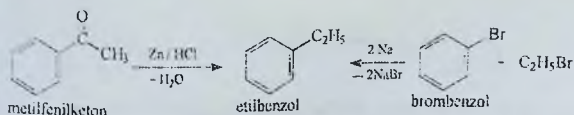


4. Benzol atsetilening faollantirilgan ko'mir ishtirokidagi trimerlanishidan (Zelinskiy, Kazanskiy) va benzoy kislota tuzlarini ishqor bilan suyuqlantirish orqali ham olinadi:



5. Aromatik ketonlarni qaytarib (Klemmensen va Kijner-Volf reaksiyalari), shuningdek, aromatik va alifatik galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida benzol gomologlarini olish mumkin:





4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

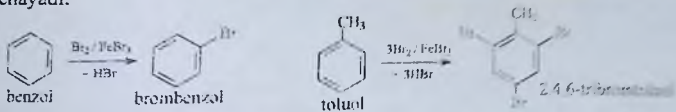
Benzol qatori uglevodorodlarining dastlabki vakillari o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Ularning suyuqlanish temperaturalari, zichligi va nurni sindirish ko'rsatkichlari alkan va alkenlarga nisbatan ancha yuqori. Tarkibida uglerod atomlari ko'pligi sababli aromatik uglevodorodlar dudli (tutovchi) alanga berib yonadi. Barcha aromatik uglevodorodlar suvda erimaydi, ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Aromatik uglevodorodlar suv bug'i bilan azeotrop aralashma hosil qilib haydalishi mumkin. Ba'zi aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari quyida berilgan:

Uglevodorod	Tuzilishi	Suyuq T, °C	Qayn T., °C	Zichligi, d ₄ ²⁰	Sindirish ko'rsatkichi, n _D ²⁰
Benzol		5.5	80.1	0.8791	1.5017
Toluol		-95	110.6	0.8669	1.4968
Etilbenzol		-95	136.2	0.8670	
o-Ksilol		-25.2	144.4	0.8802	1.5056
m-Ksilol		-47.8	139.1	0.8642	1.4972
p-Ksilol		13	138	0.8610	1.4959
Kumol		-99	159.2	0.8610	
Stirol		-30.6	145.2	0.9060	
Fenilasetilen		-45	142	0.9300	
Naftalin		80	218	1.145	
Antratsen		217	354	1.25	

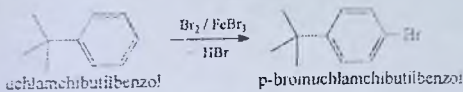
Fenantren		101	340	1.063 (T=106°C)
-----------	--	-----	-----	--------------------

Tarkibi $C_{14}H_{10}$ formulaga ega aromatik uglevodorodlar to'rtinchi uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, benzol kabi sharoitda bromli suv va $KMnO_4$ eritmalarini rangsizlantirmaydi. Bu xususiyat uning doimiy tuzilishi (aromatikligi) bilan tushuntiriladi.

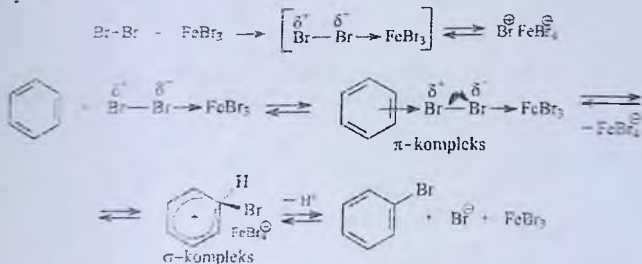
1. Benzol Lyuis kislotalari ($FeBr_3$, $AlCl_3$) katalizatorligida Cl_2 va Br_2 bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Elektrofil mexanizmda boratigan uglevodorod reaksiyada benzol halqasidagi H atomi Cl (Br) atomiga o'tishi bequl. Elektrofil almashinish reaksiyasi benzol gomologlarida benzolga nisbatan birinchi o'ring boradi Bunga sabab, alkil guruhlarning elektron donorligi tufayli benzol yadrosining elektron zichligi ortadi va elektrofil almashinishiga moyilligi kuchayadi:



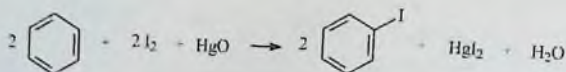
Toluolda *orto*-, *para*- hamda uchchala markaz bo'yicha almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Uchlamchi butilbenzoldagi *orto*-holatlarning fazoviy to'liqligi natijasida esa almashinish faqat *para*-holatda boradi:



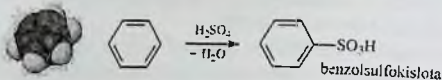
Reaksiya mexanizmi:



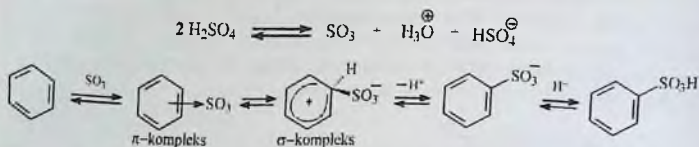
Yod molekulasini xlor va bromga nisbatan kuchsiz galogenlovchi agent hisoblanadi. Uning benzol bilan reaksiyasining muvozanati to'liq dastlabki moddalar tomon siljigan. Aromatik uglevodorodlarga yodni to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qilishda HNO_3 , $HgCl_2$ kabi oksidlovchilar katalizator sifatida ishlatiladi, ular reaksiyada hosil bo'ladigan HI ni bog'laydi.



2. Benzolga konsentrlangan H_2SO_4 ta'sir ettirilsa benzolsulfokislota hosil bo'ladi (alkadienlar bunday sharoitda polimerlanadi):



Reaksiya mexanizmi:

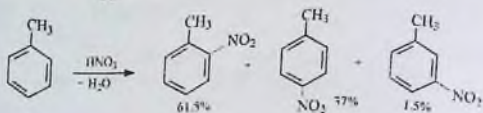


Benzolsulfokislota kuchli kislotali ($\text{pK}_a < 0$) xossaga ega.

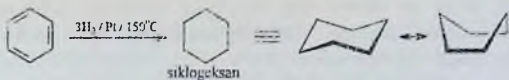
3. Benzol va uning gomologlari nitrolovchi (kons. HNO_3 va H_2SO_4) aralashma ta'sirida aromatik nitrobirikmalarni hosil qiladi. Bunda aromatik halqadagi H^+ elektrofil NO_2^+ zarrachaga almashinadi:



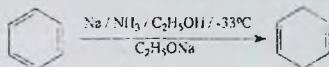
Toluolni nitrolashda nitrolovchi aralashmaning miqdoriga qarab avval o- va p-nitrotoluollar, keyin di- va trinitrotoluollar olish mumkin. Mononitrotoluollar quyidagi nisbatda hosil bo'ladi:



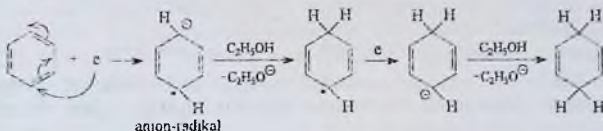
4. Benzol qiyin sharoitlardagina birikish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, metall (Ni, Pt, Pd) katalizatorlari ishtirokida benzolni gidrogenlab siklogeksan olish mumkin.



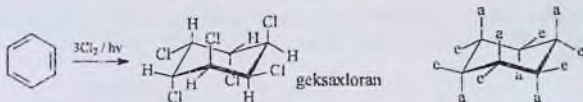
Odatda reaksiyani siklogeksadien yoki siklogeksen hosil bo'lish bosqichida to'xtatishning imkoni bo'lmaydi. Chunki bu uglevodorodlar benzolga nisbatan oson qaytariladi. Benzoldagi aromatik halqani suyuq ammiakdagi ishqoriy metall bilan spirt (protonlovchi agent) ishtirokida siklogeksadien-1,4 gacha qaytarish (Byorch, Birch) mumkin:



Reaksiya anion-radikal hosil bo'lishi bilan boradi:

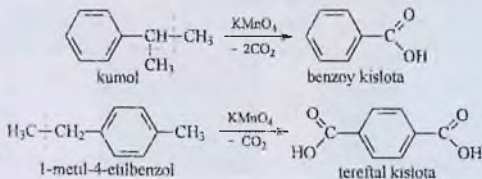


5. Xlorning benzoldagi eritmasiga quyosh nuri yoki UB-nur tushirilsa, radikal mexanizmda boradigan birikish reaksiyasi natijasida geksaxlorciklogeksanning (geksaxloran) fazoviy izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi:



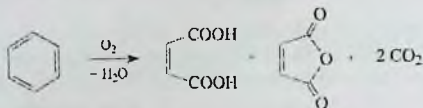
Geksaxlorciklogeksanning 8ta fazoviy izomerlari ma'lum bo'lib, ular xlor atomlarining C skeletiga nisbatan aksial (a, perpendikulyar) va ekvatorial (e) joylashishlari bilan o'zaro farq qiladi. Ularning biologik faolliklari ham har xil bo'lib, α - va γ -izomerlar insektitsid sifatida ishlatiladi.

6. Benzolning aromatik yadrosi oksidlanishga nisbatan barqaror. Ammo toluol yoki benzolning boshqa gomologlarini oksidlash aromatik yadroga nisbatan α -C atomida boradi va tegishli aromatik kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



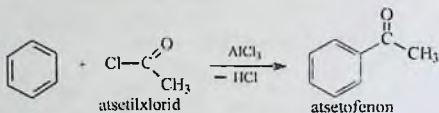
Bunda benzol halqasiga bog'langan α -C atomi karboksil guruhgacha, yon zanjirdagi aromatik yadroga bog'lanmagan C atomlari esa CO_2 gacha oksidlanadi.

Havo kislorodi ta'sirida V_2O_5 katalizatorligida 400°C gacha qizdirilganda benzolning oksidlanishidan malein kislota va uning angidridi hosil bo'ladi:

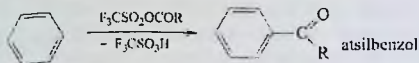


Sanoatda malein angidridi shu usulda olinadi.

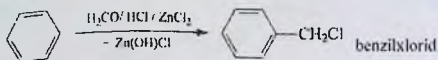
7. Benzolni kislota xloranidridlari bilan AlCl_3 katalizatori ishtirokida atsillash (Fridel-Krafts) natijasida ketonlar olinadi:



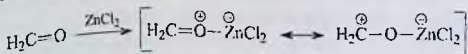
Atsiltriflatlar - triformetansulfokislotasining atsil hosilalari yangi avlod atsillovchi agentlari bo'lib, yuqori faollikka egaligi sababli katalizatorlar ishtirokisiz benzolni atsillaydi:



8. Benzolni ZnCl_2 ishtirokida formaldegid va HCl ta'sirida *xlormetillash* (Blank, 1923y) orqali benzilxlorid sintez qilinadi:



Ushbu reaksiyada formaldegidning ZnCl_2 bilan kompleks hosil qilishidan elektrofil zarracha hosil bo'ladi va u benzolni xlormetillaydi:



9. Aromatik uglevdorodlarga bosim ostida CO va HCl ta'sir qilinganda aromatik aldegidlar olinadi (Gatterman-Kox reaksiyasi).

10. Benzolning etilenoksid bilan reaksiyasi Lyuis kislotalari katalizatorligida boradi, bunda tegishli aromatik spirt (β -feniletill spirti) hosil bo'ladi:



Shu usulda reaksiya sharoitini o'zgartirib ($315\text{-}440^\circ\text{C}$, $0.35\text{-}0.7$ MPa bosim, alyumosilikat katalizatori) bir bosqichda stiroil olish mumkin.

11. Benzol reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan arinlar va ayrim almashigan atsetilenlar bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishadi.

5. Arenlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

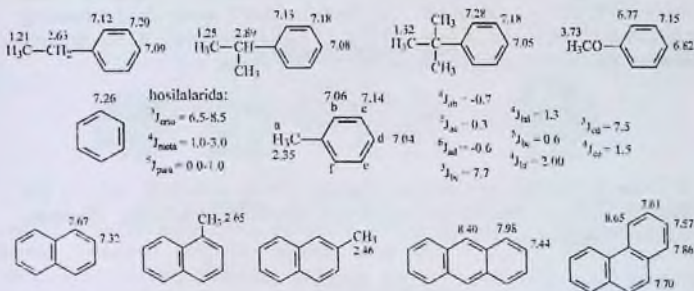
Agar uglevodorod tarkibi to'yinmagan bo'lib, birikish reaksiyalariga kirishmasa, uning benzol hosilalariga tegishli bo'lish ehtimolligi katta hisoblanadi. Ba'zan arenlarni identifikatsiya qilish uchun nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi. Odatda reaksiya natijasida sariq rangli *nitrobirikmalar* olinadi.

Aromatik uglevodorodlar uchun sindirish ko'rsatkichi qiymatining katta bo'lishi (1.49-1.51) xarakterli.

Benzol va uning gomologlari UB-spektrida 200 nm atrofida $\pi^*-\sigma$ o'tishga oid yuqori intensivlikdagi chiziqlari va 250 nm da benzol yadrosiga xos bir necha tor chiziqlar bo'ladi.

IQ-spektrida aromatik halqadagi C-C bog'lariga mos yutilish chiziqlari 1600-1500 cm^{-1} sohada, C-H bog'i tebranishlari 3030 cm^{-1} sohada kuzatiladi. 1650-2000, 1225-950, 900 cm^{-1} va undan kam sohalarda kuzatiladigan chiziqlar esa yadrodagi o'rinbosarlar soni va holatini ko'rsatadi.

Aromatik halqa protonlari ^1H YaMR-spektrining kuchsiz maydonida (6.5-8.0 m.u.) signallar beradi. Aromatik halqa ta'sirida qo'shni alki guruhlardagi protonlarning signallari kuchsiz maydon tomon 1 m.u. miqdorida siljishi mumkin. Aromatik uglevodorodlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



Benzol C_6H_6 o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik. Suvdan yengil va unda kam eriydi. Erituvchi va turli kimyoviy mahsulotlar uchun xom ashyo vazifasini bajaradi.



Benzol solingan idish

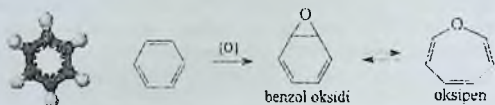


Muzlagan benzol ko'rinishi

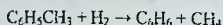


Benzol qavatida
(yuqori)
yorug'likning
sinishi, pastki
qatlamda suv

Benzolning kanserogen ta'sirini tushuntirishda biologik oksidlanishga uchragan mahsulotlar tahlil qilinadi. Organizmdagi toza benzol epoksid (benzol oksidi) hosil qilib oksidlanadi. Uning organizmdan chiqib ketishi qiyin bo'lib, DNK bilan zararli mutagenlar hosil qiladi. Benzol oksidi eksepin bilan dinamik muvozanatda bo'ladi:



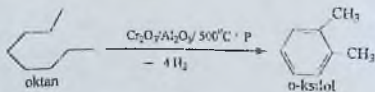
Toluol $C_6H_5CH_3$ rangsiz suyuqlik. Dastlab toluan balzami – sarg'ish-jigarrang, xushbo'y hidli toluifera balsamum daraxti smolasidan ajratilgan. Nomi ham shundan kelib chiqqan. Bu balzam yo'talga qarshi va parfyumeriyada ishlatilgan. Toluol bo'yoqlar, dori vositalari, sintetik yuvish vositalari, kaprolaktan ishlab chiqarishda ishlatiladi. Polimerlar uchun erituvchi. Toluolning gidrodealkillanishi natijasida benzol hosil bo'ladi. Jarayon toluol va vodorod aralashmasini Cr, Mo yoki Pd oksidlari usidan 500-600°C va 40-60 atm bosimda o'tkazish natijasida amalga oshiriladi. Reaksiya katalizatorlarsiz qizdirilganda ham boradi:



Qo'shimcha mahsulotlar sifatida bifenil (difenil) hosil bo'lishi kuzatiladi. Toluol o'mida ksilollar va boshqa molekulyar massasi kattaroq bo'lgan aromatik uglevodorodlar ham ishlatilishi mumkin. Ikki molekula toluolning disproporsiyalanishidan benzol va ksilol (90% p-ksilol) hosil bo'ladi. Bunda metil guruhlardan biri ikkinchi toluol molekulasiga ko'chib o'tadi:



Ksilollar $C_6H_4(CH_3)_2$ aralashmasi erituvchi sifatida ishlatiladi. o-Ksilol fial anhidridi, p-ksilol esa tereftal kislota olishda ishlatiladi. o-Ksilolni oktanning degidrohalkanishidan olish mumkin:



Etilbenzol $C_6H_5C_2H_5$ rangsiz suyuqlik. Stirel olishda, motor yonilg'isining oktan sonini oshiruvchi qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

Kumol $C_6H_5CH(CH_3)$; rangsiz suyuqlik Fenol va atsetonni bir vaqtda olishda, bo'yoqlar erituvchisi sifatida qo'llaniladi



Stirel $C_6H_5CH=CH_2$ yoqimli hidli, rangsiz, suvda erimaydigan suyuqlik. Oson limerlanadi. Polimer va sopolimerlar olishda ishlatiladi.



Polistirol



Polistirol asosida tayyorlangan buyumlar.

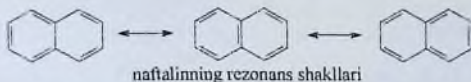
Azulen $C_{10}H_8$ (bitsiklo[5.3.0]dekapentaen) benzoid bo'lmagan aromatik birikma, o'zaro kondensirlangan 5- va 7-a'zoli halqalardan iborat. Naftalinning izomeri bo'lib, molekulasi dipol momentiga ega.



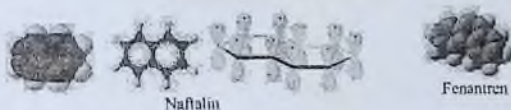
azulen

Dastlab azulen ko'k bo'yoq sifatida romashkaning efir moyidan ajratilgan. *Azulen* moviy yoki ko'k-binafsha rangli kristall modda. Suvda erimaydi, uglevodorodlar, dietil efiri, etanolda eriydi. Suv bug'i bilan haydaladi. Tuz hosil qilgan holda H_2SO_4 va H_3PO_4 kislotalarida erib, rangsiz critmalar beradi.

Naftalin $C_{10}H_8$ o'ziga xos hidli qattiq modda, yuqori uchuvchanlikka ega. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda kam eriydi. Kuyaga qarshi vosita sifatida, organik birikmalar (ftal angidridi, tetralin, dekalin) va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Insektitsid faolligiga ega.



naftalinning rezonans shakllari



Naftalin

Fenantren

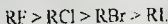
Fenantren $C_{14}H_{10}$ rangsiz, yaltiraydigan kristallar bo'lib suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Fenantren eritmaları moviy rangli fluoessensiya beradi. Fenantren bo'yoqlar olishda ishlatiladi. Fenantren skeleti terpenlar, alkaloidlar (morfin), steroidlar tarkibiga kiradi. Ayrim ko'pyadroli aromatik birikmalar (xrizen) yuqori darajada zaharli – kanserogen bo'lib, zararli o'smalar paydo bo'lishiga olib keladi.



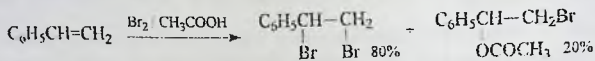
Suvol va topshiriqlar

1. Tarkibi $C_7H_6Br_2$ formulaga mos keluvchi aromatik dibromuglevodorodlarning barcha izomerlarini yozing, ularni nomlang.
2. Toluoldan 2-brom- yoki 4-bromtoluol olish uchun qanday sharoit va reagentlar talab etiladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
3. Benzolning propilbromid bilan $AlCl_3$ katalizatori ishtirokidagi reaksiyasi misolida aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts bo'yicha alkilashning o'ziga xosligini ko'rsating.

Katalizatorning vazifasi nimadan iborat? Nega alkilgalojenidlarining reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda o'zgarishini tushuntiring:



4. Stirolni sirk kislotasi muhitida bromlash reaksiyasining natijalarini tuzhang.



Asosiy va qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lish mexanizmini taktif eting.

5. Aromatik uglevodorod (C_8H_{10}) ozonolizda glioksal, metilglioksal va diasetillarni hosil qiladi. Uning tuzilishini aniqlang.

6. 2-Metil-3-fenilpentanning *R*- va *S*-izomerlari tuzilishini yozing.



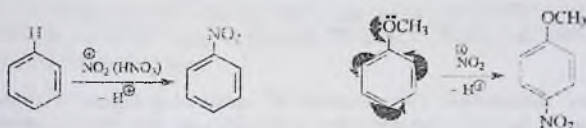
Kimyoviy reaktorlar tuzimi

X BOB. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI

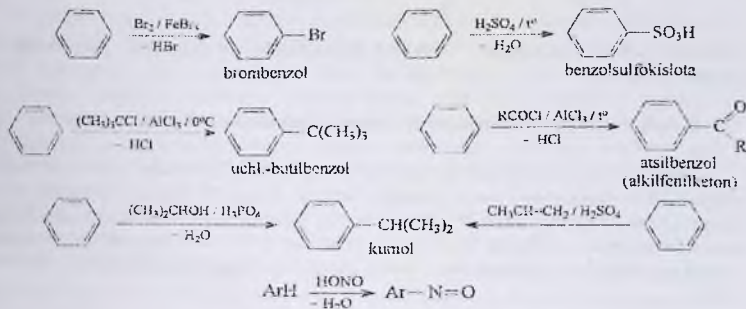
I. Almashinish reaksiyasining turlari

Benzol halqasida almashinish reagent tabiatiga ko'ra 3 xil bo'ladi:

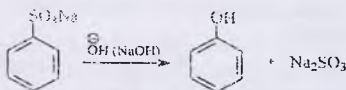
1. *Elektrofil almashinish.* Bunda reagent musbat zaryadga yoki qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Unga almashinayotgan vodorod esa proton H^+ holda ajraladi.



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

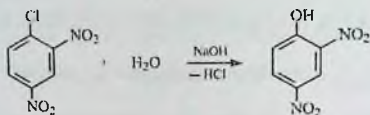


2. *Nukleofil almashinish.* Nukleofil zarracha ta'sirida aromatik halqadagi o'rinbosar juft elektron bilan birga ajraladi. Masalan, benzolsulfokislota natriy tuziga ishqor ta'sirida sulfoguruhning $-OH$ ga nukleofil almashinishidan sanoatda fenol olinadi.

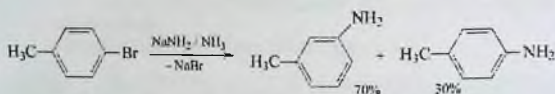


Bu reaksiya qiyin sharoit (yuqori harorat va bosim)da ketadi. Aromatik halqada nukleofil almashinish oddiy sharoitda va oson borishi uchun yadroda,

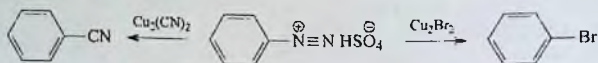
almashinayotgan guruhga nisbatan o- va p-hoatlarda bir yoki bir nechta elektronakseptor guruh ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CF}_3$ kabi) bo'lishi kerak. Masalan:



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



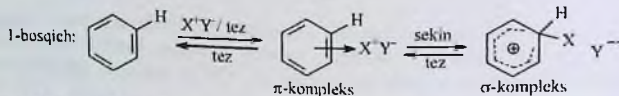
3. *Radikal almashinish.* Toq elektronli R^{\bullet} radikalning hujumi ta'sirida yadroga bog'langan H ham toq elektron bilan ajratib chiqadi. Bu radikal almashinish deb ataladi. Aromatik yadroda radikal almashinish kam uchraydi. Bunga Zandmeyer reaksiyasini misol keltirish mumkin:



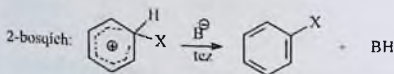
Oldingi bobda keltirilgan Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi ham radikal almashinishdir.

2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi

Yopiq π -elektronli sistemaga ega bo'lgan aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'ladi. Bunday reaksiyalarning ko'pchiligi ikki bosqichli mexanizmga sodir bo'ladi. *Birinchi*, sekin boruvchi bosqichda elektrofil zarracha aromatik yadroga bog'lanadi, bunda aromatik elektron sistemaga putur yetadi va yadrodagi hujumga uchragan C atomi orbitallari sp^3 -gibridlanish holatiga o'tadi:



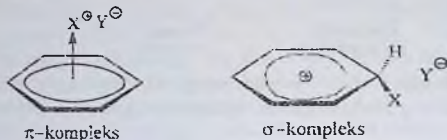
Aromatik sistema qayta tiklanishi va energiya yutug'i hisobiga *ikkinchi* bosqich oson va tez sodir bo'ladi:



Almashinish reaksiya tezligi $v = d[\text{ArE}] / dt = k_2 [\text{E}^{\ominus}] [\text{ArH}]$ formula bilan ifodalanadi.

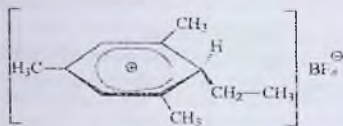
Birinchi bosqichda oraliq holat - π -kompleks tez hosil bo'ladi. π -Kompleks koordinatsion birikma bo'lib, uning tarkibidagi asos qutblanuvchan π -elektronlarga ega aromatik birikma donor, yuqori elektron moyillikka ega bo'lgan galogenlar, vodorodgalogenidlar, kuchli mineral kislotalar, ba'zi metallarning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

Elektrofil zarracha ta'sirlashuvchi moddani aniq biror atomi bilan kovalent bog' hosil qilmagan π -komplekslar haqiqiy kimyoviy birikma emas. Benzol yadrosi hosil qilgan π -komplekslar katta hajmiy tuzilishga ega, chunki, aromatik birikmaning π -elektronlari zichligi eng katta bo'lgan qismi benzol halqasining har ikki tomonida joylashgan bo'ladi.



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

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



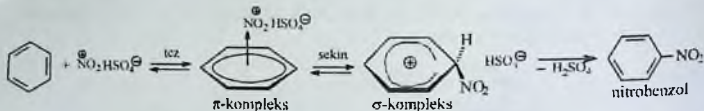
Elektrondonor guruhlar aromatik yadroning elektron zichligini, shuningdek, elektrofil almashinishdagi π - hamda σ -komplekslarning barqarorligini oshiradi.

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

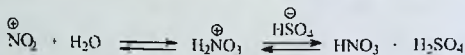


Elektrofil almashinish reaksiyalariga nitrolash, nitrozolash, sulfolash, galogenlash, alkilash, atsilash, deyteriyash, xlormetillash, amino- va amidoalkilash, azobirikrnalar olishi, merkurlash va boshqa reaksiyalar misol bo'ladi.

Nitrolash reaksiyasi nitrolovchi aralashmadan hosil bo'lgan nitroniy (NO_2^+) kationiga aromatik yadroning elektron bulutlari hujumi bilan boshlanadi:

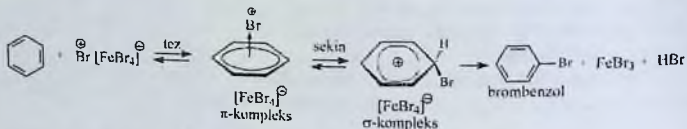


Reaksiyon aralashmada suv miqdorining ko'payishi nitroniy kationi konsentratsiyasini kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi ham kamayadi:



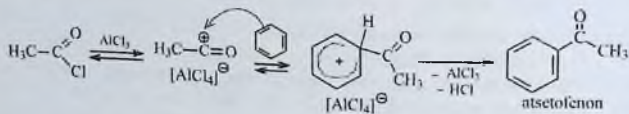
Nitrolovchi agentlar sifatida nitroniy tuzi $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, atsilnitratlar, kislotali katalizatorlar ishtirokida N_2O_5 , suyultirilgan nitrat kislota kabi birikmalar ham ishlatiladi.

Galogenlash – suvsiz metall galogenidlar ta'sirida hosil qilingan qutblangan galogen molekularining musbat qutbga elektronga boy aromatik birikma hujum qiladi:



Alkilash reaksiyasilari oldingi bobda keltirildi.

Atsilash – aromatik balqaga RCO- atsilguruhini kiritish jarayoni bo'lib, u odatda AlCl_3 katalizatorligida kislota galogenangidridlari va angidridlari ta'sirida amalga oshiriladi:



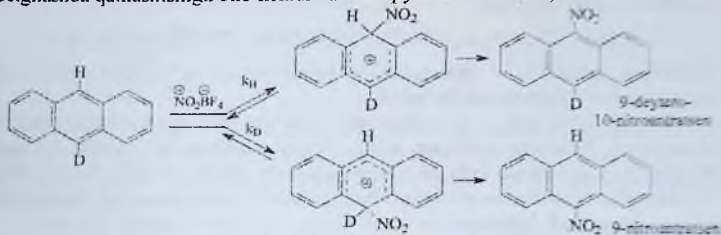
Kislota katalizatorligida karbon kislotalar va ularning tuzlari ham asosiy agentlar bo'lishi mumkin.

Kinetik izotop effekti (KIE) odatdagi birikma qatnashgan reaksiya tezligi konstantasining (k_H) tarkibida boshqa izotop suvlagan σ -zichasi birikma reaksiya tezligi konstantasiga (k_D , k_T) nisbati sifatida o'lchanadi. Masalan: k_H/k_D , k_H/k_T , $k_{C(12)}/k_{C(14)}$.

Tarkibida deyteriy (D) yoki tritiiy (T) tugan birikmalarning qatnashgan (H) tugan birikmalarga nisbatan reaksiya tezliklarida katta farqlar kuzatiladi. Chunki asosiy izotoplarining massalari bir-biridan katta farq qiladi. KIE k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 10-20 bo'lganida kuzatiladi. KIE mavjudligi C-H bog'ining uzilish bosqichi reaksiya tezligiga ta'sir qilishini bildiradi. k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 1 ga teng bo'lganida KIE kuzatilmaydi. Bunday reaksiyalarda σ -kompleks hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi.

Aromatik qatordagi ko'pgina elektrofil almashinish reaksiyalarida KIE kuzatilmaydi. Ammo antratsenni NO_2BF_4 kompleksi bilan nitrolashda KIE kuzatiladi, uning qiymati erituvchiga bog'liq. DMSOda olib borilgan reaksiya uchun $k_H/k_D = 2.6$, atsetonitridagi reaksiya uchun esa $k_H/k_D = 6.1$ bo'ladi. DMSO atsetonitridga nisbatan kuchli asoslik xossalariga ega erituvchi bo'lib, protonning ajralish bosqichi tezligini oshiradi. Natijada KIE qiymati kichik (2.6) bo'ladi.

Kuchsiz asoslik xossalariga ega bo'lgan atsetonitrid σ -kompleksdan protonning ajralishini tezlashtira olmaydi. Bu esa ushbu bosqichning reaksiya tezligini belgilashda qatnashishiga olib keladi va KIE qiymati ortadi (6.1):



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

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

3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksiyon qobiliyati. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya

σ -Kompleks hosil bo'lishi jarayonida elektrofil zarracha simmetrik tuzilishdagi benzol molekulasining istalgan uglerod atomiga bir xil ehtimollik bilan hujum qiladi.

Aromatik halqada bitta o'rinbosar bo'lganida uning ta'sirida aromatik halqa elektron zichligi qayta taqsimlanadi. O'rinbosar ta'siridagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi elektrofil almashinish reaksiyasi yo'nalishi (*orientatsiya*)ni belgilaydi. Elektron donor o'rinbosarlar elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi, elektronakseptor o'rinbosarlar esa qiyinlashtiradi. Benzol halqasidagi π -elektron bulut simmetriyasi o'rinbosar ta'sirida buziladi, elektrofil zarrachaga elektron zichligi katta C atomi hujum qiladi. O'rinbosarlarning tabiatiga qarab elektrofil almashinish reaksiyalarida *mono*-almashgan aromatik uglevodorodlarda *orto*-, *meta*-, *para*- holatlarda almashinish sodir bo'ladi.

Benzol halqasidagi o'rinbosarlar elektrofil zarracha bilan qaysi holatlarda ta'sirlashishiga ko'ra ikkiga bo'linadi:

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

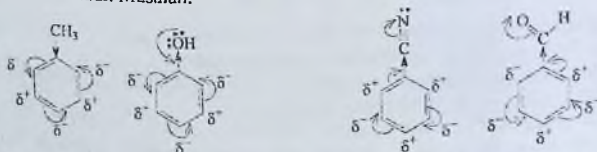
-OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -CH₃ (alkil guruhlar), -SH, -SR, -NHCOR, -Hal;

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

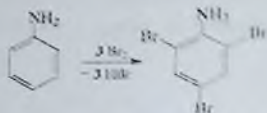
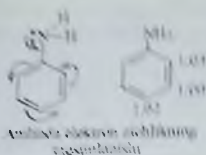
-NH₃⁺, -NO₂, -SO₃H, -CHAl₃, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CN.

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

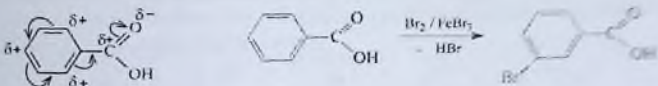
Benzol yadrosida I-tur o'rinbosarlar bo'lganida (galogenlardan tashqari) almashinish benzolga nisbatan oson, II-tur o'rinbosarlar hamda galogenlar bo'lganida esa almashinish benzolga nisbatan qiyin kechadi. Bu keltirilgan o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi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



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

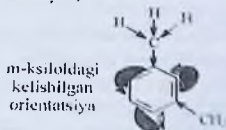
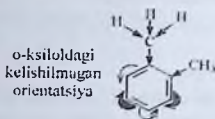


Har qanday o'rinbosar benzol yadrosi bilan ikki xil ta'sirlanadi: induktiv ta'sir ($\pm I$ -effekt) va mezomer ta'sir ($\pm M$ -effekt). Bu ta'sirlar natijasida benzol halqasida elektron zichlikning sezilarli darajada o'zgarishi (ortishi yoki kamayishi) kuzatiladi. Masalan, benzoil kislotalaming karbonyl guruhidagi qutblanish o'sha o'ring yadrogagi σ -bog' elektronlarining karboksil guruh tomon siljishiga ($-I$ ta'sir) va yadroning nisbatan elektron "tanqisligiga" olib keladi. Shuningdek, mezomer ta'sir tufayli *ortho*- va *para*- holatlarda elektron tanqisligi ko'proq bo'ladi. Karboksil guruh qo'sh bog'i elektronlarining yadrodagi π -elektronlar bilan ta'assubi (mezomer ta'sir) quyidagicha ko'rsatiladi:

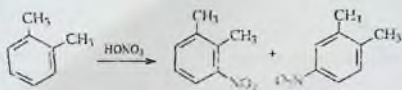


Karboksil guruh ta'sirida aromatik yadroning umumiy elektron zichligi kamaysa va elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinlashsa ham reaksiyaning meta-holatda ketishi kuzatiladi, chunki m-holatda elektron zichlik o- va p-hoatlardagiga nisbatan ko'proq bo'ladi.

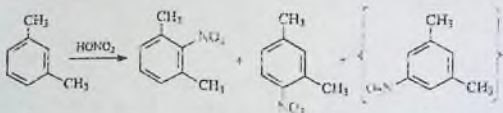
Aromatik halqada ikki va undan ortiq o'rinbosarlar bo'lganda ularning yadrodagi elektron zichlikka ta'siri o'zaro mos kelishi yoki mos kelmasligi mumkin. Benzol halqasida ikkita o'rinbosar bo'lganida kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya kelib chiqadi. Masalan, o- va p-ksilollarda har biri metil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



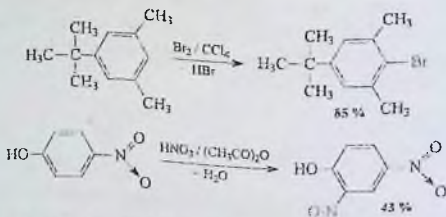
o-Ksilolning ekvimolyar nisbatdagi nitrolovchi agent bilan ta'siridan olinadigan ikki xil izomer *mono*-nitrohosilalarning miqdori *kelishilmagan orientatsiya* tufayli deyarli teng bo'ladi.



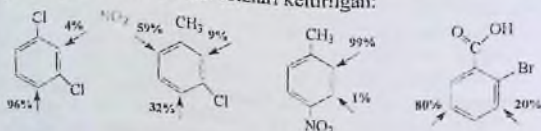
m-Ksilolni mononitrolashda esa *kelishilgan orientatsiya* tufayli 5-nitromahsulot deyarli hosil bo'lmaydi.



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



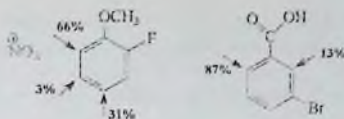
Quyida ikkita vodorodi almashgan benzolda nitrolash mahsulotlarining *kelishilgan orientatsiya* natijasida hosil bo'lish foizlari keltirilgan:



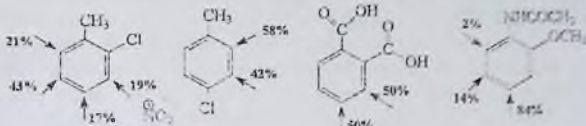
Agar ikkita o'rinbosar turli xil yo'naltiruvchi ta'sirga ega bo'lsa (*kelishilmagan orientatsiya*), ularni 3 turga bo'lish mumkin:

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

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

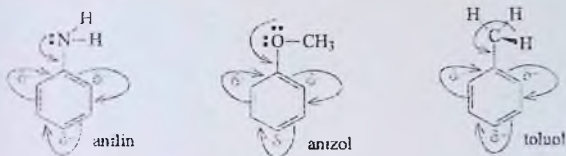


Kelishilmagan orientatsiyada bitta sinfga mansub ikkita o'rinbosar *orto*- va *para*-holatlarda qatnasha izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi:



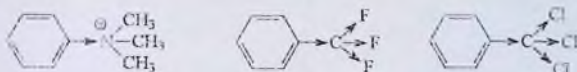
Oxirgi misol elektrondonor NHCOOCH_3 guruh metoksil (OCH_3) guruhga nisbatan kuchli yo'naltiruvchi ta'sirga ega ekanligini ko'rsatadi.

Oriantatsiya dastlabki arenning o'z xossalari namoyon qilishidir. Reaksiya qobiliyat qisman bo'lsada dastlabki reagentlarning elektron tuzilishida o'z aksini topadi. Bunday yondashuv beqaror intermedialarni, masalan, arenoniy ionlarini o'rganishdan ko'ra dastlabki reagentlarni o'rganish qulayligidan kelib chiqadi. Alinashgan benzollarda elektron zichlik notekis taqsimlangan. Boshqa omillarning ta'siri bo'lmaganda molekuladagi *statik elektron ta'sirlar* ikki xil bo'ladi. I-guruh o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlik ortadi, bu *orto*- va *para*-holatlarda *p,π-tutashish* (NH_2 , OCH_3) va *σ,π-tutashish* (*giperkonyugatsiya*, toluolda $-\text{CH}_3$) hisobiga amalga oshadi:



Benzol halqasi II-guruh o'rinbosarlari ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va h.k.) saqlaganda ularning (*-M*)- va (*-I*)-ta'sirlari tufayli halqaning elektron zichligi kamayadi, bu ayniqsa, *orto*- va *para*-holatlarda kuzatiladi.

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



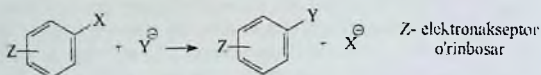
Bu birikmalardagi o'rinbosarlar benzol halqasiga faqat (*-I*)-ta'sir ko'rsatadi. Natijada *orto*-holatlarda musbat zaryadlar ko'proq to'planadi, *meta*-holatda kamroq, *para*-holatga esa ta'sir deyarli sezilmaydi. Ammo eksperimental

ma'lumotlar bu guruhlarning *meta*-orientantligini ko'rsatgan, ya'ni bu hollarda *statik omillar* emas, balki *dinamik omillar* asosiy vazifani bajaradi.

4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi

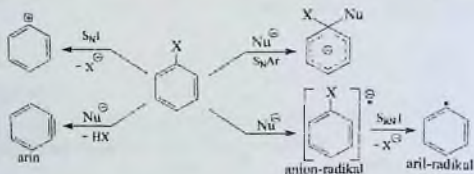
Elektron donor o'rinbosari bo'lgan benzol yadrosi uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'lib, nukleofil almashinish xos emas.

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



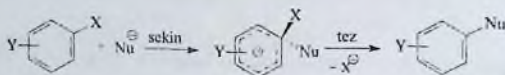
X - galogen (galogenid anioni), sulfoguruh (sulfit- yoki gidrosulfit-ion), diazoguruh bo'lishi mumkin. Vodород atomining (gidrid anioni) nukleofil almashinishi qiyin sodir bo'ladi. U reaksiya sharoitida H_2 ga oksidlanadi.

Aromatik nukleofil almashinishning asosiy mexanizmlari quyidagilardir:



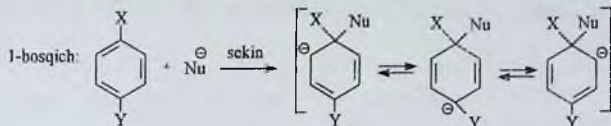
Faollangan aromatik birikmalardagi nukleofil aromatik almashinish ($\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ mexanizmi)

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

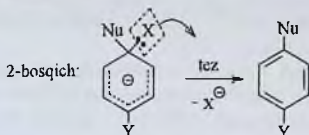


Bu yerda Y -M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosar.

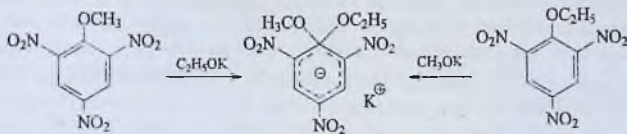
Almashinayotgan X guruhga nisbatan o- yoki p-holatda kuchli elektronakseptor Y o'rinbosarlar (masalan, $-\text{NO}_2$) mavjud bo'lganda aromatik halqada nukleofil almashinish reaksiyalarini oson amalga oshirish mumkin. Reaksiyaning birinchi sekin boruvchi bosqichida nukleofil zarracha aromatik halqaga bog'lanadi, oraliq mahsulot – intermediat hosil bo'ladi, u delokallanish hisobiga barqarorlashadi:



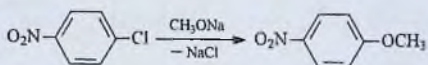
Ikkinchi bosqichda almashtirilayotgan nukleofil guruhning chiqib ketishi hisobiga almashinish mahsuloti hosil bo'ladi:

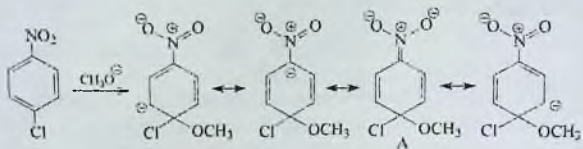
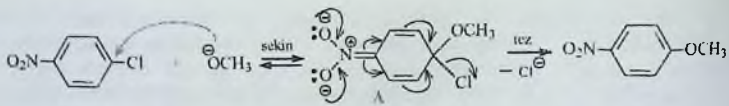


Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda hosil bo'ladigan anion σ -komplekslar *Meyzengeymer komplekslari* deb ataladi. (Meyzengeymer pikrin kislotasining metil va etil efilrlariga kaliy etilat va metilat ta'sirida birikish mahsulotlarini olgan va ularning bir xil ekanligini isbotlagan):



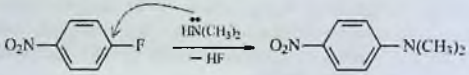
Manfiy zaryadning delokallanishida chiqib ketuvchi guruhga nisbatan *orto*- yoki *para*-holatdagi elektronakseptor guruh bevosita ishtirok etadi. *Meta*-holatda joylashgan guruhda A ga o'xshash (pastdagi sxema) tuzilish mavjud bo'lmaydi. Demak, elektronoakseptor guruhlar aromatik nukleofil almashinishda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



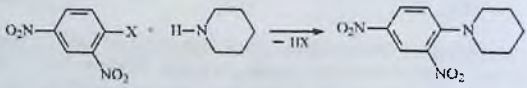


Arenlardagi galogen va alkoksi-guruhlar *orto*- va *para*-holatlarida elektronakseptor guruhlar mavjud bo'lganida S_NAr mexanizmda nukleofil almashinishga uchraydi. 2- va 4-galogenpiridinlarda ham shunga o'xshash mexanizmda nukleofil almashinish sodir bo'ladi. Aytib o'tilgan reaksiyalar yumshoq sharoitlarda,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

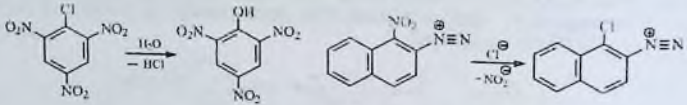
Aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyalarida galogenlardan F atomi oson chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi va bu holat bilan aromatik yadrodagi nukleofil almashinish to'yingan C atomidagi nukleofil almashinish reaksiyalaridan farq qilishini ko'rsatadi.



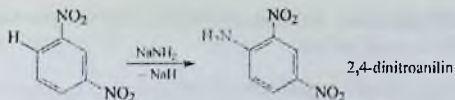
Nukleofil almashinish aromatik halqadagi elektronakseptor o'rinbosarlar soni ortganda osonlashadi. Shuningdek, reaksiya tezligiga chiqib ketuvchi guruh tabiati keskin ta'sir qilmaydi. Masalan, quyidagi reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruhlar X = Cl, Br, I, SOPh, SO₂Ph, p-O₂N-C₆H₄-O- bo'lsa, reaksiya tezliklari 5 martadan ortiq farq qilmaydi.



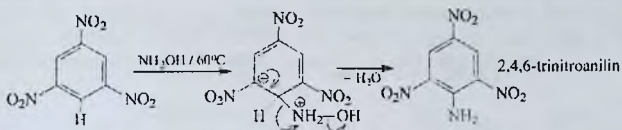
2,4,6-Trinitroxlordaning xlor atomining nukleofil almashinishi yanada osonlashadi. Nitro -NO₂ guruh ham chiqib ketuvchi guruh bo'lishi mumkin:



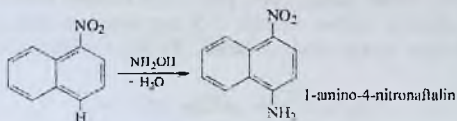
Aromatik halqadagi vodorod atomi ham nukleofil almashadi. Masalan:



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

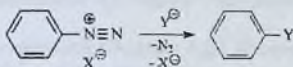


Shu usulda α -nitronaftalindan 1-amino-4-nitronaftalin sintez qilinadi:

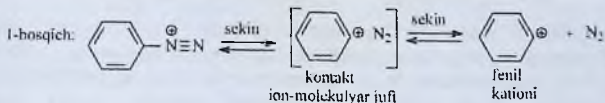


Diazoguruhning nukleofil almashinishi ($\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm)

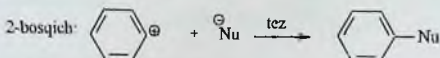
Diazoniy tuzlaridagi N_2 guruhning boshqa guruhlarga almashinish (Zandmeyer) reaksiyalari ko'p uchraydi:



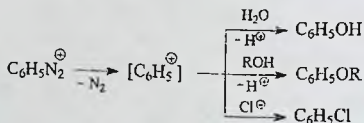
Reaksiya yumshoq sharoitlarda amalga oshadi, chunki kimyoviy inert, energiyasi kam bo'lgan N_2 molekulasini ajraladi. Reaksiya sharoitiga bog'liq holda kovalent C-N (benzol halqa C atomi va diazoguruhning N atomi) bog'i *geterolitik* yoki *gomolitik* uzilishi mumkin. Birinchi holda elektron juft azot atomida qoladi – bu *diazoguruhning nukleofil almashinishidir*. Reaksiyada o'ta beqaror, reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan fenil-kationi hosil bo'ladi (sekin boruvchi bosqich), u tezda nukleofil reagent bilan ta'sirlashadi. Aromatik halqadagi diazoguruhning nukleofil almashinishi $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda boradi. Masalan, yuqori haroratda diazoniy kationi geterolitik dissotsiatsiyalanishidan N_2 va musbat zaryadi aromatik halqa C atomida bo'lgan karboniy ioni (fenil yoki aril kationi) hosil bo'ladi:



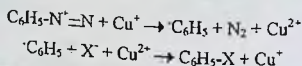
Hosil bo'lgan aril kationining reaksiyon muhitida mavjud bo'lgan nukleofil agent bilan ta'sirlashishi tez sodir bo'ladi:



Bu reaksiya yordamida $-\text{N}_2^+$ guruhni turli guruhlarga almashtirish mumkin. Ushbu reaksiyalar $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda diazoniyl tuzlari va suv, spirtlar va galogenid-anionlari orasida sodir bo'ladi:



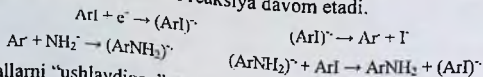
Diazoniyl tuzlaridagi C-N bog'ning gomolitik uzilishi odatda mis(I) tuzlari yoki Cu kukuni ishtirokida boradi. Bunda Cu(0) yoki Cu(I) elektron donori, Cu(II) oson qaytariladi (3d elektron pog'ona to'lad). C-N bog'ning gomolitik uzilishida mis musbat zaryadlangan azotga elektron beradi. Reaksiya oxirida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



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

Aromatik $\text{S}_{\text{RN}}1$ nukleofil almashinish

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

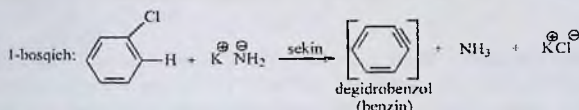


Erkin radikallarni "ushlaydigan" qo'shimcha moddalar (ingibitorlar) qo'shilishi bu turdagi reaksiyalarni yanada sekinlashtiradi. Kuchli elektronoakseptor guruhlar ($-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$) reaksiyalarning $\text{S}_{\text{RN}}\text{Ar}$ mexanizmda borishini osonlashtirmasligi bu reaksiyalarning o'ziga xosligidir. Aminoguruh (elektron donori) aksincha,

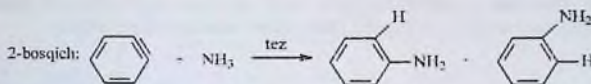
reaksiyaning bu mexanizmda borishiga to'sqinlik qilmaydi. Reaksiya fazoviy to'siqlarga ham sezgir emas.

Faollanmagan aromatik birikmalardagi nukleofil almashinish (arin mexanizmi)

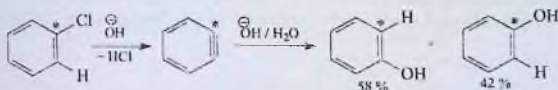
Aromatik halqadagi galogen atomi -M yoki -I-ta'sirga ega o'rinbosarlar yordamida faollashgan bo'lmasa, odatda, -OH, -NH₂, -CN guruhlariga yumshoq sharoitlarda almashinmaydi. Masalan, xlorbenzolni 10-15%li NaOH eritmasida gidroliz qilish uchun 350°C gacha qizdirish zarur. Faollanmagan arenlarda almashinish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



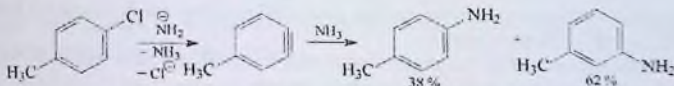
Unga nukleofil birikishi tez sodir bo'ladi:



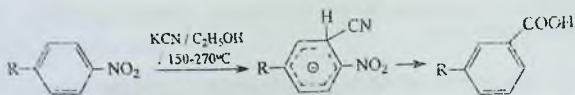
Bu mexanizmning o'ziga xos tomoni shundaki kirib keluvchi guruh chiqib ketuvchi guruhning o'rnini har doim ham egallamaydi. Bu ma'lumotlar C¹⁴ izotopli xlorbenzolning gidrolizi misolidagi tajribalarda isbotlangan.



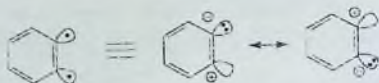
Biror boshqa o'rinbosar tutgan galogenbenzollardagi galogenning nukleofil almashinishidan izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, p-xlorotoluolning suyuq ammiakda NaNH₂ bilan o'zaro ta'siridan *para*- va *meta*-toluidinlar olinadi:



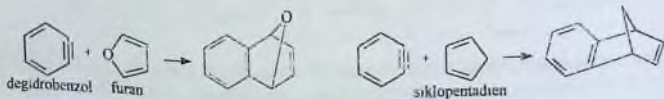
Yangi kirib kelgan guruhning aromatik yadrodagi chiqib ketuvchi guruhga nisbatan qo'shni holatni egallashi *kine-almashinish* deb ataladi. Kine-almashinish ko'pincha oraliq mahsulot sifatida anion σ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, Rixter reaksiyasi:



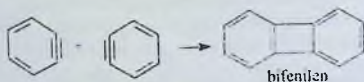
Degidrobenzoldagi uch bog' atsetilendagi uchbog'dan keskin farq qiladi. Aks holda benzol halqasidagi C atomlarining 180° burchak bilan joylashishi uchun juda kuchli deformatsiyalanish zarur bo'lar edi. Degidrobenzol hosil bo'lishida aromatik halqaning delokallangan π -orbitalari ishtirok etmaydi, ikkita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



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



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

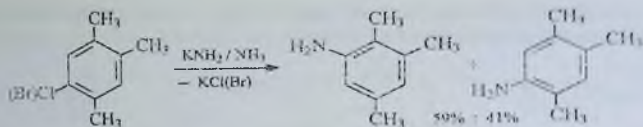


Hozirda zamonaviy yuqori texnologiyalar qo'llanilib 8K (-265°C) haroratda barqaror degidrobenzol olingan va uning IQ-spektri qayd etilgan.

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

Benzin mexanizmidan boradigan reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruh bo'lgan galogenlarning reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda kamayadi: $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl} \gg \text{F}$. Bu esa reaksiya mexanizmining bimolekulyar mexanizmdan farq qilishini ko'rsatadi.

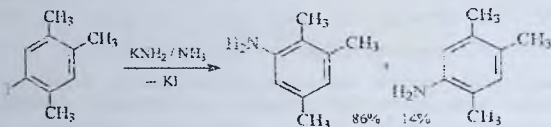
5-Brom- yoki 5-xlor-1,2,4-trimetilbenzollardagi galogenlarning almashinishi ham benzin mexanizmidan borib, ikki xil almashinish mahsulotlarini beradi.



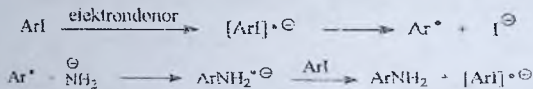
V.F. Jinek
(1895-1982)

1949y Nobel mukofoti sohibi V.F. Jiek (Giauque) moddalarining xossalarni absolyut noiga yaqin (-272.15°C) haroratlarda o'rgangan Adiabatik magnitlanish hisobiga past haroratlarga erishish usulini ishlab chiqqan. Termodynamikaning 3-qonuni, glutserin kristallari va shushaning nisbiy entropiyalari bilan qiziqqan Kislorodning O^{17} va O^{18} izotoplari mavjudligini isbotlab bergan.

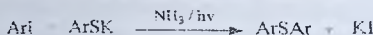
Ammo, yuqoridagilardan farqli o'laroq, 5-yod- va 6-yod-1,2,4-trimetilbenzollar bilan olib borilgan tajribalarda izomerlar nisbati keskin o'zgaradi.



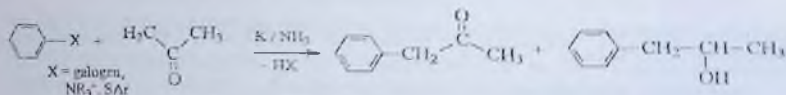
Shuning uchun yodli hosila reaksiyasiga *erkin radikalli ($S_{RN}1$) mexanizm* taklif etilgan:



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

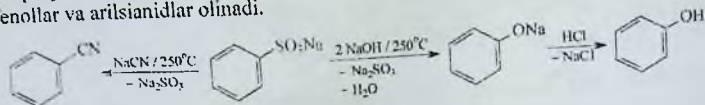


$S_{RN}1$ mexanizmda boradigan reaksiyalar yordamida faollashgan H atomiga ega birikmalarini C-arilash mumkin:

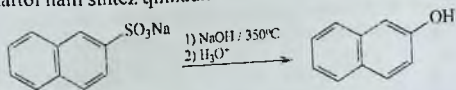


Faollashtiruvchi o'rinbosarlari bo'lmagan aromatik halqadagi elektron-akseptor sulfoguruhning nukleofil almashinishi katta ahamiyatga ega. Sulfokislotalarning

ishqoriy metall tuzlarini ishqorlar va NaCN (KCN) bilan suyuqlantirish orqali fenollar va arilsianidlar olinadi.

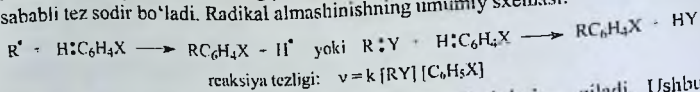


Shu usulda β -naftol ham sintez qilinadi:



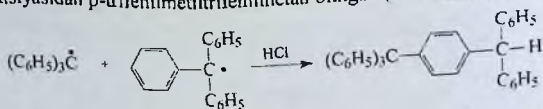
5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish

Radikal reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda nur yoki organik peroksidlar ta'sirida boradi. Eritmada hosil bo'ladigan radikallar tanlab ta'sir qilmaydi. Radikal reaksiyalar kam energiya talab qiluvchi zanjir reaksiyalar bo'lganligi sababli tez sodir bo'ladi. Radikal almashinishning umumiy sxemasi:

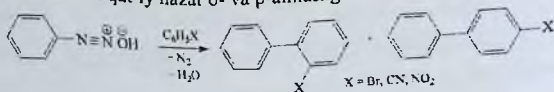


Radikal almashinishda benzol halqasiga neytral radikal hujum qiladi. Ushbu radikal reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi yoki radikal reaksiyaning o'tish bosqichidagina hosil bo'ladi.

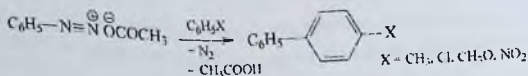
Erkin triarilmetil radikallarining HCl ta'siridagi avtokatalitik kondensatsiyasidan p-trifenilmetiltrifenilmetan olingan (Chichibabin):



Aromatik radikal almashinish bifenillar sintezida muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin. Masalan, benzol hosilalarini arildiazogidratlar bilan arilashda (Gomberg) o'rinbosar tabiatidan qat'iy nazar o- va p-almashgan birikmalar olinadi:



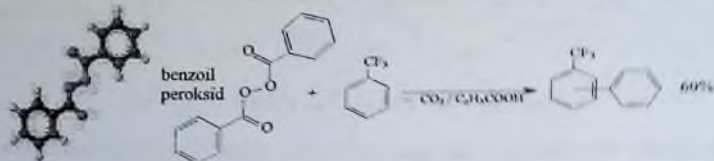
Fenildiazotsetatning almashgan benzol muhitida parchalanishidan p-almashgan difenil hosil bo'ladi:



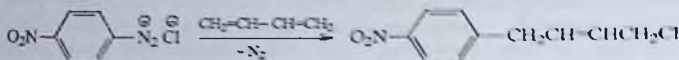
Etilbenzoat eritmasida Cu kukuni ta'sirida yodbenzoyl bilan hosil bo'lgan fenil radikal erituvchi bilan difenil-2- va difenil-4-karbon kislotalarining etilbenzoatini hosil qiladi:



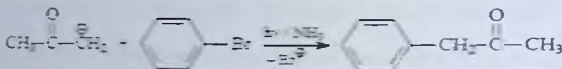
O'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri radikal almashinishida kam bo'ladi. Chunki ular o'tish holati barqarorligiga kam ta'sir qiladi. Aromatik radikal almashinishda odatda barcha mumkin bo'lgan izomerlar aralashmasi olinadi:



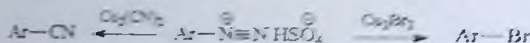
Alkenlarni arillash:



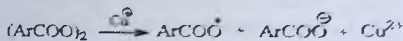
Gomolitik aromatik almashinish elektron ko'chish reaksiyasi sifatida oraliq metall katalizatorlari ishtirokisiz ham sodir bo'ladi. Masalan, atseton enolyatining ammiakdagi eritmasiga nur ta'sirida har qanday galogenbenzol bilan fenilatseton olish mumkin. Taklif qilingan mexanizm elektron ko'chish, hosil bo'lgan aromatik radikal-anionning parchalanishi va fenil radikalining enolyat bilan kombinatsiyasini o'z ichiga oladi:



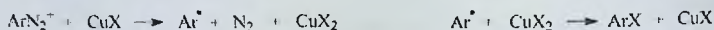
Aromatik halqaga bog'langan diazoniy guruhining galogen anioniga almashinishidan almashgan arenlar hosil bo'ladi (Zandmeyer reaksiyasi, 1884y). Reaksiyada katalizator va ba'zan almashinadigan guruh manbai sifatida mis(I) tuzlari qatnashadi.



Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida radikal bir elektronli ko'chish natijasida hosil bo'ladi. Reaksiyada Fe^{2+} va Fe^{3+} , shuningdek, Cu^+ va Cu^{2+} ionlari qatnashishi mumkin. Mis Cu^+ ionlari arilperoksidiar parchalanishini tezlashtirishi aniqlangan:

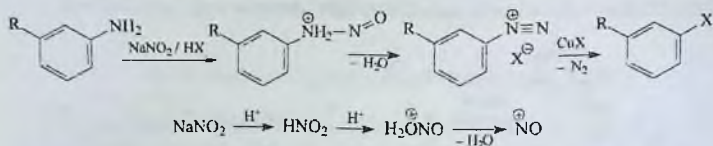


Arilperoksidlar termolizi va Zandmeyer reaksiyasida oraliq mahulot sifatida aril radikal hosil bo'ladi.



Birinchi bosqichda diazoniyl ioni mis(I) ioni bilan qaytariladi va aril radikal hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqichda bu radikal CuX_2 dan galogenini tortib oladi va uni CuX gacha qaytaradi. Mis(I)galogenidi CuX misning bo'sh orbitali hisobiga elektron tashuvchi vazifasini bajaradi.

Toluidindan xlortoluol olish quyidagi sxema bo'yicha boradi:

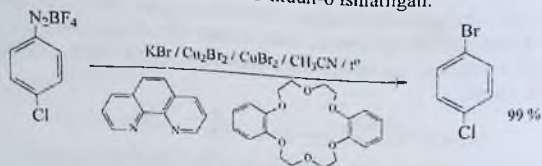


Reaksiyada NO kationi aminoguruhga hujum qiladi, so'ngra suv ajralib diazoniyl tuzi, undan azot ajralish natijasida arilgalogenid hosil bo'ladi.

Elektron zichligi katta bo'lgan naftalin, fenantren, bifenillardan Zandmeyer reaksiyasi sharoitida arilgalogenidlar kam unumda olingan. Zandmeyer reaksiyasining boshqa variantlari ham bor. Masalan, Shvexten reaksiyasida mis(I)tuzlari o'rinda arildiazoniyl va simob qo'sh galogenidlarini $\text{Ar-N}\equiv\text{N}^+$ $[\text{HgHal}_2]^-$ termik parchalashdan foydalaniladi. Shimau reaksiyasida arildiazoniyl tetraflorborat tuzlarini nokatalitik (mis tuzi ishlatmasdan) parchalash $\text{Ar-N}\equiv\text{N}^+$ BF_4^- orqali florarenlar sintez qilinadi.

Aromatik (yoki geterotsiklik) amin tezda nitrit kislotasi tuzi bilan arildiazoniyl tuzini hosil qiladi, u mis(I) tuzi ta'sirida arilgalogenidga o'tadi. Bu reaksiya aromatik radikal-nukleofil almashinishdir. Mis sianidi ishlatilganda benzonitrillar olinadi. Mis tuzlarini tiollarga yoki suvga almashtirilganda tioefirlar yoki fenollar hosil bo'ladi.

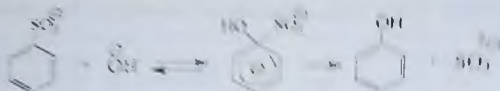
Quyidagi radikal bromlash reaksiyasida fenantrolin – bidentant ligandi va fazalararo katalizator sifatida dibenzo-18-kraun-6 ishlatilgan:



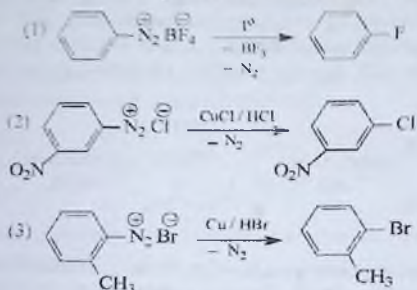
Zandmeyer reaksiyasida reagentlar sifatida amilnitritlar ishlatilishi mumkin. Alkil nitritning aromatik amin bilan galogenli erituvchidagi reaksiyasi aromatik radikal almashinish turiga kiradi, erituvchi tarkibidagi galogen reaksiyada qatnashadi. Arilyodidlar olishda CH_2I_2 , arilbromidlar olishda CHBr_3 erituvchi bo'ladi.

6. Ipso almashinishi

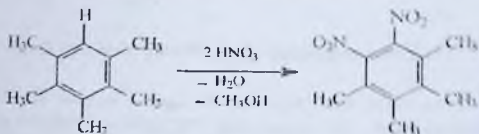
Ipso-almashinish (lot. ipso - o'z) atamali qaratilgan almashinishning turi bo'lib, bunda molekulada mavjud bo'lgan o'zaro bog'lanish guruhlar almashinadi. Xalqaro atamining almashinishi ipso-almashinish deb atalishi qaratilmaydi. Ammo boshqa guruhning yordamida almashinish ipso-almashinishdir. Ipso-almashinish turlari mavjudligida aslida bo'lgan imkoniyat ipso-almashinishning keng tarqalgan turi bo'lgan alkil almashinishi bo'lib, bunda, reaksiya anion σ -kompleks oraliq mahsulotlari hosil bo'lganidan tashqari, benzol-sulfokislordan benzol sintez qilish yoki Anzelm qat'iy guruhlarida ipso-almashinish kuzatiladi.

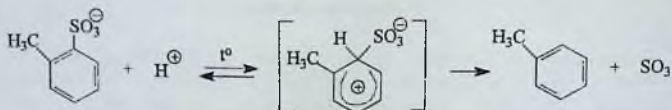


Ipso-almashinish o'ziga xos (diazoniy, galogenoni va b.) guruhlari bilan oson sodir bo'ladi, chunki bunda chiqib ketayotgan guruh sifatida neytral molekula qatnashadi. Masalan, Balts-Shiman (1), Zandmeyer (2) va Gatterman (3) reaksiyalari:



Ipso-almashinish ba'zan elektrofil almashinishda ham kuzatiladi, qat'iy mahsulotlar sifatida kation σ -komplekslar hosil bo'ladi. Masalan, Fenolni hosilalarini nitrolash, arilsulfokislotalarni protodesulfolash:

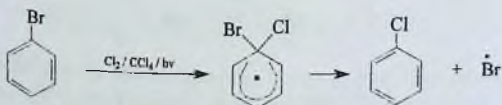




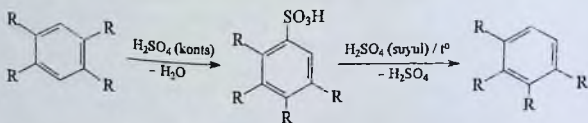
Elementorganik birikmalar qatoridagi proton ishtirokida elementni chiqarib yuborishda (protodemetallash) ipso-almashinish sodir bo'ladi:



Aromatik birikmaga erkin radikallarning ta'siri ham ipso-almashinish bilan boradi:



Polialkil- yoki poligalogenbenzollarga H_2SO_4 ta'sirida aromatik halqa sulfolanadi va bir vaqtning o'zida qayta guruhlanish sodir bo'ladi (Yakobsen reaksiyasi). Sulfoguruhni molekuladan chiqarib yuborish hisobiga alkil- ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) yoki galogen (Cl , Br , I) guruhlari bir-biriga yaqin joylashgan aromatik birikmalar olinadi:

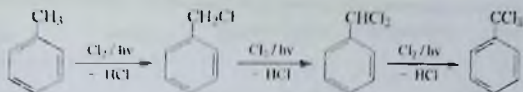


Reaksiyada sulfoguruh alkil- guruhlardan biriga ipso-almashinadi, ajralgan guruh boshqa holatga ko'chib o'tadi. Bunday reaksiyalarda to'rttadan kam bo'lmagan o'rinbosar tutgan benzol hosilalari qatnashadi. Aromatik yadroda uzun zanjirli alkil o'rinbosarlari bo'lganda ularning olefinlar shaklida ajralishi sodir bo'ladi. Ipso-almashinish geterohalqali birikmalar qatorida ko'p uchraydi.

7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari

Benzol alkan va sikloalkanlarga xos bo'lgan Cl_2 yoki Br_2 ta'siridagi radikal almashinishga uchramaydi. Benzolga xlorning radikal birikishi energetik jihatdan qulay hisoblanadi. Reaksiyada geksaxlorosiklogeksan hosil bo'ladi.

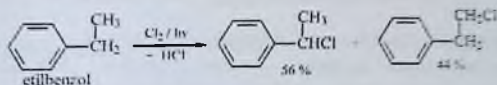
Benzoldan farqli o'laroq, toluol yorug'lik yoki peroksidlar ishtirokida metil guruhi bo'yicha xlorlanadi. Reaksiyada dastlab benzilxlorid, so'ngra benzalxlorid va benzotrioxloridlar hosil bo'ladi:



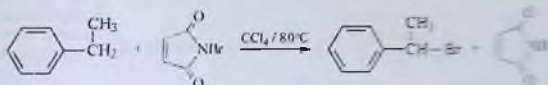
Benzol va toluohtning reaksiyalaridagi keskin farq benzil $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$ radikalining fenil $^\bullet\text{C}_6\text{H}_5$ radikaliga nisbatan yuqori barqarorlikka ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Benzil radikalining p-orbitalidagi toq elektron benzol halqasidagi π -elektronlar bilan tutashishda qatnashadi. Benzil radikalining barqarorligi allil radikaliga o'xshash bo'ladi.

Yon zanjirda sodir bo'ladigan vodorodning almashinish reaksiyaları radikal almashinish reaksiyaları bo'lib, aromatik halqaga nisbatan α -C atomida oson amalga oshadi. Organik peroksidlar ishtirokida va UB-nur ta'sirida reaksiya tezligi ortadi. Reaksiyaning keyingi bosqichlarida yon zanjirning α -holatidagi boshqa vodorod atomlari ham α larga almashinishini amalga oshirish mumkin.

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



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

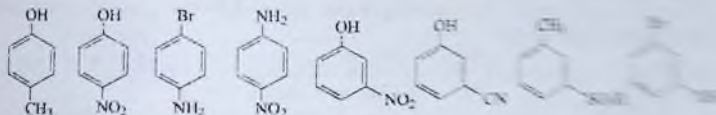


α lorlash va bromlash selektivligining farqi atomar xlor va bromlarning radikal qobiliyati har xilligi bilan tushuntiriladi.



Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi birikmalarni o'rinbosarlarining kelishgan va kelishmagan asoslanib guruhlariga ajratning:



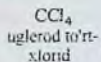
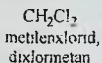
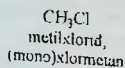
2. Toluolning AlCl_3 katalizatori ishtirokidagi etilxlorid va azobenzol bilan reaksiyalarining mexanizmini taklif eting. Nima uchun birinchi reaksiya di- va trietilbenzil ham hosil bo'ladi, ikkinchi reaksiya esa monoetiltoluol hosil bo'lish bosqichida tugallanadi?

3. Etilbenzolni berilgan sharoitlarda nitrolash reaksiyalarining reagentlari va yonig'ini: a) 63% $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (kons.) b) 10% HNO_3 qizdirish, bosim. Ularning mexanizmlarini ko'rsatib.

XI BOB. UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

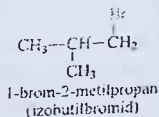
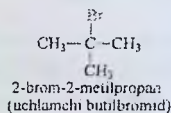
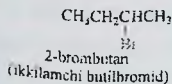
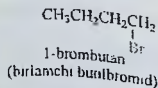
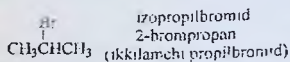
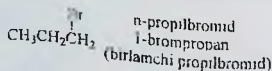
To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

To'yingan uglevodorod tarkibidagi vodorod atom(lar)ining galogenga almashinishi natijasida olinadigan birikmalar *to'yingan uglevodorodlarning galogenli (galoidli) hosilalari* deyiladi. Molekuladagi galogenlar soniga ko'ra mono-, di-, tri- va h. galogenli birikmalar bo'ladi. Masalan:

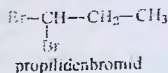
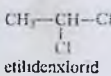
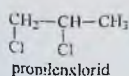


1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomenklaturasi

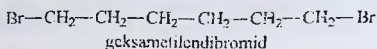
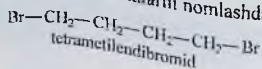
Monogalogenli to'yingan uglevodorod hosilalari *alkilgalogenidlar (galoidalkanlar)* ham deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Alkilgalogenid gomologik qatorining uchinchi vakildan boshlab izomeriya vujudga keladi. Ularga galogen atomining holati va uglerod skeleti izomeriyalari xos:



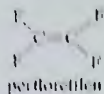
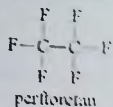
Vitsinal (qo'shni) uglerod atomlarida galogenlar bo'lgan Π valentli alkil radikallarini nomlashda tegishli alkil nomiga *-en* qo'shimcha qo'shiladi. Terminal C atomida galogenlar bo'lgan digalogen uglevodorodlar nomida esa *-iden* qo'shimchasi ishlatiladi:



Metilen guruhlaridan iborat uglerod zanjirining oxirlarida galogenlar bo'lgan digalogenli hosilalarni nomlashda metilen guruhlar sonidan ham foydalaniladi:

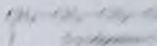
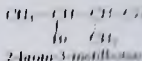
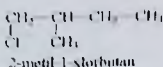
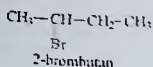


Barcha H atomlari galogenlarga almashgan uglevodorodlar pergalogenhisilalar deyiladi



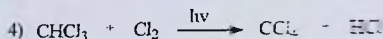
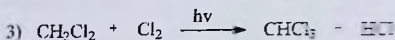
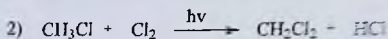
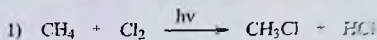
2-Anon 1,1-diflor-2-hloroetan
(metil 2,2-diflor-1-hloroetan)

Sistematik nomenklaturaga ko'ra galogenli uglevodorodlar uchun uglevodorod nomi oldidan galogen va uning o'rin ko'rsatkichi qo'shiladi. Uglevodorod tarkibida qo'sh bog' bo'lsa, asosiy zanjirni raqamlash qo'sh bog' yuzasidan boshlanadi:



2. Olinish usullari

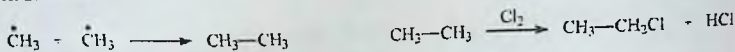
1. Yorug'lik nuri ta'sirida to'yingan uglevodorodlarning galogenlar bilan reaksiyasi. Reagentlar nisbatiga bog'liq holda bu reaksiya bir va bir bosqich bosqichlarda borishi mumkin.



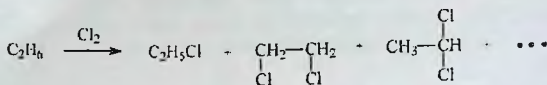
Quyida metanni galogenlash bosqichlarining entalpiyalari keltirilgan:

Bosqich	Reaksiya	ΔH° (kJ/mol)			
		F $^\bullet$	Cl $^\bullet$	Br $^\bullet$	I $^\bullet$
1. Zanjirning boshlanishi	$\text{Hal}_2 \longrightarrow 2 \text{Hal}^\bullet$	-37	-58	-46	-60
2. Zanjirning o'sishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HHal}$	-53	-41	-49	-60
	$\text{CH}_3^\bullet + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hal} + \text{Hal}^\bullet$	-71	-56	-64	-60
3. Zanjirning uzilishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{Hal}^\bullet \longrightarrow \text{Hal}_2$	-37	-58	-46	-60
$\text{CH}_4 + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hal} + \text{HHal}$ Reaksiyaning umumiy entalpiyasi		-104	-58	-46	-60

Qo'shimcha reaksiyalarda zanjir uzilishi va hosil bo'lgan birikmaning xlordanishi kuzatiladi.



Uglevodorod tuzilishi murakkablashib borganda hosil bo'ladigan galogenli hosilalar ham ko'payadi, reaksiya natijasida bir necha moddalarning aralashmasi hosil bo'ladi.



Ftor ushbu reaksiyalarga shiddatli kirishib, portlash va moddalarning ko'mirlanishi kuzatiladi. Shu sababli F_2 ftorning uglevodorodga bevosita ta'siridan preparativ maqsadlarda foydalanilmaydi. Uglevodorodga xlor faol, brom unga nisbatan sustroq ta'sir qiladi. Yodli hosilalarni bu usulda olib bo'lmaydi, chunki reaksiyada hosil bo'ladigan HI kuchli qaytaruvchi bo'lib, yodli hosilani yana uglevodorodgacha qaytaradi.

"Xlorning etanga ta'siri nega vodorodning almashinishi bilan sodir bo'ladi, bunda C-C bog'i uzilmaydimi?" degan savol tug'iladi. Chunki C-H va C-C bog'lari energiyasi mos ravishda 414 kJ/mol, 339 kJ/mol. Bunda jarayonning umumiy energetik effektini baholash kerak bo'ladi. Cl-Cl bog'ining gomolitik uzilish energiyasi 243 kJ/molni tashkil qiladi, C-H bog'ning uzilish energiyasi 414 kJ/mol, mahsulotlarda H-Cl va C-Cl bog'lari hosil bo'lish energiyalari 431 va 326 kJ/mol.

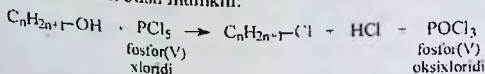


Reaksiyaning energetik effekti: $(431+326) - (243+414) = +100$ kJ/mol. O'ngdagi reaksiya uchun bu qiymat:

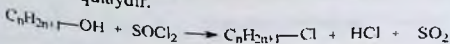
$$\Delta E_{\text{reaksiya}} = \Delta E_{\text{mahsulot}} - \Delta E_{\text{dastlabki moddalar}} = (2E_{\text{C-Cl}}) - (E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{C-C}}) = (2 \times 326) - (243 + 339) = 70 \text{ kJ/mol}$$

Demak, energetik effekti yuqori bo'lgan chapdagi reaksiya amalga oshadi.

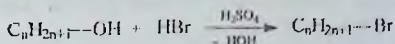
2. Galogenli hosilalarni spirtlarga fosfor yoki oltinugurt galogenidlari, vodorod galogenidlar ta'sirida ham olish mumkin:



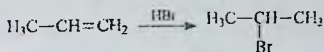
Hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalarning gaz holda bo'lishi va ularning reaksiya jarayonidan oson chiqib ketishi sababli spirtlarning tionilxlorid SOCl_2 bilan reaksiyasini olib borish qulaydir.



Spirning vodorodgalogenid (yuqori konsratsiyali) bilan ta'siri qiz tortib oluvchi moddalar ($ZnCl_2$ yoki H_2SO_4) ishtirokida oson boradi.

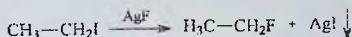


3. Alkenlarga vodorodgalogenidlarining birikishi. Nosimmetrik alkenlarga birikish *Markovnikov qoidasiga* bo'ysunadi.



Alkenlarga HF ning birikish reaksiyasi amalda sodir bo'lmaydi, balki alkenning polimerlanishi kuzatiladi.

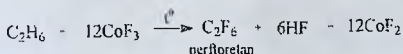
4. Alkilfloridlarni olishda yodli hosilalarga kumush florid ta'sir ettiriladi.



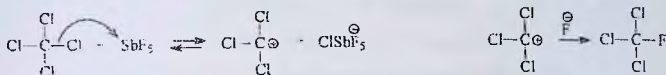
Sovutish moslamalarida ishlatiladigan xlordifformetan (*freon*) va dixlordifformetanlarni (*freon-12*) olish quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:



Perforalkanlarni olishda CoF_3 dan foydalaniladi:



Ma'lumki alkilgalogenidlardan alkilfloridlarni odatdagi reaksiyalarda olishda qiyinchiliklar yuzaga keladi. Chunki florid ion boshqa galogenid ionlariga nisbatan katta elektron zichlikka ega. Ammo katalizator sifatida SbF_5 ishlatib buni bartaraf etish mumkin. Bu kuchli elektrofil katalizator floridan tashqari galogenlar bilan kuchli ta'sirlashadi.



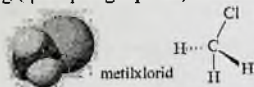
Yuqoridagi prinsip asosida toluolsulfokislolaning alkil eflariga ishqoriy metall floridlarining glikol (dielektrik doimiysi 41.2) eritmasidagi ($150-200^{\circ}C$) ta'siridan laboratoriyada alkilfloridlar olinadi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Molekulyar massasi kichik bo'lgan gomologik qatordagi dastlabki alkilgalogenidlar gaz moddalaridir. Keyingi vakillari esa suyuq va qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Galogenli hosilalardagi galogenning atom massasi ortishi bilan ularning nisbiy zichligi ham ortadi. Organik birikmalar ichida zichligi eng katta

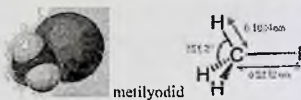
bo'lganlari CH_2I_2 (3.325 g/ml), CHI_3 , (4.008 g/ml), CCl_4 (4.32 g/ml) lardir. Uglерod zanjirining uzunligi ortishi bilan esa galogenli hosilalarning nisbiy zichligi kamayadi, qaynash harorati ortadi. Alkilgalogenidlar suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Metilxlorid CH_3Cl o'ziga xos hidli gaz, qayn.T. -23°C , suyuq.T. -97°C . Suvda eruvchanligi 3.4l/l (0°C). U odam va hayvonlar uchun kuchli zahar hisoblanadi. Sanoatda tabiiy gazdagi metanni xlorlash orqali olinadi. Organik sintezda metillovchi agent, erituvchi, kremniyorganik birikmalar olishda, aerosol ballonlarida insektitsidlarning (ipak qurtiga qarshi) erituvchisi sifatida ishlatiladi:

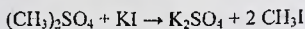
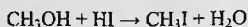


Metil bromid CH_3Br rangsiz suyuqlik, qayn.T. 3.6°C , suyuq.T. -93.7°C . Suvda eruvchanligi 1.83g (17°C). Kuchli zahar. Metilxloridga nisbatan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Metanolga sulfat kislotada ishtirokida bromid tuzlari ta'sirida yuqori unum bilan olinadi. Don omborlarida donni zararkunandalardan himoya qilishda ishlatiladi.

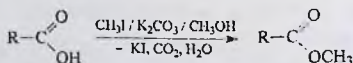
Metil yodid CH_3I (yodmetan) og'ir uchuvchan suyuqlik, uzoq saqlanganida yoki yorug'lik ta'sirida sarg'ayadi, I_2 ajraladi. Buning oldini olish uchun mis sim solingan qoramtir idishlarda saqlanadi. Organik sintezda metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi. Guruchning oz miqdorda metilyodid chiqarishi aniqlangan.

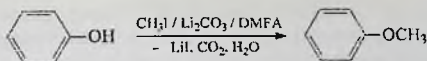


Metanolning PI_3 fosfortriyodid yoki HI bilan, dimetilsulfatning KI bilan CaCO_3 ishtirokidagi reaksiyasidan, metiltozilarga KI ta'siri reaksiyalari yordamida metilyodid sintez qilish mumkin:



Qo'shimcha yodni yo'qotish maqsadida CH_3I ni $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan ishlanadi. Yodmetan $\text{S}_\text{N}2$ reaksiyalarida qo'llaniladi, chunki hajmi katta bo'lganligi sababli nukleofil tomonidan oson hujumga uchraydi. yod esa yaxshi chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi.

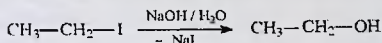




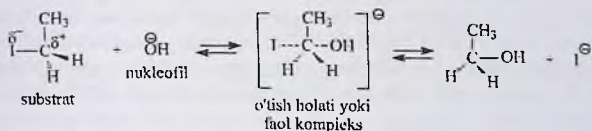
CH_3I sezilarli kancerogen ta'sirga ega, u sichqon jigarida tezda S-metilglutattienni hosil qiladi. CH_3I bilan nafas olish ayniqsa xavfli: o'pka, jigar, buyrak va markaziy nerv tizimi zararlanadi. Teriga davomiy tegishi natijasida uni kuydiradi.

Galogen atomining $-\text{I}$ induktiv ta'siri natijasida alkilgalogenidagi C atomining elektron zichligi kamayadi. Bu esa alkilgalogenidlarning reaksiya qobiliyatini belgilaydi. Alkilgalogenidlar odatda qutbli molekulalardir. Ma'lumki bog'ni hosil qilgan atomlarning o'lehami katta bo'lib, ularning elektron qavatlarini harakatchan bo'lsa, bog'ning qutblanuvchanligi yuqori bo'ladi. Ushbu C-F, C-Cl, C-Br, C-I bog'laridagi qutblilik farqi kam bo'lsada, C-I bog'i qutblanuvchanligi C-F nikidan keskin farq qiladi. Shunga muqobil ravishda barcha nukleofil almashinish reaksiyalarida yodli hosilalar faol bo'ladi, florli hosilalar esa amalda reaksiyaga kirishmaydi.

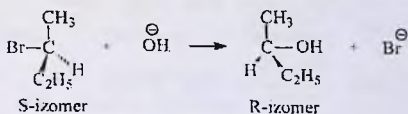
1. Ishqorli suv ta'sirida alkilgalogenidlarning gidrolizidan spirtlar hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlarda reaksiya *bimolekulyar nukleofil almashinish* ($\text{S}_{\text{N}}2$) mexanizminida boradi.



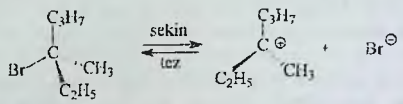
Manfiy zaryadlangan gidroksil guruh HO^- (nukleofil) qisman musbat zaryadlangan C atomiga chiqib ketuvchi yodga nisbatan qarama-qarshi tomondan hujum qiladi. Hujumga uchragan C atomi sp^3 dan sp^2 -gibridlangan holatga o'tadi. Gidroksil guruh yaqinlashib, bog' hosil qilishi va yodning ajralishi (*o'tish holati* yoki *faol kompleks*) bir vaqtda sodir bo'ladi. Ya'ni reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ikki molekula (substrat va nukleofil) o'zaro ta'sirlashadi. Reaksiya tezligi substrat (yuqoridagi misolda etilyodid) va nukleofil (ishqor) konsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}][\text{OH}^-]$:



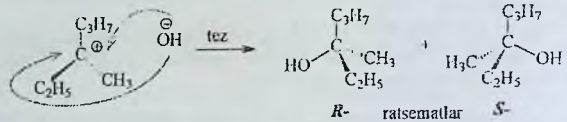
Reaksiyaning aynan shunday tarzda borishini stereokimyoviy (fazoviy) o'zgarish bilan isbotlanadi. Masalan, substrat sifatida optik faol S-fazoviy izomer galogenid olinsa, gidrolizdan keyin konfiguratsiyaning qarama-qarshisiga aylanishi (*Valden aylanishi*) hisobiga R-fazoviy izomer spirt hosil bo'ladi:



Uchlanchi alkilgalogenidlarda nukleofilning hujumiga o'Ichami katta bo'lgan guruhlar to'sqinlik qiladi. Natijada jarayon boshqa mexanizmda beradi. Dastlab uchlanchi galogenli hosila qisman, sekinlik bilan dissotsiatsiyalanadi. Hosil bo'lgan tekis uchlanchialkyl-kationi nukleofil zarracha bilan tezda reaksiyaga kirishadi. Bu holda reaksiya tezligi faqat dissotsiatsiyalanish jarayoniga, ya'ni reaksiyon muhitidagi uchlanchialkyl-kationning hosil bo'lish tezligiga bog'liq bo'ladi. Reaksiya monomolekulyar nukleofil almashinish (S_N1) mexanizmda boradi, Birinchi bosqich:



Ikkinchi bosqich:



Xulosa: alkilgalogenidlarning S_N1 yoki S_N2 mexanizmda reaksiyaga kirishishi molekuladagi radikal tabiatiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liq. S_N2 reaksiya uchun tezlik ifodasi: $v = k \cdot [\text{substrat}] \cdot [\text{nukleofil}]$.

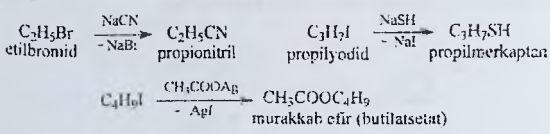
S_N2 reaksiya tezligi $\text{uchlanchi R} > \text{ikkilanchi R} > \text{uchlanchi R}$ qatorida kamayadi. Nukleofilning kuchli bo'lishi va uning konsentratsiyasining yuqoriligi ham S_N2 mexanizmda reaksiya borishiga ijobiy ta'sir qiladi.

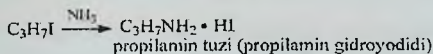
S_N1 reaksiya tezligi $\text{allil} \geq \text{benzil} > \text{uchlanchi R} > \text{ikkilanchi R} > \text{birlanchi R}$ qatorida kamayadi. Qutbli va proton erituvchilar reaksiyaning S_N1 mexanizmda borishiga yordam beradi, chunki ularning solvatlovchi ta'sirida karbokation hosil bo'lishi tezlashadi. Lyuis kislotalari (elektrofil birikmalar) katalizatorlar sifatida S_N1 reaksiyalarga qulay sharoit tug'diradi. Ular anionning barqarorlashishi va oson ajralishiga xizmat qiladi. S_N1 reaksiyasi uchun tezlik ifodasi: $v = k \cdot [\text{substrat}]$

Alkilgalogenidlarga (RCl, RBr, RI) yangi tayyorlangan AgOH ta'sirida ham spirtlar hosil bo'ladi.

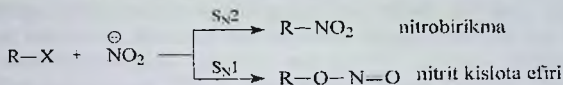


2. Alkilgalogenidlar boshqa nukleofillar bilan ham nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan:





Sianid, nitrit kabi ikki markazli (*ambident*) nukleofillar bilan reaksiyalar sharoitga bog'liq holda turlicha sodir bo'ladi. Masalan, alkilgalogenidlarning nitrit-anioni bilan reaksiyasidan nitrobirikma yoki nitrit kislotasi efrilari olinadi:



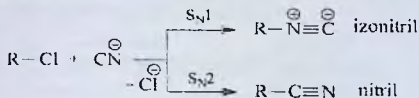
Koroblyum qoidasi: $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning elektron zichligi eng yuqori bo'lgan (elektromanfiyligi katta atom) reaksiyon markazi ta'sirlashadi. $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning nukleofilligi yuqori (qutblanuvchanligi katta) reaksiyon markazi ta'sirlashadi.

Yuqoridagi misolda nitrit-ionidagi O atomi katta elektron zichlikka ega bo'lib, $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyadan RONO nitrit kislotasi efrisi hosil bo'ladi. $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiya oson qutblanuvchan N atomida ketib RNO_2 nitrobirikma olinadi.

Demak, reaksiya mexanizmini o'zgartirgan holda ikkita reaksiyon markazning nisbiy reaksiyon qobiliyatini o'zgartirish mumkin bo'ladi.

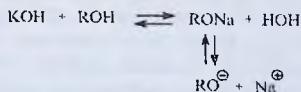
Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli alkilgalogenidlarning NaNO_2 bilan DMFA (DMSO) eritmasidagi reaksiyasida ($\text{S}_{\text{N}}2$) asosan nitrobirikma hosil bo'ladi. Uchlanchi alkilgalogenidlarning AgNO_2 bilan protonli erituvchilardagi reaksiyasida ($\text{S}_{\text{N}}1$) asosan nitrit kislotasi efrilari olinadi. Bu reaksiyalarning yo'nalishlari quyidagicha tushuntiriladi: Substratning reaksiyon markazida musbat zaryad ortganida reaksiya zaryad bo'yicha nazorat qilinadi va jarayonlarning nisbiy tezliklari atomlardagi yig'indi zaryadlarga bog'liq bo'ladi.

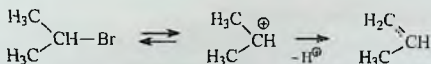
Ikkiyoqlama reaksiyon qobiliyatga ega sianid-anioni alkilxloridlar bilan nitril va izonitrillarni hosil qiladi:



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

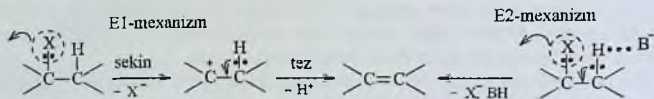
3. Ishqorlarning spirtli eritmalari ta'sirida C_2 va yuqori alkilgalogenidlar β -eliminirlanish (*tortib olinish*) reaksiyasiga kirishadi, natijada alkenlar hosil bo'ladi. Bunda hosil bo'ladigan karbokation gidroksil guruh birikishi evaziga emas, balki qo'shni ugleroddagi H^+ ning ajralishi evaziga barqarorlashadi, uni reaksiya muhitidagi asosligi yuqori alkoksil-ioni (RO^-) tortib oladi.





Alkilgalogenidlarning tuzilishiga bog'liq ravishda vodorod va galogenning chiqib ketishi bir vaqtda ham, ketma-ket bosqichlarda ham sodir bo'lishi mumkin.

4. Sharoitga bog'liq holda alkilgalogenidlar (shuningdek, spirtlar ham) almashinish yoki β -eliminirlanish reaksiyalariga kirishadi. Spirtlardan faqat kuchli kislotali muhitda (H_2SO_4 , H_3PO_4) suv ajraladi, alkilgalogenidlardan vodorod galogenid ajralishi esa ishqoriy muhitda ham, kislotali muhitda ham sodir bo'ladi. Almashinish reaksiyalari kabi ($\text{S}_{\text{N}}1$ va $\text{S}_{\text{N}}2$) β -eliminirlanishda ham reaksiya monomolekulyar (E1) yoki bimolekulyar (E2) mexanizmda boradi. E1 mexanizmda karbokation hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi, undan tezda proton ajralib, kerakli alken hosil bo'ladi:



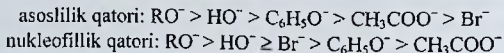
Karbokationlar barqarorligining kamayishi (uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi qatorida) bilan ularning E1-mexanizmdagi reaksiya qobiliyati ham kamayadi. E2-mexanizmdagi reaksiya esa bir bosqichda boradi. Bunda H^+ ning asos bilan ajralishi va chiqib ketuvchi X guruhning ajralishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

Birlamchi alkilgalogenid va spirtlar uchun almashinish, uchlamchilari uchun esa β -eliminirlanish xos bo'lib, mahsulotlarning asosiy qismini ko'proq almashgan alkenlar tashkil qiladi. Substrat tuzilishi bilan birga reaksiya sharoiti ham mexanizm va reaksiya yo'nalishiga kuchli ta'sir qiladi.

$\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, E1, E2 reaksiyalarning ketish sharoitlari quyidagicha:

$\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{S}_{\text{N}}2$	E1	E2
Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid	Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid
Kuchsiz nukleofil	Kuchli nukleofil	Kuchsiz asos	Kuchli asos
Qutbli protonli erituvchi	Qutbsiz aprotion erituvchi	Qutbli erituvchi	Qutbsiz erituvchi

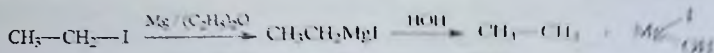
Asoslik birikmaning protonni birlashtirish qobiliyati, nukleofillik esa karbokationni birlashtirish (juft elektronni berish) qobiliyatidir. Bu tushunchalar o'xshash bo'lsa ham aynan bitta tushuncha emas. Masalan:



Asoslik elektron juftini H^+ ga berish bilan, nukleofillik esa elektron juftini boshqa atomga (ko'pincha C atomiga) berish bilan aniqlanadi. Asoslik termodinamik, nukleofillik esa kinetik kattalikdir. Asoslik fazoviy omillarga unchalik bog'liq emas, nukleofillik esa fazoviy omillarga nisbatan juda ta'sirchan bo'ladi.

5. Vyurs reaksiyasida dastlabki alkilgalogenidga Na ta'siri natijada ikki marta ko'p sondagi C atomlariga ega alkan hosil bo'lishiga olib keladi.

6. Grinyar reaktivi (magniyorganik birikmalar) alkilgalogenidlariga alohida o'ziga efferi (yoki TGF) eritmasida Mg ta'sir ettirib olinadi. Metalorganik birikmalar yuqori reaksiyon qobiliyatga ega bo'lib, ko'pgina sintezlarda ishlatiladi. Masalan, ularni suv yoki faol vedorodli birikmalar bilan parchalanganida uglerododlar olinadi.



4. Galogenli hosilarning tuzilishini aniqlash

Galogenli birikmalarga sifat reaksiyasi: rangsiz alanga beruvchi Cu sim (o'lovda cho'g'languncha qizdirib sovutilgan) yordamida modda o'lovga tutiladi, bunda alangada yashil rang paydo bo'lishi uning tarkibida galogen borligini isbotlaydi (Beylshteyn reaksiyasi). Modda spirtli eritmada Na metali bilan qaytariladi, hosil qilingan galogen anioni (F dan tashqari) kislotali muhitda AgNO_3 bilan cho'kma (AgCl , AgBr , AgI) hosil qiladi.

IQ-spektrida C-F bog'i $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, C-Cl bog'i $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, C-Br va C-I bog'lari esa yanada pastroq chastotali tebranishlar sohasida kuzatiladi.

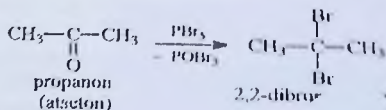
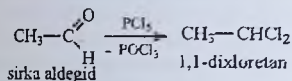
Xlorli hosilalar UB-spektrida 172 nm , bromli hosilalar 204 nm , yodli hosilalar esa 257 nm sohalarida namoyon bo'ladi.

Galogenlarning *dezekranlovchi effekti* ta'sirida ayni uglerod atomidagi protonga tegishli k.s. ^1H YaMR-spektrida 3 m.u. gacha kuchsiz maydon tomon siljiydi. 1-Yodpropanidagi $\text{CH}_2\text{---I}$ guruhi protonlari 3.17 m.u. (t., $J=6.8\text{ Gs}$), markaziy CH_2 guruh protonlari 1.86 m.u. (sektet, $J=6.8\text{ Gs}$), CH_3 guruh protonlari esa 1.02 m.u. sohasida triplet shaklida kuzatiladi.

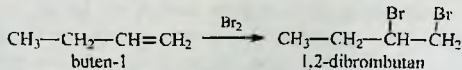
5. Di- va poligaloidli hosilalar

Agar bitta uglerod atomiga bir necha galogen atomlari bog'langan bo'lsa, C-X (X-galogen) bog' uzunligi sezilarli darajada qisqaradi. Masalan, C-F bog' uzunligi CH_3F da 0.139 nm , CHF_3 da 0.133 nm ga teng. Bog' uzunligining qisqarishi sababli poligalogenli hosilalarning reaksiyon qobiliyati alkilgalogenidlariga nisbatan kam bo'ladi. Ularning $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalariga kirishish qobiliyati ortadi.

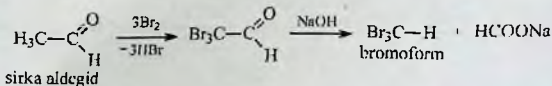
1. Bitta uglerod atomida ikkita galogen tutgan (*gem-*) digalogenli hosilalar sintez qilishning umumiy usuli aldegid yoki ketonlarga PCl_5 (yoki PBr_5) ta'sir ettirishdir. Bu reaksiyalar faolligi kam bo'lgan PCl_3 va PBr_3 lar bilan hormaydi:



2. Alkenlarga galogenlar birikishidan vitsinal digalogenalkanlar hosil bo'ladi:



3. *Galoformlar* (CHCl_3 -xloroform, CHBr_3 -bromoform, CHI_3 -yodoform) atsetaldegidga (etanolga, atsetonga) ishqoriy muhitda tegishli galogen ta'sirida olinadi. Masalan:

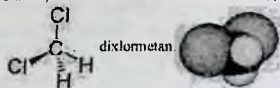


yoki umumiy holda:

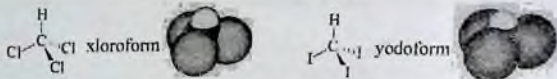


Digalogenli hosilalar suvda erimaydigan og'ir moylar yoki kristall moddalardir. Perfluoroglevodorodlar yuqori temperaturalarda (500°C gacha), kislota, ishqor va oksidlovchilar ta'siriga nisbatan sezilarli darajada barqaror bo'ladi.

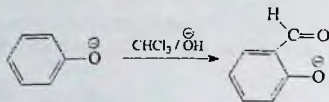
Metilencilorid (dixlorometan) CH_2Cl_2 yonmaydigan, oson uchuvchan suyuqlik, qayn.T. 40°C , suyuq.T. -96°C , erituvchi sifatida ishlatiladi, suvda erimaydi:



Xloroform (trixlorometan) CHCl_3 rangsiz, suv bilan aralashmaydigan suyuqlik, qayn.T. 61°C , suyuq.T. -64°C . Erituvchi sifatida, freonlar, teflon olishda ishlatiladi. Havoda yorug'lik ta'sirida zaharli gaz - fosgen COCl_2 hosil qiladi:



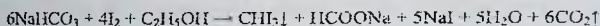
Xloroform organik birikmalar tarkibiga dixlorokarbon CCl_2 guruhini kiritishda (organik sintezda) ham ishlatiladi. Unga fazalararo kataliz sharoitida ishqorning suvli eritmasi ta'sir ettirilsa COCl_2 hosil bo'ladi. U fenol (pirrol va indol)larni *orto*-formullashda qo'llaniladi. Reaksiya natijasida aromatik aldegidlar olinadi (Reymer-Timan reaksiyasi).



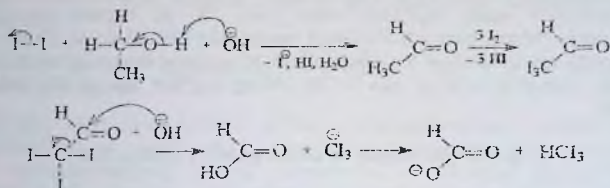
Shuningdek, dixlorkarbenning alkenlar bilan taʼsirdan siklopropan hosiltarini sintez qilinadi (Karash birkishi). Dixlorsiklopropan hosilalari piretroidlar, insektitsidlar olishda keng qoʻllaniladi.

Yodoform (triyodmetan) CHI_3 oʻziga xos oʻtkir hidli, limon-sariq rangli kristal modda (suyuq. T. 116°C). Suvda eritmaydi, spirtida kam, xloroform va dietil efirda yaxshi eriydi. Qadimdan stomatologiyada antiseptik sifatida, shuningdek, yuqumli yaralar va jarohatlarda surkov malhami (maz) shaklida ishlatib kelinadi.

Yodoform ham galoform reaksiyasida hosil boʻladi:

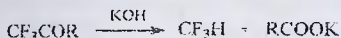


Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

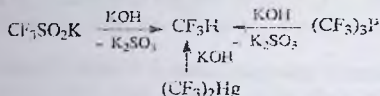


Yodoformni KI ning spirtli eritmasini elektroliz qilib ham olinadi.

Floroform CHF_3 (triflorometan, freon-23) organik inert birikma. Masalan, xloroformdan farq qilib, ishqorlar taʼsirida uning protoni ajralmaydi. U triflorsirka kislotasining dekarboksillanishida hosil boʻladi. Floroform dastlab yodoformga AgF taʼsirida olingan (Meslans, 1894y). Floroform xloroformga $\text{SbF}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HF}$ taʼsirdan, HgF_2 va CHBrF_2 reaksiyasidan, ishqorlarning triflorometil guruhi saqlagan karbonil birikmalarga taʼsirdan ham olish mumkin.



Ayrim triflorometil hosilalarga ishqorlar taʼsiri:



floroform modeli

Floroform yuqori bosimda -100°C gacha boʻlgan sovuq hosil qilishda va oʻta katta integral sxemalar tayyorlashda, yarim oʻtkazgichlar sanoatida SiO_2 va Si_3N_4 larga plazmali ishlov berishda, yuqori zichlik, kam zaharlilik va reaksion faol emasligi sababli oʻt oʻchirishda (DuPont - FE-13) ishlatiladi. Shuningdek, CHF_3 uchun $\text{pKa} = 25-28$ boʻlib, $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ olishda qoʻllaniladi. CHF_3 kuchli parnik gazidir. Uning 1tonnasi CO_2 ning 14800 tonnasi atmosferaga koʻrsatadigan zararli taʼsiri bilan teng. Floroformning atmosferada "yashash davri" 270 yilni tashkil etadi. Rivojlangan mamlakatlarda CHF_3 koʻp miqdorda ishlab chiqariladi, uning zararli

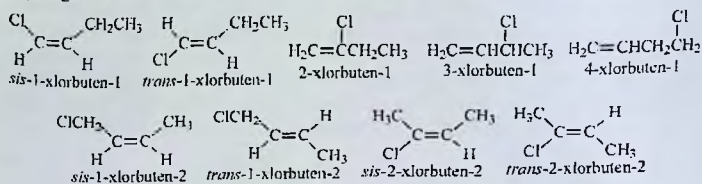
ta'sirlari elektrli plazma texnologiyasi yoki yuqori temperaturalarda yoqish orqali bartaraf etilishi mumkin.

Trixlorformetan CCl_3F (ftorixlorometan, freon-11) rangsiz, deyarli hidsiz suyuqlik, qayn.T. 23.8°C . Gaz holatida havodan 4.7 marta og'ir. Eng ko'p ishlatiladigan dastlabki sovituvchi (xlodon). Molekulasida uchta xlor atomi mavjudligi sababli ozon qatlamini yemirish faolligi juda yuqori. Uning ishlab chiqarilishi va ishlatilishi cheklangan (Monreal qaydnomasi).

Tetraxlorformetan CCl_4 (tetraxloruglerod, uglerod to'rt xlorid) – rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 77°C , suyuq.T. -23°C . Suvda eruvchanligi 0.08 g (25°C). Xona haroratida metallarga ta'sir qilmaydi, suv ishtirokida qizdirilganda ularning korroziyasiga olib keladi. Yuqori temperaturada suv bilan ta'sirlasib fosgen hosil qiladi. Sanoatda oddiy uglevodorodlar yoki CS_2 ni xlorlash orqali olinadi. Yonuvchan bo'lmasa ham o't o'chirish maqsadida ishlatilmaydi. Chunki qizigan metall sirtida suv ta'sirida u fosgenga o'tadi. Kiyimlarni kimyoviy tozalashda keng ishlatiladi. Narkotik ta'sirga ega bo'lib, uning bug'lari jigarga o'ta salbiy ta'sir ko'rsatadi.

6. To'yinmagan va siklik galoidli birikmalar

To'yinmagan monogaloidli birikmalar vakili xlorbutenning izomerlari quyidagilardir:



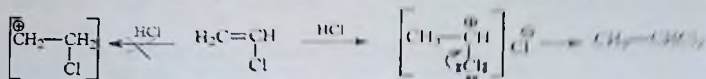
Birikma tarkibidagi galogen va qo'sh bog' yetarlicha yiroq joylashgan bo'lsa, ularning kimyoviy xossalari bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda namoyon bo'ladi. Shuning uchun biz ularning o'zaro yaqin joylashganida reaksiyon qobiliyatlarini qanday o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlarning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Atsetilenga vodorodgalogenidlar birikishidan qo'sh bog'li C atomida galogen bo'lgan galogenli hosilalar olinadi:

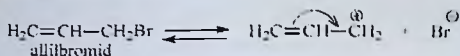


Bunday holda galogenning bog' hosil qilmagan elektron juftlari qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan tutashadi (+M ta'sir). Bu esa C-Cl bog'i uzunligining qisqarishiga (0.176 nm dan 0.169 nm gacha) va reaksiyon faolligining keskin kamayishiga olib keladi. Qo'sh bog'li C atomidagi galogenlar amalda faollikka ega

emas. Reaksiya qobiliyatining kamayishi qo'sh bog'da kamroq darajada bo'ladir. Masalan, vinilxlorid qo'sh bog'ning reaksiya qobiliyati etilxloridga nisbatan kam. Vinilxloridga vodorodgalogenid birikishi ham Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, chunki musbat zaryadi markazda bo'ladigan kation chunki 2. darajada musbat zaryad bo'ladigan (terminal) kationga nisbatan barqaror bo'ladir.



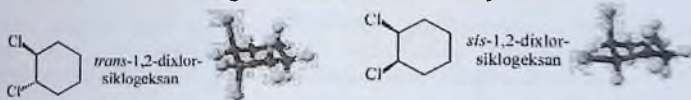
Nukleofil almashinish reaksiyasida allil holatidagi galogen atomining reaksiya qobiliyati yuqori bo'ladi. Chunki bunday birikmalarning disositsiatsiyalanish imkoniyati katta:



Hosil bo'lgan allil karbokationi π -bog' elektronlarining siljishi svaziga barqarorlashadi. Bunday kationning hosil bo'lishi alkilkationga nisbatan energetik qulaydir. Allilgalogenidning barcha almashinish reaksiyalari ko'pincha S_N1 mexanizmda borib, ularning tezligi alkilgalogenid-larnikiga nisbatan bir necha barobar katta bo'ladi. Ammo reaksiya sharoitiga qarab S_N2 reaksiyalar ham faol sodir bo'lishi mumkin.

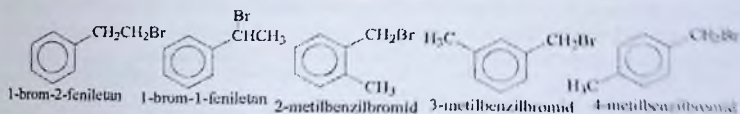
To'yinmagan galogenli hosilalar gaz yoki suyuq agregat holatlarda bo'ladi. Masalan, vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ (suyuq.T. -160°C , qayn.T. -14°C) zaharli rangsiz gaz. Kanserojen xossaga ega. Uning polimeri linoleum tayyorlashda ishlatiladi. Allilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ oson uchuvchan suyuqlik, suyuq.T. -136°C , qayn.T. 45°C . Allil spirti va glitserin olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

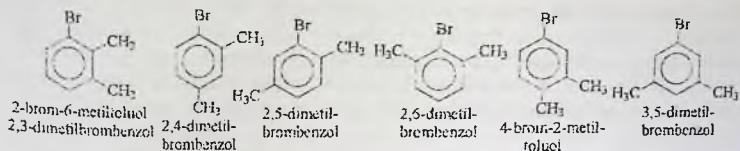
Alitsiklik 1,2-dixlorosiklogeksanda *sis-trans*- izomeriya kuzatiladi:



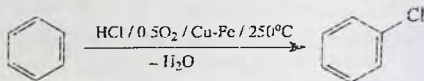
7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari

Tarkibi $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ formulaga mos keluvchi monogaloidli aromatik birikmalarning izomerlari va ularning nomlanishi quyidagicha bo'ladi:

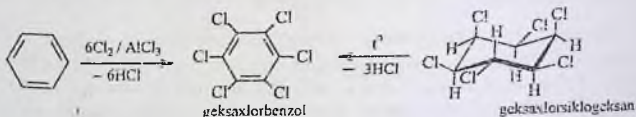




Benzolni HCl ishtirokida oksidlab xlorbenzol olinadi (Rashiga usuli):

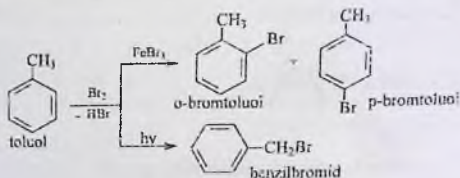


Benzolni to'la xlorlash yoki geksaxlorisiklogeksanni 300-400°C da qizdirish geksaxlorbenzolga olib keladi:

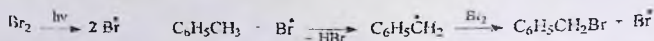


Benzolni fotokimyoviy xlorlash natijasida geksaxloran sintez qilinadi.

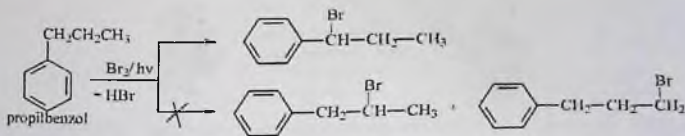
Alkilbenzollardagi H atomining galogenga almashinishi reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda aromatik yadroda yoki yon zanjirda sodir bo'lishi mumkin. Toluolning katalizatorlar (FeBr_3 , AlCl_3) ishtirokida, past haroratdagi brom bilan o'zaro ta'siridan aromatik yadroda almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Reaksiya elektrefil mexanizmida boradi:



Agar ushbu jarayon katalizatorlar ishtirokisiz, 100°C dan yuqori haroratda. UB-nur ta'sirida yoki peroksidlar ishtirokida olib borilsa, galogen asosan yon zanjirdagi metil guruhiga yo'naladi. Bunda reaksiya radikal almashinish mexanizmidan borib, benzilbromid hosil bo'ladi.

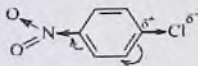


Yon zanjirni galogenlash har doim α -holatda sodir bo'ladi, chunki bu holda hosil bo'ladigan radikal eng barqaror hisoblanadi:

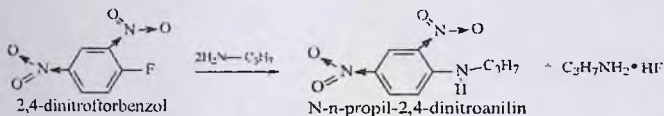


Benzol halqasiga bevosita bog'langan galogen atomi (vinilxloridagi xlor singari) π -bog' elektronlari bilan tutashish evaziga kam reaksiyon faollikka ega, α -holatdagi galogen esa allilgalogenidagi galogen kabi nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

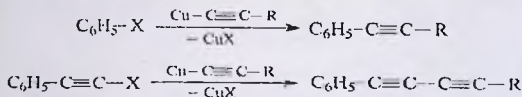
Benzol halqasida kuchli elektronakseptor guruhlarning (asosan o- va p-holatlarda) mavjud bo'lishi yadroga bog'langan galogenning nukleofil almashinish reaksiyalaridagi faolligini sezilarli darajada oshiradi.



Elektronakseptor guruh ta'sirida galogen bog'langan yadrodagi uglerod atomining $\delta+$ zaryadi ortadi. Elektron zichligi kamaygan ushbu C atomi nukleofil hujumiga oson uchraydi. Bu holda reaksiyon faollik namoyon qilmaydigan stor atomi ham oson nukleofil almashinishi mumkin:



Ushbu reaksiya oqsil molekulasidagi chetki aminoguruhni aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Aromatik galoid hosilalarning mis(I)atsetilenidlar bilan reaksiyasidan arilatsetilenlar sintez qilish mumkin (Kastro - Stefens):



Xlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (fenilxlorid) – o'ziga xos hidli, rangsiz yonuvchan suyuqlik, qayn.T. 131°C , suyuq.T. -45°C . Sanoatda benzolni Fe qipiqdari ishtirokida xlorlab olinadi. U muhim organik erituvchi, shuningdek, organik sintezda keng (masalan, fenol, dixlorbenzollar, bo'yoqlar olishda oraliq mahsulot sifatida) ishlatiladi.

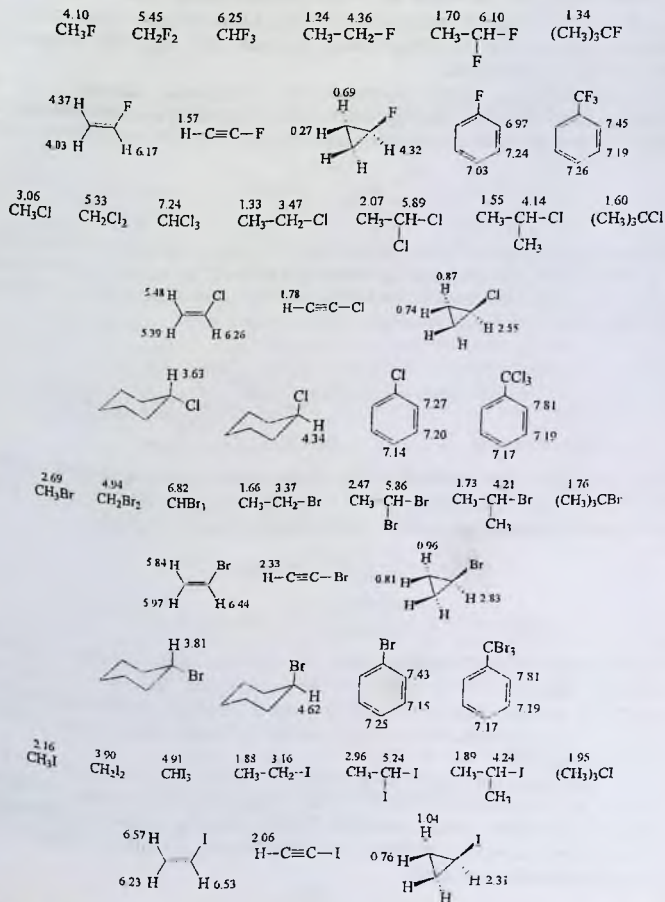
Benzilxlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (α -xlortoluol) - o'tkir hidli, ko'zni achishtiruvchi rangsiz suyuqlik, qayn.T. 179.3°C , suvda erimaydi, spirt, xloroform va boshqa organik erituvchilar bilan aralashadi. Benzil spirti, plastmassalar, plyonkalar, elektrizolyatsiyalovchi qoplamalar va laklar olishda ishlatiladi. Osonlik bilan Grinyar reaktivini hosil qiladi.

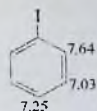
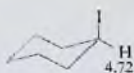
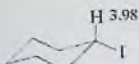


Xlorbenzol va
benzilxloridlarning
Styuart-Brigleb
modellari



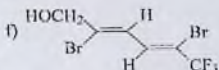
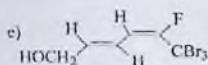
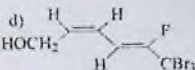
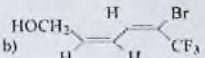
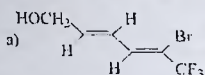
Uglevodorodlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlariga galogen atomlarining ta'siri quyida keltirilgan:





Savol va topshiriqlar

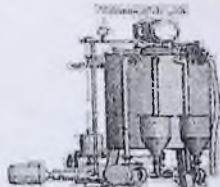
1. Tuzilishi quyida keltirilgan birikmalarning konfiguratsiyasini aniqlang:



2. Xlorli suvning 1,1,1-triflorbuten-2 bilan reaksiyasi mahsulotlarini nomlang.

3. Berilgan reaksiyalarning qaysilari S_N -turiga kiradi? a) Bromning 2-metilbutan bilan ta'siri; b) 2-brombutanga KI ta'siri; d) 1-brombutanga Na_2S ta'siri; e) PBr_3 ning butanol-2 ga ta'siri; f) etilbromidga C_2H_5OK ta'sirida efir olish; g) etilbromidga $(C_2H_5)_2S$ ta'siri; h) etanolga kons. H_2SO_4 ta'sirida etilen olish; i) benzilbromidga KCN ta'sirida bromning sian guruhga almashinishi;

j) KHS ning 2-brompropan bilan ta'siri; k) tiomoevevinaning 2-brompropan bilan ta'siri; l) 2-brompropanga NaOH ta'sirida spirt olish; m) brometanga CH_3ONa ta'sirida efir hosil bo'lishi?

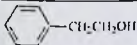
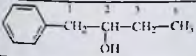


Farmatsevtik vakuum reaktorlari

XII BOB. GIDROKSIHOSILALAR

1. Spirtlarning izomeriyasi va nomenklaturasi

Molekulasi tarkibida bir yoki bir necha gidroksil guruh (-OH) tutgan alifatik uglevodorod hosilalari *spirtlar* deyiladi. Molekula tarkibidagi -OH guruhlar soniga ko'ra *bir atomli* (1ta OH), *ikki atomli* (2ta OH), *uch atomli* (3ta OH) va *ko'p atomli* *spirtlar* bo'ladi.

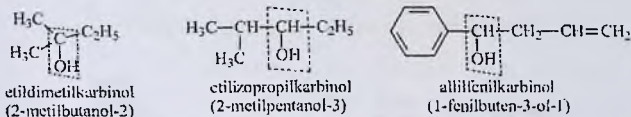
Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Ratsional nomenklaturadagi nomi
Metanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	Meil spirti Karbonol
Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Etil spirti Metilkarbinol
Propanol-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	n-Propil spirti Birlamchi propil spirti Etilkarbinol
Propanol-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Izopropil spirti Ikkilamchi propil spirti Dimetilkarbinol
Butanol-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	n-Butil spirti Birlamchi butil spirti Propilkarbinol
Butanol-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ikkilamchi butil spirti Metiletikarbinol
2-Metilpropanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izobutil spirti Izopropilkarbinol
2-Metilpropanol-2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Uchlamchi butil spirti Trimetilkarbinol
Fenilmetanol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	Benzil spirti Fenilkarbinol
2-Feniletanol-1		β -Feniletil spirti Benzilkarbinol
1-Fenilbutanol-2		Benziletikarbinol
2-Xlorometilbutanol-1	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	
4-Brom-2-etilbuten-2-ol-1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br-CH}_2\text{-CH=C-CH}_2\text{-OH} \end{array}$	

1-Brom-4-gidroksibutanon- 2	$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 & -\text{CH}_2- & \text{C} & -\text{CH}_2 \\ & & & \\ \text{OH} & & \text{O} & \text{Br} \end{array} $	
--------------------------------	---	--

Bir atomli to'yingan spirt (*alkanol*)larning gomologik qatori $C_nH_{2n-1}OH$ umumiy formulaga ega. Gidrosil guruh bog'langan C atomi turiga ko'ra ular *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi spirtlarga* bo'linadi.

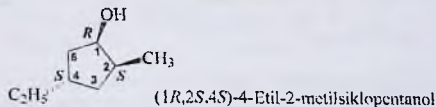
Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda mos uglevodorod nomiga *-ol* qo'shimcha qo'shiladi. Agar molekula tarkibida kattaroq funksional guruhlar ham mavjud bo'lsa, OH guruh *gidroksi-* yoki *oksi-* old qo'shimchalari bilan ko'rsatiladi. Asosiy C zanjiri sifatida tarkibiga C-OH guruhi bor eng uzun zanjir tanlanadi. Boshqa funksional guruhlar bor bo'lsa, ular ham (imkon qadar) asosiy zanjirga kiritiladi. Asosiy zanjirni raqamiashda OH guruh galogen, qo'sh bog', alkil guruhlariga nisbatan ustun bo'lib, asosiy zanjir OH guruh yaqin tomondan raqamlanadi.

Ratsional nomenklaturada spirtlar *karbinol (metil spirti)* hosilalari sifatida qaraladi yoki alkil guruhi nomiga spirt so'zi qo'shiladi:



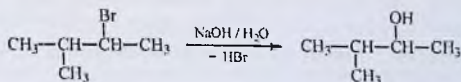
Metanol va etanolning shar-sterjenli va Styuart-Brigleb modellari

Butil spirtlarining (C_4H_9OH) quyidagi jadvalda keltirilgan izomerlaridan tashqari optik izomeri (butanol-2 da) ham mavjud. Uchta asimmetrik uglerod atomiga ega siklik spirtning nomlanishiga quyidagi misol keltirilgan:



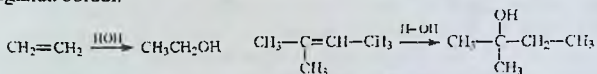
2. Spirtlarni olish usullari

1. Alkilgalogenidlarga ishqorning suvli eritmasi ta'sirida (ishqoriy sharoitdagi gidroliz) spirtlar olinadi. Bunda ishqor reaksiyaning tezligini oshiradi, hosil bo'lgan kislotani neytrallaydi, reaksiya nuvozanatini o'ngga siljitadi.

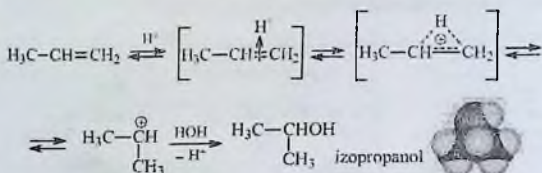


Ushbu nukleofil almashinish reaksiyasida uglerod skeleti o'zgar olmaydi. Galogenli hosilalar suvda kam eriydi, gidroliz qizdirish bilan boradi. Gidroliz tezligi quyidagi qatorda kamayadi: $RI > RBr > RCl > RF$, ya'ni yodli hosilalar eng oson gidrolizga uchraydi. Shuningdek, uchlamchi uglerod atomiga bog'langan galogen S_N1 -mexanizmida, birlamchi uglerod atomidagi galogen esa S_N2 -mexanizm bo'yicha gidrolizlanadi. Qo'shimcha reaksiya sifatida HBr ning tortib olinishi (alken hosil bo'lishi) ham kuzatiladi.

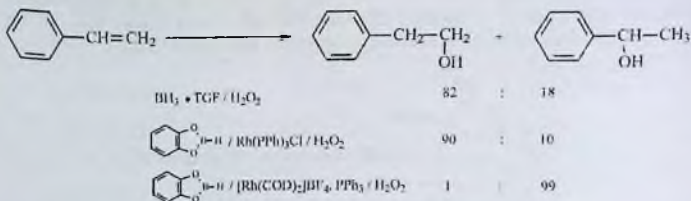
2. Etilen uglevodorodlarini *gidratlash* katalizatorlar (H_2SO_4 , $ZnCl_2$) ishtirokida qizdirilganda boradi.



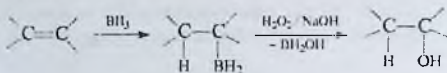
Proton katalizatorligida qo'sh bog' qutblanadi va nukleofilning hujumi osonlashadi. Elektrofil birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi:



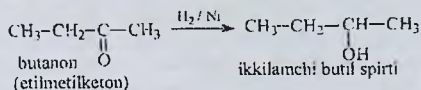
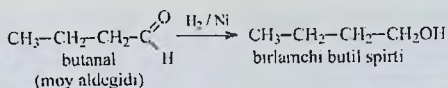
Organik sintezda spirtlarni olish uchun gidroborlash reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Masalan, stiroidan birlamchi va ikkilamchi spirtlar olishda katalizatorga bog'liq holda reaksiya yo'nalishi keskin o'zgaradi:



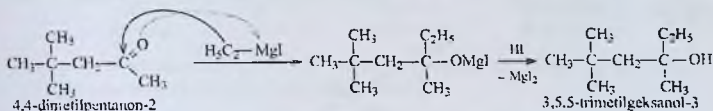
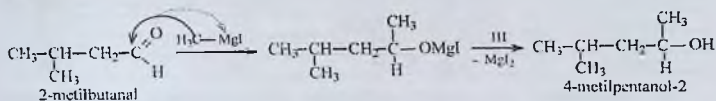
Boranning qo'sh bog'ga birikishidan hosil bo'lgan alkilboranlarni ishqor eritmasida H_2O_2 bilan parchalab tegishli spirtlar olinadi.



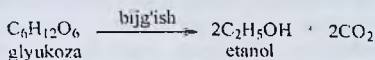
3. Aldegidlar qaytarilsa birlamchi spirt, ketonlar qaytarilganida ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:



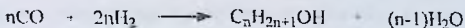
4. Laboratoriya amaliyotida aldegid va ketonlardan Grinyar reaksiyasi orqali murakkabroq tuzilishdagi ikkilanchi va uchlanchi spirtlar olish muhim ahamiyatga ega.



5. Tarkibida kraxmal bo'lgan o'simlik xomashyosini (guruch, kartoshka, bug'doy) bijg'itib sanoatda etil spirti olinadi. O'rmon (yog'och) sanoati chiqindilari tarkibidagi sellyulozaning gidroliz mahsulotlari bo'lgan uglevodlarni bijg'itib (oziq bo'lmagan xom-ashyodan) ham spirt ishlab chiqariladi. Bu usulda olingan *gidroliz spirti* (tarkibida 0.5% gacha metanol bo'ladi) kimyo sanoatida keng ishlatiladi.



6. Sintez gazdan spirtlar aralashmasi (sintol) hosil qilishda reaksiya sharoitini o'zgartirib ma'lum bir spirtning miqdori oshiriladi.



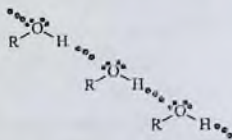
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

Dastlabki alkanol vakillarini molekulyar massasi yaqin bo'lgan uglevodorodlar bilan solishtirilganida ulardan keskin farq qilishi kuzatiladi. Spirtlarning uchuvchanligi tegishli uglevodorodlarga nisbatan kam, qaynash va suyuqlanish temperaturallari yuqori. suvda yaxshi eriydi.

Ayrim spirtlarning fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

Spirt	Formula	Quyn. T.°C	Suyuq. T.°C	Zichligi. g/ml
Metanol	CH ₃ OH	64	-98	0.7924
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	78	-117	0.7891
Propanol-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	-127	0.8044
Propanol-2	CH ₃ CH(OH)CH ₃	82	-88	0.7849
Butanol-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	118	-89	0.8096
Butanol-2	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	100	-89	0.8078
2-Metil-propanol-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH	108	-108	0.8008
2-Metil-propanol-2	CH ₃ C(CH ₃)(OH)CH ₃	83	25	0.7882
Pentanol-1	H ₃ C(CH ₂) ₄ OH	138	-78	0.8140
Etilenglikol	HOCH ₂ CH ₂ OH	197	-17	1.1155
Propandiol-1,2	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)CH ₃	189		1.0400
Propandiol-1,3	CH ₂ (OH)CH ₂ CH ₂ OH	214		1.0530
Glitserin	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	290	17	1.2600
Benzil spirt	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	205	-15	1.0500

Bu xossalardagi farq yuqori qutblangan OH guruhning molekulararo vodorod bog' hosil qilishi va spirt molekularining assotsiatsiyalanishi bilan bog'liq.



Spirtlarning qaynash temperaturasi alkilgatoridlar va oddiy efilarga nisbatan ham yuqori bo'ladi. Chunki vodorod bog'larni uzish uchun qo'shimcha energiya talab qilinadi. Vodorod bog'lar tufayli assotsiatsiyalangan (to'plangan) molekularning uchuqchanligi kamayadi.

Ekilamchi spirtilar birlamchi spirtilarga nisbatan past haroratda qaynaydi.

Dastlabki spirt vakillari suv molekulari bilan ham vodorod bog'lar hosil qiladi, u bilan aralashadi va unda yaxshi eriydi. Radikal o'lchami kattalashib borishi bilan suvda eruvchanlik kamayib, uglevodorodlarda eruvchanlik ortadi. Bir atomli yuqori molekulyar massadagi spirtilarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarnikiga yaqin bo'ladi.

Spirtlarda kislota yoki asosli xossasi yorqin namoyon bo'lmaydi. Ular yoki ularning suvli eritmalarini elektr tokini sezilarli o'tkazmaydi. Elektron donor alkil radikalni ta'sirida O atomining elektron zichligi yanada ortadi, O-H bog'ining dissotsiatsiyalanishi esa suvga nisbatan kamayadi.



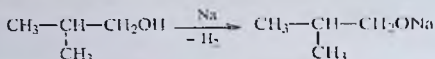
Suvli eritmada kislotali xossa $H_2O > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3COH$ qatorida kamayadi, gaz fazada aksincha, ortadi. Bu holat solvatlanish ta'siri bilan tushuntiriladi. Masalan, suvning OH⁻ ionlari suv molekulari

tomonidan yaxshi solvatlanadi. Katta hajmdagi $(CH_3)_3CO^-$ anioni esa kuchli solvatlanadi, chunki fazoviy to'sqinlik tufayli suv molekullari uning kislorod atomiga yaqinlasha olmaydi. Erituvchining solvatlovchi ta'siri bo'lmagan gaz fazada esa $(CH_3)_3COH$ suvga nisbatan kuchli kislotali xossa namoyon qiladi.

Spirtlarning kimyoviy reaksiyalarida $-OH$ guruhidagi vodorodning almashinishi, $-OH$ guruhning almashinishi yoki chiqib ketishi, shuningdek, OH guruhi, unga qo'shni H va C-C bog'lar birgalikda qatnashishi mumkin.

1. Gidroksil guruhidagi vodorod atomi qatnashadigan reaksiyalar:

Spirtlarda $-OH$ guruhidagi H atomi ma'lum darajada harakatchan bo'lib, almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, faol metallarning (odatda ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, Mg, Al) spirtga ta'siridan alkogolyatlar hosil bo'ladi va vodorod ajralib chiqadi.



Alkogolyatlar tegishli spirt nomiga mos holda nomlanadi:

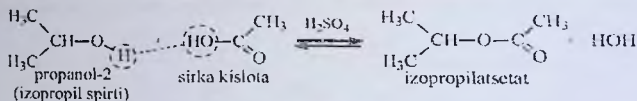
CH_3OLi	C_2H_5ONa	C_3H_7OK	$(C_4H_9O)_2Mg$
litiy metilat	natriy etilat	kaliy propilat	magniy butilat

Ular qattiq moddalar bo'lib, spirtida yaxshi eriydi. Natriy alkogolyatlari beqaror bo'lib, ozgina namlik ta'sirida ham gidrolizlanadi.

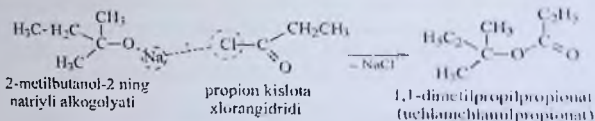


Metanol va etanol Na bilan shiddatli, keyingi spirtlar esa kuchsiz, yuqori molekulyar spirtlar faqat qizdirilganda reaksiyaga kirishadi. Alkogolyatlar hosil qilishda spirtlar kuchsiz kislotada xossalari namoyon qiladi.

Eterifikatsiya – spirt va kislotadan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasida spirt molekulasining harakatchan vodorod atomi qatnashadi. Reaksiya oz miqdordagi kuchli kislotada katalizatori ishtirokida yaxshi ketadi:

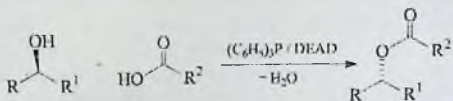


Kislotalarning galogenangidridlari bilan ham shu kabi reaksiya amalga oshadi. Bu reaksiyalarda odatda spirt o'rniga uning alkogolyati ishlatiladi:



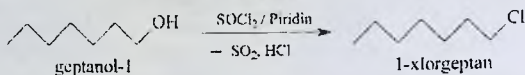
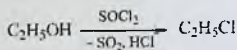
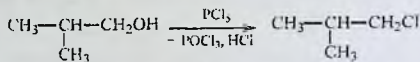
Trofenilsosfin va azodikarbon kislotasining dietil efiri ($C_2H_5O_2CN=NCO_2C_2H_5$, DEAD) ta'sirida spirtlarning OH guruhi turli funksional guruhlarga aylantiriladi

mumkin. Molekulararo dehidratlanish natijasida spirt konfiguratsiyasi o'zgaradi (Mitsunobi). Reaksiya zamonaviy organik sintezda katta ahamiyatga ega.



2. Spirtlardagi gidroksil guruhning almashinish reaksiyalari:

Spirtlarga fosfor, oltinugurt va vodorod galogenidlari ta'sir qilinganda -OH guruhning galogen atomiga almashinishi sodir bo'ladi.



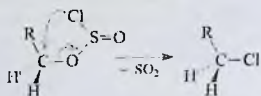
Tionilxloridning spirtlar bilan o'zaro ta'siri ikki xil mexanizmida borishi mumkin. Dastlab alkilxlorosulfit hosil bo'ladi:



a) So'ngra bog'ning geterolitik uzilishidan ionlar hosil bo'ladi:



b) Ikkinchi mexanizm S_{Ni} (i - internal) *ichkimolekulyar nukleofil almashinishdir*.



Reaksiya mexanizmini aniqlash uchun axial reagent xiral (optik faol) reagentga almashiriladi. S_{Ni} mexanizmida asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi saqlanadi.

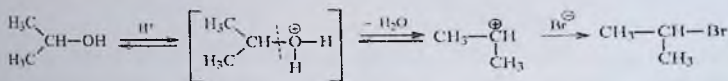
Spirtlarga vodorod galogenidlar ta'siri qaytar reaksiya bo'lib, reaksiyon muhitdan suv chiqarib yuborilganda muvozanat o'ng tomonga siljiydi, shuning uchun u suv tortib oluvchi moddalar (kons. H_2SO_4) ishtirokida olib boriladi:



Suvsiz spirt orqali gaz holdagi vodorod galogenid o'tkazish bilan ham alkilgalogenidlar olish mumkin. Reaksiya unumiga salbiy ta'sir qiluvchi suvni

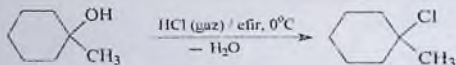
kamaytirish maqsadida HX o'rniga uning tuzi va kons. H₂SO₄ lardan ham foydalaniladi. Hosil bo'ladigan yengil qaynovchi alkilgalogenidlar reaksiya muhitidan chiqarilsa (haydash) reaksiya unumi ortadi.

Bu reaksiyalarda H⁺ dastlab kislorod atomiga birikib, oraliq oksoniy ionini hosil qiladi. U esa uchlamchi spirtlarda tegishli karbokation bilan muvozanatda bo'ladi. Karbokationga nukleofil (galogen anioni) hujumidan esa reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi.



Bu S_N1 reaksiyaning sxemasidir. Olingan spirtning tuzilishi va reaksiya sharoitiga bog'liq holda reaksiya S_N2 mexanizmda ham borishi mumkin.

Suvda erimaydigan uchlamchi spirtlar efir yoki tetragidrofuran eritmasida HX gazi ta'sirida tegishli galoidalkanlarni hosil qiladi.

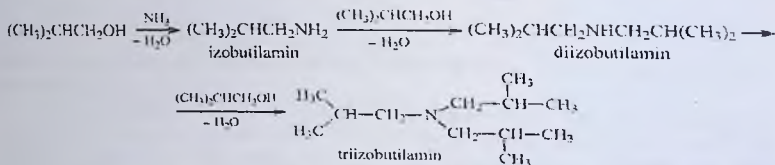


1-metilsiklogeksanol

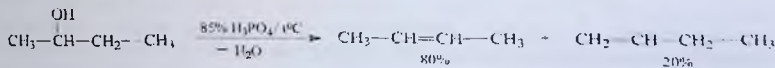
1-metil-1-xlorsiklogeksan

Birlamchi va ikkilamchi spirtlar bu reaksiyaga juda sekin kirishadi. Ulardan galogenli hosilalarga o'tishda konsentrlangan HBr (HI) eritmalari ishlatish samarali hisoblanadi.

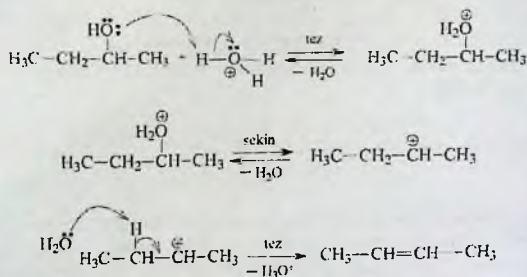
Spirtlarga Al₂O₃ ishtirokida 300°C haroratda NH₃ ta'siridan birlamchi aminlar sintez qilinadi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida ikkilamchi va uchlamchi aminlar ham hosil bo'ladi:



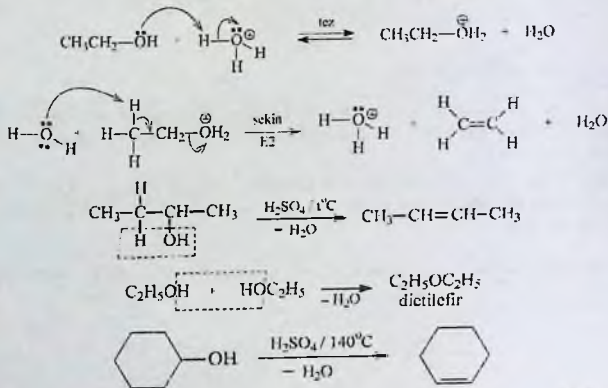
3. *Tartib olinish (eliminirlanish) reaksiyasi.* Spirtlarni ko'p miqdordagi kons. H₂SO₄ yoki suvsiz ZnCl₂ bilan qizdirilganda, shuningdek, spirt bug'larini 350-500°C haroratda qizigan Al₂O₃ solingan nay orqali o'tkazilganda degidratlanish hisobiga alkenlar hosil bo'ladi. Bunda H vodorod atomlari kam ugleroddan chiqib ketishi kuzatiladi (Zaytsev qoidasi).



Uglevodород radikali tuzilishiga bog'liq holda reaksiya E1 (uchlamchi va ikkilamchi) yoki E2 (bitlamchi) mexanizmda sodir bo'ladi. E1 mexanizm quyidagicha:

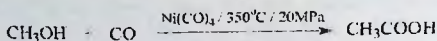


E2 mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:

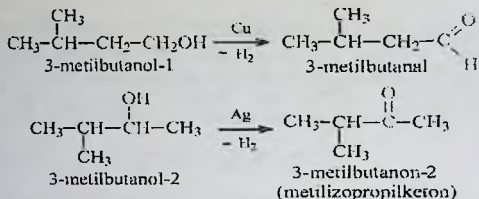


Ko'p miqdordagi spirtni H_2SO_4 bilan qizdirilganda yoki spirt bug'larini 140°C gacha bo'lgan haroratda qizdirilgan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ustidan o'tkazilganida alkenlar bilan bir qatorda oddiy efirlar ham hosil bo'ladi.

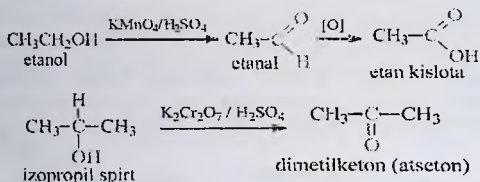
4. Oksosintez usulida metanoldan sirka kislotasi olinadi:



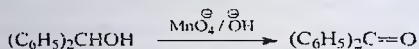
5. Spirtlarning oksidlanishi. Maydalangan Cu yoki Ag ustidan $200-300^\circ\text{C}$ haroratda birlamchi spirt bug'lari o'tkazilganda aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya spirt molekulasidan vodorodning chiqib ketishi - degidrogenlanish hisobiga boradi:



Birlamchi spirtlar kuchli oksidovchilar ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) bilan oksidlanganda aldegidlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aldegidlar kislotalargacha oksidlanishi ham mumkin, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:

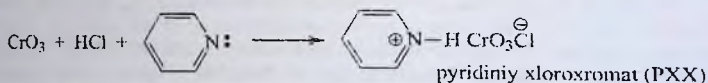


Difenilkarbinolning ishqoriy muhitda KMnO_4 ta'sirida oksidlanishi uning deyeriyli analogiga $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOH}]$ nisbatan 6.7 marotaba tez sodir bo'ladi. Demak, reaksiyada KIE kuzatiladi. Reaksiya tezligini C-H bog'ining uzilish bosqichi belgilaydi.



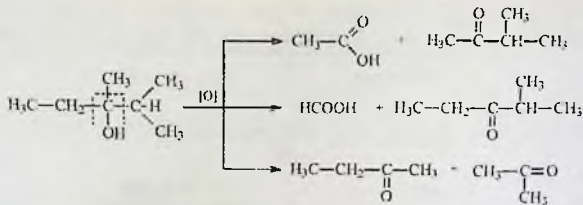
Xuddi shunday izopropil spirtini xromat kislota ta'sirida oksidlashda ham KIE kuzatiladi: $k_1/k_2 \approx 6$.

Odatda birlamchi spirtlarni oksidlab aldegid hosil bo'lishi bosqichida reaksiyani to'xtatish mushkil. Shu maqsadda piridiniy xloroxromat (PXX) ishlatiladi. Uni tayyorlash uchun suvli HCl eritmasida CrO_3 eritiladi, so'ngra piridin qo'shiladi, bunda PXX cho'kmaga tushadi.

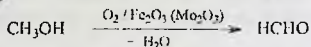


PXX bilan oksidlash aproton erituvchilarda, odatda CH_2Cl_2 eritmasida olib boriladi.

Uchlamchi spirtlarning oksidlanishi OH guruhga qo'shlni C-C bog'larining uzilishi bilan borib, reaksiya natijasida dastlabki spirtidan kam sondagi uglerod tutgan kislota va ketonlar olinadi.

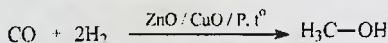


Metall oksidlari (Fe_2O_3 , Mo_2O_3) katalizatorligida metanolni formaldegidgacha oksidlash mumkin (Adkins-Peterson reaksiyasi):



4. Spirtlarning ayrim vakillari

Metanol (metil spirti, karbinol) yog'ochni quruq haydash yo'li bilan olinganligi sababli *yog'och spirti* ham deyiladi. U sanoatda CO va H_2 aralashmasini ZnO/CuO katalizatori ustidan (7 MPa va 250°C) o'tkazib olinadi.

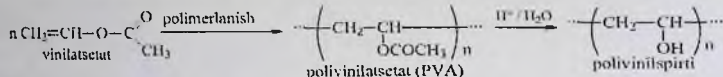


Etanol (etil spirti) neftning yo'ldosh gazlari tarkibidagi yoki neftni qayta ishlashda olinadigan etilendan sintez qilinadi. Shuningdek, o'rmon xo'jaligi chiqindilaridan gidroliz spirti olinadi. Etanol shakar moddalarining bijg'ituvchi zamburug'lar ta'sirida ($25-30^\circ\text{C}$) spirtli bijg'itish usuli bilan ham olinadi. Kartoshka va non qoldiqlari tarkibidagi kraxmalning bijg'ishidan tarkibida qo'shimchalari bo'lgan spirt hosil bo'ladi. Bu spirt qayta tozalanadi va 96% etanol tutgan azeotrop spirt - *rektifikat* holida ishlab chiqariladi. Etanol erituvchi sifatida, organik sintezda keng ishlatiladi.

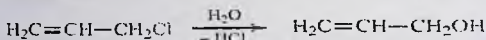
5. To'yinmagan spirtlar

To'yinmagan spirtlarning eng sodda vakili - *vinil spirt* $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ erkin holda mavjud emas, u qayta guruhlanish natijasida sirka aldegidini hosil qiladi. $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'iga OH guruh bog'langan birlamalar (*vinil spirtlar*) beqaror bo'lib, ular hosil bo'lish vaqtida karbonil birlamalarga aylanadi (Eltekov qoidasi). Vinil spirtlariga aldegid va ketonlarning enol shakllari sifatida qarash mumkin. MO AChK (atom orbitalarining chiziqli kombinatsiyasi) usuli bo'yicha hisoblashlarga ko'ra to'yinmagan aldegid va ketonlar qatorida *keto*-shakl *enol*-shakldan ko'ra ~ 70 kJ/molga qulay hisoblanadi. Bu enollarning barqaror emasligini ko'rsatadi.

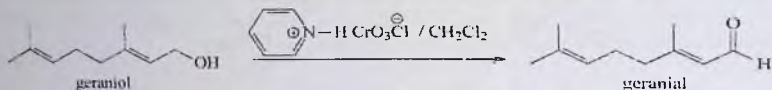
Vinil spirtlarining efirlari ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$, $\text{R}=\text{alkil}$, atsil) barqaror birikmalardir. Ular asosida olingan polimerlar muhim amaliy ahamiyatga ega. Ularni gidroliz qilib olinadigan polivinil spirti shaffof modda bo'lib, suvda eriydi:



Qo'sh bog'i -OH guruhdan ajralgan birikmalar molekulasida bifunksional tabiatli bo'lib, bu guruhlar mustaqil ravishda reaksiyalarga kirishadi. Masalan, allilxlorid gidrolizdan allil spirti olinadi.

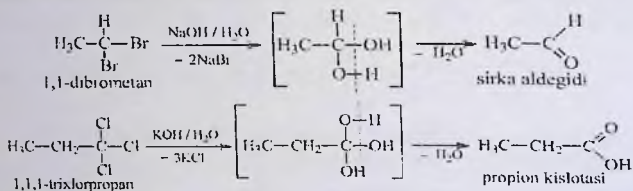


O'simliklarning efir moylaridan izoprenoid skeletiga ega bo'lgan allil spirtiga o'xshash to'yinmagan spirtlar ajratib olingan. Quyida geraniol tarkibidagi spirt guruhini PXX ta'sirida tanlab aldegidgacha oksidlash sxemasi keltirilgan:



6. Ko'p atomli spirtlar

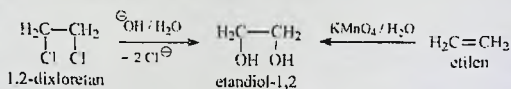
Ikki atomli spirtlar *diollar* deyiladi. Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq OH guruh tutgan birikmalar barqaror. Ular hosil bo'lish vaqtida aldegid, keton yoki karbon kislotalarga parchalanadi. Masalan:



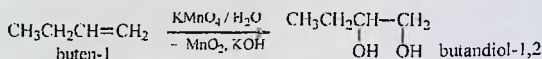
Elektronakseptor guruhlar ta'sirida bitta C atomida ikkita OH guruh tutgan birikmalar barqaror bo'lishi mumkin. Masalan, xloralgidrat va siklopropanon gidrati:



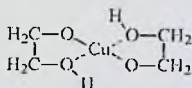
Etilenglikol (etandiol-1,2) – vitsinal spirt (α -glikol)larning birinchi vakili. Uni dixloretnanning gidrolizidan olish mumkin:



Alkenlarni KMnO_4 bilan neytral muhitda oksidlanganda ham α -glikollar hosil bo'ladi:

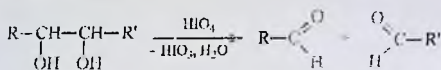


Glikollar bir atomli spirtlarning barcha kinyoviy xossalarini namoyon qiladi, bunda bir yoki ikkala $-\text{OH}$ guruh reaksiyada qatnashadi. Ularning kislota xossasi ($\text{pK}_{\text{a}(\text{etilenglikol})}=14.8$) bir atomli spirtlarnikidan yuqori bo'lib, $-\text{OH}$ guruhlardagi H atomlari nisbatan oson metallarga almashinadi. Shuningdek, glikollardagi H atomlari og'ir metall ionlariga ham almashinishi va xelat (kompleks) birikmalar hosil qilishi mumkin. Masalan, etilenglikol va yangi tayyorlangan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ suvda eruvchan, ravshan ko'k tusli kompleks birikma hosil qiladi:

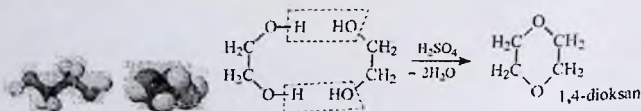


Odatda bunday birikmalarni erkin holda ajratish imkoni bo'lmasa-da, ular yorqin rangga ega bo'lganligi sababli glikollarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Glikollarga periyodat kislota (HIO_4) ta'sirida OH guruhlarni tutgan $\text{C}-\text{C}$ bog'i uzilib aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya α -glikol guruhi saqlovchi uglevodlar tuzilishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.



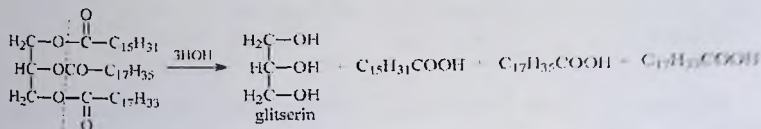
Etilenglikolni oz miqdordagi H_2SO_4 bilan qizdirilganda siklik oddiy efir – 1,4-dioksan hosil bo'ladi (Favorskiy reaksiyasi):



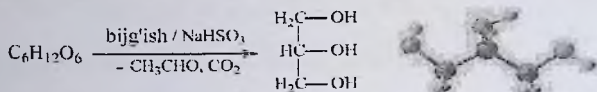
Etilenglikol (etandiol-1,2) texnikada ko'p ishlatiladigan moysimon suyuqlik (qayn.T. 198°C , suyuq.T. -11.5°C , $d=1.109$). Turli konsentratsiyali suvdagi eritmalari ichki yonuv dvigatellarini sovutishda (*antifriz*) ishlatiladi. Shuningdek, u

poliefirlarni (masalan, *lavsan*) olishda xom ashyo, uning efirlari esa lak ishlab chiqarishda erituvchi sifatida qo'llaniladi.

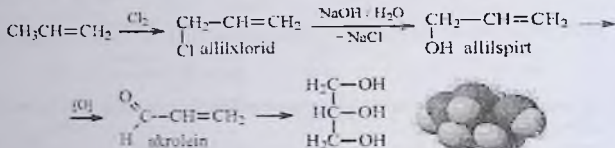
Uch atomli spirtlar tarkibida 3ta -OH guruh bo'lib, ular *tritolikar deyiladi*. Ularning dastlabki vakili *glitserin* (1,2,3-propantriol), qayn.T. 290°C (parhalanish), suyuq.T. 17°C. Uni yog'larning gidrolizidan olinadi. Glitserin uch xil hosila - mono-, di- va triglitseridlar hosil qiladi:



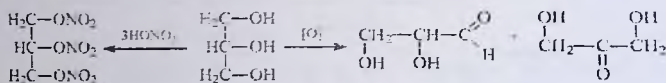
Uglevodlarni NaHSO₃ ishtirokida bijg'itishda ham glitserin hosil bo'ladi:



Glitserinni sintetik usulda olishda neft krekingida hosil bo'lgan propilen ishlatiladi:



Glitserin HNO₃ ta'sirida murakkab efir - trinitroglitserin, ohista oksidlanganda esa glitserin aldegi va dioksiatseton hosil qiladi.

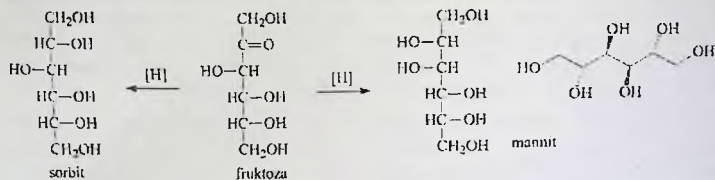


Glitserin parfyumeriya va qandolatchilikda, nitroglitserin tibbiyotda va tutunsiz porox olishda keng ishlatiladi. Glitserinning ko'p asosli karbon kislotalar bilan kondensatsiyasidan lak-bo'yoq sanoati uchun plenka hosil qiluvchi poliefir (alkid) polimer (smola)lari olinadi.

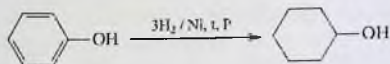
Ko'p atomli spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Ular odatda normal uglerod skeletiga ega bo'lib, uglevodlardan hosil bo'ladi. Gidroksil guruhlari to'rtta bo'lgan spirtlar - *eritritlar*, 5ta bo'lganlari - *pentitlar*, 6ta bo'lganlari - *geksitlar* deyiladi.

Mannit olti atomli spirt (aldit), shirin taamli rangsiz kristallar, suvda yaxshi eriydi, ko'plab o'simliklarda bo'ladi. Mannit va uning hosilalari sirt faol moddalar,

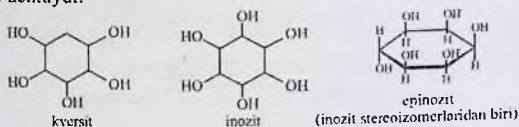
lak olishda, shuningdek, oziq-ovqat sanoati va parfyumcriyada ishlatiladi. Sanoat miqyosida mannit fruktozani qaytarib olinadi:



Siklogeksan qatori spirtlarining birinchi vakili siklogeksanol fenolni hidrogenlab olinadi.

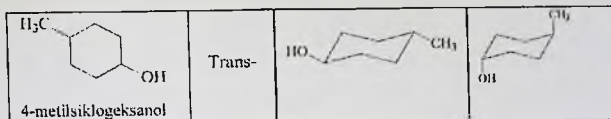


Bu qatordagi spirtlar ham o'simlik va hayvon organizmida (masalan, kversit, inozit va b.) ko'p uchraydi:

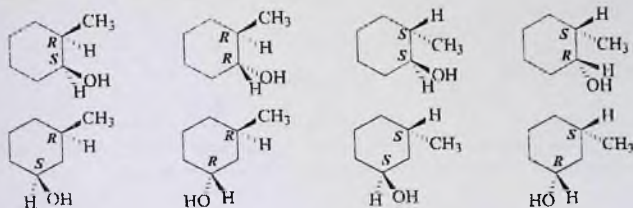


Quyida siklik spirtlar vakili - metilsiklogeksanolning tuzilish, konformatsion va geometrik izomerlari keltirilgan:

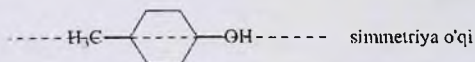
 2-metilsiklogeksanol	Sis-		
	Trans-		
 3-metilsiklogeksanol	Sis-		
	Trans-		
	Sis-		



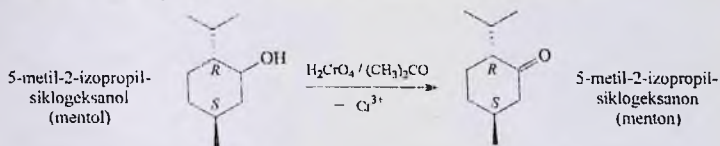
Ularning optik izomerlari quyidagicha:



4-Metilsiklogeksanol molekulasining simmetrikligi sababli optik izomerlari kuzatilmaydi:





Ikkilamchi siklik spirtning oksidlanishidan tegishli keton hosil bo'ladi:



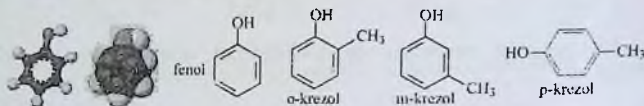
7. Fenollar

Aromatik halqaga -OH guruh to'g'ridan-to'g'ri bog'langan birikmalar *fenollar* deyiladi. Ayrim fenollarning fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

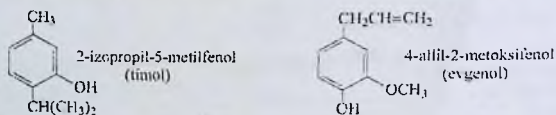
Fenol	Formula	Qayn.T.°C	Suyuq.T.°C	Zichligi. g/ml
Fenol	C_6H_5OH	182	41	1.0720
o-Krezol	$o-CH_3C_6H_4OH$	192	30	1.0470
m-Krezol	$m-CH_3C_6H_4OH$	203	11	1.0340
p-Krezol	$p-CH_3C_6H_4OH$	202	36	1.0350
Pirokatexin		245	105	
Rezorsin		277	110	

Gidroxinon		286	171	1.3
Pirogallol		parchalanadi	133	
Oksigidroxinon			140	
Flyuroglyutsin		parchalanadi	219	

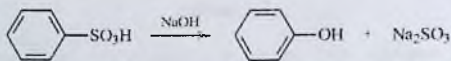
Fenol (oksibenzol) va uning metil- gomologlari (o-, m-, p-krezollar) toshko'mir smolasi tarkibida ko'p miqdorda bo'lib, andan olinadi:



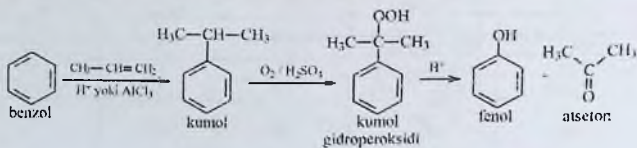
Fenol hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Masalan, *timol* antiseptik bo'lib, parfyumeriyada ishlatiladi. *Evgenol* turli efir moylari [masalan, chinnigul (гвоздика) moyi] tarkibiga kiradi:



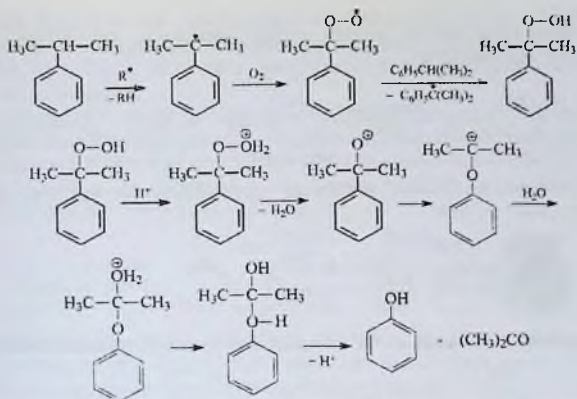
Benzolsulfokislolaning natriyli tuzi ishqor bilan suyuqlantirilganida nukleofil almashinish natijasida fenol hosil bo'ladi.



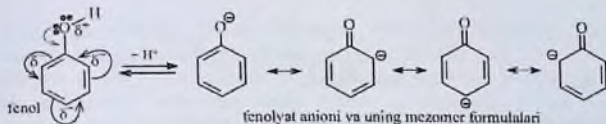
Benzoldan kumol orqali fenol olish sanoat miqyosida amalga oshiriladi:



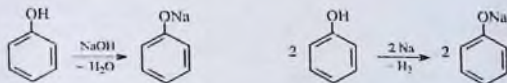
Bu usulda fenoldan tashqari atseton ham olinadi. Kumoldan fenol va atseton hosil bo'lishi dastlab radikal, so'ngra ion mexanizmda amalga oshadi:



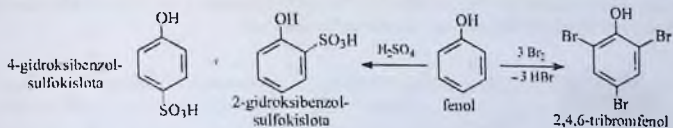
Alifatik spirtlardan (etanol $pK_a=18$) farq qilib, fenolda ($pK_a=9.8$) kuchsiz kislotalik xossasi namoyon bo'ladi. Fenol gidroksilidagi vodorod atomining harakatchanligi O atomi bo'linmagan elektron juftlarining benzol halqasidagi π -elektronlar bilan tutashishi (+M ta'sir) bilan tushuntiriladi:



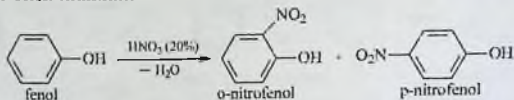
Spirtlardan farqli o'laroq, fenolga ishqorlar ta'sir ettirilganda fenolyatlar olinadi. Shuningdek, u ishqoriy metallar bilan ham tuz hosil qiladi. Ammo asosligi kam bo'lgan NaHCO_3 bilan ta'sirlashmaydi.



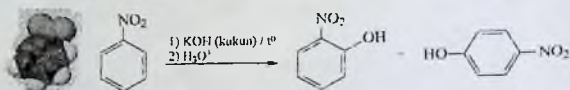
Gidroksil guruhning +M ta'sirida benzol halqasidagi *orto*- va *para*- holatlarda elektron zichlik ortadi, bu esa fenolning elektrofil almashinish reaksiyalariga boshqa aromatik birikmalarga nisbatan oson kirishishini taminlaydi:



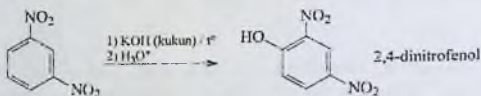
Suyultirilgan nitrat kislota ishlatib amaliy ahamiyatga ega bo'lgan mono-nitrofenollar olish mumkin:



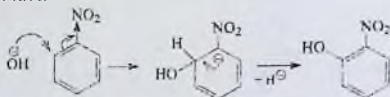
Nitrobenzolni KOH kukuni ishtirokida qizdirilganda o- va p-nitrofenollar aralashmasi hosil bo'ladi:



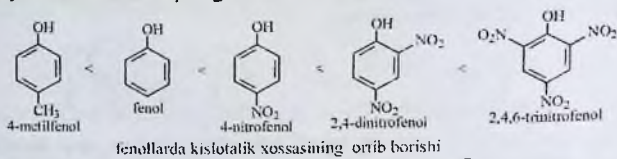
1,3-Dinitrobenzol molekulasiga OH guruh kiritish yanada oson sodir bo'ladi:



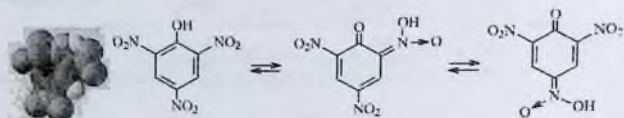
Oxirgi ikkita reaksiyada aromatik yadrodagi vodorodning OH guruhga nukleofil almashinishi kuzatiladi:



Chiqib ketuvchi gidrid-anioni ortiqcha nitrobenzol ta'sirida oksidlanadi. Benzol halqasidagi elektrondonor guruhlar fenollarning kislotalik xossasini kamaytiradi, elektronakseptor guruhlar esa oshiradi:

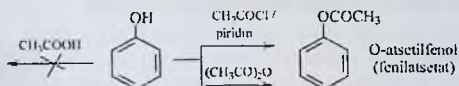


2,4,6-Trinitrofenol (*pikrin kislota*, $pK_a=1.5$) kuchi hatto HCl ga yaqinlashadi. Uning molekulasida bir-biriga tez o'tib turuvchi (dinamik) va birini ikkinchisidan ajratib bo'lmaydigan izomerlar - *tautomerlar* mavjud.

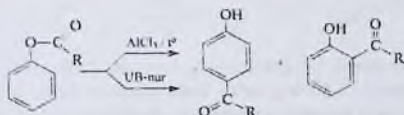


Ko'pchilik organik asoslar, shu jumladan alkaloidlar bilan yaxshi kristallanuvchi tuzlar hosil qilganligi sababli pikrin kislota ularni identifikatsiya qilishda ishlatiladi. U, ayniqsa, uning og'ir metall tuzlari polinitrobirikmalar kabi kuchli portlovchi moddalardir.

Fenollarda OH guruhidagi vodorod atomi harakatchan, ammo OH guruhining o'zi inertdir. Fenollarning xlorangidridlar (yoki anhidridlar) ta'sirida efirlarini olish birmuncha mushkul, kislotalar bilan esa oddiy sharoitda reaksiya umuman sodir bo'lmaydi (spirtlardagi eterifikatsiya reaksiyasiga solishtiring). Asoslar (masalan, piridin) ishtirokida esa bu reaksiya oson ketadi:

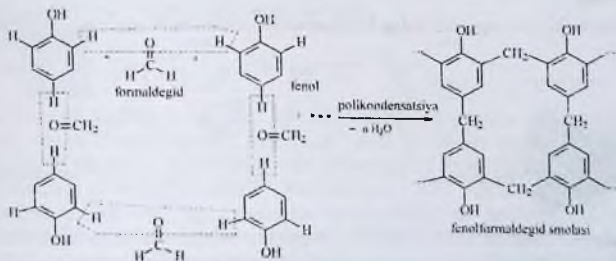


Fenollarning murakkab efirlari Lyuis kislotalari ishtirokida qizdirilganda *Fris qayta guruhlanishiga* uchraydi. Past haroratdagi reaksiyalarda *para*-atsilfenollar, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar (termodinamik barqaror) unumi yuqori bo'ladi.



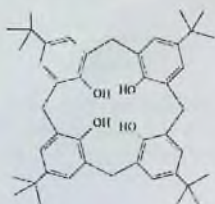
Fris qayta guruhlanishi UB-nur ta'sirida radikal mexanizmida katalizator ishtirokisiz ham sodir bo'ladi (*Fris fotoqayta guruhlanishi*).

Fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga juda faol bo'lganligi sababli kislotali eritmalar aldegidlar bilan o'zaro ta'sirlashadi. Arzon va keng ishlatiladigan *fenolformaldegid smolalar (bakelit)* olish shu reaksiyalarga asoslangan (Lederer-Manasse reaksiyasi). Reaksiya ishqoriy eritmalarda ham sodir bo'ladi:



Fenol va formaldegidning siklik oligomerlanishidan makrotsiklik birikmalar - *kaliksarentlar* olish mumkin (lot. "calix" piyola). Kaliksarentlar kimyosi Bayer tajribalari bilan boshlangan. U beuzaldegidning pirogallol bilan reaksiyasini HCN

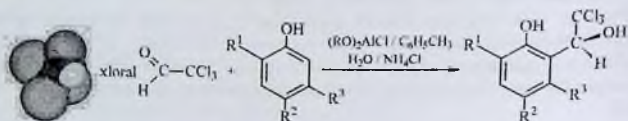
ishtirokida olib borgan, ammo hosil bo'lgan polimer tuzilishini aniqlashga erishmagan. Bayer bu turdagi birikmalarni to'qimachilik sanoatida bo'yoq sifatida ishlatishni taklif etgan. Bakelandning fenol va formaldegid kondensatsiyasidan bakelit olishi kaliksarenlar sohasidagi keyingi qadam bo'lgan. Fenolning *para*-holatidagi o'rinbosar polimerning tarmoqlanishiga yo'l qo'yinaydi. Masalan, *para*-uchl.-butilfenol va formaldegidning halqalanishi kation o'lchami va haroratga bog'liq bo'lib kinetik nazorat mahsuloti sifatida uchl.-butilkaliks[8]aren, termodinamik nazorat mahsuloti - uchl.-butilkaliks[4]aren, KOH yoki RbOH ishlatilganida esa uchl.-butil-kaliks[6]arenlarni hosil qiladi.



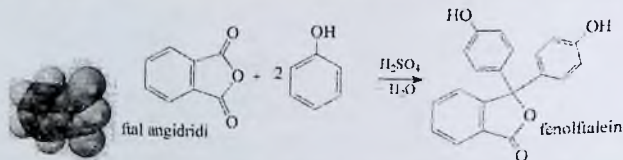
Para-uchl-butil-kaliks[4]aren tuzilishi va 3D tasviri



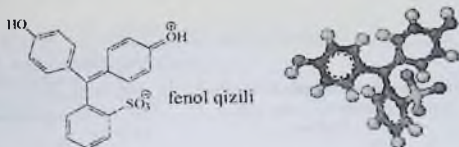
Fenol (va boshqa aromatik birikma)larning karbonil birikmalar bilan reaksiyalari organik kimyoda yangi C-C bog'larini hosil qilishda keng ishlatiladi. Masalan, katalizator sifatida stexiometrik nisbatdagi alkoksialyuminiiy xlorid qo'llanilib, almashgan fenollarni trixloratsetaldegid (*xloral*) ta'sirida *orto*-holatga alkillash mumkin:



Fenolning ftal anhidridi bilan kondensatsiyasidan fenolftalein hosil bo'ladi:

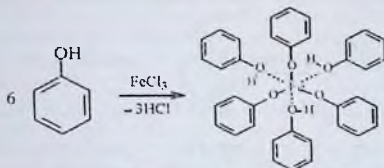


Fenol kristallariga 1:3 nisbatda ftal anhidridi, so'ngra H_2SO_4 qo'shib qizdirish va keyinchalik suv bilan ishlanganda fenol qizili cho'kmaga tushadi:



Fenol qizili (fenolsulfoftalein) – qoramtir-qizil rangli kukun, suvda erimaydi, spirt va atsetonda yaxshi eriydi. Kislota-asos indikator, rangi sariqdan (pH=6.8) qizilgacha (pH=8.4) oʻzgaradi. U tibbiyotda buyrak funksiyalarini aniqlashda ishlatiladi.

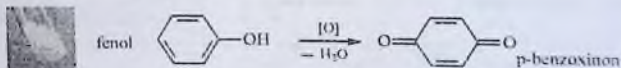
Koʻpchilik fenollar $FeCl_3$ eritmasi bilan rangli (havorang, binafsha, yashil yoki qizil) kompleks birikmalar hosil qiladi. Fenolning $FeCl_3$ bilan suvli eritmada hosil qilgan koʻk-binafsha rangli kompleksi quyidagi tuzilishga ega.



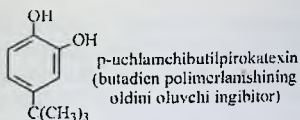
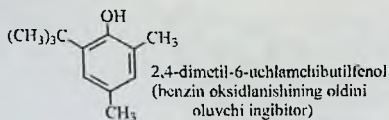
Fenollarga kislotali muhitda geksametilentetramin taʼsir qilinganda *orto*-holatga formillanish mahsulotlari (aldegidlar) hosil boʻladi (Daff reaksiyasi):



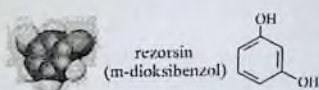
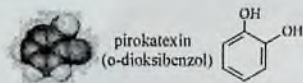
Fenollar oksidlanishga moyil, uzoq saqlanganda oksidlanib qoʻngʻir rangga kiradi. Fenolni xromli aralashma yoki $K_2Cr_2O_7$ bilan oksidlanganda p-benzoxinon va uning oksidlanish mahsulotlari hosil boʻladi:



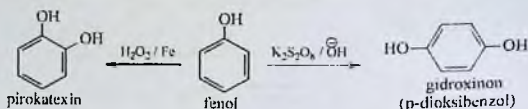
Fenol (karbol kislota) – rangsiz, havoda oksidlanib qoʻngʻir rangga kiradigan kristall. suyuq.T. $43^\circ C$. qayn.T. $182^\circ C$, $d=1.072$. Suvda oz eriydi. Fenol zaharli boʻlib, terini kuydiradi. U plastmassalar, pirkir kislota, salitsil kislota, boʻyoqlar, insektiitsidlar olishda ishlatiladi. Fenollarning juda suyultirilgan eritmaları bakteritsid xususiyatga ega. Shuning uchun fenol va krezollar tibbiyot va veterinariyada dezinfeksiyalovchi vositalar sifatida ishlatiladi. Alkillfenollar oson oksidlanganligi bois antioksidant (yoki ingibitor) sifatida qoʻllaniladi:



Tarkibida ikkita OH guruh tutgan fenollar *ikki atomli fenollar* yoki *dioksibenzollar* (masalan, pirokateksin, rezorsin, gidroxinon) deyiladi.

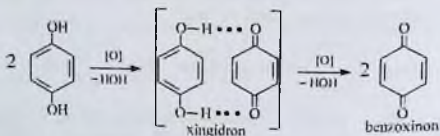


Fenolni Fe katalizatorligida H_2O_2 bilan oksidlab pirokateksin olish mumkin:

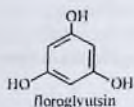
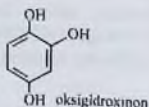
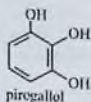


Bir atomli fenollarni ishqoriy muhitda kaliy persulfat bilan oksidlab ikki atomli fenollar olinadi (Elbs). Kumarinlar, flavonlar, kondensirlangan aromatik va azot tutgan geterohalqali birikmalarning oksihosilalari ham shunga o'xshash oksidlanadi. Elektron donor guruhlar ishtirokida reaksiya oson boradi. *Para*-holat band bo'lganda *orto*-hosilalar kam unumda olinadi.

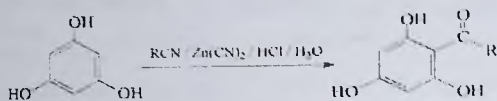
Ikki atomli fenollar ham fenollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, bunda OH guruhlardan biri yoki har ikkalasi qatnashishi mumkin. Tarkibidagi OH guruhlari soni ortib borishi bilan fenollarning oksidlovchilar ta'siriga barqarorligi kamayadi. Masalan, gidroxinonni oksidlovchilar ta'sirida osonlik bilan benzoxinonga o'tadi:



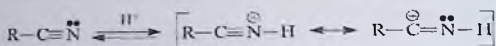
Uch atomli fenollarga *pirogallol* (1,2,3-trioksi-benzol), *oksigidroxinon* va *floroglyutsin* (1,3,5-trioksi-benzol) lar kiradi:



Pirogallol juda oson oksidlanganligidan uning ishqoriy eritmalari kistorod pazzini miqdoriy jihatdan aniqlashda ishlatiladi. Floroglyutsinni nitrillar taʼsirida atsilash mumkin. Reaksiya Gatterman-Adams reaksiyasiga oʻxshash sodir boʻladi.

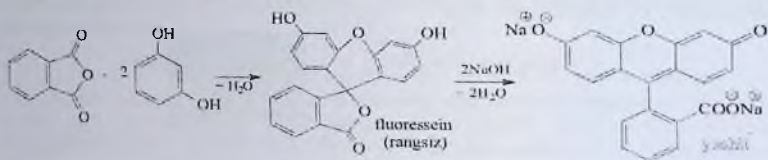


Reaksiyada nitrilning protonlanishidan elektrofil agent paydo boʻladi:



Pirokatexin - oq kristall modda, suvda yaxshi eriydi, qayn.T. 245°C, suyuq.T. 105°C. Boʻyoq ishlab chiqarishda, fotografiyada, dori vositalari olishda ishlatiladi.

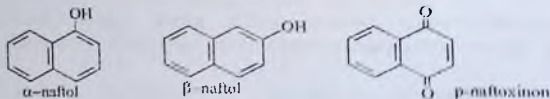
Rezorsin - oʻziga xos hidli, rangsiz kristall (notoʻgʻri saqlanganda oksidlanib pushli rangga kiradi), qayn.T. 277°C, suyuq.T. 110°C. Suv, etanol, dietilefiri, atsetonlarda yaxshi, xloroform, benzol, CS₂ da qiyin eriydi. Bugʻi va changi teri, koʻzning shilliq pardalari va nafas yoʻllariga taʼsir qiladi, yoʻtalga olib keladi. Ftal angidridining rezorsin bilan kondensatsiyasidan fluoresssein hosil boʻladi:



Barcha ftaleinlar kabi fluoresssein H⁺ ionining konsentratsiyasiga bogʻliq holda oʻz rangini oʻzgartiradi. Ishqoriy muhitda u yashil fluoresssensiya beradi.

Gidroxinon - qayn.T. 287°C, suyuq.T. 172°C. fotografiyada, organik boʻyoqlarni saqlashda ishlatiladi.

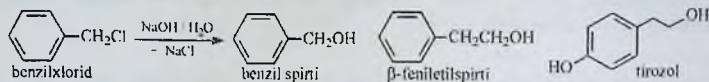
Naftalin hosilasi boʻlgan fenollar *naftollar* deyiladi:



α-Naftol (*1-gidroksinaftalin*) – sariq kristall, suvda kam, spirt, dietilefiri, xloroform, benzolda yaxshi eriydi, suyuq.T. 122°C, qayn.T. 286°C. U naftolsulfokislotalar, galogen- va nitronaftollar, azoboʻyoqlar olishda ishlatiladi.

β-Naftol – oq kristall kukun, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi, suyuq.T. 93°C, qayn.T. 351°C. U naftolsulfokislotalar, kauchuklar uchun antioksidantlar olishda, dori vositalarining analizida ishlatiladi.

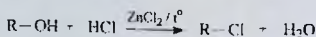
Tarkibidagi OH guruh aromatik halqada emas, balki yon zanjirda bo'lgan birikmalar *aromatik spirtlar* deyiladi. Ular spirtlarga xos (lekin fenollarga xos bo'lmagan), shuningdek, aromatik halqaga xos reaksiyalarga kirishadi:



Ularning vakillaridan biri - β -feniletil spirti parfumeriyada, xushbo'y efirlar olishda keng ishlatiladi. *Tirozol* [4-(2-gidroksietil)fenol] feniletilspirti hosilasi bo'lib, zaytun yog'i (olive oil) tarkibida murakkab efir holda uchraydi. U kardioprotektor ta'siriga ega.

8. Spirtlar va fenollarning tuzilishini aniqlash

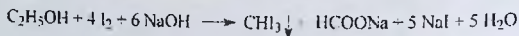
Xona haroratida ikkilamchi va uchlamchi spirtlar (birlamchi spirtlar odatda reaksiyaga kirishmaydi) *Lukas reaktivi* (kons.HCl va ZnCl_2) ta'sirida uglevodorodning galogenli hosilasiga o'tadi. Reaksiya jarayonida critma tagida dastlabki spirtidan ajraladigan alohida moysimon suyuqlik hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunda reaksiya vaqtini qayd qilib, ikkilamchi (5 daqiqadan keyin loyqalanish sodir bo'ladi) va uchlamchi spirtlarni (tez yoki uch daqiqagacha loyqalanish sodir bo'ladi) o'zaro farqlash mumkin.



Lukas reaktiviga salbiy (chapda) va ijobiy (o'ngda) reaksiya

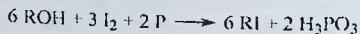
Ayrim birlamchi spirtlar ham (allil yoki benzil) Lukas reaktiviga ijobiy reaksiya beradi.

Yodoforn namunasi R-CH(OH)-CH_3 tarkibli spirtlar va R-C(O)-CH_3 tarkibli ketonlarni aniqlashda ishlatiladi:



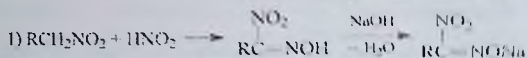
Funksional guruh o'rniga nisbatan $\alpha\text{-CH}_3$ guruh tutgan birikma (spirt va keton)larning ushbu reaksiyasida o'ziga xos hidli sariq yodoforn cho'kmaga tushadi.

Meyer testi - birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan olingan nitrobirikmalarning nitrit kislotasi bilan hosil qilgan birikmalari asosida spirtlarni o'zaro farqlash imkonini beradi. Dastlab spirtlar galogenli hosilaga o'tkaziladi. So'ngra ulardan nitroalkan olinadi:

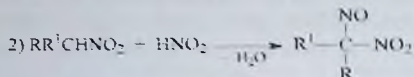


Nitroalkanlarning HNO_2 bilan o'zaro ta'siri 3 xil bo'ladi:

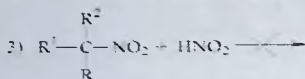
Eritma qizil rangga kiradi (nitrol kislotasining natriyli tuzi $\text{RC}(\text{NO}_2)=\text{NO}(\text{Na})$)



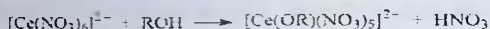
Eritma ko'k rangga kiradi:



Eritmaning rangi o'zgarmaydi (reaksiya sodir bo'lmaydi):



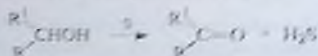
Serat namunasi - spirtlarning HNO_2 dagi ammoniy seriy (IV)geksanitratini (sariq) eritmasi bilan o'zaro ta'siri natijasida qizil rangli o'tish komplekslari hosil bo'ladi, so'ngra spirtning oksidlanishi va Ce(IV)ning Ce(III) anioniga qaytarilishi hisobiga rangsizlanadi. Suvda erimaydigan spirtlar dioksan yoki atsetonitrilda eritilib, ushbu reaksiya o'tkaziladi.



Oksidlanish namunasi - birlamchi va ikkilamchi spirtlar *Jons reaktivi* (CrO_3 ning H_2SO_4 dagi eritmasi, qovoq rang) bilan oksidlanishidan (karbon kislota yoki ketongacha) yashil yoki ko'k rang paydo bo'ladi (xrom(III)tuzlari). Namunaning o'ziga xosligi - ikki soniya davomida rang o'zgarishi kuzatiladi, keyingi o'zgarishlarga e'tibor berilmaydi.

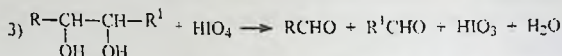
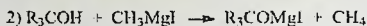


Sulfid namunasi - ikkilamchi spirtlar oltingugurt bilan qizdirilganida H_2S hosil qiladi. U esa qo'rg'oshin atsetat bilan qora cho'kma beradi:

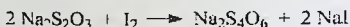


Spirtlarning miqdoriy analizi Bunday usullardan biri sterefikatsiya (1) reaksiyasiga, boshqasi faol vodorodni aniqlashga (2) asoslangan. Glikollar uchun peryodat kislotasi bilan oksidlash (3) usuli ishlatiladi.

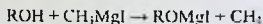




Eterifikatsiya usulida sirka yoki ftal angidrididan foydalaniladi. Reaksiyada hosil bo'lgan kislotalari NaOH yordamida titrlab dastlabki spirtning miqdori aniqlanadi. Glikollarni aniqlashda esa HIO₄ ning qaytarilishidan hosil bo'lgan HIO₃ ning KI bilan o'zaro ta'siridan ajraladigan yodni titrlash usulidan foydalaniladi:

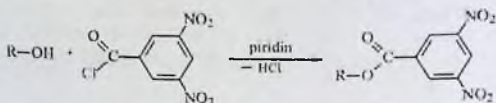


Faol vodorodni aniqlash usulida reaksiyada ajralayotgan metan aniqlanadi (Chugaev-Serevitinov usuli). Birikmaning absolyut dietilefiri, diizoamilefiri, anizol yoki piridindagi eritmasi Grinyar reaktivi bilan aralashtirilganida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Shu usulda spirtlardan tashqari fenollar, tiollar, karbon kislotalari, aminlar, atsetilening monoalmashgan hosilalarini aniqlash mumkin. Usulning aniqligi 3-5%ni tashkil etadi. Tarkibida faol vodorod tutgan birikmalar ko'p uchrashi sababli usul asosan tarixiy ahamiyatga ega.

Spirt va fenollarni identifikatsiya qilishda ularni 3,5-dinitrobenzoilxlorid bilan atsillashdan foydalaniladi. Bunda yaxshi kristallanuvchi efirlar olinadi, ularning suyuq T.lari orqali qaysi spirt yoki fenol ekanligi aniqlanadi:



Yuqori molekulyar spirtlardan farqli o'laroq fenollar ishqorlarning suvli eritmalarida yaxshi eriydi. Fenollarning ishqorli eritmalariga CO₂ ta'sir ettirilganida ular erkin holda ajralib chiqadi. Bu bilan ular karbon kislotalardan ham farqlanadi.

Fenollarning FeCl₃ bilan sifat reaksiyasi yuqorida keltirilgan.

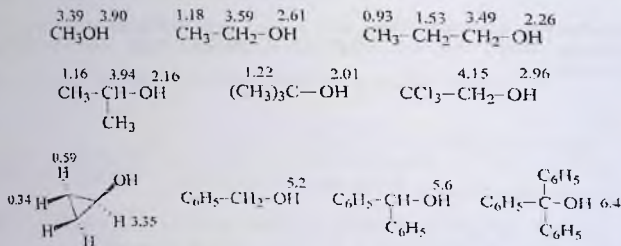
IQ-spektroskopiyu. Spirtlar va fenollardagi OH guruhning valent tebranishlari 3650-3200 cm⁻¹ sohasida keng kuchli tebranish chiziqlariga ega. Tor yutilish chiziqlari ularning faqat suyultirilgan eritmalaridagina kuzatiladi. Nisbatan yuqori konsentratsiyali eritmalarda esa vodorod bog'lar mavjudligi sababli bu yutilish chiziqlari past chastotali (3400-3200 cm⁻¹) sohaga siljigan va qo'shilib ketgan bo'ladi. Fenollardagi C-O valent tebranishlari (1230 cm⁻¹) spirtlardagi shunday bog' tebranishlaridan (1200-1050 cm⁻¹) biroz farq qiladi. Bunda OH guruhning valent tebranishlari N-H guruh, alkinlardagi C-H guruh va suvdagi bog'larga mos yutilish chiziqlariga yaqin sohalarda bo'lishini hisobga olish zarur. C-C guruhning

valent tebranishlari C-F, C-N, N-O, P-O, C=S, S=O, P=O, Si-O, Si-H guruhlarning valent tebranishlariga mos kelishi mumkin.

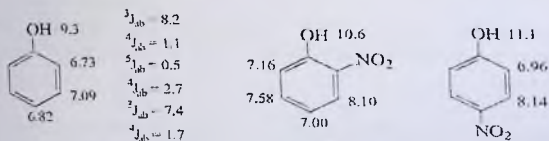
UB-spektroskopiya spirtlarning (~200 nm) identifikatsiyasida ishlatilmaydi. Fenollardagi aromatik halqa UB-spektrning ~250 nm sohasida yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

YaMR-spektroskopiya spirtlarni aniqlashda keng ishlatiladi, ammo spektrga erituvchi tabiati va tashqi omillar sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun protonlarning xarakterli k.s. qiymatlari (TMSGa nisbatan m.u., δ) toza moddalar uchun yoki ularning DMSO, CDCl_3 dagi eritmaları uchun olinadi. Alifatik va alitsiklik spirtlar uchun δ 0.5-3.0 (DMSOda 4-6). Spirtlardagi ^{13}C yadrolarining k.s. qiymatlari (TMSGa nisbatan m.u., δ) 50-100 sohada kuzatiladi. Gidroksil gurubi tutgan birikmalar uchun ^{17}O yadrolaridagi impulsli Fure-spektroskopiya usuli ham ishlatiladi. Birlamchi spirtlarda (etanol: $\delta=5.9$ m.u.), ikkilamchi spirtlarda (izopropanol: $\delta=39.8$ m.u.) va uchlamchi spirtlarda (uchl.butanol: $\delta=62.3$ m.u.) siljish qiymatlarining H_2^{17}O suvga nisbatan katta farq qilishi molekula tuzilishini aniqlash yoki tasdiqlash imkonini beradi.

Gidroksil guruh ^1H YaMR-spektrda qo'shni vodorod atomlari signallarining kuchsiz maydon tomon siljishiga sabab bo'ladi. Gidroksil guruhining protoni esa erituvchi, temperatura va konsentratsiyaga (vodorod bog'lar) bog'liq holda turli sohalarda kuzatiladi. U $\delta=4-7$ m.u. sohada keng chiziq hosil qiladi, vodorod bog'lari mavjud bo'lganida esa kuchsiz maydon tomon siljiydi ($\delta=6-12$ m.u.). Ayrim spirtlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarga tegishli k.s. qiymatlari quyidagicha:



Fenol, o- va p-nitrofenollarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari:



Mass-spektrometriya. Alifatik spirtlarning mass-spektrida kuchsiz molekulyar M^+ ion signallari bo'ladir. Yuqori molekulyar va ko'p tarmoqlangan spirtlarda molekulyar ion kuzatilmaydi. Shuning uchun alkanollarga oksoniy ionlari hosil qilib parchalanishlar yoki alkenlar hosil bo'ladigan tortib olinish reaksiyalari xarakterlidir. Birlamchi spirtlarga m/z 31, ikkilamchi spirtlarga m/z 45, 59, 73 ..., uchlamchi spirtlarga m/z 59, 73, 87 fragmentlar xarakterli. Suv va alken ajralishida $[M-46]^+$, $[M-74]^+$, $[M-102]^+$... ionlari xarakterli cho'qilar hosil qiladi.

Fenollar gaz-suyuqlik xromatografiasida (harakatsiz faza – karbopak G+0/1% SP-1000, kolonka temperaturasi 225°C): fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, o-etilfenol, m-etilfenol, p-etilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4+2,6-dimetilfenol, 2,3+3,5-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol ketma-ketligida ajraladi.



Savol va topshiriqlar

1. Izoamil spirtidagi OH guruhni bromga almashtirish uchun keltirilgan qaysi reagentlardan foydalanish mumkin? a) brom, b) HBr, d) KBr, e) PBr₃.

2. C₂H₅ONa ning spirtidagi eritmasi bilan 1-fenil-2-xlorpropaning reaksiyasidan hosil bo'ladigan asosiy mahsulotni nomlang.

3. Butanol-1 dan 1-iodbutan sintez qilishning eng qulay usulini tanlang: a) degidratlash, so'ngra HI birikishi, b) HI ta'siri, d) yod va qizil fosfor ta'sir ettirish, e) HBr, so'ngra KI ta'sir ettirish?

4. Konsentrlangan xlorid kislotasi bilan aralastirilganda quyidagi qaysi spirtlar osonlik bilan xloridlar hosil qiladi? a) butanol-1, b) 2-metilbutanol-2, d) 2,3-dimetilbutanol-1, e) 2,3-dimetilbutanol-2.

5. Izopropil spirtining IQ-spektrida quyidagi yutilish chiziqlari mavjud (cm⁻¹): 3440, 2962, 2930, 2880, 1460, 1380, 1365, 1150, 950. Ular qanday atomlar guruhi tebranishlariga mos keladi?

6. Fenollarning murakkab efilari *Fris qayta guruhlantirishiga* uchraganda past haroratda *para*-atsilfenollar unumi, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar unumi yuqori bo'lishini qanday izohlash mumkin?

XIII BOB. ODDIY EFIRLAR

Spirt yoki fenollardagi OH guruh vodorodining biror guruhga almashgan hosilalari *efirlar* deyiladi. Ushbu radikal tabiatiga bog'liq holda efirlar uch ta'rif bo'ladi:

1) uglevodorod radikali (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -, C_6H_5 - kabi) asosidagi oddiy (*dialkil*) efirlar;

2) *noorganik kislotalarning murakkab efirlarida* kislorodli *noorganik kislota* qoldig'i ($-\text{NO}$ -, $-\text{NO}_2$ -, $-\text{SO}_3\text{H}$) bo'ladi;

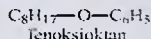
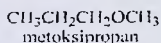
3) *karbon kislotalarning murakkab efirlarida* u karbon kislota qoldig'i, ya'ni atsil guruhi (CH_3CO -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ -, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -) bo'ladi.

Shuningdek, oddiy efirlar tarkibiga ikki va undan ortiq sondagi oddiy efir bog'lari ham bo'ladi.

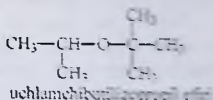
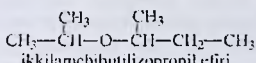
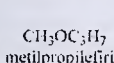
1. Oddiy efirlarning turlari, nomenklaturasi va izomeriyasi

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra oddiy efirlarni nomlashning ikki usuli mavjud:

1) Uglerod zanjiri katta radikal asos sifatida olinib kichigi unga old-qo'shimcha (alkoksi- yoki ariloksi) bo'lib qo'shiladi:

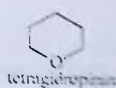
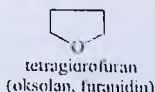
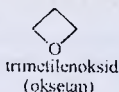


2) Radikallar nomi va efir so'zlaridan foydalanish orqali nomlanadi:



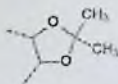
Oddiy efirlarda uglevodorod radikali tuzilishiga bog'liq bo'lgan odanagi izomeriya (ikkilamchibutilizopropil efiri va uchlamchibutil-izopropil efiri) va tuzilish izomeriyasining boshqa shakli – *metameriya* (ajratilgan uglerod atomlarining izomeriyasi) kuzatiladi. Masalan, dietilefir va metilpropil efirlar o'zaro metamerlar hisoblanadi.

Aromatik tabiatga ega bo'lmagan siklik oddiy efirlarning xossalari (etilenoksid bundan mustasno) alifatik oddiy efirlarga o'xshash bo'ladi:

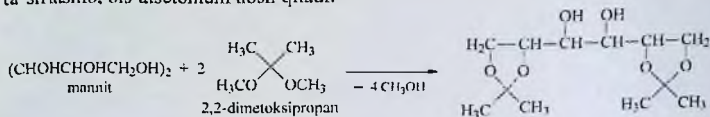




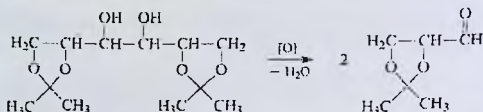
Atsetonid – ikki atomli (diol) spirtning atseton bilan hosil qilgan siklik ketal. Uni sistematik nomenklaturada *izopropiliden ketal* deyiladi. 1,2-Atsetonidlarning umumiy tuzilishi quyidagicha:



Atsetonid 1,2- va 1,3-diollar, shuningdek, uglevodlarning himoya guruhi sifatida ishlatiladi. Masalan, mannit (geksazol) 2,2-dimetoksiopropan bilan o'zaro ta'sirlashib, bis-atsetonidni hosil qiladi.

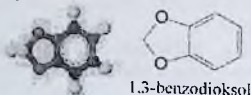


Bis-atsetonidning oksidlanishidan glitserin aldegidi atsetonidi olinadi:



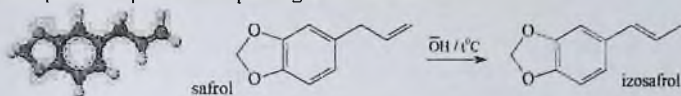
Himoya guruhini suyultirilgan kislotada ta'sirida ketalni gidriliz qilib olib tashlanadi.

Oddiy efir bog'lari benzol halqasiga bog'langan birikmalar ham keng tarqalgan. Metilendioksi guruhi metilen ko'prigi orqali bog'langan ikkita kislorod atomidan iborat. U asosan fenil kabi aromatik qismlarga bog'langan holda uchraydi. *1,3-Benzodioksol* (1,2-metilendioksi-benzol, metilendioksifenil) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{CH}_2$ benzol hosilasi va geterotsiklik birikma bo'lib, rangsiz suyuqlik. Metilendioksifenil guruhi saqlagan birikmalar biologik faol bo'lib, ular orasida pestitsidlar va dori vositalari topilgan. 1,3-Benzodioxolni katexol va digaloidmetanlardan sintez qilindi.



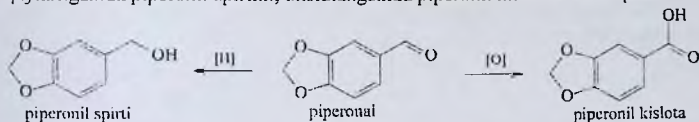
Metilendioksi guruhi ko'plab efir moylari tarkibida uchraydigan tabiiy birikma *safrol* tarkibiga kiradi. U fenilpropanoidlar sinfiga mansub bo'lib, spirt, mineral

yog'lar va organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi, ammo azcotrop aralashma hosil qiladi. Ishqorlar bilan qizdirilganda izomerlanadi.

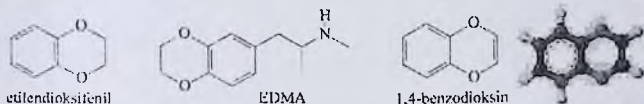


Safrol dastlab CH_2I_2 ning 3,4-dioksi-1-allilbenzol bilan o'zaro ta'siridan olingan (Perkin). Uni metilendioksibenzolni Cu katalizatorligida allilxlorid bilan allilab ham olish mumkin. 3,4-Metilendioksi-1-(γ -oksipropen-2)-ilbenzolni dietil efir eritmasida LiAlH_4 bilan qaynatilganda safrol va izosafrol aralashmasi hosil bo'ladi. Safrol parfumeriyada ishlatiladi.

Piperonal (heliotropin) izosafrolning oksidlanishidan yoki katexol va 1,2-metilendioksibenzoldan bir necha bosqichlarda sintez qilinadi. Piperonal qaytarilganida piperonil spirtini, oksidlanganida piperonil kislotani hosil qiladi.

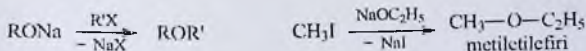


Etilendioksi funksional guruhi asosan aromatik haqiqalar bilan bog'langan holda uchraydi. Masalan, etilendioksisfenil (digidrobenezodioksin) va 3,4-etilendioksi-*N*-metilamfetamin (EDMA). 1,4-Benzodioksin ham aromatik birikma.



2. Oddiy efilarning olinishi

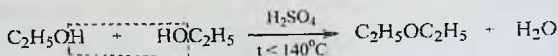
Alkogolyatlarning alkilgalojenidlar bilan reaksiyasi oddiy efilarning olinishining umumiy usulidir (Vilyamson):



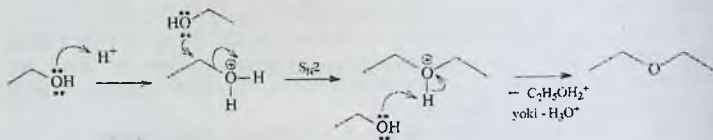
Reaksiya alkoksid anioni va birlamchi alkilgalojenid ishtirokida $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda boradi.



Etanolning molekulararo degidratlanishidan dietilefiri hosil bo'ladi.

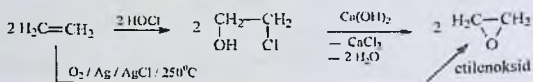


Reaksiya spirtning protonlanishidan oksoniy birikina, unga ikkinchi spirt molekulasi (nukleofil) hujumidan C-O bog'i yuzaga kelishi va H⁺ ajralishi (deprotonlanish) bosqichlaridan iborat.

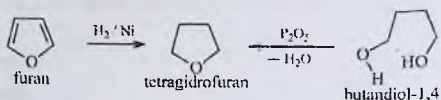


Shu usulda tegishli spirtlardan boshqa efilrlarni ham olish mumkin.

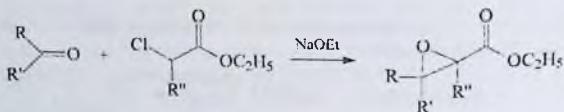
Etilendan ikki usulda (suvli sharoitda xlor bilan va katalizator ishtirokida kislorod bilan oksidlash) etilenoksid sintez qilinadi:



Tetragidrofuran furanni Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlash yoki 1,4-butandiolni desidratlash orqali olinadi:




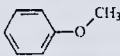


Darzen reaksiyasi (kondensatsiyasi) – aldegid yoki ketonning asoslar ishtirokidagi α-galogen saqlagan murakkab efil bilan reaksiyasida α,β-epoksi murakkab efilrlar hosil bo'ladi:

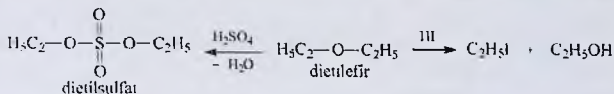


3. Oddiy efilrlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

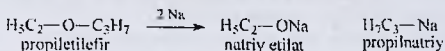
Oddiy efilrlarning qaynash temperaturalari tegishli spirtlarga nisbatan ancha past, chunki ular tarkibida harakatchan vodorod atomi yo'q va vodorod bog'i hosil bo'lmaydi. Dimetilefiri va TGF suvda yaxshi eriydi, dietilefiri esa suvda oz eriydi (~6%).

Efir	Tuzilishi	Suyuq T., °C	Qayn.T., °C	Zichligi, g/ml
Dimetilefiri	$\text{CH}_3\text{—O—C}'\text{H}_3$	- 137	- 24	0.668
Dietilefiri	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$	- 116	35	0.7142
Düzopropilefiri	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	- 86.2	68.5	0.7241
Etilenoksid		-111.3	10.7	0.8824
Tetragidrofuran		-	65	0.8881
Dioksan		11.7	101.4	1.0337
Anizol		- 37	154	0.9954

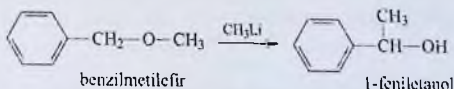
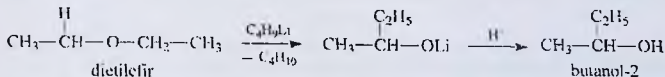
Efirlarning reaksiya qobiliyatlari yuqori emas. Ular suv bilan qo'shib qizdirilganda, ishqor va suyultirilgan kislota eritmaları ta'sirida o'zgarishga uchramaydi (gidrolizlanmaydi). Oddiy sharoitda ularga Na metali ta'sir qilmaydi. Konsentrlangan sulfat va yodid kislotalar oddiy efirlarni parchalaydi:



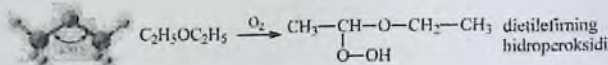
Qizdirilganda Na metali ham oddiy efirlarni parchalaydi:



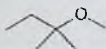
Oddiy efirlar alkil- yoki arillitiiy birikmalari ta'sirida spirtlarga qayta guruhlanadi (Vittig).



Oddiy efirlar uzoq saqlanganda, asosan, yorug'lik nuri ta'sirida havo kislorodi bilan sekin oksidlanib, portlovchi *gidroperoksidlar* hosil qiladi:

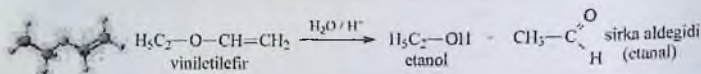


Uchlanchi-amil metil efiri boshqa oddiy efirlardan farq qilib uzoq saqlanganida ham peroksidlar hosil qilmaydi.

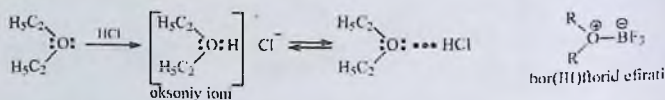


Efirni haydab tozalashdan oldin tekshiriladi. Bu maqsadda spirtga KI va kraxmal aralashmasi ta'sir qilinganda yod ajralishi va uning kraxmal bilan ko'k rang hosil qilishi peroksidlar borligini bildiradi. Haydash oldidan efirni ishqor bilan yuvib peroksidlar yo'qotiladi.

To'yinmagan oddiy efirlar kislotali sharoitda gidrolizga uchraydi:

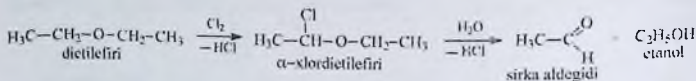


Oddiy efirlar konsentrlangan protonli kislotalarda eriydi, bunda tuz tabiiati oksoniy birikmalari hosil bo'lib, issiqlik ajraladi. Efir molekulasida O atomidagi elektron jufti bilan H⁺ donor-akseptor bog' hosil qiladi, bu bog' vodorod bog'i bilan muvozanatda bo'ladi:

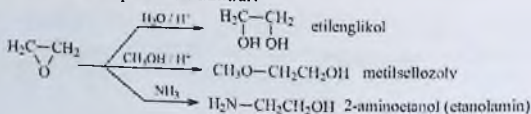


Lyuiss kislotalari (BF₃) bilan hosil qilinadigan birikmalarda [bor(III)florid efirati] ham yangi bog' donor-akseptor tabiatga ega bo'ladi.

Oddiy efirlarni galogenlash mumkin. Ularning galogenli hosilalari suv ta'sirida parchalanadi:

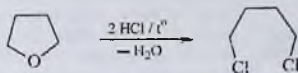


Atsiklik efirlardan farq qilib etilenoksid halqasidagi kuchlanish yuqori bo'lganligi sababli uning reaksiya qobiliyati yuqori bo'ladi. Nukleofil va elektrofil reagentlar ta'sirida etilenoksid halqasi oson uziladi:



Boshqa siklik efirlarning faolligi kam, ularning kimyoviy xossalari ochiq zanjirli oddiy efirlarnikiga o'xshash bo'ladi.

TGF yuqori haroratda vodorod xlorid bilan ta'sirlashib, 1,4-dixlorbutanni hosil qiladi.



TGF dan γ -butirolakton sintez qilinadi. Kislotali muhitda tetragidropiran halqasi oson uziladi.

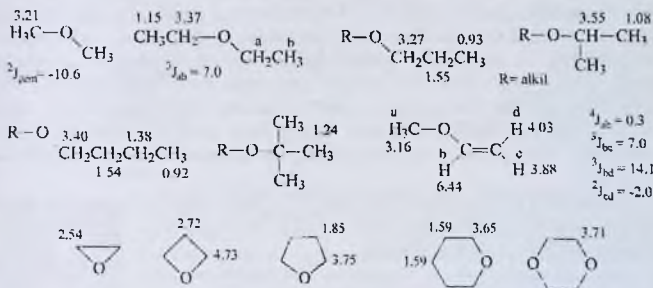
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash

Efirlardagi C-O-C bog'i mustahkamligi sababli ular kimyoviy jihatdan inert birikmalardir. Shunday bo'lsa-da ularni kimyoviy usulda identifikatsiya qilish mumkin. Buning uchun ularning HI bilan reaksiyasidan foydalaniladi.

IQ-spektrning 1150-1070 cm^{-1} sohasida C-O-C bog'ining valent tebranishlariga mos intensiv yutilish chiziqlari kuzatiladi.

UB-sohada efirlarga mos yutilish chiziqlari qisqa to'lqin uzunligi sohasiga to'g'ri kelganligi sababli bu spektroskopiya usuli efirlarni aniqlashda ishlatilmaydi.

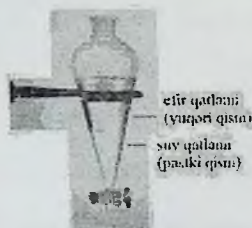
^1H YaMR-spektrda oddiy efirlarning kislorod atomi α -alkil guruh protonlariga xuddi OH guruhdagi kislorod kabi ta'sir qiladi. Ba'zi oddiy efirlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



Dietilefiri (efir) – rangsiz, shaffof, oquvchan, uchuvchan, o'ziga xos hidli suyuqlik. Suvda eruvchanligi 6.5% (20°C) bo'lib, u bilan azeotrop aralashma hosil qiladi (98.74%li dietil efirining qayn.T. 34.15°C).

Uchlamchi-butil metil efiri $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ uchuvchan, oson yonadigan, rangsiz suyuqlik.

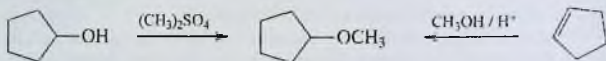




Ajratgich voronkadagi efir va suv qatlamlari

Dietilefir spirt, benzol, efir va moylar bilan aralashadi. U etanol va H_2SO_4 aralashmasini haydab ($140-150^{\circ}C$) sintez qilinadi. Yorug'lik, issiqlik, havo va nam ta'sirida zaharli, nafas yo'llarini yallig'lantiruvchi aldegid va ketonlar, peroksidlar hosil qiladi. Oson alanganadi. Tibbiyotda umumiy og'riq qoldiruvchi, ingalyatsion narkoz sifatida va stomatologiyada ishlatiladi. Aerozollarning tez otilib chiqaruvchisi (hatto $-48.3^{\circ}C$ da ham), aviamodellarning kompression dvigatellarida yonilg'i qo'shimchasi sifatida qo'llaniladi.

Metil siklopentil efiri (metoksitsiklopentan) gidrofob erituvchi, qayn.T. $106^{\circ}C$. Kislotali va ishqoriy sharoitlarda barqaror, peroksid hosil qilishi qiyin bo'lgan efir. Uni siklopentanolni metillash usulida yoki siklopentenga metanol ta'sirida olish mumkin:

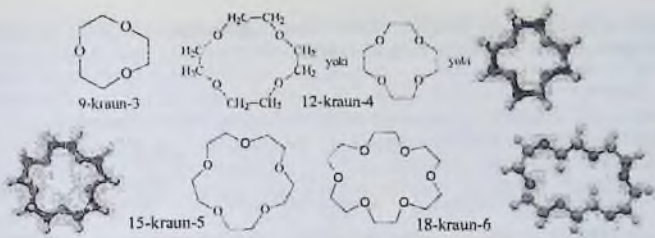


Tetragidrofuran (tetrametilenoksid, furanidin, TGF) C_4H_8O siklik oddiy efir, rangsiz, oson uchuvchan, "efir" hidli suyuqlik. Muhim aproton, yuqori qutbli erituvchi. Organik sintezda keng ishlatiladi. TGF sanoatda o'n minglab tonnalarda ishlab chiqariladi. Sintez usullari: 1,4-butandiolning degidratlanishi, n-butanni malein anhidridigacha oksidlash va mahsulotni gidrogenlash, allil spirtini gidroformillash va mahsulotni butandiolgacha qaytarish. Pentozadan olingan furanni gidrogenlash usulida o'simlik xomashyo-sidan foydalaniladi. TGF polivinilxlorid, Grinyar reagentlari olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Uning gomo- va sopolimerlanishidan uretan kauchuklari olishda xomashyo sifatida foydalaniladi. TGF aviatsiya va raketa yonilg'ilariga qo'shiladi (kristallanishning oldini olish).

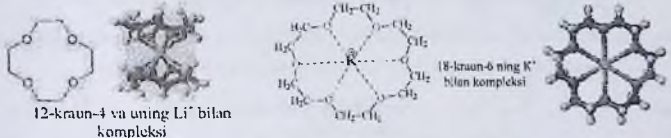
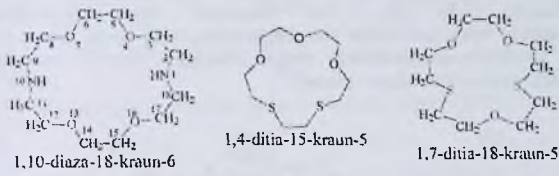
Dioksan (1,4-dioksan) qutbliligi yuqori bo'lgan samarali erituvchi, ammo zaharliligi sababli kam ishlatiladi, qayn.T. $102^{\circ}C$, suyuq.T. $-12^{\circ}C$, $d=1.034$, suv va uglevodorodlar bilan yaxshi aralashadi.

5. Kraun-efirlar

Kraun-efirlar - makrotsiklik (oligomer) birikmalar bo'lib, tarkibida takrorlanuvchi etilenoksid ($-CH_2-CH_2-O-$) qismlariga ega, ba'zan kislorod atomlari o'rnida N yoki S atomlari bo'ladi. Kraun efirlarni nomlashda halqada O atomlari mavjudligi ko'rsatilmaydi. Ammo boshqa geteroatomlar bo'lsa, ularning nomlari beriladi (azakraun yoki tiakraun-efir), halqadagi holatlar sonlar bilan raqamlanadi. Masalan, 1,10-Diaza-18-kraun-6 ni 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazatsiklooktadekan deb ham nomlanadi.



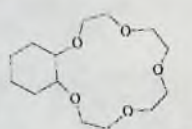
Bu sinf birikmalarining o'ziga xos xususiyati geteroatomlar (O, N, S)dagi taqsimlanmagan elektron juftlar hisobiga bog' hosil qilishidir. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining kationlari kraun efir halqasi ichiga kirib, mustahkam kompleks birikmalar hosil qiladi. 9-Kraun-3 (1,4,7-trioksonan, 1,4,7-trioksatsiklononan) va 12-kraun-4 (1,4,7,10-tetraoksatsiklododekan) Li⁺ kationi bilan, 15-kraun-5 Na⁺ va 18-kraun-6 esa K⁺ kationlari bilan kompleks hosil qiladi. 9-Kraun-3 etilenoksidining siklik trimeridir.



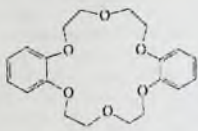
Ch. J. Pedersen
(1904-1989)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Ch. Pedersen yangi makrotsiklik birikmalar – kraun-efirlarni (dibenzo-18-kraun-6) sintez qilgan. Pedersen kauchuklar, neft moylari va rezinalarning stabilizatorlarini o'rgangan. Stabilizatorlarning vazifasi antioksidantlarning oz miqdordagi metall qo'lliqlari ishtirokidagi parchalovchi ta'sirini yo'qotishdan iboratligini aniqlagan. Dezaktivator - vanadiy VO²⁺ kationini sintez qilish jarayonida Pedersen qo'shimcha mahsulot sifatida halqasida 12ta C va 6ta O atomlari tutgan makrotsiklik birikmani ajratgan. Keyinchalik u 60dan ortiq polieffirlarni sintez qilishga erishgan. Ular tarkibida O atomlari soni 4-20 va halqalari 12-60 a'zoli bo'lgan birikmalar edi. Ushbu moddalar tarkibidagi O aromlari halqu tekisligidan bir tomonga chiqqan bo'lib, bu metall kationlari bilan bog'lanishlar hosil qilish xossasiga ega. O'z "bag'riga" metall kationlarini joylashtirish – "toj kiydirish" qobiliyatini hisobga olib, Pedersen ularni *kraun birikmalar* deb atashni taklif etgan (ingl. crown – toj).

Kraun-efirlar boshqa halqalar bilan ham jipslashgan bo'ldi, masalan: siklogeksankraun-efir va dibenzokraun-efirlar:



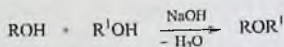
siklogeksan-15-kraun-5



dibenzo-18-kraun-6

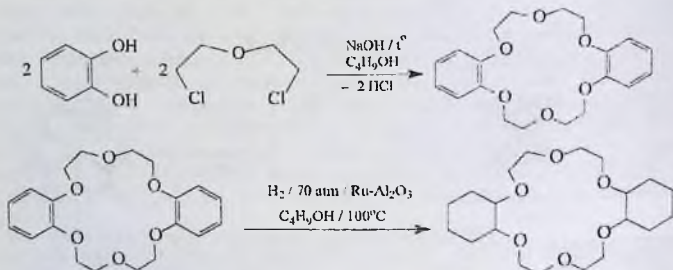


Kraun-efirlarni sintezida o'ta suyultirish, ikki bosqichli kondensatsiya, reaksiyalarni matritsada olib borish kabi usullar qo'llaniladi. Masalan, Vilyamson reaksiyasi orqali olish:



Dibenzo-18-kraun-6, dibenzo-24-kraun-8, ditsiklogeksil-18-kraun-6 va boshqalarni sanoat miqyosida sintez qilish yo'lga qo'yilgan.

Tarkibida oddiy efir C-O-C fragmenti tutgan dixloralkanlarning polietilenglikol bilan kondensatsiyasi halqalanish bilan borib, kraun-efir hosil bo'ladi. Dastlabki moddalarning zanjir uzunligiga bog'liq ravishda turli o'lchamdagi kraun-efirlar sintez qilinadi:



Geteroatom sifatida O tutgan kraun-efirlar ishqoriy va ishqoriy-er metall tuzlarini ajratish va tozalashda, analitik usul bilan aniqlashda, noorganik birikmani suvli muhitdan organik muhitga o'tkazishda (fazalalaro katalizator) ishlatiladi.

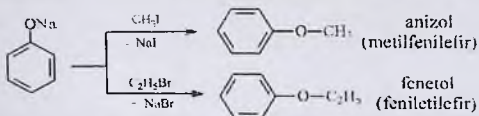
O.K. Toshmuxeimedova (1934y.t.) mono- va dibenzokraun-efirlari sohasida ko'zga ko'ringan olim. Shu sinf birikmalarini alkilash, xlorometillash, atsilash, nitrolash, sulfolash, formillash, tioamidlash reaksiyalarining qonuniyatlarini, makrotsikllarning konformatsiyasi va kompleks hosil qilish qobiliyatlarini, fiziologik faolliklarini o'rgangan.

Benzolda (qutbsiz erituvchi) 18-kraun-6 yordamida $KMnO_4$ ning barqaror eritmasini ("pushti benzol") tayyorlash mumkin. Bunda kraun-efir K^+ bilan kompleks hosil qiladi.

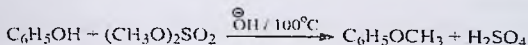
Kraun-efirlar biologik membranalar orqali ionlarning tashilishiga xizmat qilishi mumkin. Ular radiokimyoda yadro sanoati chiqindilarini qayta ishlashda muhim ahamiyatga ega. S-tutgan kraun-efirlar radiatsiyaga nisbatan yuqori barqarorlikka ega bo'lib, ular yordamida Sr^{90} , Cs^{137} , Tc^{99} izotoplari "ushlanadi". Bu izotoplar keyinchalik radiodiagnostika uskunalarida (rentgen apparatlari o'rnida), uzoq muddatli tok manbalari va kosmik uskunalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Kraun-efirlar yordamida U va Pu izotoplari "ushlanishi" natijasida yadro chiqindilarining radioaktivligi sezilarli darajada kamayadi. Shuningdek, kraun-efirlar asosida yangi turdagi elektr o'tkazuvchi materiallar ishlab chiqarilgan. Kraun-efirlar hujayra membranasidan ishqoriy metallarni tashiydigan tabiiy birikmalarning (ionofor) dastlabki sintetik analoglaridir.

6. Fenollarning oddiy efirlari

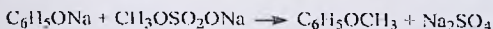
Fenollarning oddiy efirlari fenolyatlarni alkilash orqali oson olinadi:



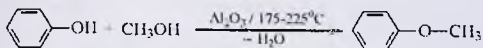
Anizol laboratoriyada fenolga ishqoriy muhitda dimetilsulfat ta'sir ettirib olinadi:



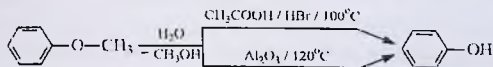
Sanoatda anizol olish natriy fenolyatning CH_3OSO_2ONa bilan ta'siriga asoslanadi:



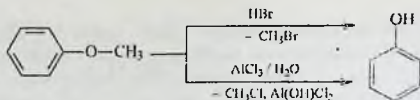
Uni fenol va metanoldan ham sintez qilish mumkin:



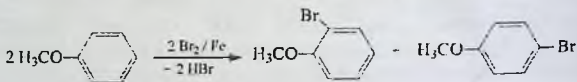
Barcha oddiy efirlar kabi anizol ham barqaror bo'lib, maxsus sharoitlardagina gidrolizga uchraydi:



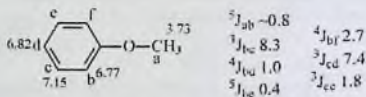
Fenollar oddiy efirlarining reaksiya qobiliyati spirtlarning oddiy efirlarining o'xshash, lekin ulardagi C-O bog'i $AlCl_3$ yoki konsentrlangan HBr ta'sirida oson uziladi, benzol yadrosidagi vodorodlarning elektrofil almashinishi ham oson bo'ladi.



Xlor ta'sirida anizoldan 4-xlor-, 2,4-dixlor- va 2,4,6-trixloranizollar aralashmasi hosil bo'ladi. Uni PCl_5 ta'sirida xlorlashda faqat 4-xloranizol olinadi. Temir katalizatorligida anizolni bromlash quyidagicha boradi:

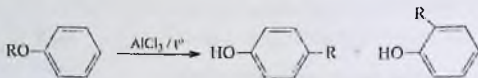


Anizol (metoksibenzol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ yoqimli hidli rangsiz suyuqlik. Etanol, efir va benzolda yaxshi eriydi. Suvda kam (0.15 g/100 g suv) eriydi. Anizolning ^1H YaMR spektri quyidagicha kimyoviy siljishlarga ega.



Fenetol (etoksibenzol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -30°C , qayn.T. 172°C , $d=0.967$, spirt va efirda eriydi, suvda erimaydi. Anizol va fenetol erituvchi, bo'yoqlar, dorivor va xushbo'y moddalar olishda oraliq mahsulot sifatida ishlatiladi.

Fenollarning oddiy efitlari kislotali katalizatorlar ta'sirida qayta guruhlanishga (Fris) uchraydi.



XIV BOB. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR

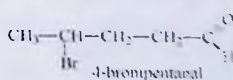
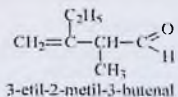
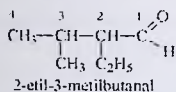
Molekulasi tarkibida karbonil (okso-) guruh ($>C=O$) tutgan organik birikmalar *oksobirikmalar* deyiladi. Karbonil guruhning bitta radikal bilan bog'lanishidan aldegidlar ($RCHO$), ikkita radikal bilan bog'lanishidan esa ketonlar (R_2CO) hosil bo'ladi. Aldegid va ketonlar *karbonil birikmalar* ham deyiladi. To'yingan monokarbonil birikmalarning gomologik qatori $C_nH_{2n}O$ umumiy formulaga ega.

1. To'yingan monokarbonil birikmalarning nomenklaturasi va olinish usullari

Aldegidlarni tarixiy nomlash keng tarqalgan, bu ularning oksidlanishidan hosil bo'ladigan kislotalar nomiga mos keladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli uglevdorod nomiga aldegid guruh uchun *-al (al)* qo'shimcha qo'shiladi.

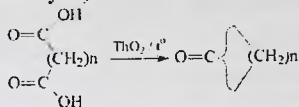
Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Tarixiy nomenklaturadagi nomi
Metanal	$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{array}$	Chumoli aldegidi (formaldegid)
Etnal	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Sirka aldegidi (atsetaldegid)
Propanal	$CH_3CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Propion aldegidi
Butanal	$CH_3CH_2CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Moy aldegidi
Pentanal	$CH_3CH_2CH_2CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Valerian aldegidi

Bunda aldegid guruhning C atomi asosiy zanjirda birinchi raqamga ega bo'ladi:



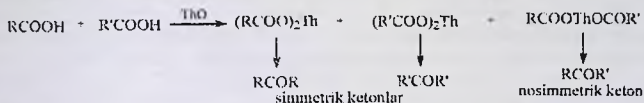
Asosiy zanjirga kirmagan hollarda aldegid guruh *formil* deb ataladi:

mumkin. Dikarbon kislotalarini ThO_2 ishtirokida piroliz qilinganda siklik ketonlar hosil bo'ladi (Rujichka reaksiyasi):

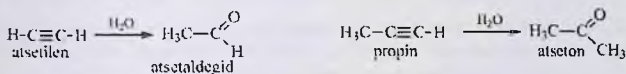


Reaksiyaning oraliq mahsulotlarini o'rganish asosida uning radikal mexanizmda borishi taklif etilgan.

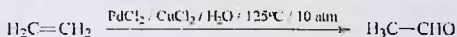
Kislotalar aralashmasidan tuz hosil qilib, so'ngra ular parchalanganda 3 xil oksobirikma aralashmasi olinadi:



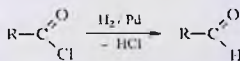
3. Kucherov usulida gidratlash orqali atsetilendan sirka aldegid, boshqa alkinlardan esa ketonlar olinadi:



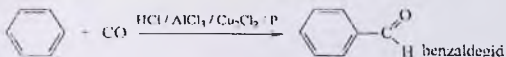
Zamonaviy organik kimyoda Kucherov usulida sirka aldegid olish o'rni *Vaker-jaroyoni* egallagan. Bunda etilen va kislorod aralashmasi 10 atm. bosimda HCl, PdCl_2 , CuCl_2 tutgan eritma orqali o'tkaziladi:



4. Kislotalar xlorangidridlarini Rozenmund usuli bilan qaytarilganda aldegidlar hosil bo'ladi.

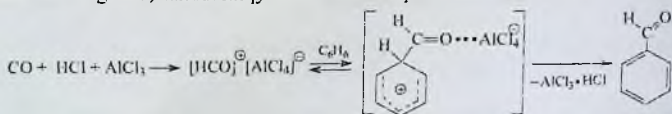


5. Aromatik uglevodorodlarga bosim ostida CO va HCl ta'sir ettirib (Gatterman-Kox reaksiyasi) aromatik aldegidlar sintez qilinadi:

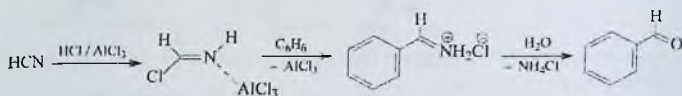


Reaksiyada Lyuis kislotalari (AlCl_3) katalizator, promotorlar sifatida CuCl_2 , NiCl_2 yoki TlCl_4 qatnashadi. Alkil- va galogenbenzollar, shuningdek, politsiklik aromatik birikmalar (masalan, naftalin) ham shunday reaksiyaga kirishadi. Politsiklik aromatik birikmalar HF/BF_3 aralashmasi ishtirokida formillanadi. Yuqori bosimda alkilbenzollar izomerlanishi va disproporsiyalanishi mumkin. Formil-floridning BF_3 ga to'g'ridan-to'g'ri ta'siri alkilbenzollarni xona haroratida

formillash imkonini beradi. Gatterman-Kox reaksiyasi Fridel-Krafts reaksiyasining xususiy holi bo'lib, aromatik aldegidlarni (benzaldegid, p-xlorbenzaldegid, alkilbenzaldegidlar) sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkonini beradi.

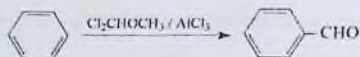


Fenollar va ularning efirlarini HCN va HCl ta'sirida Lyuis kislotalari ishtirokida formillashda (Gatterman reaksiyasi) formul guruhi $-\text{OH}$ yoki $-\text{OR}$ guruhning *para*-holatiga, u band bo'lganida *orto*-holatiga boradi. Reaksiya dietil efiri, xlorbenzol, o-dixlorbenzol yoki tetraxloretilen eritmasida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar (benzol, antratsen, va b.) va ayrim geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen va b.) ham Gatterman reaksiyasiga kirishadi.

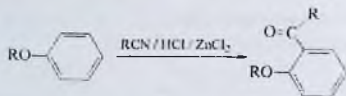


Zaharli HCN ni Adams $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ga almashtirgan. Xinkel reaksiyada $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ kompleksini xlorbenzol yoki dixloretilen eritmasida qo'llashni kiritgan. Bu ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar (masalan, fenantren)ni formillash imkonini beradi. Sianidlar o'rnida simmetrik 1,3,5-triazin ishlatib alkilbenzollar, fenollar, fenollarning efirlari, kondensirlangan uglevodorodlar va geterotsiklik birikmalarini formillash orqali yuqori unumlarda aldegidlar olish mumkin.

Aromatik birikmalar metildixlorometilefiri $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ bilan Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida formillanadi.



Fenollar, ularning oddiy efirlari va pirrolni Fridel-Krafts bo'yicha nitrillar va HCl ta'sirida atsillab aromatik ketonlar olinadi (Guben-Xyosh reaksiyasi).



2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

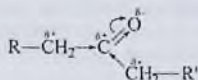
Dastlabki aldegidlar o'tkir hidga, C_3-C_6 tarkibli aldegidlar esa noxush hidga ega. Yuqori molekulyar aldegidlarning hidi gullarnikiga o'xshash bo'lib, ular atrollik (parfyumeriya)da ham ishlatiladi.

Aldegid va ketonlar molekulasida harakatchan vodorod atomi yo'q va ular spirt molekulari kabi assotsiatsiyalanmaydi, shu sababli ularning qaynash temperaturaları tegishli spirtlarnikidan ancha past.

Aldegid nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C
Chomoli aldegid	H_2CO	-21	-92
Sirka aldegid	CH_3CHO	21	-124
Propion aldegid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	49	-81
Moy aldegid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	76	-99
Izomoy aldegid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	62	-66
Valerian aldegid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	103	-92
Akrolein, propenal	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	52	-87
Benzaldegid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	180	-26

Ketonlarning qaynash temperaturaları esa ularga izomer bo'lgan aldegidlarga nisbatan biroz yuqori. Uglerod zanjirining tarmoqlanishi esa qaynash temperaturasining pasayishiga olib keladi. Metanal, etanal va propanon suvda eriydi. boshqa oksobirikmalar esa organik crituvchilarda (spirt, efir va b.) yaxshi eriydi.

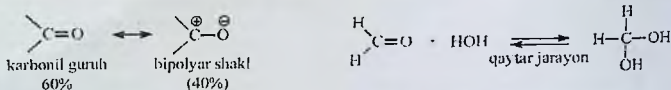
Bu sinf birikmalarida karbonil guruh qo'sh bog'ining elektron zichligi nisbiy elektromanfiyligi katta O atomi tomon siljiydi. Natijada O atomida ortiqcha elektron zichlik (δ^-), C atomida esa elektron zichlikning tanqisligi (δ^+) yuzaga keladi. Bu o'z navbatida qo'shni C-C bog'lari elektron zichliklarining siljishiga sabab bo'ladi. Demak, aldegid va ketonlar qutbli (dipol momentlari $\sim 8 \cdot 10^{-30}$ Kl·m yoki ~ 2.5 D) molekularlardir.



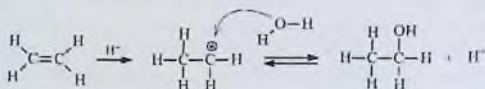
Ularning reaksiyon qobiliyati molekuldagi elektron zichlikning mana shunday taqsimlanishi bilan bog'liq.

Keton nomi	Formulasi	Qayn.T. °C	Suyuq.T. °C
Dimetilketon (aseton)	CH_3COCH_3	56	-95
Metiletiketoni	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	80	-86
Metilpropilketon	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	102	-79
Dietiketoni	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	103	-42
4-Metilpenten-3-on-2 (mezitil oksidi)		129	-59
Metilfenilketon (atsetofenon)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	202	20
Difenilketon (benzofenon)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	306	49
Siklogeksanon		-	-

Karbonil guruhning qo'sh C=O bog'ida mustahkamlik va reaksiya qobiliyat C=C qo'sh bog'ga nisbatan yuqori. Bog' energiyasi C=O uchun 750 kJ/mol bo'lib, ikkita C-O oddiy bog'i energiyasidan ($360 \times 2 = 720$ kJ/mol) sezilarli darajada katta. Aksincha, qo'sh C=C bog'i energiyasi 612 kJ/mol bo'lib, ikkita C-C bog'lari energiyasidan kichik ($339 \times 2 = 678$ kJ/mol). Shuningdek, C=O bog'ning reaksiya qobiliyati C=C bog'nikidan yuqori bo'lishi C va O atomlari orasidagi nisbiy elektromanfiylik farqining yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Dipol moment qiymatlari asosida rezonans holatda bipolyar shaklning ulushi 40%ni tashkil qilishi aniqlangan:

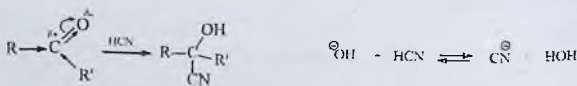


Karbonil bog'dagi qutblanishning yuqoriligi sababli unga qutbli molekula yoki ionlarning birikishi osonlashadi. Masalan, metanalga osonlik bilan suv birikadi va u eritmada 99.99% gidratlangan shaklda bo'ladi. Etilenning qo'sh bog'iga suvning birikishi esa faqat kuchli kislotalar katalizatorligida amalga oshadi. Bunda kislotalar protoni qutbli bog'ni hosil qiladi, so'ngra u nukleofil zarracha (suv)ni birlashtiradi.

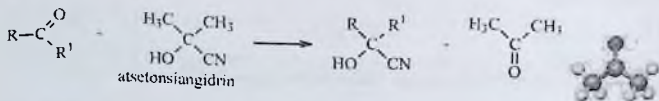


Karbonil birikmalarning reaksiya qobiliyati yuqori, shuning uchun ularning reaksiyalari ham turli tuman. Masalan, karbonil guruhining kuchli qutblanganligi va qutbli zarrachalar ta'sirida oson C-O oddiy bog'i hosil qilishi sababli ular birikish reaksiyalariga kirishadi.

1. Aldegid va ketonlar ishqor katalizatorligida siyanid kislotani birlashtiradi, bunda oksinitrillar (siangidrinlar) hosil bo'ladi.

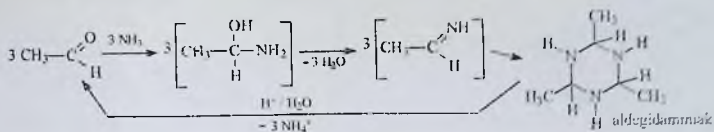


Ishqor ta'sirida CN⁻ konsentratsiyasi oshadi va u karbonil guruhga hujum qiladi. Siangidrinlar aldegid va ketonlarning nisbatan kam zaharli atsetonsiangidrin bilan reaksiyasida ham hosil bo'ladi:



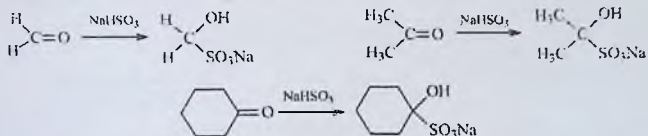
Oksinitrillardan α-oksi- va α-aminokislotalar olinadi.

2. Aldegidlar NH₃ ta'sirida kristall birikmalar – aldegidammiaklar hosil qiladi, mahsulotlar kislotalar eritmalarida ta'sirida yana dastlabki aldegidga o'tadi:



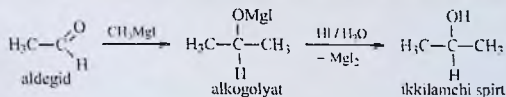
Ammiakning chumoli aldegidi bilan reaksiyasidan *urotropin* (*geksametilentetramin*) hosil bo'ladi. Ketonlarning ammiak bilan ta'siri qiyin sharoitlarda borib, murakkab mahsulotlar hosil qiladi.

3. Aldegidlar, siklik ketonlar (siklopentanon, siklogeksanon) va karbonil guruh bilan bog'langan metil guruhiga ($\text{CH}_3\text{CO}-$) ega boshqa ketonlar ham natriy gidrosulfitni birlashtiradi. Hosil bo'lgan gidrosulfitlarda uglerod bevosita S bilan bog'langan. Reaksiya konsentrlangan NaHSO_3 eritmasi bilan olib boriladi.

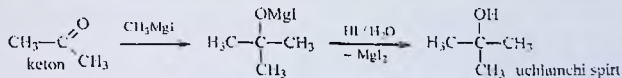


Gidrosulfitlar kristall birikmalar bo'lib, aldegid va ketonlarni boshqa moddalar aralashmasidan ajratish va ularni toza holda olish uchun ishlatiladi. Ular Na_2CO_3 eritmasi yoki suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda dastlabki aldegid va ketonlarga parchalanadi.

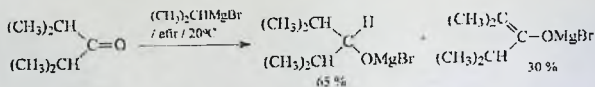
4. Aldegid va ketonlar magniyorganik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishib, alkogolyatlar hosil qiladi. Bunda magniyorganik birikma tarkibidagi radikal karbonil guruhning C atomiga, magniy esa O atomiga bog'lanadi. Alkogolyatlarni kislotaning suvli eritmasi bilan parchalab spirtlar sintez qilinadi:



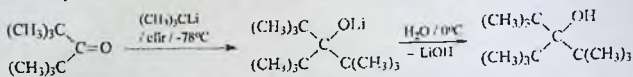
Keltirilgan usul bilan aldegidlardan tarkibidagi uglerod atomlari soni bittaga ortiq bo'lgan ikkilamchi spirtlar sintez qilinadi. Reaksiyaga chumoli aldegidi olinganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Ketonlardan esa uchlamchi spirtlar olinadi:



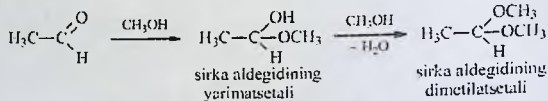
Magniyorganik birikmalarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan foydalanib ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish jarayonida etullanish va CO guruhning qaytarilishi kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi.



Magniyorganik birikmalar o'rnida lity organik birikmalar qo'llanilganda qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu usul hajmi katta alkil radikalni tutgan uchlamchi spirtlarni sintez qilish imkonini ham beradi.

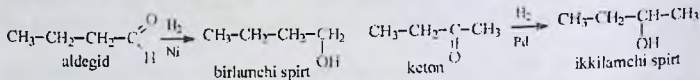


5. Aldegidlar suvsiz kuchli kislotalar katalizatorligida spirtlarni biriktiradi, bunda atsetallar hosil bo'ladi:



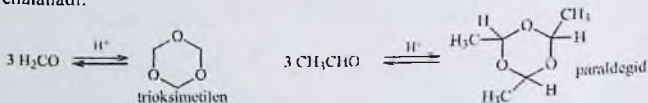
Ketonlar bilan ushbu reaksiyaning borishi qiyin kechadi.

6. Aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlar qaytarilganda esa ikkilamchi spirtlar olinadi:



Qaytaruvchilar sifatida Li/NH₃, LiAlH₄ ishlatish mumkin (keyinroqqa qarang).

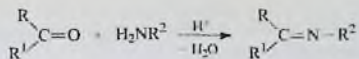
7. Aldegidlar trimerlanishidan 6 a'zoli geterohalqali birikmalar - trioksanlar hosil bo'ladi. Trioksanlar kislota katalizatorligida qizdirilganda qaytadan aldegidlarga parchalanadi:



Shu kabi aldegidlarning tetramerlanish mahsulotlarini ham olish mumkin. Masalan, atsetaldegid tetramerlanganda metaldegid (tetramer) hosil qiladi. Paraldegid kam zaharli uyqu chaqiruvchi, metaldegid esa shilliqqurlarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

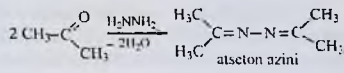
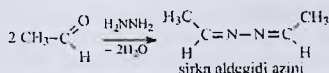
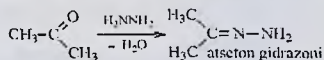
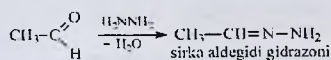
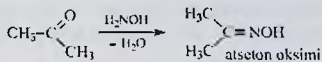
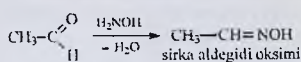
Karbonil guruhdagi O atomining almashinish reaksiyalari

1. Birlamchi amin (-NH₂) guruhi saqlagan birikmalar kuchsiz kislotali muhitda karbonil birikmalar bilan kondensatsiyaga kirishadi va Shiff asoslari (iminlar, imines) hosil bo'ladi.



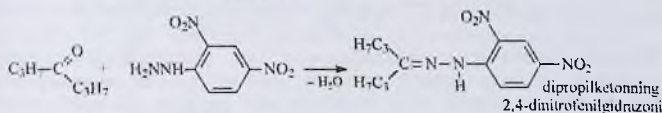
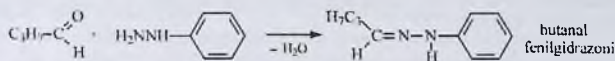
Ko'pgina almashmagan ($R^2=H$) iminlar beqaror birikmalar bo'lib polimerlanishga uchraydi.

Aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan oksimlar, gidrazin ta'sirida esa gidrazonlar va azinlar hosil qiladi:

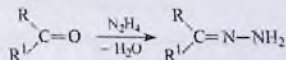


Reaksiya CO guruh qo'sh bog'iga nukleofil birikish bilan borib, so'ngra suv ajraladi. Karbonil guruhning qutblanishini oshiruvchi kuchsiz kislotali muhitda reaksiya yaxshi ketadi, ammo kuchli kislotali muhitda protonlanish hisobiga aminning (nukleofil) konsentratsiyasi kamayadi, reaksiya ketishi qiyinlashadi.

Mos ravishda fenilgidrazinlar ham oksobirikmalar bilan fenilgidrazonlar hosil qiladi:

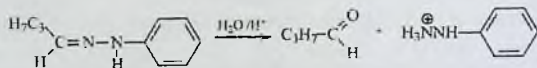


Gidrazonlar (gidrazin va keton) – umumiy formulasi $R^1R^2C=NNR^3R^4$ bo'lib, karbonil birikma va gidrazinning kondensatsiya mahsulotidir. α -Dikarbonil birikmalarning bis-gidrazonlari $R^1NH=CR^1CR^2=NNHR^3$ ozazonlar deyiladi. Gidrazonlar mono- va asimetrik almashgan gidrazinlarning karbonil birikmalar bilan kondensatsiyasidan olinadi:

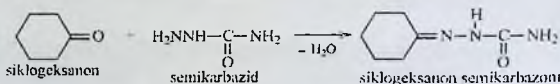


α -Gidroksikarbonil birikmalar (jumladan, aldoza va ketozalar ham) arilgidrazinlar bilan reaksiyada ozazonlar hosil qiladi. Gidrazon guruhidagi C atomi elektrofil, N atomi nukleofildir. Gidrazonlar rangli qattiq moddalar bo'lib, oksobirikmalarini identifikatsiya qilish va ajratib olishda keng qo'llaniladi.

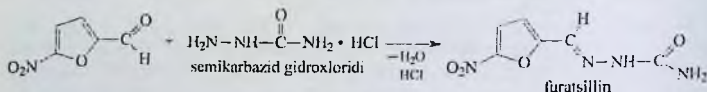
Oksim va gidrazonlar kislota eritmasi ta'sirida gidrolizga uchraydi, bunda dastlabki aldegid va ketonlar hosil bo'ladi.



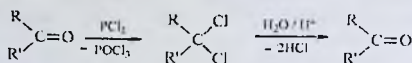
Oksimlar ham o'ziga xos aniqlikdagi suyuqlanish temperaturalariga ega bo'lgan kristall moddalar bo'lib, ular aldegid va ketonlarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi. Bu maqsadda semikarbaziddan ham foydalaniladi:



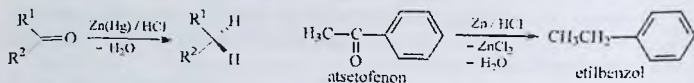
5-Nitrofurfural semikarbazoni {(E)-[(5-nitrofurano-2-il)-metiliden]amino}mochevina, furatsillin, nitrofural} antimikrob ta'sirga ega bo'lib, jarohatni yuvish va tozalashda ishlatiladi. U 5-nitrofurfurdan quyidagi sxema asosida olinadi:



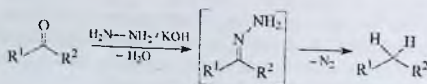
2. Karbonil birikmalarga PCl_5 (yoki PBr_5) ta'sir qilinganda geminal digaloidalkanlar hosil bo'ladi. Ularning kislotali gidrolizidan dastlabki aldegid va ketonlarni olish mumkin.



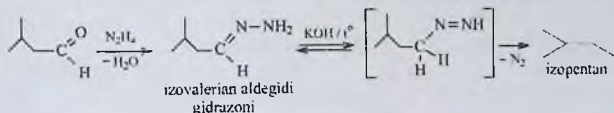
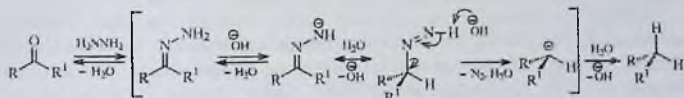
3. Karbonil birikmalar uglevodorodlargacha ham qaytariladi. Klemmensen (Clemmensen) reaksiyasi aromatik ketonlardagi karbonil guruhini rux amalgamasi va HCl ishtirokida qaytarish bo'lib, birlamchi alkil guruhiga ega alkilbenzollar olish imkonini beradi. Aytish joizki, shu turdagi alkilbenzollarni Fridel-Krafts usulida olib bo'lmaydi:



Gidrazin va kuchli asos yordamida keton guruhini to'liq qaytarish (Kijner-Volf reaksiyasi) mumkin:

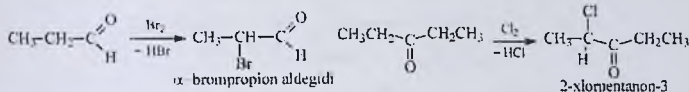


Reaksiyada crituvchi sifatida dietilenglikol ishlatiladi. Reaksiyaning oxirgi bosqichida karboniy anioni ajraladi:



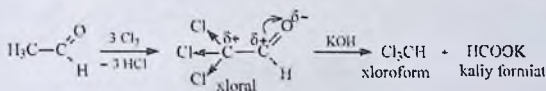
α-Metilen guruhi saqlovchi karbonil birikmalarning α-C-H atomi qatnashadigan reaksiyalar

Karbonil birikmalardagi kuchli qutblangan C=O guruh ta'sirida unga qo'shni C atomida elektron zichlik kamayadi, bu esa uning H atomlari reaksiyon qobiliyatini oshiradi. Masalan, α-C atomidagi vodorodlar galogenlarga oson almashinadi:



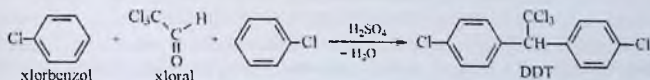
Karbonil guruhga nisbatan α-holatda joylashgan galogen atomlarining ham reaksiyon qobiliyatlari yuqori bo'ladi. α-Galogenaldehyd va ketonlarning bug'leri burun va ko'z shilliq pardalariga kuchli achishtiruvchi (*lakrimatorlik*) ta'sirga ega.

Sirka aldehydi va metilketonlarning ortiqcha miqdordagi galogen bilan reaksiyasida metil guruhning barcha H atomlari galogenga almashinadi. Trigaloid hosilaning C-C bog'i kuchli qutblangan bo'lib, ishqor ta'sirida oson uziladi:



Bu reaksiya galoformlar (xloroform, bromoform, yodoform) sintezi va organik birikma tarkibidagi CH₃CO- va CH₃CH(OH)- guruhlarni aniqlashda ishlatiladi.

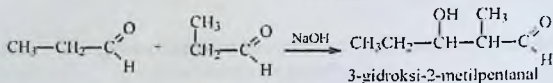
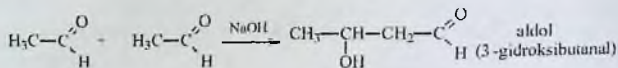
Xloralning xlorbenzol bilan o'zaro ta'siridan muhim insektitsid - DDT (4,4'-dixlorodifeniltri-xlorometilmetan) olinadi:



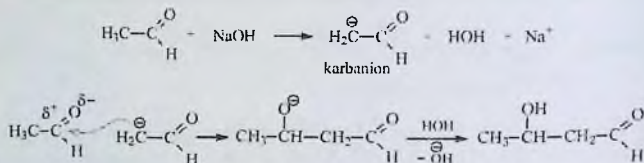
Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq -OH guruh saqlagan birikmalar beqarorligi ma'lum. Amino xloralga suv birikishi mahsuloti - xloralhidrat

$\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$ (kristall modda) xlor atomlarining $-\text{I}$ ta'sirlari hisobiga barqaror birikma bo'ladi.

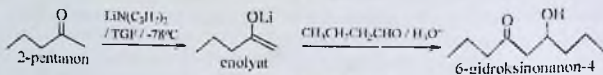
2. Aldegid va ketonlarning ishqoriy yoki kislotali muhitda boradigan kondensatsiya reaksiyalari - *aldol kondensatsiyasi* deb ataladi, u faqat CO guruhga nisbatan $\alpha\text{-C}$ atomida vodorod mavjud bo'lganida amalga oshadi. Masalan, sirka aldegidining past haroratdagi suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligidagi kondensatsiyadan aldol hosil bo'ladi:



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

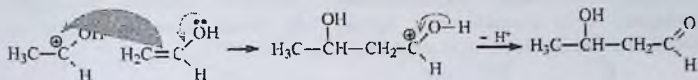
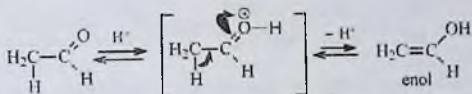
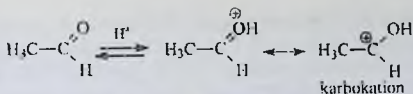


Quyidagi misolda 2-pentanon lity diizopropilamidi (LDA, $\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$) ta'sirida deprotonlanadi va hosil bo'lgan enolyat butanal bilan reaksiyaga kirishadi:

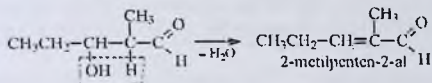
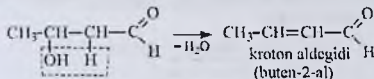


Dastlab LDA yordamida -78°C da Li enolyat hosil qilib aldol kondensatsiyasini amalga oshirish qurilmasi

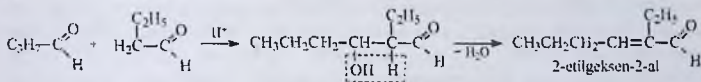
Kislota katalizatorligida boradigan reaksiyada oksobirikma proton (H^+) ta'sirida karbokation va enol shakllarga o'tadi. Karbokationning enolga hujumidan esa aldol hosil bo'ladi:



Tarkibida bir vaqtning o'zida aldegid va spirt guruhi tutgan aldollar suv bilan aralashadigan suyuqliklar bo'lib, ularni past bosim (vakuum)da haydab olish mumkin. Ular beqaror birikmalar hisoblanadi, suv ajralishi natijasida α,β -to'yinmagan karbonil birikmalarga o'tadi:

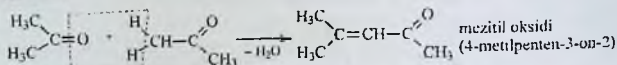
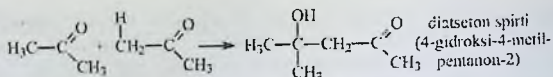


α -Holatda metilen guruhi tutgan aldegidlarning α,β -to'yinmagan karbonil birikma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyasi *kroton kondensatsiyasi* deb ataladi:

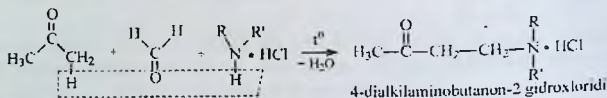


Kuchli ishqorlar ta'sirida aldegidlarning kondensatsiyasi shiddatli boradi, bunda smolasimon (quyqa) yuqori molekulyar birikmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bunga sabab kondensatsiya mahsulotlari tarkibida aldegid guruh saqlanib qoladi, ular orasida o'zaro aldol va kroton kondensatsiyalari davom etadi. Ketonlarda bunday jarayonlarning sodir bo'lishi qiyin.

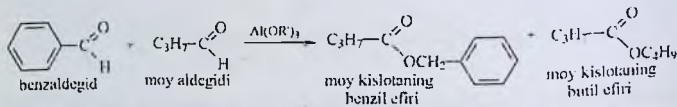
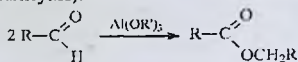
Yangi C-C bog'lari hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar *kondensatsiya reaksiyalari* deb ataladi. Reaksiya kichik molekulyar birikmalar (suv, ammiak) ajralmasligi (*aldol kondensatsiyasi*) yoki ularning ajralishi bilan (*kroton kondensatsiyasi*) sodir bo'ladi. Masalan, atsetonning aldol kondensatsiyasidan *diatseton spirti*, kroton kondensatsiyasidan esa *mezitil oksidi* hosil bo'ladi:



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



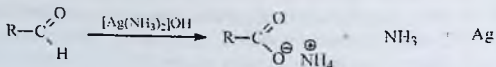
4. Aldegidlar Al alkagolyatlari ta'sirida disproporsiyalanadi va murakkab efirlar hosil qiladi (Tishenko reaksiyasi):



Reaksiyada alifatik, aromatik va ayrim geterohalqali aldegidlar qatnashadi. Aromatik aldegidlarning reaksiyalari Na va K alkagolyatlari katalizatorligida ham boradi. Reaksiya odatda erituvchisiz (ba'zan inert erituvchida) xona temperaturasida sodir bo'ladi. Tishenko reaksiyasi mexanizmi to'liq o'rganilmagan. Ammo reaksiyaning asosiy bosqichida, Kannitsaro reaksiyasidagi kabi, gidrid ionining molekulararo ko'chishi bilan borishi aniqlangan.

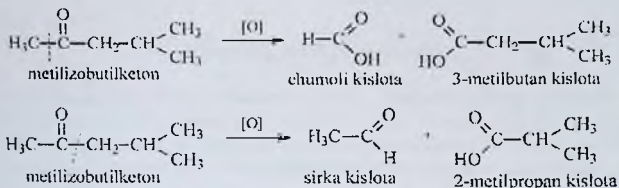
Aldegid va ketonlarni oksidlash

Aldegidlar karbon kislotalargacha oson oksidlanadi. Ular hatto havo kislorodi yoki kumush gidroksidining ammiakdagi eritmasi ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ "kumush ko'zgu reaksiyasi") kabi kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oksidlanadi. Kumush ko'zgu reaksiyasi aldegidlarga xos sifat reaksiya hisoblanadi.



Ketonlar havo kislorodi, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ yoki boshqa kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida oksidlanmaydi. Kuchli oksidlovchilar ta'sirida (KMnO_4 , CrO_3 yoki

$K_2Cr_2O_7$) ketonlarning oksidlanishi C zanjirlarining uzilishi bilan boradi va C atomlari soni dastlabki ketondagidan kam bo'lgan kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Zanjir uzilishi karbonil guruhi yonidan sodir bo'ladi. Nosimmetrik ketonlarda ikki xil zanjir uzilish mahsulotlari – to'rt xil kislota hosil bo'ladi (*Popov qoidisi*):

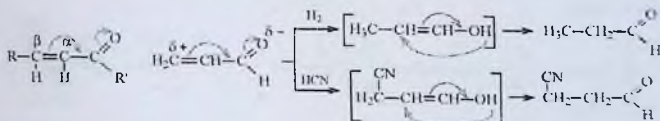


Oksidlanish mahsulotlarini o'rganish orqali dastlabki keton tuzilishi aniqlanadi.

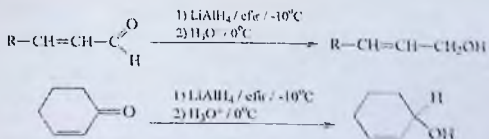
3. To'yinmagan aldegid va ketonlar

Qo'sh $\text{C}=\text{C}$ bog'i $\text{C}=\text{O}$ guruhdan bittadan ortiq oddiy bog' bilan ajralgan to'yinmagan oksobirikmalarda bu guruhlarning o'zaro ta'siri kam bo'ladi. Kon'yugirlangan qo'sh bog'lar sistemasiga ega bo'lgan α,β -to'yinmagan karbonil birikmalarda esa bu ta'sir kuchli bo'lib, ikkala guruhning ham reaksiyon qobiliyati ortadi.

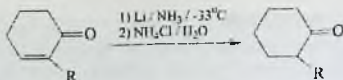
α,β -To'yinmagan karbonil birikmalar odatda kon'yugirlangan qo'sh bog'li dienlar kabi 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.



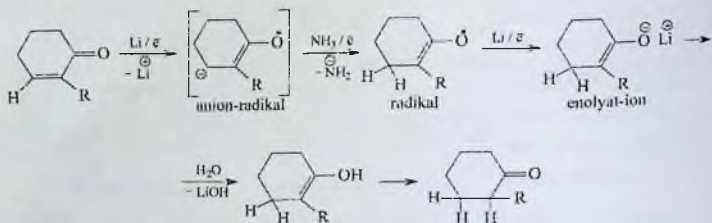
Karbonil birikmalarni LiAlH_4 (NaBH_4) ta'sirida qaytarish gidrid ionining (H^-) karbonil guruhiga nukleofil birikishi orqali boradi:



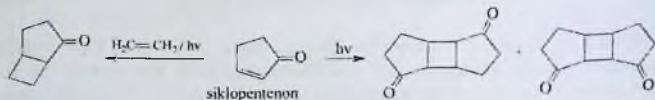
To'yinmagan aldegid va ketonlardagi $\text{C}=\text{O}$ guruh o'zgarishsiz qolgan holda α,β -holatdagi $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ni qaytarish mumkin. Qaytaruvchi sifatida suyuq ammiakdagi Li ishlatiladi:



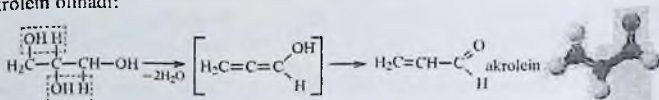
Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Siklopentenon yorug'lik nuri ta'sirida fotodimerlanadi. Shu sharoitda u etilen bilan birikadi:



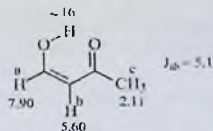
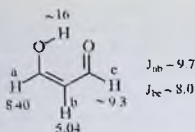
To'yinmagan aldegidlarning dastlabki vakili *akrolein* (propenal) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ (qayn.T. 52°C) rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik. Moy va yog'lar 300°C dan yuqori haroratda qizdirilganda (dug'langanida) chiqadigan hid akroleinning oz miqdorda hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Suv tortib oluvchi moddalar ta'sirida glitseridan akrolein olinadi:



Sintetik glitserin shlab chiqarishda akrolein oraliq mahsulot hisoblanadi. Texnikada u propilenni katalitik oksidlab olinadi. Akroleinning gomologlari krotan kondensatsiyasida hosil bo'ladi.

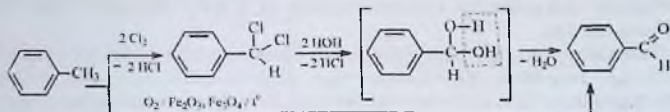
Yoqimli sitrus hidli to'yinmagan aldegid *siral* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ efir moylari (limon) tarkibida tabiiy holda uchraydi, uni propilendan sintez qilish mumkin.

Aldegid va keton guruhi saqlagan enollarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

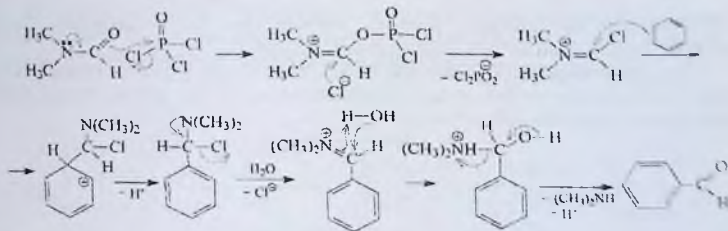


4. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegidlarning dastlabki vakili benzoy aldegidi (benzaldegid) C_6H_5CHO sanoatda toluoldan ikki xil usul bilan olinadi. Bunda toluol oldin xlorlanadi. Olingan dixlorli hosila gidrolizidan benzaldegid hosil bo'ladi. Ikkinchi usulda esa toluol katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanadi.

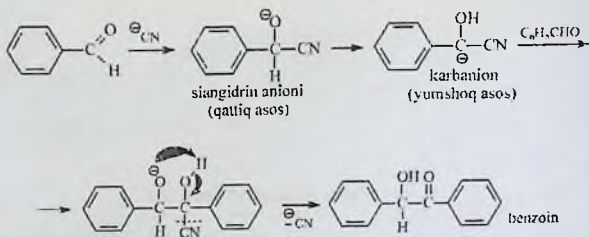


Aromatik halqaga karbonil guruhini kiritish usullaridan biri Vilsmeyer-Xaak reaksiyasi bo'lib, u ikki bosqichdan iborat: Vilsmeyer-Xaak reagentining hosil bo'lishi va uning halqaga birikishi. Reagent kuchsiz elektrofil bo'lganligi sababli reaksiya elektronga boy karbo- va geterotsiklik birikmalar bilan oson boradi.



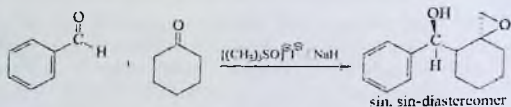
Benzaldegid tarkibidagi aldegid guruhning kimyoviy xossalari alifatik aldegidlar xossalriga o'xshash bo'ladi, ammo benzaldegid havo kislorodi ta'sirida juda oson oksidlanadi.

Aromatik aldegidlarning o'ziga xos reaksiyasi *benzoin kondensatsiyasi* hisoblanadi. Bunda aldegidga sianid ionini birikishidan siangidrin anioni hosil bo'ladi, so'ngra u karbanion shakliga o'tadi. Pirson klassifikatsiyasiga ko'ra "yumshoq asos" bo'lgan ushbu karbanion ikkinchi aldegid molekulasidagi CO guruhning C atomiga ("yumshoq kislota") birikadi. Qattiq va yumshoq kislota va asoslar prinsipi asosidagi o'zaro ta'sir quyidagi sxema bo'yicha boradi.



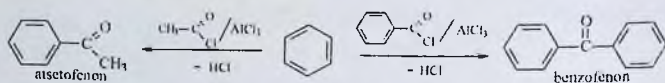
Halqasida turli o‘rinbosarlar saqlagan benzaldegidlar va geterotsiklik aldegidlar ham ushbu reaksiyaga kirishadi. Benzoin kondensatsiyasi ikki xil aromatik aldegidlar bilan olib borilganda nosimmetrik benzoinlar hosil bo‘ladi. Turli benzoinlarni aldegidlardan atsetonsiangidrin va K_2CO_3 ishtirokida sintez qilish usuli ham mavjud.

Benzaldegidning siklogeksanon bilan aldol kondensatsiyasi va epoksidlash reaksiyalari birgalikda Kori-Chaykovskiy reagenti ishtirokida olib borilganda to‘rtta mumkin bo‘lgan epoksispirtlardan faqat bitta diastereomer sintez qilingan:



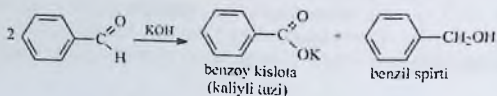
Aromatik aldegidlarning aromatik aminlar bilan kondensatsiyasida Shiff asoslari (anillar) hosil bo‘ladi (oldingi bobga qarang).

Aromatik ketonlarning dastlabki vakili atsetofenon benzolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo‘yicha atsillab olinadi. Atsillash uchun benzoyl kislota xlorangidridi ishlatilganda benzofenon hosil bo‘ladi:



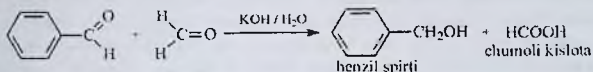
Alifatik va aromatik aldegidlar uchun ko‘pgina o‘xshash reaksiyalar xarakterli bo‘lib, odatda bu reaksiyalarda alifatik aldegidlar faolroq qatnashadi. Karbonil guruhi elektronlarining benzol halqasi elektronlari bilan tutashishi esa aromatik aldegidlarning reaksiyon qobiliyatini biroz kamaytiradi.

Kannitsaro reaksiyasida ishqorning suvli yoki suvli-spirтли eritmasi ta‘sirida aromatik aldegidlar teng mol miqdordagi spirt va kislota hosil qiladi. Masalan:

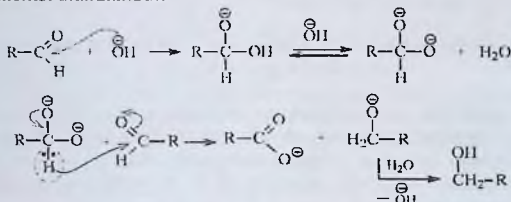


Ushbu reaksiya aromatik va geterotsiklik aldegidlarga xos oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir. Aldegid guruhiga bog'langan C atomida (α -C) vodorod bo'lmagan alifatik aldegidlar ham shunday reaksiyaga kirishadi.

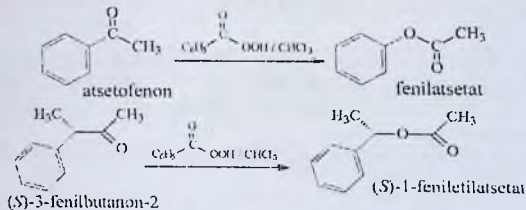
Ikki xil aldegid ham Kannitsaro reaksiyasiga kirishishi mumkin. Masalan, benzaldehyd va formaldehydning o'zaro ta'sirlashishidan benzil spirti va chumoli kislotasi hosil bo'ladi:



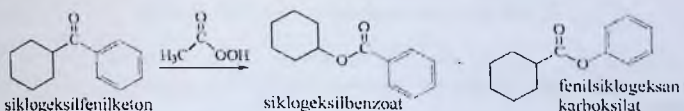
Kannitsaro reaksiyasi gidrid ioni (H^-) ko'chib o'tishi bilan boradi. Ishqor katalizatorligida boradigan ushbu reaksiyada bir molekula aldegidning qaytarilishi hisobiga ikkinchisi oksidlanadi:



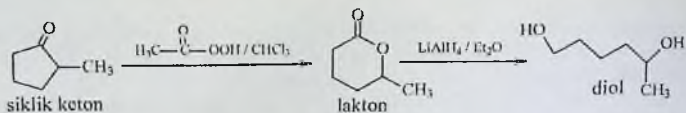
Ketonlarni kislotaga gidroperoksidlari bilan oksidlanganda murakkab efrirlar olingan (Bayer-Villiger reaksiyalari). Reaksiya ichkimolekulyar qayta guruhlanish bilan boradi. Bunda optik faol birikmalarning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi:



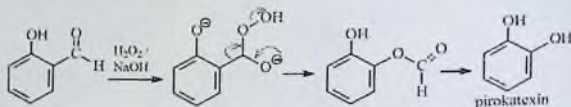
Siklogeksilfenilketonni peroksisirka kislotasi bilan oksidlanganda ikki xil mahsulot olingan:



Siklik ketonlar shunday oksidlanganda *laktonlar*, ularning litilyumiygidrid ishtirokida qaytarilishidan diollar hosil bo'ladi:

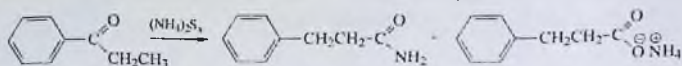


Aldegidiarni kislota peroksidlari bilan oksidlash karbon kislotalar yoki formiatlar hosil bo'lishi bilan borsada, ketonlarni oksidlash kabi sintetik jihatdan qulay emas. Ammo, *orto*- va *para*-gidroksibenzaldegid yoki atsetofenonlarni ishqoriy muhitda H_2O_2 bilan oksidlash katekol va xinollar olish imkonini beradi. Ushbu sharoitda benzaldegiddan faqat benzoy kislota olinadi. Ammo, *orto*-gidroksibenzaldegid (salitsil aldegid)dan yuqori unumda pirokatexin, 2-gidroksi-3,4-dimetil-atsetofenondan esa 3,4-dimetilpirokatekin hosil bo'ladi:

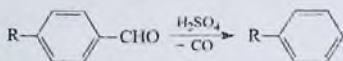


Benzofenonlarning oksihosilalari materiallarni UB-nurning salbiy ta'siridan himoyalashda ishlatiladi. Bunda modda molekulasida nur kvantlarini yutib qo'zg'algan holatga o'tadi, so'ngra energiyani yuqori to'liqin uzunlikdagi fluoressent nurlanish shaklida ajratadi. Ularni fotokimyoviy jarayonlarda sensibilizatorlar sifatida ishlatish yuqoridagi xossalarga asoslanadi.

Aralikketonlarni ammoniy polisulfid bilan qizdirilganda tegishli kislotalarning ammoniyli tuzi va amidi hosil bo'ladi (Vilgerodt reaksiyasi):



Reaksiyada S va birlamchi aminlar (yoki NH_3) ishlatilganda (Vilgerodt-Kindler) *tioamidlar* $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n\text{CSNR}_2$ olinadi, ular oson gidrolizlanib kislotaga o'tadi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning reaksiyalaridagi oraliq mahsulotlar – *imin* va *enaminlar* (enamines) ajratib olingan. Trialkil- va trialkoksibenzaldegidlar sulfat kislota ta'sirida dekarbonillanadi:

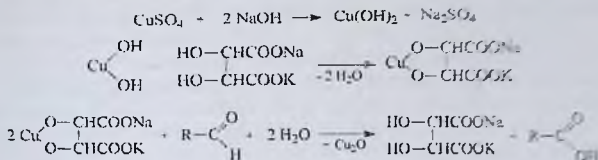


5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish

Aldegid va ketonlar H_2 , HCN , RMgX larni birlashtirishi, oksim va fenilgidrazonlar hosil qilishi, karbonil kislorodini ikkita galogenga almashtirishi mumkin.

Ammo aldegid va ketonlarning xossalari orasida katta farq ham mavjud. Tarkibida karbonil guruhga qo'shni metil yoki ikkita metilgan qurilgaga ega bo'lgan ketonlarga NaHSO₃ bilan reaksiyaga kirishadi.

Aldegidlarni ketonlardan farqlash uchun kuniyush ko'zga reaksiyasi. mis(II)gidroksid ta'sirida (Feling eritmasi) aldegidlardan qizil cho'kama tuzilishi (Cu₂O) va ularning fuksinsulfit kislotasi eritmasini qizil rangga kiritishda katta reaksiyalardan foydalaniladi.



Qizil rangli fuksin bo'yog'i eritmasi SO₂ ta'sirida rangsizlanadi. Bu rangsiz eritma aldegidlar ta'sirida yana qizil bo'yog'ni hosil qiladi.

Aldegidlardan farqli ravishda ketonlar yumshoq sharoitda ishqorlar ta'siridagi kondensatsiyada (ba'zi holatlardan tashqari) qatnashmaydi, spirtlar bilan faqat Lyuis kislotalari ishtirokida atsetallar hosil qiladi, fuksinsulfit kislotaning eritmasini qizil rangga bo'yamaydi. Ketonlarni oksidlash (zanjir uzilishi) va ularning kondensatsiya reaksiyalari aldegidlarga nisbatan qiyin sodir bo'ladi.

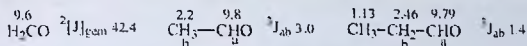
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash

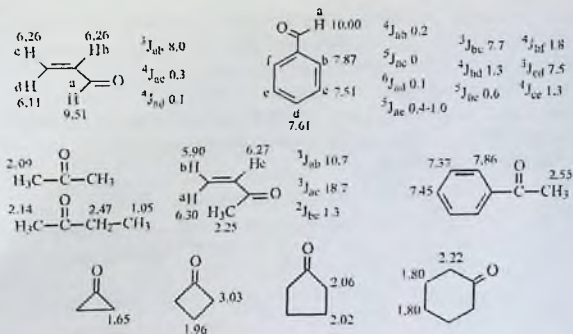
Modda tarkibida karbonil guruh mavjudligi gidrosilamin yoki 2,4-dinitrofenilgidrazin yordamida tegishli oksim yoki 2,4-dinitrofenil-gidrazonlar olish bilan oson aniqlanadi.

Karbonil birikmalardagi CO guruh IQ-spektrining 1650-1750 cm⁻¹ sohasida kuchli yutilish chiziqlarini beradi. Karbonil guruh elektronlari molekulaning boshqa qismlari elektronlari bilan tutashgan bo'lsa yutilish chiziqlari past chastotali soha tomon 30-40 cm⁻¹ ga siljiydi.

UB-spektrda karbonil guruh ~270 nm sohadagi yutilish chiziqlariga ega. Intensivligi kam bo'lgan (ε≈15-80) bunday yutilish kislorod atomidagi bo'linmagan juft elektronlarning n → π* o'tishi bilan bog'liq.

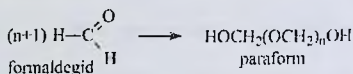
¹H YaMR-spektrida aldegidlardagi -CHO guruh protoni juda kuchsiz maydonda (~9 m.u.) kuzatiladi. Karbonil guruh ta'sirida qo'shni H atomlari ham kuchsiz maydon tomon 1-1.2m.u. ga siljiydi. Masalan, atsetaldegidning ¹H YaMR spektri: 9.8 m.u. (-CHO, k., J=3.0 Gs), (2.2m.u. (CH₃, d., J=3.0 Gs). Dietilketon spektri: 1.04 m.u. (-CH₃, t., J=6.9 Gs), 2.42 m.u. (CH₂, k., J=6.9 Gs).



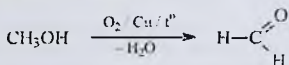


7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari

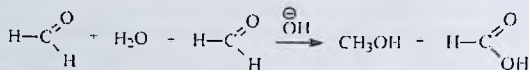
Chumoli aldegid (formaldegid) o'tkir hidli gaz. Uning suvdagi 30-40% li eritmasi - *formalin* zaharli, dezinfeksiyalovchi vosita bo'lib, o'simlik urug'iga ishlov berishda, anatomik preparatlarni saqlashda ishlatiladi. Formalin uzoq vaqt saqlanganda yoki bug'latilganda tarkibidagi formaldegidning polimerlanishidan paraform hosil bo'ladi:



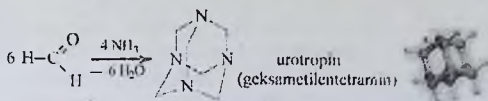
Sanoatda formaldegid metil spirtini havo kislorodi ta'sirida oksidlab olinadi.



Formaldegidning kimyoviy xossalari boshqa aldegidlardan keskin farq qiladi. Masalan, u ishqoriy muhitda kondensatsiyaga kirishmasdan, disproporsiyalanish natijasida spirt va kislota hosil qiladi.



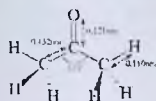
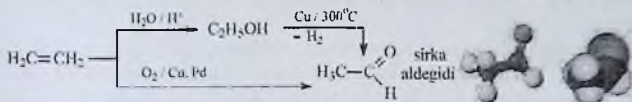
Uning fenol va mochevina bilan kondensatsiyasidan mos ravishda fenolformaldegid va mochevina-formaldegid (karbamid) smolalar olinadi. Suvli eritmadagi NH_3 bilan kondensatsiyasidan urotropin hosil bo'ladi (A.M. Butlerov):



Geksametilentetramin ((CH₂)₆N₄ yoki C₆H₁₂N₄, urotropin, 1,3,5,7-tetraazaadamantan) oq kristall modda, qisman shirin ta'mli, suyuq.T. 263°C; 270°C haroratda sublimatsiyalanadi; parchalanish T. 280°C; zichligi 1,27 g/ml (25°C). Suv, spirt, xloroformda yaxshi, efirda kam eriydi. Kuchli *gigroskopik*, spirtidan qayta kristallanadi.

Formaldegid plastmassalar, sun'iy teri va sun'iy ipak olishda ham ishlatiladi.

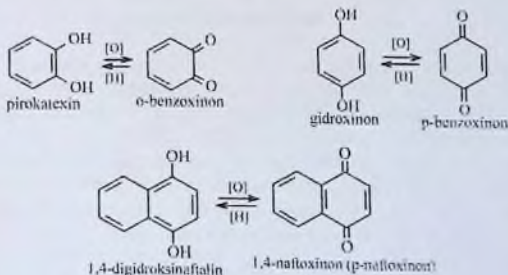
Sirka aldegid (atsetaldegid, qayn.T. 21°C) o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik. U katalizatorlar (Mn²⁺) ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanib sirka kislotani hosil qiladi. Sanoatda etilendan ikki xil usulda sirka aldegidi olinadi. Ulardan biri etilenni to'g'ridan-to'g'ri suyuq fazada kislorod (yoki havo) bilan oksidlash, ikkinchisi suv birikishidan hosil bo'ladigan spirtni degidrogenlash.



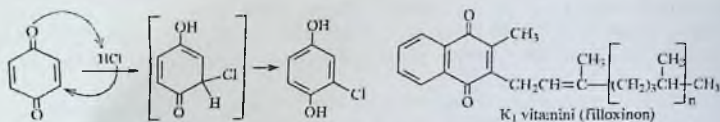
Atseton (dimetilketon, propanon-2) (CH₃)₂CO va boshqa ketonlar organik birikmalar uchun yaxshi erituvchilar bo'lib, kimyo sanoatida keng ishlatiladi. Atseton nitrosellyulozani yaxshi eritadi. Sirka kislotaning Ca li tuzini parchalab yoki sintetik izopropil spirtini oksidlab atseton sintez qilinadi. Kumoldan fenol olish jarayonida ham hosil bo'ladi.

8. Xinonlar

Xinonlar - kon'yugirlangan qo'sh bog'lar sistemasiga ega bo'lib, *orto*- va *para*-holatlarida gidroksil yoki aminoguruh tutgan aromatik birikmalarni (fenollar, anilinlar) oksidlash natijasida hosil bo'ladi:

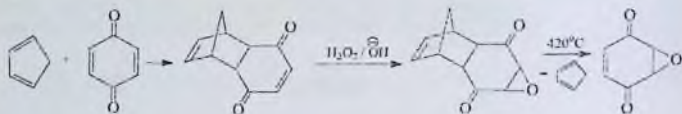


Reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan xiononlarning barchasi rangli birikmalardir. Ular osonlik bilan fenollargacha qaytariladi. Masalan, p-benzoxinon askorbin kislotasi ta'sirida gidroxinongacha qaytariladi. Shuningdek, α, β -to'yinmagan ketonlar kabi turli moddalar (spirtlar, aminlar, organik va noorganik kislotalar) bilan 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi:



Qon quyilishining oldini olish xususiyatiga ega bo'lgan K guruhi vitaminlari xiononlar sinfiga kiradi. Yashil o'tlar, barglar, poliz ekinlari tarkibida K₁ vitamini – *filloxinon* uchraydi, u sintez yo'li bilan ham olingan. K guruhi vitaminlari o'simlik olamida keng tarqalgan va E guruh vitaminlari (ko'payish vitaminlari) bilan genetik bog'langan.

Dils-Alder va retro-dien reaksiyalarini birgalikda qo'llash boshqa usullarda olinishi qiyin bo'lgan birikmalar sintez qilish imkonini beradi. Masalan, p-benzoxinonni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab uning epoksidini olib bo'lmaydi, bunda malein anhidridi epoksidi hosil bo'ladi. Ammo, siklopentadienning p-benzoxinon bilan adduktini epoksidlash va mahsulotning retro-dien parchalanishi natijasida benzoxinon epoksidini olish mumkin.



p-Benzoxinonning ¹H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljishi 6.78 m.u. sohasida kuzatiladi.

9. Dikarbonilli birikmalar

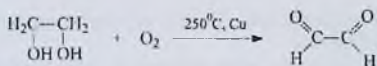
Tarkibida ikkita aldegid yoki ikkita keton guruhi saqlagan birikmalar dikarbonil birikmalardir. Ular tegishli ravishda dialdegid va diketonlar deyiladi. Ushbu funksional guruhlarning uglerod zanjiridagi o'zaro joylashishiga qarab α -, β -, γ - va h.k. dialdegid va diketonlar bo'ladi.

Glioksal sariq kristall modda. Suv va organik erituvchilarda eriydi, terini qichitadi. *Diatsetil* sarg'ish-yashil suyuqlik, suv va organik erituvchilarda eriydi U sariyog' tarkibida bo'ladi va unga yoqimli hid beradi. Shuningdek, boshqa moddalar bilan birgalikda qahva va asal hidini hosil qiladi, pishloq, margarin va kremlarga aromatizator sifatida qo'shiladi. *Atsetilatseton* rangsiz suyuqlik, suv,

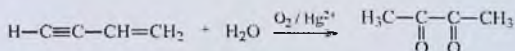
xloroform, efir, atseton, benzol va konsentrlangan karbon kislotalarda cryydi. U selluloza atsetatlarining ajoyib erituvchisidir.

Modda nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	Zichligi, g/ml.
Glioksal, etandial, α -dialdegid, diformil, oksalat aldegi	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	15	50.4	1.14
Molon aldegi, β -dialdegid	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	72	108	0.99
Qahrabo aldegi, 1,4-butandial, γ -dialdegid	$\begin{array}{c} \text{O} & & & \text{O} \\ \parallel & & & \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-	98.74	1.065
Diatsetil, 2,3-butandion, α -diketon	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	-2.4	88	0.99
Atsetilatseton, 2,4-pentandion, β -diketon	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	-23	140	0.98
Atsetonilatseton, 2,5-geksandion, γ -diketon	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	-5.5	191.4	0.973

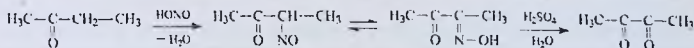
Glioksalni olish uchun etilenglikol (etanol, sirka aldegi) selen oksidi yoki havo kislorodi bilan Cu katalizatori ishtirokida 250°C da qizdiriladi:



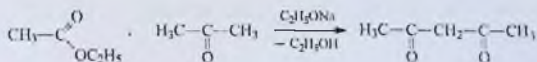
Vinilatsetilenni gidratlab olingan mahsulotning oksidlanishidan diatsetil hosil bo'ladi:



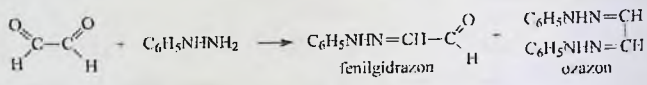
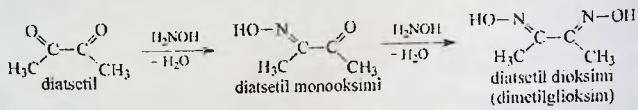
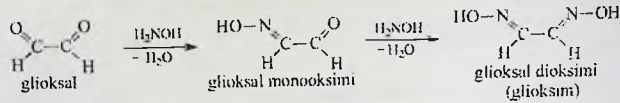
Metiletilketonni nitrit kislota yoki uning amil efiri bilan oksidlab olingan monoooksimni suyultirilgan sulfat kislota bilan qaynatilganida ham diatsetil olinadi:



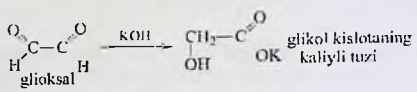
Atsetilatseton etilatsetatning atseton bilan natriy alkagolyati ishtirokidagi kondensatsiyasidan olinadi (Klayzen):



Kimyoviy reaksiyalarda bitta yoki ikkala karbonil guruh qatnashishi mumkin. Dialdegidlar (glioksal) va diketonlar (diatsetil)dan reagentlar nisbatiga bog'liq holda mono- va dioksimlar sintez qilinadi:

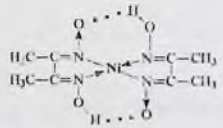


Kannitsaro reaksiyasi sharoitida glioksal ichkimolekulyar oksidlanish qaytarilishga uchraydi:

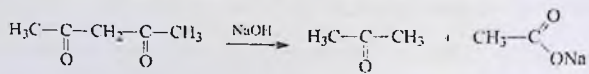


Glioksal oson polimerlanadi. U teri va qog'oz sanoatida ishlatiladigan bo'yoqlar olishda qo'llaniladi.

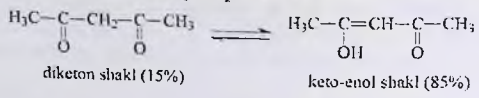
Dimetilglioksim Ni ionlari bilan malina-qizil rangli kristal cho'kma (xelat tuzilishidagi ichki-kompleks tuz) hosil qiladi (Chugaev). Bu reaksiyadan foydalanib analitik kimyoda Ni ni sifat va miqdoriy tahlil qilinadi.



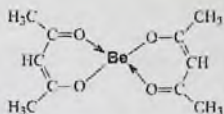
Atsetilatseton metallarni konsentrlab va ekstraksiyon ajratish reagenti bo'lib, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), U(VI) ionlarini ekstraksiyon-fotometrik aniqlashda qo'llaniladi. U issiq ishqor eritmasi ta'sirida oson gidrolizga uchraydi:



Atsetilatsetonda keto-enol tautomeriyasi kuzatiladi, natijada metallar bilan enolyatlar hosil qiladigan to'yinmagan spirt hosil bo'ladi:



Metallarning enolyatlari xelat tipidagi ichki-kompleks tuzlar bo'lib, maxsus toza metallar olishda ishlatiladi.



Savol va topshiriqlar

1. p-Benzoxinonning askorbin kislotasi ta'sirida gidroxinonga qaytarilish reaksiyasining tenglamasini yozing.
2. Siklogeksen-2-ondan siklogeksanon olish uchun qaysi reagentni ishlatish lozim? a) Litiy alyumogidridi, b) natriy borgidridi, d) Pd dagi vodorod, e) suyuq ammiakdagi litiy.
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari galoforn reaksiyasiga kirishadi? a) Pentanon-2, b) pentanon-3, d) trimetilsirka aldegidi, c) butanol-2.
4. Quyidagi birikmalarni enellanishga moyilligi ortib borish tartibida joylashtiring: a) siklogeksanon; b) siklogeksandion-1,3; d) dixlorsirka aldegidi.

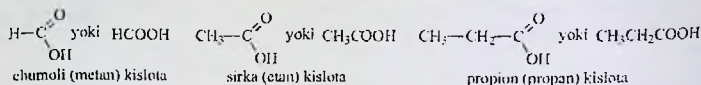
XV BOB. KARBON KISLOTALAR

1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

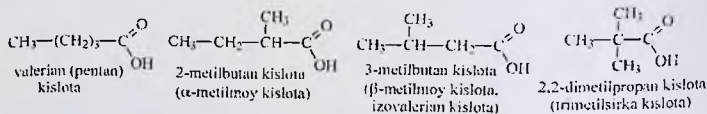
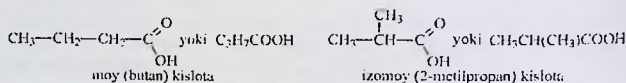
Molekulasi tarkibida karboksil guruhi $-C(O)OH$ tutgan birikmalar *karbon kislotalar* deb ataladi. Karboksil guruhlar soniga ko'ra bir asosli (*monokarbon*), ikki asosli (*dikarbon*) va ko'p asosli (*polikarbon*) kislotalar bo'ladi.

Bir asosli to'yingan karbon kislotalar (umumiy formulasi $RCOOH$, $C_nH_{2n}O_2$ yoki $C_nH_{2n+1}COOH$) gomologik qatori chumoli kislotadan ($HCOOH$) boshlanadi.

Kislotalarni IUPAC qoidasi bo'yicha nomlashda ularning tarixiy va ratsional nomlari ham ishlatiladi. Ilmiy nomenklaturada kislotalar nomi tegishli uglevodorod nomiga *kislota* qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi:



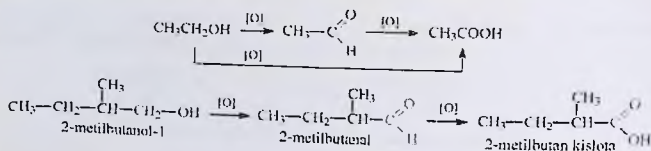
Monokarbon kislotalarda izomeriya to'rtinchi vakildan boshlanadi:



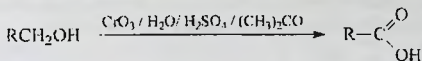
2. Olinish usullari

Tabiatda karbon kislotalar erkin holda yoki murakkab eflarlar, yog'lar va h. ko'rinishlarida uchraydi. Ularni sintez qilishning bir necha usullari mavjud.

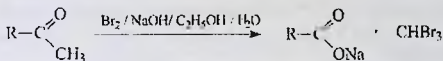
1. Birlamchi spirtlar va aldegidlar oksidlanganda uglerod zanjiri uzilmasdan tegishli karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



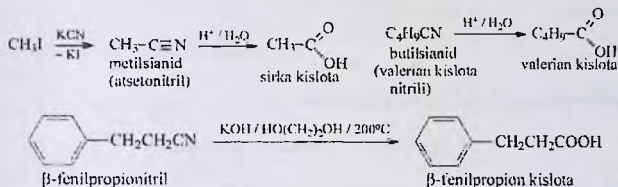
Oksidlovchilar sifatida katalizatorlar (Mn, Co tuzlari) ishtirokida kislorod, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 va b. ishlatiladi.



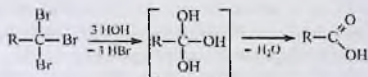
Ketonlar oksidlanganda esa dastlabki moddaga nisbatan kam sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan kislotalar olinadi (oldingi bobga qarang). Metilketonlarning galoform reaksiyasida karbon kislota tuzlari hosil bo'ladi:



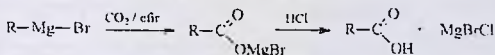
2. Nitrillarning kislotali yoki ishqoriy sharoitdagi gidrolizidan ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) ham karbon kislotalar olinadi. Bunda uglerod atomlari soni o'zgarmaganligi sababli *alkilsianidlarni kislotalarning nitrillari* deyiladi:



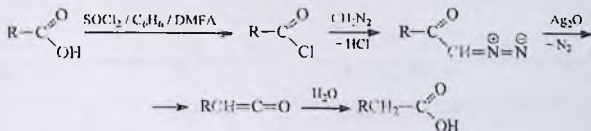
Nitrillardan tashqari terminal uglerod atomida uchta galogen atomini tutgan birikmalar gidrolizidan ham karbon kislotalar hosil bo'ladi.



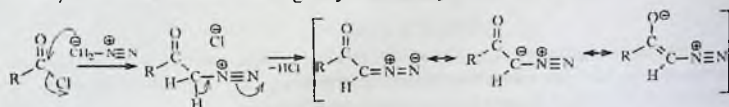
3. Magniyorganik birikmalarning CO_2 bilan o'zaro ta'sir mahsulotlarini gidroliz qilish yo'li bilan karbon kislotalar olish mumkin.



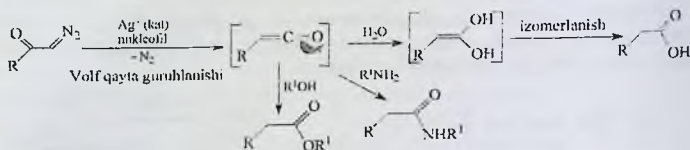
4. Karbon kislotalardan ularning gomologlarini olishda dastlab kislota galogenangidridga o'tkaziladi, so'ngra diazoketon va ketenlar orqali bitta metilen guruhi ortiq bo'lgan karbon kislota hosil bo'ladi (Arndt-Eystert reaksiyasi):



Diazometanning uglerod atomi kislota xlorangidridini (yoki aralash anhidridni) atsilaydi, bunda α -diazoketon hosil bo'ladi. Ko'pchilik α -diazoketonlar barqaror bo'lib, ularni kolonkali xromatografiya usulida ajratish mumkin.



So'ngra diazoketonning *Volf* (Wolff) qayta guruhlanishidan keten hosil bo'ladi. Unga suv ta'sirida karbon kislota, spirt ta'sirida murakkab efir, aminlar bilan esa amidlar hosil qilinadi:




Bu usul β -aminokislotalar olishda ishlatiladi.

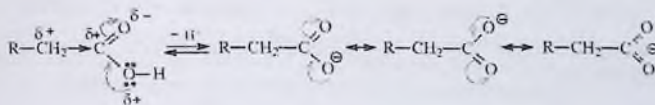
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Chumoli, sirka va propion kislotalar o'tkir hidli suyuqliklar bo'lib, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Izomoy kislota va C_5-C_9 tarkibli alifatik monokarbon kislotalar moysimon suyuqliklar, ularning suvda eruvchanligi kam. Yuqori molekulyar kislotalar (C_{10} va undan yuqori) hidsiz, qattiq moddalar bo'lib suvda amalda erimaydi. Ularni oddiy sharoitda haydalganda parchalanadi. Quyida ba'zi karbon kislotalarning fizikaviy xossalari keltirilgan:

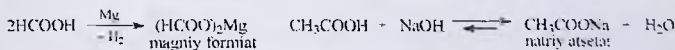
Kislota nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C	pK _a
Chumoli kislota	HCOOH	101	8	3.77
Sirka kislota	H ₂ CCOOH	118	17	4.76
Propion kislota	C ₂ H ₅ COOH	141	-22	4.88
Moy kislota	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	164	-6	4.82
Izomoy kislota	(CH ₃) ₂ CHCOOH	154	-47	4.85
Valerian kislota	CH ₄ (CH ₂) ₃ COOH	187	-35	4.81
Kapron kislota	CH ₄ (CH ₂) ₄ COOH	205	-1	4.81
Palmitin kislota	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	380	64	—

Stearin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	383	69	—
Akril kislota	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$	142	12	4.26
Olein kislota	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	300	14	—
Linol kislota	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	—	—	—
Linolein kislota	$\text{H}_3\text{CCH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	—	—	—
Sut kislota	$\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{COOH}$	—	18	3.87
Oksalat kislota	HOOCCOOH	150 (sublimat)	189	pK_{a1} 1.27 pK_{a2} 4.27
Malon kislota	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	Parchalanish	136	pK_{a1} 2.85 pK_{a2} 5.70
Qahrabo kislota	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	235 (parchalanish)	185	pK_{a1} 4.21 pK_{a2} 5.64
Glutar kislota	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	305 (parchalanish)	98	—
Adipin kislota	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	265 (100 mm s.u.)	153	—
Benzoyl kislota	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	249	122	4.17
Salitsil kislota		—	159	3.00

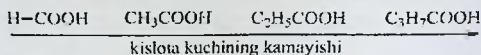
Karboksil guruh tarkibidagi gidroksil (OH) va karbonil (CO) gurublarining xossalari ularning alohida holda namoyon bo'ladigan xossalardan tubdan farq qiladi. Karbonil guruh ta'sirida OH guruh O atomidagi juft elektronlarning siljishi evaziga O-H bog'i zaiflashib, undan vodorodning proton (H^+) holda ajralishi oson bo'ladi.



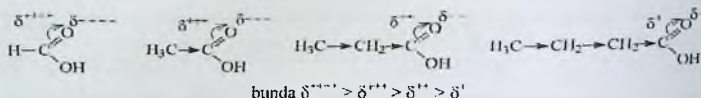
Shu sababli barcha karbon kislotalar indikator rangini o'zgartiradi, faol metallar, metall oksidlari, gidroksidlari va karbonatlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:



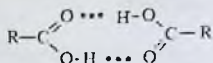
Karbon kislotalar suvli eritmada kam dissotsiatsiyalanadi va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Monokarbon kislotalar qatorida alkil radikalda C atomlarining soni ortib borishi bilan kislota kuchi kamayadi:



Bu alkil guruhning elektrondonorlik ta'siri ortganida karboksil guruhning uglerod atomidagi elektron zichlikning ortishi bilan bog'liq.



Karbon kislotalar spirtlarga nisbatan kuchliroq vodorod bog'lar hosil qilib assotsiatsiyalanadi, chunki ulardagi OH bog'i ko'proq qutblangan. Shuningdek, kislotalardagi CO qism O atomi ham vodorod bog' hosil qilishda qatnashadi. Shu sababdan qattiq va suyuq holatdagi karbon kislotalar halqali dimerlar hosil qiladi.

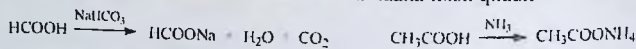


Kislotalarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari tegishli spirt va alkilalogenidlariga nisbatan ancha yuqori bo'lishi ulardagi mustahkam vodorod bog'larning mavjudligi bilan tushuntiriladi.

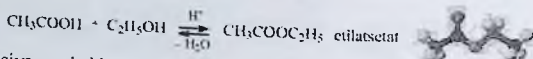
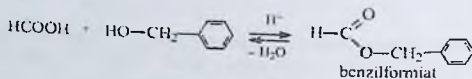
Modda	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ Cl
Qayn.T., °C	118	78	12
Suyuq.T., °C	17	-117	-139

Karbon kislotalarning kimyoviy xossalari. Karbon kislotalar turli xil reaksiyalarga kirishadi.

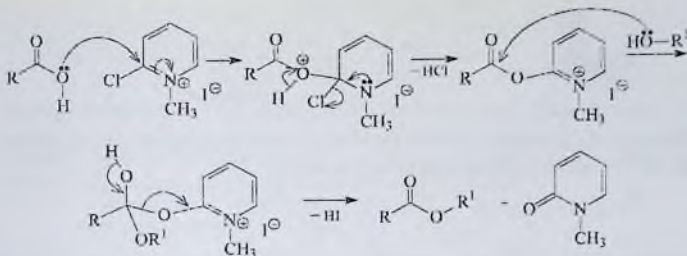
1. Karbon kislotalar asos tabiatli moddalar bilan tuzlar hosil qiladi.



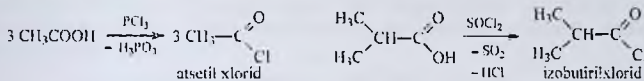
2. Murakkab efirlar kislota va spirtlarning o'zaro ta'sir (eterifikatsiya) mahsulotlaridir:



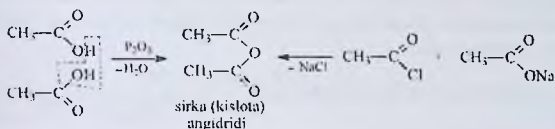
Eterifikatsiya reaksiya 2-xlor-1-metilpiridiniy iodid ishlatilganida (Mukayama) yuqori unumlarga erishiladi:



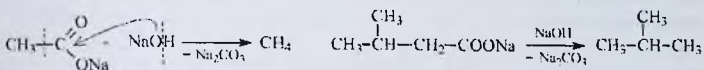
3. Kislotalarga galogenlovchi agentlar (PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2) ta'sirida ularning galogenangidridlari olinadi:



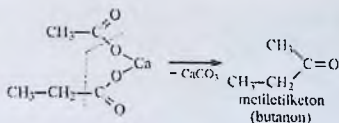
4. Kislotalarning angidridlari ikki xil usulda: kislotalardan suv tortib olish va kislota xlorangidridi bilan kislota tuzining o'zaro ta'sir reaksiyalari asosida olinadi:

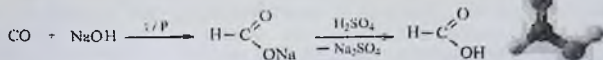


5. Karbon kislotaning ishqoriy metall tuziga quruq ishqor qo'shib qizdirilganda C atomlari soni bittaga kam bo'lgan uglevodorod hosil bo'ladi.

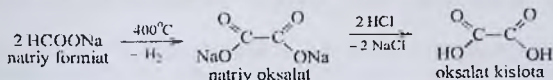


6. Karbon kislotalarning Ca va Ba tuzlarini quruq haydash natijasida ketonlar olinadi. Aralash kislotalarning tuzlari parchalanishidan nosimmetrik ketonlar sintez qilinadi. Kislotalardan biri chumoli kislota bo'lsa aldegid olish mumkin:

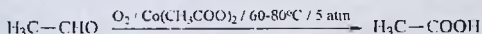




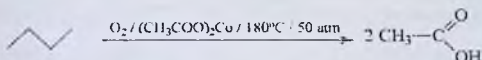
Chumoli kislotaning tuz va efirlari *formiatlar* deb ataladi. Chumoli kislota bir vaqtning o'zida aldegid va kislota xossalarini namoyon qiladi. U to'qimachilik sanoatida, terilarni oshlashda, tibbiyotda, polimerlar olishda, turli sintezlarda ishlatiladi. Sanoatda natriy formiatdan oksalat kislota olinadi:



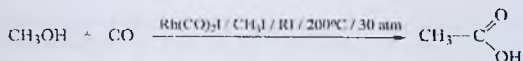
Sirka kislota suyuq.T. 16°C , qayn.T. 118°C . Suv bilan aralashadi, $d=1.05$. Laboratoriyada suvsiz sirka kislota olish uchun quruq holdagi CH_3COONa tuziga konsentrlangan H_2SO_4 qo'shib haydaladi. U sanoatda sirka aldegidini katalitik oksidlash orqali olinadi:



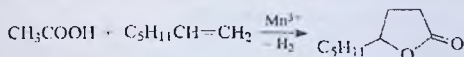
Butanni katalitik oksidlash sirka kislota olishda samarali usuldur:



Metanolni Rh asosidagi katalizator ishtirokida karbonilashda 99% unum bilan sirka kislota sintez qilingan:



Sirka kislota suv va benzol bilan (qayn.T. 88°C), suv va butilatsetat bilan (qayn.T. 88°C) uchta komponentli azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Tabiatda sirka kislota erkin holda va tuzlar, murakkab efirlar holatida o'simliklarning yashil bargida, hayvon chiqindilarida (peshob, o't suyuqligi), achish va bijg'ish jarayonlarida (qatiq, pishloq, musallas) hosil bo'ladi. Bijg'ish "sirka zamburug'i" bakteriyalari ta'sirida boradi. Sirka kislota tuzlari va efirlari *atsetatlar* deb ataladi. Uning etilen bilan o'zaro ta'siri reaksiya sharoitiga bog'liq holda etilatsetat (kat. kislota), vinilatsetat $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ (kat. Pd-Li) va etilenglikol diatsetati $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2)_2$ (kat. TeO_2 va HBr) hosil bo'lishi bilan boradi. CH_3COOH ning biroz yuqori molekulyar massali olefinlar bilan Mn(III)tuzlari ishtirokidagi reaksiyalaridan alkilbutirolaktonlar olinadi. Masalan:



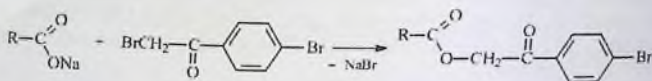
Sirka kislota atsetilen bilan Hg tuzlari ishtirokida vinilatsetat, uchl.butilperoksid ishtirokida adipin kislotasini hosil diladi. Uning formaldegid bilan

KOH/SiO₂ ishtirokida gaz fazadagi o'zaro ta'siridan akril kislotasi olinadi. Sirka kislotadan sirka anhidrid, atsetilxlorid, monoxlorsirka kislotasi, atsetatlar, bo'yoqlar, insektsitsidlar, dorivor moddalar (aspirin, fenatsetin) olinadi. U oziq ovqat sanoatida, laklar erituvchisi, lateks koagulyanti, organik sintezda atsitillovchi agent sifatida ishlatiladi. Uning Fe, Al, Cr li tuzlari taqinchoqlar yasashda qo'llaniladi.

4. Kislotalar tuzilishini aniqlash

Karbon kislotalarning suvli spirdagi eritmaları lakmusni qizil rangga bo'laydi.

4-Bromfenatsilbromid ko'pgina kislotalarning tuzlari bilan aniq suyuq.T. ga ega bo'lgan kristall murakkab efilrilar hosil qiladi. Bu efilrilar orqali dastlabki kislotani aniqlash mumkin bo'ladi.



Kislotalarning metil efilrilarini gaz-xromatografiyasi usulida aniqlanadi.

¹³C-spektrning 3000 cm⁻¹ sohasida vodorod bog'lar hisobiga assotsiatsiyalangan karboksilning OH guruhiga mos yutilish chiziqlari kuzatiladi. Shuningdek, CO guruhning yutilish chiziqlari 1700-1720 cm⁻¹ sohada namoyon bo'ladi.

Karboksil guruh UB-spektrning ~200 nm sohasida kuzatiladi, ammo bu usul karbon kislotalarni aniqlashda kam ishlatiladi. Karbon kislotalari hosilalarida batoxrom siljish yuqori (210-240 nm), ammo ularning intensivligi past (ε≈50) bo'ladi.

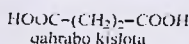
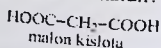
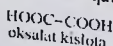
Karboksil guruh qo'shni alkil guruhlari protonlarining signallarini ¹H YaMR-spektrning kuchsiz maydoni tomon 1m.u. ga siljitadi. Karboksil guruh protoni esa juda kuchsiz maydonda (~12 m.u.) kuzatiladi.

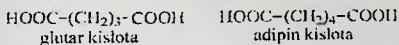
Fenilsirka kislotaning ¹H YaMR spektrida uch xil turdagi protonlar singlet shakllarda namoyon bo'ladi: 3.57 m.u. (-CH₂-), 7.52 m.u. (C₆H₅-) va 13.21 m.u. (-COOH). Ayrim karbon kislotalarning ¹H YaMR spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:

8.06	11.0	2.10	11.42	1.16	2.36	11.73	1.06	2.18	1.23	11.49
H-COOH	CH ₃ -COOH	CH ₂ -COOH	CH ₂ -COOH	CH ₂ -COOH	CH ₂ -COOH	CH ₂ -COOH	CH ₂ -COONa	(D ₂ O erimasida)	(CH ₃) ₃ C-COOH	

5. Dikarbon kislotalar

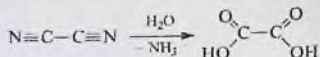
Ikki asosli to'yingan karbon kislotalarning gomologik qatori C_nH_{2n}(COOH)₂ formulaga ega. Ular qattiq kristall moddalardir:



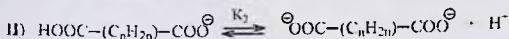
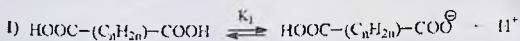


Toq C atomlariga ega bo'lgan kislotalarning suvdagi eruvchanligi juft sondagi C atomli kislotalarga nisbatan ancha yuqori. Shuningdek, C atomlari soni ortishi bilan kislotalarning suvda eruvchanligi kamayadi.

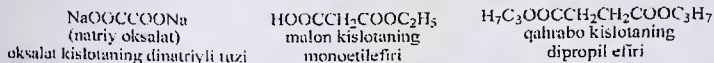
Ditsianning gidrolizidan oksalat kislotani sintez qilingan (Vyoler):



Ikki asosli kislotalar bosqichli dissotsiatsiyalanadi. Molekulyar massa ortishi bilan ularning dissotsiatsiyalanish darajasi kamayadi.



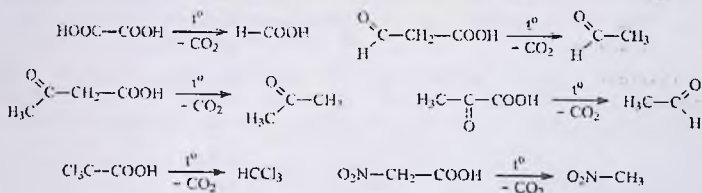
Kislotali xossasi dikarbon kislotalarda monokarbon kislotalarga nisbatan yuqori. Ular nordon va o'rta tuz, shuningdek, ikki xil murakkab efirlar hosil qiladi:



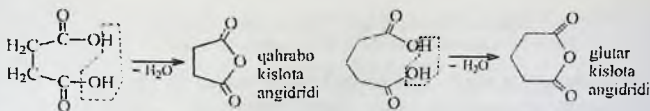
Malon kislotalarining dietilefiri (malon efiri) keto-enol tautomer shakllarga ega, u organik birikimlar tarkibiga $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (karboksimetil) guruhini kiritishda keng qo'llaniladi:



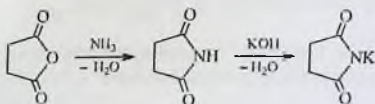
Dikarbon kislotalar ham qizdirilganda dekarboksillanadi. Dekarboksillanish elektronakseptor guruhlar ta'sirida kuchli qutblangan C-COOH bog'ga ega monokarbon kislotalarda ham kuzatiladi.



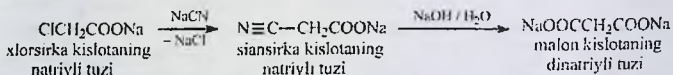
Qahrabo va glutar kislotalari qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanish natijasida siklik kislota anhidridlarini hosil qiladi:



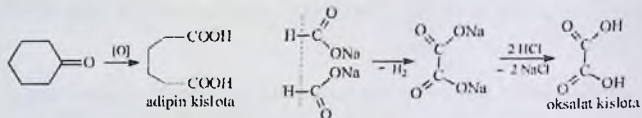
Siklik angidridlarning ammiak bilan o'zaro ta'siridan kislota xossaga ega bo'lgan *imidlar (siklik amidlar)* hosil bo'ladi. Ular ishqorlar bilan azot atomi bo'yicha oson tuz hosil qiladi.



Dikarbon kislotalarni olishning umumiy usullaridan biri monoxlorkarbon kislota va sianid tuzlaridan hosil bo'lgan mahsulotlarni gidroliz qilishga asoslanadi:



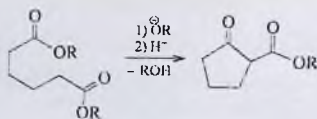
Shuningdek, ularni siklik ketonlarning oksidlanishidan ham olish mumkin. Chumoli kislotalarning natriyli tuzi qizdirilganda oksalat kislota hosil bo'ladi:



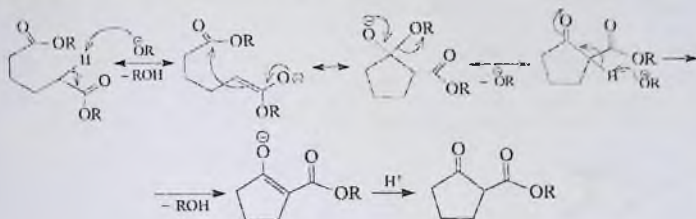
Oksalat kislota zaharli, u ba'zi o'simliklar tarkibida nordon tuz shaklida uchraydi. Quyida qahрабо kislotalasining ba'zi hosilalarini nomlash keltirilgan:

Monometilsuksinat $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$; Dimetilsuksinat $(\text{CH}_3\text{COOCH}_2)_2$;
 Dietilsuksinat $(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; Dibutilsuksinat $(\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$;
 Suksinilxlorid $(\text{CH}_2\text{COCl})_2$; Malondinitril (suksinonitril) $(\text{CH}_2\text{CN})_2$;

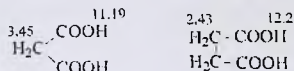
Dikarbon kislotalarni efirlarining asos katalizatorligida boradigan ichki molekulyar halqalanishi natijasida β -ketoefirlar hosil bo'ladi (Dikman kondensatsiyasi). Reaksiya molekulararo Klayzen kondensatsiyasiga o'xshaydi.



Ikkita karbonil guruh orasidagi H^+ 4-bosqichda deprotonlanadi (reaksiya tezligini belgilovchi bosqich). Brensted-Louri kislotasi (masalan, H_3O^+) ta'sirida qayta protonlanish natijasida β -ketofir hosil bo'ladi.

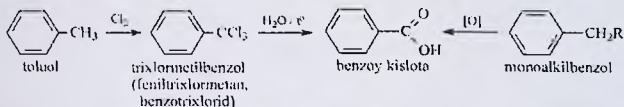


Dikarbon kislotalarning 1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

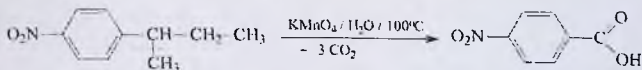


6. Aromatik kislotalar

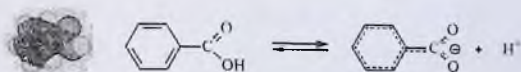
Aromatik kislotalarda karboksil guruh bevosita aromatik halqaga bog'langan. Ularning dastlabki vakili benzoil kislota odatda toluoldan olinadi. Boshqa monoalkilbenzollar oksidlanganda ham benzoil kislota hosil bo'ladi:



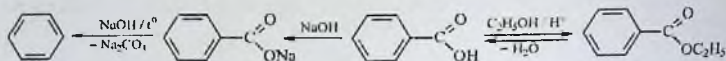
Oksidlovchilar sifatida suvli ishqor yoki neytral muhitdagi $KMnO_4$, kislotali muhitda $K_2Cr_2O_7$ yoki HNO_3 eritmasi ishlatiladi. Monoalkilbenzollarning oksidlanishi yon zanjirdagi radikalning C-C bog'i uzilishi bilan boradi:



Benzoil kislota $122^\circ C$ da suyuqlanadigan kristall modda, qizdirilganda sublimatlanadi (suyuqlanmasdan bug'lanadi, bug'lari sovib kristall holatga o'tadi). Sovuq suvda kam, qizdirilganda yaxshi eriydi. Fenil guruhining elektronakseptor ta'siri sababli u sirka kislotaga nisbatan kuchli kislotadir.

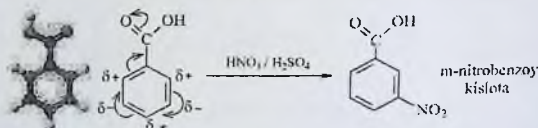


Uning kimyoviy xossalari alifatik kislotalarga o'xshaydi.

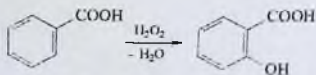


Benzoy kislota yaxshi antiseptik, uning natriyli tuzi past konsratsiyalarda konservant sifatida ishlatiladi.

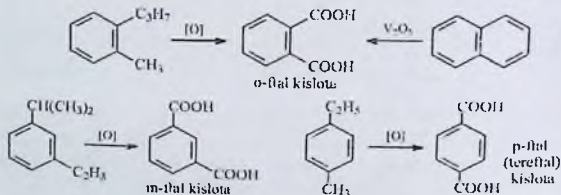
Karboksil guruhi benzol halqasi elektron zichligini kamaytirishi natijasida benzoy kislota meta-holatda elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi:



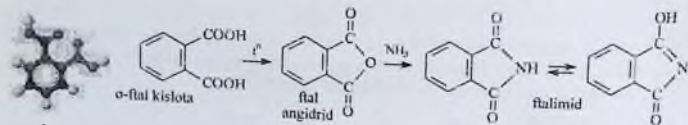
Benzoy kislotasiga vodorod peroksidi ta'sirida salitsil kislotasi hosil bo'lishi aromatik halqadagi vodorodning nukleofil almashinishiga misol bo'ladi:



Ikkita yon zanjirga ega bo'lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarni yoki naftalinni oksidlash natijasida olinadigan dikarbon kislotalar *ftal kislotalari* deb ataladi. Ftal kislotalari qattiq kristall moddalardir:

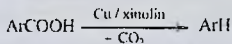


o-Ftal kislotasi qizdirilganda ichkimolekulyar degidratlanish natijasida uning angidridi hosil bo'ladi. Angidriddan kislota xossaga ega ftalimid olish mumkin; m- va p-ftal kislotalari ichkimolekulyar angidridlar hosil qila olmaydi:

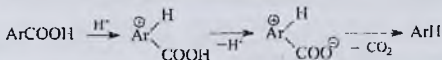


Tereftal kislota sintetik tolalar (lavsan) ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

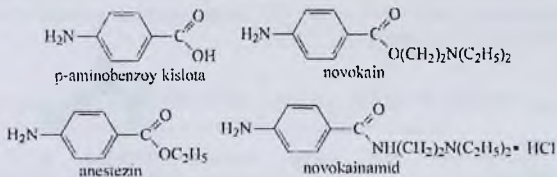
Aromatik kislotalar Cu va xinolin bilan yoki sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarboksillanadi:



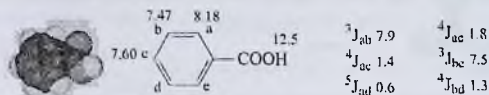
Reaksiya arenoniy ionlari hosil bo'lishi bilan boradi:



Aromatik karbon kislotalarning funksional guruh saqlovchi hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Masalan, *para*-aminobenzoy kislotasining murakkab efirlari (anestezin, novokain va b.) mahalliy og'riq qoldiruvchi vositalardir:

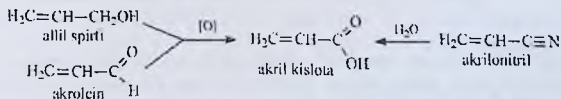


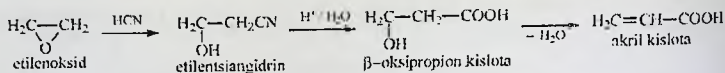
Benzoy kislotasining ¹H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida keltirilgan:



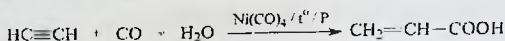
7. To'yinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarning ayrim vakillari

Tarkibida bitta qo'sh bog' bo'lgan bir asosli to'yinmagan karbon kislotalar umumiy C_nH_{2n-1}COOH formulaga ega. Ular qo'sh bog' va karboksil guruhga xos reaksiyalarga kirishadi. Qo'sh bog'i karboksil guruhga qo'shni bo'lgan α,β-to'yinmagan kislotalar alifatik kislotalarga nisbatan kuchli kislotalik xossasini namoyon qiladi. Ularning dastlabki vakili *akril kislota* (suyuq, T. 13°C, qayn. T. 140°C) tegishli spirt, aldegid yoki nitrildan oson sintez qilinadi. Texnikada uni etilenoksidan olinadi:

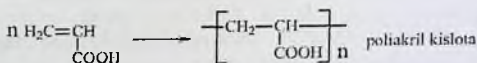




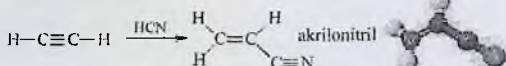
Akril kislota ni oksosintez usulida atsetilendan ham sintez qilish mumkin:



Akril kislota oson polimerlanadi. Uning polimer efirlari plastmassalar va plenkalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi:

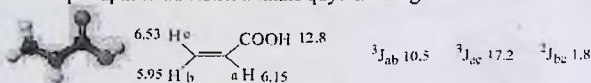


Akril kislota ning nitrili (*akrilonitril*) 78°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, uni atsetilendan sintez qilish mumkin:

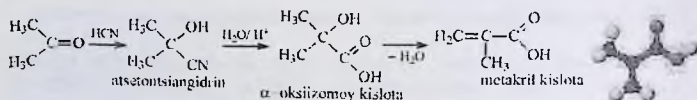


Uning polimerlanishi yoki boshqa moddalar (butadien, stiro) bilan sopolimerlanishi natijasida turli xossalarga ega sintetik tola va kauchuklar olinadi.

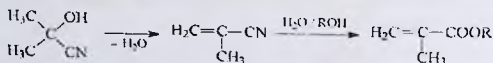
Akril kislota ning ¹H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida berilgan:



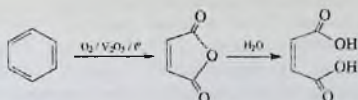
Metakril (2-metilpropen) kislota (suyuq. T. 16°C, qayn. T. 160°C) atsetondan 3 bosqichda sintez qilinadi:



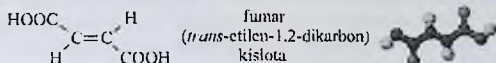
O'zbekistonda atsetonsiangidrin "Navoiy azot" korxonasi da ishlab chiqariladi. Undan suv tortib olish va mahsulotni spirt ishtirokida alkogoliz qilib metakril kislota efirlarini olish mumkin.



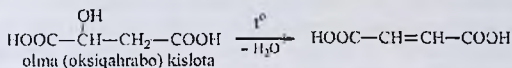
Metakril kislota ning murakkab efirlari asosidagi (masalan, metilmetakrilat) polimerlardan organik shisha olinadi. Bunday shishalar UB-nurni yaxshi o'tkazadi. Polimetilmetakrilatda bu ko'rsatgich 73.5% ni, oddiy silikat shishada atigi 0.6% ni tashkil etadi:



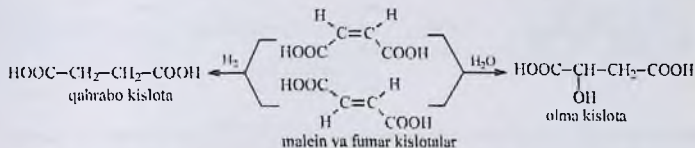
Ozonoliz qilinganida malein kislota gliksil kislotani, gidratlanganda olma kislotani, gidrogenlanganda qahrabo kislotani hosil qiladi. *Fumar kislota* malein kislotaning *trans*-izomeri bo'lib, ko'pgina o'simliklar va zamburug'lar tarkibida uchraydi. Uni uglevodlarning *Aspergillus fumaricus* zamburug'i ta'sirida bij'ishidan olinadi:



Fumar kislotani sanoatda malein kislotaning suvli eritmadagi katalitik izomerlanishidan olinadi. Olma kislotasi qizdirilganda *sis*- va *trans*-etilen- α,β -dikarbon (malein va fumar) kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



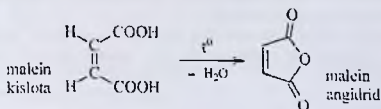
Fumar va malein kislotalari aralashmasi qaytarilishi (gidrogenlanish) va gidratlanishidan tegishli ravishda qahrabo va olma kislotalari hosil bo'ladi:



Fumar va malein kislotalarining fizik va kimyoviy xossalarida katta farq kuzatiladi.

	Suyuq.T., °C	25°C, 1L suvda eruvchanligi, g	pK _{n,1}	pK _{a,2}	zaxarililigi
Malein kislota	130	788	2	5,6	+
Fumar kislota	287	7	3	4,5	-

Malein kislota 130°C dan yuqorida yoki P₂O₅, CH₃COCl kabi degidratlovchi agentlar ta'sirida osonlik bilan malein anhidridini hosil qiladi, fumar kislotada bu jarayon qiyin kechadi:

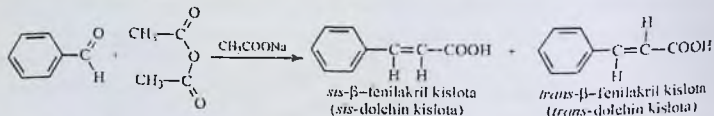


Malein kislota (*sis*-izomer) fumar kislotaga nisbatan termodinamik beqarordir. Ularning yonish issiqliklari farqi 22.7 kJ/molga teng. Malein kislota eruvchanligining yuqori va termodinamik beqaror bo'lishi ichkimolekulyar vodород bog' hosil qilishi bilan tushuntiriladi. Bu izomerlar o'z-o'zidan bir-biriga o'ta olmaydi. Chunki buning uchun qo'sh bog'ni uzish talab etiladi. Malein kislota (vino, olma va) fumar kislotalari olishda ishlatiladi, u katalizator (tiomochevina, noorganik kislotalar) ishtirokida izomerlanadi. Eruvchanligi kam bo'lgan fumar kislota reaksiyaga kirishmagan malein kislotadan oson ajratiladi. Malein kislota yod, nitrit kislota yoki yorug'lik nuri ta'sirida ekzotermik ravishda ham fumar kislotaga o'tadi. Fumar kislota esa UB-nur ta'sirida malein kislotaga izomerlanadi. Birikmaning *sis*- yoki *trans*-izomerga mansubligini ¹H YuMR-spektri asosida oson farqlanadi. Chunki *trans*-protonlar uchun spin-spin ta'sir konstantasi J=13-21 Gs, *sis*-protonlarniki J=5-16 Gs qiymatlarga ega.

Malein kislota xolin yoki Cu₂O ishtirokida qizdirilganda akril kislotagacha dekarboksillanadi. Malein kislotani elektrokimyoviy ftorlashda perftorqahrabo kislota hosil bo'ladi.

Fumar kislota PCl₃ yoki SOCl₂ bilan qizdirilganda fumaroilxlorid olinadi.

Sis- va *trans*-β-fenilakril kislotalari (dolchin yoki po'stloq kislota, коричная кислота, cinnonic acid) to'yinmagan aromatik kislotalarning birinchi vakillari bo'lib, benzaldegidning sirka angidridi bilan suvsiz natriy atsetat ishtirokidagi kondensatsiyasi (Perkin reaksiyasi) natijasida hosil bo'ladi:



Fumar kislota efirlari psoriazni davolashda ishlatiladi. Fumar kislota oziq-ovqat sanoatida ichimlik va pishiriqlar tayyorlashda, uzum va limon kislotalari o'rni bosuvchi kislota sifatida ham qo'llaniladi. Inson terisi quyosh nuri ta'sirida fumarat hosil qiladi.



Savol va topshiriqlar

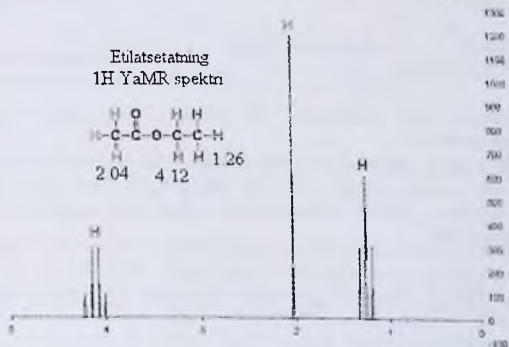
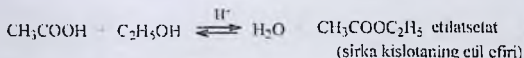
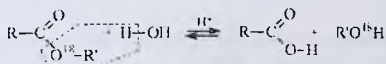
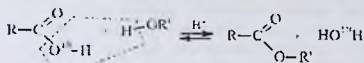
1. Almashgan sirka kislotalarining qaysi birida dissotsiatsiya konstantasining qiymati eng katta bo'ladi? a) xlorisirka, b) gidroksisirka, d) fenilsirka, e) 4-gidroksifenilsirka.
2. Kislotalardan qaysi birining eterifikatsiya reaksiyasi eng katta tezlikda sodir bo'ladi: a) chumoli, b) sirka, d) izomoy, e) trimetilsirka.
3. Tarkibi C₅H₁₀O₂ bo'lgan kislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral markazga ega bo'lgan kislotalarning R- va S-enantiomerlari uchun fazoviy tuzilish formulalarini keltiring.

XVI BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI

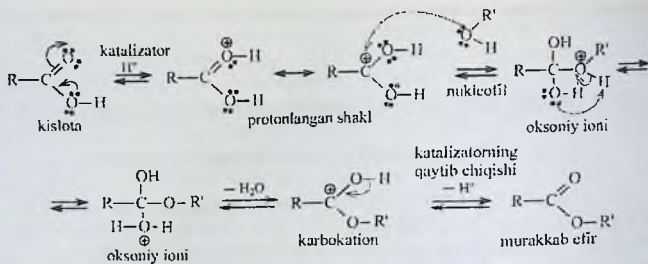
I. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar

Kislota tarkibidagi OH guruhning spirt qoldig'iga (RO-) almashinish mahsulotlari *murakkab efirlar* deyiladi.

Karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyasi (eterifikatsiya, Fisher eterifikatsiyasi) qaytar jarayon, muvozanatni o'ng tomonga siljitish uchun hosil bo'ladigan suvni reaksiyon muhitdan chiqarib yuborish kerak. Kislorodning O^{18} izotopidan foydalanib olib borilgan maxsus tadqiqotlar natijasida jarayonlar kislotalardan gidroksil guruhi, spirtidan vodorod ajralishi bilan borishi isbotlangan. Murakkab efirlarning gidrolizida ham bu qonuniyat saqlanadi:



Eterifikatsiya reaksiyasi nukleofil almashinish bo'lib, kislotalar katalizatorligida boradi, uning mexanizmi quyidagicha:

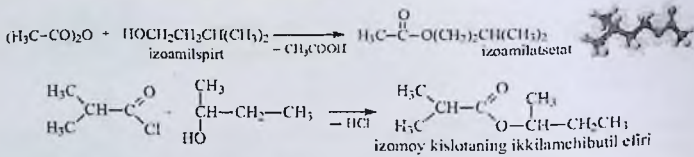


Kislotalar katalizatorligida boradigan eterifikatsiya reaksiyalari kislota va spirt tarkibida sezgir (ta'sirchan) funksional guruhlar bo'lmaganda juda qulay usul hisoblanadi. Katalizator sifatida sulfat kislotalardan tashqari Lyuis yoki Brensted kislotalarini ham qo'llash mumkin. Erituvchi sifatida eterifikatsiyada qatnashayotgan spirt yoki toluol (ksilol) ishlatiladi. Reaksiya unumini oshirish uchun hosil bo'ladigan suvni haydash yoki kimyoviy bog'lash usullari qo'llaniladi. Shuningdek, Din-Stark uskunasidan ham shu maqsadda foydalaniladi.



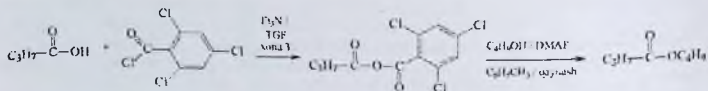
Din-Stark uskunasini

Kislota anhidridlari va galogenanhidridlari spirtlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va murakkab efirlar hosil qiladi:



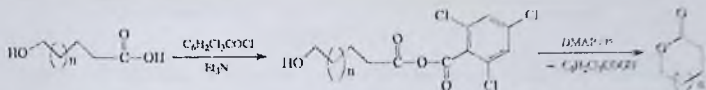
Keyingi reaksiya asos ishtirokida olib boriladi yoki spirt o'rniga uning alkogolyatlari ishlatiladi.

Alifatik karbon kislotalaning 2,4,6-trixlorbenzoilxlorid bilan reaksiyasidan dastlab aralash anhidrid olinadi. So'ngra uning spirt (yoki alkogolyat) bilan dimetilaminopiridin (DMAP) ishtirokidagi reaksiyadan murakkab efir hosil qilinadi (Yamaguchi).



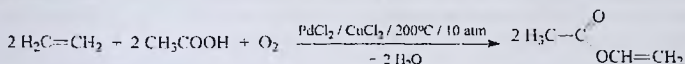
Reaksiya karboksilat ionining kislota xloranidridi karbonil guruhiga nukleofil hujumi bilan boshlanadi. Reaksiyada ishlatiladigan DMAP atsil-tashuvchi reagent bo'lib, karbonil qismga kam to'silgan tomondan regioselektiv hujum qiladi.

Yamaguchi reaksiyasi makrolaktonlar va ko'p funksional guruh saqlagan efirlar sintezida katta ahamiyatga ega.

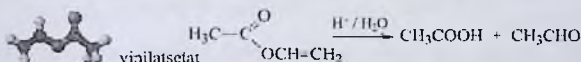


DMAP spirtga nisbatan kuchli nukleofil. Yangi hosil bo'lgan oraliq mahsulot tarkibida katta olchamdagi aromatik qism bo'lmaydi. Shu bilan birga DMAP oson chiqib ketuvchi guruh bo'lib, spirt hujumidan keyin oson ajraladi.

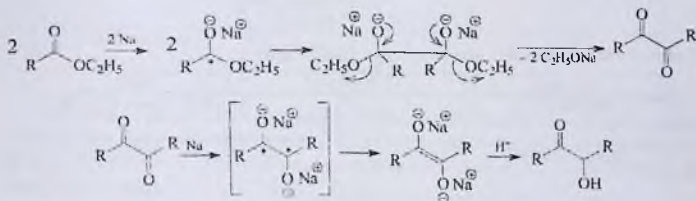
To'yinmagan murakkab efir – *vinilatsetat* – sirka kislotasining vinil efiri sanoatda Vaker-jarayoniga o'xshash usulda suv o'rnida sirka kislota ishlatib olinadi:



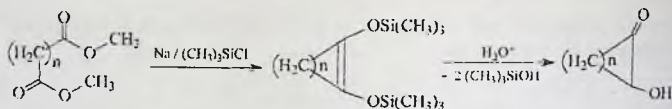
Vinilatsetat gidrolizlanganda sirka kislotasi va sirka aldegidi hosil bo'ladi:



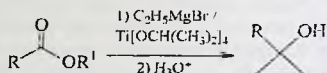
Mono- va dikarbon alifatik kislotalarning murakkab efirlarini inert atmosferada Na bilan qaytarilganda α -gidroksiketonnlar (atsiloinlar) hosil bo'ladi (Buvo-Blank, *atsiloin kondensatsiyasi*).



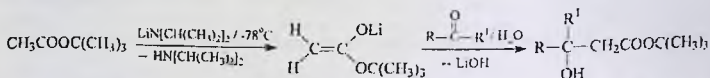
Bu reaksiyalar α,ω -dikarbon kislotalarning diefirlaridan o'rta va katta o'lchamli halqalarga ega kurbotsiklik birikmalarni sintez qilishda qo'llanilgan (Shtolle, Prelog). Reaksiya kisolda mayda dispergirlangan Na ni Ar oqimida (Na va oraliq anionlarning oksidlanmasligi uchun) qaynatish bilan olib boriladi. Unumni oshirish va qo'shimcha reaksiyalar oldini olish uchun trimetilxlorosilandan (Dikman kondensatsiyasini kamaytiradi) foydalaniladi. Bunda hosil bo'ladigan endiollarning bis-trimetilsilil efirlari oson ajratiladi va spirt bilan ta'sirlashganda atsiloin hosil qiladi.



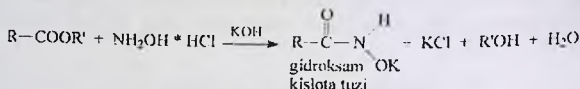
Kulinkovich reaksiyasi - murakkab efirlarning β -holatida H atomi bo'lgan Grinyar reagentlari bilan Ti tetraizopropoksidi ishtirokida o'zaro ta'siridan siklopropanollar olish usulidir.



Uchl.butilatsetatni lityi diizopropilamidning geksandagi (-78°C) eritmasiga qo'shilganda uning Li li tuzi (oq qattiq modda) hosil bo'ladi. Reformatskiy reaksiyasidagi oraliq mahsulot tuzilishiga o'xshash bo'lgan bu birikmaning keton bilan o'zaro ta'siridan β -gidroksikarbon kislota efiri olinadi.

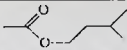
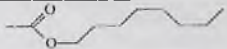
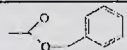

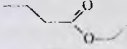
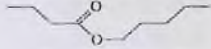
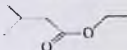
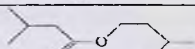
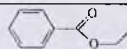
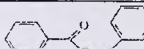




Murakkab efirlarga gidrosilamin gidroxloridi ta'sirida gidroksam kislota olinadi:

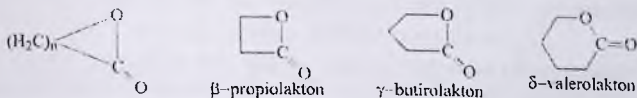


Ayrim murakkab efirlar o'ziga xos hidga ega bo'ladi:

Efir nomi	Tuzilishi	Hidi
Etilformiat		Rom (spirtli ichimlik)
Izobutilformiat		Malina
Benzilformiat		Jasmin
2-Feniletilformiat		Xrizantema
Butilatsetat		Nok
n-Amilatsetat		Nok

Izoamilatsetat		Nok / Banan
Oktilatsetat		Apelsin
Benzilatsetat		O'rik/Jasmin
Metilbutirat		Shirin olma
Etilbutirat		Qulupnay / Ananas
Amilbutirat		Nok
Izovalerian kislotaning etil efiri		Malina
Izovalerian kislotaning izoamil efiri		Olma / Banan
Etilbenzoat		Siren
Benzilbenzoat		Gul
Metilsalitsilat		Qishki qizil
Metilantranilat		Uzum

Laktonlar – ichki siklik murakkab efirlar bo'lib, tarkibida $-C(O)O-$ guruhi tutadi. Laktonlarni hosil qiladigan oksikislotalar turiga ko'ra, β -, γ -, δ -, ϵ -laktonlar bo'ladi. Masalan: β -propiolakton, γ -butirolakton (qayn. T. 203-204°C), δ -valerolakton (qayn. T. 218-220°C):



Laktonlarni olishning asosiy usullari oksii- yoki galogenkislotalarning halqalanishidir.

Laktonlar siklik bo'lmagan murakkab efirlarga xos ko'pgina reaksiyalarga ham kirishadi. Masalan, kislota yoki ishqorlar bilan qizdirilganda gidrolizlanib, tegishli oksikislotalar, aminlar bilan reaksiyasida amidlar yoki laktamlar hosil

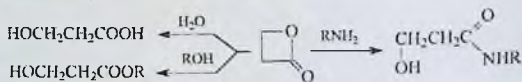
qiladi. Shuningdek, ularning polimerlanishidan chiziqli polimerlar $[-(\text{CH}_2)_n\text{COO}-]_x$ olinadi (halqa ochilishi C-O bog'i uzilishi hisobiga boradi). β -Laktonlar qizdirilganda CO_2 va olefinga parchalanadi, yuqori molekulyar laktonlar esa to'yinmagan kislotalarga izomerlanadi.



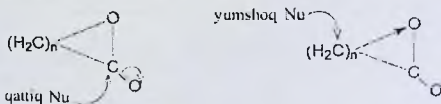
Propiolakton, β -propiolakton (2-oksetanon) - β -oksiopropion kislotasining ichki siklik efiri, o'tkir hidli, rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 155°C . Organik erituvchilarda eriydi. To'rt a'zoli halqadagi kuchlanish sababli propiolakton yuqori reaksiya qobiliyatiga ega, unga halqaning ochilishi reaksiyalari xarakterlidir.

Propiolaktonni formaldegidning keten ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) bilan katalitik ta'siridan olish mumkin.

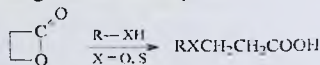
β -Propiolakton (β -gidroksiopropion kislota laktoni) oson gidrolizga uchrab, β -gidroksiopropion kislota hosil qiladi. β -Propiolakton spirtlar va aminlar bilan ham halqa ochilishi hisobiga reaksiyalarga kirishadi:



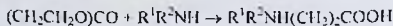
Propiolakton elektrofil tabiatga ega. Qattiq nukleofillar uning karbonil C atomiga, yumshoq nukleofillar esa oksimetilen C atomiga hujum qiladi:



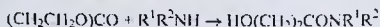
Propiolakton gidrolizlanganda β -gidroksiopropion kislota hosil bo'ladi, neytral sharoitlarda va kislota ishtirokida spirtlar, fenol va tiofenollar bilan ta'sirlashib β -gidroksiopropion kislotaning efilarni hosil qiladi:



Aminlarning (ammiak, etilamin, anilin) propiolakton bilan atsetonitrildagi o'zaro ta'siri β -aminopropion kislota hosilalariga olib keladi:



Shuningdek, β -gidroksiopropion kislota amidlari ham hosil bo'ladi:



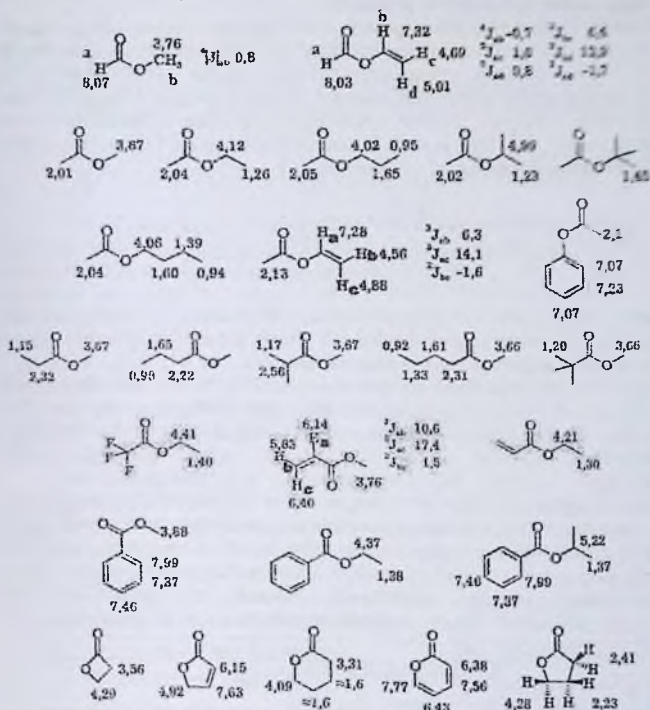
Qizdirilganda propiolakton chiziqli poliefir $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-]_n$ hosil qilib polimerlanadi. Polimerlanish oddiy sharoitlarda katalizatorlar ishtirokida ham sodir bo'ladi. Uning gaz fazadagi pirolizi natijasida etilen va karbonat anhidrid ajralib chiqadi.

Propiolakton eritmasi va bug'lari kuchli bakteritsid xossaga ega bo'lib, tibbiyotda qon, vaksina, fermentlar va boshqa biologik preparatlarni sterillashda, shuningdek, fumigant sifatida ishlatiladi.

γ -Valerolakton suyuqlik, qayn. T. 205°C, suyuq.T. -37°C, d_4^{20} 1,05. Buz va organik erituvchilar bilan aralashadi.

Laktonlar organik sintezda, farmatsevtikada va oshkorat moddalar tayyorlashda, lak va elim erituvchilari, insektisidlar sifatida ishlatiladi. Laktonlarning biologik faolligi (o'smaga qarshi, shamollashga qarshi, talakmas, kardiotonik, spazmolitik, og'riq qoldiruvchi) yuqoriligi sababli ko'pgina davo ulaming tibbiyotdagi ahamiyati ortib bormoqda.

Karbon kislotalarning murakkab efrilari va laktonlarning ^1H va ^{13}C spektrlarida protonlarga mos signallarning namoyon bo'lish sohalari:

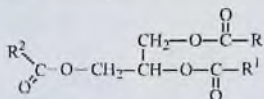


2. Yog'lar va yog' kislotalari

O'simlik va hayvon organizmidagi yog' va yog'simon moddalar *lipidlar* deyiladi. Odatda ular ikki guruhga ajratiladi: *oddiy lipidlar* – yog'lar, *murakkab*

lipidlar – fosfatidlar, serebrozidlar va fosfosfin-gozidlar. Tirik organizmlar faoliyati uchun zarur bo'lgan energiya yog'larning oksidlanishi bilan boradigan parchalanishi hisobiga ta'minlanadi. Yog'lar oqsil va uglevodlar bilan bir qatorda sut emizuvchilarning asosiy ozuqasi hisoblanadi. Hujayra membranasida oqsil va uglevodlardan tashqari 20-75% gacha qutbli va neytral lipidlar (fosfolipidlar, sfingolipidlar, xolesterin va yog' kislotalari) bo'ladi. Qutbli guruhlarga ega bo'lgan lipidlar 5 nm qalinlikdagi bimolekulyar qatlam hosil qiladi, uning ikki tomoniga oqsil subzarralari va tartiblangan suv molekullari joylashadi. Bu qatlam membrananing ionlar, noelektrolitlar va suv o'tkazuvchanligini belgilaydi va hujayradagi modda almashinuvini boshqaradi.

O'simlik va hayvon yog'lari asosan *glitserid*lardan - glitserinning organik kislotalar ($C_{10}-C_{18}$) bilan hosil qilingan murakkab efirlaridan tashkil topgan. Suyuq o'simlik yog'lari tarkibida to'yinmagan kislota qoldiqlari bo'lib, ular *maylar* deyiladi. Yog'lar tarkibida ikki yoki uchta asosiy kislota bo'ladi, boshqa kislotalar kam miqdorda uchraydi. Yog'lar tarkibidagi spirt qism glitserindan iborat bo'lganligi sababli ular faqat organik kislota tarkibi bilan bir-biridan farq qiladi. Yog'larning umumiy formulasini quyidagicha:



Bu yerda:
 R, R^1, R^2 – to'yingan yoki
 to'yinmagan uglevodrorod qoldig'i

Tabiiy yog'lar tarkibiga to'g'ri zanjirli, juft sondagi C atomlariga ega monokarbon kislotalarning qoldiqlari kiradi. Faqat izovalerian kislota va kam uchraydigan ba'zi siklik kislotalar bundan mustasno.

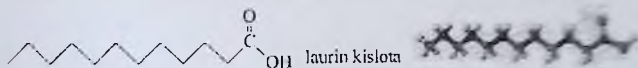
Yog'larni gidroliz qilishdan olingan kislotalarni bir-biridan ajratishning turli usullari mavjud. Past haroratda kristallash, siklik dekstrinlar va mochevina bilan komplekslar hosil qilish, oqimga qarshi ekstraksiya, turli shakldagi xromatografiyalar (asosan qog'oz va suyuqlik xromatografiyasi) shular jumlasidandir.

Barcha yog'lar tarkibida to'yinmagan olein kislota borligi aniqlangan, ba'zan u yog'dagi kislotalar umumiy massasining yarmidan ko'pini tashkil etadi. Keyingi o'rinlarda linol va linolein kislotalar turadi. Ular asosan o'simlik yog'larida ko'p uchraydi. Linol va linolein kislotalar hayvon organizmi uchun *almashirilmaydigan kislotalar* hisoblanadi. Tabiatda to'yinmagan kislotalar asosan *vis*-shaklda bo'ladi. Tabiiy yog'lardan ajratib olingan muhim kislotalar:

To'yingan yog' kislotalari		To'yinmagan yog' kislotalari	
Butan kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Olein kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Kapron kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Linol kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Kapril kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$		$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)\text{CH}=\text{CH}-$

Kaprin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Linolein kislota	$(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Laurin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Eleostearin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Miristin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$		
Palmitin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Eruk kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Stearin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$		
Araxin kislota	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$		

Laurin kislota $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ oq rangli, kuchsiz hidli kukun, mayda $T = 43.2^\circ\text{C}$.



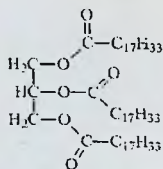
O'simlik moylari tarkibidagi triglitseridlarning komponenti sifatida barcha moyida 50%, palmoyadroli moyda 47-51%, olxo'ri danagi moyida 40%, kuluma palmasi (*Astrocaryum vulgare*) moyida 42.5-48.9%, *Astrocaryum aurantifolium* palmasi moyida 42.5%, kokos moyida 39-54%, *Viola surinamensis* moyida 15-17.6%, palma moyida 0.5% dan kam, kivi va passiflora moylarida 0.2% dan kam miqdorda uchraydi. Laurin kislota inson ko'krak sutida umumiy yog'larning 6.2%, qoramol sutining 2.9%, echki sutining 3.1% ini tashkil etadi. Laurin kislota laboratoriyada noma'lum birikmaning molekulyar massasini aniqlashda ishlatiladi. Laurin kislota ning Na^+ tuzi asosan sovun va kosmetika mahsulotlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Bu tuz asosan moylarni (masalan, kokos) sovunlash jarayonida hosil bo'ladi.

Palmitin kislota yog' tarkibidagi to'yingan kislotalar orasida eng ko'p tarqalganidir. U barcha yog'lar tarkibida bo'lib, umumiy kislotalar massasining 15-50%ini tashkil etadi. Keyingi o'rnlarni stearin va miristin kislotalar egallaydi. Stearin kislota sut emizuvchilarning zahira yog'lari tarkibida (25% va undan ortiq) va ba'zi tropik o'simliklarda (kakaο moyi) ko'p uchraydi.

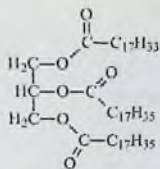
Yog'lar tarkibidagi kislota miqdori 10%dan ortiq bo'lsa *asosiy kislota*, undan kam bo'lganda esa *ikkinchi darajali kislota* deyiladi.

3. Glitseridlarning tuzilishi

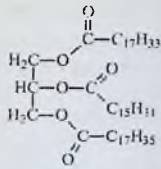
Glitseridlar tarkibidagi glitserinning gidroksil guruhleri bir xil yoki har xil kislota qoldiqlari bilan almashinishi mumkin. Masalan:



triolein (bitta atsilli - bir xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleodistearin (ikki atsilli - ikki xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleopalmitostearin (uch atsilli - 3 xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



stearin
triglitsideri
molekulasining
modellari

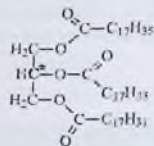
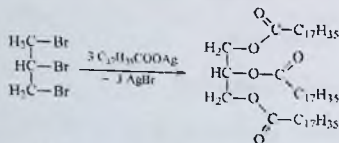


Tabiiy glitserid molekullari tarkibida ko'pincha har xil kislota qoldiqlari bo'ladi ("tekis taqsimlanish prinsipi"). Masalan, kakao moyida asosiy kislotalar palmitin, stearin va olein kislotalar deyarli bir xil mol nisbatlarda bo'lib, oleopalmitostearin 55% ni tashkil qiladi. Undagi tripalmitin, tristearin va trioleinlar miqdori juda kam. Zaytun yog'i tarkibida olein kislota umumiy kislotalar massasining 80% ni tashkil qiladi, unda 30% triolein, 45% diolein (palmitin va stearin kislotalar bilan) va 25% linoleodioleinlar mavjud.

Glitsiderlar tarkibida kislotalarning notekis taqsimlanishi yog'larning fizikaviy xossalariidagi farqlarni keltirib chiqaradi. Masalan, kakao moyi va qo'y yog'i tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'lsada, ularning xossalari bir-biridan farq qiladi. Kakao moyi 34°C da suyuqlanadi, qo'y yog'i esa 44-49°C da eriydi. Kakao moyi individual modda singari, qo'y yog'i esa murakkab aralashma kabi bo'ladi.

Toza glitsiderlarni ajratib olish murakkab jarayon bo'lib, maxsus jihozlarni talab qiladi (masalan, past temperaturada kristallash).

Sintetik glitsiderlar dastlab glitserining yog' kislotalari bilan o'zaro ta'siridan (Bertlo) sintez qilingan. Vyurs glitsiderlarni 1,2,3-tribrompentan va kislotalarning kumushshli tuzlaridan sintez qilgan.



Chetki kislota qoldiqlari har xil bo'lgan glitsiderlarda asimmetrik C* atomi mavjud bo'lib, ular optik faollik namoyon qiladi.

4. Yog'larning fizik xossalari

Yog'lar past bosimda haydalganda ham parchalanadi. Ularning suyuq.T. tarkibidagi kislota tuzilishiga bog'liq. Suyuqlanish temperaturalari yuqori bo'lgan qattiq yog'lar asosan to'yingan kislotalarning (stearin, palmitin) glitseridlari, nisbatan past temperaturada suyuqlanadigan moylar esa quyuc suyuqliklar bo'lib, ularda to'yinmagan kislotalarning (olein, linol, linolcin) glitseridlari miqdori ko'p bo'ladi.

Ko'pgina glitseridlar uchun *ikkinchi*, hatto *uchinchi suyuqlanish temperaturalari* bo'ladi. Bu ularda 2 yoki 3 xil polimorf kristall shakllarning borligi bilan tushuntiriladi. Masalan, tristearinning suyuq.T. 54.5°C (α -shakl), 65°C (β' -shakl) va 71.5°C (barqaror β -shakl) bo'lgan kristall shakllari bor. Tabiiy yog'lar aralash glitseridlarning murakkab aralashmasi bo'lganligi sababli biror aniq suyuq.T.ga ega emas. Qizdirilganda dastlab ular yumshaydi. Yog'lar uchun suyuq.T.dan birmuncha past bo'lgan *qotish temperaturasi* (qotish T.) ishlatiladi. Uning qiymati qanchalik katta bo'lsa, yog'dagi to'yingan kislotalar miqdori shunchalik ko'p bo'ladi.

Yog'lar efirda, poligalogenli hosilalarda, aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol) va benzinda eriydi. Qattiq yog'lar petroley efirida qiyin eriydi, sovuq spirtida erimaydi. Yog'lar suvda erimaydi, ammo sirt faol moddalar (emulgatorlar) yordamida barqaror bo'ladigan emulsiyalar hosil qiladi. Emulgatorlar sifatida asosan ishqoriy muhitda oqsillar, sovun va ayrim sulfokislotalar ishlatiladi. Sut - stabilizatori oqsil bo'lgan yog' emulsiyasidir.

5. Yog'larning analitik xususiyatlari

Suyuq.T. va qotish T. lardan tashqari yog'lar *kislota soni*, *sovunlanish soni*, *yod soni* kabi kattaliklar bilan tavsiflanadi.

Tabiiy yog'lar neytral bo'lsa ham, uzoq vaqt saqlanganda gidroliz yoki oksidlanish natijasida miqdori o'zgaruvchan erkin kislotalar hosil qiladi. Yog'ning 1grami tarkibidagi erkin kislotalarni neytrallash uchun zarur bo'lgan KOH ning *mg* lardagi miqdori kislota soni deb ataladi.

Yog'larning ishqorlar ta'siridagi gidrolizi *sovunlanish* deb ataladi. Chunki shu yo'l bilan tristearin glitserididan (yog') sovun olinadi.

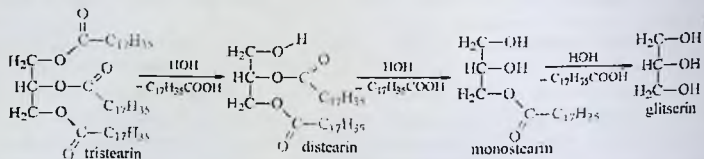
Ishqorning spirtidagi eritmasi bilan 1g yog'ni qaynatib sovunlanishi uchun sarflanadigan KOH *mg*lari soni *sovunlanish soni* (S.s.) deyiladi. Triolein uchun S.s.=192. S.s. qiymati katta bo'lsa, kislotalar molekulasida kichik, S.s. kichik qiymatlari kislotalarning yuqori molekulyar massaga ega ekanligini yoki sovunlanmaydigan qismlar mavjudligini ko'rsatadi.

100 g yog' tarkibidagi qo'sh bog'larga birikishi mumkin bo'lgan I_2 yodning grammlari soni yod soni deyiladi. Uni aniqlash uchun yodga nisbatan faol bo'lgan yod xloridi ICl , yod bromidi IBr yoki I_2/HgCl_2 eritmatalari ishlatiladi. Yod soni yog' kislotalarning to'yinmaganlik o'lchami bo'lib, qurib qoluvchi moylar sifatini baholashda ishlatiladi.

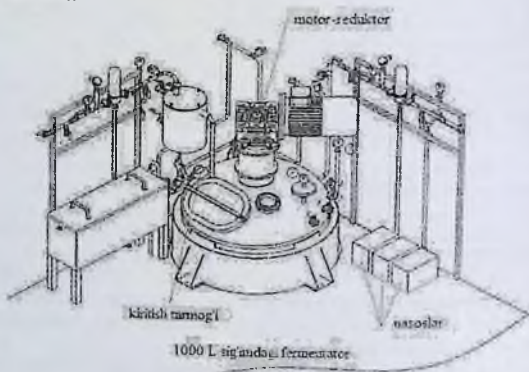
6. Yog'larning kimyoviy xossalari

Yog'lar ishqoriy yoki kislotali muhitda gidrolizga uchraydi.

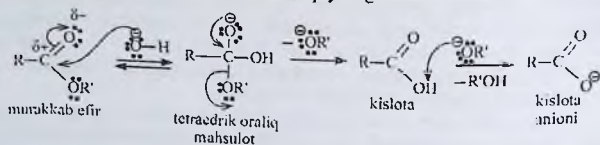
1. Gidroliz jarayoni bosqichli amalga oshadi. Masalan, tristearinning gidrolizidan dastlab distearin, so'ngra monostearin va oxirgi bosqichda glitserin va stearin kislota hosil bo'ladi:



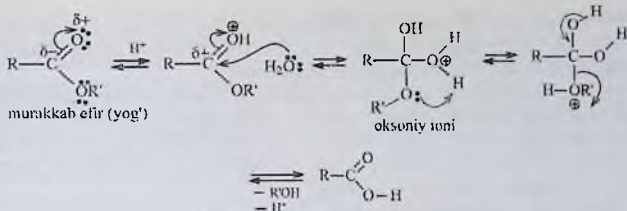
Gidroliz o'ta qizitilgan suv bug'i ta'sirida yoki kislota (ishqor) ishtirokida qizdirish bilan olib boriladi. Texnikada yog'larni katalitik gidroliz qilish jarayonida lipaza fermenti ishlatiladi.



Yog'larning ishqoriy sharoitdagi gidrolizi quyidagi mexanizmida boradi:



Kislotali sharoitda boradigan yog'lar gidrolizining mexanizmi esa quyidagicha:



Murakkab efirlarning (yog'larning) ishqoriy gidrolizi qaytmas, kislotali gidrolizi esa qaytar jarayondir.

2. Tarkibidagi to'yinmagan kislota qoldiqlari hisobiga yog'lar katalitik gidrogenlash, brom va yodni biriktirish reaksiyalariga kirishadi.

Oziq-ovqat sanoati va texnikada qattiq yog'lar tanqisligi nisbatan arzon bo'lgan suyuq yog'larning qattiq holatga o'tkazilishi hisobiga qoplanadi. Yog' tarkibidagi to'yinmagan kislotalarni gidrogenlash natijasida suyuq yog'lar qotadi. Xomashyo sifatida paxta, kungaboqar va boshqa o'simlik moylari, dengiz sutemizuvchilari yog'lari ishlatiladi. Gidrogenlash suyuq fazada 160-200°C va 2-15 atm. bosimda Ni katalizatori ishtirokida amalga oshiriladi:



Yeryong'oq, paxta, soya kabi o'simlik moylaridan oziq-ovqat yog'lari olinadi. Masalan, sun'iy moy yoki *margarin* gidrogenlangan o'simlik moyining sutdagi emulsiyasidan iborat. Uning barqarorligini oshirish uchun tabiiy emulgator (tuxum sarig'i yoki letsitin) qo'shiladi.

3. Yog'lar uzoq vaqt saqlanganda achiydi – noxush hid va ta'mga ega bo'lib qoladi. Achishning gidrolitik va oksidlanish bilan boradigan turlari bo'ladi. *Gidrolitik achish* fermentlar yoki mikroorganizmlar ta'sirida borib, erkin yog' kislotalari hosil qiladi. Bu kislotalar moy kislota $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ kabi qisqa zanjirli bo'lsa, noxush hid va ta'm beradi (qoramol moyi). Yog' molekulalarining *oksidlanib achishidan* esa qisqa zanjirli aldegid va ketonlar hosil bo'ladi, ular ham noxush hid va ta'mga ega. Bunday jarayon uchun havo kislorodi zarur, harorat ortishi, yorug'lik, namlik ta'sirida u tezlashadi. Oksidlanib achishning oldini olish uchun mahsulotlarga antioksidantlar (polifenollar, xinonlar, katexinlar) qo'shiladi va qadoqlanadi.

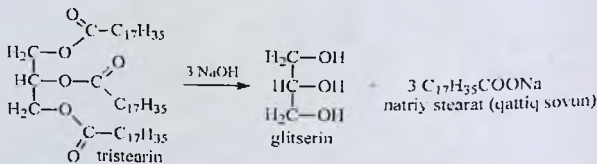
4. To'yinmagan yog' kislotalari va ularning glitseridlari havoda oksidlanishi va polimerlanishi (qo'sh bog'lar hisobiga) mumkin. Oksidlanishda peroksobirikmalar hosil bo'lib, ular oksi- va ketokislotalarga parchalanadi.

Qurib qoluvchi moylar havoda oksidlanib organik erituvchilarda erimaydigan, tashqi ta'sirlarga chidamli elastik, yaltiroq, egiluvchan va mustahkam yupqa qatlam (plenka)lar hosil qiladi. Ularning bu xossalaridan lak va bo'yoqlar tayyorlashda foydalaniladi. Qurib qoluvchi moylarning *yod soni* 160-200 atrofida bo'ladi. Ular *olifalar* tayyorlashda ishlatiladi.

Yarim qurib qoluvchi moylar (paxta, kungaboqar) qurib qoluvchi moylardan tarkibidagi to'yinmagan kislotalarning kam bo'lishi bilan farq qiladi (*yod soni* 127-136). *Qurib qolmaydigan moylarning* (zaytun, mindal) *yod soni* 90 dan kichik bo'ladi.

7. Sovunlar va detergentlar

Yog'larning NaOH yoki KOH ta'siridagi gidrolizidan foydalanib sovun olinadi. Sovun ishlab chiqarish xom-ashyosi paxta, palma, kokos moylari, hayvon yog'lari va gidrogenlangan yog'lardir. Ularni NaOH eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda tarkibida glitserin va yog' kislotalarining tuzi bo'lgan quyuuq eritma ("sovun elimi") hosil bo'ladi:



Ushbu qaynoq eritmaga NaCl qo'shib "tuzlanadi". So'ngra tindirilganda qattiq sovun olinadi. Past sifatli yog'lardan olinadigan kaliyli sovunlar odatda yumshoq va suyuq bo'ladi.

Sovun suvda gidrolizlanadi, uning eritmasi ishqoriy muhitga ega.



"Qattiq suv"ga sovun qo'shilganda suvdagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari Na^+ bilan almashinadi, hosil bo'lgan kalsiy va magniy stearatlar suvda erimaydi. Natijada sovunning yuvish xususiyati binnuncha kamayadi.

Detergentlar (sovun o'rinbosarlari) yuqori molekulyar spirtlarning H_2SO_4 bilan hosil qilgan efrillarining natriyli tuzlari (ROSO_3Na , $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$) va yuqori spirtlar (lauril va setil) aralashmasi yoki alkan-sulfonatlardan RSO_3Na iborat. Detergentlar Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan erimaydigan tuzlar hosil qilmasligi sababli qattiq suvda ham ishlatiladi. Shuningdek, ular kuchli ishqoriy muhit hosil qilmaydi - matolarga shikast etkazmaydi. Detergentlar rudalarni boyitishda (*flotatsiyada*) ko'p miqdorda ishlatiladi.

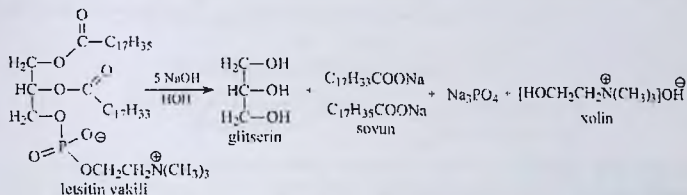
Sovun va detergentlar sirt faol moddalar sinfiga kiradi. Ular emul-gatorlar bo'lib, moy va suv aralashmasini barqaror emulsiya holatiga keltiradi. Sovun va detergentlarning yuvish xususiyati emulgatorlik va sirt tarangligini kamaytirish xossalriga bog'liq. Teri yoki kiyimdagi kirlarni o'ziga yutgan yog' va moylar emulgirlangandan so'ng suv bilan yuviladi. Moy-suv emulsiyalarining sovun va detergentlar ta'sirida barqaror yoki beqaror holatga kelishi *detergeniya* deyiladi.

Sovun molekulasining uglevodorod qismi ("dum") moy tomchilarida eriydi (gidrofob), karboksil guruh ("bosh") esa suvli fazaga intiladi (gidrofil). Natijada moyning har bir tomchisi yuzasida manfiy zaryad to'planadi va boshqa shunday moy tomchilaridan uzoqlashadi, bu barqaror emulsiya hosil bo'lishiga olib keladi. Gidrofil guruh tabiati va zaryadiga bog'liq holda *anion va kation detergentlar* bo'ladi. Hozirda detergentlar ishlab chiqarish kengayib, yuvish va tozalash vositalari sanoatida sovun ishlab chiqarish nisbatan kamayib bormoqda.

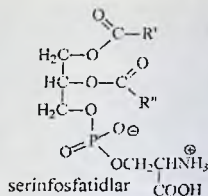
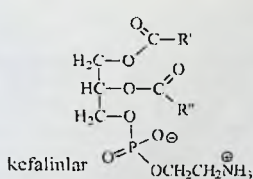
8. Murakkab lipidlar

Bosh va orqa miya to'qimalarida oqsil, xolesterin va fosfolipid (fosfatid)lardan iborat murakkab tuzilishdagi birikmalar bo'ladi. Hidroliz natijasida glitserin va yuqori monokarbon kislotalardan tashqari fosfat kislota va aminospirtlar yoki boshqa murakkab spirtlar hosil qiluvchi birikmalar *fosfatidlar* deyiladi.

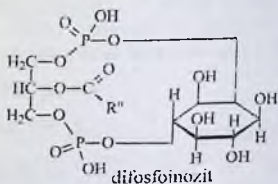
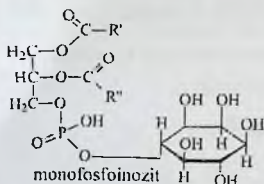
Fosfatid vakili bo'lgan *letsitinlar* dastlab tuxum oqsilida aniqlangan. Ular glitseridlar sinfiga mansub bo'lib, tarkibidagi glitserinning ikkita spirt gurubi turli yog' kislotalari bilan efir hosil qilgan va fosfoxolin guruhiga ega. Fosfoxolin guruh gidrolizlanganda H_3PO_4 kislota tuzi va to'rtlamchi ammoniy asosi - *xolin*ni hosil qiladi:



Xolin o'rnida kolamin (etanolamin) bo'lgan glitserinning murakkab efitlari *kefalinlar* deyiladi. Bosh miya to'qimalaridan ajratilgan kefalinlar tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'ladi. *Serinfofatidlar*ning asos qismi serin aminokislotasidan iborat:



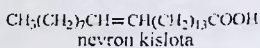
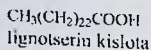
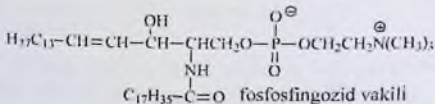
Inozitfosfatidlar tarkibida olti atomli spirt - *inozit* mavjud:



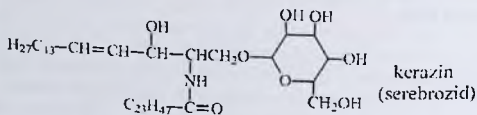
Fosfatidlar oq rangli gigroskopik birikmalardir. Ular suv va boshqa suyuqlik chegarasida to'planadigan sirt faol moddalardir.

Ba'zi yog'simon birikmalar: fosfosfingozidlar va serebrozidlar ham murakkab lipidlar sinfiga kiradi.

Fosfosfingozidlar (sfingomielinlar) yog' kislotasi, fosfat kislotasi va ikkita asos: xolin va sfingozinlardan tashkil topadi. Ularning gidrolizidan faqat to'rtta kislota olingan: palmitin, stearin, lignotserin va nerson (selaxol):

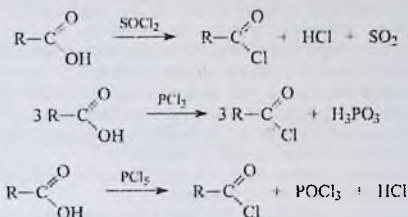


Serebrozidlar (glikosfingozidlar) murakkab lipidlardan tashqari glikozidlar sinfiga ham kiritiladi. Ular tarkibida sfingozin, yog' kislotasi va uglevod (D-glyukoza yoki D-galaktoza) bo'ladi, ammo fosfat kislota bo'lmaydi. Serebrozidlar tarkibida lignotserin, α -oksilignotserin (serebron), nerson va α -oksinerson kislotalari bo'lishi aniqlangan:

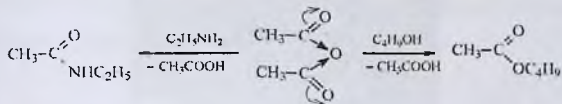


9. Karbon kislotalarning anhidridlari va galogenanidridlari

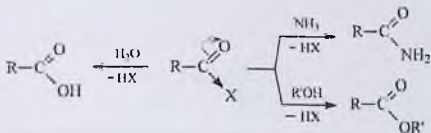
Kislotalarning anhidrid va galogenanidridlarining olinishi oldingi bo'limlarda keltirilgan. Kislotalar anhidridlarini quyidagi reaksiyalar yordamida olinadi:



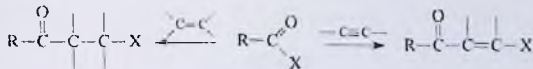
Karbon kislota anhidridlaridagi C-O bog'i kuchli qutblangan, ular nukleofil zarrachalar bilan (suv, ammiak, tiollar, fenollar) faol reaksiyaga kirishadi.



Karboksil guruhi tarkibidagi OH guruhning galogenlarga almashinish mahsulotlari *karbon kislotalarning galogenanidridlari* deb ataladi. Galogenanidridlar faol atsilovchi agentlardir. Uglarod-galogen bog'ining kuchli qutblanganligi sababli galogenanidridlar ham nukleofil reagentlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi.



Galogenanidridlarning Lyuis kislotalari katalizatorligida alken va alkinlarga birikishidan tegishli β -galogenketonlar va β -galogenvinilketonlar hosil bo'ladi (Kondakov reaksiyasi):



Ushbu reaksiyaga atsiklik va alitsiklik olefinlar, terpen va seskviterpen uglevodorodlari, galogenalmashgan alkenlar, atsetilen, fenilatsetilen, mono- va dialkilatsetilenlar kirishadi. β -Galogenketon molekulasida CO guruhga nisbatan α -

CH mavjud bo'lganida mahsulotdan HX ajralib α, β -to'yinmagan keton hosil bo'ladi. Kondakov reaksiyasi atsiliy kationi hosil bo'lishi bilan boradi.



Savol va topshiriqlar:

- Quyidagi reagentlarning γ -butirolakton bilan reaksiya tenglamalarini yozing:
a) H_2O b) $NaOH/H_2O$ d) HBr/H_2O e) HBr/C_2H_5OH f) H_2O .
- Tarkibi $C_3H_7ClO_2$ bo'lgan birikmaning 1H YaMR-spektrida quyidagi signallar mavjud. (δ , m.u.): 1.73 (d), 4.47 (k), 11.22 (s). Uning tuzilishini aniqlang.
- Murakkab efirlarning qaysi biri ishqoriy muhitda oson gidrolizga uchraydi:
a) etilformiat, b) etilzobutirat, d) etilbutirat, e) etil-2,2-dimetilpropionat?
- Qaysi birikmaning reaksiya qobiliyati nukleofil reagentlarga nisbatan eng kam bo'ladi?
a) atsetilxlorid, b) atsetiliodid, d) sirka anhidridi, e) etilatsetat?
- Quyidagi birikmalarni ularning atsillovchi qobiliyati ortib borish tartibida joylashtiring.
a) propionilxlorid, b) keten, d) etilatsetat, e) atsetamid.
- Propionilxloridning 1 mol miqdori tarkibida 1 mol trimetilamin bo'lgan suvli eritma bilan ta'sirlashganida qaysi birikma hosil bo'ladi? a) propion kislotasi, b) propion kislotasining dimetilamidi, s) propion kislotasining tuzi?

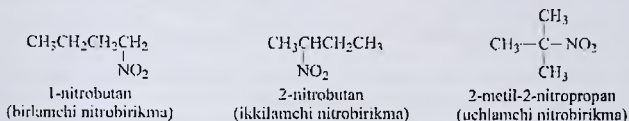


Kungaboqar yog'i ishlab chiqarish qurilmalari

XVII BOB. NITROBIRIKMALAR

1. Sinflanishi, tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi

Molekulasi tarkibida bevosita C atomiga bog'langan bir yoki bir nechta nitro (-NO₂) guruh saqlagan uglevodorod hosilalari *nitrobirikmalar* deyiladi. Nitroguruh bog'langan radikal tabiatiga qarab alifatik (to'yingan va to'yinmagan), alitsiklik, aromatik va geterotsiklik nitrobirikmalar farqlanadi. Shuningdek, nitroguruh bog'langan C atomi tabiatiga bog'liq holda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalar bo'ladi.



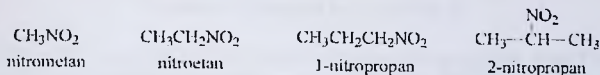
Nitroguruhni quyidagi shakllarda ifodalash mumkin:



Nitroguruhdagi N-O atomlari orasidagi masofalar bir xil bo'lib, 0.122 nm ga teng, bu bog'lar orasidagi burchak 127⁰. Nitroguruhning elektronga moyilligi katta bo'lib, eng kuchli elektrofil o'rinbosarlardan biri hisoblanadi. U manfiy induksion (-I) va mezomer (-M) ta'sirga ega.

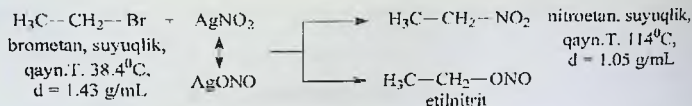


To'yingan alkil radikalli nitrobirikmalar C_nH_{2n-1}NO₂ va alkilnitritlar (nitrit kislota efilari) C_nH_{2n-1}ONO o'zaro izomerlardir.



2. Olinishi

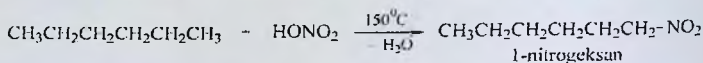
1. Nitrobirikmalar dastlab galogenli hosilalardan almashinish reaksiyasi yordamida olingan (Meer). Olingan azotli organik birikmalar suvda erimaydi va kuchli zaharli moddalardir.



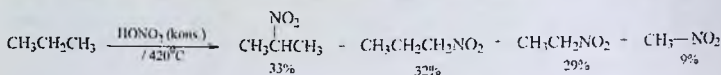
Yuqoridagi reaksiya misolida atomlarning o'zaro ta'siri modda xossalarida aks etishi yaqqol namoyon bo'ladi. Brometandagi bromning nitroguruhga almashinishi natijasida qaynash temperaturasi yuqori bo'lgan suyuqlik olindi, zichlik esa kamaydi. Nitroetan molekullari vodorod bog'lar hisobiga assotsiatsiyalanadi. α -H atomi mavjud bo'lganida nitrobirikma va nitron kislotasi (atsi-shakl) orasida tautomeriya kuzatiladi, vodorod bog'lari atsi-shakl hisobiga hosil bo'ladi:



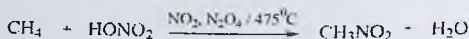
2. Uglevodorodlarga suyultirilgan nitrat kislotasi ta'sir qilinganda nitrobirikmalar hosil bo'ladi (Konovalov, *suyuq fazada nitrolash*).



3. Uglevodorodlarni yuqori haroratda ($\sim 400^\circ\text{C}$) konsentrlangan nitrat kislotasi ta'sirida (NO_2 donori) nitrolash jarayoni metan va etanni ham nitrolash imkonini beradi. Bu usulda nitrolashda C-C zanjirining uzilishi (kreking) ham kuzatiladi.



4. Sanoat miqyosida gaz fazada nitrat kislotasi bug'lari, NO_2 va N_2O_4 ta'sirida yuqori haroratda nitrolash:



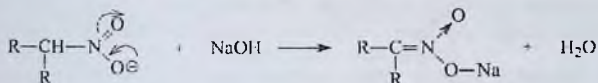
Reaksiya radikal zanjirli mexanizmida boradi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

To'yingan uglevodorodlarning nitrobirikmalari o'ziga xos hidli suyuqliklar bo'lib, yuqori suyuqlanish haroratlariga ega, zaharli moddalardir. Ular suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Bu nitrobirikmalar ko'pgina boshqa organik birikmalarning yaxshi erituvchisi hisoblanadi. Suvli eritmaları neytral tabiatga ega bo'lib metallar karroziyasiga olib kelmaydi. Gomologik qatorming kichik vakillari zichligi birdan yuqori, radikalning kattalashib borishi bilan zichlik kamayadi.

Nitroguruhning o'ziga xos tuzilishi nitrobirikmalarning kimyoviy xossalarni belgilaydi.

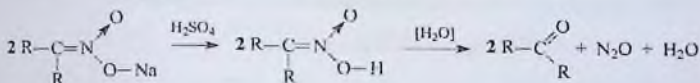
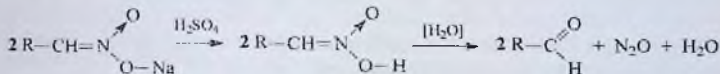
1. Ishqorlar bilan ta'siri. Nitroguruhning N atomida kuchli musbat zaryad to'plangan. U qo'shni C atomidagi elektron zichlikni o'ziga tortadi va α -C-H vodorod atomining harakatchanligini oshiradi. Natijada α -C-H vodorod atomiga ega bo'lgan birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlar bilan reaksiyaga kirishadi. Ketuvchi proton bilan C atomini bog'lab turgan elektron juft C-N bog'ini hosil qiladi. Ishqorlar ta'sirida *atsi-nitrobirikmalarning* tuzlari hosil bo'ladi:



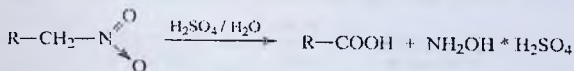
Ushbu tuzlar kislota ta'sirida erkin *atsi*-shakl hosil qiladi, u tezda nitrobirikmaga izomerlanadi. Bu *atsi-nitro-tautomeriyasi* deb ataladi:



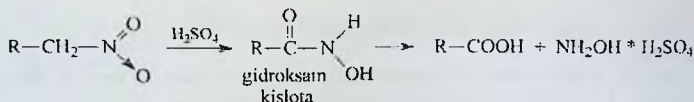
2. Nitrobirikmalar kislotalar bilan turlicha ta'sirlashadi. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarning *atsi*-shakli tuzlari suvli eritmada sovuq holda mineral kislotalar ta'sirida aldegid va ketonlarni hosil qiladi:



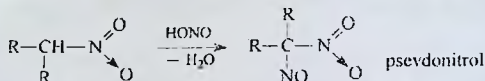
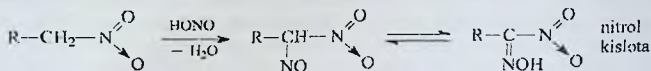
Birlamchi nitrobirikmalar 85%-li sulfat kislota ta'sirida karbon kislotalarni hosil qiladi:



Konsentrlangan sulfat kislotaning birlamchi nitrobirikmalarga ta'siri flotoreagent sifatida ishlatiladigan gidroksam kislotalariga olib keladi:

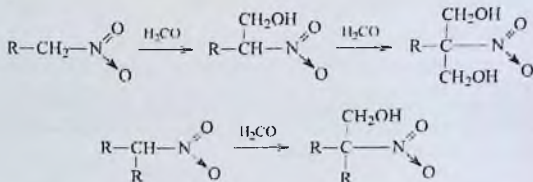


Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarning nitrit kislotasi bilan reaksiyasi mos ravishda nitrol kislotasi va pseudo-nitrollarga olib keladi:



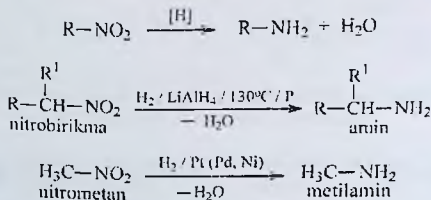
Nitrol kislotasining ishqoriy metal tuzlari qizil rangli suvli eritma hosil qiladi, pseudonitritlar esa yashil-ko'k yoki moviy tusda bo'ladi.

3. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar kuchsiz ishqoriy muhitda aldegidlar bilan kondensatsiyada qatnashadi, nitrospirtlar hosil bo'ladi:



Nitrospirtlarning nitrat kislotasi bilan hosil qilgan efirlari kuchli portlash xossalariga ega. Ulardan eng samaralisi tetranitropentaeritrit hisoblanadi.

4. Nitrobirikmalar qaytarilganida birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi nitrobirikmalar α -holatida harakatchan H atomi yo'qligi sababli HNO_2 va ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

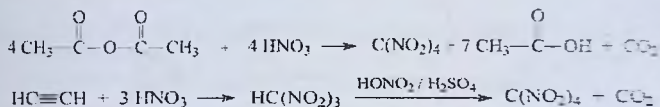
4. Nitrobirkmalarning ayrim vakillari

Nitrometan CH_3NO_2 rangsiz oquvchan suyuqlik, suyuq.T. -22.5°C , qayn.T. 101.2°C , $d=1.138$. suvda kam eriydi, parafinlardan tashqari organik erituvchilarda eriydi. Yoning va portlash xavfi bor. U propanni gaz fazada konsentrlangan nitrat kislotasi bilan destruktiv nitrolash ($400-450^\circ\text{C}$) usulida olinadi. Yog'lar va mumlar erituvchisi, aromatik uglevodorodlar ekstragenti sifatida ishlatiladi. Suyuq raketa yoqilg'ilarining oksidlovchisi, xlorpikrin va nitrospirtilar olishda dastlabki modda hisoblanadi. Uni xlorlab trixlornitrometan (xlorpikrin, CCl_3NO_2) olish mumkin. Xlorpikrin don omborlarida kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

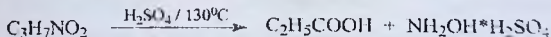
Nitroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – suyuqlik, qayn.T. 114°C , gidroksilamin olishda ishlatiladi.

Trinitrometan $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ suv va organik erituvchilar bilan aralashadigan suyuqlik, suyuq.T. 25°C , qayn.T. 46°C , $d=1.479$. Atsetilenni $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ katalizatorligida nitrat kislotasi bilan nitrolab olinadi. Portlovchi moddalar ishlab chiqarishda metallarga portlatish yo'li bilan tang'a bosishda qo'llaniladi.

Tetranitrometan $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ o'tkir hidli suyuqlik, suvda erimaydi, organik erituvchilar bilan aralashadi, suyuq.T. 14.2°C , qayn.T. 126°C , $d=1.639$. Kuchli oksidlovchi bo'lib, raketa yonilg'isi, laboratoriya amaliyotida nitrolovchi reagent sifatida ishlatiladi. Suyuq portlovchi moddalarga qo'shiladi. Sirka anhidridi yoki atsetilenni nitrolab olinadi:

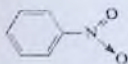


1-Nitropropan rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -104°C , qayn.T. 131°C , $d=1.001$. Suvda kam eriydi, organik erituvchilar bilan aralashadi, zarba ta'sirida va qizdirilganda portlaydi. U propanni gaz fazada konsentrlangan nitrat kislotasi bilan destruktiv nitrolash ($400-450^\circ\text{C}$) usulida olinadi. Turli polimerlarning erituvchisi sifatida, proton kislotasi va gidroksilamin olishda ishlatiladi:

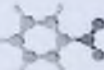


Tetranitropentaeritrit oq rangli qattiq modda, suyuq.T. 141°C , suvda erimaydi, spirtida qisman eriydi, atsetonda eriydi. Samarali portlovchi modda. Detonator shnurlarini zaryadlashda, kapsulalar detonatori, trinitrotoluol bilan aralashmasi harbiy o'qdori ishlab chiqarishda, tibbiyotda qon tomirlarini kengaytiruvchi sifatida ishlatiladi.

Aromatik nitrobirikmalar vakili **nitrobenzol** och sariq suyuqlik, qayn.T. 211°C ; suyuq.T. 6°C , $d=1.204$. Suvda erimaydi:



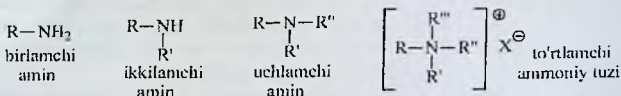
nitrobenzol



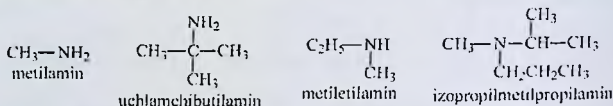
XVIII BOB. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR

1. Sinflanishi, tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi

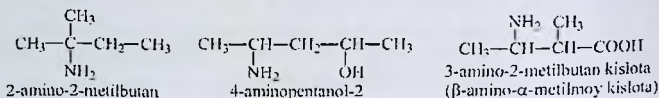
Ammiak molekulasidagi H atomlarining uglevodorod radikaliga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar *aminlar* deb ataladi. Vodородlarning almashinish darajasiga ko'ra ular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar va to'rtlamchi ammoniy tuzlariga bo'linadi:



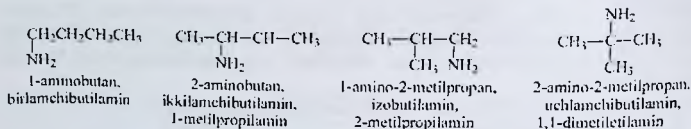
Birlamchi aminlarda amino $-\text{NH}_2$ guruh, ikkilamchi aminlarda imino $=\text{NH}$ guruh bo'ladi. Aminlarni nomlashda tegishli uglevodorod radikali nomiga *-amin* qo'shimchasi qo'shiladi:



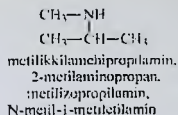
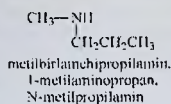
Sistematik nomenklaturasida asosiy zanjir oldiga *amino-* old-qo'shimchasi qo'yiladi:



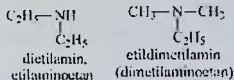
Tarkibi $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ bo'lgan aminning izomerlari quyidagicha nomlanadi:
birlamchi aminlar:



ikkilamchi aminlar:

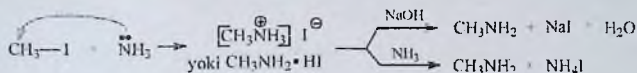


uchlamchi amin:

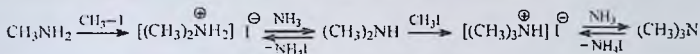


2. Olinish usullari

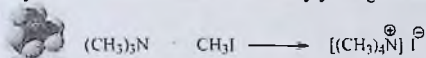
1. Alkilgalogenidlarga ammiak ta'siri (Gofman reaksiyasi) spirt eritmasida olib boriladi. Dastlabki bosqichda birlamchi amin olinadi.



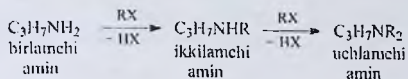
Hosil bo'lgan metilamin metilyodid ta'sirida dimetilammoniy yodid, so'ngra undan dimetilamin, keyinchalik esa trimetilamin hosil bo'ladi:



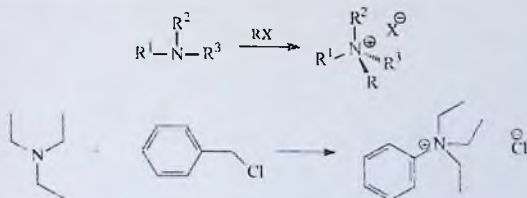
Trimetilamin metilyodid ta'sirida tetrametilammoniy yodidga o'tadi:



Bu reaksiyalarda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi, CH_3I dagi yod nukleofil almashinadi. Birlamchi (ikkilamchi) aminlarni alkillashda ikkilamchi (uchlamchi) aminlar olinadi (Gofman):

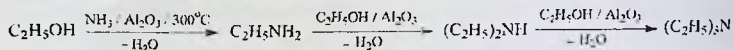


Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan alkilanganda to'rtlamchi ammoniy tuzlari hosil bo'ladi (Menshutkin, 1890y).

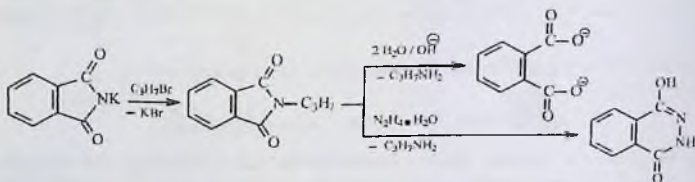


Reaksiya qutbli erituvchida (atsetonitril) olib boriladi. Reaksiya tezligi azot atomidagi o'rinbosar va galogen tabiatiga bog'liq. Masalan, trifenilamin alkillanmaydi. Radikal o'lchami ortishi bilan $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 >$ yuqori normal radikallar $>$ izo- C_3H_7 va galogenlar $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ qatorida reaksiya tezligi kamayadi. Alkillovchi agent sifatida elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida faollangan galogenarenlar (masalan, 2,4-dinitroxlorsbenzol) qatnashishi mumkin. Ushbu nukleofil almashinish alkilgalogenidlar bilan $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda, arilgalogenidlar bilan $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ mexanizmda sodir bo'ladi.

2. Ammiak yoki aminlarning yuqori haroratda ($250-300^\circ\text{C}$) Al_2O_3 , ThO_2 katalizatorlari ishtirokida spirtlar bilan reaksiyasi sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar aralashmasi sintez qilinadi:

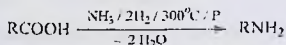


3. Ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmagan holda faqat birlamchi amin sintez qilish usullari ham mavjud. Masalan, kaliy ftalimidga alkilgalogenidlar ta'sirida alkil ftalimidlar hosil bo'ladi, ularning ishqoriy gidrolizidan yoki gidrazin bilan reaksiyasidan birlamchi amin olinadi. Quyida ushbu usul bilan n-propilamin olish keltirilgan.

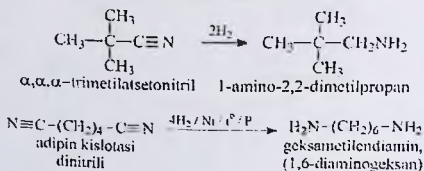


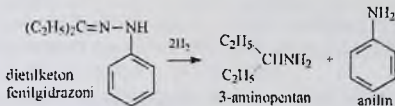
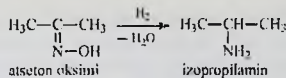
Alkil almashgan ftalimidni gidroliz qilish uchun gidrazingidrat ishlatilsa, kam eruvchan ftalazon hosil bo'ladi va cho'kmaga tushadi.

4. Alifatik aminlarni bir bosqichda kislotalar ammiak va vodorod ta'sirida sintez qilish mumkin:

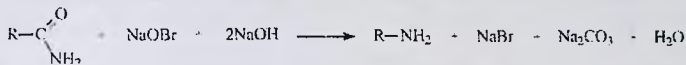


5. Nitrobirikmalar, nitrillar, oksim yoki gidrazonlarni qaytarish orqali ham aminlar olinadi:

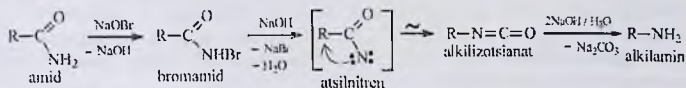




6. *Gofman qayta guruhlanishi* – kislota amidlarini gipobromid (yoki gipoxlorit) kislota tuzlari bilan ishqoriy sharoitda qizdirish natijasida aminlar olishdan iborat. Qayta guruhlanish natijasida aminoguruh uglevodorod radikali bilan to'g'ridan to'g'ri bog'lanadi, birlamchi amin hosil bo'ladi.

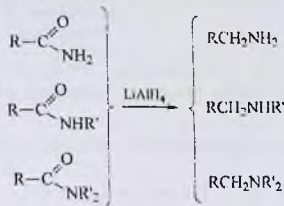


Reaksiya bosqichlari quyidagicha:

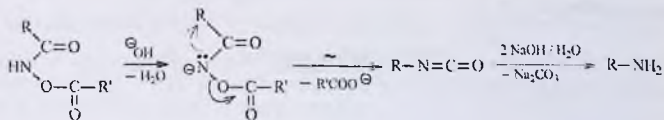


Reaksiya mexanizmidan N-almashingan amidlar bu reaksiyaga kirishmasligini bilib olish mumkin.

Amidlarni LiAlH_4 bilan qaytarilganda tegishli aminlar hosil bo'ladi:



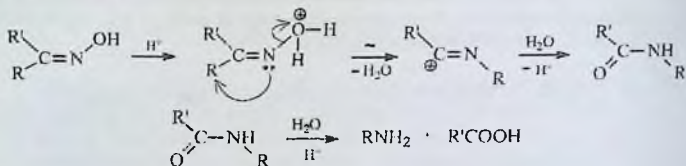
7. *Lossen qayta guruhlanishi* – gidroksam (RCONHOH) kislotalari yoki uning O-atsil hosilalari ham kislotali yoki ishqoriy sharoitda izotsianatlarga o'tadi. Ularning gidrolizidan amin olinadi.



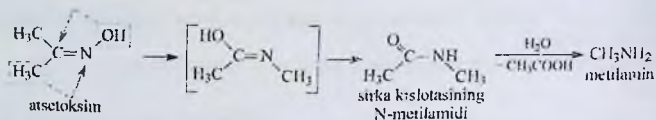
Dastlabki moddalar tarkibida R-elektron donor, R¹-elektronakseptor radikalilar bo'lganida reaksiya oson sodir bo'ladi. Kursius va Shmidt qayta guruhlanish reaksiyalari ham yuqoridagi reaksiyalarga o'xshash nitren oraliq mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi:



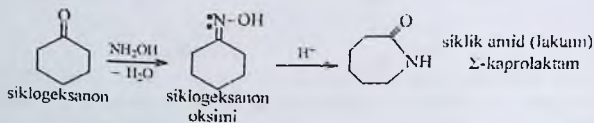
8. *Bekman qayta guruhlanishi* – ketonlarning oksimlariga kislotali katalizatorlar (PCl₅, H₂SO₄, POCl₃) ta'sirida oksim amidga qayta guruhlanish orqali o'tadi, amidning gidrolizidan esa birlanchi amin olinadi.



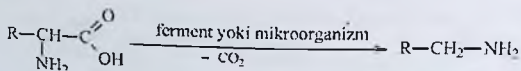
Bunda gidroksil (OH) guruhga nisbatan faqat anti-holatdagi R radikalning C atomidan N atomiga ko'chishi (R¹CONHR) sodir bo'ladi. Masalan, atsetoksimning qayta guruhlanishidan sirka kislotaning N-metil amidi, uning gidrolizidan metilamin sintez qilish mumkin:



Siklik (siklopentanon, siklogeksanon, siklogeptanon va b.) ketonlar oksimlarining qayta guruhlanishi halqaning kengayishi bilan boradi va tegishli laktamlarni hosil qiladi:



9. Oqsil tabiiatli moddalar tarkibidagi aminokislotalarning dekarboksillanishidan ham aminlar hosil bo'ladi:



3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

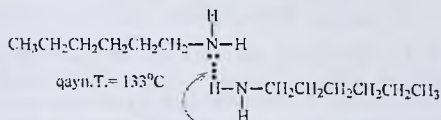
To'yingan alifatik monoaminlarning dastlabki uch vakili ammiak hidiga ega gazlar, o'rta vakillari (C_4-C_{12}) – suvda eriydigan, rangsiz suyuqlik, yuqori molekulyar massali vakillari esa suvda yomon eriydigan, deyarli hidsiz qattiq moddalardir. Molekulyar massa ortishi bilan aminlarning suvda eruvchanligi kamayadi, qaynash temperaturasi va zichligi ortadi.

Dastlabki diaminlar suvda eriydi, monoaminlarga nisbatan asos xossalari, suyuqlanish va qaynash temperaturalari yuqori bo'ladi.

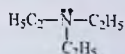
Ayrim aminlarning fizik xossalari

Amin	Formulasi	Suyug.T., °C	Qayn.T., °C	RNH_2^- uchun pK _a
Metilamin	CH_3-NH_2	-92	-7	10.6
Dimetilamin	$CH_3-NH-CH_3$	-96	7	10.8
Trimetilamin	CH_3-N-CH_3 CH_3	-124	4	9.8
Etilamin	$C_2H_5-NH_2$	-81	17	10.6
Diethylamin	$C_2H_5-NH-C_2H_5$	-51	56	10.9
Triethylamin	$C_2H_5-N-C_2H_5$ C_2H_5	-115	90	10.8
Geksilamin	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	-19	133	10.7
Etilendiamin	CH_2-CH_2 $NH_2 NH_2$	8.5	116.5	10
Geksametilendiamin	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ $NH_2 NH_2$	42	204.5	10.9
2-Aminoetanol	CH_3-CH_2 $NH_2 OH$	-	171	9.5
Etilimin	H_2C-CH_2 N H	-	55	8.1

Aminlar spirtlardagiga nisbatan kuchsiz bo'lgan vodorod bog'lari evaziga assotsiatsiyalanadi:



birlamchi geksilamin (vodorod bog' hisobiga assotsiatsiyalangan)



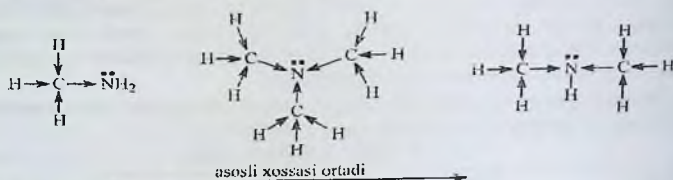
qayn.T. = 90°C

trietilamin

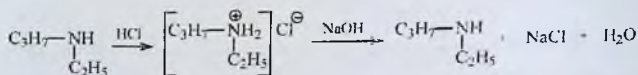
(vodorod bog' hosil qilmaydi)

Aminlar azot atomidagi bo'linmagan elektron jufti hisobiga asoslik xossasini namoyon qiladi. Suvli eritmada aminlar RNH_3^+ kationini hosil qilib, lakmusni ko'k, fenolftaleinni malina ranggiga kiritadi.

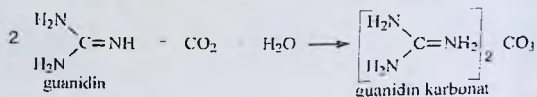
Metil guruhlar ta'sirida metilamindan dimetilaminga o'tishda asoslilik ortadi, ammo trimetilaminda CH₃ guruhlarining fazoviy to'sqinligi sababli asoslilik ikkilamchi aminga nisbatan kam bo'ladi:



1. Aminlar kislotalar ta'sirida tuz hosil qiladi. Bu tuz kuchli ishqor ta'sirida qaytadan aminga aylanadi.



Aminlar hatto kuchsiz kislotalar bilan ham tuzlar hosil qilishi mumkin:



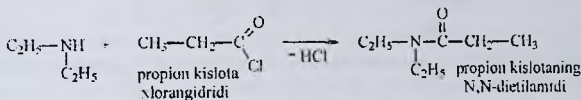
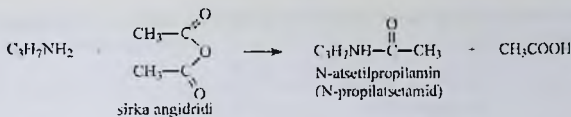
Aminlarning nitrat tuzlari ularga suyutirilgan HNO₃ eritmasi ta'sirida olinadi. Konsentrlangan HNO₃ ta'sirida aminlar shiddatli oksidlanishi sababli reaksiyon aralashma alanganadi. Aminlarning oksidlovchilar ta'sirida alanganlash xossasidan raketa yonilg'ilari tayyorlashda foydalaniladi. Aminlarning tuzlari kislota anionini metal bilan bog'langan boshqa anionlarga almashtirishi mumkin. Bu xossadan gidrometallurgiya va anion-almashinish ekstraksiyasi jarayonlarida foydalaniladi:



Gidrometallurgiyada asosan C₇-C₉ uglevodorod radikaliga ega bo'lgan aminlar ishlatiladi. Masalan, trioktilamin keng tarqalgan reagent hisoblanadi. Gidrometallurgiyada Cu, U, In, Tl, Ge, Te, W elementlari ajratib olinadi va tozalanadi. Shuningdek, Co va Ni, Ta va Nb, Zr va Hf, Mo va Re metallarini bir-biridan ajratishda ekstraksiya usulidan foydalaniladi.

2. Aminlarni alkylash ularning olinishida keltirilgan.

3. Atsillash - birlamchi va ikkilamchi aminlar kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari ta'sirida amidlar hosil qiladi:

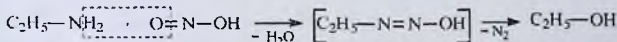


Uchlamchi aminlar kisloata xlorangidridlari ta'sirida N-atsilammoniy tuzlarini hosil qiladi.

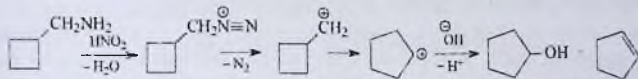


Dezoksivazitsinon (4-gidroksi-2,3-trimetilen-3,4-digidroxinazolin)ning kisloata xlorangidridlari bilan komplekslari (N-atsilammoniy tuzlari) zamonaviy organik kimyoda aminlar, spirtlarni atsillovchi agentlar sifatida qo'llanilgan.

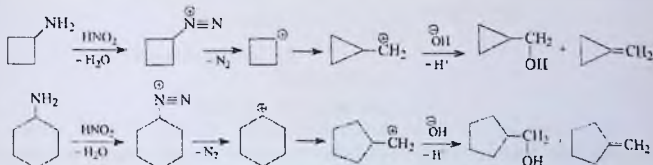
4. Birlamchi aminlarga nitrit kisloata ta'sir ettirilsa ($\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) spirt va erkin azot hosil bo'ladi (metilamin va aromatik aminlar bundan mustasno).



Karbohalqali va ayrim geterohalqali birlamchi aminlarning dezaminlanishi jarayonida halqasining bitta uglerodga kattalashishi kuzatiladi (*Demyanov qayta guruhlanihi*). Masalan, aminni HNO_2 ta'sirida diazotirlashda beqaror diazoni tuzi, undan azot ajralishidan karboniy ioni hosil bo'ladi. Bu ion qayta guruhlanihi hisobiga barqarorlashadi va OH gurubni biriktiradi yoki H^+ ajratadi.

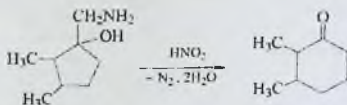


To'rt va olti a'zoli karbohalqali aminlarga HNO_2 ta'sirida halqaning bitta uglerod atomiga kichrayishi kuzatiladi:

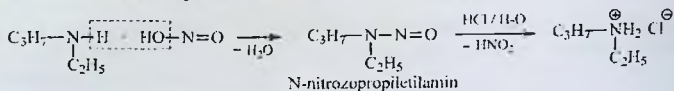


1-Aminometilsikloalkanol-1 lar HNO_2 ta'sirida halqa kengayishi bilan sikloalkanonlar hosil qiladi (Tiffeno, halqa kattalashishi). Demyanov reaksiyasidan

farqli ravishda reaksiya unumi yuqori va qo'shimcha reaksiyada olefinlar emas, balki glikollar olinadi.

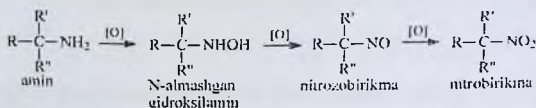


Ikkilamchi aminlar HNO_2 ta'sirida suvda kam eriydigan sariq rangli suyuqliklar - nitrozoaminlarni hosil qiladi. Ular toksinlar - kuchli zaharlardir:

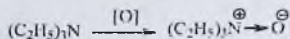


Nitrozoaminlarni qaytarib gidrazinlar olish mumkin. Konsentrlangan HCl ta'sirida nitrozoaminlar qaytadan aminlarga o'tadi. Uchlamchi aminlar esa HNO_2 ta'sirida faqat tuz hosil qiladi. Ushbu reaksiyalar bilan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni farqlash mumkin.

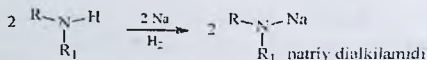
5. Aminlar oson oksidlanadi. Uchlamchi uglerod atomida aminoguruh bo'lgan aminlarning oksidlanishidan turli mahsulotlar hosil bo'ladi:



Birlamchi va ikkilamchi aminlarning oksidlanishidan oksidlanish mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Uchlamchi aminlarga oksidlovchi (perkislota)lar ta'sirida ularning N-oksidlari hosil bo'ladi. N-Oksidlarda N va O atomlari yarim qutbli kovalent bog' orqali bog'langan bo'ladi.



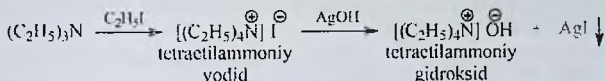
6. Birlamchi va ikkilamchi aminlardagi vodorod atomi ishqoriy metallarga almashinishi mumkin. Bunda amin kislotali xossa namoyon qiladi va metall amidlari hosil bo'ladi:



4. To'rtlamchi ammoniy asoslari

Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan qo'shib qizdirilganda to'rtlamchi ammoniy tuzlariga o'tadi. Bunday tuzlar odatda kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi va dissotsiatsiyalangan holda bo'ladi. Ular ishqorlar ta'sirida

alkilgalogenidlar va uchlamchi aminlarni qayta hosil qilmaydi, balki to'rtlamchi ammoniy gidroksidlariga o'tadi:



To'rtlamchi ammoniy gidroksidlari kuchli ishqor (NaOH, KOH kabi) xossasiga ega oq gigroskopik qattiq moddalardir. Tetraalkilammoniy gidroksidlarining suvli eritmaları havodan CO₂ gazini osonlik bilan yutib karbonatlar hosil qiladi.

To'rtlamchi ammoniy galogenidlar qizdirilganda uchlamchi amin va alkilgalogenid hosil bo'ladi. Bunda galogenid ioni musbat zaryadlangan azotga qo'shni C atomiga nukleofil hujum qiladi. Reaksiya tuz olinishiga teskari yo'nalishda sodir bo'ladi:



To'rtlamchi ammoniy gidroksidlarining parchalanishidan alken va uchlamchi amin hosil bo'ladi (Gofman):



To'rtlamchi ammoniy tuzlariga litiy alyuminogidridi (LiAlH₄) ta'sir qilinganida alkan va uchlamchi amin olinadi. Bunda gidrid anioni azotga qo'shni C atomiga nukleofil hujum qiladi:



Qishloq xo'jaligida suvda yaxshi eruvchan va kam zaharli to'rtlamchi tuz xlorxolinxlorid (CCC, trimetil-β-xloretilammoniy xlorid) boshloqli ekinlar poyasi yotib qolishining oldini olish uchun keng ishlatiladi. U trimetilammoniyning 1,2-dixloretilan bilan ta'sirlashishidan hosil bo'ladi:



5. Diaminlar

Bitta uglerod atomida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar faqat ba'zi holatlardagina mavjud (masalan, mochevina). Metilendiamin mavjud emas. Organik modda molekulasida tarkibidagi har xil uglerod atomlarida ikkita aminoguruh bo'lgan birikmalar *diaminlar* deyiladi. Ular biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega, odatda suvda yaxshi eriydi, o'ziga xos hidli, kuchli

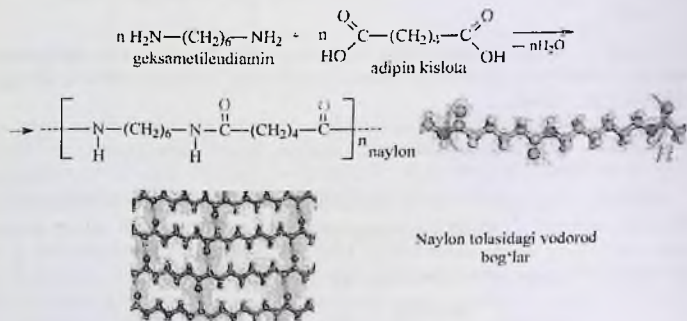
ishqoriy xossaga ega, havodagi CO₂ bilan reaksiyaga kirishadi. Di- va poliaminlarda asosli xossa monoaminlarga nisbatan kuchli ifodalanadi, aminoguruhlar o'zaro yaqin joylashganda asoslilik ortadi. Diaminlar kislotalar bilan barqaror tuzlar hosil qiladi.

Diaminlarning dastlabki vakili *etilendiamin* (1,2-diaminoetan) 1,2-dibrometanga NH₃ ta'sir ettirib olinadi.



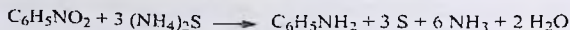
Oqsil moddalarining parchalanish mahsulotlari tarkibida *1,4-tetrametilendiamin* (H₂N(CH₂)₄NH₂) va *1,5-pentametilendiaminlar* (H₂N(CH₂)₅NH₂) bo'lishi aniqlangan. Ular mikroorganizmlar (masalan, vabo (xolera) qo'zg'atuvchilar) va zamburug'lar faoliyati natijasida hosil bo'ladi. Diaminlar bitta yoki ikkita aminoguruh hisobiga monoaminlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

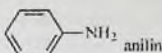
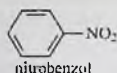
Diaminlarning dikarbon kislotalari, ularning efirlari yoki xlorangidridlari bilan polikondensatsiyasidan poliamidlar hosil bo'ladi. Ulardan poliamid tolalar va plastmassalar olinadi. Masalan, *geksametilendiamin*ning (1,6-diaminogeksan, H₂N(CH₂)₆NH₂) adipin kislota bilan polikondensatsiyasidan sintetik tola - *naylon* (anid, nylon) olinadi:



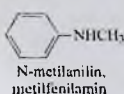
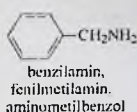
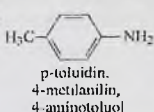
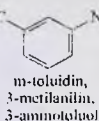
6. Aromatik aminlar

Aminoguruh aromatik halqaga bevosita bog'langan birikmalar *aromatik aminlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili - *anilin* (fenilamin, aminobenzol) C₆H₅NH₂ dastlab nitrobenzolni (NH₄)₂S yordamida qaytarishda olingan (Zinin reaksiyasi). Qaytaruvchilar sifatida kislotali sharoitda metallar (Fe, Sn, Zn) yoki vodorod (H₂/Ni, H₂/Pd) ishlatish mumkin:



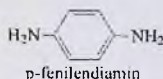
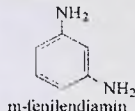
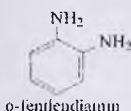


Tarkibi C_7H_9N formulaga mos keluvchi benzol halqasi tutgan aminlarning quyidagi izomerlari bo'ladi. Dastlabki 3ta izomer *toluidinlar* deb ataladi:

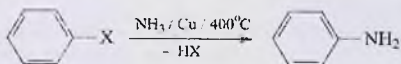


Benzilamin alifatik amin hisoblanadi.

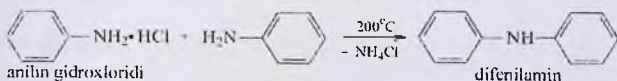
Aromatik aminlar ham azot atomidagi vodorodlarning uglevodorod radikaliga almashinish darajasiga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi. Benzol halqasida bir necha aminoguruh tutgan aromatik aminlar ham bor. Masalan, *fenilendiaminlarda* ikkita aminoguruh bo'ladi:



Aromatik yadrodagi galogen atomini aminoguruhga almashtirish orqali aromatik amin sintez qilinadi:



Faqat aromatik radikallarga ega bo'lgan aminlarni olishda amin o'zining tuzi bilan qo'shib qizdiriladi:



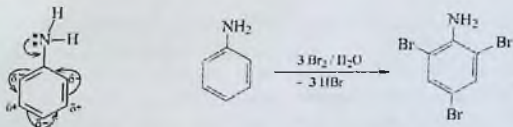
Uchlamchi aromatik aminlar birlamchi yoki ikkilamchi aminlarni alkilash yordamida olinadi:



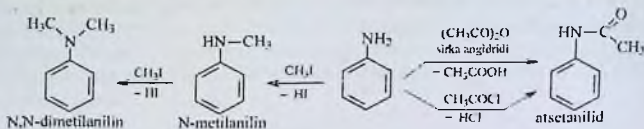
Anilinni sanoatda yuqori haroratda spirtlar ta'sir ettirib alkilalanadi. Bu reaksiya yordamida N-metil- va N,N-dimetilaminlar (ikkilamchi va uchlamchi aminlar) aralashmasi olinadi. Aromatik aminlarning asoslilik xossasi alifatik aminlarga

nisbatan kam bo'ldi, ular lakmus yoki fenolftalein eritmaları rangini o'zgartirmaydi, ammo kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz kislotalar (masalan, karbonat kislota) anilin bilan tuz hosil qilmaydi.

Azot atomidagi bo'linmagan elektron juftlarning aromatik halqa π -elektronlari bilan tutashishi natijasida azot atomining asosli xossasi kamayadi. Aminoguruhning +M effekti ta'sirida aromatik halqaning o- va p-holatlarida elektron zichlik ortib, elektrofil almashinish reaksiyalarining ketishi osonlashadi. Masalan, anilinga bromli suv ta'sir ettirilsa juda osonlik bilan 2,4,6-tribromanilin hosil bo'ldi.

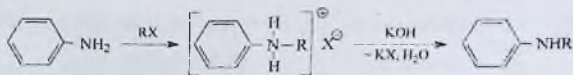


Anilinni alkilash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) hosilalar olinadi:



Atsillovchi agentlar sifatida karbon kislotalar, ularning anhidrid va xloranhidridlari, murakkab efirlari ishlatiladi. Xloranhidridlar bilan atsillashda ajraladigan HCl ni bog'lovchi sifatida asos ishlatiladi. Atsillangan aminlarning asoslilik xossasi kamayadi.

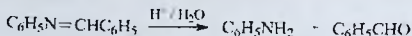
Anilinga alkilgalojenidlar ta'sirida dastlab alkillovchi agent tuz hosil qilib birikadi, uning ishqor bilan o'zaro ta'siridan tegishli aminni ajratib olish mumkin:



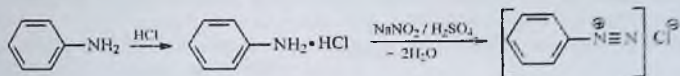
Birlamchi aromatik aminlarni aromatik aldegidlar bilan qo'shib qizdirilganda *Shiff asoslari (azometinlar)* hosil bo'ldi:



Shiff asoslariga kislotalarning suyultirilgan eritmaları ta'sir qilinganda ular aldegid va aminga parchalanadi:

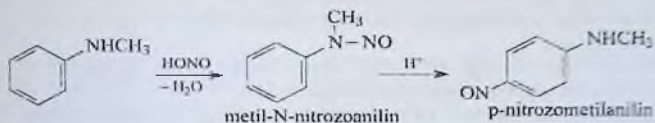


Anilin va boshqa birlamchi aromatik aminlarga past haroratda HNO_2 ta'sir qilinsa *diazoniy tuzlari* hosil bo'ladi (alifatik aminlarda bunday reaksiyada spirt hosil bo'ladi). Bu tuzlar yuqori reaksiyon qobiliyatga ega bo'lib, azobo'yoqlar olishda keng ishlatiladi.

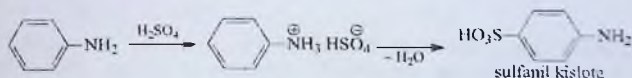
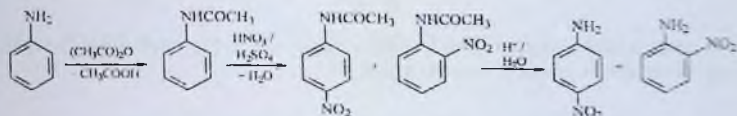


Diazoniy tuzlari organik kimyoda muhim ahamiyatga ega (keyinroqqa qarang).

Ikkilamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinsa dastlab nitrozoaminlar hosil bo'ladi. Nitrozoaminlar mineral kislotalar ta'sirida qayta guruhlanadi:

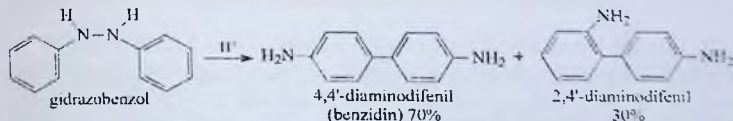


Uchlamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinganda p-nitrozo-hosilalar olinadi. *Aromatik aminlarning yadrosidagi almashinish reaksiyalari:* Aminoguruhning halqaga kuchli elektron donor ta'siri tufayli nitrolovchi reagentlar ($\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ va b.) ta'sirida amin molekulasini oksidlanadi va parchalanadi. Shuning uchun odatda aminoguruhni atsillash bilan himoya qilinadi:



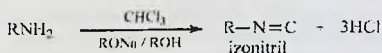
Kuchli elektronakseptor guruhlarning yadroga kiritilishi natijasida anilinning asosligi yanada kamayadi va elektrofil reaksiyalarga kirishishi qiyinlashadi.

Gidrazobenzol kislota katalizatorligida 4,4'-diaminodifenil (benzidin) va 2,4'-diaminodifenilga o'tadi (*benzidin qayta guruhlanishi*, Zinin).



7. Aminlarning tuzilishini aniqlash

Birlamchi alifatik aminlarning spirtli ishqor eritmasida xloroform bilan o'zaro ta'siri ularga xos sifat reaksiya bo'lib, bunda noxush hidga ega bo'lgan izonitrillar hosil bo'ladi.

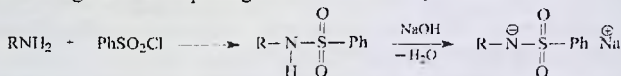


Asosiligi yuqori ($\text{pK}_a > 9$) bo'lgan alifatik aminlar fenoltalecin eritmasi bilan binafsha rang beradi.

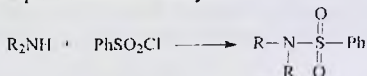
Aminoguruhga ega bo'lgan barcha birikmalar pikrin kislota ta'sirida pikratlar (tuzlar) - suvda kam eriydigan rangli birikmalar hosil qiladi. Eruvchanligi yaxshi bo'lgan pikratlar hosil bo'lganda ham ular eritmasining rangi aminlarnikidan ko'ra yorqinroq bo'ladi.

Aminlarning efsirdagi eritmaları orqali HCl gazi o'tkazilganda ularning gidroxloridlari kristal tuz holida cho'kmaga tushadi.

Aminlarni bir-biridan farqlash uchun ularning fenilsulfonilxlorid bilan reaksiyasidan foydalaniladi. Bunda birlamchi aminlar birlamchi fenilsulfonilamidlar hosil qiladi. Uning tarkibida amid guruhi azot atomida vodород borligi sababli ishqorning suvli eritmasida eriydi.

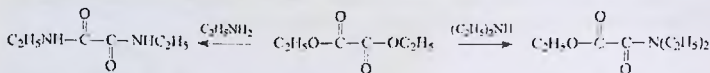


Ikkilamchi aminlardan hosil bo'ladigan sulfonilamidlar harakatchan H atomi yo'qligi sababidan ishqor eritmasida erimaydi.



Uchlamchi aminlar esa fenilsulfonilxlorid bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Birlamchi aminlarning dietiloksalat bilan reaksiyasidan qaynoq suvda eriydigan diamidlar hosil bo'ladi. Ikkilamchi aminlar esa bunday reaksiyada organik erituvchilarda eriydigan monoamidni hosil qiladi. Uchlamchi aminlar dietiloksalat bilan reaksiyaga kirishmaydi.



Birlamchi alkilaminlarning IQ-spektrida N-H bog'ining valent tebranishlari $3380\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ va $3320\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ sohada, birlamchi aromatik aminlarda N-H bog'ining simmetrik va nosimmetrik valent tebranishlarga mos keluvchi yutilish $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Alifatik va aromatik ikkilamchi aminlar $3360\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ va $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ da yutilish sohalariga ega. Bunda birlamchi aminlarda ikkita,

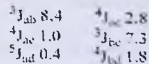
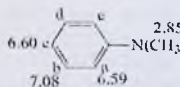
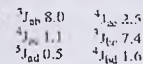
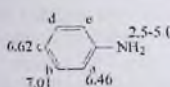
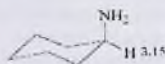
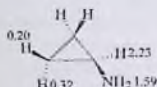
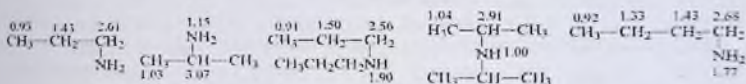
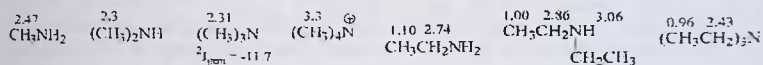
ikkilamchi aminlarda bitta yutilish chiziqlari bo'ladi. Vodород bog'i ta'sirida aminlarga xos yutilish chiziqlari past chastotalar tomon siljiydi. Uchlamchi aminlar IQ-sohada yutilish hosil qilmaydi.

Aromatik aminlar 1300 cm^{-1} sohada ($\nu_{\text{C-N}}$) yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Oddiy to'yingan aminlar qisqa to'lqin uzunlikdagi ($\sim 230\text{ nm}$) sohada UB-nurni yutadi. Bu yutilishlar azot atomi juft elektronlarining $n \rightarrow \sigma^*$ o'tishi bilan tushuntiriladi. Aromatik aminlar UB-spektrida ikkita soha kuzatiladi. UB-spektr aminlarni aniqlashda deyarli ishlatilmaydi.

^1H YaMR-spektrdagi aminoguruh protonlarining k.s. qiymatlari erituvchi, konsentratsiya va vodorod bog'lar hosil qilinishiga qarab 0.5-5.0 m.u sohada kuzatiladi. Masalan, dietilamining ^1H YaMR spektrida ($J=7\text{ Gs}$) CH_3 guruhlar protonlariga mos 1.00 m.u. (6ta H intensivligi), CH_2 guruhlar protonlariga tegishli 2.86 m.u. (4ta H intensivligi) signallari bo'ladi. N-H protoni esa 3.06 m.u. sohada kuzatiladi.

Aminlarning ^1H YaMR spektrida aminoguruh ta'sirida qo'shni CH_3 , CH_2 , CH guruhlar protonlari kislorod yoki galogen ta'siriga nisbatan kamroq kuchsiz maydon tomon siljiydi, NH_2 yoki NH guruhlarining protonlari xuddi OH protoni kabi erituvchi, harorat va konsentratsiyaga bog'liq holda turli sohalarda qayd etiladi. Ammoniy protonlari esa 6-9m.u. sohada namoyon bo'ladi.

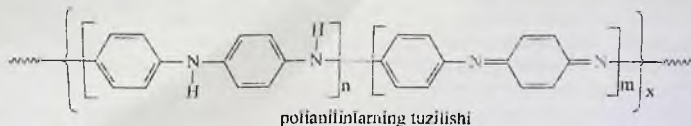


8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari

Dastlabki alifatik (metil-, dimetil- dietil-) aminlar, diaminlar dori vositakari, pestitsidlar, erituvchilar, bo'yoqlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Shuningdek ulardan rangli va qora metallurgiyada ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$) rudani boyituvchi va ekstragent sifatida ham foydalaniladi (masalan, trioktilamin). Bunda aminlar Cu, Zn, Fe, Co, Cd, Sn, Ag, Pt kabi metallarning kationlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

Metilamin (aminometan, CH_3NH_2) – gaz, dori vositalari, bo‘yoqlar, insektitsidlar, sirt faol moddalar, raketa yonilg‘isi olishda ishlatiladi.

Anilin (fenilamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) – rangsiz, saqlanganida oksidlanish tufayli qorayadigan (polianilinlar) suyuqlik, suyuq.T. -6°C , qayn.T. 184°C , $d = 4.6\text{g/ml}$.



Anilin suv bug‘i bilan haydab tozalanadi. Dori moddalar, bo‘yoqlar olishda ishlatiladi.

p-Toluidin (4-metilamin) – kristall modda, suyuq.T. 45°C . Toluidinning boshqa izomerlari suyuqlik. Anilin kabi ishlatilish sohalariga ega.

9. Shiff asoslari

Dastlabki *azometin* aromatik aminlarning aldegidlar bilan kondensatsiyasidan sintez qilingan (X. Shiff). Shiff asoslari tarkibida -N=C- guruhi bo‘lgan moysimon yoki kristall moddalar bo‘lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Tuzilishi sodda Shiff asoslari rangsiz, murakkab tuzilishdagilari ma‘lum rangga ega bo‘lib, *azometin bo‘yoqlari* sinfini tashkil etadi. Ularning asoslilik xossasi (pK_a) dastlabki aminning xossasidan 2-3 birlikka kam bo‘ladi. IQ-spektrida -C=N- guruhiga mos yutilish sohasi ($1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$) da kuzatiladi.

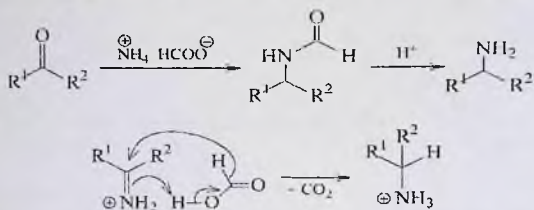
Shiff asoslari birlamchi aminlarning aldegid va ketonlar bilan ($\text{pH}=4$) kondensatsiyasidan olinadi. Alifatik aldegid va ketonlardan (masalan, CH_2O , CH_3CHO) olingan Shiff asoslari beqaror bo‘lib, oson polimerlanadi. Bu polimerlanish aldol kondensatsiyasi turiga kiradi.

Shiff asoslaridagi -C=N- bog‘ qutbliligi sababli ikkita reaksiyon markaz (nukleofil va elektrofil) vujudga keladi. Elektrofil reagentlar Shiff asoslaridagi N atomiga hujum qiladi. Shiff asoslari kuchli kislotalar va alkilgalojenidlar bilan iminiy tuzlarini hosil qiladi. Reaksiya mahsuloti gidrolizlanishining oldini olish maqsadida reaksiya suvsiz muhitda olib boriladi. Shiff asoslari kislotangidrid va xlorangidridlari bilan birikadi. Birikish mahsulotlari trietilamin ishtirokida azetidionlarni hosil qiladi.

Nukleofil reagentlar azometinlarning C atomiga hujum qiladi. Suyultirilgan kislotangidridlari ta‘sirida ular aminlar va ketonlargacha parchalanadi. Ishqoriy muhitda ko‘pchilik Shiff asoslari barqaror bo‘ladi. Ular aminlarni biriktiradi. Grinyar reagentlari va litiyorganik birikmalar bilan karbonil birikmalar kabi reaksiyalarga kirishadi.

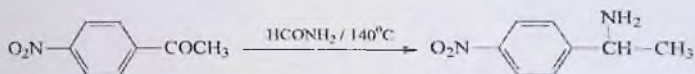
Shiff asoslariga siklobirikish reaksiyasi xarakterli. Masalan, ular karbenlar bilan aziridinlar, ketenlar bilan laktamlar, fosfor ilidlari bilan alken va iminofosforanlar, 1,3-dipolyar birikmalar bilan 5 a‘zoli siklik mahsulotlar hosil qiladi. Shiff asoslarining oksidlanishidan karbonil birikmalar hosil bo‘ladi,

oksidlash past haroratda olib borilganda oksaziridinlar sintez qilish mumkin. Shiff asoslarini HCOOH ta'sirida aminlarga qaytarish ammiak va aminlarni aldegid va ketonlar bilan chumoli kislotasi ishtirokida qaytarishning muhim bosqichidir (Leykart reaksiyasi). Leykart-Vallax reaksiyasi – karbonil birikmalarni qaytarish-aminlar reaksiyasida amin sintez qilish usulidir. Bunda formamid, ammoniy formiat yoki birlamchi va ikkilamchi aminning ekvimolyar aralashmasi va chumoli kislotasi ishlatiladi. Reaksiya 100-200°C haroratda karbonil birikma bilan sirka (chumoli) kislotasida yoki erituvchisiz, Mg, Zn yoki Fe xloridlari, (NH₄)₂SO₄ ishtirokida olib boriladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar reaksiya jarayonida N-formil hosilalarga o'tadi, ular keyinchalik ozod amingacha gidroliz qilinadi.

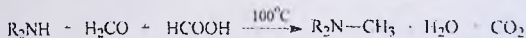


Reaksiya karbonil birikma va aminning o'zaro ta'siridan imin tuzi hosil bo'lishi bilan boradi. Kislotali muhitda formamid ishlatilganda chumoli kislotaga qaytariladi. Reaksiyada birlamchi yoki ikkilamchi amin ortiqcha chumoli kislotasi ta'sirida formillanadi. Reaksiyada alkil- va arilformamidlar qatnashishi mumkin. Arilformamidlar almashmagan formamidga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi. Formamid esa N-alkil va N,N-dialkilformamidlarga nisbatan faol bo'ladi.

Leykart-Vallax reaksiyasi qaytarilishga sezgir guruhlar tutgan karbonil birikmalarni qaytarib aminlash inkonini beradi. Masalan:



Molekulada aldegid va keton guruhlar bir vaqtda mavjud bo'lsa, reaksiya dastlab aldegid guruhda sodir bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarni formaldegid va chumoli kislotasi aralashmasi bilan metillash mumkin (Eshvayler-Klark reaksiyasi):

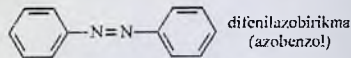
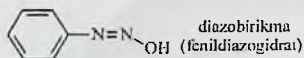


Leykart reaksiyasida qo'shimcha aldol kondensatsiyasi (masalan, α,β-to'yinmagan aldegid va ketonlarda) sodir bo'ladi. Shiff asoslari organik sintezda asosan ikkilamchi aminlar, geterotsiklik birikmalar olish, aldegid guruhni himoyalash (masalan, terpenlar halqalanishida), aldegid va birlamchi aminlarni identifikatsiya

qilishda ishlatiladi. Azometin bo'yoqlari atsetat va sintetik tolalarni bo'yashda, fotografiyada ishlatiladi.

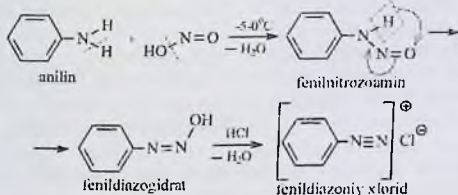
10. Diazobirikmalar

Birlamchi aromatik aminlardan olinadigan diazo- va azobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ularning rangli bo'lishiga tarkibidagi xromofor azoguruh $-N=N-$ sabab bo'ladi. *Diazobirikmalarda* azoguruhning bir tomoni aromatik radikalga, ikkinchi tomoni esa biror guruhga (masalan, OH, galogen) bog'lanadi. *Azobirikmalarda* azoguruhning har ikki tomonida aromatik radikal bo'ladi:



Aromatik radikallarda $-COOH$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-OH$ kabi (*auksoxrom*) guruhlar mavjud bo'lsa, azobirikma rangi yanada ravshanlashadi. *Azobenzol* azobo'yoqlarning asosini tashkil etadi. U ko'rinuvchan sohadagi nurni yutishi sababli sariq rangli bo'ladi.

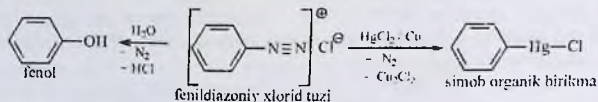
Diazobirikmalar *diazotirlash* reaksiyasi bilan olinadi. Buning uchun birlamchi aromatik aminga past haroratda nitrit kislota ($NaNO_2 + H^+$) ta'sir qilinadi:



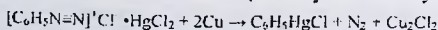
Diazoniy tuzlarining reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, reaksiyalar azot ajralishi bilan va azot ajralmasdan borishi mumkin.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

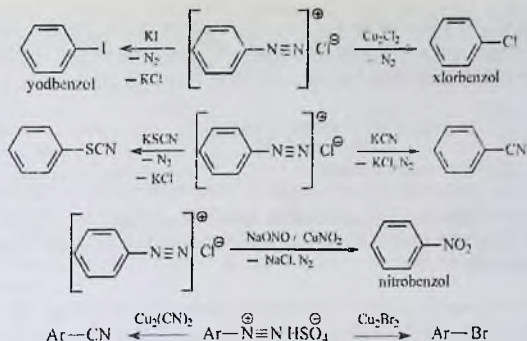
1. Diazobirikmalarning suvli eritmasi qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:



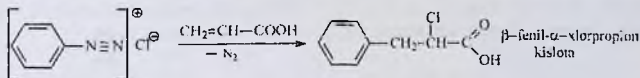
2. Ulardan metall organik birikmalar olinadi (Nesmeyanov reaksiyasi).



3. Xlorid kislota muhitida katalizatorlar ($Cu(I)$ tuzlari) ishtirokida diazoguruh galogenlar, CN, SCN, NO_2 va boshqa guruhlariga nukleofit almashinadi (Gatterman-Zandmeyer reaksiyasi):

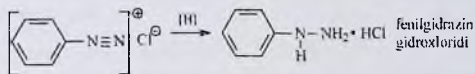


4. Diazoniy tuzlari kon'yugirlangan qo'sh bog'li birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi (Meerveyn reaksiyasi):

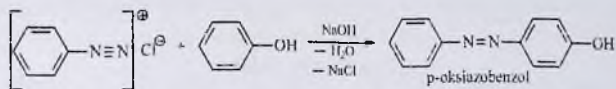


Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

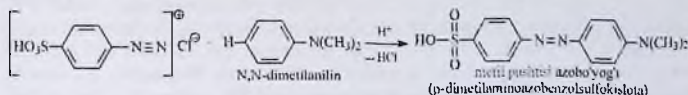
1. Diazoniy tuzlari qaytarilganda fenilgidrazin hosil bo'ladi. Sanoatda fenilgidrazin shu usulda olinadi:



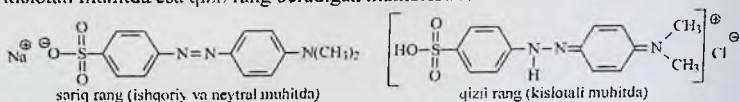
2. Diazoniy tuzlari kuchsiz ishqoriy muhitda fenollar bilan azobirikish reaksiyasiga kirishadi:



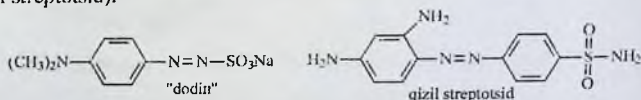
Shuningdek, ular kuchsiz kislotali muhitda aromatik aminlar bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi. Azobirikish elektrofil almashinish mexanizmidan boradi:



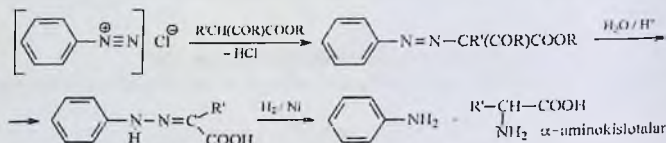
Birikish *para*-, u band bo'lganda esa *orto*-holat bo'yicha boradi. Azobiri-kish reaksiyasi azobo'yoqlar olish imkonini beradi. *Metil pushtisi* ishqoriy muhitda sariq, kislotali muhitda esa qizil rang beradigan indikatordir:



Azo- va diazobirikmalar sezilarli biologik faollikka ega. Masalan, "dodin" qishloq xo'jaligida fungitsid sifatida ishlatiladi. Ular orasida dori vositalari ham mavjud (qizil streptotsid):



3. Harakatchan H atomi tutgan birikmalar (masalan, β -ketokislota efirlari) kuchsiz ishqoriy sharoitda diazoniyl tuzlari bilan ta'sirlashib fenilazobirikmalarni hosil qiladi, ular esa turli aminlar olishda oraliq mahsulot vazifasini o'taydi:



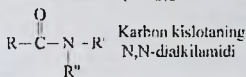
Shiff asoslari va diazobirikmalardagi aromatik yadro protonlarining ^1H YaMR-spektrdagi k.s. qiymatlariga quyidagilar misol bo'ladi:



11. Amidlar va imidlar

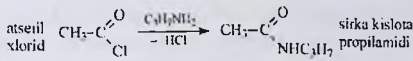
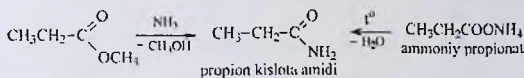
Karbon kislota amidlari - ammiak yoki aminlarning atsil hosilalaridir $\text{RC}(\text{O})\text{NR}'\text{R}''$. Azot atomida almashinish bo'lmagan amidlar RCONH_2 birlamchi, boshqalari esa mono- RCONHR' (ikkilamchi) va dialmashgan $\text{RCONR}'\text{R}''$ (uchlamchi) amidlar deyiladi. N atomida 2ta atsil guruh bo'lgan birikmalar $\text{RCON}(\text{R}')\text{COR}''$ imidlar, 3ta atsil guruh bo'lganida esa $\text{RCON}(\text{COR}')\text{COR}''$ - *triasilaminlar* deyiladi. Atsil guruhlar soniga ko'ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi amidlar bo'ladi. Sulfokislotalarning amidlari *sulfamidlar* deb ataladi. Boshqacha aytganda aminoguruh NH_2 - va almashgan RNH_2 , R_2N -aminoguruhlarning kislota tarkibidagi OH guruhga almashinish mahsulotlari *kislota amidlari* deyiladi. Birlamchi amidlarni nomlashda tegishli kislota nomidan

foydalaniladi: masalan, HCONH_2 formamid yoki chumoli kislota amidi, CH_3CONH_2 atsetamid yoki sirka kislota amidi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ benzamid yoki benzoy kislota amidi. N-Almashgan amidlarda o'rinbosarlar almashmagan amid nomidan oldin aytiladi. Masalan, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ - N,N-dimetilformamid.

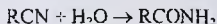


Formamid va N-metilformamidlar suyuq, boshqa birlamchi va ikkilamchi amidlar kristall moddalar, ko'pgina uchlamchi amidlar esa suyuqliklardir. Dastlabki alifatik amidlar suvda yaxshi eriydi, dastlabki sodda aromatik amidlar qaynoq suvda oz eriydi. N-H bog'iga ega amidlarda molekullararo vodorod bog'i yuzaga keladi.

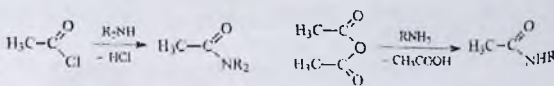
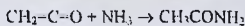
Amidlar atsillovchi agentlarning ammiak yoki aminlar bilan o'zaro ta'siridan, shuningdek, ammoniy tuzlarining parchalanishidan hosil bo'ladi. Masalan:



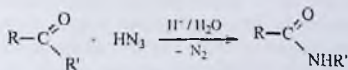
Sanoatda amidlar kislota yoki ularning xlorangidridlari, efitlariga NH_3 (*ammonoliz*) yoki aminlar (*aminoliz*) ta'sir ettirib olinadi. Shuningdek, nitrillarning H_2SO_4 yoki Cu ishtirokidagi to'liq bo'lmagan gidrolizidan ham amidlar sintez qilinadi:

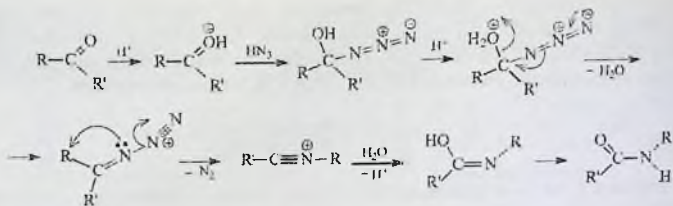


Kislotalarning uzluksiz kontakt-katalitik ammonoliz va aminoliz usullari (200-280°C, katalizatorlar Al_2O_3 , SiO_2 va b.) ma'lum bo'lib, reaksiyalar unumi 95-98%ga yetadi. Laboratoriya sharoitida amidlarni ketenlar, kislota angidridlari va xlorangidridlarining NH_3 yoki aminlar bilan reaksiyalari natijasida olish mumkin:

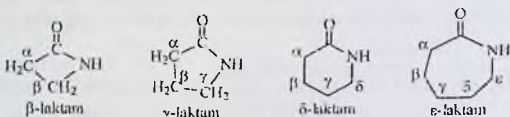


Amidlarning alkilgalogenidlar bilan ta'sirida N-alkilalmashgan amidlar, Bekman yoki *Shmidt qayta guruhlanishlaridan* esa N-alkil- va N-arilalmashgan amidlar olinadi:

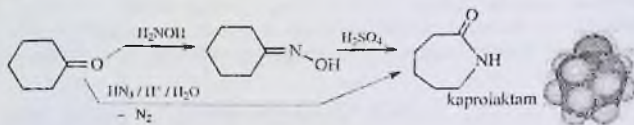




Siklik amidlar *laktamlar* deyiladi. Halqadagi atomlar soniga ko'ra: β -laktam (4 a'zoli), γ -laktam (5 a'zoli), δ -laktamlar (6 a'zoli), ϵ -laktamlar (7 a'zoli) va b. bo'ladi. Shuningdek, ularning ba'zilari tarixiy nomlarga ega: γ -laktam - pirrolidon, ϵ -laktam-kaprolaktam:



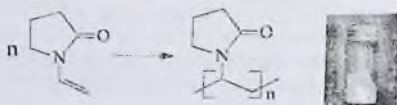
Ularining sintezi aminokislotalar va ular hosilalarining halqalanishiga asoslanadi. Laktamlarni siklik keton oksimlarining *Bekman qayta guruhlaniishi* natijasida olish mumkin:



Shmidt reaksiyasi bo'yicha siklik ketonlardan ham laktamlar olinadi.

Kaprolaktam (geksagidro-2H-azepin-2-on) – ϵ -aminoakapron kislotaning siklik amidi (laktam), rangsiz kristall; qayn.T. 262.5°C, suyuq.T. 68-69°C.

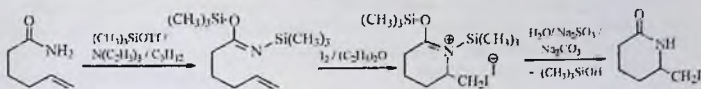
Polivinilpirrolidon (PVP, poli[1-(2-okso-1-pirrolidinil)etilen], 1-etenil-2-pirrolidon gomopolimeri, 1-vinil-2-pirrolidinon polimeri) suv va boshqa qutbli erituvchilarda eriydigan polimer. Uni N-vinilpirrolidonning radikal polimerlanishidan olinadi.



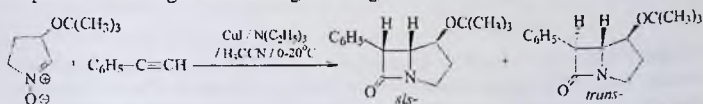
PVP massasiga nisbatan 40% gacha atmosferadagi suvni (havodagi namni) absorbsiya qilishi mumkin bo'lgan gigroskopik kukun. Eritmada yupqa qatlam hosil qiladi. U tarmoqlangan polimer bo'lib dezintoksi-katsiyalovchi vosita (zaharlarni bog'laydi va olib chiqadi), qon plazma-sining suyuultiruvchisi sifatida ishlatiladi. Soch laki (polidimetilsiloksan qo'shib), tish pastalari tayyorlashda

qo'llaniladi. PVPning 6%li suv-tuzli Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- ionlari tutgan eritmasi sintetik qon almashtiruvchi – *gemodez* sifatida ishlatiladi.

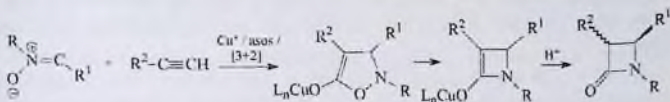
Laktamlar olishning yana bir usuli yodlaktamlashdir:



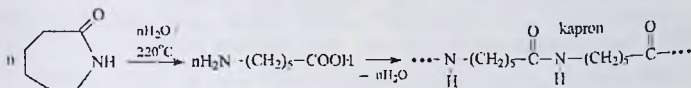
Nitronlarning mis atsetilenidlari bilan o'zaro ta'siridan β -laktamlarni diastereoselektiv usulda olish mumkin (Kinugaza reaksiyasi). Bu usulda *sis*-izomer miqdorini 85-95% gacha oshirishga erishilgan:



Reaksiya 1,3-dipolyar siklobirikish va izoksazolin oraliq mahsulotining qayta guruhlaniishi bilan boradi.

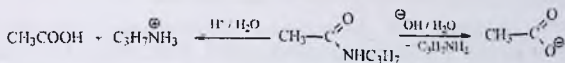


Laktamlar halqa ochilishi hisobiga polimerlanadi, bunda *poliamidlar* hosil bo'ladi. Kaprolaktamdan *kapron tola* olish shunga misol bo'ladi:

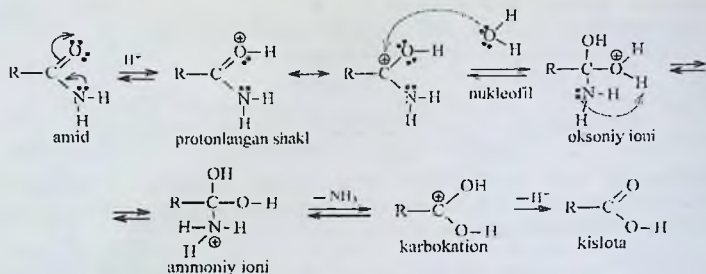


Amidlar hosil bo'lishi aminoguruhni himoyalashda (peptidlar sintezi) va birlamchi, ikkilamchi aminlarni (asosan atsetamidlar va benzamidlar shaklida), shuningdek, karbon kislotalarni (almashmagan amidlar, anilidlar, benzilamidlar shaklida) identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

Qaynoq suv yoki suv bug'ları ta'sirida amidlar gidrolizga uchraydi. Amidlar kuchli kislotada yoki kuchli ishqor eritmasi ta'sirida qizdirilganda oson gidrolizlanadi, bunda tegishli kislotada va aminlar hosil bo'ladi.

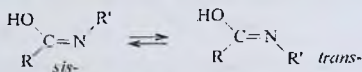


Kislotali gidroliz mexanizmi quyidagicha:



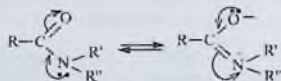
Amidlarda kislotalik va asoslilik xossalari juda sust ifodalangan. Ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari suv taʼsirida parchalanadi. Baʼzi tuzlarigina barqaror (atsetamidning simobli tuzi urugʻlarga ishlov berishda ishlatiladi). Amidlar kuchli kislotalar taʼsirida protonlanib, tuz hosil qiladi, yaʼni amid asos sifatida qatnashadi.

Amidlarda qisman N=C qoʻsh bogʻi yuzaga kelishi, natijada C(O)-N bogʻi atrofida erkin aylanish qiyinlashishi sababli ular *sis*- va *trans*-shakllarga ega boʻladi:



Ammo bu izomerlar *tautomeriya* tufayli bir-biriga tez oʻtib turadi.

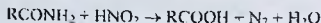
Amidlarning suvli eritmadagi neytral tabiati azot atomidagi jult elektronlarning karbonil guruhi qoʻsh bogʻi bilan tutashishi sabablidir.



Birlamchi va ikkilamchi amidlar kuchsiz asos xossaga ega. Shuning uchun ular kuchli mineral kislotalar bilan oson gidrolizlanadigan tuzlar hosil qiladi. Ishqoriy metallar taʼsirida birlamchi va ikkilamchi amidlarning H atomi metalga almashinadi, masalan:



Mineral kislotalar yoki ishqorlarning konsentrlangan eritmaları bilan qizdirilganda amidlar kislotalargacha gidrolizlanadi. Nitrit kislota HNO₂ taʼsirida sovuqda almashmagan amidlar amino guruhini yoʻqotadi (dezaminlanadi):

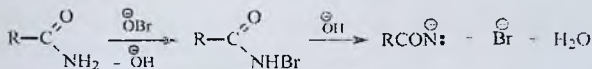


Spirтли eritmada natriy metali taʼsirida amidlar aminlarga qaytariladi:

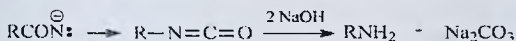


Reaksiyada qaytaruvchi sifatida LiAlH_4 yoki mis-xromli katalizator ishtirokidagi H_2 ham ishlatiladi.

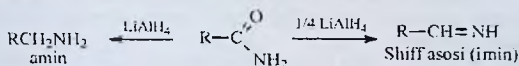
Birlamchi amidlar P_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , H_3PO_4 va b. ta'sirida degidratlanib, nitrillar hosil qiladi. Ular ishqoriy muhitda gipobromitlar yoki gipoxloritlar ta'sirida birlamchi aminlarga aylanadi (*Gofman qayta guruhlanishi*). Reaksiya bir necha bosqichlarda boradi:



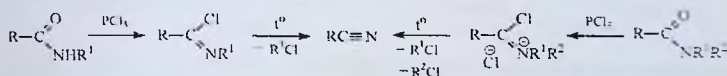
(beqaror $\text{RCON}^{\ominus}:$ tezda izotsianatga qayta guruhlanadi):



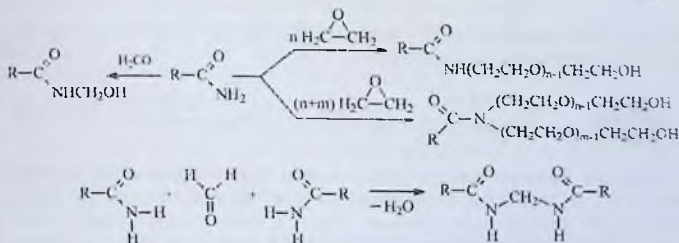
Amidlar shuningdek, aminlar yoki Shiff asoslarigacha qaytarilishi mumkin:



Ikkilamchi va uchlamchi amidlarning PCl_5 , SOCl_2 lar bilan ta'siri natijasida imidoilxloridlar $\text{RCCl}=\text{NR}'$ yoki xlorimmoniy tuzlari $\text{RCCl}=\text{N}^+\text{R}'\text{R}''\text{Cl}^-$ hosil bo'ladi, ular qizdirilganda nitrillar RCN va alkilgalogenidlarga parchalanadi (Braun reaksiyasi):

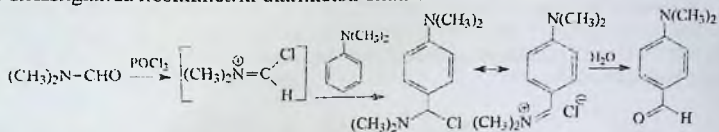


Amidlar brom va xlor ta'sirida tegishli N-brom- va N-xloramidlar, formaldegid va etilen oksidi ta'sirida esa N-metil(etil)olamidlar, N,N'-metilen-bis-atsilamidlar va N-oksietilhosilarni hosil qiladi (ular sanoat ahamiyatiga ega):



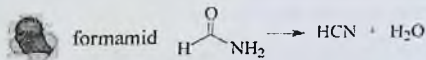
Almashgan amidlar fosforoksiloridi POCl_3 va elektronga boy aren bilan o'zaro ta'sirlashganida aromatik aldegid yoki keton hosil bo'ladi (Vilsmeyer-Xaak). Amidning fosforoksiloridi bilan ta'siridan xlor-iminiy ion (*Vilsmeyer reagenti*)

hosil bo'ladi. Reaksiya so'ngida iminiy ioni gidrolizidan aromatik aldegid yoki keton ajraladi. Masalan, benzanilid va dimetanilin POCl₃ bilan o'zaro ta'sirlashganida nosimmetrik diarilketon olinadi.



Amidlarning ayrim vakillari

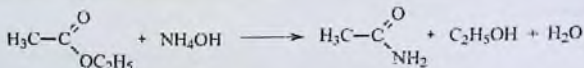
Formamid HCONH₂ chumoli kislotasi amidi, karbon kislotasi amidlarining dastlabki vakili. Rangsiz, oqovchan suyuqlik, qayn.T. 210°C, suyuq.T. 2-3°C, d = 1.13 g/ml.



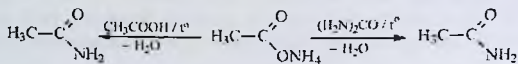
Suv tortib oluvchi agentlar ta'sirida (P₂O₅ va b.) formamidning degidratlanishidan sianid kislotasi hosil bo'ladi.

Atsetamid CH₃CONH₂ sirka kislotasi amidi. Sichqon hidli, ignasimon kristallar. Suvda va qaynoq spirtida yaxshi eriydi, benzol va efirda amalda erimaydi. Atsetamid olish usullari:

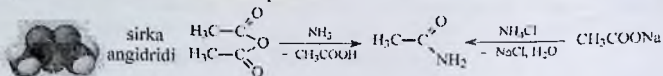
1. Etilatsetatning past haroratda ammiakli suv bilan ta'siri:



2. Quruq ammoniy atsetatni parchalash (katalizator 100%-li sirka kislotasi) va uning mochevina bilan aralashmasini suyuqlantirish:

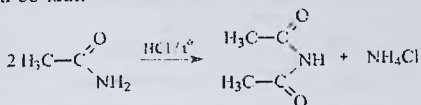


3. Qaynoq sirka angidridi orqali ammiak o'tkazish va suvsiz natriy atsetat va ammoniy xloridlar aralashmasini qizdirish:

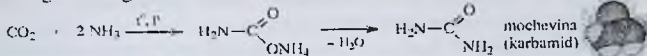


Atsetamid barqaror birikma bo'lib, normal bosimda qaynash haroratigacha (221.5°C) qizdirilganda ham o'zgarmaydi, past haroratda kislotasi va ishqorlar ta'sirida sekin parchalanadi. Qaynoq ishqor ta'sirida tegishli atsetat tuzi va ammiak, kislotasi eritmasida qaynatilganda esa sirka kislotasi va tegishli ammoniyli tuz hosil qiladi. Qizdirilgan suv bug'i ta'sirida atsetamidni CH₃COOH va NH₃ ga parchalash mumkin.

Atsetamidni quruq HCl oqimida qizdirilganda ammoniy xlorid va diatsetamid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ hosil bo'ladi:

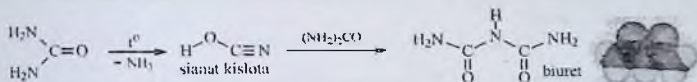


Mochevina (karbamid) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - karbonat kislota diamidi. U sanoatda karbonat angidridning ammiak bilan o'zaro ta'siridan olinadi:

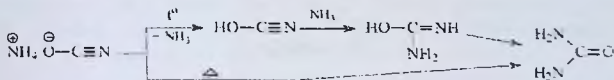


Mochevina qutbli erituvchilarda yaxshi eriydigan va qutbsiz erituvchilarda erimaydigan kristall modda (suyuq.T. 133°C).

Mochevina 140°C gacha qizdirilganda sianat kislotaga parchalanadi, sianat kislota esa boshqa mochevina molekulasini bilan *biuret* hosil qiladi:



Vyoler 1828y noorganik moddadan mochevina sintez qilgan.



Mochevina karbon kislota xlorangidridlari ta'sirida qizdirilganda *atsilanib ureidlar* (N-atsilmochevinalar)ni hosil qiladi:



Mochevinaning mineral o'g'it sifatida ishlatilishi uning suvli eritmada gidrolizga uchrab, ammiak va karbonat angidrid hosil qilishiga asoslanadi.

Birlamchi amidlarning IQ-spektrida ozod NH_2 guruhiga xos 2ta yutilish chiziqlari 3500 va 3400 cm^{-1} sohada, shuningdek, karbonil guruhiga mos 2ta yutilish chiziqlari $1690-1630 \text{ cm}^{-1}$ (amid chizig'i I) va $1620-1590 \text{ cm}^{-1}$ (amid chizig'i II) sohalarda kuzatiladi.

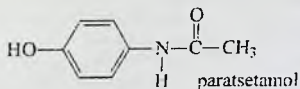
Ikkilamchi amidlardagi NH -guruhiga mos bitta yutilish chizig'i $3460-3420 \text{ cm}^{-1}$ sohada, karbonil guruh yutilish chiziqlari esa $1690-1630$ va $1550-1510 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda namoyon bo'ladi.

Uchlamchi amidlarda $\text{C}=\text{O}$ guruhning yutilish chizig'i ("amid I") $1670-1630 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

^1H YaMR spektrida NH_2 -guruh protonlari $5-8$ m.u. sohada kuzatiladi.

Amidlar qog'oz, sun'iy teri, PVX plastifikatorlari, ayrim radioaktiv metallar ekstragentlari, polimerlar ishlab chiqarishda xom-ashyo, bo'yoqlar va sulfamid

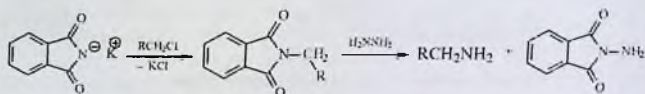
vositalari ishlab chiqarishda oraliq mahsulotlar sifatida qo'llaniladi. Tibbiyotda amidlar vakili – paratsetamol ishlatiladi:



Karbon kislota imidlari tarkibida $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$ guruhini tutadigan ammiak yoki aminlarning diatsil hosilalaridir. Atsiklik imidlar - monokarbon kislota hosilalari bo'lib, diatsilamidlar ham deyiladi. Sintetik organik kimyoda dikarbon kislotalarning siklik imidlari katta ahamiyatga ega.

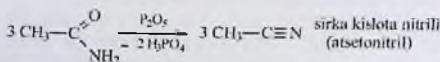
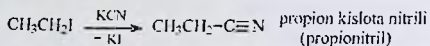
Imidlarning xossalari karbon kislota amidlarinikiga o'xshash. Azot atomidagi ikkita atsil guruhining induktiv ta'siri tufayli NH -guruhi kislota xossaga ega bo'ladi, bunda N atomlari va CO guruhi kislorodlarida nukleofilik kamaygan, amidlarga nisbatan atsil guruhlardagi C atomining elektrofilligi yuqori bo'ladi.

Ftalimidning kaliyli tuzini alkilgalogenidlar ta'sirida alkillab, olingan N-alkilftalimidni gidroliz yoki gidrazinoliz qilish orqali birlamchi aminlar sintez qilinadi (Gabriel usuli):



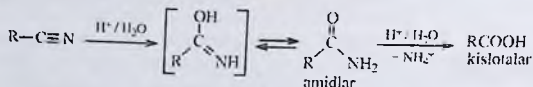
12. Nitrillar

Alkilgalogenidlarning sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siridan nitrillar (nitriles) hosil bo'ladi. Ularni almashmagan amidlarga suv tortib oluvchi moddalar ta'sir ettirib ham olish mumkin. Masalan:

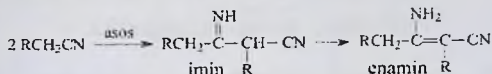


Nitrillar amidlarga nisbatan ham asosiligi kam birikmalardir. Bu sp gibridlangan azot atomiga proton birikishi qiyinligi bilan tushuntiriladi (s-orbital hissi 50%).

Nitrillar bosqichli gidrolizga uchraydi:

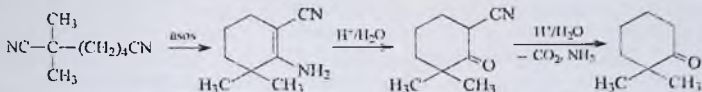


Alifatik va aromatik nitrillarning asos katalizatorlari ishtirokida o'zaro kondensatsiyasidan tegishli *enaminlar* hosil bo'ladi (Torp):



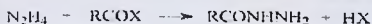
Reaksiyada α -C atomi boshqa nitril molekulasidagi CN guruhi C atomiga birikadi (aldol kondensatsiyasiga o'xshash). Hosil bo'lgan *imin* C=NH bog'ini oson gidroliz qilib, β -ketonitrillar olish mumkin.

Shunga o'xshash dinitrildan hosil bo'lgan *enamimning* kislotali gidrolizidan siklik ketonlar olinadi (Torp-Sigler). Ushbu reaksiyadan foydalanib 5-8 va 14dan ortiq a'zoli halqalar yuqori unumlarda hosil qilingan:



Atsetonitril $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, suyuq.T. -46°C ; qayn.T. 82°C ; $d=0.777$, suv bilan aralashadi.

Gidrazid – karbon kislotalardagi OH guruhning gidrazin $-\text{NRNR}_2$ ($\text{R}=\text{H}$, Alk, Ar...) qoldig'iga almashinish mahsuloti. *Karbohidrazidlar* $\text{RCO}-\text{NRNR}_2$ umumiy formulaga ega. Karbon kislotalardan tashqari sulfokislotalarning ham gidrazidlari bo'ladi. Masalan, sulfokislota gidrazidi $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NHNH}_2$ sulfonogidrazidlar deb ataladi. Gidrazidlar gidrazinni atsillash yo'li bilan sintez qilinadi:



Reaksiya aminlarni atsillab amidlar sintez qilishga analogdir. Aminoguruhning α -ta'siri natijasida gidrazidlar aminlarga nisbatan kuchli nukleofil xossaga ega. Gidrazidlarning ko'pchiligi biologik faol moddalardir.



Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ bo'lgan azobo'yoqning tuzilishini aniqlang. U qaytarilganda sulfanil kislotali va $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ birikmasini hosil qiladi. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ birikmasi diazotirlashdan keyin va diazoni tuzini kuchsiz ishqoriy muhitda etil spirti bilan qizdirilganida *m*-nitrofenolga o'tadi. Reaksiyalarning sxemalarini keltiring.

2. Nitrit kislotali ta'sir ettirilganda va so'ngra CuBr bilan qizdirilganida *p*-brombenzil spirtini hosil qiluvchi $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2$ birikmasining tuzilishini aniqlang.

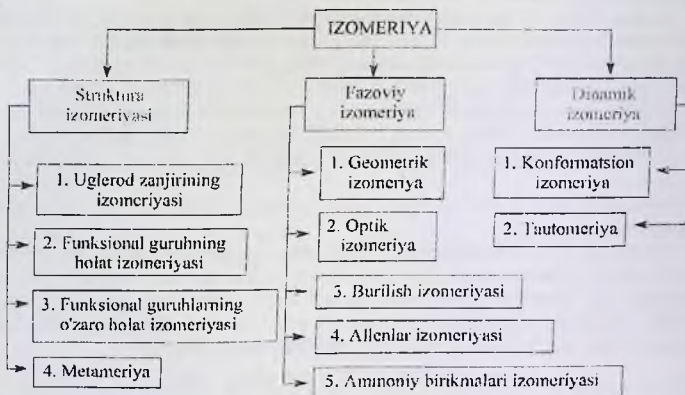
3. Dezaminlash reaksiyasiga ta'rif bering. U qanday sharoitlarda amalga oshadi? Reaksiyaning mexanizmini 2,4-dixlorfenildiazoni gidrosulfati misolida ko'rib chiqing.

4. Ma'lumki benzolni to'g'ridan to'g'ri Fe ishtirokida bronlab 1,3,5-tribrombenzol olib bo'lmaydi. Bunda 1,2,3,5-tetrabrombenzol hosil bo'ladi. 1,3,5-Tribrombenzol olish sxemasini taklif eting. Reaksiyalarda diazotirlash bosqichi borligiga e'tibor qaratng.

XIX BOB. OPTIK IZOMERIYA

Turli sinfga mansub organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlari bilan darstrikning oldingi bo'limlarida tanishib o'tildi. Ularni jamlagan holda quyidagi sxema tarzida ifoda etish mumkin.

Organik birikmalar izomeriyasining turlari



Ushbu bobda asosan optik izomeriya haqida so'z yuritiladi.

Kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan molekullar bir-biridan atomlarining fazoda joylashishi bilan o'zaro farq qiladigan birikmalar *stereoizomerlar* (*fazoviy izomerlar*) deyiladi.

1. Optik faollik

Optik izomeriya organik birikmalarning fazoviy izomeriyasi yoki stereoizomeriyasi turlaridan biridir.

Asimmetrik uglerod - to'rtta har xil o'rinosarga ega bo'lgan C atomidir. Bitta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan molekulada bir-birining ko'zgdagi aksi bo'lgan ikkita izomer mavjud. Bu izomerlar fazoda bir-biriga ustma-ust tushmaydi (xuddi o'ng va chap qo'l kabi). Ularni optik izomerlar (enantiomerlar, optik antipodlar) deb ataladi. To'rtta har xil o'rinosari bo'lgan molekulada *simmetriya elementlari* (simmetriya tekisligi, o'qi va markazi) bo'lmaydi va u xiral molekula deyiladi. Xirallikning asosiy sharti ko'zgdagi aks bilan ustma-ust tushmaslikdir.

Molekula ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushmasa – xiral, ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadigan molekulalar esa *axiral* deyiladi. Masalan:

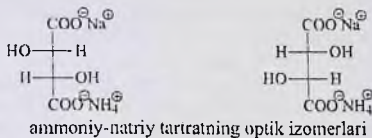


Agar rasmda keltirilgan molekulaning C markaziga metil guruhi (eng kichik) kuzatuvchidan uzoqda bo'ladigan holda qarab Br atomidan (eng katta) OH guruhi tomon, so'ngra C₂H₅ guruh tomon fikran yurilsa, bu yurish soat millariga teskari yo'nalishiga mos keladi (chapga). Xuddi shunday yurish ikkinchi molekula uchun amalga oshirilganda esa soat millari yo'nalishi bo'ylab harakat hosil bo'ladi. Bu usul keltirilgan izomerlarni S- va R-izomerlarga ajratish (farqlash) usulidir.

Optik izomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari bir xil, ammo ular qutblangan nurga munosabati jihatdan farq qiladi. Bu izomerlar qutblangan nur tekisligini bir xil burchakka, lekin qarama-qarshi yo'nalishlar bo'ylab buradi. Moddalarning (jumladan, kristallar, eritmalar va modda bug'larining) numi burish xossasi *optik faollik* deb ataladi. Modda optik faol bo'lishi uchun uning molekulasi xiral bo'lishi shart.

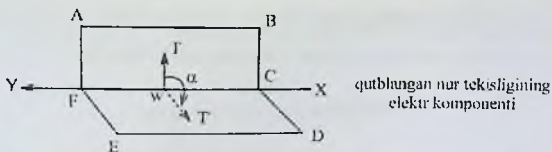
Enantiomerlarda boshqa xiral birikmalar bilan birikish tezligi va fiziologik faollik har xil bo'ladi.

Paster 1848 yilda uzum kislotasi tuzining ikki xil kristallarini ajratib, alohida toza izomerlar olishga muvaffaq bo'lgan, natijada u optik izomerlarni ajratish usulini kashf qilgan (mexanik usulda enantiomerlarni ajratish).



Shunday qilib, optik faollikning sabablaridan biri asimmetrik C atomining mavjudligidir. Optik faollik mohiyatini tushunish uchun tekis qutblangan nur tabiati bilan tanishamiz.

Elektromagnit to'lqinlarning tarqalishi elektromagnit nurlanish deyiladi. Oddiy yorug'lik nurining elektr va magnit maydon vektorlari barcha yo'nalishlarda o'zaro perpendikulyar tekisliklarda va nurning tarqalish yo'nalishiga perpendikulyar holda tebranadi. Tekis qutblangan nurning elektr maydoni nurning tarqalish yo'nalishi bo'ylab perpendikulyar tebranadi, ammo tebranishlar ma'lum tekislikdagina yotadi. Maydonning magnit komponenti ham faqat bitta tekislikda tebranadi. Elektr va magnit maydonlar o'zaro perpendikulyar bo'lgan tekisliklarda tebranadi:



Tekis qutblangan yorug'lik nurining elektr maydoni XY vektori ABCF tekislikda tebranadi. W nuqtada tebranish WT chiziq bo'ylab yo'nalgan bo'ladi. Optik faol modda orqali tekis qutblangan nur o'tkazilsa W nuqtada elektr maydon α -burchakka buriladi va CDEF tekislikdagi WT^1 holatni egallaydi.

Agar modda tebranishlar tekisligini soat millari yo'nalishida bursa (kuzatuvchi nurga ro'baro' joylashgan) o'ngga buruvchi (ya'ni tekislikni o'ngga buruvchi) deyiladi va α burilish burchagiga musbat (+) ishora beriladi. Agar burilish soat millariga teskari bo'lsa, modda chapga buruvchi deyiladi va α burilish burchagiga manfiy (-) ishora beriladi.

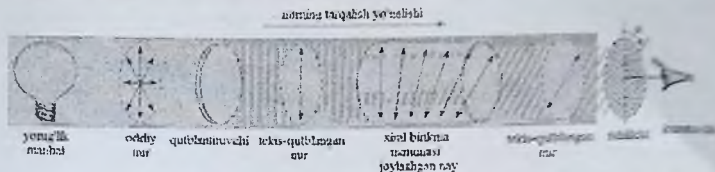
Modda molekulasiga tushadigan yorug'lik nuri (elektromagnit tebranish) molekuladagi atomlarning elektron qavatlarini (yoki molekulyar orbitallardagi elektronlar) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Bunda molekulaning elektron konfiguratsiyasi elektronlar qutblanishi evaziga qo'zg'algan holga keladi. Bunday ta'sir elektr maydon nurlanishida tebranish yo'nalishining o'zgarishiga olib keladi. Yagona molekulaning ta'siri juda kam, ammo ko'p sondagi molekulalarning umumiy ta'sirini tekis qutblangan nurning qutblanish tekisligini burishini qayd qilish imkoni bo'ladi.

Simmetriya elementlari mavjud bo'lgan molekullar (metan, etilen, benzol) qutblanish tekisligining burilishiga olib kelmaydi. Chunki molekulaning bir qismi ta'sirida burilgan tebranish tekisligi simmetrik bo'lgan ikkinchi qismning teskari yo'nalishda burish ta'siri bilan qoplanadi. Molekulada simmetriya elementlari mavjud bo'lmagan hollarda o'zaro simmetrik bo'lmagan qismlarning burish ta'sirilari teng bo'lmaganligi sababli modda optik faollik namoyon qiladi. Molekulani teng ikkiga bo'luvchi laraziy tekislik - *simmetriya tekisligi* (ko'zgu tekisligi), molekuladagi bir xil atomlarni tutashiruvchi chiziqlar markazida yotadigan nuqta - *simmetriya markazi* deyiladi. *Simmetriya o'qi* - molekulani shu o'q atrofida 360° burchakka aylantirilganida dastlabki holatga keladigan o'qdir.

2. Solishtirma burilish

Optik faollik qiymatlari polyarimetrlar yordamida o'lchanadi. Yorug'lik manbaidan chiqqan nur qutblantiruvchi prizma (Nikol prizmasi) orqali o'tadi. Qutblantiruvchidan chiqayotgan yorug'lik tekis qutblangan bo'lib, uning elektromagnit tebranishlari faqat bitta tekislikda sodir bo'ladi. Bu nurni ikkinchi prizma - analizatorga tushiriladi. Analizatoridan chiqadigan nurning intensivligi ikkala prizmalarning o'zaro joylashishiga bog'liq. Prizmalardan chiqadigan nurlarning qutblanish tekisliklari bir-biriga nisbatan 90° ga buralganda tekis qutblangan yorug'lik tahlilchi (analizator) yordamida to'la yo'qotiladi.

Polyarimetrlning ikkita prizmasi oraliq'iga optik faol birikma solingan polyarimetrik naycha (kyuveta) qo'yiladi. Naychadan chiqayotgan nurning qutblanish tekisligi analizatorning qutblanish tekisligiga perpendikulyar bo'lmaydi. Kuzatuvchi uchun esa bu analizatoridan chiqadigan nurning to'la yo'qotilmaganligini bildiradi. Nurni yo'qotish uchun esa analizatorni o'ng (+) yoki chap (-) tomonga burash kerak.



Burilish burchagi α polyarimetrik naychadagi moddaning qutblangan nur tekisligini *burilish burchagi* bo'ladi. Burilish burchagi α yorug'lik nuri yo'lidagi (polyarimetrik kyuvetasi uzunligi) molekular soni va turiga, eritma konsentratsiyasiga (yoki toza erituvchi zichligiga) va nur o'tadigan muhit masofasiga bog'liq. Yorug'lik manbaidan chiqadigan nurning to'liq uzunligi oldindan ma'lum bo'lishi kerak. Odatda natriyning D-qator nurlari (589nm) ishlatiladi. Burilish burchagi α qisman bo'lsada temperatura va erituvchi tabiatiga ham bog'liq. Turli birikmalarning optik faolligi solishtirma burilish qiymati yordamida taqqoslanadi. Konsentratsiyasi 1g/ml bo'lgan optik faol moddaning t temperaturada λ to'liq uzunligidagi monoxromatik nurning 1dm qalinlikdagi eritma qatlami (yoki toza suyuqlik) orqali o'tganida tekis qutblangan nur to'rtinchi tekisligining burilish burchagi *solishtirma burilish* $[\alpha]_d^t$ deb ataladi.

eritmalar uchun:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

toza suyuqliklar uchun:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d}$$

α - kuzatilgan burilish burchagi, l - naycha uzunligi (dm), c - optik faol modda konsentratsiyasi (100 ml eritmada g hisobida), d - eritma zichligi (g/ml).

Masalan, birikma uchun $[\alpha]_D^{20} = +12.45^\circ$ (suv) qiymat keltirilgan bo'lsa, bu uning suvli eritmada $20^\circ C$ temperaturada qutblangan nur tekisligini o'ngga $+12.45^\circ$ burchakka burishini ko'rsatadi. O'lchash qanday konsentratsiyada olib borilganligi ham ko'rsatiladi.

Zamonaviy polyarimetrlar quyidagi ko'rinishga ega:

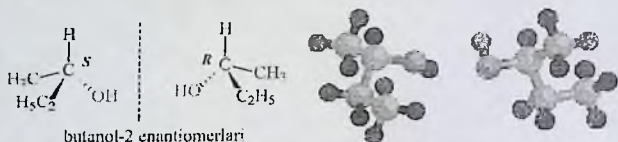


Avtomatik polyarimetrlar, AUTOPOL 01 va AUTOPOL 02

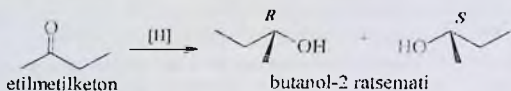
3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar

Birikmaning optik faolligiga sabab bo'ladigan xiralilik yuzaga kelish sharoitlarini ko'rib chiqamiz. Optik faollikning umumiy sharti bu molekulaning simmetriya elementlariga ega bo'lmashidir.

Tarkibida bitta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan butanol-2 bir-birining ko'zgidagi aksi bo'lgan ikkita tuzilish formulasiga ega. Bu molekular qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi tomonga burishi bilan farq qiladi. Moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalari bog'liq energiyalari va atomlararo masofalar kabi kattaliklarga bog'liq. Enan-tiomerlarda bunday xossalar bir xil bo'lganligi uchun (butanol-2 ning optik izomerlari) fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qilmaydi. Butanol-2 enantiomerlari uchun solishtirma burish burchaklari quyidagicha: $+13.52^\circ$ ((i)-butanol-2) va -13.52° ((-)-butanol-2):

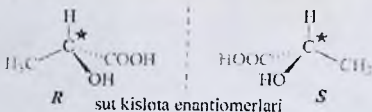


Metiletilketonning qaytarilishidan hosil bo'lgan butanol-2 optik faollik namoyon qilmaydi. Uning tarkibidagi har qaysi enantiomerining molekularlari soni teng. Bunday aralashma *ratsemat* deyiladi:



Ratsematning fizikaviy xossalari ba'zan alohida olingan enantiomerlar xossalari bilan farq qiladi (eruvchanligi, zichligi, suyuqlanish temperaturasi). Bunga ratsematdagi kristall panjara toza enantiomerlaridan farq qilishi sabab bo'ladi. Masalan, vino kislotasining ratsemati uchun suyuq.T. $20.4-20.6^\circ\text{C}$, 20°C dagi suvda eruvchanligi 20.6 bo'lsa, toza holdagi (+) va (-) enantiomerlarning suyuq.T. 17.0°C , eruvchanligi 139 (bir xil).

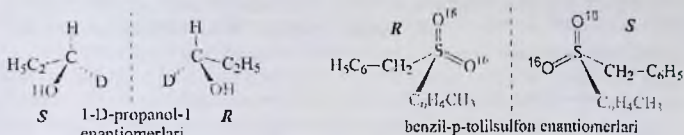
Ratsematdan enantiomerlarni toza holda ajratish ratsematni parchalash yoki ajratish deyiladi. Bitta enantiomerining ratsematga o'tishi esa ratsematlanishdir:



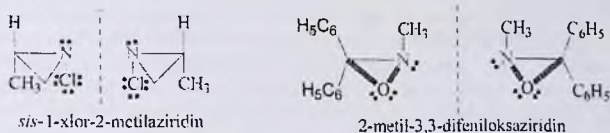
Enantiomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari ko'pincha bir xil bo'lsa ham, quyidagi hollarda ularning xossalari ba'zi farqlar kuzatiladi.

- 1) Qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi teng burchakka burishi.
- 2) Boshqa xiral birikmalar bilan har xil tezlikda o'zaro ta'sirlashadi. Ba'zan bu tezlik farqi kam bo'ladi. Ammo ayrim hollarda enantiomerlardan biri boshqa xiral birikma bilan reaksiyaga kirishadi, ikkinchisi esa kirishmaydi. Shuning uchun ham enantiomerlardan biri biologik yoki boshqa turdagi faollik namoyon qilishi, boshqasining esa faollik namoyon qilmasligi kuzatiladi. Axiral birikmalar bilan enantiomerlar bir xil tezlikda o'zaro ta'sirlashadi.
- 3) Optik faol katalizatorlar ishtirokida enantiomerlar axiral molekulalar bilan ham turli tezlikda reaksiyaga kirishishi mumkin.
- 4) Optik faol erituvchilarda enantiomerlarning eruvchanligi turlicha bo'lishi kuzatiladi.

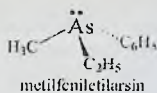
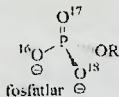
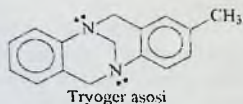
Optik faollik o'rinbosar sifatida turli izotoplarga almashgan asimmetrik C atomi, shuningdek, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, S tutgan birikmalarda ham kuzatiladi. Masalan:



Uch valentli xiral atom tutgan birikmalarda to'rtinchi o'rinbosar sifatida bo'linmagan elektron juft qatnashadi. Masalan, turli o'rinbosarlar tutgan ikkilamchi va uchlamchi aminlardagi N atomi xiral markaz bo'la oladi. Ammo bunday birikmalarda *soyabon effekti* (piramidal inversiya) mavjudligi sababli ularning optik antipodlarini ajratish imkoni bo'lmaydi. Azot atomiga qo'shni atomning ham bo'linmagan elektron jufti mavjud bo'lgan birikmalarda inversiya nisbatan sekin sodir bo'ladi va ularning optik antipodlarini ajratish mumkin. Masalan, *sis*- va *trans*-izomerlari xona haroratida bir-biriga o'ta olmaydigan 1-xlor-2-metilaziridin. 2-metil-3,3-difeniloksaziridinlarning enantiomerlari ajratilgan:

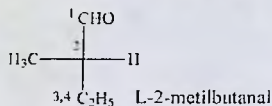
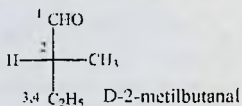


"Ko'prik boshida" N atomi tutgan birikmalarda piramidal inversiya fazoviy jihatdan to'siladi. Bunday N atomlari xiral bo'lganda, ularning optik izomerlari oson ajratiladi. Quyida keltirilgan moddalar ham optik faol birikmalardir:



4. Proyeksiyon formulalar

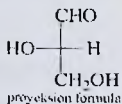
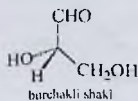
Tetraedrik tuzilishdagi molekullarni tekislikda tasvirlash uchun *Fisherning proyeksiyon formulalari* qo'llaniladi. Proyeksiyon formulalarni tasvirlashda quyidagi qoidalar mavjud: 1) asosiy C zanjiri vertikal joylashadi, yuqorida esa IUPAC nomenklaturasi bo'yicha kichik raqamga ega bo'ladigan guruh o'rin oladi; 2) xiral markaz bilan vertikal chiziqlarda bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining kuzatuvchiga nisbatan orqa tomonida, unga gorizontaal chiziqlar bilan bog'langan o'rinbosarlar esa tekislikning old tomonida joylashgan bo'ladi; 3) asimmetrik C atomi (xiral markaz) vertikal va gorizontaal chiziqlar kesishgan nuqtada joylashadi:



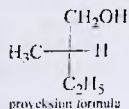
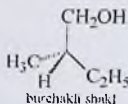
5. Optik izomerlarning (D,L- va R,S-) nomlanishlari

Optik izomerlarning ba'zi qatorlarida nisbiy konfiguratsiyani tasvirlash uchun D,L-nomenklatura ishlatiladi. Enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi xiral markazga nisbatan o'rinbosarlar joylashishi ma'lum bo'lgan standart birikmaga (glitserin aldegidni enantiomerlariga) solishtirish orqali aniqlanadi. D harfi bilan (+)-glitserin aldegidni konfiguratsiyasini ifodalash qabul qilingan, bu holda proyeksiyon formulada H atomi chapda, OH guruh o'ngda joylashadi. Shuningdek, (-)-glitserin aldegidni konfiguratsiyasini L bilan belgilanadi va H o'ngda, OH chapda tasvirlanadi:

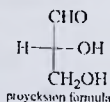
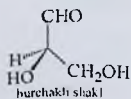
L-glitserin aldegidni



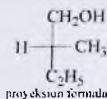
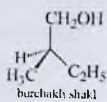
L-2-metilbutanol-1



D-glitserin aldegidni



D-2-metilbutanol-1



Zamonaviy organik kimyoda D,L-nomenklatura o'rnini R,S-nomenklatura (*Kan-Ingold-Prelog qoidasi*) egallagan. R,S-nomenklatura standart birikma nomi bilan bog'lanmagan bo'lib, universaldir. Enantiomerning *absolyut konfiguratsiyasi* xiral markaz atrofidagi fazoda atom va guruhlarining haqiqiy joylashishini tasvirlaydi. Bitta xiral markazli enantiomerning absolyut konfiguratsiyasi R (o'ng) yoki S (chap) bilan belgilanadi. Birikma konfiguratsiyasini R,S-nomenklatura bo'yicha aniqlashda dastlab xiral markaz atrofidagi o'rinbosarlarning katta-kichikligini aniqlash kerak. Buning uchun quyidagi qoidalarga rioya etiladi:

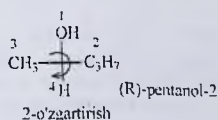
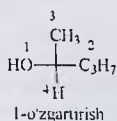
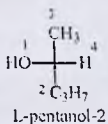
1) xiral markazga bevosita bog'langan atomning davriy sistemadagi tartib raqami qanchalik katta bo'lsa, o'rinbosar katta, izotoplarda massa soni kattasi katta guruh hisoblanadi. Masalan, O (1), N (2), C (3) qatorida o'rinbosarlar kichrayib boradi;

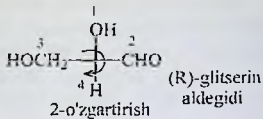
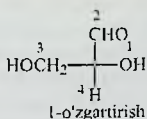
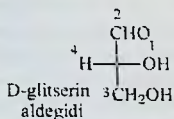
2) o'rinbosarlar katta-kichikligini xiral markaz bilan bevosita bog'langan atomga qarab aniqlash imkoni bo'lmasa, o'rinbosarning keyingi atomlariga qaraladi, masalan, CH₃ guruhga nisbatan, C₂H₅ guruh katta, chunki, CH₃da H,H,H bo'lsa C₂H₅ da C,H,H bo'lib, u ustunlikka ega;

3) qo'sh va uch bog' tutgan o'rinsarlar ketma-ketligini aniqlashda har bir bog' alohida ahamiyat kasb etadi, masalan, -CH=O guruhi -CH₂OH guruhidan katta, chunki -CH=O guruhda O atomi bilan ikkita bog' mavjud, albatta OH guruh bu guruhlarga nisbatan ham ustunligini saqlab qoladi (chunki O₈ tartib raqamga ega);

4) molekulan fazoda tasvirlashda xiral markaz va eng kichik guruh kuzatuvchidan uzoqlashadigan holatda joylashtiriladi. Olingan tasvirda xiral markaz atrofidagi uchta katta o'rinbosar kattaligi soat millari yo'nalishida kamaysa R-enantiomer, soat millari yo'nalishiga teskari holda kamaysa S-enantiomer bo'ladi. Eksperiment yo'li bilan aniqlanadigan optik burilish burchagi ishorasi va absolyut konfiguratsiya turi orasida hech qanday bog'liqlik mavjud emas. Absolyut konfiguratsiyasi R (yoki S) bo'lgan enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi D ham, L ham bo'lishi mumkin.

Fisherning proektsion formulalaridagi vertikal va gorizontal chiziqlarning fazoviy holatini e'tiborga olib, uni tetraedrik model sifatida qabul qilgan holda enantiomerning R yoki S-qatorga mansubligini aniqlash mumkin. Shuningdek, Fisher proyeksiyon formulasidan foydalanib absolyut konfiguratsiya rasmiy usulda ham aniqlanadi. Unga ko'ra 4-raqamga ega bo'ladigan o'rinbosar pastga tushadigan qilib proyeksiyon formulada o'zgartirish amalga oshiriladi. Qolgan uchta o'rinbosarning kattaligi kamayishi tartibida baholanadi. Agar juft sondagi o'zgartirishlardan keyin o'rinbosarlar soat millari yo'nalishida kichrayib borsa, dastlabki konfiguratsiya R, soat millariga teskari yo'nalishda kichrayganda esa S deyiladi:

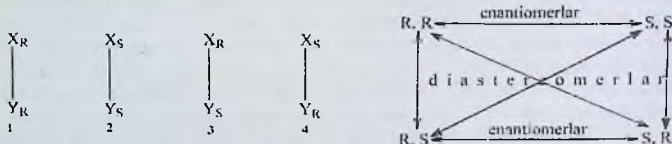




Bundan ko'rinadiki, proyeksiya formulada moddalar L- va D-konfiguratsiyalarga mansub bo'lgani holda bir xil absolyut R-konfiguratsiyaga ega bo'lib chiqishi mumkin.

6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar

Molekuladagi asimmetrik C atomlari sonining ortishi bilan stereoizomerlar soni ham ortadi. Optik izomerlar soni Fisher $N=2^n$ formulasi bilan hisoblab topiladi. Bunda n-xiral markaz (asimmetrik C)lar soni. Masalan, $n=2$ bo'lsa, $N=2^2=4$, ya'ni 2ta xiral markazli molekulaning to'rtta stereoizomeri bo'ladi. X va Y xiral markazlarga ega bo'lgan molekulalarda stereoizomerining o'zaro munosabati quyidagicha:



Ularning 1-2, 3-4 juftliklari o'zaro enantiomer (bir-birining ko'zgdagi aksi), 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 juftliklari esa diastereomerlardir. Diastereomerlar bir-birining ko'zgdagi aksi bo'lmagan (enantiomer emas) stereoizomerlardir. Enantiomerlardan farqli o'laroq, diastereomerlarning fizikaviy xossalari, jumladan, solishtirima burish burchagi turlicha bo'ladi.

Masalan, ikkita asimmetrik uglerod saqlagan bromolma kislotasining to'rtta fazoviy izomeri bo'ladi:

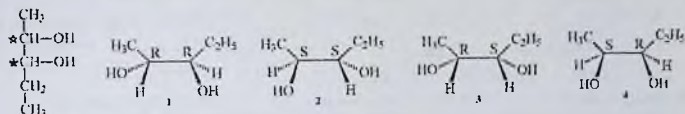


Ikkita xiral markazga ega bo'lgan molekulalarning uch o'lchamli burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlash qoidalari quyidagicha:

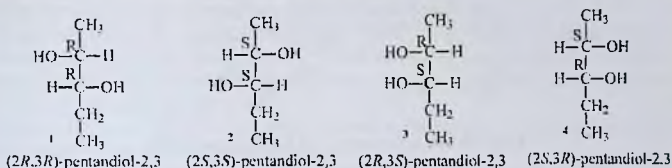
1) burchaksimon proyeksiya to'silgan konformatsiya tarzida tasvirlanadi, u orqali molekulaning simmetriya tekisligi mavjud yoki mavjud emasligini oson aniqlash mumkin;

2) asosiy uglerod zanjiri chizma tekisligida yotadi.

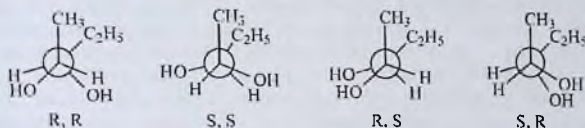
Masalan, pentandiol-2,3 ning burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlangan stereoizomerlari quyidagilardan iborat bo'ladi:



Ikkita xiral markazli molekularning Fisher proyeksiyon formulalarida har bir markazning bog' yo'nalishlari alohida qaraladi:

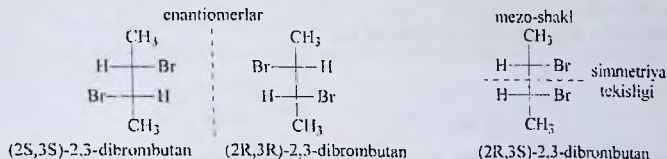


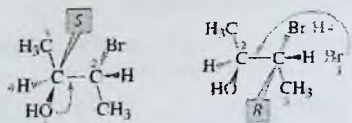
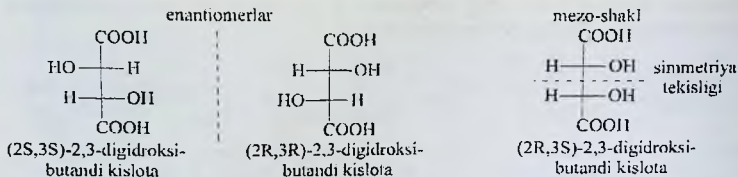
Ulariga mos Nyumen proyeksiyon formulalari quyidagicha ifodalanadi:



Fisher proyeksiyon formulalaridagi bir xil yoki o'xshash guruhlar asosiy zanjirning har xil tomonida joylashgan stereoizomerlar (*R,R* va *S,S*) *treo*-enantiomerlar, shunday guruhlar asosiy zanjirning bir tomonida joylashganda esa (*R,S* va *S,R*) *eritro*-enantiomerlar deb ataladi. *Eritro*-enantiomerlar Nyumen proyeksiyon formulalarida to'silgan konformatsiyaga ega bo'ladi.

Molekulada ikkita asimmetrik C atomi bo'lib, ulardagi o'rinbosarlar bir xil bo'lsa, izomerlar soni to'rtta emas, balki uchta bo'ladi. Bunda izomerlardan biri simmetriya tekisligiga ega bo'lib ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadi. Bu izomer *mezo*-shakl deyiladi. Masalan, 2,3-dibrombutan, vino kislotasi (2,3-digidroksibutandi kislotasi)da shunday izomer mavjud:

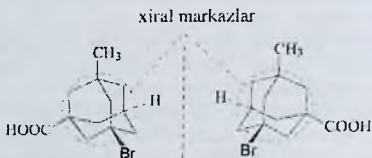




7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar

Asimmetrik C atomining mavjudligi optik faollikning zaruriy yoki yetarli sharti emas. Asimmetrik C atomiga ega bo'lmagan molekularlar ham optik faol bo'lishi, aksincha, 2 yoki undan ortiq asimmetrik C atomi tutgan molekularlar optik faol bo'lmashligi mumkin (masalan, yuqorida keltirilgan *mezo*-shakllar).

Uchlamchi C atomlarida turli o'rinbosarlari bo'lgan adamantanlar xiral va optik faol hisoblanadi. Ularda asimmetrik C atomi yo'q, lekin *xiral markaz* mavjud:



Optik faollik yuzaga kelishiga sabab bo'ladigan molekulaning har qanday tuzilish birligi *xiral markaz* bo'la oladi. Aylanishi chegaralangan molekularlarda optik faollik yuzaga kelishi mumkin. Masalan, ikkala terminal C atomlari nosimmetrik almashgan allenlar xiral bo'ladi:



Orto-holatlarida nosimmetrik katta hajmli guruhlar tutgan bifenillar ham xiral bo'ladi. Ulardagi benzol halqalari fazoviy to'sqinlik sababli bir tekislikda yotmaydi:



8. Ratsemaflarni optik antipodlarga ajratish

Kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'ladigan ratsemaflar aralashmasini toza holdagi enantiomerlarga ajratishning bir necha usullari mavjud.

1. *Kimyoviy usul.* Bu usulda ratsemaflarga optik faol reagent ta'sirida yangi diastereoizomerlar jufti hosil qilinadi. Diastereoizomerlarning fizikaviy xossalari turlicha bo'lganligi sababli oson ajratiladi. So'ngra individual stereomerdan individual enantiomer ajratib olinadi.

2. *Biokimyoviy usul.* Bu usul fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalarning o'ta aniqlik bilan tanlab ta'sir etishiga asoslanadi.

3. Ratsemaflarni optik faol harakatsiz fazali *xromatografik usullarda* ajratish.

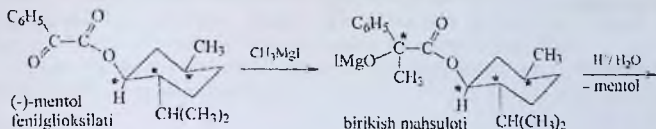
4. Kristallarni *mexanik usulda* ajratish.

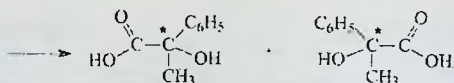
Inson va boshqa biologik mavjudotlar organizmida enantiomerlardan biri uchraydi xolos. Masalan, D-qator uglevodlar, oqsillar tarkibida L-qator aminokislotalar. Shuning uchun ham organizmdagi fermentlar stereospetsifik xususiyatga ega bo'lib, yagona izomerni "taniydi". Dori vositalari ishlab chiqarishda stereokimyoviy tozalikka alohida ahamiyat beriladi. Moddalarning hidi, ta'mi va farmakologik ta'siri ularning fazoviy tuzilishiga va hujayra fermentlari va retseptorlari bilan qanday ta'sirlashishiga bog'liq bo'ladi.

9. Asimmetrik sintez

Tarkibidagi izomerlar miqdori bir xil bo'lgan ratsemaflarni ajratish orqali optik faol birikma olishga muqobil ravishda, olinadigan izomerlar miqdori teng bo'lmagan - *asimmetrik sintezni* amalga oshirish mumkin. Asimmetrik sintezda asimmetrik atom paydo bo'lishi jarayonida proxiral molekulaga xiral reagent ta'sir qilinadi. Dastlabki substrat xiral molekula bo'lsa, qisman asimmetrik sintez, reagent xiral bo'lganda esa absolyut asimmetrik sintez amalga oshiriladi.

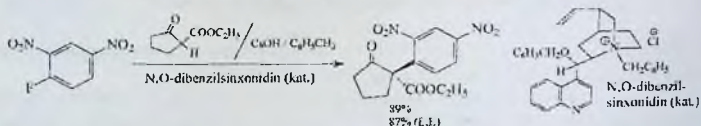
Tabiiy optik faol spirt (-)-mentolning fenilgliksil kislota bilan hosil qilgan efiriga magniyorganik birikma birikishi va reaksiya mahsulotining gidrolizi natijasida olingan α -oksikislodada enantiomerlar nisbati bir-biridan katta farq qiladi (62.5% : 37.5%):





25% optik tozalikdagi enantiomerlar aralashmasi

Aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyasida N,O-dibenzilsinxonidin katalizatorini qo'llanilib asimmetrik sintez amalga oshirilgan:



Optik tozalik (unum) – reaksiya mahsuloti solishtirma burish burchagining ($[\alpha]_{kuznat}$) optik toza modda solishtirma burish burchagi ($[\alpha]_{toza\ modda}$)ga nisbatan hissasi sifatida foizlarda aniqlanadigan kattalikdir:

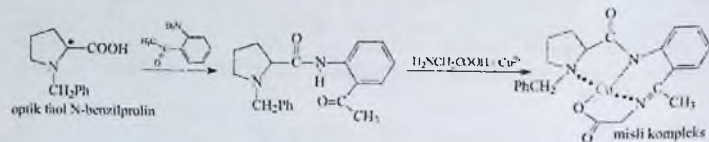
$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[\alpha]_{kuznat}}{[\alpha]_{toza\ modda}} \cdot 100\%$$

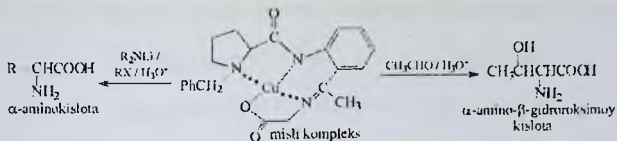
Ko'pincha solishtirma burish burchagining qiymati konsentratsiya bilan chiziqli bog'lanadi. Bu holda optik tozalik enantiomerlardan birining boshqasiga nisbatan qancha ortiqligi bilan aniqlanadi:

$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \cdot 100\% = \%R - \%S$$

Masalan, enantiomerlar 62.5 : 37.5 nisbatlarda olingan bo'lsa, optik tozalik 62.5 - 37.5 = 25% bo'ladi. Optik tozalikni YaMR va boshqa usullarda ham aniqlanadi.

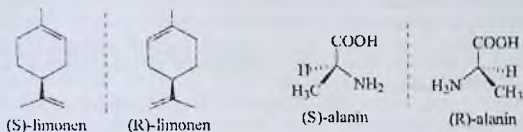
Aminokislotalarning asimmetrik sintezi. Optik faol α -aminokislotalarni mis-organik komplekslar orqali sintez qilish samarali usullardan biridir (Belokon). Dastlab optik faol N-benzil-prolinning α -aminoatsetofenon bilan ta'siridan amid olinadi. Amidning mis(II) tuzlari ishtirokidagi glitsin bilan kondensatsiyasi faol metilen guruhga ega mis-organik kompleksga olib keladi. Metilen guruhi ishtirokidagi aldol kondensatsiyasidan α -amino- β -gidrosikislotalar, uni alkillash orqali esa yuqori optik tozalikdagi turli aminokislotalar sintez qilinadi:





2001y kimyo sohasida Nobel mukofoti sovrindorlarining izlanishlari katalizatorlar ishtirokidagi asimmetrik sintez rivojiga katta hissa bo'lib, fundamental tadqiqotlarni yangi dori vositalari, boshqa biologik faol birikmalar va materiallar sintezini sanoat miqyosida qo'llashga olib chiqdi.

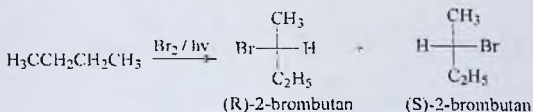
Enantiomerlarning teng miqdordardagi aralashmasi hosil bo'lishi bilan boradigan sintez *simmetrik sintez* deyiladi. Asimmetrik sintezda esa enantiomerlardan biri ko'p miqdorda hosil qilinadi. Tirik organizmdagi hujayralar faqat enantiomerlardan birini ishlatadi. Xiral molekulaning ikkita enantiomeri hujayraga turli xil ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ham ulardan birini sintez qilish muhim ahamiyatga ega.



10. Dinamik stereokimyo

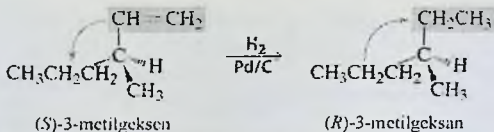
Dinamik stereokimyo - organik birikmalarda optik faollikning paydo bo'lishi yoki o'zgarishini kimyoviy reaksiya jarayonida o'rganadi.

n-Butanni yorug'lik nuri ta'sirida bromlashda (R)- va (S)-brombutan ratsematlarining ekvimolyar aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiyada oraliq birikma sifatida hosil bo'ladigan ikkilamchi-butil radikali tekis tuzilishga ega bo'lib, tekislikning har ikki tomonidan bir xil ehtimollik bilan hujumga uchraydi:

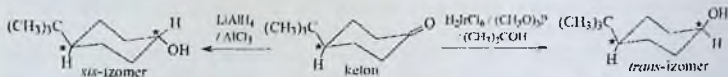


Ikkita bir xil atomlarning (butandagi ikkilamchi ugleroddagi H atomlari) bittasini boshqa guruhga almashtirish natijasida xiral markazga o'tadigan C atomi *proxiral* deyiladi. Shunday atomga ega molekular proxiral molekular deb ataladi. Almashinish sodir bo'ladigan C atomi esa *enantiotop* deyiladi.

Reaksiya natijasida atomlarning fazoda joylashgan o'rni o'zgarmasdan konfiguratsiya o'zgarishi mumkin.

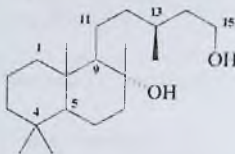


Tabiati turlicha bo'lgan qaytaruvchilarni qo'llash orqali 4-uchl-butilsiklogeksanonni qaytarishda tegishli *cis*- va *trans*-siklogeksil spirtlarini toza holda alohida sintez qilish mumkin:



Savol va topshiriqlar

- Katalitik asimmetrik sintez nima?
 - Xiral katalizator molekulasi qanday ishlaydi?
 - Xirallikning amaliy ahamiyati qanday?
 - Quyida berilgan birimlardagi xiral, axiral va proxiral markazlarni aniqlang. Xiral birikmalar uchun enantiomerlarning fazoviy formulalarini keltiring. Proxiral birikmalardagi enantiotop guruhlarini ko'rsating: a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
b) CH_3CHBrF d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ e) $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_3$ f) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$
 - Quyidagi birimlarning fazoviy tuzilish formulalarini yozing:
a) (*R*)-2-xlorbutan b) (*S*)-3-geksanol d) (*S*)-1,2-dibrompropan
e) (*R*)-2,3-dimetilpentan f) (*S*)-2-brom-2-xlorbutan.
- Shu birikmalar misoli *R,S*-va *D,L*-nomenklaturalar imkoniyatini solishtiring.
- Qaysi modda(lar)ga optik izomeriya xos? a) 2-aminopropan;
b) 2-aminopropan kislotasi; d) 2-metilpropan kislotasi; e) 1-propanol.
 - Qaysi modda(lar) optik izomerga ega emas?
a) butanol-2; b) 2-aminobutan kislotasi; d) 2-brompentan; e) 3-brompentan.
 - Tuzilishi quyida berilgan labdan-8 α ,15-diolning 13C atomidagi konfiguratsiyani aniqlang:

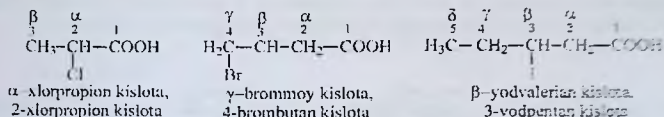


- Qanday tuzilishdagi gliceridlar optik faol bo'lishi mumkin?

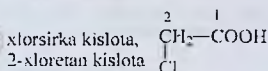
XX BOB. ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

1. Galogen saqlovchi kislotalar

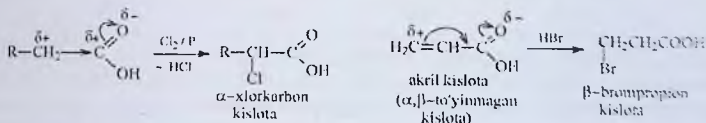
Karbon kislotalar tarkibidagi uglevodorod radikalining bir yoki bir necha vodorod atomlari galogen atomlariga almashgan hosilalari *galoidkarbon kislotalar* deyiladi. Galogenkislotalarni nomlashda ratsional va ilmiy nomenklaturalar qo'llaniladi. Masalan:



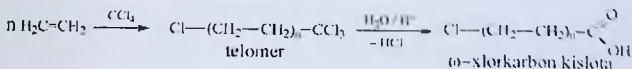
Galogenalmashgan kislotalar e'chtatda qattiq kristall moddalar bo'lib, suv va organik erituvchilarda eriydi. Ularning vakili *monoxlorsirka kislotalar* (ClCH_2COOH) uchun qayn. T. 189°C , suyuq.T. 63°C :



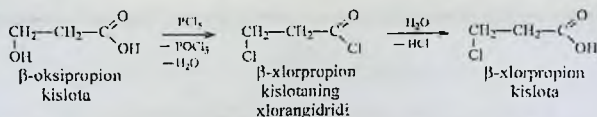
Karboksil guruhning -I ta'sirida α -holatdagi metilen guruhi H atomlarining faollashganligi sababli karbon kislotalarni to'g'ridan to'g'ri galogenlash orqali α -galogenalmashgan karbon kislotalar olish mumkin. β -Galogenkarbon kislotalarni olishda esa α, β -to'yinmagan kislotalar ishlatiladi. Ularga vodorodgalogenidlar birikishi $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ guruhning manfiy mezomer (-M) ta'sirida Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



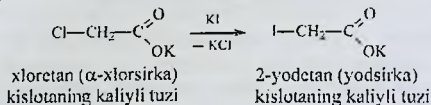
Galogen atomi C zanjirining oxirida bo'lgan ω -galogenkarbon kislotalar etilen va tetraxlorometanlarning *telomerlanish* reaksiyalari mahsulotlarining gidrolizi natijasida hosil bo'ladi:



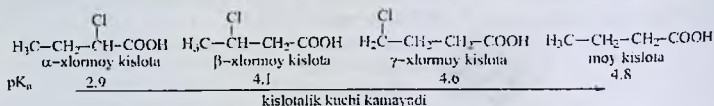
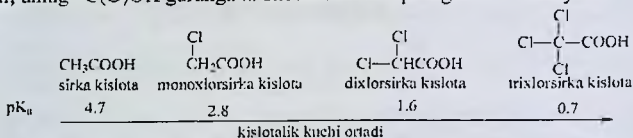
Galogenalmashgan kislotalarni oksikislotalardan ham olish mumkin:



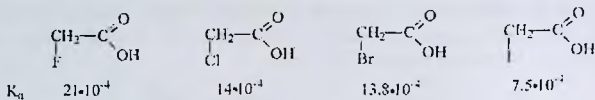
Galogenkislotalardagi galogen atomlarini bir-biriga almashtirish imkoniyatlari ham mavjud. Masalan:



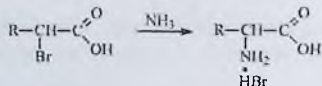
Galogen atom(lar)ining -I ta'sirida galogenkarbon kislotalarda kislotalik xossa ortadi, uning -C(O)OH guruhga ta'siri masofa uzoqlashgan sari kamayadi:



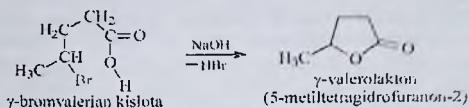
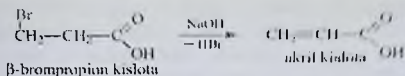
Ftorli kislotalardan yodli kislotalarga o'tilganda kislota kuchi kamayadi. Chunki bunda -C(O)OH guruh dissotsilanishiga ta'sir qiladigan galogen atomining -I ta'siri kamayadi:



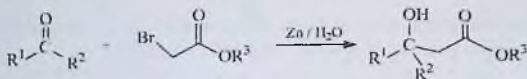
Kislota tarkibidagi α -galogen atomlari faol bo'lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, β - va undan keyingi o'rinlardagi galogen atomlarining bunday reaksiyalarga kirishishi qiyin kechadi.



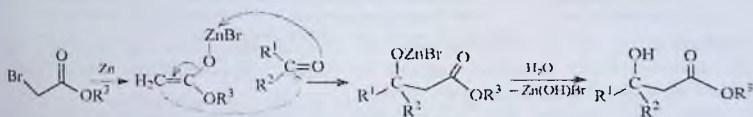
β -Galogen kislotalarga ishqor qo'shib qizdirilganda α, β -to'yinmagan kislotalar, γ -galogen kislotalardan esa laktonlar hosil bo'ladi:



α -Galogenkarbon kislotasi efirlari bilan aldegid va ketonlarning kondensatsiyasi (Reformatskiy reaksiyasi) aproton erituvchida Zn kukuni ta'sirida borib, β -gidroksikarbon kislotasi efirlarini hosil qiladi.

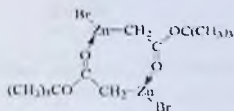


Reaksiya ruxorganik birikmaning karbonil birikmaga nukleofil birikishi bilan boradi:



Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida ruxli enolyat ("Reformatskiy enolyati") yoki ruxorganik birikma $\text{BrZnCH}_2\text{COOR}^3$ hosil bo'ladi.

Bromsirk kislotasining *nchl.*butilefiri va Zn dan tayyorlangan qattiq intermediatning rentgen tahlili uning dimer tuzilishda bo'lishini ko'rsatgan:



α -Galogenitrillar, α -galogen-N,N-dialmashgan amidlar va α -galogenkarbon kislotalarning ruxli tuzlari ham Reformatskiy reaksiyasida qatnashadi. Rux o'rnida Sn, In, Zn-Cu ishlatilgan. Karbonil birikma sifatida alifatik, aromatik yoki geterotsiklik aldegid va ketonlar ishtirok etishi mumkin. Ultratovush ta'sirida reaksiya tezligi va unumining ortishi aniqlangan.

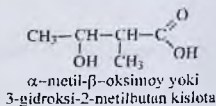
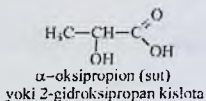
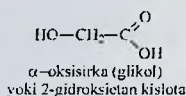
Aromatik aldegidlar qatnashgan reaksiyalarda ko'pincha β -gidroksikarbon kislotasi efirlaridan suv ajraladi va to'yinmagan kislotasi efirlari hosil bo'ladi. α -Galogenkarbon kislotasi efirlaridan Grinyar reaktivlarini olib bo'luasligi sababli ham Reformatskiy reaksiyasi katta ahamiyatga ega.

Triforsirk kislotasi CF_3COOH , kuchli titratuvchi hidli, rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini kuydiradi, suyuq.T. -15.4°C , qayn.T. 72.4°C , zichligi 1.489 g/ml (20°C). Suv va organik erituvchilar bilan aralashadi. Suv, efir va atseton bilan

barqaror komplekslar hosil qiladi. Kuchli kislotalar (dissotsiatsiya konstantasi K_a 0.588) bo'lib, u karbon kislotalar, HCl , HNO_3 kislotalarini tuzlaridan siqib chiqaradi, metallar va rezinani eritadi, stiroplastlar va quruq shishaga nisbatan inert. Uning angidridi $(CF_3CO)_2O$ atsetilsellyuloza ishlab chiqarishda ishlatiladi. Triflotsirka kislotasi organik sintezda erituvchi sifatida, oson ajraladigan himoya guruhi CF_3CO kiritishda (uglevodlarning kimyoviy o'zgarishlari, peptidlar gidrolizida) qo'llaniladi. Triflotsirka kislotani H_2O_2 bilan aralashtirish orqali triflorperoksosirka kislotasi CF_3COOOH olinadi, u samarali oksidlovchidir. Triflotsirka kislotasi suvsiz HF da sirka angidridini elektrokimyoviy strolash orqali olinadi.

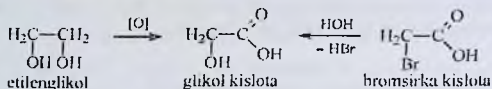
2. Oksikislotalar

Tarkibida karboksil guruhi bilan birga gidroksil guruhi tutgan birikmalar *oksikislotalar* (yoki *gidroksikislotalar*) deyiladi. Masalan:

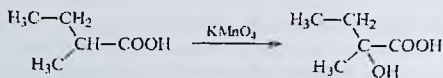


Oksikislotalar suvda eruvchan kristall moddalardir. Ularning suyuq.T. va dissotsiatsiyalanish darajalari tegishli to'yingan kislotalarnikidan ancha katta. Ularni olishning bir necha usullari mavjud.

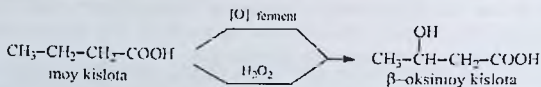
1. Glikollarni oksidlab yoki α -galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilish orqali oksikislotalar olish mumkin. Masalan:



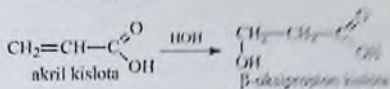
2. Karboksil guruhga nisbatan α -holatda uchlamchi uglerod bo'lgan kislotalarni, masalan, α -metilmoy kislotasini $KMnO_4$ ta'sirida oksidlash natijasida oksikislotasi hosil bo'ladi.



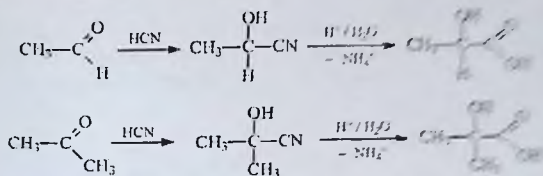
3. To'yingan kislotalarni fermentativ yoki H_2O_2 ta'sirida oksidlash β -oksikislotalar olish imkonini beradi:



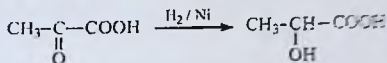
4. To'yinmagan kislotalarga suvning birikishi (gidratlanishi) Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



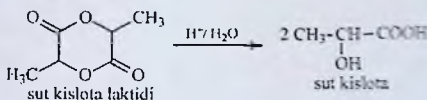
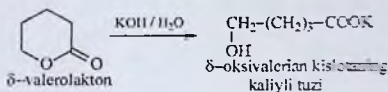
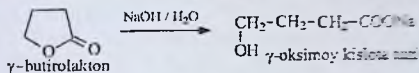
5. Karbonil guruhi katta o'Ichamli radikallar yoki boshqa zanjirlar ul detda bo'lgan to'silmagan aldegid va ketonlarga HCN birikishidan samg'irlanadi, ularning gidrolizidan esa oksikislotalar hosil bo'ladi.



6. Oksokislotalarni qaytarish bilan ham oksikislotalar hosil qilinadi.

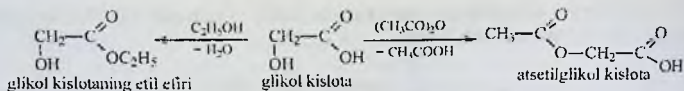


7. Lakton va laktidlarning gidrolizi oksikislotalarga olib keladi. Masalan:

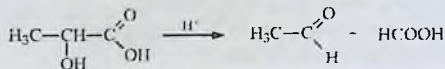


Sodda tuzilishdagi bir asosli oksikislotalar quyuq, qayn.T. yuqori sanchilik yoki qattiq moddalardir. Ikki asosli oksikislotalar suvda yaxshi eriydi, masalan ta'miga ega kristall moddalardir. Ular qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydi.

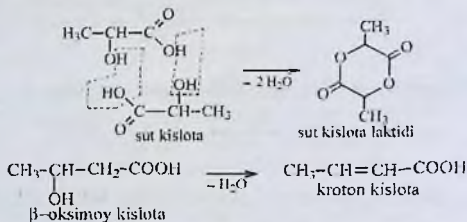
Oksikislotalar tarkibidagi funksional guruhlarga ko'ra ular spirt, laktid kislotalar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, glikol kislota etanol bilan kislota kabi, sirka anhidridi bilan esa spirt kabi murakkab efilar hosil qiladi.



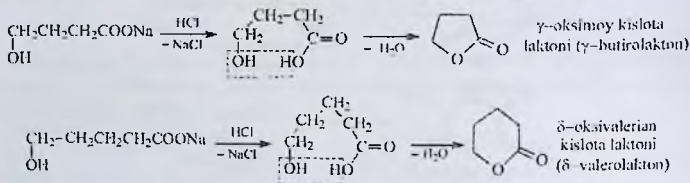
Suyultirilgan H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda α -oksikislotalar, masalan, sut kislotasi sirka aldegidi va chumoli kislotalargacha parchalanadi.



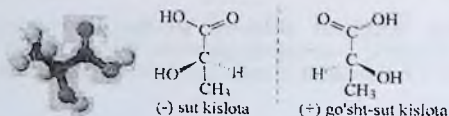
Oksikislotalar qizdirilganda osonlik bilan suv ajratadi, bunda OH guruhning joylashgan o'rniga bog'liq holda har xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, α -oksikislotalardan halqali murakkab efirlar – *laktidlar*, β -oksikislotalardan esa to'yinmagan kislotalar olinadi:



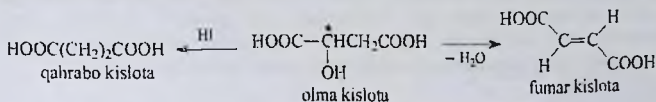
γ - va δ -Oksikislotalar beqaror, ular asosan tuzlar holda ma'lum. Bunday tuzlarga kuchli kislotalar ta'sirida oksikislotalar, ularning ichkimolekulyar eterifikatsiyasidan esa *laktonlar* hosil bo'ladi (Zaytsev):



Sut va go'sht-sut kislotalari o'zaro optik izomerlar bo'lib, qutblangan nur tekisligini mos ravishda chap va o'ng tomonga bir xil burchak ostida buradi. Ularning boshqa fizikaviy va kimyoviy xossalari esa bir-biridan farq qilmaydi:

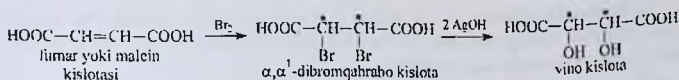


Olma (α -oksiqahrabo) kislotasi pishib yetilmagan olmada, meva sharbatlarida ko'p miqdorda uchraydi. Uning qaytarilishidan qahrabo kislotasi, degidratlanishidan esa fumar kislotasi hosil bo'ladi:

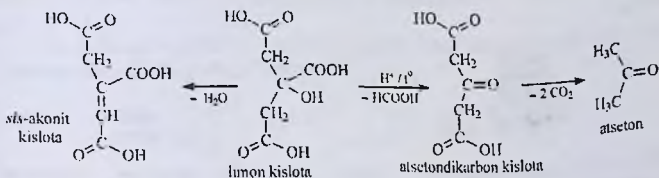


Sintetik usulda olingan olma kislotasi ratsemati suyuq.T. 130°C, alohida ajratilgan optik faol olma kislotalari uchun suyuq.T. 100°C.

Vino (α, α' -dioksiqahrabo) kislotasida ikkita asimmetrik markaz mavjud bo'lib, uning stereozomerlaridan biri uzum kislotasidir:



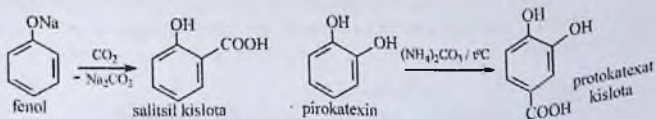
Limon kislotasi ko'pgina o'simliklarda uchraydi, limon sharbatlarida uning miqdori 7% ga etadi. Ohista qizdirilganda degidratlanishidan *sis*-akonit kislotani hosil qiladi. Kislotali muhitda qizdirilganda esa undan chumoli kislotasi ajralib, atsetondikarbon kislotasi olinadi, uning dekarboksillanishidan esa atseton hosil bo'ladi:



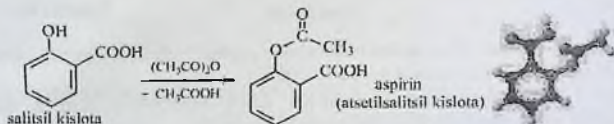
3. Fenolkarbon kislotalar

Fenolkarbon kislotalar tabiatda keng tarqalgan. Ular oshlovchi moddalar, lignin, ba'zi glikozidlar va boshqa tabiiy birikmalarning asosini tashkil etadi.

Fenol tuzlarini yuqori bosim ostida CO₂ bilan qizdirilganda fenolkarbon kislotalar hosil bo'ladi (Kolbe sintezi). Polifenollar bunday reaksiyalarga oson kirishadi:



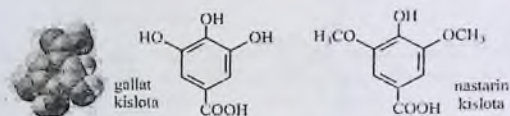
Salitsil kislota kristall modda, suyuq.T. 157°C. U metilsalitsilat holda ko'plab efir moylari tarkibida (o'simliklarda bu efir glikozid - uglevodlar bilan bog'langan holda ham) uchraydi. Salitsil kislota va uning ko'plab hosilalari kuchsiz antiseptik ta'sirga ega. Kislolaning -OH guruhini atsetillash orqali tibbiyotda issiq tushiruvchi vosita - *aspirin* (atsetilsalitsil kislota) olinadi. Shuningdek, uning asosida qonni suyultiruvchi vositalar ham tayyorlangan:



p-Oksibenzoy kislota efirlari yaxshi konservant bo'lib, stafilokokka qarshi ta'siri jihatidan fenolga nisbatan 100 marta kuchli. Shu bilan birga u issiqqonlilar uchun sezilarli darajada kam zaharlidir.

Protokatexa kislota oshlovchi moddalarni ishqor bilan suyuqlantirilganda hosil bo'ladi. Uning gidrati 199°Cda suyuqlanadigan kristalldir.

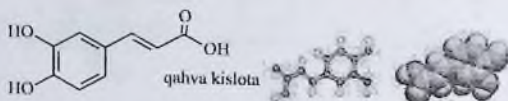
4-Pirogallolkarbon yoki *gallat kislota* (gidrati uchun suyuq.T. 222°C) choy, taninlar tarkibida, dub po'stlog'ida bo'ladi. Pirogallol kabi kuchli qaytaruvchi bo'lgan gallat kislota havo kislorodini yutib qora-qo'ng'ir tusga kiradi. Uning dimetilefiri bo'lgan *nastarin* (*siren*) *kislota* ham o'simlik dunyosida keng tarqalgan:



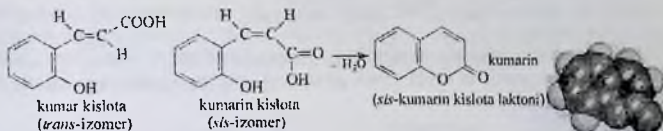
Gallat (3,4,5-trigidroksibenzoy) kislota va uning hosilalari oziq-ovqat mahsulotlarining (yog'lar, yuqori sifatli sovunlar, sut mahsulotlari) konservantlari sifatida keng ishlatiladi. Gallat kislota farmatsevtika sanoatida fenol miqdorini aniqlovchi standart sifatida qo'llaniladi. UB-spektri: 220, 271 nm (etanol); IQ-spektrining asosiy yutilish sohalari: ν : 3491, 3377, 1703, 1617, 1539, 1453, 1254 cm^{-1} (KBr); ^1H YaMR (atseton- d_6): δ : 7.15 (2H, s, H-3 va H-7); Mass-spektridagi asosiy fragment (ESI-MS [M-H] $^-$ m/z): 169.0137

Tabiiy to'yinmagan fenolkarbon (oksipo'stloq, oksidolehin) kislotalarga qahva, kumar, kumarin kislotalarini misol qilib keltirish mumkin.

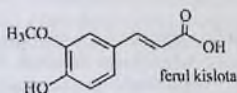
Qahva [(E)-3-(3,4-digidroksifenilpropen-2)] kislota sariq rangli qattiq modda. U barcha o'simliklar tarkibida uchraydi, ligninlar biosintezida kalit oraliq modda hisoblanadi:



Qahva kislotalari immunomodulyator va shamollashga qarshi ta'sirga ega. U oksidlanishga qarshi boshqa birikmalardan farqli o'laroq, *aflotoksinlar* (aflatoxin) ishlab chiqarilishini 95%ga kamaytiradi. Bu xossa tabiiy fungitsidlar ishlab chiqarishga keng yo'l ochadi:



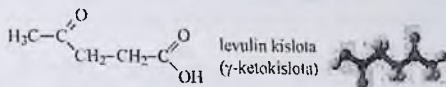
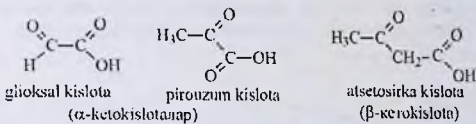
Ferul kislotalari [(E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en kislota] *trans*-konfiguratsiyaga ega:



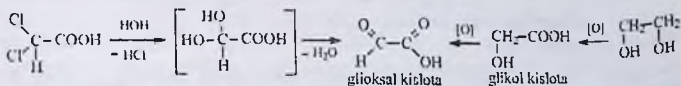
Lignin komponenti sifatida ferul kislotalari sanoatda boshqa aromatik birikmalar prekursoridir. Uning UB-spektrida λ_{max} 321 nm, 278 nm sohalarida yutilish chiziqlari mavjud.

4. Aldegid- va ketokislotalar

Bu birikmalar tarkibida $-C(O)OH$ guruh bilan birga aldegid yoki keton guruhlar ham mavjud bo'ladi. Masalan:

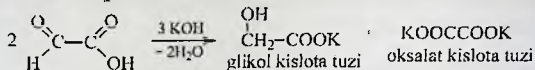


Glioksal kislota yetilmagan mevalarda bo'lib, ularning pishib yetilishi jarayonida yo'qoladi. Uni dixlorosirka kislota gidrolizi natijasida va etilenglikolni oksidlash orqali olish mumkin:

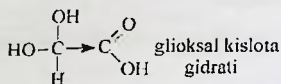


Malein kislotalari ozonolizidan ham glioksal kislota olinadi.

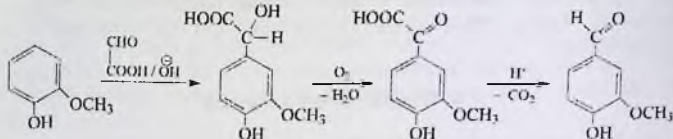
Gliksal kislota quyug suyuqlik bo'lib, ishqor bilan qaynatilganda disproporsiyalanadi va parchalanadi:



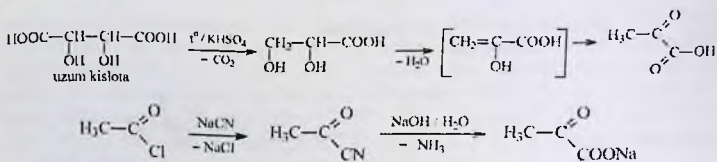
Odatda gliksal kislota monogidrat holida bo'ladi. Xloraldagi kabi elektronakseptor guruh ta'sirida C=O guruhning reaksiya qobiliyati oshadi va suvni biriktirib oladi:



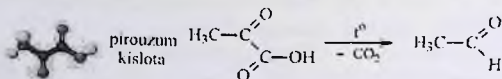
Gliksal kislota *vaniln* olishda ishlatiladi. Dastlab g'vayakol gliksal kislota bilan aromatik elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishadi. Hosil bo'lgan vanililmindal kislota oksidlanishidan 4-gidroksi-3-metoksifenilgliksil kislota, uning dekarboksillanishidan vanilin olinadi:



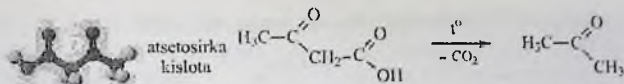
Pirouzum kislota uzoq saqlanmaydigan suyuqlik (suyuq.T.14°C, qayn.T. 165°C), sirka kislota hidiga ega. Bijg'ish jarayonlarida u oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Uni uzum kislotasining pirouzidan yoki atsetilxlorid orqali sintez qilish mumkin.



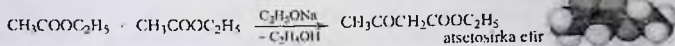
Pirouzum kislota qizdirilganda yoki ferment ta'sirida dekarboksillanadi:



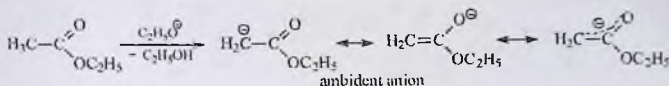
Atetosirka kislota CH₃COCH₂COOH erkin holda quyug suyuqlik. Boshqa β-ketokislotalar qatori u ham beqaror bo'lib, kuchsiz qizdirilganda parchalanadi (dekarboksillanadi):



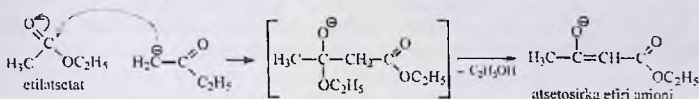
Atsetosirka kislotasining etil efiri $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (*atsetosirka efir*) organik sintezda keng ishlatiladi. *Atsetosirka efiri* rangsiz, mevaning yoqimli hidiga ega suyuqlik, qayn.T. 181°C . U etilatsetatning Na metali ta'siridagi kondensatsiyasidan (Klayzen kondensatsiyasi) olinadi:



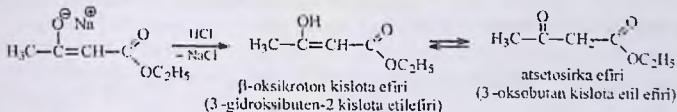
Reaksiya mexanizmi aldol kondensatsiyasiga o'xshash bo'ladi. Etilatsetat tarkibidagi juda oz etil spirti bilan natriy hosil qilgan natriy etilatning etilatsetat molekulasidan protonni spirt holida tortib olishidan keyin *ambident* (ikki markazli) anion hosil bo'ladi:



Qattiq va yumshoq kislota va asoslar prinsipiga ko'ra bu anionning C markazi yumshoq va O markazi qattiq asos hisoblanadi. Karbanion yumshoq kislota bo'lgan etilatsetatning qutblangan molekulasini bilan ta'sirlashadi va yangi C-C bog'i yuzaga keladi. So'ngra spirt molekulasini ajralishidan atsetosirka efiri anioni hosil bo'ladi:

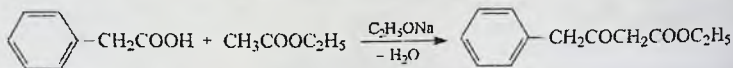


Reaksiya natijasida β -oksikroton kislota etil efirining Na^+ tuzi, undan esa oksikroton kislota olinadi. Oxirgi mahsulot (enol) atsetosirka efirga izomerlanadi:

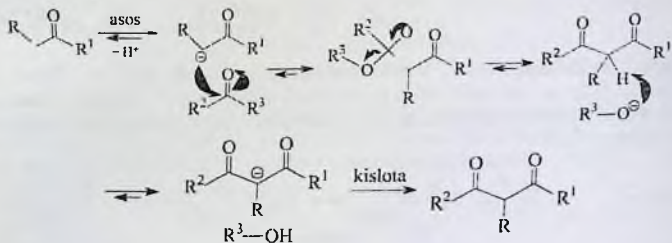


Karbonil birikmalar (jumladan, murakkab efirlar) va faollashgan metilen guruhlarini (aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, nitrillar) ishtirok etadigan birikish-parchalanish reaksiyasi *Klayzen kondensatsiyasi* deb ataladi. Reaksiya metilen guruhidan protonni tortib oluvchi asos xossalari katalizatorlar (Na , RONa , NaNH_2 , NaH) ishtirokida boradi. Reaksiyani faol metilen guruhini atsillash sifatida ham qarash mumkin (*Klayzen bo'yicha atsillash*). Ushbu reaksiya organik sintezda keng tarqalgan bo'lib, osonlik bilan C-C bog'ini hosil qilish imkonini beradi.

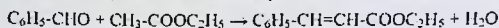
Fenilsirka kislotasi etilatsetat bilan kondensatsiyaga kirishadi:



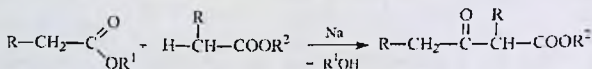
Fenilsirka kislotasining (elektrofil) metilen guruhidan nukleofil $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (yoki $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) protonni tortib oladi, hosil bo'lgan anion etilatsetatning elektrofil karbonil guruhi bilan o'zaro ta'sirlashadi. So'ngra β -ketokislota kislotali muhitda dekarboksillanishi mumkin:



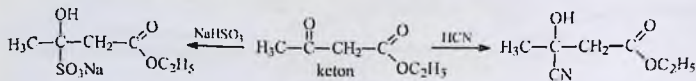
Ba'zan Perkin reaksiyasining o'zgartirilgan shaklini Klayzen reaksiyasi deyiladi. U dolchin (β -arilakril) kislotalarini Na ishtirokida olishda ishlatiladi. Masalan, benzaldegid va etilatsetat Na va oz miqdorda $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ishtirokida dolchin kislotasining (β -fenilakril) etil efrini hosil qiladi:



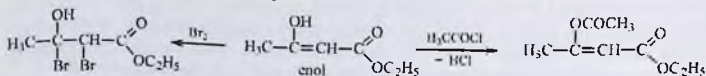
α -Metilen guruhiga ega bo'lgan boshqa murakkab efrilar ham shunday reaksiyalarga kirishadi va β -ketokislota efrilarini hosil qiladi.



Atsetosirka efiri ketonlar kabi natriy gidrosulfitni NaHSO_3 biriktiradi, sianid kislotaga ta'sirida siangidrin hosil qiladi:



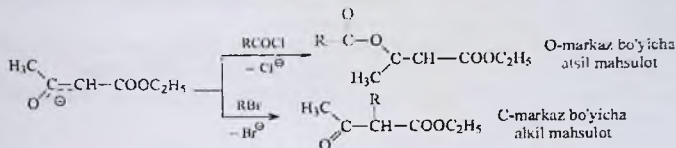
Atsetilxlorid ta'sirida uning -OH guruh bo'yicha atsil mahsulotini olish mumkin. Shuningdek, u to'yinmagan birikma sifatida bromni biriktiradi, enol sifatida esa FeCl_3 bilan binafsha rang hosil qiladi:



Yuqoridagilardan ko'rinadiki, atsetosirka efiri ham keton, ham enol sifatida reaksiyalarga kirishadi. Atsetosirka efiri o'zaro muvozanatda bo'luvchi ikkita izomer aralashmasidan iborat:



Ikkiyoqlama reaksiya qobiliyatiga ega bo'lgan atsetosirka efiri anionida O atomi "qattiq", C atomi "yumshoq" markaz hisoblanadi. Shuning uchun "qattiq kislotalar", masalan atsil guruh ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$) kislorod atomiga, "yumshoq kislotalar", masalan, $\text{R}-\text{CH}_2^+$ uglerod atomiga hujum qiladi:

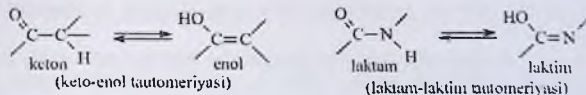


Atsetosirka efirining natriyli hosilasi tuzilishi O-mahsulot ekanligi tasdiqlangan bo'lsada alkillash reaksiyalarida C-mahsulot yuqori unum bilan olinadi. Shu kabi reaksiyalar *reaksiya markazining ko'chishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar* deyiladi. Ular organik kimyoda ko'plab uchraydi.

Enolyat-anionning manfiy zaryadi elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomida to'planadi va O-alkilmahsulot hosil bo'ladi. Substratning C-atomida δ^+ 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 keldi, ya'ni reaksiya orbital bo'yicha nazorat qilinadi. Enolyat-anionida C atomining YuBMO ustunlikka ega bo'ladi va C-alkil mahsulot olinadi.

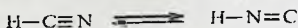
Moddaning harakatchan muvozanat holdagi, ya'ni bir-biriga oson o'ta oladigan bir necha izomer shakllarda bo'lish hodisasi *tautomeriya* deyiladi. Bir-biriga o'tuvchi shakllar esa *tautomerlar* deb ataladi.

Karbonil birikmalar va enollar o'zaro tautomer bo'lgan hollarda (atsetosirka va amil efirlari) keto-enol, laktamlarda bo'ladigan izomerlanish *laktam-laktim (amid-imid) tautomeriyasi* deyiladi. Tautomeriya natijasida vodorod atomi o'rni va bog'lar tabiati ham o'zgaradi:



Ba'zi moddalarning biror tautomer shaklini erkin holda ajratib olinsa, undan yana ikkinchi tautomer hosil bo'ladi. Ko'pincha birikma bitta shaklda ma'lum bo'lsa-da, kimyoviy reaksiyalar natijasida uning ikki xil izomer mahsulotlari olinadi.

Masalan, sianid kislotaning yagona shakli $H-C\equiv N$ ajratilgan bo'lsada, u ikki xil tautomer shaklda reaksiyaga kirishishi mumkin. Bu shakllarning bir-biriga o'tish tezligi kattaligi sababli, ularning har ikkovini ham ajratishning imkoniyati yo'q.

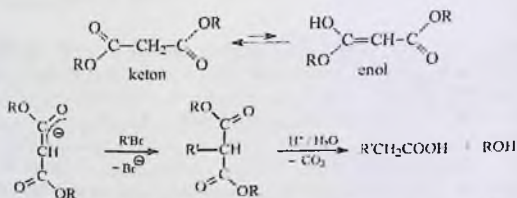


Har qanday aldegid va keton uchun ham keto-enol tautomeriyasi kuzatiladi, ammo muvozanat aldegid yoki keton shakli tomon kuchli siljigan bo'ladi.

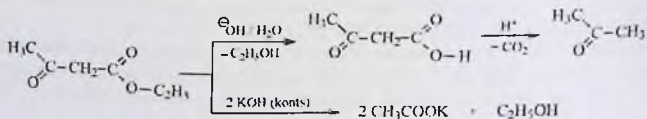


R radikalining elektronakseptorligi ortgan hollarda ($R = -COOR^1, -COR^1, -CN, -NO_2$) CH_2 guruhning vodorod atomi harakatchanligi va tautomer aralashmadagi enol shaklining ufushi ortib boradi.

Keto-enol tautomeriya sababli *malon efiri* ham kuchli nukleofil reagentlar ta'sirida O-mahsulotlar, yumshoq kislotalar ta'sirida alkillanganda esa C-mahsulotlar hosil qiladi; C-alkil mahsulotlar gidroliz natijasida almashgan sirk kislotalarga parchalanadi:

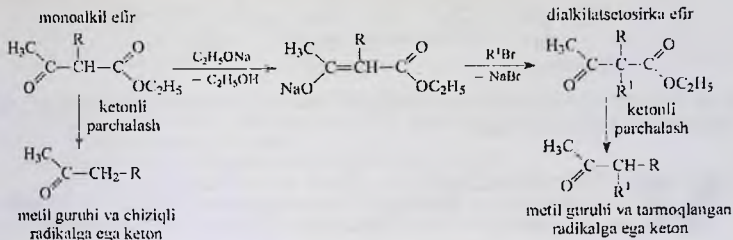


Atsetosirka efiri ishqomning (yoki kislotaning) suyultirilgan eritmasi ta'sirida gidrolizlanadi, so'ngra hosil bo'lgan kislota dekarboksillanadi. Atseton, etanol va CO_2 ajralishi bilan boradigan atsetosirka efirining bunday parchalanishi *ketonli parchalanish* deyiladi.

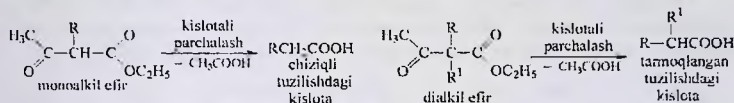


Ishqomning konsentrlangan eritmasi ta'sirida esa *kislotali parchalanish* sodir bo'ladi.

Alkillashda olingan monoalkilefiri ikkinchi H atomi almashinishi hisobiga yana alkilaniadi va atsetosirka efirining dialkilhosilasiga olib keladi. Dialkilhosilani ketonli parchalash metil guruhi bilan birga tarmoqlangan radikal tugan ketonlar sintez qilish imkonini beradi:



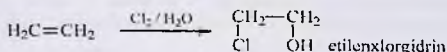
Shuningdek, mono- va dialkil atsetosirka efirlarining kislotali parchalanishidan chiziqli va tarmoqlangan kislotalar olish mumkin:



5. Galoidspirtlar

Galogen atomi va -OH guruhi bitta uglerod atomiga bog'langan birikmalar beqaror bo'lib, aldegid yoki keton hosil qilgan holda parchalanadi. Galoidspirtlarning dastlabki vakili *etilxlorogidrin* (2-xloreolanol-1, β-xloretil spirti) suv va organik erituvchilarda eriydigan suyuqlik, qayn. T. 129°C, suyuq.T. - 63°C, d=1.205. Uning tarkibidagi galogen va gidroksil guruhlar qo'shni C atomlarida joylashgan.

Etilxlorogidrinni etilenga xlorli suv ta'sir ettirib olish mumkin. Undagi xlor atomi S_N2 reaksiyalarda harakatchan:

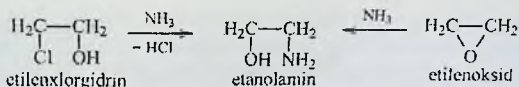


Etilxlorogidrin etilen oksidi, etilenglikol, etanolaminlar sintez qilishda va sellyuloza sanoatida erituvchi sifatida ishlatiladi.

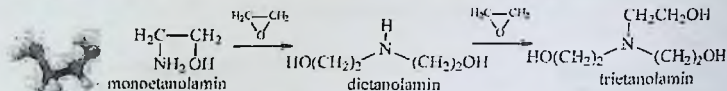
Xlor (yoki galogen) atomi -OH guruh tutgan uglerod atomidan uzoqlashgan sari uning harakatchanligi kamayadi.

6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa aralash funksiyali birikmalar

Tarkibida -NH₂ va -OH guruhilari tutgan organik birikmalar *aminospirtlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili etanolamin (2-aminoetanol, kolamin) suv bilan istalgan nisbatda aralashadigan quyuq moysimon suyuqlik bo'lib, etilxlorogidrin yoki etilenoksidning ammiak bilan o'zaro ta'sirlashishidan olinadi:

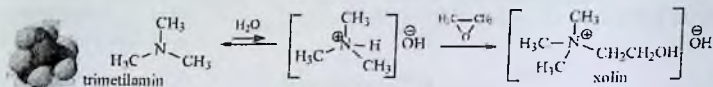


Etanolaminga (monoetanolamin) ortiqcha etilenoksid ta'sir qilinganda di- va trietanolaminlar hosil bo'ladi:

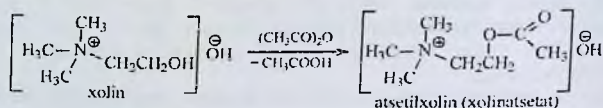


Etanolaminlar emulgatorlar va boshqa sirt-faol moddalar sifatida, shuningdek, gaz tozalash jarayonlarida, quruq muz ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

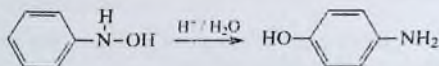
O'simlik va hayvon organizmidagi *letsitinar* tarkibida *xolin* - oksietiltrimetilammoniy gidroksidi mavjud. U konsentrlangan trimetil-amin eritmasiga etilenoksid ta'sirida sintez qilinadi. Xolin gigroskopik kristall:



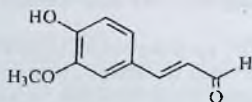
Etanolamin va xolin kuchli asos xossalriga ega bo'lib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Xolinni atsillab sintetik usulda *atsetilxolin* (nerv retseptorlaridan mushaklarga qo'zg'alishni uzatuvchi mediator) olinadi:



N-Fenilgidroksilamining kislotalar ta'sirida qayta guruhlanişidan (Bamberger) aminofenollar vakili - *para*-aminofenol hosil bo'ladi:



Koniferil aldegid [(Z) va (E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-enal] kichik molekulyar fenol birikmasi bo'lib, oddiy efir, qo'sh bog' va aldegid guruhi ham saqlaydi.





Savol va topshiriqlar

1. Go'shit kislota sintezi usullarini taklif eting. Reaksiya tenglamalarini yozing.
2. Quyidagi birikmalar tarkibidagi funksional guruhlarning o'zaro ta'sirini induktiv va mezomer ta'sirlar yordamida ifodalang:
 - a) OHC-COOH b) $\text{OHC-CH}_2\text{COOH}$ d) $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{COOH}$
 - e) $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{COOH}$. Ularning kislotali xossalarini tegishli to'yingan kislotalarning xossalari bilan taqqoslang. Keltirilgan birikmalarni kislotali xossalari kamayib borish tartibida joylashtiring. Faol metilen guruhiga ega bo'lgan birikmalarni ko'rsating.

XXI BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

1. Sinflanishi va nomenklaturasi

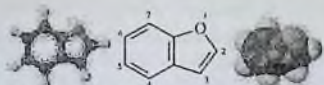
Halqasida C atomlaridan tashqari geteroatomlar (N, O, S, P, Se, B, Si...) bo'lgan organik birikmalar *geterohalqali (geterotsiklik) birikmalar* deyiladi. Ular orasida tarkibida N, O, S atomlari tutgan geterotsiklik birikmalar keng tarqalgan va yaxshi o'rganilgan. Bu atomlarning o'lehamlari C atominikiga yaqin, sp^3 va sp^2 gibridlanish holatlarida valent burchaklari ham C atominikidan kam farq qiladi. Ularning halqadagi $-CH_2-$ va $-CH=$ guruhlar o'rniga kiritilishi halqadagi kuchlanish va molkulaning geometrik tuzilishiga ham sezilarli ta'sir qilmaydi. Geteroalqali birikmalar halqa nechta atomdan iboratligi, geteroatom tabiati, geteroatomlar soni, halqaning to'yinganlik darajasiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Kondensirlangan (jipslashgan) halqali geterotsiklik birikmalar alohida sinfni tashkil etadi. Quyida 3,4,5 va 6 a'zoli monotsiklik geteroalqali birikmalarga misollar keltirilgan:

uch a'zoli	to'rt a'zoli	besh a'zoli	olti a'zoli
oksiiran, aziridin, tiiran	oksetan, azetidin, tietan	furan, tetragidrofuran, pirrol, pirrolidin, tiofen	piridin, γ -piran, pirimidin

Tarkibida N, O, S tutgan geterotsiklik birikmalar alkaloidlar, vitaminlar, antibiotiklar, tabiiy bo'yoqlar, nuklein kislotalar, oqsil molekullari tarkibiga kiradi. Hozirda ma'lum bo'lgan tabiiy va sintetik organik birikmalarning 2/3 qismi geterotsiklik birikmalarga to'g'ri keladi.

IUPACning organik birikmalarni nomlash qoidalariga ko'ra muhim geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlari saqlab qolingan. Masalan, pirrol, furan, tiofen. Bitta halqali 3-10 atomlardan iborat geterotsiklik birikmalarni sistematik nomlashda geteroatomni ko'rsatadigan qo'shimchalardan foydalaniladi (N-aza, O-oksa, S-tia, P-fosfa va h.k.), asos sifatida esa asosiy geterotsiklik birikma olinadi. Geteroalqaning to'yinganlik darajasi "digidro" (ikkita H atomi birikkan), "tetragidro", "pergidro" kabi qo'shimchalar bilan ko'rsatiladi. Masalan: aziridin, tiiren, 1,3-dioksolan, pergidropirimidin.

Jipslashgan halqali geterotsiklik birikmalarni nomlashda asos sifatida "katta" halqa olinadi. Geteroalqalar har doim karbohalqadan "katta", geteroalqalar orasida esa halqa a'zolari ko'p bo'lgani "katta" hisoblanadi. Halqa o'lehami bir xil bo'lganda geteroatom tabiatiga ko'ra "kattalik" aniqlanadi ($N > O > S$). Asosiy halqadagi bog'lar lotin harflari bilan ko'rsatiladi: a-bog' 1-2, b-bog' 2-3 va h.k. Masalan, benzo-furan izomerlari benzo[b]furan va benzo[s]furan.

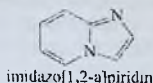


1-Benzofuran (kumaron, benzo[b]furan)

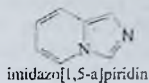
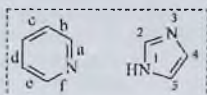


2-Benzofuran (2-oksazolin, benzo[c]furan)

Tomonlari bir xil bo'lmagan jipslashgan geterohalqali birikmalarda "kichik" halqa bog'lar oddiy holatda raqamlanadi, "jipslashish qismi" atomlari asosiy halqa raqamlanishiga mos holda beriladi. Masalan, imidazo[1,2-a]piridin, imidazo[1,5-a]piridin:









imidazo[1,2-a]piridin



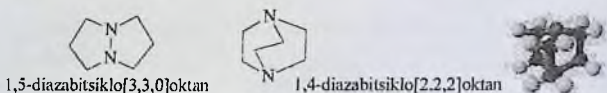
imidazo[1,5-a]piridin

Bitta geteroatomli jipslashmagan geterohalqali birikmalar

	To'yingan			To'yinginagan		
	uch a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Aziridin	Oksiran	Tiiran	Azirin	Oksiren	Tiiren
Tarixiy nomi	Etilenimin	Etilenoksid	Etilensulfid	-	-	-
	to'rt a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azetidin	Oksetan	Tietan	Azet	Okset	Tiet
Tarixiy nomi	1,3-Propilenimin	Trimetilenoksid	Trimetilensulfid	Azatsiklobutadin	-	-
	besh a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azolidin	Oksolan	Tiolan	Azol	Oksol	Tiol
Tarixiy nomi	Pirolidin	Tetragidrofuran	Tetragidrotiofen	Pirrol	Furan	Tiofen
	olti a'zoli halqa					
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azinan	Oksan	Tian	Azin	Oksiniy	Tiniy

Tarixiy nomi	Piperidin	Tetragidropiran	Tetragidrotiopiran	Piridin	Piriliy	Tiopiriliy
yetti a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azepan	Oksepan	Tiepan	Azepin	Oksepin	Tiepin
Tarixiy nomi	Geksa-metilenimin	Geksa-metilenoksid	Geksa-metilensulfid	Azatrop-iliden	Oksatsiklo-geptatrien	-

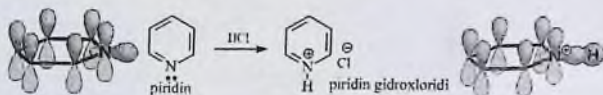
Halqasi 11 va undan ortiq atomlardan tashkil topgan geterohalqali birikmalarda, ko'priqli va ayrim jipslashgan halqali sistemalarda "a" nomenklatura ishlatiladi. Unga ko'ra nomning birinchi tarkibiy qismi geteroatomni, ikkinchi qismi uglevodorodni bildiradi. Masalan, 1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan va 1,4-diazabitsiklo[2,2,2]oktan:



Bu turdagi geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlariga pentadekanolid, 18-kraun-6 lar misol bo'ladi.

2. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik

Benzol va naftalinning azaanalaglari bo'lgan piridin, pirazin, pirimidin, xinolin, izoxinolin va b.lar Xyukkel qoidasiga bo'ysinuvchi aromatik geterotsiklik birikmalardir. Ularda azot atomining bo'linmagan juft elektronlari siklik delokallangan kon'yugirlangan π -elektronlar sistemasining hosil bo'lishida ishtirok etmaydi va bu birikmalar asosli xossaga ega bo'ladi:



Piridin molekulasida aromatik halqa hosil bo'lishida barcha C atomlari va N atomining bittadan p-ektronlari qatnashadi. Azot atomining bo'linmagan elektron jufti esa sp^2 -gibrid orbitalning birida bo'lib, aromatik sekstet hosil bo'lishida ishtirok etmaydi. Bunday azot atomi *piridin azot atomi* deyiladi.

Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar: pirrol, furan, tiofen va selenofenda esa N, O, S, Se atomlarining juft elektronlari delokallangan kon'yugirlangan aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashadi. Masalan, *pirrol* molekulasida barcha C atomlari va azot sp^2 -gibridlangan. Halqadagi har bir atom halqa tekisligida yotuvchi uchta σ -bog' hosil qiladi. Bunda C va N atomlarida bittadan gibridlanmagan p-orbitallar o'zaro parallel joylashib, halqa tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. C atomlarining gibridlanmagan p-AOda (p-atom

orbitali) bittadan, azotning p-orbitalida esa ikkita elektron (bo'linmagan elektron juft) bo'ladi. p-Orbitalarning o'zaro qoplashishidan halqadagi barcha atomlarni qamrab olgan, yagona delokallangan olti elektronli bulut hosil bo'ladi. Gibratlanmagan p-orbitalida elektron juftga ega sp^2 -gibrilangan azot atomi *pirrol azot atomi* deyiladi.

Demak, geteroatomlarning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa, *pirrol tipidagi geteroatom*, bu juft elektron aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashmasa *piridin tipidagi geteroatom* deyiladi.

Juft elektronlarning protonlanishi natijasida pirrol, tiofen va furanlarda aromatiklik yo'qoladi.

Tarkibidagi geteroatomning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa (donor) va natijada C atomlarida elektron zichliklar ortsa, bunday geterotsikl *π -elektronlarga boy geterotsikllar* deyiladi (Albert, 1958y). Ularga pirrol, furan, tiofen tipidagi geterotsiklik birikmalar kiradi (halqadagi 5ta atom uchun oltita elektron).

Geteroatom aromatik halqa C atomlaridagi elektron zichlikni kamaytiradigan geterohalqa *π -elektronlarga tanqis geterohalqa* deyiladi. Piridin tipidagi N atomiga ega bo'lgan geterohalqali birikmalar shu turga kiradi (halqadagi oltita atom uchun 6ta elektron).

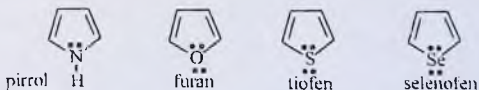
Geterohalqali birikmalarda geteroatom o'lchami va elektromanfiyligi C atomidan farq qilishi sababli π -elektronlar zichligi halqa bo'ylab notekis taqsimlanadi. Bu ularning reaksiyon qobiliyatlariga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Masalan, karbohalqali aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'lsa, geterohalqali birikmalar elektrofil va nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Karbohalqali birikmalar halqasi mustahkam bo'lgani holda, geterohalqali birikmalar qatorida halqa ochilishi va qayta yopilishi reaksiyalari ham uchraydi.

Galogen atomlari ham halqada geteroatom sifatida qatnashishi mumkin. Masalan, *difenilenyodoniyl xlorid* aromatik yod tutgan birikmadir.



3. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar

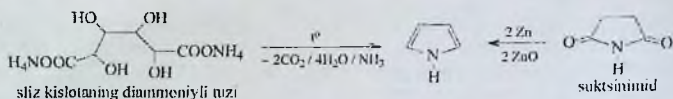
Bu sinf birikmalarining elektron tuzilishi, olinish usullari va reaksiyon qobiliyatlari bir-biriga o'xshash bo'ladi. Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen, selenofen) *π -elektronlarga boy geterotsiklik birikmalardir*:



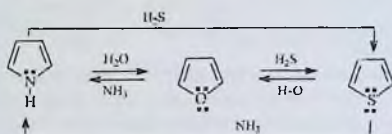
O'simlik va hayvon organizmida pirrol birikmalari katta ahamiyatga ega. Pirrol yadrosi qon gemoglobini (gem) va o'simlik barglarining yashil pigmenti - xlorofill, shuningdek, turli alkaloidlar tarkibiga kiradi.

Pirrol xloroformga o'xshash hidli, rangsiz suyuqlik. Suvda oz, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn.T. 130°C, havoda oksidlanish tufayli tezda qorayadi.

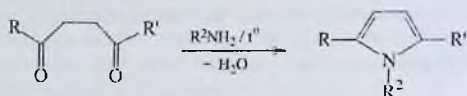
Pirrol sanoatda furanga ammiak ta'sirida, shuningdek, toshko'mir smolasini fraksiyalarga bo'lib haydash natijasida olinadi. Sliz kislotasining ammoniyli tuzini qizdirish va Zn kukuni ishtirokida suksinimidni haydash natijasida sintetik usulda ham pirrol olish mumkin:



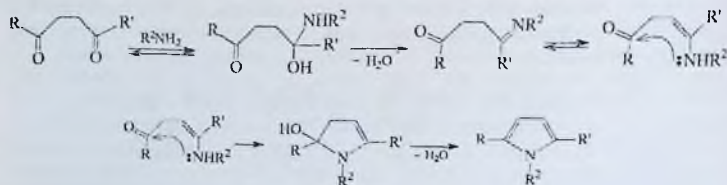
Pirrol, furan va tiofenlar Al_2O_3 katalizatorligida (400-500°C) bir-biriga o'tadi (Yuryev).



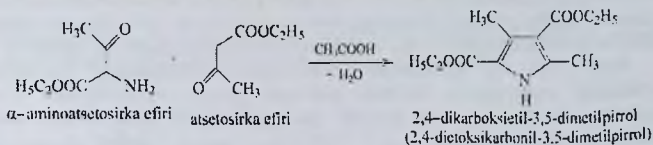
2,5-Holatlarda almashgan pirrollar 1,4-dikarbonil birikmalarning ammiak va aminlar bilan o'zaro ta'siridan olinadi (Paal-Knor sintezi):



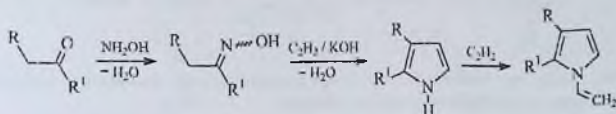
Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi: aminoguruhning karbonil markazga nukleofil hujumidan *yarimaminal*, undan suv ajralishi natijasida *imin*, iminning izomerlanishidan *enamin*, enaminning aminoguruhi 2-karbonil markazga nukleofil hujum qilishi va halqalanish natijasida *digidropirrol*, undan suv chiqib ketib, pirrol halqasi hosil qilinadi. Oxirgi bosqichda suv osonlik bilan ajraladi, chunki energetik jihatdan qulay aromatik sistema hosil bo'ladi.



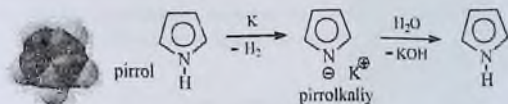
1,4-Dikarbonil birikmalarining kislotali muhitda furanlarga aylanishi ham shunga o'xshash holda sodir bo'ladi. α -Amino- β -ketofiming β -ketofir bilan kondensatsiyasidan almashgan pirrollar olinadi (Knor). Masalan:



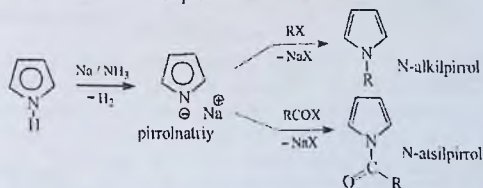
Atsetilening kuchli asoslar ishtirokida keton oksimlari bilan o'zaro ta'siridan pirrol halqasi hosil qilinadi (Trofimov reaksiyasi). Ushbu geterohalqalanish jarayoni 70-120°C da DMSO eritmasida olib boriladi.



Geterohalqali birikmalardagi kislota-asos xossalar geteroatomlarning elektron tuzilishi bilan bog'liq. Azot atomidagi bo'linmagan juft elektronning siklik delokallangan π -elektronlar sistemasida qatnashishi sababli pirrolda asoslik xossa juda sust namoyon bo'ladi ($\text{pK}_a=16.5$). Aksincha, N atomi bo'linmagan elektron juftining aromatik sistemadagi ishtiroki natijasida N-H bog'i qutbliligi va vodorodning harakatchanligi ortib, pirrolda kuchsiz NH-kislotalik xossa paydo bo'ladi. Shu sababli pirrol ishqoriy metallar va kuchli asoslar ta'sirida tuzlar (Na, K, NaOH va NaNH_2 bilan pirrolnatriy, pirrolkaliy) hosil qiladi. Bu tuzlar oson gidrolizga uchraydi:



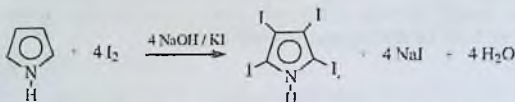
Ushbu tuzlardan N-alkil- va -atsilpirrollar olish mumkin:



Pirrol va furanga kuchli mineral kislotalar (masalan, HCl, H_2SO_4) ta'sir qilinganida H^+ halqaning α -holatiga birikishi natijasida aromatik sistema buzilib,

beqaror dien hosil bo'ladi va u tezda qora tusli polimerga o'tadi. Bu xossa "atsidofoblik" – "kislotaldan qo'rqish" deb ataladi. Aromatik halqaga elektronakseptor guruhlar (NO_2 , CHO , $\text{C}(\text{O})\text{OH}$) kiritilishi natijasida atsidofoblik kamayadi. Tiofen yadrosi S atomining elektron tuzilishidan kelib chiqqan holda kislotalar ta'siriga chidamli bo'ladi va atsidofoblik xossalarini namoyon qilmaydi.

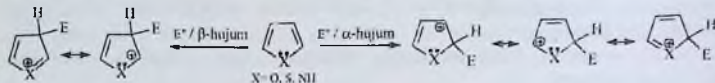
Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati yuqori bo'lganligidan ular *superaromatik birikmalar* ham deyiladi. Kuchsiz elektrofil agent bo'lgan yod molekulasida ishqoriy muhitda pirrol yadrosining barcha vodorod atomlarini almashtiradi:



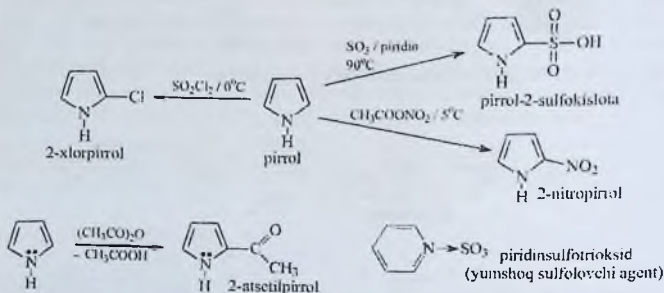
Tiofen, furan va pirrollarni bromlash reaksiyalarining tezliklarini benzolga solishtirilganda quyidagicha qiymatlar olingan:

Birikma:	Benzol	Tiofen	Furan	Pirrol
Bromlash reaksiyasi tezligi:	1	5	120	10^8

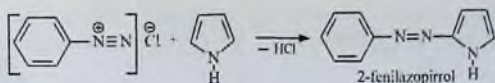
Elektrofil almashinish reaksiyalari α -holatda sodir bo'ladi. α -C atomi ishtirokida hosil bo'ladigan σ -kompleks "+" zaryadning delokallasish imkoniyatlari kattaligi sababli barqaror bo'ladi:



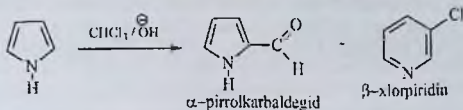
Pirrol va furanni sulfolash va nitrolash reaksiyalari piridin eritmasida piridinsulfotrioksid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ yoki atsetilnitrat ta'sirida olib boriladi:



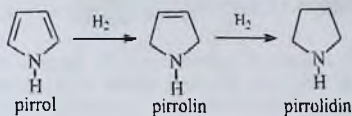
Pirrol fenol kabi azobirikish reaksiyalariga ham kirishadi:



Pirrolga ishqoriy muhitda xloroform ta'sir qilinsa formillanish bilan bir qatorda halqaning kattalashishi va β -xlorpiridin hosil bo'lishi kuzatiladi:

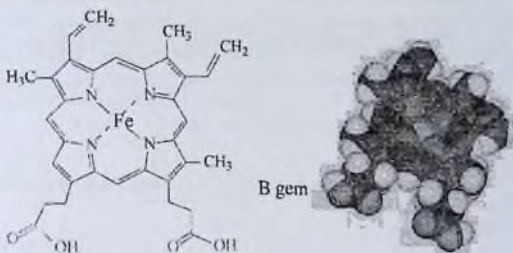


Pirrolni qaytarish natijasida *pirrolin* va *pirrolidinlar* olinadi:

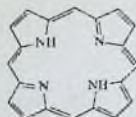
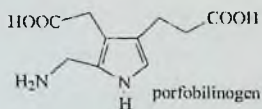


Bu mahsulotlarda aromatiklik yo'qolib, asosli xossalar yorqin namoyon bo'ladi. ular oddiy aminlar kabi kislotalar bilan ammoniy tuzlarini hosil qiladi.

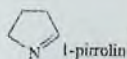
Porfirinlar – tabiiy va sintetik tetrapirrol (*porfin*) birikmalari bo'lib, azotli bo'yoqlar hisoblanadi. Ular gemoglobin, xlorofill, ba'zi fermentlar molekulasining oqsil bo'lmagan qismi tarkibiga kiradi. Tirik hujayrada xlorofill va gem porfobilinogendan sintez qilinadi. Gemlardan birining tuzilishi quyidagicha:



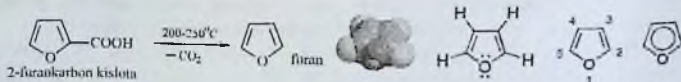
Porfirinlar asosida katalizatorlar, sensorlar, dori vositalari, organik yarimo'tkazgichlar, suyuq kristallar va optika materiallari olingan. Porfirinlar vakili bo'lgan gem gemoglobin, mioglobin, sitoxromlar tarkibiga kiradi. Porfirin skeleti o'simlik pigmentlari (xlorofill, feofitin, feorbid) asosini tashkil etadi. Ba'zi porfirin hosilalari onkologik kasalliklarni davolashda katta qiziqish uyg'otadi. Masalan, *dimegin* rak hujayralarini tanlab fotosensibilizatsiya qiladi. Bundan foydalanib o'smali to'qimaga lazer nuri ta'sir ettirib uni yo'qotiladi:



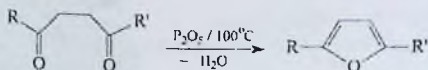
Pirrolning gidrogenlanishidan *pirrolinlar* (digidropirrollar) – besh a'zoli bitta qo'sh bog'li geterohalqali birikmalar olinadi. Tarkibida bittadan N va qo'sh bog' tutgan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar qo'sh bog' o'rniiga ko'ra quyidagicha nomlanadi:



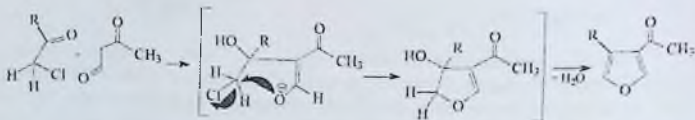
Furan (C_4H_4O) o'ziga xos (xlороform) hidli rangsiz, yonuvchan suyuqlik, qayn.T. $32^{\circ}C$. Suvda kam, spirt va efirda yaxshi eriydi. Furan pentozanlar yoki yog'ochni quruq haydash mahsulotlaridan, jumladan, 2-furankarbon (pirosilz) kislotalari dekarboksillab olinadi:



Furankarbon va pirrolkarbon kislotalari oson dekarboksillanadi. Furanni gaz fazada furfurohning dekarbonillanishidan ham olinadi. Almashgan furanlar asosan ikki usulda olinadi. Paal-Knor sintezi - 1,4-dikarbonil birikmalarning kislota tabiatli katalizatorlar (P_2O_5 , $ZnCl_2$, kislota tabiatli ion-almashinish smolalari) ishtirokida halqalanishi:



Feyst-Benari sintezi - α -galogenketonlarning 1,3-dikarbonil birikmalar bilan reaksiyalari asoslar ta'sirida boradi:

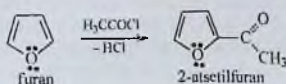


3-Atsilfuranlar aldol kondensatsiyasida hosil bo'ladi. Reaksiyada karbonil komponent sifatida α -xlorketon, metilen komponent sifatida esa 1,3-dikarbonil birikma qatnashadi. Kondensatsiyadan keyin ichkimolekulyar halqalanish (xlorning enolyat-anionga nukleofil almashinishi) va suv chiqib ketishidan furan halqasi hosil bo'ladi.

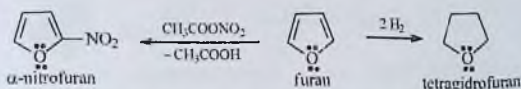
Furan katta amaliy ahamiyatga ega birikmalar sinfining dastlabki vakili (furfurol, tetragidrofuran, α -metilfuran - silvan) bo'lib, 6 p-elektronli aromatik birikmadir.



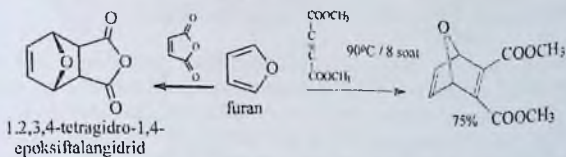
Furan tiofenga nisbatan beqaror. Chunki elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomi π -elektronlarning halqa bo'ylab tekis taqsimlanishiga to'sqinlik qiladi. Shu bilan birga furanda elektrofil almashinish reaksiyalari benzol, tiofenlarga nisbatan oson ketadi. Bunga furan halqasining α -C atomlaridagi elektron zichlikning kattaligi sabab bo'ladi. Furanning nisbatan beqarorligi sababli elektrofil almashinish reaksiyalari past haroratda olib boriladi. Masalan:



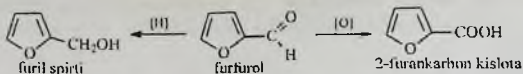
Furanni galogenlash, nitrolash, sulfolash reaksiyalari pirrolnikiga o'xshash tarzda borib, α -almashgan mahsulotlarga olib keladi. Masalan, u atsetilnitrat (sirka va nitrat kislotalar angidridi) ta'sirida oson nitrolanadi:



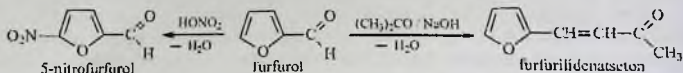
Furan qo'sh bog'lari bo'yicha birikish reaksiyalariga ham kirishadi. Uning gidrogenlanishidan tetragidrofuran hosil bo'ladi. Furan kon'yugirlangan dienlarga xos Diels-Alder reaksiyasiga ham kirishadi. Masalan, u malein angidridi bilan shunday birikish mahsulotini hosil qiladi.



Furanning muhim hosilalaridan biri *furfurol* (furan-2-karboksaldegid) och-sariq rangli, yangi yopilgan javdar non hidli, moysimon suyuqlik, qayn.T. 162°C , suyuq.T. -38.7°C . U havo, yuqori harorat va yorug'lik ta'sirida tezda qorayadi va smola hosil qiladi. Furfurol somon, yog'och, paxta shulxasi va boshqa mahsulotlar tarkibidagi pentozan polisaxaridlarini kislotali gidroliz qilish orqali oliyadi. U barcha aromatik aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Masalan:

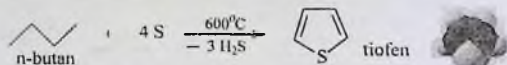


Furfurol boshqa aldegid va ketonlar bilan aldol-kroton kondensatsiyasiga kirishadi. Masalan, uning suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligida atseton bilan reaksiyasidan furfuralidenatseton hosil bo'ladi:



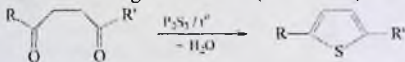
Furfurol erituvchi sifatida, organik sintezda, plastmassalar va dorivor preparatlar (*furatsilin*) olishda ishlatiladi.

Tiofen toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi, benzol hidiga ega rangsiz suyuqlik. suyuq.T. -38.2°C ; qayn.T. 84°C . Uglevodorodlar va boshqa organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. 2-Metiltiofen (qayn.T. 112°C) va 3-Metiltiofenlar (qayn.T. 112°C) rangsiz suyuqliklar bo'lib, ko'pgina organik erituvchilarda eriydi. Tiofen toshko'mirni kokslash va yonuvchi slanetslarni parchalash mahsulotlaridan ajratib olinadi. Uni sanoatda butan va olingugurt bug'laridan sintez qilinadi:

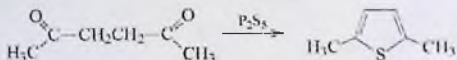


Dastlab S ta'sirida uglevodorod degidrogenlanadi, so'ngra to'yinmagan uglevodorodga H_2S birikadi. Bu usulda uglerod atomlari soni beshtadan oshmagan uglevodorodlar ishlatilishi mumkin, chunki C soni bundan ortganida reaksiya sharoitida krekning sodir bo'ladi.

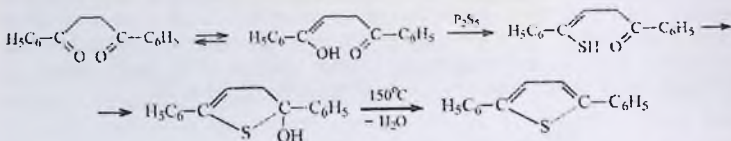
Furan, atsetilen yoki 1,3-butadien va H_2S aralashmasini Al_2O_3 ustidan o'tkazib tiofen olish mumkin. 1,4-Dikarbonil birikmalarning P_2S_5 ta'sirida halqalanishi ham tiofen hosilalariga olib keladi (Paal-Knor).



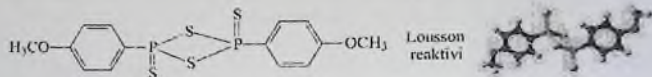
Masalan:



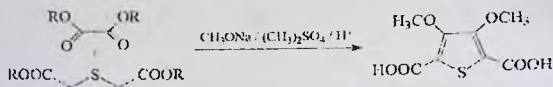
1,2-Dibenzoiletanga P_2S_5 ta'sirida 2,5-difeniltiofen olish mumkin.



Olingugurt kirituvchi sifatida *Lousson reaktivi* ham ishlatiladi:

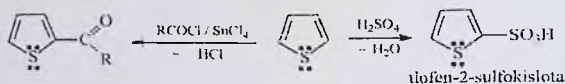


Dialkiltioatsetatning ishqoriy muhitda 1,2-dikarbonil birikma (oksalat kislotasi) bilan o'zaro ta'siridan almashgan tiofenlar olinadi (Xinsberg usuli):

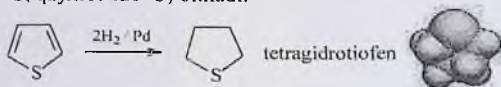


Asos ta'sirida dialkiltioatsetatdan binukleofil dianion hosil bo'ladi, u elektrofil karbonil markazlarga hujum qiladi.

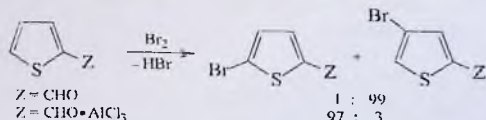
Tiofenda aromatik barqarorlik xossa pirrol va furanga nisbatan kuchli ifodalangan. Elektrofil almashinish reaksiyalari nisbatan sust boradi. Uning yadrosi pirrol va furanga nisbatan barqaror bo'lib, kislotalar ta'sirida parchalanmaydi, oson nitrolanadi, sulfolanadi va galogenlanadi. Masalan, kons. H_2SO_4 ta'sirida sulfolash sovuq holda ham deyarli 100% unum bilan boradi. Bu reaksiya texnik benzolni tiofen qo'shimchasidan tozalashda ishlatiladi:



Tiofen oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Furanga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Uni katalitik gidrogenlab tetragidrotiofen (*tiofan*, suyuq.T. -96.2°C , qayn.T. 121°C) olinadi:

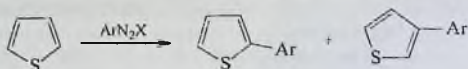


Elektrofil almashinish reaksiyalarida (galogenlash, nitrolash, formillash, deyteriyash va b.) tiofen benzoldan sezilarli darajada faol (ba'zan 10000 marta). Reaksiya odatda halqaning α -holatida sodir bo'ladi (boshqa holatlardan 2-3 marta tez). 2-Holatda II-guruh orientantlari bo'lgan tiofen hosilalarining elektrofil almashinish reaksiyalari 2,5-holatlarda dialmashgan mahsulotlar hosil qiladi. AlCl_3 bilan kompleks hosil qilish hisobiga 2,4-izomerlarni olish mumkin. Bunda o'rinbosarning elektronakseptorlik qobiliyati keskin ortadi:



Tiofen va uning hosilalari benzol analoglariga nisbatan beqarorligi sababli ularning ko'pgina reaksiyalari polikondensatsiya va parchalanish bilan birga sodir bo'ladi. Tiofen yumshoq sharoitdagina uchlamchi va ikkilamchi (birlamchi emas) alkilgalogenidlar ta'sirida oson alkillanadi. Tiofen va uning I guruh o'rinbosarlar tutgan hosilalari benzol eritmasida SnCl_4 yoki SnCl_2 ishtirokida oson atsilanadi. Tiofenni DMFA yoki N-metilformanid ta'sirida formillash POCl_3 ishtirokida boradi. Uning aldegid va ketonlar bilan aprotion yoki proton kislotalar ishtirokida o'zaro ta'siridan di(2-tienil)metan qatori birikmalari hosil bo'ladi.

Tiofen va uning hosilalari lityorganik birikmalar ta'sirida to'g'ridan-to'g'ri metallanadi. Tiofen qatori birikmalari radikal almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, tiofenni arillashda 2- va 3-ariltiofenlar hosil bo'ladi; furanni arillash esa regiospetsifik holda 2-holatda boradi (Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi):



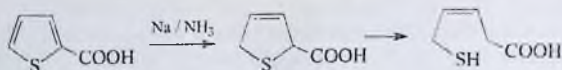
Tiofenda to'yinmaganlik xossasi kuchsiz ifodalangan. Masalan, dien sinteziga faqat jipslashgan tiofenlar (benzo[c]tiofen) kirishadi. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksiyon qobiliyati quyidagi qatorda ortadi, chunki shu qatorda ularning aromatikligi kamayadi, dienlik tabiati ortadi:



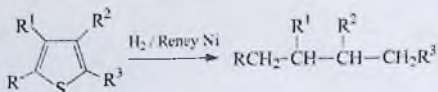
Tiofen kuchli dienofil bo'lgan arinlar bilangina bunday reaksiyaga kirishishi mumkin.

Tiofen qatorida gidrogenlash qiyin sodir bo'ladi, chunki u ko'pgina katalizatorlarga zaharlovchi ta'sir ko'rsatadi. Shunday bo'lsada tiofen Pd/C, MoS va b. ishtirokida tetragidrotiofenga o'tadi.

Suyuq ammiakdagi Na ta'sirida tiofenni qaytarib digidrotiofen olish mumkin. Tiofen gomologlarining bunday reaksiyasi digidrohosiylalar hosil bo'lish bosqichida to'xtamaydi, balki ular halqa ochilishi mahsulotlariga o'tadi. Masalan:



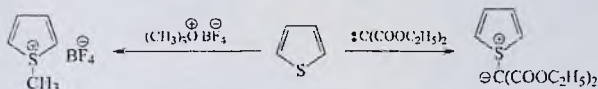
Reny nikel ta'sirida almashgan tiofenlarni gidrogenlash desulfurlanish bilan boradi va alifatik birikmalar hosil bo'ladi:



Bu reaksiyadan foydalanib tiofen hosilalaridan karbon kislotalar, yuqori molekulyar massali spirtlar, oddiy efirar, aminospirt va aminokislotalar, makrotsiklik ketonlarning laktamlari, ketokislotalar va ketolaktonlar olish mumkin.

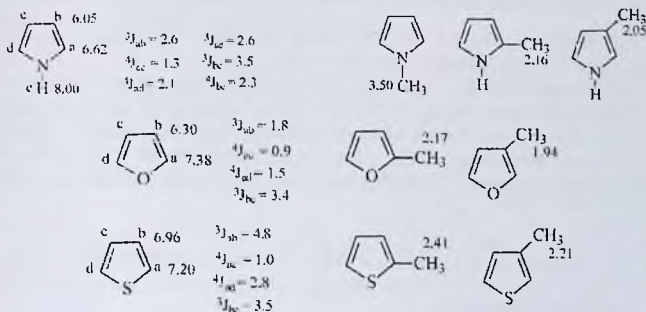
Tiofen va uning hosilalari oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Ularga H_2O_2 yoki peroksokislotalar ta'sir qilinganda sulfoksidlarga (erkin holda ajratib olinmagan) yoki sulfonyllarga oksidlanadi. Bu birikmalar tuzilishiga ko'ra Dils-Alder reaksiyalarida dien va dienofil sifatida ishtirok etishi mumkin.

Tiofenga ayrim alkillovchi agentlar yoki di-(etoksikarbonil)karben ta'sirida III valentli musbat zaryadlangan S atomi tutgan birikmalar (*sulfonyl*) hosil bo'ladi. Masalan:

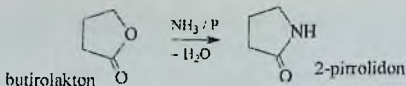


Tiofen qatori birikmalari orasida elementlarni ajratish uchun reagentlar, optik oqartiruvchilar (2,5-tiofendikarbon kislotalar asosida), fiziologik faol birikmalar mavjud. Tiofenning ko'pgina hosilalari dori preparatlari (antigelmint - komantrin, modifikatsiya qilingan antibiotiklar - sefalotin, sefaloridin), elektr toki o'tkazuvchi polimerlar olishda monomer sifatida ishlatiladi.

Besh a'zoli geterohalqali birikmalar UB-spektrning yuqori intensivlikdagi 180-210 nm sohasidagi (λ_{max} : tiofen 190 nm, furan 200 nm va pirrol 209 nm) va kam intensivlikdagi 230-270 nm sohada yutilish chiziqlariga ega. Pirrol, furan va tiofen molekularidagi C-H bog'i protonlari 1H YaMR-spektrning 6.0-7.4 m.u. sohasida namoyon bo'ladi. Pirrol, furan, tiofen va ularning metil-hosilalari 1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyida keltirilgan:



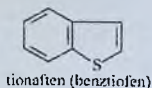
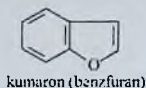
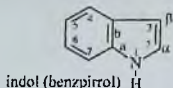
Besh a'zoli geterohalqali birikmalarning muhim hosilalaridan bo'lgan 2-pirrolidinni butirolaktondan olish mumkin:



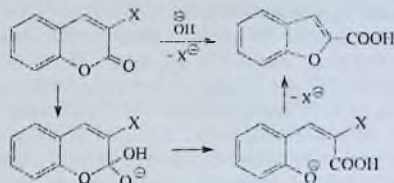
Pirrolidon (γ -butirolaktam, pirrolidin-2-on) – rangsiz o‘ziga xos hidli suyuqlik. Erituvchi sifatida va polivinilpirrolidon olishda ishlatiladi.

4. Benzol halqasi bilan jipslashgan besh a‘zoli geterohalqali birikmalar

Toshko‘mir smolasi tarkibida indol (benz[b]pirrol), kumaron, tionaftenlar bo‘ladi:

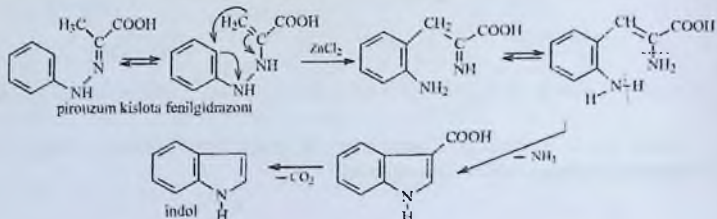


1-Benzofuran salitsil aldegidini xlorisirka kislotasi bilan O-alkillash va olingan efiring degidrogenlanishda hosil bo‘ladi. Kumaringa ishqorlar ta‘siridan ham benzofuran halqasini hosil qilish mumkin (*Perkin qayta guruhlaniishi*):

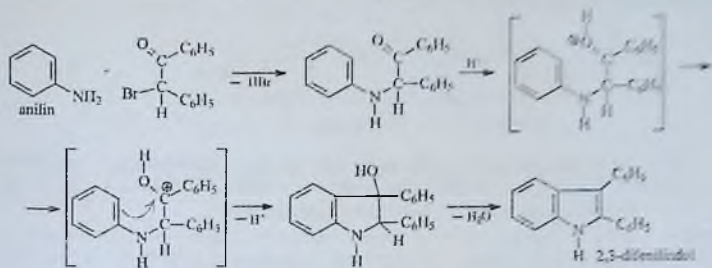


Izobenzofuran beqaror bo‘lib, uning reaksiyon qobiliyati yuqori, tez polimerlanadi. Uning kompleks birikmalari barqaror.

Indol rangsiz kristall, o‘ziga xos noxush hidli, suvda erimaydi, etanol, efir va toluolda yaxshi eriydi, suyuq. T. 52-53°C. Kam miqdordagi indol yoqimli gul hidiga ega. Bayer o-nitrodolehin kislotasi va KOHni birgalikda suyuqlantirib indol, so‘ngra uning hosilalarini sintez qilgan. Bayer etilanilindan ham indol sintez qilgan. Indolni piruzum kislotasining fenilgidrazonidan olish mumkin (E. Fisher):

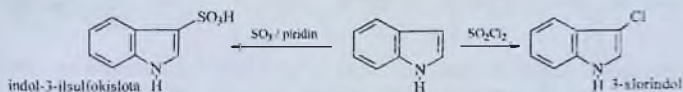


Indol hosilalarini olishning Bishler usuli aromatik *anilinning* α -glikozan, α -oksidkarbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi.

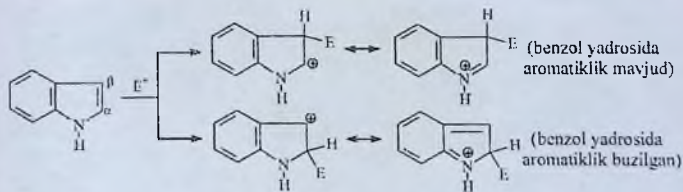


Sanoatda indol toshko'mir smolasidan (toshko'mir smolasi 3-5% indol saqlaydi) olinadi.

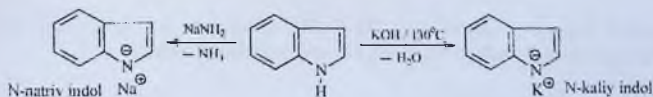
Molekulasida benzol halqasi mavjudligi indoldagi pirrol halqasining reaksiya qobiliyatini kamaytiradi. Elektrofил almashinish reaksiyalari indolning β -holatida sodir bo'ladi. Chunki β -holatda σ -kompleks hosil bo'lishi va "+" zaryadning delokallanishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib kelmaydi:



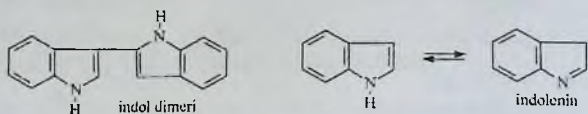
Aksincha, elektrofил hujumi α -holatga borsa, σ -kompleksdagi "+" zaryadning delokallanishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib keladi, bu esa molekula uchun energetik noqulay hisoblanadi:



Indol pirrolga nisbatan yanada kuchsiz asos bo'lib, kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. U kuchsiz kislota xossasiga ega ($\text{pK}_a=16.97$):

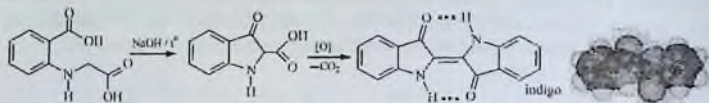


Kuchli kislotali muhitda indol dimerlanishi va trimerlanishi mumkin. Bunday reaksiyalarning borishi indolning ajratib olinmagan tautomer shakli – *indolenin* mavjudligi bilan izohlanadi:



Indol parfyumeriyada hidlar fiksatori va ayrim dori vositalarini (indometatsin) tayyorlashda ishlatiladi. 3-Indolilsirka kislota o'simliklar o'sishiga kuchli ta'sir qiluvchi birikmalar (auksinlar, gibberelinlar) qatoriga kiradi.

Indigo - 2-(1,3-digidro-3-okso-2H-indol-2-iliden)-1,2-digidro-3H-indol-3-on - binafsha rangli kristall, organik erituvchilarda (nitrobenzol, xloroform) kam eriydi; kub bo'yog'i sifatida ishlatiladi, suyuq.T. 390-392°C. Sanoatda indigo N-fenilglitsinni Klavyen kondensatsiyasi bo'yicha halqalanishidan olinadi. Bunda dastlab indoksilat hosil bo'ladi, u havo kislorodi ta'sirida indigogacha oksidlanadi. Indigoning laboratoriyada sintezi quyidagicha:

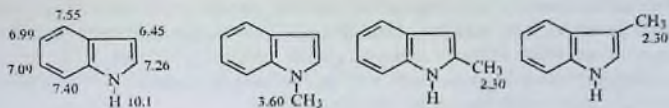


Indigo sanoat miqyosida jinsi matolarini bo'yash uchun ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. 6,6'-Dibromindigo ham bo'yoq. Indigoni sulfolab indigokarmin (indigo-5,5'-disulfokislota) olinadi, u oksidlanish-qaytarilish indikator (pH=11.6-14.0) bo'lib, siyoh, akvarel bo'yoqlari tayyorlashda ishlatiladi.



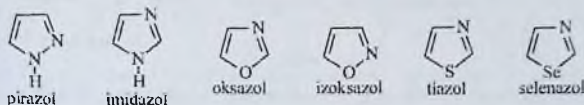
Bo'yoq ishlab chiqarish qurilmasining umumiy sxemasi

Indol halqasi protonlarining ^1H YaMR-spektrdagi k.s. qiymatlari va bu halqaning metil guruhi protonlarining k.s. qiymatlariga ta'siri:

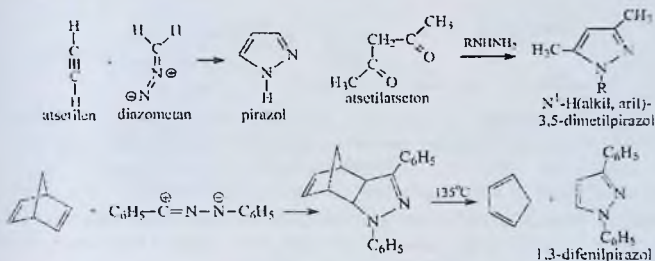


5. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari

Besh aʼzoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalarga quyidagilarni misol keltirish mumkin:

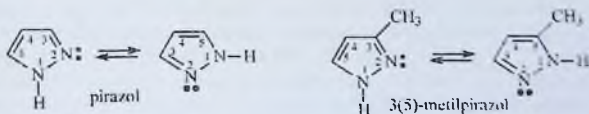


Pirazol (1,2-diazol) va uning hosilalari tabiatda uchramaydi. Ularni sintetik usullarda olinadi. Masalan:



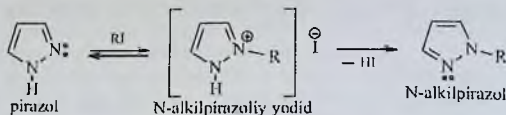
Pirazol rangsiz kristall, kuchsiz piridin hidiga ega, suv, etanol va efrida yaxshi eriydi, suyuq.T. 70°C , qayn.T. 187°C . Pirazol qutbsiz erituvchilarda molekulararo vodorod bogʻlar hisobiga dimer va trimerlar hosil qiladi.

Pirazol piridin tipidagi N atomi hisobiga asosli, pirrol tipidagi N atomi hisobiga esa kuchsiz kislotali xossalarini namoyon qiladi. Demak, u amfoter birikmadir. Pirazol tuzlarida musbat va manfiy zaryadlar aromatik halqa boʻylab delokalanishi tufayli ular barqaror boʻladi. Pirazol molekulasida *prototrop (azol) tautomeriyasi* kuzatiladi. Bunda NH-guruhi protoni ikkinchi azot atomiga koʻchib oʻtadi:

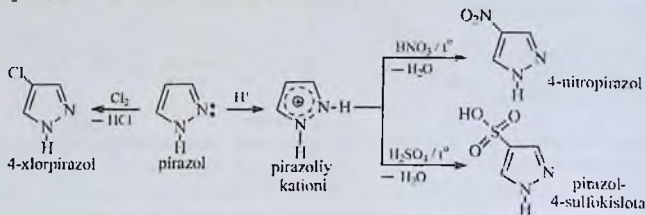


Ushbu tautomerlarning bir-biriga o'tishi tufayli pirazol molekulasining 3- va 5-holatlari bir xil bo'ladi. Masalan, 3-metilpirazol va 5-metilpirazol bitta moddaning tautomer shakllaridir. Ularni alohida ajratib olishning imkoni yo'q. Bunday birikmalarni nomlashda qavs ichida boshqa N atomidan raqamlash boshlanganida o'rinbosar qanday raqamga ega bo'lishi ko'rsatiladi.

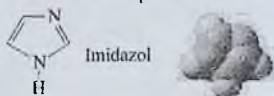
Piridin tipidagi N atomining elektronakseptor ta'siri sababli pirazolning elektrofil reagentlar bilan ta'siri sust bo'ladi. Elektrofil almashinish hujum qiluvchi guruh tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq. Masalan, alkillash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) mahsulotlar hosil bo'ladi:



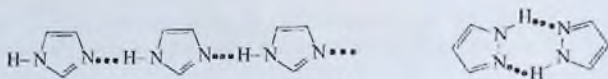
Pirazolning kuchli elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari 4-holatda boradi. Uni atsidofoflik xossasi yo'qligi sababli to'g'ridan-to'g'ri konsentrlangan HNO₃ va H₂SO₄ ta'sirida nitrolash va sulfolash mumkin:



Imidazol rangsiz kristall, suv, spirt va efirda yaxshi eriydi, suyuq. t. 90°C, qayn. t. 256°C. Qutbsiz erituvchilarda molekulararo vodorod bog'larning hosil bo'lishi sababli chiziqli assotsiatlar hosil qiladi.

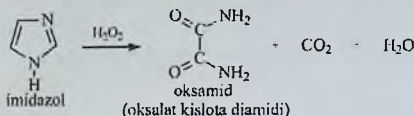


Imidazol va pirazol yuqori suyuqlanish va qaynash temperaturalari bilan ajralib turadi. Chunki ular mustahkam molekulararo vodorod bog'lariga ega. Masalan, pirrolning qayn. t. 130°C, pirazolda 187°C, imidazolda 250°C. Imidazol eritmada 20ta va undan ortiq molekular tutgan assotsiatlar holatida, pirazol esa dimer holatida bo'ladi:

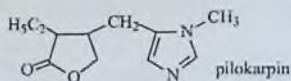


mahsulotlar hosil bo'ladi. Shuningdek, brom va yod ta'sirida 2,4,5-uchgalogenalmashtirgan mahsulotlar oson olinadi. Kuchli kislotalar eritmalari va peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi.

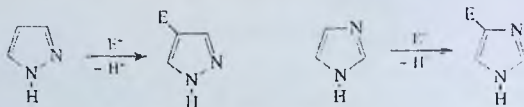
Imidazol halqasi oksidlovchi (O_2 , $KMnO_4$) va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Ammo, peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi:



Imidazol aromatik diazoniy tuzlari bilan ta'sirlashadi (azobirikish). U qiyin sovinlanadigan murakkab efirler va karbon kislotalar amidlari gidrolizida katalizatorlik qiladi. Imidazol asosida hozirgi paytda organik kimyoda ko'p turdagi *ion suyuqliklar* ishlab chiqariladi. Imidazol halqasi almashinmaydigan aminokislotalar - gistidin tarkibiga kiradi. Ko'z kasalliklarida imidazol halqasiga ega *pilokarpin* alkaloidi qo'llaniladi:



Azollar elektrofil almashinish reaksiyalarida besh a'zoli 1 geteroatomli geterohalqali birikmalarga nisbatan kam faollikka ega. Azollar asoslilik xossalariga ega, elektrofil almashinish reaksiyalari esa kuchli kislotali muhitda olib boriladi. Demak, bu sharoitda azollar protonlangan shaklda bo'ladi. Bu esa neytral molekulaga nisbatan elektrofillar ta'sirida ular kam faollik namoyon qilishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun azollarni kuchli kislotalar ishtirok etmagan sharoitda galogenlash nitrolash yoki sulfolashga nisbatan oson sodir bo'ladi. 1,2-Azollarda elektrofil almashinish barqaror σ -kompleks hosil bo'lishi sababli 4-holatda ketadi. 1,2-Azollar Fridel-Krafts, Vilsmeier reaksiyalariga kirishmaydi, diazoniy tuzlari bilan ta'sirlashmaydi:

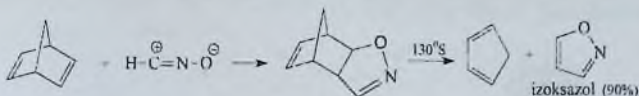


1,3-Azollarning elektrofil almashinish reaksiyalari ham asosan 4-holatda sodir bo'ladi.

Oksazol (1,3-oksazol) rangsiz suyuqlik, etanol va efir bilan aralashadi, qayn.T. = $69^\circ C$. *Izoksazol* (1,2-oksazol) rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. qayn.T. = $95^\circ C$.



Retro-parchalanish reaksiyasidan foydalanib izoksazol sintez qilish mumkin:

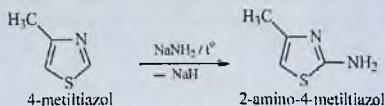


Azot atomidagi erkin elektron juft hisobiga oksazollar kuchsiz asos xossalarini namoyon qiladi. α -Atilaminoketonlarni mineral kislotlar ishtirokida siklodegidratlash oksazollar sintezida keng ishlatiladi. Oksazollar geteroaromatik birikmalar bo'lsada elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Bunga N atomining elektronakseptorligi sabab bo'ladi. Oksazol halqasi elektrondonor guruhlur ta'sirida faollashganda elektrofil almashinish reaksiyalari halqaning 4- va 5-holatlarida ketishi kuzatiladi.

Tiazol yoqimsiz hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi, qayn.T. 117°C:

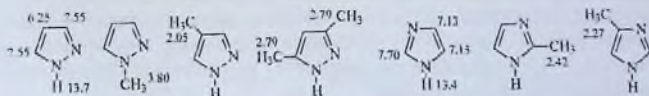


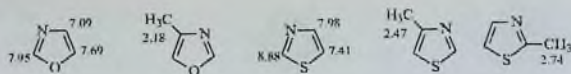
Alkilgalojenidlar ta'sirida tiazol N-alkiltiazoliy tuzlarini hosil qiladi. Piridin tipidagi N atomi tiazol halqasi elektron zichligini kamaytiradi, natijada elektrofil almashinish (5-holatda) reaksiyalari qiyin sodir bo'ladi. Aksincha, bu N atomi ta'sirida 2-holatda nukleofil almashinish imkoniyati yuzaga keladi. Masalan, 4-metiltiazolga NaNH_2 ta'sirida 2-amino-4-metiltiazol olinadi:



Tiazol qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Peroksislotalar bilan N-oksidlari hosil qiladi.

Ikki geteroatomli besh a'zoli geterohalqali birikmalar va ularning metil-hosilalari ^1H YaMR-spektridagi protonlarining k.s. qiymatlari:

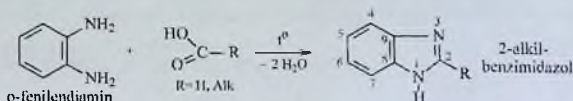




Benzol halqasi bilan jipslashgan besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalarning vakillari quyidagilardir:

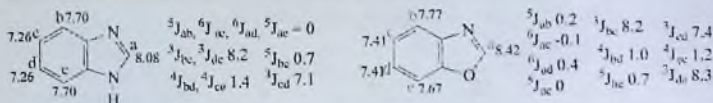


Benzimidazol rangsiz kristall modda, suv, etanol va boshqa qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi, suyuq.T. 170°C. Benzimidazol va uning gomologlari o-fenilendiaminni (1,2-diaminobenzol) karbon kislotalar bilan qizdirish orqali olinadi:



Amfoterligi, prototrop tautomeriyasi, N atomi bo'yicha alkilash reaksiyalariga kirishishi jihatidan benzimidazol imidazolga o'xshaydi. Ammo kondensirlangan benzol halqasi ta'sirida uning asosligi imidazolga nisbatan kamayadi, kislotaliligi ortadi. Elektrofil almashinish qiyinchilik bilan 5- va 6-ho'latlarda sodir bo'ladi.

Benzimidazol va benzoxazolning ¹H YuMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

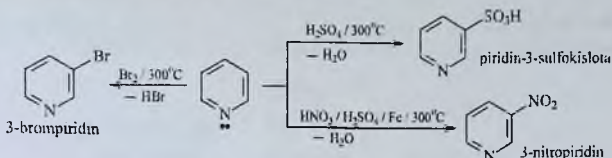


6. Piridin guruhi

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Piridin toshko'mir smolasi, yog'och va torfini quruq haydash mahsulotlaridan olinadi. *Piridin* (C₅H₅N) – kuchli noxush hidli, rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -42°C; qayn.T. 115.6°C; d=0.982. Piridin benzol kabi 6ta π-elektronlar sistemasidan iborat aromatik birikma. Ammo uning elektronlari N atomining elektronakseptorlik ta'siri tufayli notekis taqsimlangan. Natijada α- va γ-ho'latlarda elekrone zichlik kam, β-ho'latlarda esa yuqori bo'ladi:

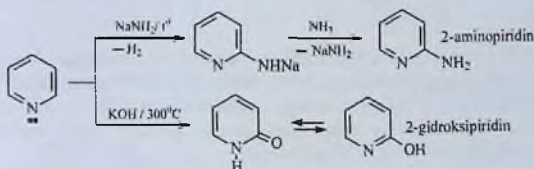


Shu sababli piridinda elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan qiyin borib, β -holatda sodir bo'ladi:

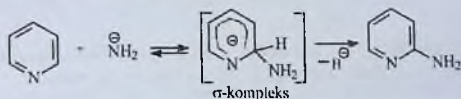


Kuchli kislotali muhitda piridiniy $C_5H_5NH^+$ kationining hosil bo'lishi ham elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi.

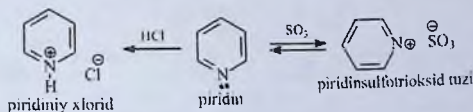
Boshqa aromatik birikmalardan farqli ravishda piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil reagent elektron zichligi kam bo'lgan α - va γ -holatlarga hujum qiladi:



Piridinning natriy amidi (Chichibabin reaksiyasi) yoki KOH bilan reaksiyalarining mexanizmi nukleofil almashinishdir:



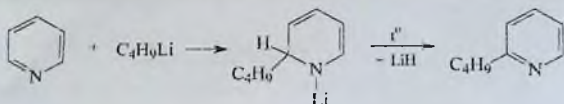
Piridin molekulasidagi azot atomi juft elektronlari pirroldan farqli o'laroq aromatik sistemada qatnashmaydi va u halqadan tashqarida yotadi. Shuning uchun piridin va uning gomologlari asosli xossa namoyon qilib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



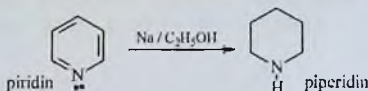
Bunday tuzlar oson gidrolizlanadi.

Elektron juftlari hisobiga piridin aproton kislotalar bilan komplekslar hosil qiladi. Masalan, uning SO_3 bilan kompleksi pirrol va furanni "yumshoq" sulfolovchi agent hisoblanadi.

Alkil va atsilgalojenidlar ta'sirida piridin N-alkil- va N-atsilpiridiniy tuzlarini hosil qiladi. N-Atsilpiridiniy tuzlari aminobirikmalar va spirtlar uchun samarali atsilovchi agentlardir. Piridinni C atomi bo'yicha alkillash alkilniy reagentlari ta'sirida amalga oshiriladi (*Sigler bo'yicha alkillash*). Reaksiya birikish-ajralish mexanizmda boradi va oraliq birikmalarni ajratib olish imkoni bo'ladi.

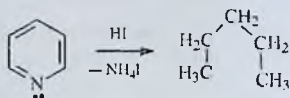


Piridin benzolga nisbatan oson gidrogenlanadi. Uni spirtda natriy metalli ishtirokida qaytarish natijasida *piperidin* hosil bo'ladi:

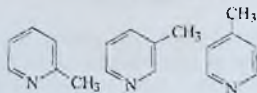


Piperidin - o'tkir ammiak hidli, rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilar bilan aralashadi, suyuq.T. -10.5°C ; qayn.T. 106°C ; $d=0.861$. Uning asoslik xossasi piridinnikidan yuqori va alifatik aminlarga o'xshash bo'ladi.

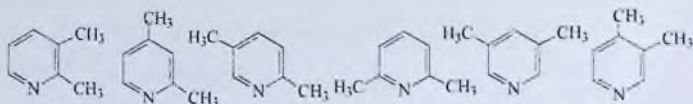
Piridin vodorod yodid bilan qizdirilganda aromatik halqa ochiladi va to'yingan uglevodorod - n-pentan hosil bo'ladi.



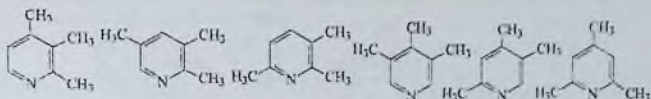
Monometilpiridinlar - *pikolinlar*, dimetilpiridinlar - *lutidinlar* va trimetilpiridinlar - *kollidinlar* deb ataladi. Pikolinlarning 3ta izomeri:



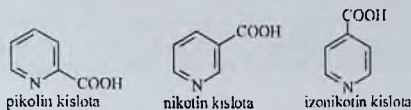
Lutidinlarning 6ta izomeri:



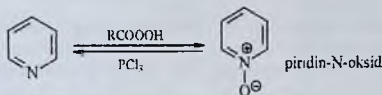
Kollidinlarning 6ta izomeri quyidagi tuzilishga ega bo'ladi:



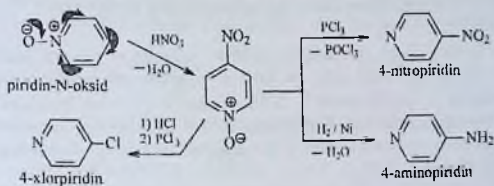
Bayer atsetaldegidning NH_3 bilan kondensatsiyasidan pikolinlar va kollidinlar sintez qilgan. Alkilpiridinlar oson oksidlanib, piridin karbon kislotalarini hosil qiladi. Monopiridinkarbon kislotalar amfoter xossaga ega:



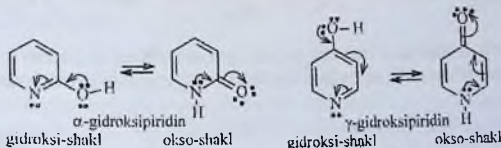
Piridin qatori birikmalaridan peroksidlar ta'sirida N-oksidlarni olish mumkin. Ular qaytarilganda yana dastlabki piridinlarni hosil qiladi:



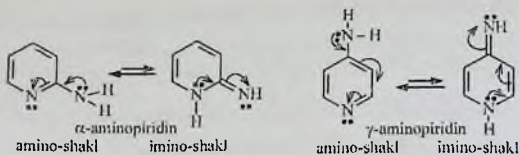
Kislorod atomining elektrondonorligi (+M) ta'sirida piridin-N-oksidi molekulasida piridinning nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Bu γ -almashgan piridinlarni olish imkonini beradi:



Gidroksi- va aminopiridinlar gidroksi- va okso-tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. α - va γ -Gidroksipiridinlar suvli eritmalarda asosan okso- (piridon) shaklda, qutbsiz erituvchilar va gaz fazada esa gidroksi-shaklda bo'ladi:

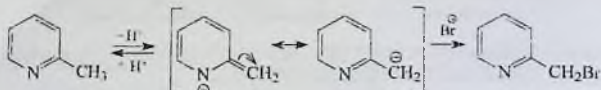


Bundan farqli o'laroq α - va γ -aminopiridinlarda amino-shakl barqaror:

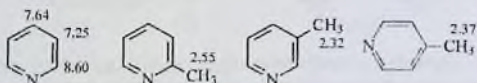


Ularda elektrofil almashinish reaksiyalari OH yoki NH₂-guruhlarga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda sodir bo'ladi.

Piridinning α - va γ -metil (alkil) hosilalaridagi CH₃ guruhning H atomlari kuchli nukleofil reagentlar (masalan, NaNH₂, C₆H₅Li) ta'sirida deprotonlanadi, hosil bo'ladigan anion elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi:

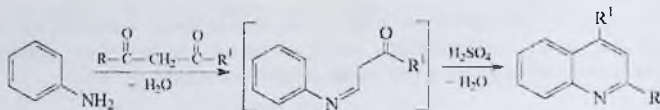


Piridin va metilpiridinlarning ¹H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

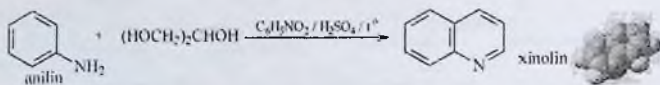


7. Jipslashgan olti a'zoli geterohalqali birikmalar

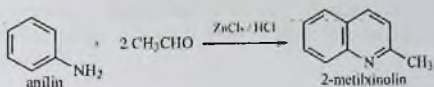
Benzol halqasi bilan jipslashgan piridin - *xinolin* - noxush hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib suv, etanol, efir va boshqa organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi, suyuq.T. -16 °C, qayn.T. 237°C. U suv bug'i bilan haydaladi. Xinolin toshko'mir smolasidan olinadi. Xinolinning 2- va 4-holatlarida o'rinbosarlar tutgan hosilalarini anilinning β -diketonlar bilan kislotali muhitdagi kondensatsiyasidan olish mumkin (Komb).



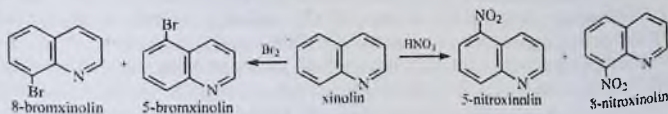
Anilin va α -holatda o'rinbosar saqlamagan anilinlarga sulfat kislotada muhitda glitserin va nitrobenzol ta'sirida ham xinolinlar olish mumkin (Skraup sintezi):



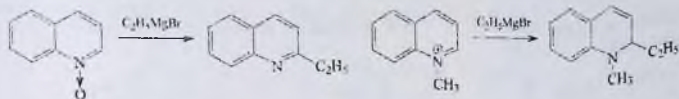
Piridin halqasida alkil o'rinbosarlar tutgan xinolinlar aromatik aminga aldegid ta'sir ettirib olinadi (Dyobner-Miller):



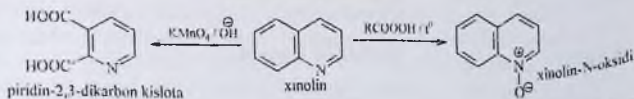
Xinolinning asoslilik xossasi (pK_a 4.9) anilindan yuqori, piridindan kam bo'lib, unga alkilgalogenidlar ta'sirida to'rtlamchi xinolini tuzlari hosil bo'ladi. Xinolin kimyoviy xossalari jihatidan piridinni eslatadi. Uning molekulasida elektron zichlik benzol yadrosi tomon siljigan. Elektrofil (5- va 8-holatlarda) va radikal almashinish reaksiyalari xinolinning benzol yadrosida piridining nisbatan oson boradi:



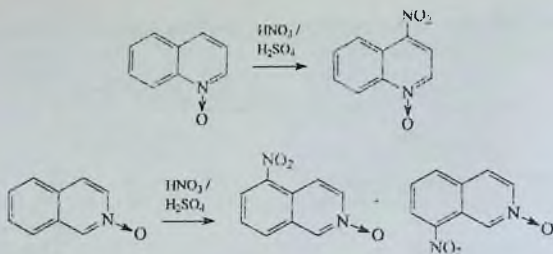
Uning nukleofil almashinish reaksiyalari odatda xinolinning piridin halqasida, piridining nisbatan shiddatliroq boradi. Masalan, unga NaNH_2 ta'siri (*Chichibabin reaksiyasida*) 2-aminoxinolin olinadi. Mos ravishda izoxinolinidan 1-aminoizoxinolin hosil bo'ladi. Xinolini litiy- yoki magniyorganik birikmalar ta'sirida alkilash va arilash, KOH yoki ishqoriy metall gipoxloritlari ta'sirida gidroksillash reaksiyalari 2-almashgan xinolinlarga olib keladi. Piridindagi kabi xinolin va izoxinolinlarning N-oksidlari nukleofil almashinish osonlashadi. Nukleofil birikish reaksiyalarida esa alkilxinoliniy va -izoxinoliniy tuzlari faoldir.



Xinolin va uning hosilalariga KMnO_4 ta'sir qilinganda benzol halqasi oksidlanishga uchraydi. Peroksidlar ta'sirida N-oksidlari hosil bo'ladi:



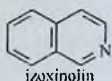
N-Oksid hosil bo'lishi xinolin va izoxinolin yadrolarining reaksiya qobiliyatida sezilarli o'zgarishlarga olib keladi. Masalan, elektrofil almashinish nisbatan yumshoq sharoitlarda boradi. Nitrolash reaksiyasi xinolin-N-oksidning 4-, izoxinolin-N-oksidning 5- va 8-holatlarida (9:1 nisbatda) kuzatiladi. Bu xinolin-N-oksiddan farqli o'laroq izoxinolin-N-oksidda protonlangan shaklning reaksiyada qatnashishi bilan tushuntiriladi.



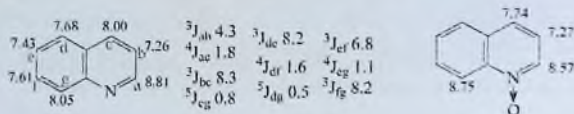
Xinolin oltinigugurt va fosfor erituvchisi sifatida, organik bo'yoqlar sintezida ishlatiladi. Uning hosilalari (plazmotsid, xinin) tibbiyotda qo'llaniladi.

8-Oksixinolin (oksixinolin, oksin) C_9H_7NO , och-sariq kristall, suyuq.T. 75-76°C, organik erituvchilarda, kislotada va ishqorlarda eriydi, suvda kam eriydi. 8-Oksixinolinda asoslilik xossa xinolinga nisbatan kuchli ifodalangan. U ko'pchilik metall ionlari bilan suvda kam eriydigan ichki kompleks [xelat, masalan, $Mg(C_9H_6ON)_2$, $Al(C_9H_6ON)_3$] tuz hosil qiladi. 8-Oksixinolinning bu xossasidan analitik kimyoda metallarni (Al, Zn, Cd, Mg) miqdoriy aniqlash va ajratishda foydalaniladi. 8-Oksixinolinning ayrim hosilalari fungitsid [masalan, $(C_9H_6ON)_2Cu$] va antiseptik (masalan, xinozol, enteroseptol, yatren) xossaga ega.

Izoxinolin – rangsiz kristall modda, suv, etanol, dietilefiri, xloroform va benzolda eriydi, suyuq.T. = 24.6°C:



Xinolin va uning N-oksidi 1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

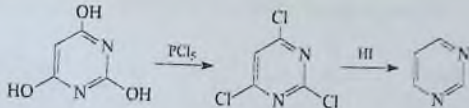


8. Pirimidin guruhi

Bu guruhga ikkita geteroatom saqlagan quyidagi birikmalar kiradi:

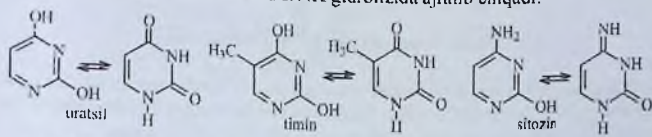


Pirimidin ($C_4N_2H_4$, 1,3- yoki m-diazin, miazin) o'ziga xos hidli rangsiz kristall modda. Uning ikkita azot atomi ham asoslik xossasini namoyon qiladi. Pirimidin galogenalmashgan hosilalarini qaytarish orqali olinadi. Masalan, barbitur kislotasini PCl_5 bilan ishlab olingan 2,4,6-trixlorpirimidindan III yoki $H_2/Pd/C$ ta'sirida pirimidin olinadi.

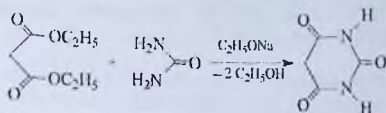


Pirimidinning elektrofil almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyati ikkita N atomining elektronakseptorlik ta'siri (2,4,6-holatlarda) natijasida qiyinlashgan bo'ladi. Masalan, pirimidinni nitrolash va sulfolash qiyin, u tuz holida 5-holatda bromlanadi. Elektrofil almashinish elektrondonor o'rinbosarlar mavjud bo'lganida 5-holatda boradi. Alkilgalogenidlar, trietiloksoniy borftoridi ta'sirida pirimidin to'rtlamchi N-pirimidiniy tuzlarini, H_2O_2 va nadvkislotalar ta'sirida N-oksadini hosil qiladi. Azot tutgan nukleofillar ta'sirida pirimidin halqasi ochiladi, keyinchalik halqa qayta hosil bo'ladi. Masalan, pirimidinning qattiq sharoitlarda gidrazin bilan o'zaro ta'siridan pirazol, metilamin bilan esa 3-etil-5-metilpirimidin olinadi. Halqadagi elektron zichlikning kamligi pirimidinning nukleofil reagentlarga nisbatan faol bo'lishiga olib keladi. Ular halqaning 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga hujum qiladi. Masalan, litiyorganik birikmalar va Grinyar reaktivlari pirimidinga birikadi va 4-almashgan 3,4-digidropirimidintar hosil bo'ladi.

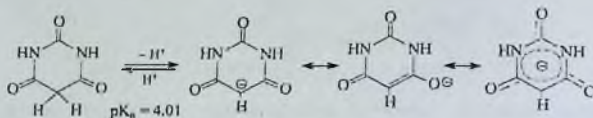
Pirimidin halqasi biologik muhim birikmalardan nuklein kislotalar, ba'zi vitaminlar, dori preparatlari tarkibiga kiradi. Masalan, 1,3,5-trigidroksipirimidin hosilalari - *barbituratlar* uyqu chaqiruvchi, tutqanoqqa qarshi va narkotik ta'sirga ega. Uratsil, timin va sitozin nuklein kislotalarning tarkibiy qismi bo'lib, *pirimidin asoslari* deb ataladi. Ular RNK va DNK gidrolizida ajralib chiqadi:



Barbitur kislotasi (2,4,6-trigidroksipirimidin) rangsiz kristall, suyuq, T. 248°C (parchalanadi). Sovuq suvda va etanolda kam, qaynoq suv va efrida yaxshi eriydi. suvdan qayta kristallanadi. Uning tuzlari *barbituratlar* deyiladi. Dastlab u mochevina va malon kislotalarining kondensatsiyasidan sintez qilingan (Bayer, 1864y). Bayer usulining zamonaviy shaklida malon kislotasining dietil efiri va natriy etilatdan foydalaniladi:

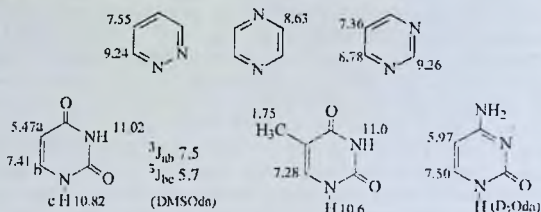


Shu usulda malon kislotasining C-almashgan efilaridan 5-almashgan barbituratlar olinadi. Barbitur kislotasi va 5-monoalmashgan barbituratlar uchun ikki xil tautomer shakli mavjud: aromatik bo'lmagan pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion va aromatik 2,4,6-tridrokspirimidin, eritmada ular orasidagi muvozanat noaromatik shakl tomon siljigan. Barbitur kislotasining deprotonlanishidan barqaror aromatik anion hosil bo'lishi uning kislotalik xossalarini belgilaydi:



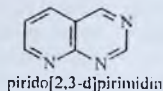
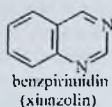
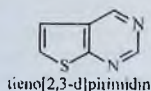
Aromatik tuzilish saqlangan holda ikkinchi bosqichda deprotonlanish energetik jihatdan qulay emas, shuning uchun barbitur kislotasi 1 asosli kislota kabi titrlanadi.

Piridazin, pirazin va pirimidinlarning 1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:



9. Benz-, tieno-, pirido[2,3-d]pirimidinlar

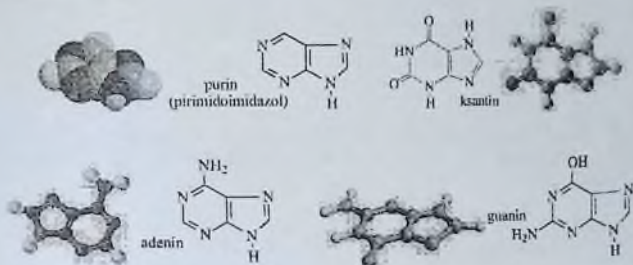
O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi institutida (O'zR FA O'MKI) tiofen, benzol va piridin halqalari bilan jipslashgan geterohalqali birikmalar kimyosi atroflicha o'rganib kelinadi. Masalan:



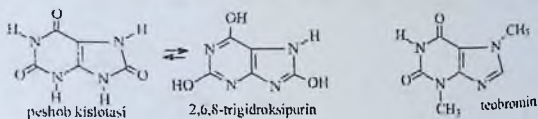
Ularining olinishi, elektrofil va nukleofil reagentlar bilan ta'siri va boshqa ko'plab qiziqarli reaksiyalarini o'z ichiga olgan ma'lumotlar ustoz professor H.M. Shohidoyatov (1941-2015) rahbarligida boshlangan.

10. Purin guruhi

Pirimidin va imidazol halqalari jipslashganda purin yadrosi hosil bo'ladi. *Purin* ($C_5N_4H_4$, imidazo[4,5-d]pirimidin) hosilalaridan *adenin* (6-aminopurin) va *guanin* (2-amino-6-gidroksipurin) nuklein kislotalari tarkibiga kiradi va *purin* asoslari deb ataladi:



Peshob (siydik) kislotasi, *kofein* (choy, qahva tarkibida) va *teobromin* (kakaoda) purin yadroli alkaloidlardir. Peshob kislotasi kuchsiz kislotalik xossa namoyon qiladi va bir nechta tautomer holatlarda bo'ladi:



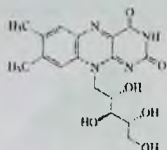
11. Pteridin guruhi

Tarqalishi va ahamiyati jihatidan purin asoslaridan keyingi o'rinni egallagan *pteridin*lar halqasida pirimidin va pirazin halqalari kondensirlangan holda bo'ladi:



Pteridin halqasi erkin holda kuchli elektronakseptor hisoblanadi, qaytarilgan shakllari esa elektrondonor xususiyatga ega. Qaytarilgan va oksidlangan

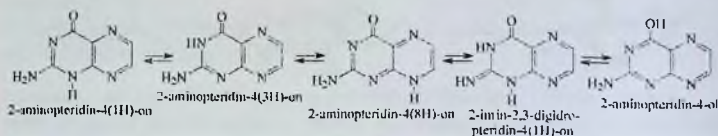
shakllarning bir-biriga o'tishi oson bo'lganligi sababli, pteridinlar tirik organizmdagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida elektron va H⁺ tashuvchi vazifasini (masalan, riboflavinlar) bajaradi.



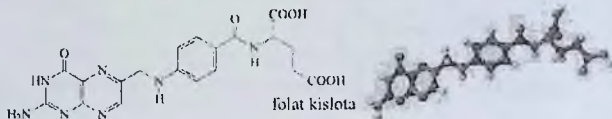
Riboflavin
(7,8-dimetil-10-[(2S,3S,4R)-2,3,4,5-tetrahidroksipentil]-benzof[4,3-f]pteridin-2,4-dion) tuzilishi va eritmasining ko'rinishi



Pteridin molekulasining 2- va 4-holatlarida amino va keton guruhlar saqlagan hosilasi - pterinning 5ta tautomer shakli mavjud bo'lib, ular quyidagicha nomlanadi:

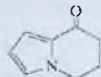


2-Aminopteridin-4-onning muhim hosilalaridan biri folat kislotadir:

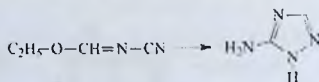


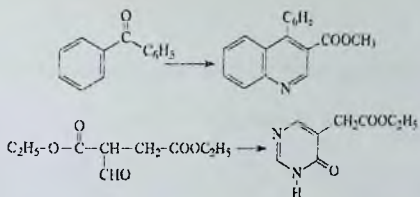
Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi qaysi birikmalarni aromatik geterotsikllar qatoriga kiritish mumkin?



2. Berilgan o'zgarishlarni amalga oshirish uchun kerak bo'ladigan reagentlarni aniqlang:





3. Tiofen toshko'mir tarkibidagi benzol bilan ifloslangan bo'ladi va haydash jarayonidan undan ajralmaydi. Tiofenni benzoldan kumyoviy tozalashda ishlatiladigan reaksiya tenglanasini yozing.

4. Fisher reaksiyasi sharoitida quyidagi birikmalardan indolning qanday hosilalari olinadi:

a) metilelketonning p-nitrofenilgidrazoni, b) atsetonning p-xlorfenilgidrazoni, d) siklogeksanonning fenilgidrazoni. c) pirouzum kislotasining p-metoksifenilgidrozoni.

XXII BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

1. Metalorganik birikmalar

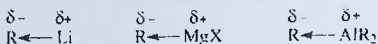
Metalorganik birikmalar (MOB) organik va noorganik birikmalar orasidagi moddalar bo'lib, *metalorganik kimyo* fanining tadqiqot sohasi hisoblanadi.

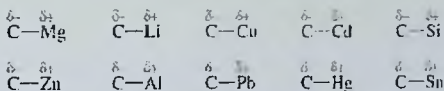
1.1. Asosiy guruh elementlarining birikmalari

Bu birikmalarning fizikaviy xossalari metall-uglerod (M-C) bog'i tabiatiga bog'liq. Ion bog'li MOB larning suyuqlanish temperaturasi yuqori, uchuvchanligi kam, qutbsiz erituvchilarda eruvchanligi kam bo'ladi. Hg, Sn, Pb kabi metallarning birikmalari sof organik birikmalarnikiga o'xshash bo'lib, uchuvchan, inert organik erituvchilarda eriydi, suyuqlanish temperaturasi past, metallarning dastlabki alkil hosilalari – haydaluvchan suyuqliklardir. Aromatik MOB odatda qattiq moddalar bo'ladi. MOB olish usullari:

1. Metallning alkil- va arilgalojenidlar bilan ta'siridan MOB (asosan Li va Mg organik birikmalar) olinadi. Oksidlanish darajasi +1 bo'lgan metallar aralash MOB hosil qiladi. Metall qotishmalarini (Hg, Sn yoki Pb bilan Na yoki Mg) qo'llash (metallash) natijasida simmetrik alkil (Hg, Sn va Pb ning) birikmalari olinadi.
2. Litiy va magniy organik birikmalarning metall tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usulda ishqoriy va ishqoriy-yer metallaridan tashqari barcha metallarning to'la yoki aralash organik birikmalarini olish mumkin.
3. Yuqori reaksiyon faollikka ega bo'lgan MOB (LiOB, MgOB kabi) HgR₂ larning metallar bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi.
4. Diazosul (Nesmeyanov reaksiyasi) – metall kukunlarining arildiazoniy qo'sh tuzlari bilan o'zaro ta'siri asosiy guruh og'ir metallarining aromatik birikmalarini olishda qo'llaniladi.
5. Tarkibida C=C qo'sh bog'i tutgan organik birikmalarning Al, Sn va ba'zi boshqa metall gidridlari bilan o'zaro ta'siri.
6. Faol vodorod atomiga ega bo'lgan uglevodorodlar va ba'zi geterotsiklik birikmalarning metallar va ularning tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usul Na va K ning atsetilen, siklopentadien, inden, fluoren, arilalkenlar, tiopen bilan hosilalarini olishda ishlatiladi. Aromatik va geteroaromatik birikmalarning Hg tuzlari bilan o'zaro ta'siri simob-organik birikmalar olishda keng ishlatiladi.

Yuqoridagi usullarning birida tayyorlangan MOB odatda, keyingi sintez uchun ishlatiladi. Ularning kimyoviy xossalari M-C bog'i qutbliligi belgilaydi.





M-C bog'i qutbliligi va reaksiya qobiliyati davr raqami ortishi bilan IIb va III guruh metallari birikmalarida kamayadi, I, IIa, IV va V guruh metallarining birikmalarida esa ortadi.

Metall atomiga bog'langan guruh karbanion tabiatiga ega bo'lib, elektrofil reagentlar tomonidan, metall atomi esa nukleofil reagentlar tomonidan hujumga uchraydi.

Bu birikmalarning asosiy kimyoviy o'zgarishlari (oksidlanish, gidroliz, kislotalar, galogjenlar va tuzlar bilan o'zaro ta'sir) M-C bog'i uzilishi bilan sodir bo'ladi. Shuningdek, ular qo'sh bog'ga birikish, disproporsiyalanish, anionsimon qismlarning almashinishi kabi reaksiyalarga ham kirishadi.

Faol MOB funksional guruh saqlovchi organik birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. M-C bog'i uzilishi hisobiga boruvchi bu reaksiyalar organik sintezda keng ishlatiladi. II-IV guruh metallarining birikmalari uchun radikallarning qayta taqsimlanishi xarakterlidir. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari birikmalari CO₂ bilan ta'sirlashib, karbon kislota tuzlarini hosil qiladi. I-III guruh metallari birikmalari turli asoslar (efirlar, aminlar) bilan barqaror komplekslar hosil qiladi (masalan, MZnR₃, MAIR₄, M – ishqoriy metall).

I-Guruh. Litiyorganik birikmalar (LOB) Li-C bog'iga ega. Datslabki metil-, etil- va *uchl.* butil-litiylar rangsiz kristallar, C₇-C₁₂ vakillari qovushqoq suyuqliklar, yuqori vakillari esa yuqori temperaturada suyuqlanadigan parafinsimon moddalardir. Ular uglevodorodlarda va efirlarda yaxshi eriydi (CH₃Li dan tashqari). Aril- va alkinil-litiylar rangsiz yoki sarg'ish rangli qattiq moddalar bo'lib, uglevodorodlarda erimaydi, efirlarda eriydi. Qattiq, gaz fazalarda va eritmada RLi molekullari assotsiatlar hosil qiladi. Kuchli solvatlovchi erituvchilarda RLi assotsiatlari (CH₃Li bundan mustasno) kamayadi, ularda LOB monomer yoki dimer holida mavjud bo'ladi.

Siklogeksan eritmasida
n-C₄H₉Li geksamer,
dietilefirda esa tetramer
assotsiat hosil qilsa, *uchl.*-
C₄H₉Li uglevodorod
erituvchilarida faqat tetramer
holatda bo'ladi.

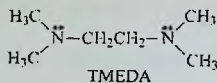
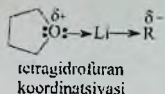


n-Butillitiiy
tetrameri

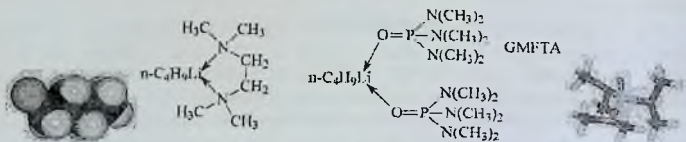


n-Butillitiiy
geksameri

Benzillitiiy benzolda dimer, tetragidrofuranda monomer holatda bo'ladi. LOBning assotsiatlanish darajasi qanchalik kam bo'lsa, reaksiya qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. Shuning uchun reaksiyalarda erituvchi tanlash muhim ahamiyatga ega. Donor (asos) erituvchilar assotsiatlanish darajasini kamaytirishi hisobiga LOBning reaksiya qobiliyatini oshiradi. Erituvchining metall bilan koordinatsiyasi natijasida karbanion faollashadi. Masalan:

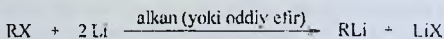


N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin $(\text{CH}_3)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (TMEDA) va 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan (DABTfO) kabi bidentant ligandlar, geksametilfosfortriamid va tetragidrofuran kabi elektrondonor erituvchilar LOB reaksiyon qobiliyatiga kuchli ta'sir ko'rsatadi (asosligini oshiradi):



Eritmada C-Li bog' tabiati ko'pmarkazli qutbli kovalent bog'dan ion bog'gacha o'zgarishi mumkin, sistemada kontakt ion juftlari RLi^+ , erituvchi yordamida ajralgan ion juftlari $\text{R}^-\text{S/Li}$ (S - erituvchi) va ionlar R^- , Li^+ ham bo'ladi.

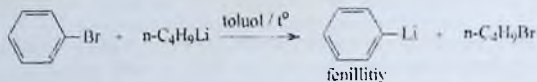
Alkilbromid yoki -xloridlarining organik erituvchida Li bilan o'zaro ta'siridan LOB olishda foydalaniladi. Masalan, CH_3Li va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ olish uchun mos ravishda CH_3Br va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ishlatish mumkin. Reaksiya yakka elektron ko'chishi mexanizmidagi oraliq anion radikali $\text{RHal}^{\cdot-}$ hosil bo'lishi bilan boradi. Uning Li yuzasida parchalanishi RLi ni beradi:



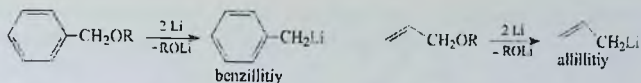
LOB yordamida uglevodorodlarni metallash odatda CH_3Li , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ va uchl.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ aralashmasi, ba'zan LiNR_2 ta'sirida ham olib boriladi:



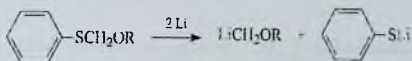
Reaksiya muvozanati kislotaligi yuqoriroq bo'lgan uglevodorodning LOB hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Muhit asosligining ortishi reaksiyaga ijobiy ta'sir qiladi. Masalan, benzol odatdagi sharoitda qiyin metallanadi, lekin xelatlovchi amin - TMEDA qo'shilganida oson metallanadi. Aromatik ArH uglevodorodning Li metali bilan dietil efiridagi ta'siridan yorqin rangli, paramagnit xossali LOB $[\text{Ar}]^-\text{Li}^+$ hosil bo'ladi:



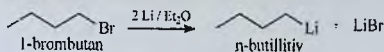
Benzil- va allililitiyalar olishda qo'shimcha reaksiyalar ketmasligi uchun efirlardan foydalaniladi:



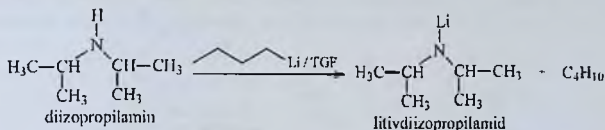
Sulfidlar efirlarga nisbatan oson qaytariladi:



To'yingan alkilittiy birikmalari alkilgalogenidlarning Li metali bilan to'g'ridan-to'g'ri ta'sirlashishi natijasida hosil bo'ladi:



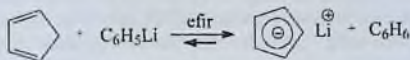
Harakatchan vodorod (masalan, diizopropilaminda) litiyga almashirilishi ham mumkin, bunda LDA hosil bo'ladi:



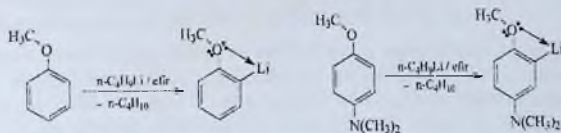
LOB ta'sirida CH-kislotalarni metallash Brenstedning kislota-asos reaksiyasi turiga kiradi. Reaksiyada alkilittiy birikmalari asos sifatida qatnashadi:

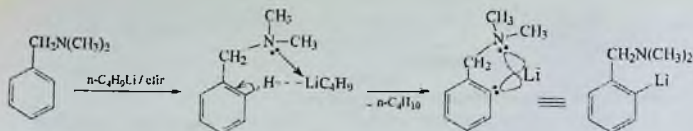


Arenlar, olefinlar va boshqa CH-kislotalarni metallash reaksiyasi kislota va asos orasidagi pK_a farqi qanchalik katta bo'lsa, shunchalik oson boradi (muvozanat o'ngga siljiydi):

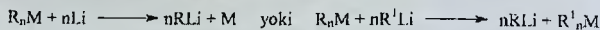


Aromatik substrat tarkibidagi elektronakseptor (-I) o'rinbosarlar ta'sirida metallash *orto*-holatda sodir bo'ladi. Bu nafaqat o'rinbosarning induksion ta'siri, balki uning metall bilan koordinatsion bog' hosil qilishi tufayli ham reaksiya shu yo'nalishda boradi:

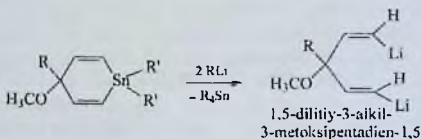
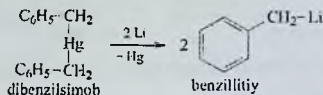




Ko'pgina elementorganik birikmalarga Li metali yoki alkilittiy ta'sir qilinganda, ular LOB hosil qilib parchalanadi:

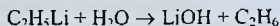


bunda M – nisbatan elektromanfiyligi Li dan katta element (Hg, Si, Sn, Pb, Sb, Cd, Bi, Zn);



Kimyoviy xossalari jihatidan LOB Grinyar reagentlariga yaqin. Qizdirilganda parchalanadi yoki α -eliminirlanadi. Masalan: CH_3Li 250°C da CH_4 va CH_2Li_2 ga parchalanadi. LOB havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Toza holda ajratilgan CH_3Li va $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ birdaniga portlash bilan yonadi, R tarkibidagi C atomlari soni ortib borishi bilan alanganlash qobiliyati kamayadi, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ havoda yonmaydi. LOB efridagi eritmalari O_2 ta'sirida ohista oksidlanadi, gidrolizdan so'ng organik gidroperoksidlarga aylanadi.

Suv, nam erituvchilar, havodagi nam, mineral kislotalar, spirtlar, triospirtlar LOB eritmalarini parchalaydi. Individual LOB suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyadan uglevodorodlar tarkibidagi kam miqdordagi suvni aniqlashda foydalaniladi.

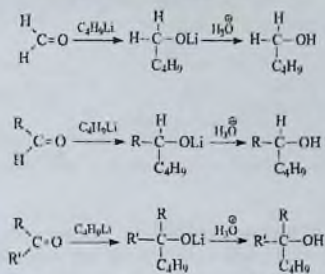


LOBni D_2O ta'sirida parchalash organik molekula tarkibiga deyteriy kiritishning qulay usulidir:

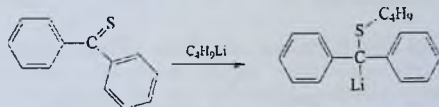


LOBlar galogenlar bilan eritmada RHal va LiHal , yuqori bosim ostida H_2 bilan qaytarilganda – RH va LiH hosil qiladi. Alkali oddiy efrilar bilan ta'sirlashganda AlkH, AlkOLi va olefinlarga aylanadi. LOB TGF bilan gidrolizdan so'ng $\text{R}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ olinadi. Past haroratda CO RLi bilan ketonlar R_2CO , xona haroratida esa murakkab aralashma hosil qiladi, undan CO_2 bilan gidrolizdan so'ng RCOOH olinadi. Formaldegid RLi bilan (reaksiya mahsulotining gidrolizidan

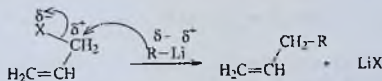
keyin) birlamchi spirtlar, boshqa aldegidlar bilan – ikkilamchi spirt, keton va murakkab efirlar bilan – uchlamchi spirtlar hosil qiladi.



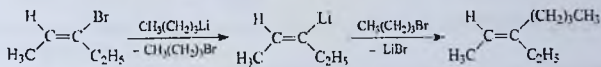
Grinyar reaktivlariga nisbatan LOB fazoviy tuzilishi murakkab spirtlarni sintez qilishda ustunlikka ega. Xuddi shunday reaksiyalarni C=S guruhi saqlagan birikmalar bilan olib borilganda yuqoridagilardan farq qilib, Li uglerod atomiga birikadi:



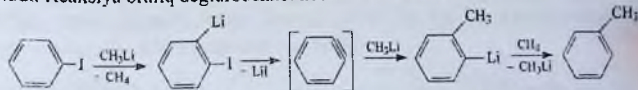
Allil va propargilgalogenidlarga LOB ta'sirida qayta guruhlanish bilan boradigan γ -alkillash sodir bo'ladi. Reaksiya S_N2 mexanizmda boradi:



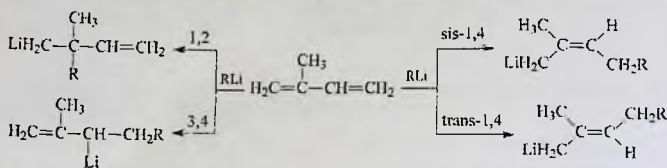
Vinilyodid va vinilbromid Ni, Pd katalizatorligida alkilittiyar bilan nukleofil almasbinish reaksiyalariga kirishadi. Reaksiya qo'sh bog' konfiguratsiyasining o'zgarishligi bilan boradi:



Metillitiy Pd katalizatorligida yodbenzol bilan o'zaro ta'sirlashib toluol hosil qiladi. Reaksiya oraliq degidrobenzol hosil bo'lishi bilan ketadi:

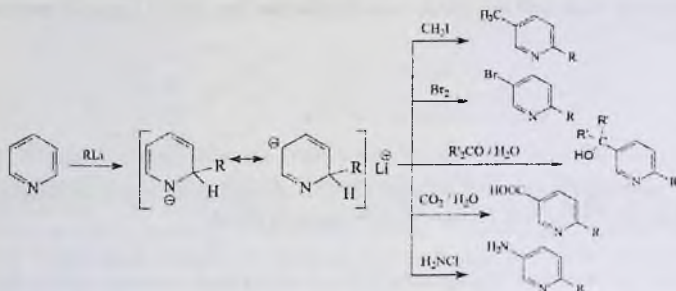


LOB C=C qo'sh bog'ga birikadi. Kon'yugirlangan qo'sh bog'larda reaksiya oson ketadi va 1,2-, 3,4- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Butillitiy izoprenga 1,4-holatda stereospetsifik birikadi.

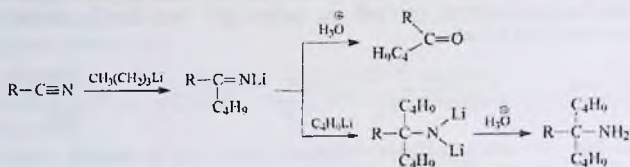


Ajralgan qo'sh bog'li birikmalarga birikish maxsus sharoitlarni (xelatlovchi qo'shimchalar, bosim) talab qiladi. LOB ta'sirida kon'yugirlangan dienlar va stirol polimerlanadi (ushbu anion polimerlanish sanoatda ishlatiladi).

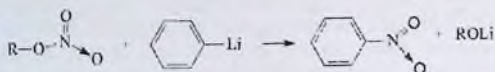
LOBning C=N qo'sh bog'iga ham birikadi. Masalan, piridinga LOB birikishi odatda 1,2-holatda borib, 2,5-almashgan piridinlar olish imkonini beradi:



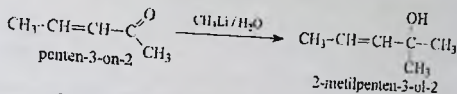
Nitrillar RCN va iminlar R₂C=NR' bilan LOB (reaksiya mahsulotining gidrolizidan so'ng) tegishli ketonlar va aminlarni hosil qiladi:



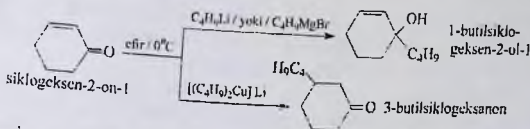
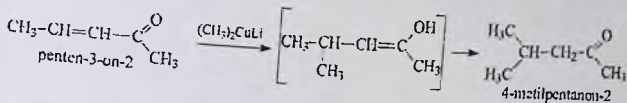
Aalkilnitratlarga arillitiy ta'sirida aromatik nitrobirikmalar sintez qilish mumkin:



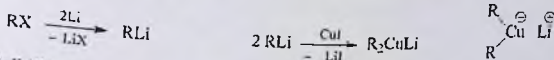
LOBning (qattiq Lyuis asosi) α, β -to'yinmagan karbonil birikmalarga ta' (nukleofil birikish) faqat 1,2-birikish mahsulotiga olib keladi (*zaryad bo'yic nazorat qilinadigan reaksiya*):



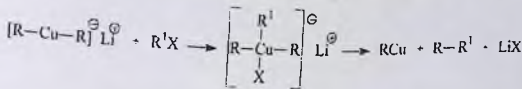
Dimetillitiy kupratning (yumshoq Lyuis asosi) birikishidan esa faqat 1,4-birikish mahsuloti (*termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya*) olinadi:



Kupratlarning asosiligi alkilittiy asosiligidan sezilarli darajada kamligi sababli ular ishlatilganda substratdan proton ajralishi, tortib olinish kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu esa litydialkilkupratlarni organik sintezda ishlatishga keng yo'l ochib beradi. Lity dialkil-kupratlar quyidagi sxema asosida sintez qilinadi:

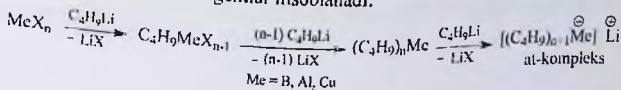


Lity dialkilkupratlar laboratoriya sharoitida alkanlar sintezida ishlatiladi.

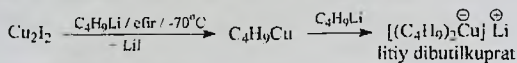


Gilman reagentining alkilgalogenid bilan o'zaro ta'siri Cu(III) oraliq mahsulot hosil bo'lishi bilan boradi.

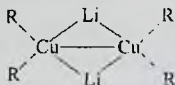
LOBning Li ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan metal tuzlari bilan o'zaro ta'siridan yangi metalorganik birikmalar olinadi. Ortiqcha RLi ishlatilganda metall bilan bog'langan alkil guruhlari soni metalning valentligidan bittaga ortiq bo'lgan "at-kompleks"lar hosil bo'ladi. B, Al va Cu larning at-komplekslari organik sintezda muhim reagentlar hisoblanadi:



Kupratlarni mis(I)galogenidlarining (Cl, Br, I) LOB bilan past haroratdagi ta'siridan olinadi. Dastlab beqaror, yorug'lik va qizdirish natijasidan oson parchalanadigan alkilmis, so'ngra at-kompleks hosil bo'ladi:



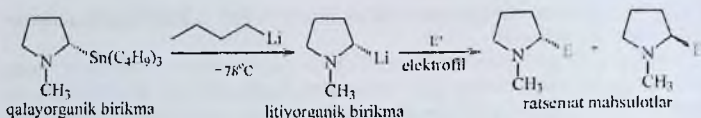
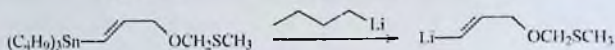
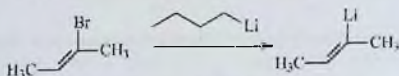
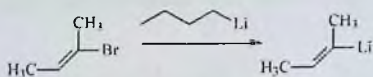
Alkillitiy kupratlar organik sintez amaliyotiga Kori, Xaus va Norinanlar tomonidan kiritilgan. Litiy dialkilkupratlarning efir va tetragidrofurandagi dimerlariga quyidagicha tuzilish formulasi taklif etilgan:



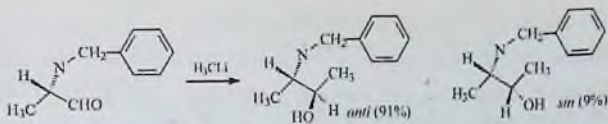
Organik sintezda LOB alkillovchi va metallovi agentlar, sanoatda esa dienlarning stereospetsifik polimerlanishi va to'yinmagan birikmalarning sopolimerlanishida initsiatorlar sifatida qo'llaniladi.

Litiyorganik reagentlar (R-Li) organik sintezda asoslar yoki nukleofillar sifatida ishlatiladi. Ular ishtirokidagi reaksiyalar odatda past haroratda (-78°C) TGF, efir yoki TMEDA kabi erituvchilarda olib boriladi, bunda ularning ta'siri qutbsiz (geksan) erituvchilardagiga nisbatan yuqori bo'ladi.

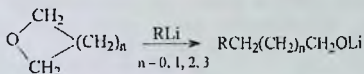
Litiyorganik reagentlardan foydalanib turli ratsemat birikmalarni sintez qilish mumkin. Masalan:



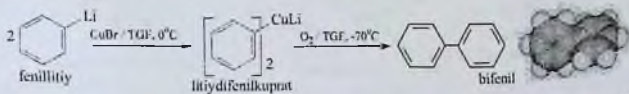
Alanindan olingan aldegidga litiyometilal ta'sirida *anti*-mahsulot miqdori ko'p bo'lgan diastereomerlar aralashmasi hosil bo'ladi:



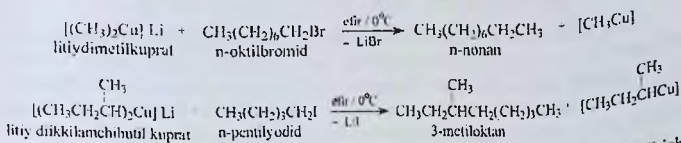
“Qattiq” tabiatli litiyorganik reagentlar elektrofil birikmalar bilan nukleofil sifatida reaksiyaga kirishadi.



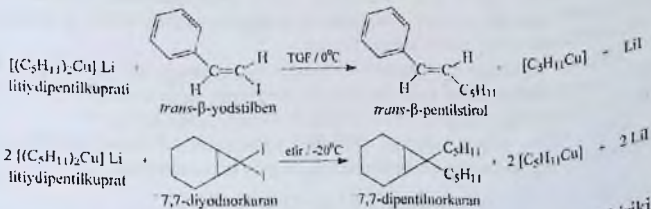
Litiyorganik birikmalar bifenil hosilalarini olishda ham ishlatilishi mumkin:



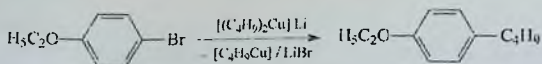
Tarkibida alkil, alkenil va aril radikalari tutgan kupratlar organik galogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalariga kirishib nosimmetrik uglevodorodlar hosil qiladi. Reaksiyalar yuqori unum bilan boradi, qo‘shimcha mahsulotlar chiqishi juda kam holatlarda sodir bo‘ladi. Masalan, zamonaviy organik kimyoda ushbu reaksiyalar Vyurs reaksiyalarini anolda siqib chiqardi deyish mumkin:



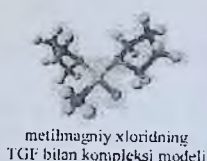
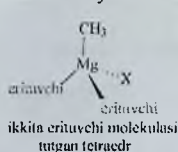
Dialkil- va dialkenilkupratlarning vinilgalogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalarida vinil uglerod atomining konfiguratsiyasi to‘liq saqlanadi:



Dialkilkupratlarning arilbromid va arilyodidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalarida galogenlar alkil guruhlariga almashinadi:



H-Guruh. Magniyorganik birikmalar (MgOB) tarkibida Mg-C bog'i mavjud. Bular asosan simmetrik R_2Mg va aralash RMgX tarkibli Grinyar reagentlaridir. Ular rangsiz kristall yoki qovushqoq suyuqlik holatida bo'ladi. Efir eritmasida olinadi va ishlatiladi. Odatda erituvchi efir asosiy moddadan to'la ajratilmaydi, vakuumda 100°C da doimiy massaga keltirilgan RMgHal tarkibi MgHal_2 va $[\text{R}_2\text{Mg}]_n$ aralashmasidan iborat; qattiq holda ajratilgan kompleks tarkibida 1:1 yoki 1:2 nisbatda erituvchi ham bo'ladi:



MgOBlarning eritmada turli shakllarning o'zaro muvozanatida bo'lishi *Shlenk muvozanati* deb ataladi.

Ikkita metilen guruhi saqlovchi RMgHal 100°C dan yuqorida qizdirilganda β -elimirlanish usulida parchalanadi:



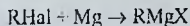
R_2Mg birikmalari rangsiz qattiq moddalardir, qizdirilganda suyuqlanmasdan parchalanadi. To'yingan uglevodorodlarda kam, benzolda yaxshi eriydi. Odatda qutbli muhitda erituvchi bilan kompleks holida (1:1 yoki 1:2) kristallanadi, RMgHal dan farq qilib erituvchi vakuumda oson ajratiladi. Kristall holda R_2Mg ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) alkil guruhlari ko'prik bo'lgan chiziqsimon polimer tuzilishiga ega. Uglevodorodlarda R_2Mg dimer yoki trimer, efir yoki TGFda solvatlangan monomerlar shaklida bo'ladi. Yuqori konsentratsiyalarda esa R_2Mg assotsiatsiyalanadi. Mg-C bog'i eritmadagi R_2Mg larda kovalent tabiatga ega, lekin geksametapolda sezilarli darajada ionlashgan bo'ladi. Efir eritmasida $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ kontakt ion juftlar shaklida bo'ladi.

R_2Mg larning kinyoviy xossalari RMgHal larga o'xshash, ammo R_2Mg bilan olib borilgan reaksiya tezligi katta bo'ladi. α, β -to'yingan ketonlarga R_2Mg 1,2-birikish reaksiyalariga, RMgHal esa 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

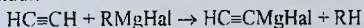
R_2Mg olish uchun efirdagi RMgHal eritmasini dioksan yordamida cho'ktiriladi yoki simob organik birikmalarga magniy ta'sir ettiriladi:



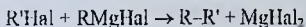
Grinyar reaksiyasi Mg organik galogenidlar (RMgX , Grinyar reagentlari) ishlatib organik birikmalar sintez qilish usulidir. Kerakli reagentlar quyidagi reaksiya yordamida olinadi:



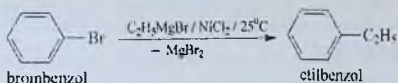
Harakatchan II atomiga ega birikmalardan Grinyar reagenti olish almashinish reaksiyasiga asoslanadi:



Alkilmagniygalogenidlarni Vyurs - Grinyar usulida sintez qilish uglevodorodlar hosil bo'lishi bilan boradi:



Oraliq metall (Fe, Co, Ni, Ag) tuzlarining katalitik miqdorlari ishtirokida MgOB organik galogenidlar bilan kross-birikish (Karash reaksiyasi) reaksiyasiga kirishadi. Masalan:



Magniyorganik galogenidlarning reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lsada oddiy alkenlar yoki $\text{RC}\equiv\text{CR}$ tipidagi alkinlarga birikmaydi. Terminal $\text{RC}\equiv\text{CH}$ alkinlar $\text{RC}\equiv\text{CMgX}$ hosil qiladi. Birikish akseptor guruhlarga ta'sirida (masalan, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$) yoki ichki to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan birikmalarda oson sodir bo'ladi:

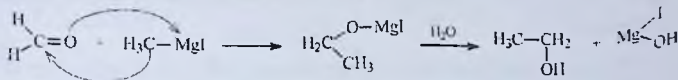


1-(4-septinil)magniy bromid

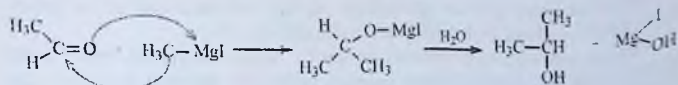
MgOB qutblangan qo'sh bog'li (masalan, $\text{C}=\text{O}$, CN , $\text{C}=\text{S}$) birikmalar bilan reaksiyalarga kirishadi.

Formaldegid, etilen oksid yoki etilenxloridning RMgHal bilan ta'siri natijasida birlamchi spirtlar, boshqa aldegid va formiat efilaridan ikkilamchi spirtlar, ketonlar, angidridlar, xlorangidridlar va murakkab efilar ishlatilganda esa uchlamchi spirtlar olinadi.

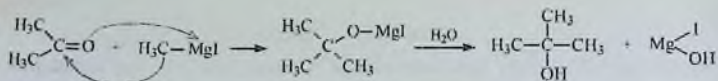
1. Formaldegiddan birlamchi spirtlar sintezi:



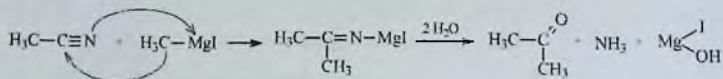
2. Aldegidlardan ikkilamchi spirtlar sintezi:



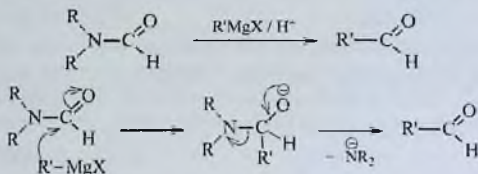
3. Ketonlardan uchlamchi spirtlar sintezi:



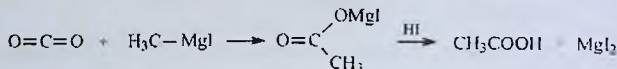
4. Nitrillardan dastlab imin hosil bo'ladi, so'ngra uning gidrolizidan ketonlar olinadi:



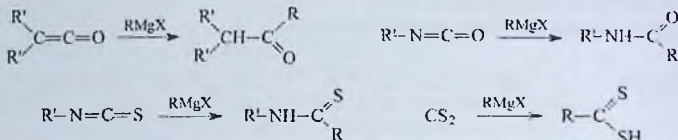
Angidrid va xlorangidridlarning maxsus sharoitlardagi RMgHal bilan o'zaro ta'sirlaridan ketonlar sintez qilinadi. Bu maqsadda ko'proq kislota amidlari va nitrillar ishlatiladi. Buvo reaksiyasini Komins takomillashtirib chumoli kislota amidlaridan aldegidlar olgan:



5. RMgX va CO_2 o'zaro ta'siridan karbon kislotalar sintez qilinadi.



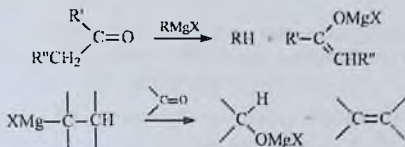
MgOBn ing ketenlar bilan reaksiyasi ketonlarga, izotsianatlar bilan amidlarga, izotiotsianatlar bilan tioamidlarga, uglerod disulfidi bilan esa tiotion kislotalariga olib keladi:



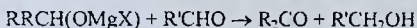
Aldegidlar sintez qilishda ortochumoli efilari, formiatlar (efilari va tuzlari) va formamidlar (odatda N-metilformanilid) ishlatiladi.

Grinyar reaktivlarining karbonil birikmalar bilan reaksiyalari yuqori unum bilan sodir bo'ladi. Tarmoqlangan radikal birikmalar sintezida ko'p tarqalgan qo'shimcha reaksiyalar – enollanish va qaytarilish kuzatiladi. Masalan, karbonil

birikmada α -H atomi yoki Grinyar reaktivi tarkibida β -H atomi mavjud bo'lsa qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi:

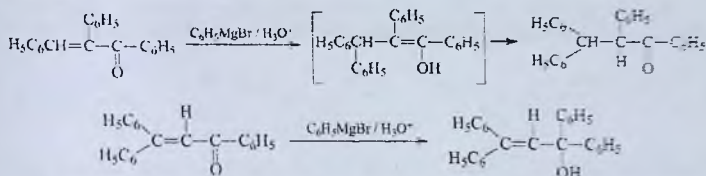


Hosil bo'lgan alkogolyat qaytaruvchi sifatida reaksiyaga kirishadi:

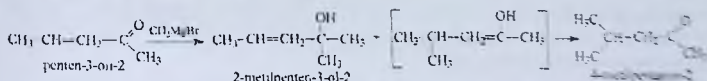


Enollanish aldol-kroton yoki Klayzen kondensatsiyalari kabi o'zgarishlarga olib keladi.

Aromatik ketonlar bilan reaksiyalar ko'pincha pinakonlar hosil bo'lishi bilan boradi. α,β -To'yinmagan birikmalarda 1,2- va 1,4-birikish, aromatik hosilalarda esa 1,6-birikish kuzatiladi. Masalan, fenilmagniybromid α,β -difenilvinilfenilketon bilan 1,4-birikish, β,β -difenilvinilfenilketon bilan esa 1,2-birikish mahsulotini hosil qiladi:



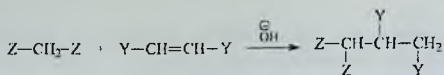
LOBdan faqrlı o'laroq Grinyar reaktivlarining α,β -to'yinmagan karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'sirida 1,2-birikish mahsulotlari bilan birga 1,4-birikish mahsuloti ham hosil bo'ladi (Mixel reaksiyasi):



Mixel reaksiyasi – to'yinmagan birikmalarga nukleofil birikishdir:



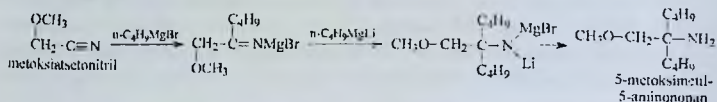
Odatda elektronakseptor (Z) o'rinbosarlari bo'lgan birikmalar bu reaksiyaga kirishadi. Masalan:



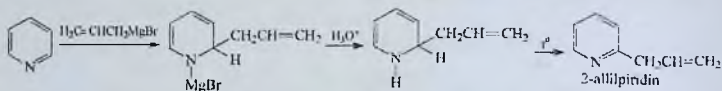
Karbonil birikmalarning reaksiyalari geterolitik mexanizmida boradi. Bunda o'tish holati kvazi olti a'zoli halqadan iborat deb taxmin qilinadi. Grinyar reaktivlari elementorganik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Masalan:



RMgHal ning O_2 bilan ta'siridan peroksidlar va spirtlar, galogenlar bilan ta'siridan alkilgalogenidlar, oltinugurt bilan sulfidlar va tiollar, suv bilan esa uglevodorodlar olinadi. Zamonaviy organik kimyoda MgOB ularga nisbatan birmuncha afzalliklarga ega bo'lgan LOB tomonidan siqib chiqarilmoqda. MgOBni LOB bilan birga ishlatish orqali nitrillardan uchlarni aminlar sintez qilish mumkin:

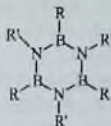
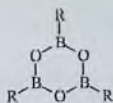


MgOBning piridin va xinolin bilan reaksiyalari yuqori haroratda, oddiy efirlar ishtirokisiz boradi. Bunda geterohalqaning 2-holatida alkilmahsulot hosil bo'ladi:

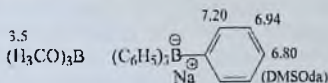


Sintetik kimyoda kalit vazifasini o'tovchi Grinyar reagentlari kashf qilinishi turli tabiatli organik birikmalarni "tikish" imkoniyatlarini ochib berdi. Ishning yangiligi galogenli hosiladagi C va galogen atomlari orasiga magniyning kiritilishi edi. Magniy organik birikmalar karbonil birikmalar, galogenli hosilalar, tiollar, organik aminlar va sianidlar kabi turli moddalar bilan reaksiyaga kirishib, dastlabki organik fragment bilan ularning tikilishiga olib keldi. Bu yangi imkoniyatlarni ochgan bo'lsada bir qatorda muammolarni ham keltirib chiqardi. Chunki Grinyar reagentlarida tanlash yuqori emas.

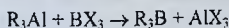
III-Guruh. Bororganik birikmalar. Bororganik birikmalar (BOB)da C-B bog'i bo'ladi. Organoboranlarda B atomi va u bilan bog'langan 3ta atom bitta tekislikda yotadi, bo'sh 2p-orbital shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi. R-B-X burchaklari 120° ga yaqin bo'ladi. Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari tetraedr tuzilishiga ega. Ko'pchilik organoboranlar monomer holda, ba'zilar assotsiatsiyalangan holda bo'ladi $\{(R_2BONH_2)_2\}$. Boroksollar (RBO)₃, borazollar (RBNR')₂ molekullari 6 a'zoli halqalardan iborat.



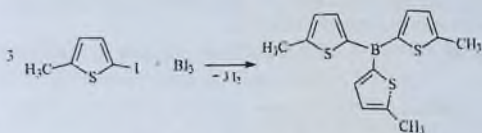
Organoboralar Lyuis kislotalari bo'lib, asoslar bilan $(C_2H_5)_3B \cdot NH_3$ tipidagi kompleks birikmalar hosil qiladi. Ularning aminlar bilan kompleks hosil qilishi fazoviy kuchlanishlarni miqdoriy baholashda ishlatiladi. BOBlarni o'rganishda ^{11}B -YaMR-spektroskopiya usuli qulay, chunki ^{11}B izotopining kimyoviy siljishlari B atomi atrofidagi o'rinbosarlar tuzilishi va soni bilan aniqlanadi. Ayrim BOB 1H YaMR spetrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



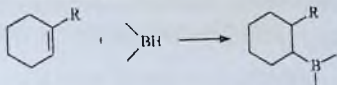
1. Qayta metallash reaksiyalari BX_3 , RBX_2 , R_2BX birikmalariga ($X=Hal, OR', SR', NR'_2$) metallorganik birikmalar ta'sirida sodir bo'ladi. Masalan:



2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, masalan, $BHal_3$ ning ArH yoki ArI ($HetI$) bilan ta'siri:

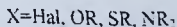
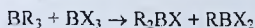


3. Olefinlar, dienlar, atsetilenlar, allenlar, siklopropanlarni gidroborlash, allil-, karbo-, tio- yoki galoborlash mumkin. *Gidroborlash* - qo'sh bog'ga BH guruhiga ega moddalarning *sis*-birikishidan iborat.



Gidroborlovchi agentlar sifatida diboran (efirda), boranning tetragidrofuran (TGF), aminlar, dimetilsulfid bilan komplekslari, shuningdek, $H_3B \cdot TGF$ dan olinadigan ditsiklogeksilboran va xiral reagent - diizopinokamfenilboran ishlatiladi.

4. Quyidagi almashinish reaksiyalari BH guruhi tutgan birikmalar katalizatorligida amalga oshadi:



Karbanion hosil qiluvchi asoslar ishtirokida organoboranlar bilan galoformlar, tiobirikmalar va α -galogenkarbonil birikmalarini alkilash, arilash va vinillash reaksiyalari amalga oshiriladi.

5. Trialkilboranlarni yuqori molekulyar olefinlar, atsetilenlar yoki dienlar bilan qayta alkilash ($150-200^{\circ}\text{C}$) mumkin.

6. Alkil- yoki arilboranlar pirolizi. Tarkibida o'rinbosarlaridan biri 3tdan kam bo'lmagan C atomlari tutgan trialkilboranlar $200-300^{\circ}\text{C}$ da boratsiklanlarga aylanadi (oraliq mahsulot sifatida dialkilboranlar va mos olefinlar hosil bo'ladi).

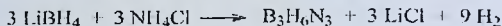
7. Diboran hosilalari yordamida olefinlar, atsetilenlar, siklopropanlar va aromatik birikmalarni diborlash mumkin.

B-C bog'i kovalent tabiatga ega, kam qutblangan. Shuning uchun RBX_2 organoboranlar karbanionlar hosil qilib dissotsiatsiyalanmaydi. BOB kimyoviy xossalari jihatidan metallarning organik birikmalaridan farq qiladi. Masalan, alkil- va arilboranlar CO_2 , organik galogenidlar, epoksidlar, karbon kislota hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi. Trialkilboranlar, tritsikloalkilboranlar va alifatik boratsiklanlar suv, spirtlar, aminlar, keton va murakkab efitrlar, noorganik kislota va ishqor eritmalari ($100-130^{\circ}\text{C}$ gacha) ta'sirida parchalanmaydi. Bu esa ularning ko'pgina reaksiyalarini suv va spirt eritmalarida olib borish imkonini beradi.

R_3B , R_2BX , boratsiklanlarning dastlabki vakillari havoda alanganadi (alanganing yashil tusga kirishi birikma tarkibida B borligini bildiradi). Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari havo ta'siriga nisbatan barqaror bo'ladi.

Organoboranlar olefinlarni spirtlarga yoki to'yingan birikmalarga o'tkazishda, texnikada va feromonlar sintezida ishlatiladi.

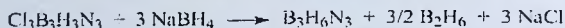
Litiy tetragidroborat va ammoniy xloridni qo'shib qizdirish orqali borazol olinadi:



Diboranga ammiakning ta'siri ham qizdirish bilan boradi:



Bor trixloridning ammoniy xlorid bilan ta'siri ikki bosqichda amalga oshadi:



Borazolning reaksiyon qobiliyati benzolnikidan yuqori. chunki bog'larning qutbliligi yuqori (uchta azot atomi o'z juft elektronlarini borning bo'sh orbitalariga uzatadi). Borazol havoda oksidlanadi, suvda eriydi va sekin asta reaksiyaga kirishib $\text{B}(\text{OH})_3$, NH_3 va H_2 hosil qiladi, benzolga nisbatan termik barqaror.

Borazoldagi B atomiga bog'langan H atomlari halqa uzilmasdan boradigan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, borazolga BCl_3 yoki BBr_3 qizdirib ta'sir qilinsa qattiq barqaror birikmalar - trigalogenborazollar $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Hal}_3$ hosil

bo'ldi. Azot atomiga bog'langan H atomlari *zamburug' shaklida* joylashadi.



Borazol (borazin, geksagidro-1,3,5,2,4,6-triazaborol) $B_3N_3H_6$ suyuqlik. Molekulasi 6 a'zoli tekis halqa bo'lib, B va N atomlar hammasi bir joylashadi, ularning har biri H atomi bilan bog'langan. Borazol molekulasi benzol bilan izoelektron bo'lib, o'xshash xossalarga ega. Bog' uzunligi $(B-N) = 0.144\text{nm}$ uzunligining oddiy bog'ga nisbatan qisqarishi $(B-N) = 0.154\text{nm}$) π -elektronlarning delokallasishi bilan bog'liq. Noorganik benzol - borazolning fizikaviy xossalari benzolga o'xshash, ammo diametrik.

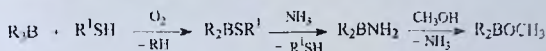
kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi.

Triarilboranlar Na (Li) yoki uning amalgamasi bilan yorqin rangli anion-radikallar $[Ar_3B]^-$ hosil qiladi, ular asoslar (masalan, perfit) ta'sirida barqarorlashadi. Nukleofil boril anionini gidroboranlar va galoboranlarga ishqor ta'sirida olib bo'lmazligi aniqlangan. Chunki gidroboranlar ishqor ta'sirida V ning bo'sh p-orbitali hisobiga Lyuis kislotasi-asos birlashtirish mahsulotini hosil qiladi. Galoboranlardan esa dastlab boril radikali, ikkita radikalning bog'lanishidan esa diboran hosil bo'ladi.

BOB ishqoriy muhitda H_2O_2 , CrO_3 , $KMnO_4$ ta'sirida oksidlanadi. Organoboranlarni $R-B <$ gidroliz yoki atsidoлиз qilinganda har doim RH va $>BOH$ hosil bo'ladi. Organoboranlar elektrofil, organoboratlar esa nukleofil reagentlardir. Ularning reaksiyalari odatda $R_3B \cdot L$ komplekslari yoki boratlar hosil bo'lishi bilan boradi.

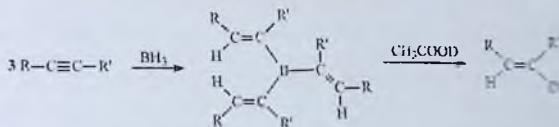
BOB reaksiyalari quyidagi turlarga bo'linadi:

1. B atomidagi funksional guruhlarni almashtirish:



2. Elektrofil deborlash, bunga protoliz, arilboranlarni galodeborlash, metall tuzlari bilan o'zaro ta'sir va almashinish reaksiyalari ham kiradi.

HX (H_2O , ROH , $RCOOH$, β -diketonlar, R_2NH va b.) reagentlari ta'siridagi protoliz BOBning turli hosilalarini olishda ishlatiladi.



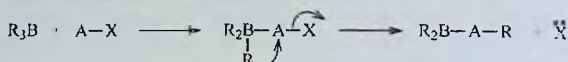
Trialkilboranlar va alifatik boratsiklanlar H_2O , KOH , R_2NH , H_2S ishqorlar va noorganik kislotalar bilan $150^\circ C$ da bitta B-C bog'i uzilishi hisobiga reaksiya kirishadi, bunda R_2BX , RH , H_2 va olefinlar hosil bo'ladi.

Ko'pgina BOB karbon kislotalar ta'sirida uglevodorod bog'ida parchalanadi (bunda α -holatdagi atomning konfiguratsiyasi o'zgar olmaydi).

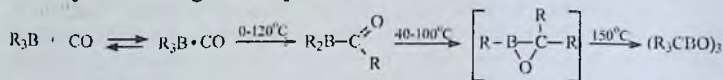
va spirt ta'sirida 0°C da, aril- va vinilboranlar esa suv, spirtlar va karbon kislotalar ta'sirida 20-80°C da parchalanadi. Arilboranlar galogenlar bilan o'zaro ta'sirlashib arilgalogenidlar hosil qiladi. BOBni qayta metallash tipik elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, MeOB olishda ishlatiladi:



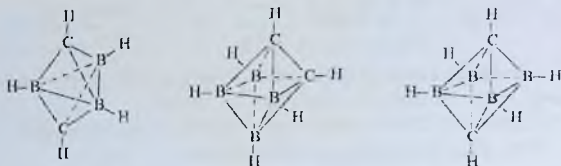
Qo'sh bog'larga birikish BOBlar uchun xos emas. Chunki C-B bog'i kuchsiz qutblangan. α -Galogenkarbonil birikmalar organoboranlar bilan o'zaro ta'sirida 1,2-anionotrop qayta guruhlantirish natijasida α -galogen- yoki α -tioalkil guruhlari tutgan BOB hosil qiladi. Bu reaksiyalar ikkilamchi va uchlamchi spirtlar, aldegid va ketonlar sintezida ishlatiladi:



Barcha hollarda konfiguratsiya saqlanadi. Organoboranlar R_3B va boratsiklanlarga CO ta'siridan (*karbonillash*) ularning molekulari tarkibidan haroratga bog'liq holda 1 yoki 2 va 3 R guruhlari ajraladi:

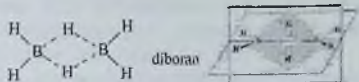


Karbonillash asosida spirtlar, aldegidlar, karbon kislotalarini sintez qilish mumkin. BOB organik sintezda keng ishlatiladi. BOBlarning ko'pyoq halqali vakillari - *karboranlar* dastlab 1962y R. Vilyamson tomonidan sintez qilingan.



Ma'lumki boran BH_3 , diboran B_2H_6 , tetraboran B_4H_{10} molekulari 3 markazli bog'lar bilan xarakterlanadi. Bu bog'ning hosil bo'lishida vodorodning s-orbitali bir vaqtning o'zida ikkita B atomining cho'zilgan p-orbitallari bilan qoplanadi. BH_2 fragmenti joylashgan tekislikning osti va ustida ikkita bog' yuzaga keladi. Demak, juft elektronlar hisobiga yuzaga kelgan tekislik ustidagi B-H bog'iga yana bitta B atomi jalb qilinadi, keyingi B atomi bog' hosil qilishda elektroni bilan qatnashmaydi. Uning elektroni tekislik ostidagi xuddi shunday bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Bu bog'larda elektronlar delokallangan bo'lib, ularning hosil bo'lishida H atomi 1ta elektron, har bir B atomi 1/2 elektron bilan qatnashadi. Natijada har bir 3 markazli bog'da 3ta atom 2ta elektron orqali bog'langan bo'ladi.

Bunday sistemalar elektron tanqis hisoblanadi. Diboran tuzilishi quyidagicha yoziladi:



Uch markazli bog'lar 3ta B atomi orasida ham yuzaga kelishi mumkin. Masalan, karkas borvodorodlarda shunday bog'lar bo'ladi. Har bir B atomining 4ta orbitali (to'rtinchi orbital bo'sh) va 3ta elektroni bog' hosil bo'lishida ishtirok etadi. Bu sistemalar ham elektrontanqisdir.

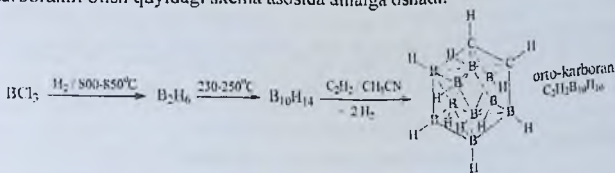
Karboran (1,2-dikarbaklozododekaboran-12, *orto*-karboran) to'g'ri ikosaedr tuzilishidagi 20ta uchburchak va 20ta cho'qqidan iborat molekula. Uning C atomlari hosil qilgan bog' uzunligi 0.164nm bo'lib o'ziga xosdir. Karboranning tuzilishini odatdagi valentliklar yordamida tasvirlab bo'lmaydi.



Karboran kislota Kaliforniya universitetida Amerika (K. Rid) va Rossiya (Novosibirsk) olimlari hamkorligida (2005y) olingan. U shisha idishlarda saqlash mumkin bo'lgan birinchi "superkislota"dir, barqarorligi yuqori. Rasmda karboran kislotasi $H(CHB_{10}C_{10})$ anionining 3D-modeli (H oq, B - yashil, Cl - sariq, C - qora rangda) tasvirlangan.

Molekulaning karboran qismini ikosaedr tuzilishiga ega. Karboran kislota konsentrlangan H_2SO_4 kislotadan taxminan million marta kuchli.

o-Karboran tarkibidagi 2ta C atomi ham 3 markazli bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Karboranning tuzilishi valent elektronlarning delokalanishi sababli barqaror bo'ladi. U aromatik birikmalar kabi xossalar namoyon qiladi. Yopiq elektron sistema yuqori kimyoviy barqarorlikning sababchisidir. Bor uchxlorididan *o*-karboranni olish quyidagi sxema asosida amalga oshadi:



Kimyoviy o'zgarishlar *o*-karborandagi C va B atomlarida sodir bo'lishi mumkin. Bu markazlarning reaksiya qobiliyati o'zaro farq qiladi. *o*-Karborandagi C atomiga bog'langan H sezilarli kislotali xossaga ega bo'lib, ishqoriy metallarga oson almashinadi. C atomida boradigan reaksiyalar asosan dastlab *o*-karborandagi C atomini Li ga (C_4H_9Li ta'sirida) almashtirish va mahsulotning alkilgalojenidlar, xlorangidridlar, aldegidlar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Bunda tegishli C-almashgan karboranlar olinadi. Kislotali muhitda CO_2 va suv ta'sir etirilganda Li atomi karboksil guruhiga almashinadi va *o*-karboran kislotasi hosil bo'ladi.

Karboran molekulasining B-H bog'idagi vodorodlar elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Bunda almashinish C atomidan eng uzoqdagi B atomlarida sodir bo'ladi. Masalan, o-karboranning $AlCl_3$ ishtirokida xlor bilan reaksiyasidan xlorkarboran, alkilxloridlar bilan reaksiyasidan alkilkarboranlar, suyuq ammiakdagi natriy ta'sirida aminokarboran, nitrat kislotasi ta'sirida gidroksikarboran olingan. Amino- va gidroksikarboranlarni atsillash reaksiyalari amalga oshirilgan. Molekulaga aminoguruh kiritilganida C atomlariga yaqin joylashgan B atomi faol reaksiyon markaz bo'ladi. Aminokarboranning xossalari organik aminlarnikiga o'xshash bo'ladi.

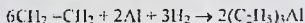
Karboranlardagi B-element (masalan O, N, C, Hal) bog'lari boshqa bororganik birikmalarga nisbatan barqarordir.

o-Karboran kuchli kislotalar, ishqorlar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Suyuq.T. 287-293°C. Karboran 450°C gacha qizdirilganda o'zgarishga uchramaydi, undan yuqori haroratlarda molekula karkasi qayta tuziladi va o-karborandan C atomlarining joylashishi bilan farq qiladigan yana 2ta izomeri - *meta*- (450°C da) va *para*-karboranlar (600°C da) hosil bo'ladi. Almashinish reaksiyalari o-karboranda boshqa izomerlarga nisbatan oson boradi.

Alyuminiyorganik birikmalar (AlOB) Al-C bog'iga ega. Simmetrik yoki to'liq AlOB va nosimmetrik yoki aralash AlOB bo'ladi. Dastlabki AlOB havoda alanga oladi. Shuning uchun ular bilan quruq inert gaz atmosferasida ishlanadi. Alk_3Al - rangsiz suyuqliklar, Ar_3Al - organik erituvchilarda eriydigan qattiq moddalaridir.

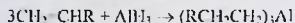
Ayrim AlOB "elektron tanqis" birikmalar bo'lib, ularning molekullari bir-biri bilan assotsiatlar hosil qiladi. Ular quyidagi usullarda olinadi:

1. Olefinlarning Al va H_2 bilan ta'siri (Sigler):



Trietilalyuminiy rangsiz zaharli suyuqlik, havoda o'z-o'zidan yonadi, qayn.T. 194°C. Suv, spirtlar, aminlar va galogenlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Organik erituvchilar bilan aralashadi. Past bosim polietileni olishda ishlatiladigan Sigler-Natta katalizatori - $[(C_2H_5)_3Al + TiCl_4]$ tarkibiga kiradi.

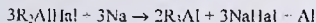
2. Olefinlar yoki atsetilenlarning AlH_3 bilan o'zaro ta'siri (gidroalyuminiylash):



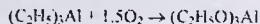
3. Triizobutilalyuminiy olefinlar ta'sirida qayta alkillash:



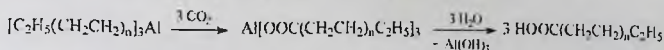
4. Simmetrik AlOB Al galogenidlarining Grinyar reagentlari yoki alkilittiy bilan, dialkilsilmobning Alga ta'siridan, shuningdek, nosimmetrik AlOBni degalogenlash orqali ham olinadi:



AlOB suv, kislotalar, spirtlar, aminlar va b. protonli birikmalar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi, bunda uglevodorodlar ajraladi. Ularni oksidlab alyuminiy alkogolyatlari hosil qilish mumkin:



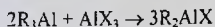
AlOBning CO₂ bilan reaksiyasi mahsulotlarining gidrolizidan yuqori karbon kislotalari olish mumkin:



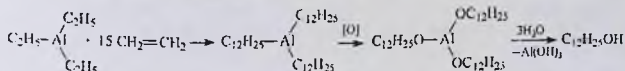
Al ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan (B, Ga, Si, Sn, Pb va b.) elementlarning galogenidlari (EHal), oksidlari va alkogolyatlari bilan o'zaro ta'sirlashganda ularning alkil hosilalari olinadi.



Simmetrik AlOB va galogenidlar (yoki alkogolyatlar) o'zaro ta'sirlashganda organik radikallarining qayta taqsimlanishi kuzatiladi:



Olefinlar qo'llash orqali yuqori molekulyar AlOB (alyuminiy trialkillar) olish mumkin. Ularni havo kislorodi ta'sirida oksidlash va olingan alyuminiy alkogolyatlarini gidroliz qilib yuqori spirtlar sintez qilinadi:



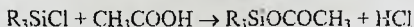
AlOB poliolefinlar va stereoregulyar dien kauchuklari sintezida, kaprolaktam olishda katalizatorlar sifatida ishlatiladi. AlOB asosida normal tuzilishdagi yuqori alifatik spirtlar, yuqori alifatik kislotalar, tetraetilqo'rg'oshin sintezi amalga oshiriladi, shuningdek, ular yuqori tozalikdagi Al olishda ham qo'llaniladi. Alyuminiyalkillar oraliq metallarning karbonillarini olishda, dialkilyuminiygidridlar esa organik sintezda qaytaruvchilar sifatida keng ishlatiladi.

IV-Guruh. Kremniyorganik birikmalar (KOB) tarkibida Si-C bog'i bo'ladi. Ba'zan tarkibida Si bo'lgan har qanday organik birikma ham KOBga kiritiladi. Bunga kremniy kislotalarining efrillarini misol keltirish mumkin. Dastlabki KOB tetraetoksisilan Si(OC₂H₅)₄ Ebelman tomonidan (1845y), Si-C bog'iga ega bo'lgan tetraetilsilan (C₂H₅)₄Si esa Fridel va Krafts tomonlaridan (1863y) sintez qilingan. Kremniyorganik polimerlar ham bo'ladi.

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra bitta Si atomi tutgan KOB silan SiH₄ hosilalari deb qaraladi, bunda Si atomiga bog'langan vodoroddan tashqari barcha o'rinbosarlar nomi ko'rsatiladi. Masalan, (CH₃)₂SiHCl dimetilxlorsilan, CF₃CH₂CH₂SiCl₃ 3,3,3-triflorpropiltrixlorsilan. Asos sifatida organik birikma nomi olinib, unga Si tutgan o'rinbosar nomi qo'shilishi mumkin. Masalan, Cl₂(CH₃)SiCH₂Si(CH₃)Cl₂ - bis-(metildixlorsilil)metan.

Dastlab Si dan xlorsilanlar va organoxlorsilanlar sintezi amalga oshiriladi, ular yordamida boshqa KOB sintez qilinadi. Sanoat miqyosida metil-, etil- va

fenilxlorosilanlar ishlab chiqarishda Si ning CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bilan to'g'ridan-to'g'ri (Cu - initsiator) reaksiyalaridan foydalaniladi.



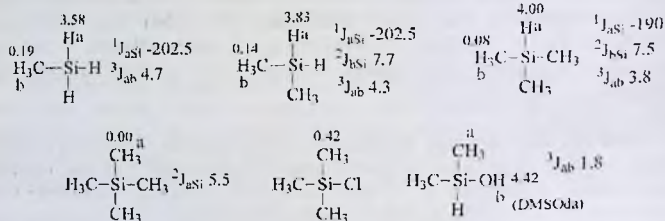
Organoxlorosilanlarni olish uchun SiHCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ kabi birikmalar xlorbenzol yoki vinilxlorid bilan gaz fazadagi termik kondensatsiyaga kiritiladi.

Mg, Li, Al (ba'zan Na, Zn, Hg) larning hosilalarini qo'llash orqali metalloorganik sintez usullarida KOB olinadi. Bunda SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ yoki organoalkoksisilanlardan foydalaniladi.

Disilanlardan tegishli disiloksanlarga o'tilganda molekulyar massalar ortsa suyuqlanish va qaynash temperaturalarining kamayishi kuzatiladi, bu disiloksanlarda molekulararo ta'sirning kamayishi bilan izohlanadi. Ko'pchilik KOB organik erituvchilarda, gidrofil guruhlari bo'lgan ba'zi KOB ($[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$) suvda eriydi. Organosilanlar, organosiloksanlar solishtirma qarshilik hajmi katta (1014-1016 Om-cm) va elektrik mustahkam (20-200 kV/mm) bo'lgan dielektriklardir.

IQ-spektrlarda Si tutgan qismlarning yutilish chiziqlari mos C analoglariga nisbatan besh karra intensiv bo'ladi. Ularning IQ-spektrlariga quyidagi yutilish chiziqlari xarakterli (cm^{-1}): 2250-2150 (Si-H), 1250 (Si- CH_3), 1630, 1125 (Si- C_6H_5), 3700-3650, 3400-3200 (Si-OH ozod), 1100-1000 (Si-O-Si), 800-670 (Si-Cl).

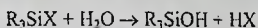
Uglerodli birikmalardan farqli o'laroq, KOB YaMR spektrlarida Si bilan bog'langan bir xil o'rinbosarlarning soni bilan kimyoviy siljish orasida chiziqli bog'lanish mavjud emas.



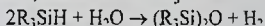
KOBning mass-spektrida molekulyar (kvazimolekulyar) ion va uning bo'laklariga xos ma'lumotlar bo'ladi.

KOB kimyoviy xossalari Si atomi elektronefiligining kamligi va u 1 yoki 2ta d-orbitalari qatnashgan donor-akseptor bog'lari hosil qila olishi bilan bog'liq. Birikmalarda Si atomining koordinatsion soni 6 gacha borishi mumkin. Uning atom radiusi (0.133 nm) C atomi radiusidan (0.077 nm) ancha katta. Si qo'sh yoki uch bog'lar hosil qilmaydi. Kimyoviy reaksiyalarda Si-C bog'i o'zgarishsiz qoladi, boshqa bog'lar o'zgarishga uchraydi. Si-C bog' mustahkamligi organik radikal tabiatiga bog'liq bo'ladi: Si- C_6H_5 310 kJ/mol, Si- CH_3 314 kJ/mol, Si-

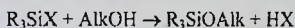
C_2H_5 260 kJ/mol. Si atomida faol o'rinbosar bo'lgan KOB gidrolizidan dastlabki silanollar hosil bo'ladi:



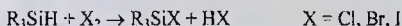
Reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladigan silanollar keyinchalik siloksanlarga o'tadi. Shu sababli KOB gidrolizi "gidrolitik polikondensatsiya" deb ham ataladi. Tarkibida Si-H, Si-Si bog'lari bo'lgan KOB ishqoriy muhitda siloksanlargacha gidrolizlanadi, bunda vodorod ajraladi:



Hajmi katta o'rinbosarlar KOBning gidrolizga nisbatan barqarorligini oshiradi. Oson gidrolizlanadigan KOB spirtlar, kislotalar va aminlar bilan protolitik reaksiyalarga kirishadi:

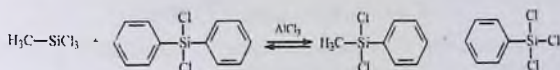


Tarkibida Si-H yoki Si-Si bog'lari bo'lgan KOB galogenlar bilan oson ta'sirlashadi:

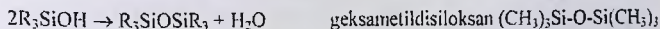


Trialkilsilil guruhiga almashina oladigan faol H yoki metall atomiga ega bo'lgan organik birikmalar "silit himoyasida" ishlatiladi. Buning uchun birikma katalizatorlar ($RdCl_2$, $NiCl_2$, asos) ishtirokida $(CH_3)_3SiX$ ($X = Cl, N(C_2H_5)_2, HN(CH_3)_2$) yoki $(C_2H_5)_3SiH$ bilan reaksiyaga kiritiladi. Olingan trialkilsilil hosilalarining suv, spirt, kislota va asoslarning suvli eritmaları ta'siridagi protolizidan H atomi qayta ajraladi. Harakatchan H atomining vaqtinchalik trialkilsilil guruhiga almashtirilishi kam uchuvchan va termik beqaror organik birikmalarni ajratish, tozalash va aniqlash imkonini beradi.

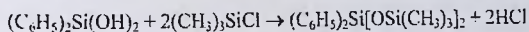
KOB katalizatorlar ($AlCl_3$) ishtirokida o'rinbosarlarini almashtirishi mumkin (*disproporsiyalanish*):



Triorganosilanollar va diorganosilandiollar kislota va asoslar katalizatorligida kondensatsiyaga uchraydi:

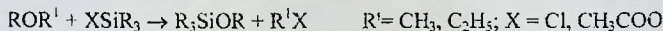


Si atomiga bog'langan OH guruhlari sonining ortishi ularning kondensatsiyaga moyilligini oshiradi. KOB uchun geterofunksional kondensatsiya ham xos. Masalan, silanollar xlorosilanlar va silazanlar bilan shu turdagi reaksiyasiga kirishadi:

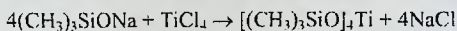


Silanollarning atsetoksi-, alkoksilanlar bilan havodagi nam ishtirokidagi kondensatsiyasi kremniyorganik kompozitsion materiallarning "sovuq vulkanlash" uslubiga asos bo'ladi.

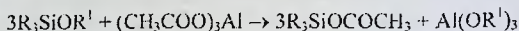
Alkoksilanlar galogen- yoki atsetiloksisilanlar bilan elektrofil katalizatorlar (HCl , H_2SO_4 , FeCl_3) ishtirokida geterofunksional kondensatsiyaga kirishadi:



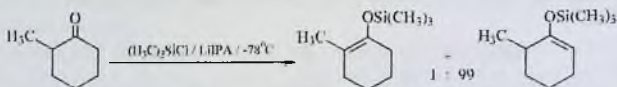
Silanollar, silanolyatlar, alkoksi- va atsiloksisilanlar metal va metalmaslarning (B , Al , Ti , Sn , P) xloridlari, alkoksidlari, atsetatlari bilan ta'sirlashadi:



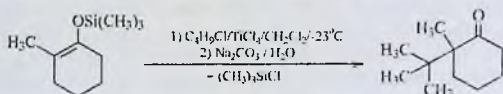
Bunda qo'shimcha reaksiya sifatida funksional guruhlarining almashinishi ham sodir bo'ladi:



KOB C-alkillash reaksiyalarida ishlatiladi. Masalan, 2-metilcikloheksanon past haroratda (-78°C) lityizopropilamid (LiIPA) ishtirokida trimetilxlorosilan bilan ta'sirlashganda mahsulotlar quyidagi nisbatda olinadi:



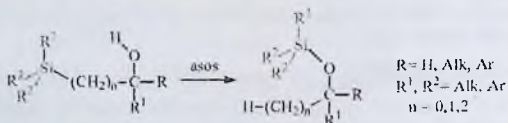
Mahsulotlardan birining uchlamchibutilxlorid bilan TiCl_4 ishtirokida alkilinishidan ikkita to'rtlamchi C tutgan keton olingan.



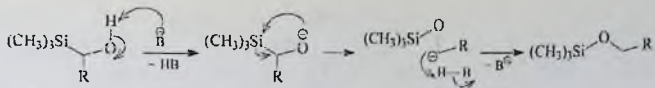
Si atomiga nisbatan o'rinbosarning β -holatida elektromantiy guruh bo'lganda, β -parchalanish kuzatiladi:



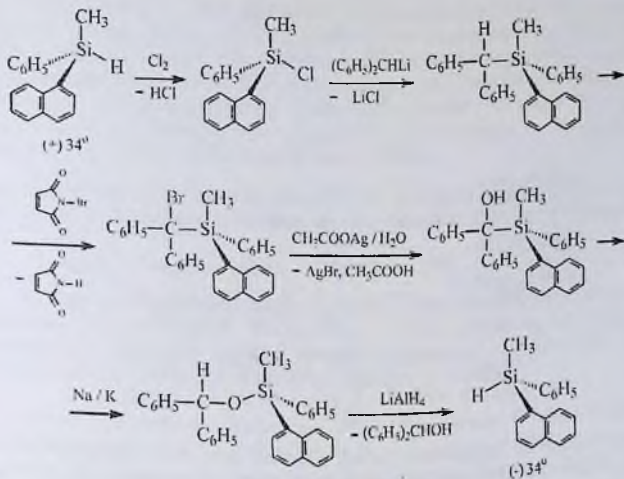
Bruk qayta guruhlanishida kremniyorganik guruh C atomidan OH guruhning O atomiga ko'chib o'tadi va silil efiri hosil bo'ladi:



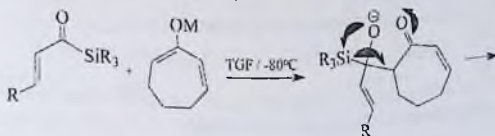
Dastlab asos (B) ta'siridan OH guruhning protoni H^+ ajraladi. Hosil bo'lgan alkoksi anioni nukleofil sifatida Si atomidagi metiten guruhiga almashinadi. O'tish holati sifatida 3 a'zoli halqa va Si-O bog'i hosil bo'ladi, Si-C bog'i uziladi. Hosil bo'lgan karbanion tezda H^+ ni biriktiradi (masalan, erituvchidagi) va neytral mahsulot - silil efiringa hosil bo'lishiga olib keladi.

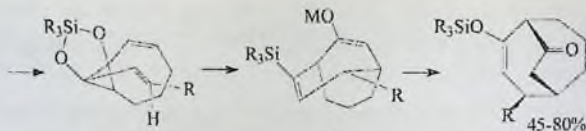


Reaksiyadagi Si-C va O-H bog'larini uzilishi uchun jami $451+427=878$ kJ/mol energiya sarflanadi, ammo 809 (Si-O) + 338 (C-H) = 1147 kJ/mol energiya ajralib chiqadi. Ushbu reaksiyada Si atomining konfiguratsiyasi saqlanadi. Bu quyidagi bosqichlarni o'z ichiga olgan *Valden aylanishi* bilan tasdiqlanadi: 1) (+)-sililgidrid Cl_2 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 guruhlanishi; 5) LiAlH_4 bilan qaytarilganda dastlabki moddaning (-)- enantiomeri hosil bo'ladi:

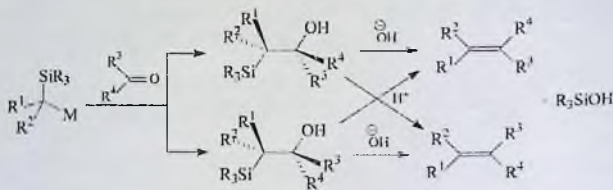


Atsililanlarda ham Bruk qayta guruhlanishi kuzatiladi. Bruk qayta guruhlanishi va [3+4]-annelirlanishdan 8 a'zoli halqalarni stereoselektiv sintez qilish usulini ishlab chiqilgan (Takeda):

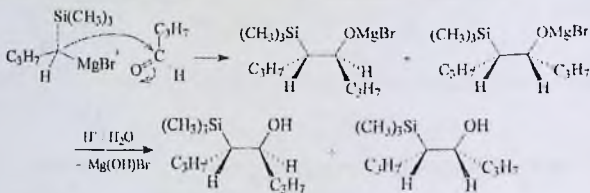




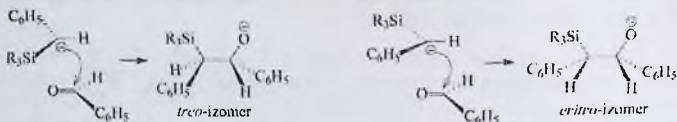
α -Sililkarbanionlardan alken olish (Peterson) usulida KOBning karbonil birkmalari bilan o'zaro ta'siridan oraliq β -gidroksisilan hosil bo'ladi (ajratib olingan), so'ngra tartib olinish reaksiyasida alken olinadi. Kislotali va ishqoriy tartib olinish reaksiyalarining yo'nalishi o'zaro farq qiladi va yuqori unumlarda alkenlar olish imkonini beradi. Buning uchun dastlab β -gidroksisilanning diastereomerlari ajratiladi.



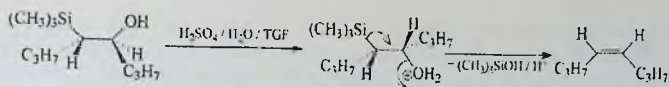
Reaksiyaning birinchi bosqichida sililkarbanioni karbonil birkmaga birkadi, suv bilan ishlov berilgandan keyin diastereomer mahsulotlar hosil bo'ladi.



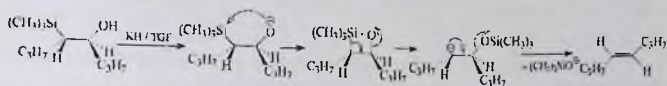
Ayrim reaksiyalar stereoselektiv boradi. Masalan, silil guruhi kichik bo'lganida benzaldegid va sililkarbanionidan *trans*-mahsulot olinadi. Reaksiya yo'nalishi o'tish holatida 2ta katta guruhning *anti*-holatini egallashi bilan tushuntiriladi. Silil guruhi trimetilsililga nisbatan hajmdor bo'lganda *trans*-izomer hosil bo'ladi:



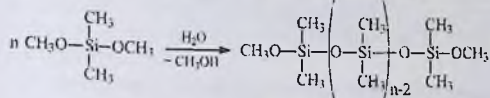
Kislotali gidrolizda *anti*-tartib olinish sodir bo'ladi:



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



Monomer KOB kremniyorganik polimerlar sintez qilishda, mono- va difunksional KOB kremniyorganik suyuqliklar, difunksional KOB kremniyorganik kauchuklar, di-, tri-, tetra- va polifunksional KOB esa smola va lak ishlab chiqarishda ishlatiladi. KOB gidrofobizatorlar, antiadgezivlar, shisha tolasi uchun appretlar sifatida, tekstil va qurilish materiallari, plastmassalar to'ldiruvchisi sifatida ham qo'llaniladi, mikroelektron uskunalar uchun qoplamalar, maxsus keramika, olefinlar polimerlanishida ishlatiladigan katalizator olishda xomashyo, pestitsidlar, dori vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi. Tarkibida Si tutgan polimerlar – *polialkilsiloksanlar* (polikondensatsiya mahsuloti) issiqbardosh surkov moylari va rezinalar olishda ishlatiladi. Masalan:



silikon germetigi

KOB yuqori issiqbardosh birikmalar bo'lib, raketa texnikasi, samolyotsozlik sanoatida keng qo'llaniladi. *Gidrosililash* - Si-H guruhining to'yinmagan birikmalarga kiritilishida H_2PtCl_6 , $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ katalizatorlari ishlatiladi; ular kremniy (silikon) polimerlari ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

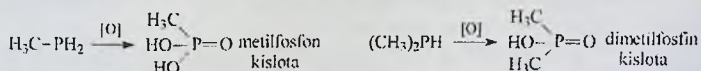
V-Guruh. Fosfororganik birikmalar (FOB) molekulasida P atomi organik radikalga bevosita yoki geteroatom (O, S, N va b.) orqali bog'langan bo'ladi. Dastlab FOB (metilfosfinlar aralashmasi) 1846y Tenar va Berseliuslar tomonidan Ca_3P_2 ni metallash jarayonida ajratib olingan. FOB olishning umumiy usuli 3ta bosqichdan iborat: mineral xomashyodan elementar P olish, uni noorganik hosilalarga o'tkazish (P_4O_{10} , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3) va bu hosilalarning olefinlar, spirtlar, aldegidlar, aminlar va b. bilan o'zaro ta'siridan FOB sintez qilish. Masalan, fenolga POCl_3 ta'siridan trifenilfosfat (triphenyl-phosphate) olinadi:



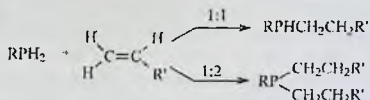
Noorganik hosila olmasdan ham FOB sintez qilinadi (masalan, elementar P ning alkilgalojenidlar yoki spirtlar bilan ta'siri). Birlamchi va ikkilamchi alkilfosfinlar quyidagi reaksiyalar asosida olinadi:



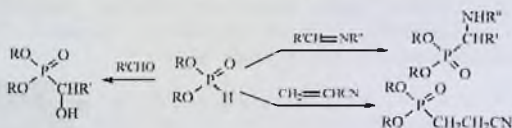
Alkilfosfinlarni oksidlash alkilfosfin va alkilfosfon kislotalariga olib keladi:



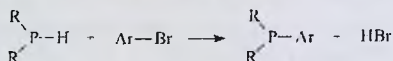
Fosfinlar va gidrofosforil (tiogidrofosforil) birikmalar gomolitik reaksiyalar sharoitida olefinlarga oson birikib, C-P bog'ini hosil qiladi:



Aynan shu birikmalar geterolitik reaksiya sharoitida C=O, C=N, C=S, C=C bog'lariga birikib, turli funksional guruhlarga ega FOBga o'tadi:

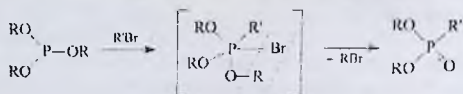


Ikkilamchi fosfinlarning kross-birikishidan uchlamchi fosfinlar sintez qilinadi:

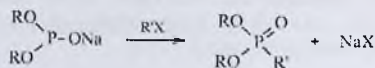


Aril- yoki vinilgalojenidlar (yoki psevdogalojenidlar) dialkilfosfitlar bilan reaksiyaga kirishib, C-P bog'ini hosil qiladi va tegishli aril (yoki vinil)fosfonatlarga aylanadi.

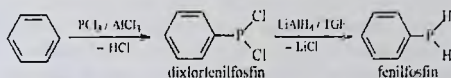
Fosforning III valentli kislotasi o'rta efilarni alkilash va arilashda qayta guruhlanish natijasida yangi C-P bog'ini hosil bo'ladi (Arbuzov reaksiyasi - fosfit kislotasi efilarning alkinfosfin kislotasi efilariga katalitik izomerlanishi).



Gidrofosforil birikmalarining tuzlari reaksiyasi (Mixaelis-Bekker) fazalararo katalizator ishlatilganda yaxshi natijalar beradi.

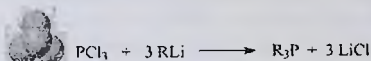


Alkan yoki alkenlarning PCl_3 va kislorod bilan o'zaro ta'siri mahsulotlarining asosiy tarkibini fosfon kislotalari dioxlorangidridlari tashkil qiladi (oksidlanish bilan boradigan xlorfosfonlash reaksiyasi). Aromatik birikmalar PCl_3 , P_2S_5 va boshqa elektrofillar ta'sirida oson fosforillanadi. Olingan dioxlorfenilfosfin oson qaytariladi:



Alkilgalogenidlar Lyuis kislotalari ishtirokida PCl_3 ta'sirida alkillanadi, bunda C-P bog'i hosil bo'ladi. Oq va qizil fosforlarni alkil- va arilgalogenidlar bilan qizdirilganda galogenfosfinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ulardan fosforni yod ishtirokida alkillash amaliy ahamiyatga ega.

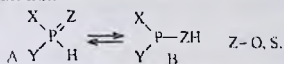
Fosfor kislotalari galogenangidridlari MOB bilan ta'sirlashganda bir yoki bir necha galogen atomlari uglevodorod radikallariga almashinadi va C-P bog'i vujudga keladi:



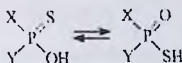
FOB gaz, suyuq yoki qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Ularni aniqlash va o'rganishda barcha fizikaviy-kimyoviy usullar, ko'proq ^{31}P -YaMR-spektroskopiyasi ishlatiladi. Ayrim FOB larning ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari:

0.98	2.63	$^1J_{\text{ap}} 186.4$	1.06	3.13	$^1J_{\text{ap}} 191.6$	0.97
$^{13}\text{C}-\text{P}$	$ \text{H}_2$	$^2J_{\text{bp}} 4.1$	$\text{H}_3\text{C}-\text{PHa}$	$ \text{CH}_3$	$^2J_{\text{bp}} 3.6$	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$
b	d	$^3J_{\text{ab}} 8.2$	b		$^3J_{\text{ab}} 7.7$	a
0.96	1.20		1.28	2.52		1.10
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$ \text{C}_2\text{H}_5$		$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
b	a		b	a		b
$^2J_{\text{ap}} 13.7$	$^3J_{\text{bp}} 0.5$	$^3J_{\text{ab}} 7.6$	$^2J_{\text{ap}} 12.8$	$^3J_{\text{bp}} 18.0$	$^3J_{\text{ab}} 7.6$	$^2J_{\text{ap}} 11.9$
						$^3J_{\text{bp}} 16.3$
						$^3J_{\text{ab}} 7.8$

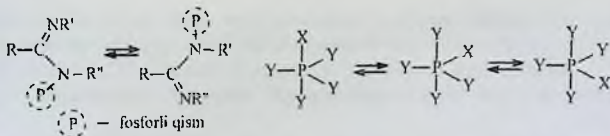
1. *Tautomeriya*. Hidrofosforil va tiogidrofosforil birikmalari uchun quyidagi prototrop izomeriya kuzatiladi:



Odatda muvozanat A shakl tomon siljigan bo'ladi, lekin, kuchli elektronakseptor guruhlar X va Y mavjud bo'lganda [masalan, $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$] muvozanat B tautomer tomon siljiydi. Fosfor tiokislotalari o'ziga xos prototropiyaga ega. O'rinbosarlarning elektromanfiyligi ortishi bilan tiol shakl hissi orta boradi.

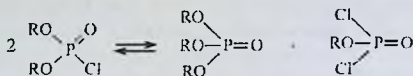


FOB kimyosida fosfotrop jarayonlar ham uchraydi:



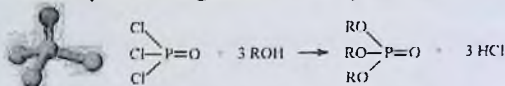
Fosforanlar uchun tautomeriyaning yana boshqa turi xarakterli (*pseudoburilish*), bunda P atomidagi aksial va ekvatorial joylashgan o'rinbosarlar o'ri almashinadi. Pseudoburilish prinsipidan FOB reaksiyalarining mexanizmlarini tushuntirishda keng foydalaniladi.

2. *Disproporsiyalanish*. P atomi turli elektronakseptor guruhlar bilan bog'langan fosforning V va asosan III valentli birikmalari ushbu guruhlarni molekulararo almashtirishga moyillik ko'rsatadi. Masalan:

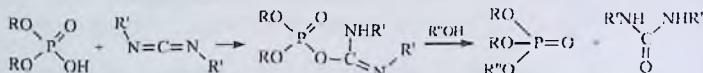


Disproporsiyalanish odatda kislotalar katalizatorligida boradi. Molekulada siklik qismlarning mavjudligi disproporsiyalanishga to'sqinlik qiladi.

3. *Fosforillash* - molekulasida elektronakseptor (ketuvchi) guruh tutgan FOB yordamida fosforini nukleofilar tarkibiga kiritish usuli. Galogenidlar, alkiloksi- va tioalkoksiguruhlar chiqib ketuvchi guruhlar sifatida qatnashadi:

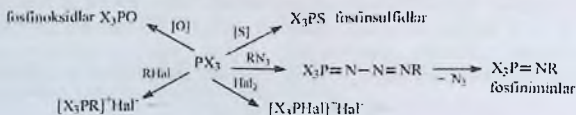


Oson chiqib ketuvchi OH guruhga ega kislotalar ham fosforillovchi agent bo'lishi mumkin.

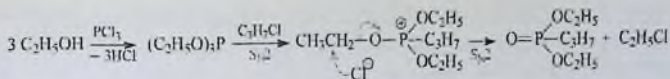


III Valentli fosfor kislotalarining fosforillash xossasi V valentli kislotalarga nisbatan faol hisoblanadi.

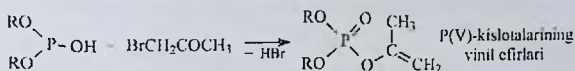
4. *Fosforning III valentli hosilalarining muhim reaksiyalari*. Ular oson oksidlanadi, S, Se, Te, Hal atomlarini biriktiradi, iminlanadi va alkilnadi:



Arbuzov reaksiyasida (X=OAlk) mustahkam P=O bo'gi hosil bo'lishi sababli spirtlar alkilgalogenidlarga osonlik bilan o'tadi:



O'rta fosfitlarning α -galogenkarbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siri Arbuzov reaksiyasi kabi yoki boshqa yo'nalishda fosfovinil efilari hosil qilish bilan boradi (Perkov reaksiyasi):

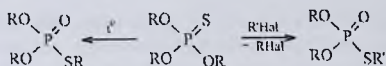


Perkov reaksiyasida qatnashadigan reagentlarning reaksiya qobiliyati $\text{R}_2\text{POR}' > \text{RP}(\text{OR}')_2 > (\text{RO})_3\text{P}$ va $\text{Cl}_3\text{CHO} > \text{Cl}_2\text{CHCHO} > \text{ClCH}_2\text{CHO}$ qatorlarida kamayadi. Galogen tabiati $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ o'zgarishi bilan Arbuzov reaksiyasiga nisbatan Perkov reaksiyasining borish ehtimolligi ortadi.

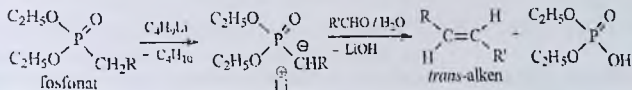
Fosforning III valentli birikmalari kon'yugirlangan dienlarga va boshqa p,p-tutash sistemalarga birikadi, bunda hosil bo'ladigan mahsulotlar ajratib olinishi yoki ajratilmasdan keyingi o'zgarishlarga kiritilishi mumkin. Shuningdek, P(III) birikmalari oraliq metall hosilalari bilan oson komplekslar hosil qiladi.

5. Fosforning V valentli hosilalarining muhim reaksiyalari. FOB tarkibidagi fosforil guruhi O atomi P_2S_5 ta'sirida S ga almashinadi. Uchlamchi fosfinoksidlarda u trixlorosilan bilan qaytarilganda eliminirlanadi.

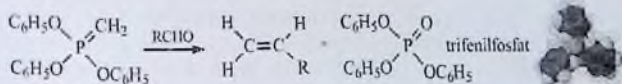
Tion kislotalari efilari alkilgalogenidlar yoki qizdirish ta'sirida tion-tiol qayta guruhlanishiga uchraydi:



C-P bog'ga ega fosforil guruhning α -metilen protonlari harakatchan bo'lib, kuchli asoslar ta'sirida ular deprotonlanadi. Bunda hosil qilingan karbanionlar aldegid va ketonlar bilan reaksiyada olefinlarni hosil qiladi (Xorner (Homer) reaksiyasi):

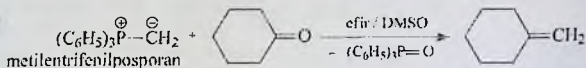
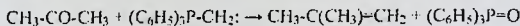
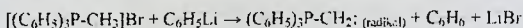
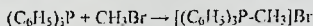


Karbonil birikmalar va alkilidenfosforan (fosfinalkilen)larning o'zaro ta'siridan ham olefinlar sintez qilinadi (Vittig reaksiyasi). Masalan, fosfinmetilidenlar aldegid va ketonlardagi C=O qo'sh bog'iga birikadi:



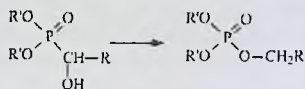
Vittig reaksiyasi – qo'sh bog'ining o'rni aniq bo'lgan alkenlarni sintez qilishning regiospetsifik usuli bo'lib, fosfor ilidlari karbonil birikmalar bilan o'zaro

ta'sirlashganda alken va fosfin oksidi hosil bo'ladi. Bunda ilidning karbanioni CO guruhning O atomiga almashinadi. Natijada CO guruh o'rnida yangi C-C bog'ga ega bo'lgan olefin hosil bo'ladi:

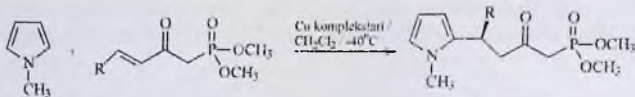


Vittig reaksiyasi uchun ikki xil mexanizm taklif etilgan. Ularning birinchisiga ko'ra karbonil guruhning C atomiga ilidning nukleofil birikishidan *betain* (ikki qutbli 4 markazli oraliq mahsulot), so'ngra oksafosfetan, undan fosfin oksidining eliminirlanishidan alken hosil bo'ladi. Ikkinchi mexanizmga ko'ra fosfor ilidi karbonil birikma bilan siklobirikish reaksiyasiga kirishadi. Har ikki mexanizmda ham *eritro*-betaindan *sis*-alken, *treo*-betaindan *trans*-alken hosil bo'ladi.

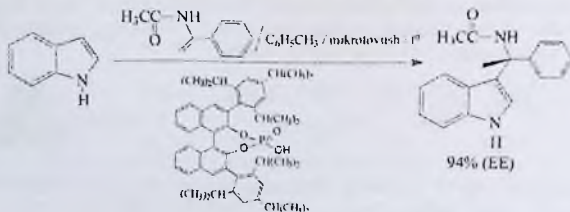
α -Gidroksifosfonatlar asoslar ishtirokida qizdirilganda fosfatlarga o'tadi (*fosfonat-fosfat qayta guruhlanishi*):



Fosforil birikmalar fosforil guruh O atomi ishtirokida turli metallar bilan komplekslar hosil qiladi. Kompleksning barqarorligi metalning xelatlanishi natijasida ortadi. α -Fosfonat enonlar mis(II)komplekslari katalizatorligida N-metilpirrolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha 2-holatda alkilaydi.



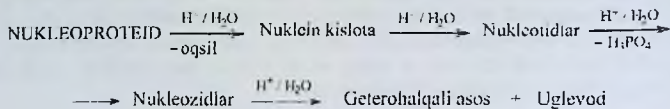
Fridel-Krafts bo'yicha indolni alkilab asinmetrik markaz hosil qilishda fosfat kislolaning nafil hosilasi katalizator sifatida ishlatilgan:



Nuklein kislotalar organizmda nasliy belgilarni (genetik ma'lumotlarni) tashiydi va oqsillar biosintezini boshqaradi. Dastlab (Misher, 1868y) hujayra yadrosidan ajratilgan kislota tabiatli modda nuklein deb nomlangan, keyinchalik esa unga *nuklein kislota* nomi berilgan. Nuklein kislotalar yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, ularning molekulyar massalari 25000 dan 1 mln.gacha boradi. Ularning polimer zanjirlari monomer birliklar – *nukleotid*lardan tashkil topgan, shuning uchun nuklein kislotalar *polinukleotidlar* ham deyiladi.

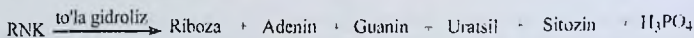
Nukleoproteidlar tirik hujayralar yadrosi va viruslarning asosiy tarkibiy qismi bo'lgan oqsillardir. Ularda nuklein kislota asos tabiatli oqsil molekulasini tuz holda yoki vodorod bog'larini hisobiga bog'langan bo'ladi, bu bog'lar tuzli koagulyatsiyada oson uziladi. Natijada esa nuklein kislota ozod holda ajratib olish mumkin bo'ladi. Nuklein kislotalar molekulasini asosida uglevod va fosfat kislotalari hosil qilgan murakkab efir zanjirlari yotadi (Todd). Ularning asosini tashkil qiluvchi purin va pirimidin asoslari esa uglevod qoldiqlari bilan bog'langan. Ushbu ma'lumotlar *nuklein kislotalarning birlamchi strukturasi* deyiladi.

Nukleoproteidlar bir necha bosqichlarda gidroliz qilinishi va u istalgan bosqichda to'xtatilishi mumkin:



Nuklein kislotalar ribonuklein va dezoksiribonuklein kislotalarga bo'linadi.

1. Ribonuklein kislotalar (RNK).

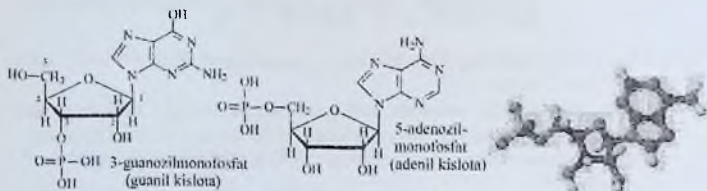


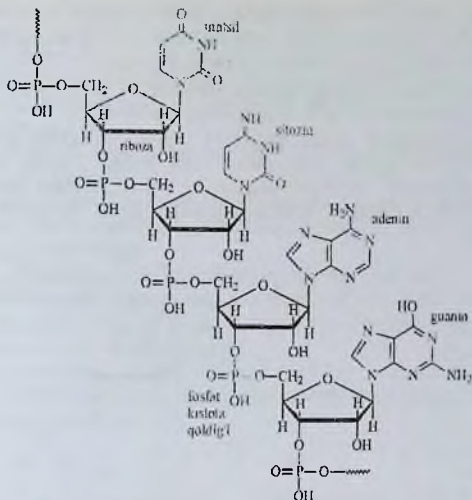
2. Dezoksiribonuklein kislotalar (DNK).



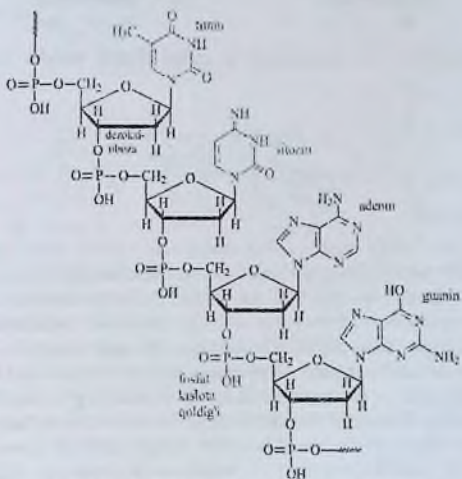
DNK tuzilishidagi ketma-ketlik Uotson va Krik tomonidan (Uotson-Krik modeli, 1953y) aniqlangan.

Nukleotid tarkibida 3ta komponent: geterotsiklik asos, uglevod qoldig'i va fosfat kislota guruhlari mavjud bo'lib, ularni nuklein kislotalarning qisman gidrolizidan olinadi.





Ribonuklein kislotasi molekulasi bir qismi.

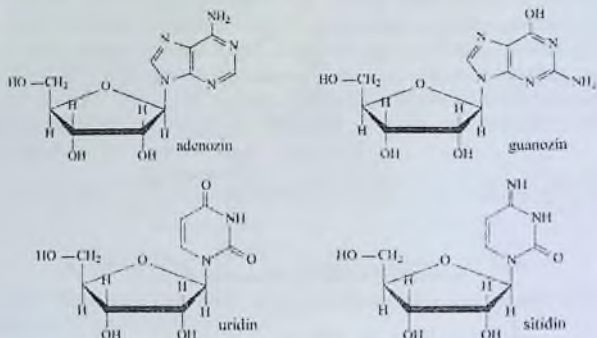


Deoksiribonuklein kislotasi molekulasi bir qismi.

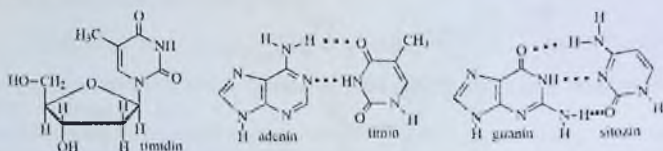
RNKning boshqa nukleotidlari sitidil va uridil kislotalari deyiladi. DNKning gidrolizidan ham uning 4 xil nukleotidlarini (adenozin-, guanozin-, sitidin- va timidindezoksiribozofosfat kislotalari) ajratib olish mumkin.

Nuklein kislotalar tarkibiga kiruvchi pirimidin va purin qatori birikmalari (*pirimidin va purin asoslari*) *nuklein asoslari* deb yuritiladi.

Nuklein kislotalarni yanada chuqurroq gidroliz qilinganda (nukleotiddan fosfat qoldig'i ajralganida) *nukleozidlar* hosil bo'ladi, ularda riboza yoki dezoksiribozalarning C¹ atomi pirimidin asoslaridagi N¹ va purin asoslaridagi N⁹ atomlariga birikkan bo'ladi. RNKdan ajratilgan 4 xil nukleozid azotli N-glikozidlardir:



DNKdan ajratiladigan 4 xil nukleozidlar uridin o'rnida timidin bo'lishi bilan farqlanadi:



Demak, DNK molekulasining *bir-lamchi strukturasi* uning fosfat kislotalari orqali bog'langan nukleozidlar zanjiridan iboratligini (ya'ni polinukleotid ekanligini) ko'rsatadi. *Ikkilamchi strukturasi* esa ikkita polinukleotid zanjirlarining umumiy o'q bo'ylab α -spiral shaklda o'ralishini bildiradi. Bir zanjirdagi pirimidin va purin asoslari ikkinchi zanjirning purin va pirimidin asoslari bilan vodorod bog'lar hosil qiladi. Bunda adenin va timin, guanin va sitozin vodorod bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. Demak, ularning qo'sh spirallardagi nisbatlari 1:1 bo'ladi (Chargaff). *Chargaff aniqlagan qonuniyat*: DNK tarkibidagi azotli asoslarning miqdori ma'lum qonuniyatga bo'ysunadi, ya'ni adenin miqdori timinga, guanin miqdori sitozinga teng bo'ladi. Bu qonuniyat DNK qo'shaloq spiralida azotli asoslarning komplementar joylashishi aniqlanishi bilan o'z tasdig'ini topdi.

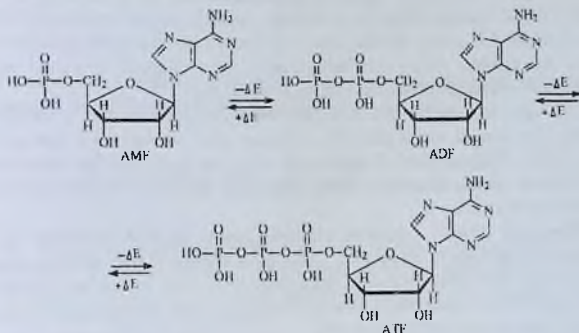
Molekulyar biologiya fanida organizmdagi oqsillarning sintez bo'lish mexanizmlari o'rganiladi. Tirik organizm tarkibida RNK (yoki DNK) mavjud bo'lib, ular oqsillar sintezida hal qiluvchi o'rin tutadi. DNKning uzun zanjiridagi ayrim qismlari ma'lum tartibdagi azotli asoslarga ega bo'lib, ular nasliy beglilarni tashuvchilar hisoblanadi va "gen" deb ataladi. Hujayrada uch xil turdagi RNK mavjud bo'ladi:

1. Axborot RNK (a-RNK) ushbu hujayrada qanday oqsil sintez qilinishining axborotini o'zida saqlaydi.
2. Ribosoma RNK (r-RNK) ribosomalarda oqsil sintezini analga oshiradi.
3. Transport RNK (t-RNK) ayrim aminokislotalarni oqsil sintezi uchun ribosomalarga etkazib beradi.

DNK va RNKlarning xususiyatlarini biokimyo fani o'rganadi.

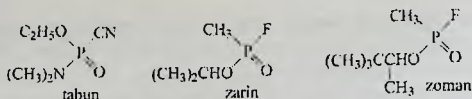
Nuklein kislotalar tarkibiga kirgan nukleotidlardan tashqari tirik organizm to'qimalarida erkin holdagi nukleotidlar ham uchraydi. Ular moddalar almashinuvida o'ta muhim vazifa bajaradi.

Masalan, adenozinmonofosfat (AMF) bir yoki ikki fosfat kislotaga qoldiqlarini birlashtirishi natijasida energiya zahirasiga boy bo'lgan adenzindifosfat (ADF) va adenzintrifosfat (ATF) hosil bo'ladi:



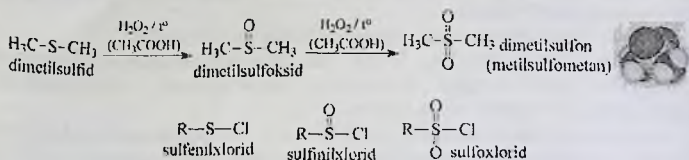
ATFdan biror biologik akseptorga fosfat kislotaga qoldig'i o'tganida katta miqdorda energiya ajraladi. ATFda to'plangan energiyani organizm biokimyoviy sintezlardan tashqari mushaklarning mexanik ishlarida, maxsus organlarning elektr yoki nur energiyalari sifatida ham ishlatadi.

Tabiiy FOBga fosfor kislotasi hosilalari - fosfomitsetin antibiotigi, α - va β -aminokarbon kislotalarining fosforli analoglari va ular asosidagi peptidlar ham kiradi. FOB texnika, qishloq xo'jaligi (kompleksonlar va ekstragentlar sifatida rangli va nodir metallarni ajratishda, korroziyaga qarshi, texnik suvlarni tuzlardan tozalashda) va tibbiyotda keng ishlatiladi. FOBning fiziologik faolligi ko'pincha yuqori bo'ladi. Masalan, ular qatorida kuchli insektitsidlar - xlorofos, difos, karbofos va b. olingan. Ayrim organik fosfatlar (tabun, zarin va zoman) nervni shol (paralich) qiladigan kuchli zaharlar hisoblanadi:



VI-Guruh. Oltinugurt, selen, tellur saqlagan organik birikmalar

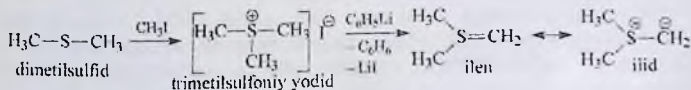
Oltinugurtli organik birikmalar (OOB)da S atomi to'g'ridan-to'g'ri C atomiga bog'lanadi (C-S bog'li) yoki O va N kabi geteroatomlar orqali bog'langan bo'ladi. OOB tarkibidagi S atomi II, III, IV, VI valentliklar namoyon qiladi. Masalan:



OOB osonlik bilan donor ligandlari sifatida qatnashuvchi komplekslarni hosil qiladi. Nisbiy elektromanfiyligi va elektronga moyilligi yuqori emasligi sababli S atomi OOBdan S-markazli kation, anion, radikal va ion-radikallar holatida oson ajraladi. Bu xossalar yuqori qutblanuvchanlik bilan birga S atomining ushbu zarrachalarni barqarorlashtiruvchi ta'sirini ta'minlaydi.

OOB tabiatda keng tarqalgan bo'lib, tirik organizmlarda muhim vazifalarni bajaradi. Ular orasida aminokislotalar - sistein, sistin va metionin, vitaminlar - tiamin, biotin, lipoy kislotalari, A kofermenti va b. bor. Tarkibida Sga boy neftlar, toshko'mir va slanets smolalari, ayrim tabiiy gaz zahiralari OOBlarining tabiiy manbalari hisoblanadi.

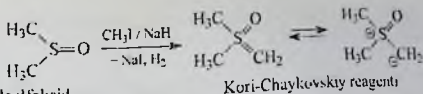
Oltinugurt ilidlari - reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan birikmalar bo'lib, oksiranlar, siklopropanlar, aziridinlar, shuningdek, boshqa karbo-, getero-, makro- va politsiklik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Ilid tarkibidagi karbanion musbat zaryadlangan geteroatom bilan bevosita bog'lanadi. Oltinugurt ilidlari 2ta rezonans - *ilid* va *ilen* shakllarida bo'ladi:



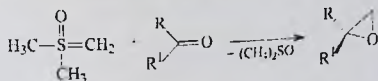
Oltinugurt ilidlarini sulfoniy tuzlarining deprotonlanishidan, sulfidlarining katalizatorlar ishtirokidagi diazobirikmalar bilan o'zaro ta'siridan sintez qilish mumkin. Masalan, Kori-Chaykovskiy reagenti (dimetilokso-sulfoniy metilid) DMSO ga kuchli asoslar (NaH, C₄H₉Li, uchl.-C₄H₉OK) ta'sir ettirib olinadi. U inert atmosferada 0°C haroratda bir necha oy saqlanishi mumkin:



dimetilsulfoksid

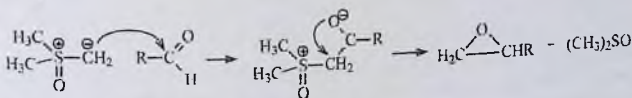


Karbonil birikmalarga dimetiloksosulfoniy metilid ta'sirida epoksidlar sintez qilinadi (Kori-Chaykovskiy-Jonson reaksiyasi).

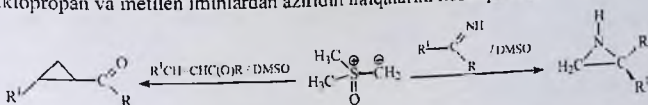


Aldegidlar bu reagent ta'sirida yuqori unumlarda epoksidlar hosil qiladi.

Reaksiya mexanizmi 2 bosqichdan iborat: 1) karbonil guruhga S ilidining nukleofil birikshidan alkogolyat hosil bo'ladi; 2) C atomining ichkimolekulyar nukleofil almashinishidan oson chiqib ketuvchi sulfoksoniy guruhi ajraladi va epoksid hosil bo'ladi.

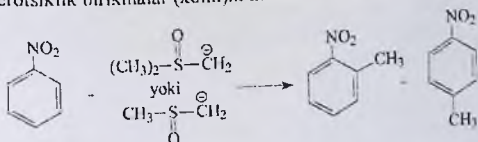


Kori-Chaykovskiy reagenti yordamida α,β -to'yinmagan karbonil birikmalardan siklopropan va metilen iminlardan aziridin halqalarini hosil qilinadi.



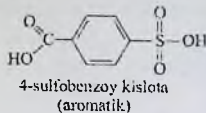
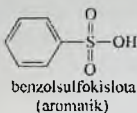
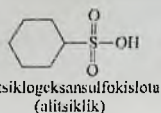
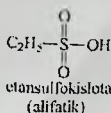
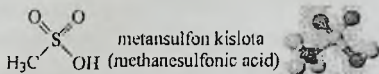
Ilidlar nukleofil reagentlar bo'lib, ularning faolligi barqarorligiga teskari proporsional. Karbanionlardagi elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida elektron zichlikning delokalanishi hisobiga ilidlar barqaror bo'ladi. Bunday ilidlarni individual holda ajratib olish mumkin.

Dimetiloksosulfoniyometilid- yoki metilsulfonil-karbanioni kondensirlangan aromatik birikmalar (antratsen, fenantren), aromatik nitrobirikmalar (nitrobenzol) va ba'zi geterotsiklik birikmalar (xolin)ni metillashda ishlatiladi:

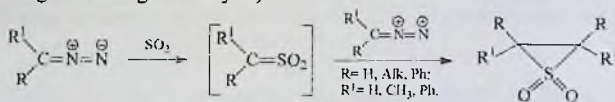


Keltirilgan birikmalarni Fridel-Krafts bo'yicha metillash imkoniyati yo'qligi sababli bu reaksiya muhim ahamiyatga ega.

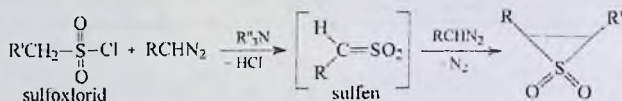
Tarkibida sulfoguruh $-SO_3H$ tutgan uglevodorod hosilari *sulfon kislotalari (sulfokislotalar)* deb ataladi:



Oltimgurt atomi halqa tarkibiga kirgan va kislorodga bog'langan *episulfonlarni* (tiiranoksidlar) SO_2 ning alifatik diazobirikmalarga ta'siridan olish mumkin (Shtaudinger-Pfenninger reaksiyasi):

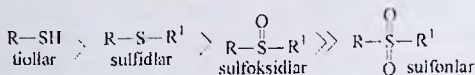


Reaksiyada *sis-* va *trans-* izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. *Sis-*izomer miqdori erituvchi qutbliligi organida ko'payadi. Reaksiya dietil efir, geksan yoki CS_2 eritmasida sovutilgan holda ($-40^\circ C$) olib boriladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida ketazinlar yoki 1,3,4-tiadiazolidindioksidlar, olefinlar ham hosil bo'lishi mumkin. Nosimmetrik episulfonlar diazoalkanlarning sulfoxloridlar bilan asoslar ishtirokidagi o'zaro ta'siridan olinadi:



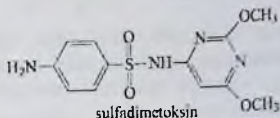
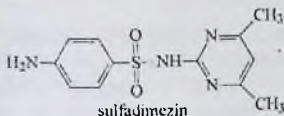
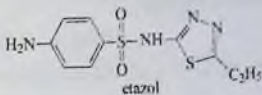
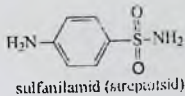
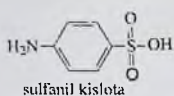
Oraliq mahsulot sifatida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan sulfen hosil bo'ladi. U azot ajralishi hisobiga diazoalkan bilan bog'lanadi.

OOB sanoat va qishloq xo'jaligida bo'yoqlar, ekstragentlar, yuvish vositalari, monomerlar, antioksidantlar, vulkanizatsiya va polimerlanish regulyatorlari, erituvchilar, yarim mahsulotlar, moy qo'shimchalari, pestitsidlar va veterinariya preparatlari sifatida ishlatiladi. Ko'pgina OOB ekologik xavfli hisoblanadi. Ayniqsa past molekulyar uchuvchan tiollarning zaharliliigi yuqori. Umuman OOB zaharliliigi quyidagi qatorda kamayadi:



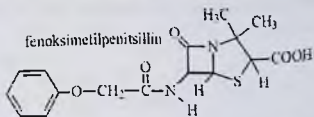
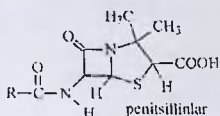
Tabiiy va sintetik OOB dori vositalari sifatida ham qo'llaniladi. Masalan, β -laktam tipidagi *penitsillin* va *sefalosporin* antibiotiklari, ularning yarim sintetik analoglari, shuningdek, sulfanilamid preparatlar shular jumlasidandir. Dorivor

modda katta sinf birikmalarini sulfanilamid vositalari - sulfanil kislova hosilalari tashkil etadi:



Antibiotiklar mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladigan va boshqa mikroorganizmlar rivojlanishini sekinlashtiradigan birikmalardir. Ular yuqumli va boshqa kasalliklarni davolashda keng ishlatiladi. Antibiotiklarni sintez qilish mushkul. Sanoat miqyosida ular mikrobiologik usullarda olinadi. Shuningdek, ularni olishning yarim sintetik usullari ham mavjud. Buning uchun ma'lum mikroorganizm shtammlari tomonidan ishlab chiqilgan madaniy suyuqlikdan antibiotik asosga ega birikma ajratiladi, uning molekulasini sintetik organik kimyo usullari yordamida o'zgartiriladi va dastlabki antibiotikning tuzilishiga o'xshash bo'lgan analoglari olinadi.

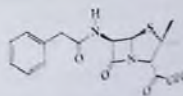
Inson va hayvonlarning kelib chiqishi turlicha bo'lgan ko'pgina kasalliklariga qarshi *penitsillinlar* keng ishlatilib kelingan va ishlatilmoqda. *Penitsillinlar* tarkibida gidrogenlangan tiazol halqasi 4 a'zoli β -laktam halqasi bilan kondensirlangan. Ularning atsil guruhi tarkibidagi radikal turi penitsillinni nomlashda ham ishlatiladi. Masalan, benzilpenitsillin, fenoksimetilpenitsillin:



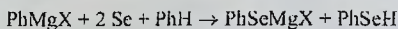
Penitsillin - dastlabki antibiotik, ya'ni mikroblarga qarshi vosita bo'lib, mikroorganizmlar hayotiy faoliyatining mahsulidir. U 1928y Fleming tomonidan *Penicillium notatum* zamburug'i shtammlaridan ajratib olingan. Ingliz bakteriologi Flori, biokimyogarlar Cheyn va Xitli penitsillinni ajratish va sanoat miqyosida ishlab chiqarish ustida izlanishlar olib borishgan. Ular birinchi bo'lib, penitsillinni bakteriya infeksiyalarini davolashda ishlatishgan (1941y).



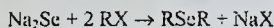
benzilpenitsillin -
6-aminopenitsillin kislotaning
hosilasi,
(2*S*,5*R*,6*R*)-3,3-dimetil-7-okso-6-
(2-fenilatsetamido)-4-tia-1-
azabitsiklo[3.2.0]-heptan-2
kislova



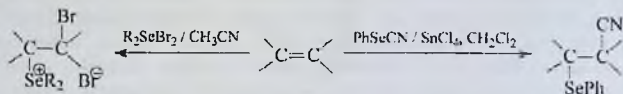
Selenorganik birikmalar tarkibida Se-C bog'i bo'ladi. Bu bog'ni hosil qilish uchun Se ning aromatik va alifatik Grinyar reagentlari bilan ta'siridan foydalanish mumkin. Masalan:



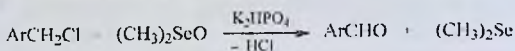
yoki Na_2Se ning alkillovchi agentlar bilan reaksiyasi:



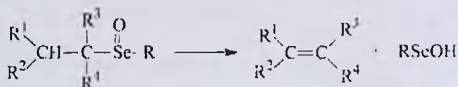
Selenollar va selenidlar selenorganik birikmalar olishda dastlabki moddalar bo'lib qatnashadi. Selenorganik birikmalarning xossalari OOBga yaqin bo'ladi, ammo ularning reaksiya qobiliyati birmuncha yuqori, shuningdek, o'ziga xos xususiyatlari ham mavjud. Selenorganik birikmalar elektrofil va nukleofil reagentlar, faol tanlab ta'sir qiluvchi oksidlovchilar sifatida reaksiyalarda qatnashadi. Ular elektrofil sifatida $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'lariga birikadi (*trans*-birikish). Masalan:



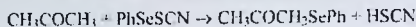
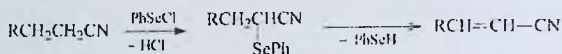
Selen tutgan o'rinbosarlar turli funksional guruhlarga oson alma-shinadi. Ayrim selenorganik birikmalar kuchli oksidlovchi xossalari ega bo'lib, aminlar, spirtlar, arilgalogenidlarni oksidlaydi. Masalan:



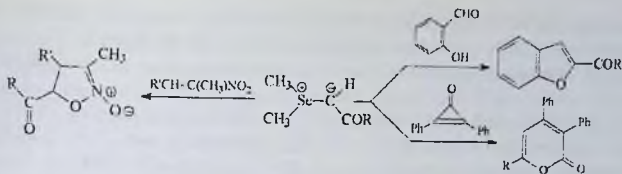
Tarkibida β -vodorod atomlari tutgan selenoksidlar uchun alkenlar hosil bo'lishi bilan boradigan *sin-eliminirlanish* reaksiyasi xarakterli:



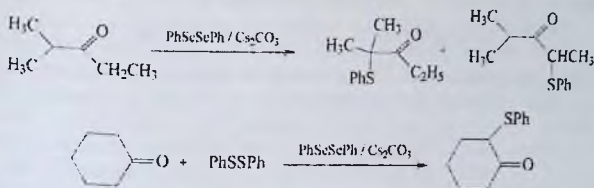
Organoselenilgalogenidlar va selenidlar boshqa organik birikmalar tarkibidagi H atomi o'rnini oson egallaydi (*selenillash*), masalan:



Selenorganik birikmalar yordamida karbo- va geterotsiklik moddalar sintez qilish mumkin. Masalan:

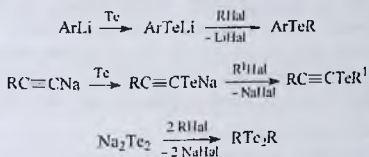


Selenorganik birikmalarning ko'pgina reaksiyalari regio- va stereoselektiv ravishda yumshoq sharoitlarda boradi. Masalan, karbonil birikmalarni α -feniltiollash reaksiyasida difenildiselenid katalizator vazifasini bajaradi:



Selenorganik birikmalarning biologik faolligi keng qamrovlidir. Masalan, 6-selenopurin, selenoguanidin va b. o'sma kasalliklari tashxisida ishlatiladi, selenotsistin va seleno-sistamin antivirus, n-aminofenildiselenid - antibakterial, dibenzo-N-almashgan selenozin - antigistamin faolliklariga ega. Selenorganik birikmalar antioksidantlar, katalizatorlar (masalan, N-fenilselenosuksinimid) sifatida ishlatiladi. Ular asosida polimer materiallari ham olingan.

Tellurorganik birikmalarning tarkibida Te-C bog'i bo'ladi. Uni hosil qilishning keng tarqalgan usuli Te ni metall-uglerod bog'iga kiritishdir. Shu maqsadda Te_2^{2-} , Te^{2-} va RTe^- anionlarining elektrofil reagentlar bilan reaksiyalaridan ham foydalaniladi. Masalan:

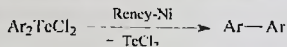


Tellurorganik birikmalar TeCl_4 va RTeCl_3 larning olefinlar, atsetilenlar, aromatik va karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan ham olinadi. Masalan, divinitellurid $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$ atsetilenning Te yoki Na_2TeO_3 bilan KOH , SnCl_2 va H_2O ishtirokidagi reaksiyasi natijasida sintez qilinadi.

Tellurorganik birikmalarning kimyoviy xossalari S- va Se-organik birikmalarnikiga o'xshash bo'ldi. Ulardan farqi esa Te da metallik xossalari yaqqolroq ifodalanishi bilan bog'liq. Masalan, RTeHal_3 esa S- va Se-analoglariga nisbatan barqaror, R_2TeHal_2 lar kovalent tuzilishga ega, ularning

S-analoglari (Hal = Br, I) va Se-analoglari (Hal = I) – zaryad ko'chishiga ega komplekslardir, Ar₄Te – barqaror birikmalar bo'lgani holda, ularning S- va Se-analoglari disproporsiyalanishi natijasida diaril-xalkogenidlar va diarillarga hosil qiladi.

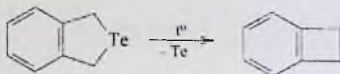
Telluroorganik birikmalar uchun Te(II) va Te(IV) hosilalarning bir-biriga o'tishi xarakterli hisoblanadi. R₂Te va ayrim koordinatsion soni 2 va 4 bo'lgan hosilalarni qaytarish to'yingan uglevodorodlar va diarillarga olib keladi:



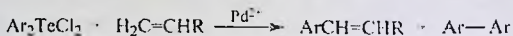
Telluroksidlar va tellurimidlar parchalanishidan olefinlar hosil bo'ladi:



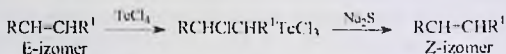
Tellur saqlagan geterohalqali birikmalardan *Te ekstruziyasi* (ajralib chiqishi) natijasida siklik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Aritelluralogenidlar Ar₂TeHa₁₂ va ArTeHa₁₃ olefinlarni arilashda ishlatiladi:



RTeCl₃ – olefinlarning TeCl₄ ta'siridagi izomerlanish jarayonining oraliq mahsuloti hisoblanadi. Masalan:



Telluroorganik birikmalar organik sintezda reagentlar, katalizatorlar sifatida ishlatiladi. Ular orasida bakteritsidlar, insektivitsidlar, fungitsidlar topilgan. Telluroorganik birikmalar o'smaga qarshi moddalar, kauchuk vulkanizatsiyasini tezlashtiruvchi, metallar karroziyasi ingibitorlari, antioksidantlar, flotoreagentlar, fotoo'tkazgichlar sifatida ishlatiladi. Telluroorganik birikmalar Ag tutmagan fotosezgir materiallar, yuqori o'tkazuvchanlikka ega ion-radikal tuzlar sifatida o'rganilmoqda.

1.2. Oraliq metallarning birikmalari

Ushbu metallarning birikmalaridagi metall-uglerod bog'i oddiy σ-bog' yoki to'yinmagan organik birikmalar bilan π-komplekslar ko'rinishida bo'ladi. MO nazariyasiga ko'ra MOBlarda π-kompleks turidagi ligandlarning metall bilan bog'lari umumiy elektronlar sistemasi hisobiga amalga oshadi. Bu delokallashgan ko'pmarkazli bog'lar metall atomini va organik ligandning barcha C atomlarini

yoki ularning bir qismini qamrab olishi mumkin. Bunda metall bilan bog'lanishda ligandning p-orbitallari hal qiluvchi vazifani bajaradi.

Metall atomi va ligand orasida elektron zichlikning taqsimlanishi metallning tabiatiga, oksidlanish darajasiga va organik ligand tuzilishiga bog'liq. Ularning natijaviy zaryadlari o'zgarishi π -bog' hosil bo'lishida katta emas. Bu metall-ligand bog'ining o'ziga xosligi bilan tushuntiriladi. Ushbu bog'lar ikkita komponentdan iborat: donor-akseptor va dativ. Ularning dastlabkisi ligand p-elektronlarining metallning d-elektronlari ishtirokida hosil bo'lgan kompleksning MOlariga uzatilishi bilan bog'liq. Ikkinchisi esa metall d-elektronlarining liganddagi bo'shashtiruvchi (bog'lamaydigan) p*-orbitallari va metallning d-orbitallari hisobiga hosil bo'lgan MOga uzatilishi bilan bog'liq.

Ko'pincha π -komplekslar stexiometriyasi *effektiv (samarali) atom raqami qoidasiga* bo'ysunadi (EAR, 18 elektron qoidasi, inert gaz qoidasi, Sijvik qoidasi). Unga ko'ra metallning kompleks valent elektronlari soni unga yaqin bo'lgan inert gazning tashqi qobig'idagi elektronlari soniga teng bo'lishi kerak.

1. Metallarning tuzlari yoki karbonil birikmalarga organik va metalorganik reagentlar ta'sirida MOB olish mumkin. Bunda organik ligand boshqa guruhlarni to'la yoki qisman almashtirgan holda metall atomiga bog'lanadi.
2. Bir turdagi MOB boshqasiga o'tadi. Bunda metallning koordinatsion sferasida o'zgarish bo'ladi yoki ichkimolekulyar qaytaguruhlanih sodir bo'ladi. Masalan, olefin komplekslari va M-C s-bog'li birikmalar, allil kompleks va dien (yoki olefin), aren va siklogeksadienil birikmalari va h.

MOB ko'pgina jarayonlarda katalizator va yarimmahsulot sifatida ishlatiladi. Masalan, olefin va atsetilen uglevodorodlarini gomogen suyuq fazali gidrogenlash (Rh, Ru, Co), ularning dimerlanishi va oligomerlanishi (Co, Ni, Cu, Rh, Pd), qayta taqsimlanish reaksiyalarida (olefinlar metatezisi), CO ishtirokidagi ko'pgina reaksiyalarda qo'llaniladi. Gidroformillash va karbonillash, etilenni oksidlab CH_3CHO va vinilatsetat olish (Pd), asimmetrik gidrogenlash va izomerlanishda (xiral fosfin-rodilyli katalizatorlar) foydalaniladi. MOB toza metall, metall plenka va qoplamalar, polimer stabilizatorlari, antidetonatorlar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi.

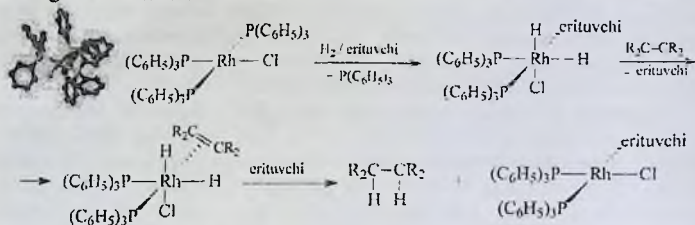
π -Kompleks MOBlarning kimyoviy xossalari asosan ligand tabiatiga, kamroq darajada metallning markaziy atomiga bog'liq bo'ladi. Reaksiyada metall-ligand bog'i qisman yoki to'la saqlanishi va uzilishi mumkin. Ligandning almashinish reaksiyasi uning noorganik koordinatsion birikmalarga o'xshashligini bildirsa, elektrofil almashinish ularni aromatik birikmalarning analoglari deb atashga imkon beradi. Siklik to'yinmagan ligandlar, metallotsenlar (ferrotsen) aromatik tabiatga ega bo'ladi. Metall tabiati, ligandlar soni va tabiatiga bog'liq holda organik ligandlar karbanion, karbkation, karben yoki erkin radikallar xossasini namoyon qilishi mumkin. Masalan, π -komplekslarda to'yinmagan uglevodorod ligandlari (asosan kation) nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashadi.

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

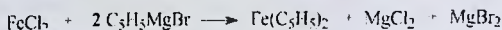
olinadigan qizil-jigarrang kukun. Uni olishda trifenilfosfining bir qismi qaytaruvchi sifatida qatnashadi va trifenilfosfin oksidiga o'tadi.



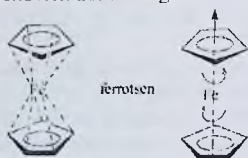
Uilkinson katalizatori alkenlarni gomogen gidrogenlashda katalizator bo'lib, vodorod bilan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhH}_2\text{Cl}$ birikmasini hosil qiladi, u esa alken molekulasi tarkibiga 2ta vodorod olib kiradi:



Ferrotsen (bis- η^5 -siklopentadieniltemir(II), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) sendvich (metallotsen) birikmalari vakili. U malla rangli kristall, suyuq.T. 173°C , qayn.T. 249°C , zichligi 1.49 g/ml (25°C). Ferrotsen 470°C gacha qizdirilganda barqaror, atmosfera bosimida sublimatlanadi. Organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. Zaharililigi kam. Havo, qaynoq HCl va ishqor eritmalari ta'siriga nisbatan barqaror. U $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ va FeCl_2 laming o'zaro ta'siridan tasodifan sintez qilingan (T. Kili, P. Poson, 1951y).

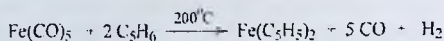


Uning tarkibida ikkita simmetrik joylashgan besh a'zoli C_5H_5 halqasi orasida Fe atomi joylashgan. Bu halqalar erkin aylanishi mumkin. Bu turdagi tuzilish sendvich nomini olgan.

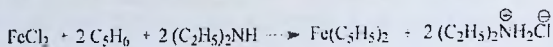


Uning reaksiya qobiliyati benzolnikiga o'xshashligi sababli "ferrotsen" (benzene - ferrocene) nomini olgan. Ferrotsenning tuzilishi 1952 y Vudvord va Uilkinsonlar tomonidan reaksiya qobiliyatini o'rganish davomida. Fisher tomonidan rentgen tuzilish tahlili ma'lumotlari asosida aniqlangan.

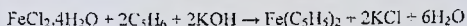
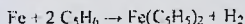
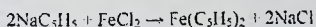
Siklopentadienning temir pentakarbonili bilan reaksiyasidan ferrotsen sintez qilinadi:



Uni FeCl_2 ning siklopentadien va dietilamin bilan o'zaro ta'siridan ham olinadi:



Ferrotsen olishning boshqa usullari quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:



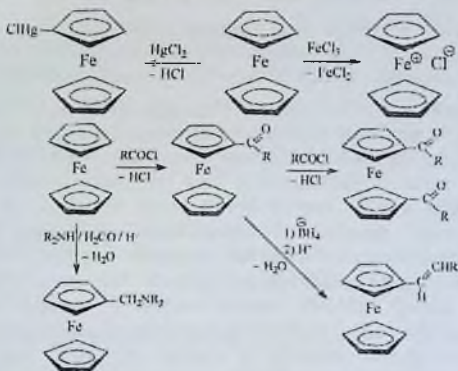
Ferrotsen nobenzoid aromatik sistemadir. Unga uch turdagi reaksiyalar xarakterli: C_5H_5 -halqasidagi H atomlarini almashtirish, Fe atomini oksidlash va Fe-C bog'ini uzish. Ferrotsenning elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan oson sodir bo'ladi va mono- va geteroannulyar (turli halqalarida o'rinbosar tutgan) di-almashgan hosilalar olinadi. Dastlab 1ta H atomi almashadi, so'ngra boshqa halqadagi 2-H atomi almashadi. Siklopentadienil halqalaridagi H atomlarini almashtirish va yangi o'rinbosarlarning turli o'zgarishlarida Fe-C bog'i uzilmaydi. Ferrotsenil guruhi barqaror radikal kabi bir moddadan boshqasiga o'tadi. Ferrotsen molekulasida 2 turdagi nukleoofil markaz mavjud: C atomlari va Fe atomi. Metallotsenlardagi elektrofil almashinishda metall atomi asosiy vazifani bajaradi. Reaksiyaning 1-bosqichida elektrofil Fe atomiga tez birikadi (qaytar jarayon). Ikkinchi sekin sodir bo'ladigan bosqichda elektrofil halqaga ko'chib o'tadi va endotsiklik-kompleks hosil bo'ladi. Uchinchi bosqichda tezda H^- ajraladi va almashgan ferrotsen olinadi. Taklif etilgan mexanizmining o'ziga xosligi elektrofilning besh a'zoli halqaga Fe atomi tomondan hujumidir. Ammo qat'iy elektrofillar ferrotsenga siklopentadienil halqasi tomonidan (ekzo-hujum) hujum qilishi, yumshoq elektrofillar esa dastlab metall atomi bilan boshlang'ich kompleks hosil qilib, so'ngra 5 a'zoli halqaga hujum qilishi aniqlangan.

Toluoldagi vodorodning deyteriyga almashinishida tezlik konstantasi 1ga teng deb olinganda ferrotsen va uning hosilalarida bu qiymat quyidagicha bo'ladi:

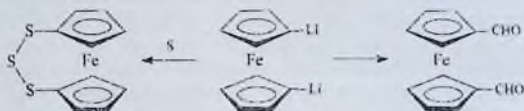
Ferrotsen : Atsetilferrotsen : 1,1'-Diatsetilferrotsen : Toluol			
5333	5.0	2.6	1

Demak, ferrotsendagi elektrofil almashinish toluoldagiga nisbatan minglab marotaba tez sodir bo'ladi. Ferrotsen yadrosiga atsetil guruhi kiritilganda siklopentadienil halqalaridagi H almashinish reaksiyasining tezligi almashmagan ferrotsenga nisbatan 1000 marta kamayadi. Benzol bu sharoitlarda vodorod almashinish reaksiyalariga kirishmaydi. Benzoldan farqli o'laroq ferrotsenni galogenlash va nitrolash reaksiyalari uning oksidlanishiga olib keladi. Bu reaksiyalarda u temir tuzi kabi xossalarni namoyon qiladi. Ferrotsen kislotali muhitda havo kislorodi, H_2O_2 , I_2 , FeCl_3 va b. ta'sirida osonlik bilan ferrotseni kation-radikaliga oksidlanadi. Bunda molekulaning geometriyasida sezilarli o'zgarish kuzatilmaydi. Temir xloridlarining ferrotsen bilan reaksiyasidan barqaror tuz - ferrotseni tetraxlorferrati $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+\text{FeCl}_4^-$ - hosil bo'ladi. Ferrotseni tuzlarining suyultirilgan eritmaları moy rangli, konsentrlangan eritmaları qizil rangli bo'ladi. Ferrotsendagi Fe-C bog'ining reaksiya qobiliyati kam bo'lib, faqat kuchli qaytaruvchilar ta'sirida uziladi. Masalan, Reney nikel ishtirokidagi H_2

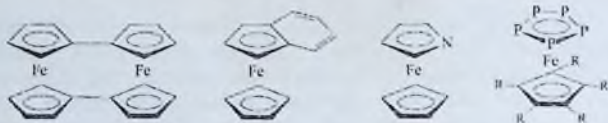
(300°C, 2.5 MPa), suyuq ammiak yoki amin eritmasidagi ishqoriy metall eritmaları bu bog'ni uzadi. Ferrotsening $AlCl_3/Al$ ishtirokidagi arenlar bilan ta'sirida halqalardan biri arenga almashinadi va $[Fe(C_5H_5)(aren)]^+$ kationi hosil bo'ladi. Ferrotsening muhim o'zgarishlari quyidagilardir:



Dilitiyferrotsening ayrim o'zgarishlari:



Ferrotsen neft sanoatida antidetonator, polietilen va dien kauchuklari termostabilizatori, ayrim tibbiy vositalar sintezida ishlatiladi. Vinilferrotsen $(C_5H_5)Fe(C_5H_4-CH=CH_2)$ va ferrotsenilatsetilen $(C_5H_5)Fe(C_5H_4-C\equiv CR)$ asosida issiqbardosh polimerlar olingan. Ferrotsen analoglariga quyidagilar misol bo'ladi:



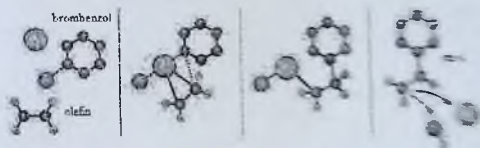
Elementorganik birikmalar ishtirokidagi organik sintez keyingi yillarda jadal sur'atlarda rivojlanib bormoqda.

Organik reaksiyalarda tanlanishni oshirish va C atomini faollantirish muhim ahamiyatga ega. Yuqori molekulyar organik birikmalarda bir necha faol markazlar (C atomlari) mavjud bo'lib, ularning har birida bog'lanish sodir bo'lishi mumkin. Katalizatorsiz reaksiya olib borilganda bir necha mahsulotlarning aralashmasi olinadi, asosiy mahsulot unumi yuqori bo'lmashligi ham mumkin. Molekulalar murakkablashgani sari mahsulotlar soni ham ko'payadi. Natijada maqsad qilingau organik molekulani toza holda sintez qilish mushkul bo'ladi. Bu holda reaksiya

tanlanishi va kerakli mahsulot unumini oshirish masalalari muhim ahamiyat kasb etadi. Ayni mana shu muammo Pd katalizatorligida boradigan kross-birikish reaksiyalarida ijobiy hal qilingan. Katalizator reagentlar bilan o'zaro ta'riflanadi, o'tish holatida ishtirok etadi. Bunda faollanish energiyasi o'zgaradi.

Birikish reaksiyalari ikkita katta guruhga bo'linadi: 1) *kross-birikish* (ya'ni perekrest birikish), bunda turli organik fragmentlar orasida kross-birikish (birikish) sodir bo'ladi; 2) *gomo-birikish*, bitta dastlabki moddaning bir o'l fragmentlari o'zaro birikadi. Kross-birikish reaksiyalari turli fragmentlarni molekulaga kiritish hisobiga ko'plab moddalar olish imkonini beradi. Kross-birikishni olib borish jarayonida gomo-birikish qo'shimcha, kerakli reaksiya sifatida sodir bo'ladi. Shuning uchun tanlanishni oshirish maqsadida shart-sharoitiga (reagentlar nisbati, katalizator konsentratsiyasi, erituvchi tur, temperatura va b.) qat'iy amal qilish talab etiladi.

Katalizator sifatida tuzlar va metall komplekslarini qo'llash organik sintezni yangi bosqichga olib chiqdi. XX asrning 70-yillarida R. Xek kichik molekulyarlik katta molekullarni "yig'ishda" metallokompleks katalizini qo'llashni taklif qildi. Ushbu alkenlarning Pd katalizatorligida galogenli hosilalar bilan o'zaro ta'riflanish boradi. Quyida Xek tomonidan ishlab chiqilgan kross-birikish reaksiyasi muvaffaqiyatli keltirilgan. Negishi Zn-organik birikma ishlatishni taklif etdi, bu usulning atomining Pd ga moyilligini oshirdi. Suzuki rxaxi borgan alkenlar moddalarining zaharligini kamaytirishga erishdi.

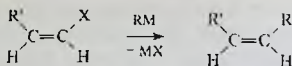
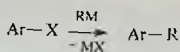


Xek reaksiyasi sxemasi
(sharhlar kichiklashib borish tartibida Pd, Br, C, H raqamlari)

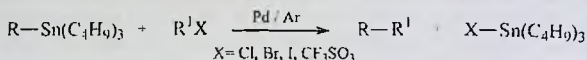
Yangi C-C bog'lari hosil bo'ladigan ko'pchilik kross-birikish reaksiyalarida oraliq metall hosilalari yordamida boshlanadi.

Oraliq metallar MOBlarining alkilgalogenidlar bilan C-C bog'i hosil bo'ladigan reaksiyalarida (Vyurs) selektivlik kam. Bu reaksiyani galogenli bo'lmagan aril- va vinilgalogenidlarga qo'llab bo'lmaydi. Ammo shu bilan stirollar, dienlar hosil bo'lishiga olib keladigan ayni shu reaksiyalar katta qisqiruvchi uyg'otadi. Aril (yoki vinil)galogenidlar va lityi(magniy)organik birikmalar orasida boradigan katalitik reaksiyalar (Kori, Kumada, 1972y) organik sintezda yangi davrni ochib berdi. Ular yuqoridagi reaksiyalarning Ni katalizatorligida yuqori unumda borishini ko'rsatib berishdi. Shuningdek, Pdning fosfin komplekslari turli MOB ishtirokidagi reaksiyalarda katalizatorlik qilishi topildi. Si- va Sn-alkenilgalogenidlarning reaksiyalari molekula geometriyasining saqlanishi va yuqori tanlanish bilan boradi.

Kross-birikish yangi C-C va C-geteroatom bog'larini samarali usuli sifatida yuzaga keldi.



Kross-birikish reaksiyalariga LOB va MgOBdan tashqari Zn, Hg, Al, B, Sn, Zr hosilalari ham kirishadi. Masalan, α -furillitiy yoki α -tienillitiy va alkenilgalogenidlar (bromstiro)ning MgBr_2 ishtirokidagi reaksiyasidan furan yoki tiofenning vinil hosilalari konfiguratsiyasi saqlangan holda sintez qilindi. Zn-organik birikmalar geterosiklik birikmalar kimyosida aril-aril bog'larini hosil qilishda samarali ishlatilgan. Masalan, imidazolilrux va α -brompiridindan kross-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Kross-birikishda qalay-organik birikmalarni qo'llashda (Stille reaksiyasi) aril-, alkenil-, alkinil- va alkilstannanlar aril- yoki alkenilgalogenidlar, triflatlar (triftoimetil-sulfonatlar), arildiazoniy yoki iodoniy tuzlari bilan Pd(0) komplekslari katalizatorligida reaksiyaga kiritiladi.

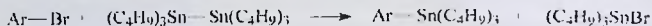


Reaksiya inert atmosferada olib boriladi. Bu usul bilan prostuglandin hosilalari sintezida sikloptenonni alkenillash jarayoni amalga oshirilgan.

MOBning 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) geksaaalkildistannan bilan birikib Sn-organik birikmalarni hosil qiladi.



Almashgan stannanlar qatorida reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayadi:

alkinil- > alkenil- > aril- > allil- = benzil- > α -alkoksialkil- > alkil-

Qalayning alkil hosilalari reaksiya qobiliyati qutbli aproton erituvchilar (GMFfA, DMFA, dioksan) ishlatilganida ortadi. Palladiy Pd(0)(PPh₃)₂ kompleksi va transmetallash siklik intermediatlari -Pd(II)-X-Sn-C- mavjudligi 2007 yilda maxsus mass-spektrometriya usulida isbotlangan.

Stille reaksiyasi sanoat miqyosida, masalan, farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.



Savol va topshiriqlar

1. Nukleofil sifatida ta'sir qiladigan reagentlarni ko'rsating: a) butillitiy, b) litiy dietilamidi, d) litiy xlorid, e) litiy, f) suv, g) H₂S, h) ammiak, i) xlor?

2. Trifenilvismutning xlorbenzol bilan, etilnagniybromidning atse-taldegid bilan reaksiyalari sxemalarini yozing. Mahsulotlarni nomlang.

3. Etilmagniyodidning quyidagi moddalar bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing:
a) suv b) metanol d) metilatsetilen e) sirka kislotasi. Nima uchun barcha berilgan reaksiyalarda bir xil (qaysi?) gaz hosil bo'ladi.

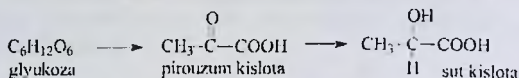
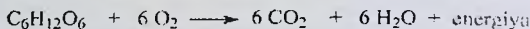
4. Ixtiyoriy noorganik reagentlardan foydalanib quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring (bosqichlardan birida metalorganik birikma ishiating!):

a) etilbromid \rightarrow butanol-2 b) etanol \rightarrow butanol-1 d) propilen \rightarrow 2-metilpentanol-2 e) 1-bromopropan \rightarrow 2-metilpentanol-2 f) propilen \rightarrow vinilsirka kislota g) atsetilen \rightarrow vinilmetilkarbinol h) metilatsetilen \rightarrow butin-2 kislota.

XXIII BOB. UGLEVODLAR

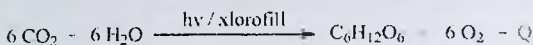
Uglevod - "uglerod" va "voda" (suv) so'zlarining qisqartirilgan shaklidir. *Uglevodlar* umumiy formulasi ko'pincha $C_n(H_2O)_m$ ga to'g'ri keladigan muhim tabiiy organik birikmalar bo'lib, o'simliklar tanasining 80%, hayvon organizmining esa 2% quruq moddasini tashkil qiladi. Yuqori molekulyar uglevod - *sellyuloza* o'simlik hujayrasining, muramin bakteriyalarining, xitin zamburug' hujayralarining asosiy qurilish materiali hisoblanadi. Uglevodlar asosidagi biopolimerlar (paxta, zig'irpoya tolasi, viskoza) insoniyatni kiyim-kechak, qurilish materiallari, yonilg'i (yog'och) va oziq mahsulotlari (shakar, kraxmal) bilan ta'minlaydi.

Tirik organizmda uglevodlar metabolizm jarayonining energiya manbalari (o'simlikda - kraxmal, hayvonlarda - glikogen) vazifasini o'taydi. Bunda uglevod to'la oksidlanadi yoki qisman o'zgarishga uchraydi:



Glikozidlar uglevodlarning muhim tabiiy manbasi bo'lib, tarkibida uglevodlar bilan birga boshqa sinf birikmalari (masalan, fenollar yoki spirtlar) bo'ladi. *Taninlarda* esa uglevodlarning gidroksil guruhlarini aromatik polioksikislotalar bilan efir bog'lari hosil qiladi.

Hayvon organizmi uglevodlarni sintez qilmaydi, shuning uchun ularni o'simlik sifatidagi oziq ovqatlardan oladi. O'simliklarda uglevodlar *fotosintez* jarayonida yashil pigment (xlorofill) va quyosh nuri ishtirokida CO_2 va suvdan hosil bo'ladi:

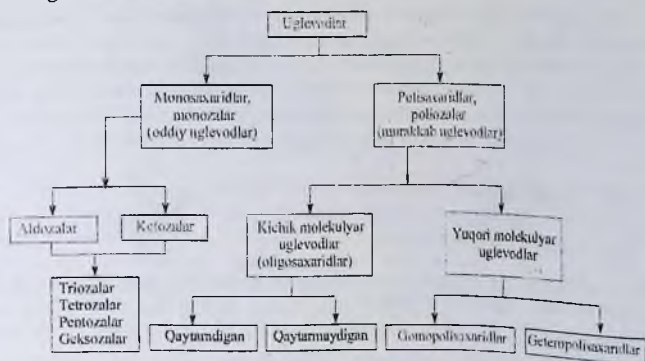


I. Sinflanishi va tuzilishi

Uglevod (uglerodning gidratlari) nomi ularning dastlabki vakillarida H va O atomlari o'zaro 2:1 nisbatda (suvdagi kabi) bo'lganligidan kelib chiqqan. Ammo keyinchalik bu atomlarning nisbati boshqacha bo'lgan uglevodlar ham aniqlangan.

Monosaxaridlar ko'p atomli aldehid- (aldegid guruhiga ega, polioksialdegid) yoki ketospirtlardir (keton guruhiga ega, polioksiketon). Tarkibidagi C atomlarining soniga ko'ra ular tetroza (C_4), pentoza (C_5), geksoza (C_6) va h. larga bo'linadi.

Polisaxaridlar biosintez jarayonida mono-saxaridlarning kondensatsiyasidan hosil bo'ladi. Polisaxaridlarning gidrolizidan esa monosaxaridlar olinadi. Polisaxaridlar qandsimon (oligosaxaridlar) va qandsimon bo'lmagan turlarga ajratiladi. *Kichik molekulyar polisaxaridlar* molekulasi 2-10ta atrofidagi monozalar qoldig'idan tashkil topadi. Ular suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mli va yorqin ifodalangan kristall tuzilishga ega. Ularning ba'zilari (maltoza, laktoza) Cu^{2+} ionlarini (Feling suyuqligi tarkibidagi) qaytaradi va *qaytaruvchi*, boshqalari esa (saxaroz, tregaloz) Cu^{2+} ionlarini qaytarmaydi va *qaytarmaydigan* oligosaxaridlar deyiladi. Uglevodlar quyidagi sinflarga bo'linadi:



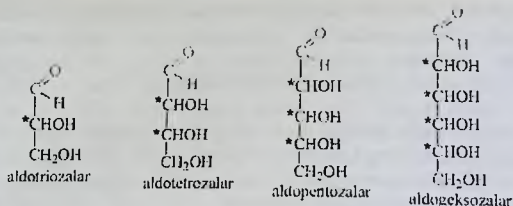
Yuqorimolekulyar (qandsimon bo'lmagan) *polisaxaridlar* tarkibida 10dan 10000gacha monozalar qoldiqlari bo'ladi. Ular suvda erimaydigan, ta'msiz, kristall tuzilishi yorqin ifodalangan birikmalardir. Polisaxarid faqat bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tashkil topsa *gomopolisaxarid* (kraxmal, glikogen, sellulyoz, inulin), turli monosaxarid qoldiqlaridan iborat bo'lsa *geteropolisaxarid* (gialuron kislotasi, xondroitinsulfatlar) deyiladi.

2. Monosaxaridlar. Aldeozalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatorlari

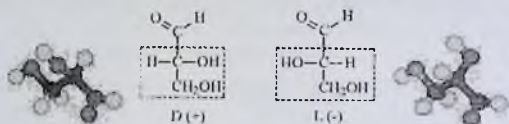
Barcha aldeozalar tarkibida asimmetrik C^* atomi mavjudligi sababli bir necha optik izomerlarga ega bo'ladi. Har bir optik izomerga uning bitta optik antipodi – *enantiomeri* to'g'ri keladi, boshqalari esa *diasteromerlar* deyiladi.

Shunday qilib, ikkita trioza (2^1) bir juft antipodlardan, 4ta tetrozalar (2^2) ikki juft, 8ta pentozalar (2^3) 4 juft, 16ta geksozalar (2^4) 8 juft antipodlardan iborat. Antipodlar esa o'z navbatida o'ng (D-) yoki chap (L-) qatorga mansub bo'ladi.

Aldeozalar yaxshi o'rganilgan bo'lib, ularning ba'zilari tabiiy mahsulotlardan ajratilgan, boshqalari esa sintez qilingan. Ma'lum aldeozalarning barchasi uchun *nisbiy konfiguratsiya* – asimmetrik C ga nisbatan o'rinbosarlarning fazoda joylashishi (D-glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga nisbatan) aniqlangan.



Monozalar konfiguratsiyasini tasvirlashda *Fisher proyeksiya formulalari* ishlatiladi. Bunda C zanjiri vertikal holda yoziladi, uning oxirlariga birinchi va so'ngi funksional guruhlar joylashtiriladi (aldegid guruh doim tepada yoziladi) H va OH guruhlari zanjirga nisbatan ularning fazoviy holatiga qarab o'ng yoki chapda joylashtiriladi. Glitserin aldegidi ikkita enantiomer (antipod)lardan iborat:

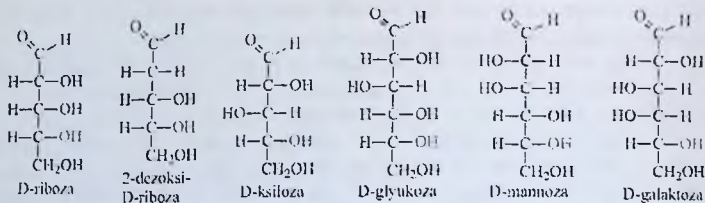


Monosaxaridning qaysi genetik qatorga kirishini aniqlashda oxirgi asimmetrik C atomiga qaraladi. Agar u D-glitserin aldegidiga mos kelsa (OH guruh o'ngda), D-qatorga, L-glitserin aldegidiga mos kelganida esa (OH guruh chapda) L-qatorga mansub deyiladi.

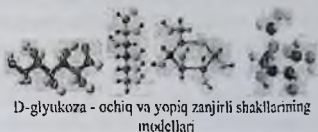
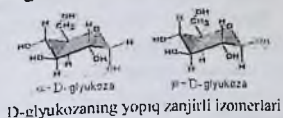
Monosaxarid eritnalarining qutblangan nur tekisligini burish yo'nalishi barcha asimmetrik C atomlari konfiguratsiyasiga bog'liq. Shuning uchun genetik qatorlar D,L harflari bilan, burilish yo'nalishi esa (+) (o'ngga) va (-) (chapga) ishoralari bilan ko'rsatiladi.

Karbonil guruhga qo'shni bo'lgan asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bo'yicha bir-biridan farqlanuvchi aldozalar *epimerlar* deb ataladi. Umumiy holda faqat bitta asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bilan farq qiluvchi optik izomerlar *epimerlar* deyiladi. Uglevodlar kimyosida esa yuqoridagi ta'rif qo'llaniladi.

Tabiatda pentoza va geksozalar keng tarqalgan. Aldopentozalardan D-riboza va D-dezoksiriboza nuklein kislotalari tarkibiga kiradi, D-ksiloza esa pentozan polisaxaridlari tarkibida bo'ladi:



Aldegksozalardan D-glyukoza, D-mannoza va D-galaktozalar keng tarqalgan. Aksariyat tabiiy monosaxaridlar D-qatorga mansub bo'ladi (oldingi bobga qarang).



galaktoza modeli

3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya

Ayrim monosaxaridlarning fuksinsulfit kislotasi bilan xarakterli reaksiya bermasligi va NaHSO_3 bilan juda sekin reaksiyaga kirishishi kabi xossalarni ularning oksialdegid yoki oksiketon tuzilishdagi formulalari orqali tushuntirib bo'lmaydi. Shuningdek, monosaxaridlar uchun ba'zi -OH guruhlarining boshqalariga nisbatan faol bo'lishi, ikki karra ko'p sondagi izomerlar mavjudligi, mutarotatsiya (quyiroqqa qarang) hodisalari kuzatiladi.

Bunday qarama-qarshilik monosaxaridlarning 2 xil: aldegidospirt (yoki ketonospirt) va yopiq zanjirli ichki poluatsetal shakllarda bo'lishi bilan tushuntiriladi. Kristall holdagi monosaxaridlar (monozalar) yopiq zanjirli shaklda, eritmada esa dinamik muvozanatdagi yopiq va ochiq zanjirli (okso-shakl) shakllarda bo'ladi. Eritmadagi dinamik muvozanat *halqa-zanjir tautomeriyasi* deyiladi. Shuning uchun monosaxaridlar sharoitga bog'liq holda oksialdegid, oksiketon va yarim atsetal sifatida reaksiyalarga kirishadi. Muvozanat reaksiyaga kirishayotgan shakl tomon siljiydi, natijada butun monosaxarid bitta shakl bo'yicha mahsulot hosil qiladi. Halqali shakllarning hosil bo'lishi aldegid guruhi va C_5 -gidroksil guruhining (ba'zan C_4 -gidroksil guruhining) o'zaro ta'siri natijasidir. Bunda C_5 -gidroksil guruhidagi H atomi aldegid guruhining O atomiga π -bog'ning uzilishi hisobiga birikadi, yangi hosil bo'lgan OH guruh *yarimatsetal* yoki *glikozid gidroksili* deyiladi. C_5 -gidroksil guruhidan H atomi chiqib ketgandan keyin uning O atomi aldegid guruhining C_1 -atomi bilan bog'lanadi. Natijada C_1 va C_5 atomlarini bog'lovchi, 6 a'zoli halqa hosil qiluvchi O ko'prigi yuzaga keladi. Hosil bo'lgan birikma tuzilishi jihatidan ichki halqali yarimatsetallarga kiradi. Monosaxaridlarning 6 a'zoli halqalari δ -oksidli, 5 a'zoli halqalari esa γ -oksidli *yarimatsetallar* deb ataladi.

Yarimatsetal shaklda aldegid guruhi bo'lmaydi. Molekulada yangi *asimmetrik* C atomi (C_1) yuzaga keldi. Ochik zanjir holatidan halqali shaklga o'tilganida ikkita siklik yarimatsetal shakllar hosil bo'ladi. Ular bir-biridan glikozid OH guruhining fazoviy joylanishi bilan farq qiladi.

Glikozid gidroksili monozaning konfiguratsiyasini belgilovchi OH guruh bilan bir tomonda (*sis*-) joylashganda α -shakl, unga nisbatan qarama-qarshi tomonda (*trans*-) joylashganida esa β -shakl yuzaga keladi. α - va β -shakllar antipodlar emas, balki diastereomerlardir. Birinchi C atolari atrofidagi konfiguratsiya bilan bir-biridan farqlanuvchi diastereomer aldozular *anomerlar* deyiladi (diastereomerlarning xususiy holati). Anomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari turlicha bo'ladi. Masalan, α -glyukoza (suyuq.T. 146°C) β -D-glyukozaga (suyuq.T. 149°C) nisbatan suvda qiyin eriydi.

Monozalarning aldegid guruhi C₄-gidroksil guruhi bilan ta'sirlashganida C₁ va C₄ atomlari O ko'prigi vositasida o'zaro bog'lanadi va 5 a'zoli halqa hosil qiladi.

Monozalarning halqali shakllarida bitta asimmetrik C atomi ortiqcha, shu sababli ulardagi optik izomerlar soni 2 marta ortiq (α - va β -shakllar hisobiga) bo'ladi. Bu esa haqiqatda mavjud bo'lgan izomerlar soniga to'g'ri kelmaydi. Monosaxaridlarning yarimatsetal shakllarini qulay yozish va nomlash uchun Xeuors ularni gidrogenlangan piran va furan hosilalari deb qarashni taklif qildi:



furan



tetragidrofuran

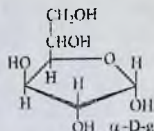


piran

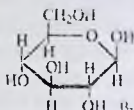


tetragidropiran

Unga ko'ra besh a'zoli halqaga ega monosaxaridlar *furanozalar*, 6 a'zolari esa *piranozalar* deyiladi. Halqani nomlashdan oldin uglevod qisni ko'rsatiladi. Masalan, *glyukofuranoza*, *glyukopiranoza*:



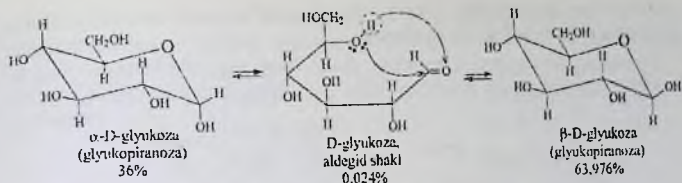
α -D-glyukofuranoza



β -D-glyukopiranoza

Kristall holatda monosaxaridlar furanoza va piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmada esa erituvchi ta'sirida ularning bir qismi ochiq zanjir shakliga o'tadi. Bu jarayon halqa hosil bo'lishiga teskari yo'nalishda sodir bo'ladi: kislorod ko'prigi uziladi, yarimatsetal gidroksilidagi H atomi ko'priking O atomiga bog'lanadi va C₅ dagi OH guruhni hosil qiladi. Glikozid gidroksilidagi O atomi H ajralganidan keyin C₁ bilan qo'sh bog' orqali bog'lanadi va aldegid shakliga o'tadi. Molekulalarning bir qismi yana yarimatsetal shaklga o'tib, α - va β -shakllar hosil bo'ladi. Bunda olti a'zoli halqalar bilan bir qatorda besh a'zoli halqalar ham hosil bo'ladi.

Eritmadagi *tautomeriya* sababli ma'lum vaqtdan so'ng dinamik muvozanat qaror topadi va har bir shaklning miqdori o'zgarmas holga keladi. Bunday muvozanatda aldozalar asosan piranoza shaklida bo'lishi aniqlangan. Ulardagi aldegid shakllar 0,02-0,4% bo'lib, ularning kamligidan monosaxaridlar aldegidlarga xos sifat reaksiya bermasligi ham mumkin.



4. Mutarotatsiya

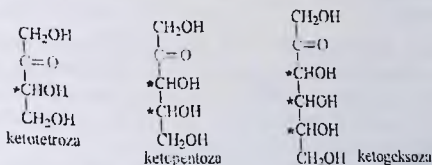
Toza holdagi α -D-glyukozani ($[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$) suvda eritilganda biroz vaqt o'tib aldegid shakllar, undan esa yana α - va β -shakllar (β -D-glyukoza uchun $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) hosil bo'ladi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar α -shakl kamayib, β -shakl ortadi. Buning tashqi alomati sifatida burish burchagining $+113^\circ$ dan $+52^\circ$ gacha o'zgarishini ko'rsatish mumkin.

Shuningdek, toza holdagi β -D-glyukozani ($[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$) suvda eritilganda ham yuqoridagi kabi holat kuzatiladi. Molekulalarning bir qismini aldegid shaklga, so'ngra α - va β -shakllarga o'tadi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar burish burchagi $+19^\circ$ dan $+52^\circ$ ga qadar ortadi. Muvozanat holatida barcha tautomer shakllar ma'lum miqdorlarda mavjud bo'ladi.

Shunday qilib, yangi tayyorlangan uglevod eritmasi burish burchagining o'zgarishi sodir bo'ladi va u *mutarotatsiya* deyiladi. U tautomer (halqa-zanjir tautomeriyasi) shakllarning muvozanat o'rnatilgunga qadar bir-biriga o'tishi bilan bog'liq. *Mutarotatsiya* yarim asetal C atomi mavjudligi sababli uglevodning ochiq va yopiq zanjir shakllari orasida muvozanat o'rnatilishi va optik faollikning o'zgarishidir.

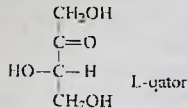
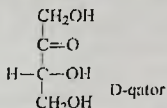
5. Ketozalar

Ketozalar C atomlari soniga ko'ra tetrozalar, pentozalar, geksozalar va h. turlarga bo'linadi. Ular tegishli aldotalarning izomerlaridir:



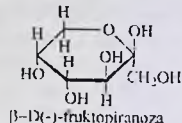
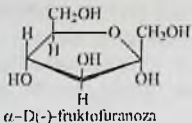
Ketozalardagi asimmetrik C atomlari soni tegishli aldotalarga nisbatan bittaga kam, shu sababli ularning optik izomerlari soni ham kam bo'ladi. Ketotetrozada 2ta, ketopentozada $2^2=4$ ta, ketogeksozada esa $2^3=8$ ta izomer bor. Bu optik izomerlar L- va D-qatorlarga mansub bo'lib, ularning qaysi qatorga tegishli ekanligi esa oxirgi (CO guruhdan boshlab hisoblaganda) asimmetrik C atomi

gidroksilining joylashishini boshqa monosaxaridlar kabi tegishli glitserin aldegidiga nisbatan solishtirib aniqlanadi:

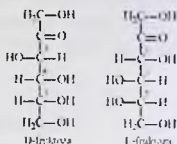
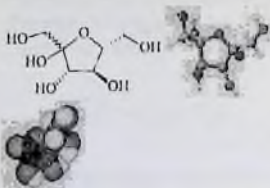


Ketozalar ham ochiq keton (*okso-shakl*) va yopiq yarimatsetal (*ketal*) shakllarda mavjud bo'ladi. Halqalanishda CO guruhga π -bog'ning uzilishi hisobiga OH guruh birikadi. Karbonil guruh C₅ gidroksili bilan bog'langanda furanoza, C₆ gidroksili bilan bog'lansa piranoza halqalari hosil bo'ladi. Yarimatsetal (glikozid) gidroksili C₂ atomida yuzaga keladi. Ochik shakl orqali α - va β - yopiq halqali shakllar bir-biriga o'tishining tashqi atomi - *mutarotatsiya* hodisasi kuzatiladi.

Ketozalarning ochiq zanjir shakllarini tasvirlashda Fisherning proyeksiyon formulalari, halqali shakllarda esa Xeours formulalari qo'llaniladi:

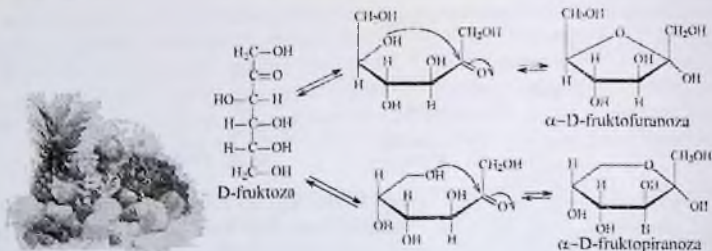


Fruktoza ham ochiq va yopiq zanjirli (α -D-fruktofuranosa va α -D-fruktopiranoza) izomerlar shaklida bo'ladi:



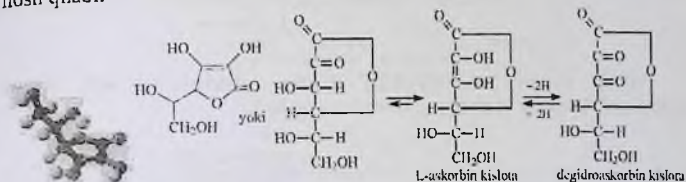
fruktoza kristallari

fruktoza molekulasining tuzilishi va modellari



Oq kristall fruktoza tabiiy shakar bo'lib, asal, meva va sabzavotlar tarkibida bo'ladi.

L-qatorga mansub askorbin kislotasi (vitamin C) tuzilishi monosaxaridlamikiga o'xshash. Uning tarkibidagi ikkita enol OH guruhlarini kislotasi xossasiga ega, ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladi. Askorbin kislotasi kuchli qaytaruvchi, u kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oson oksidlanib degidroaskorbin kislotani hosil qiladi:

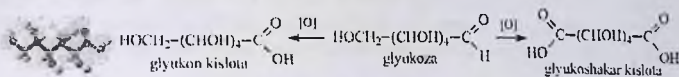


Tabiatda keng tarqalgan askorbin kislotasi (singaga qarshi vitamin) na'matak mevasining 100 gramida 1 g, gacha, limonda 50 mg, petrushkada 150 mg miqdorda uchraydi. Inson organizmining askorbin kislotasi bo'lgan kunlik ehtiyoji 70 mg.gacha teng. Askorbin kislotasi qizdirishga nisbatan beqaror, uni ochiq havoda uzoq saqlab ham bo'lmaydi. Uni D-sorbit asosida sanoat miqyosida sintez qilish usuli yo'lga qo'yilgan. C vitamini konservant xossasiga ega bo'lib, quruq sut ishlab chiqarish va mevalarni konservalashda ishlatiladi.

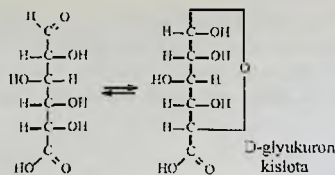
6. Monosaxaridlarning xossalari

Monosaxaridlarning kimyoviy xossalari ularning tarkibidagi karbonil guruhi (ochiq zanjirli shaklda), yarimatsetal gidroksil (yopiq zanjirli shaklda) va spirt OH guruhlarini belgilab beradi.

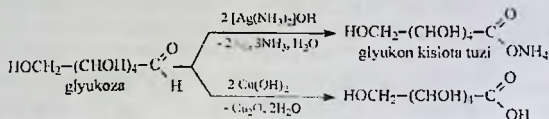
1. Aldozalar bromli suv ta'sirida oksidlanganda bir asosli polioksikislotalar ~ aldol (glyukon) kislotalari hosil bo'ladi. Masalan, glyukozadan glyukon kislotasi, mannozadan mannon kislotalari olinadi:



Nisbatan kuchliroq oksidlovchi (masalan, kons. HNO_3) ta'sirida esa ular ikki asosli oksikislotalarga (glyukoshakar kislotasi) o'tadi. Turli oksidlovchilar ta'sirida turlicha mahsulotlar hosil bo'lishi monosaxaridlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiyalarda olingan bir va ikki asosli polioksikislotalar tarkibida karbonil guruhi mavjud bo'lmaganligi sababli halqa-zanjir tautomeriyasi kuzatilmaydi. Ulardan farqli o'laroq, tabiatda keng tarqalgan uron kislotalarida ~ polioksialdegid-kislotalarda shunday tautomeriya bo'ladi:



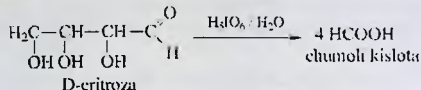
Tollens reagenti $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$ ta'sirida glyukoza kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi va glyukon kislotasi hosil bo'ladi:



Benedikt-Feling reagenti (ishqoriy sharoitda Cu^{2+} tutgan havorang eritma) ta'sirida monosaxaridning glyukon kislotaga o'tishi va g'ishtsimon-qizil cho'kma (Cu_2O) tushishi oson oksidlanuvchi aldegid guruh yoki α -gidroksioksoguruh (fruktozada) mavjudligini bildiradi.

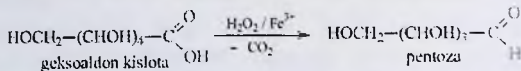
Kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadigan va Benedikt-Feling reagenti bilan qizil cho'kma hosil qiluvchi mono- va disaxaridlar qaytaradigan, bunday reaksiyalarga kirishmaydiganlari esa qaytarmaydigan saxaridlar deyiladi.

Peryodat kislotasi ta'sirida boradigan oksidlanishda monosaxaridlarning barcha C-C zanjirlari uziladi:



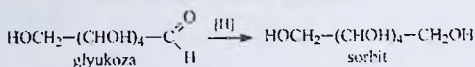
Shu maqsadda organik erituvchidagi qo'rg'oshin tetraatsetat ham ishlatiladi.

2. Aldon kislotasini (yoki uning kalsiyli tuzini) Fe^{3+} ionlari ishtirokida H_2O_2 ta'sirida oksidlanganda C atomlari soni dastlabki moddaga nisbatan itaga kam bo'lgan (zanjir qisqarishi) aldezo hosil bo'ladi (Ruff usuli). Masalan:

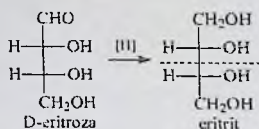


Reaksiya dastlab bromli suv ta'sirida aldon kislotani oksidlash orqali amalga oshiriladi.

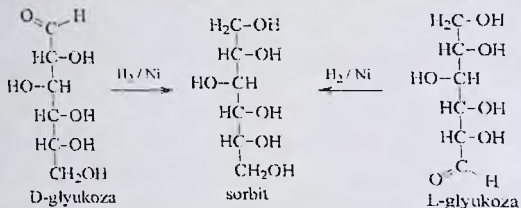
3. Monosaxaridlar qaytarilganda ko'p atomli spirt (aldit)lar hosil bo'ladi. Masalan, glyukoza qaytarilishidan 6 atomli spirt – sorbit olinadi:



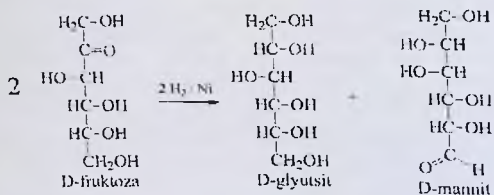
Qaytaruvchilar sifatida laboratoriyada NaBH_4 , sanoatda H_2/Pt ishlatiladi. Shu usulda shakar o'zini bosuvchi sorbit va D-ksilozadan ksilit olinadi. Aldozalarning qaytarilishidan zanjir oxirlaridagi funksional guruhlar bir xil bo'lib qoladi. Natijada ba'zi aldozalardan (eritroza, riboza, ksiloza, alloza, galaktoza) optik faol bo'lmagan mezo-shakllar hosil bo'ladi. Masalan:



Turli aldotalarning qaytarilishidan bitta spirtni olish mumkin. Masalan, D- va L-glyukozalar qaytarilganda bitta mahsulot – sorbit (D-glyutsit) hosil bo'ladi:

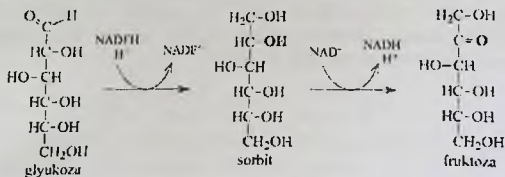


Aldozalardagi aldegid guruhning qaytarilishidan farqli ravishda ketozalardagi ketoguruh qaytarilganda yangi xiral markaz paydo bo'ladi va miqdorlari o'zaro teng bo'lmagan diastereomer spirtlar (alditlar) aralashmasi (C-2 bo'yicha epimerlar) hosil bo'ladi. Masalan, D-fruktoza qaytarilganda sorbit va D-mannit aralashmasi olinadi:

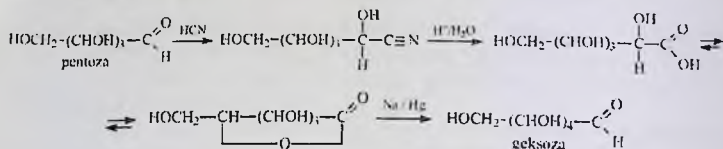


Glyutsitlar orasidagi bunday konfiguratsion bog'liqlik monosaxarid-larning stereokimyoviy konfiguratsiyasini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiya D-fruktoza, D-glyukoza va D-mannozalarning xiral C-2, C-3 va C-4 markazlari bir xil konfiguratsiyaga ega ekanligini tasdiqlaydi. Inson jigarida fruktoza poliol transformatsiyasi orqali glyukoza o'tadi. Fruktoza sorbitgacha qaytariladi, sorbit degidrogenlanishidan glyukoza hosil bo'ladi. Glyukoza sorbitgacha qaytarilishi va uning degidrogenlanishidan fruktoza hosil bo'lishi qandli diabet kasalligida kuzatiladigan zararli jarayondir. Sorbit va fruktozaning to'qimalarda to'planishi

osmotik bosim muvozanatining buzilishi va hujayralarning zararlanishiga olib keladi:

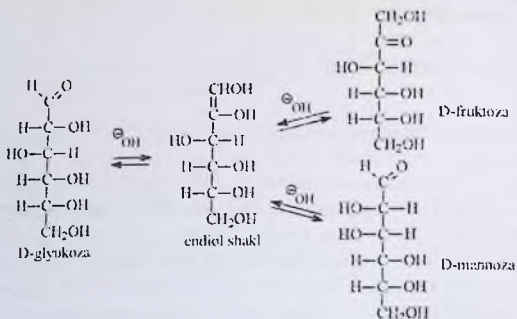


4. Aldozalarga HCN birikishidan tegishli siangidrin, uning gidrolizidan esa aldond kislota hosil bo'ladi. Aldond kislotaning yopiq halqali shaklini qaytarish orqali dastlabki moddaga nisbatan 1 ta C atomi ko'p (zanjir uzayishi) aldoza olish mumkin (Kiliani-Fisher usuli):



Zanjir uzayish yoki qisqarish jarayonlarida molekulaning asosiy konfiguratsiyasi o'zgarmaganligi sababli bunday reaksiyalar yordamida monosaxaridlarning konfiguratsiyasi aniqlanadi.

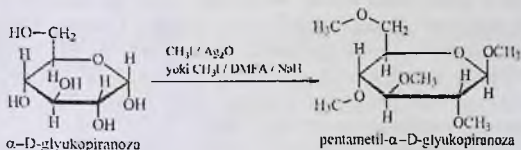
5. Organik asoslar yoki suyultirilgan ishqor eritmaları ta'sirida qizdirilganda epimer aldozalar bir-biriga va tegishli ketozaga o'tadi. Masalan, D-glyukoza 2M NaOH eritmasi bilan qizdirilganida D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalar aralashmasi olinadi. Bunday epimerlanish jarayoni uglevodning ishqor ta'sirida enollanishidan kelib chiqadi. D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalar enollanishidan yagona endiol hosil bo'ladi. Epimerlanish qaytar jarayon hisoblanadi:



Kuchli ishqor eritmali ta'sirida monosaxaridlar parchalanadi va ularning eritmasi qo'ng'ir tusga kiradi.

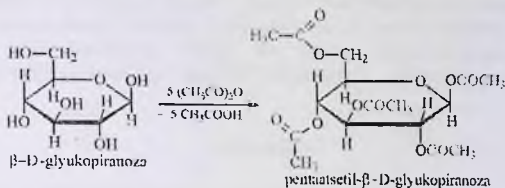
6. Metall (ishqoriy, ishqoriy-yer, mis va b.) alkogolyatlari ta'sirida monosaxaridlardagi gidroksil guruh H atomlari (avvalo yarimatsetal gidroksilidagi H atomlari) metall ionlariga almashinadi. Bunda uglevod tuzlari – *saxaratlar* hosil bo'ladi.

7. Alkillovchi agentlar ta'sirida monosaxaridlarning O-alkilhosilalarini olish mumkin (Kun):



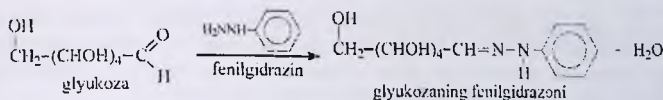
Glyukoza ning metanoldagi eritmasi orqali HCl gazi o'tkazilganda anomer metilatsetallar (1-C atomidagi metoksil guruh aksial yoki ekvatorial joylashishi bilan farq qiladi) aralashmasi hosil bo'ladi.

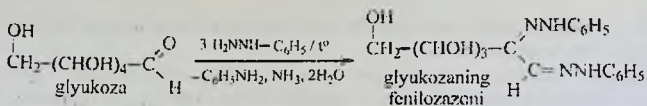
8. Monosaxaridlarga yoki saxaratlarga atsillovchi agentlar ta'sir qilinganda ularning yopiq zanjirli shaklining murakkab efrilari olinadi. Masalan:



Ushbu reaksiyani ortiqcha miqdordagi sirka anhidridining kuchsiz asoslar (CH_3COONa , piridin) ishtirokida monosaxaridlarga ta'siri orqali amalga oshirish mumkin. Alkillashdan farqli o'laroq (keyingi bo'limga qarang) barcha OH guruhlarning atsilaniishi bir xil sharoitda boradi.

9. Aldozalardagi aldegid guruhi gidroksilamin va fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, glyukoza ga oddiy sharoitda fenilgidrazin ta'sirida uning fenilgidrazoni, ortiqcha fenilgidrazon bilan qizdirilganda esa fenilozoni (sariq cho'kma) hosil bo'ladi:



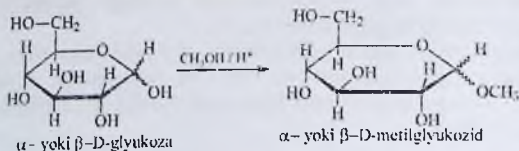


Ammo keyingi -OH guruhlar bunday reaksiyalarga kirishmaydi.

Alditlar (alditollar) $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$ - atsiklik polioller bo'lib, aldozalardagi -CHO guruhning qaytarilish mahsulotlari hisoblanadi. Ularning dastlabki vakili *glitserin*dir. Ularni nomlashda *-ozu* qo'shimcha o'rinda *-it* qo'shimchasi ishlatiladi. Masalan, glyukoza → glyutsit. Ularning tarixiy nomlari ham ishlatiladi. Masalan, *sorbit* (glyutsit), *adonit* (ribit) va h.k. Tabiatda keng tarqalgan alditlarda dastlab ajratilgan o'simlik nomi saqlanib qolgan. Masalan, sorbit lot. *sorbus* – chetan daraxtidan ajratilgan. Aldit ikkita aldoza yoki aldoza va ketoza fragmentlari kombinatsiyasidan iborat bo'lsa, C zanjiri uzunligi ko'rsatilgan holda nomlanadi. Masalan, D-glitsero-L-galakto-geptit. Glitserindan tashqari alditlar shirin ta'mli rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda eriydi. Kislotali va ishqoriy muhitda alditlar tegishli aldoza va ketozalarga nisbatan barqaror bo'ladi. Alditlarni stereoselektiv olishning sanoatdagi umumiy usuli aldozalarni Rency nikeli yordamida katalitik gidrogenlashdir. Aldozalarning terminal karbonil guruhini qaytarish molekulaning fazoviy konfiguratsiyasiga ta'sir qilmaydi va alditning yagona stereoisomeri hosil bo'ladi. Pentoza va geksoza hosilalari bo'lgan pentitlar va geksitlar shakar almashtiruvchilari sifatida, qandli diabet bemorlari parhezida (masalan ksilit, mannit va sorbit) ishlatiladi. Shu maqsadda disaxaridlarning qaytarilish mahsulotlari bo'lgan alditlarning glikozidlari ham ishlatiladi.

7. Glikozidlar

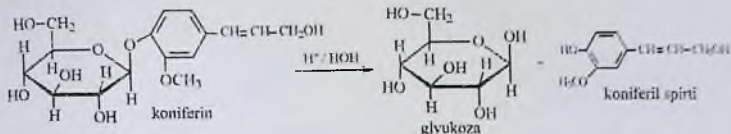
Siklik monosaxaridning yarimatsetal gidroksilidagi H atomining almashinishi natijasida *glikozidlar* hosil bo'ladi. Masalan, kislotali muhitda glyukozaga metanol ta'sir qilinganda metilglyukozid olinadi:



Kun usuli bo'yicha boshqa gidroksil guruhlarini alkilash uchun reaksiya sharoitini o'zgartirish zarur. Masalan, pentametil hosilalar olish uchun uglevodga ishqor eritmasida dimetilsulfat ta'sir qilinadi. Reaksiya gidroksil guruhlardan alkoksid-ionlari hosil bo'lishi va uning alkilinishi bilan boradi.

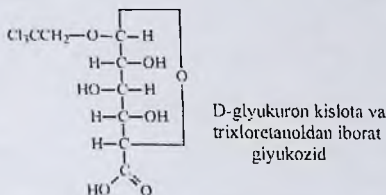
O'simlik tarkibida keng tarqalgan tabiiy glikozidlarda shakar qism sifatida β-glikozid shaklidagi glyukoza qatnashadi. Molekulaning uglevod bo'lmagan qismi -*aglikon* odatda murakkab tuzilishga ega bo'ladi. Glikozidlar mana shu aglikon

qismiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Masalan, *koniferin* glikozidida (O-glikozid) glyukozaning koniferil spirti bilan bog'langanligi uni gidroliz qilish orqali tasdiqlanadi:



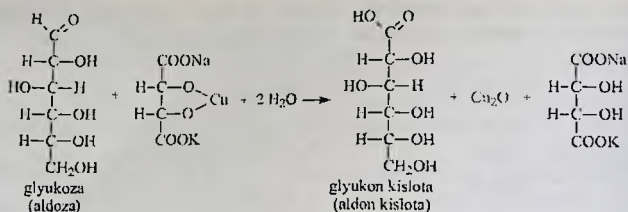
Uglevod qismga aglikon N-atomi orqali bog'lansa (masalan, nukleozidlar) *N-glikozidlar* deyiladi.

Glikozidlar tarkibida erkin yarimatsetal gidroksili mavjud bo'lmaganligi sababli ularning neytral suvli eritmalarida tautomeriya, mutratsiya hodisalari kuzatilmaydi, shuningdek, ular qaytaruvchi xossaga ega emas. Ularning yarimatsetal gidroksili bo'yicha gidrolizi yumshoq sharoitlarda boradi, bunda monosaxarid va tegishli aglikon hosil bo'ladi. Uron kislotalari ham glikozidlar hosil qiladi. Organizmdagi zararli moddalarning glikozid shaklida bog'lanib, peshob orqali chiqib ketishi tufayli ular metabolizm jarayonida katta ahamiyatga ega:

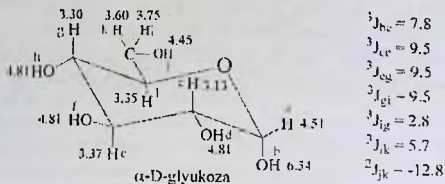


8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash

Uglevod tarkibidagi -OH va -CHO guruhlarini tegishli sinf birikmalari (spirtlar, aldegidlar) kabi aniqlanadi. Lekin, monosaxaridlar eritmalarida asosan siklik shaklda mavjud bo'lishi sababli aldegidga xos reaksiyalarini bermasligi ham mumkin. Masalan, ular fuksinsulfit kislota bilan rang hosil qilmaydi, NaHSO₃ ni juda sekin biriktiradi. Aldoza va ketozalar epimerlanish sababli "kumush ko'zgu" reaksiyasiga kirishadi, Feling suyuqligidan Cu₂O ni ajratadi. Feling reaktivi - segnet (vino kislotasining aralash) tuzi NaOCOCH(OH)CH(OH)COOK·4H₂O va CuSO₄ ning ishqoriy eritmasi ta'sirida aldozalar aldion kislotalarigacha oksidlanadi:

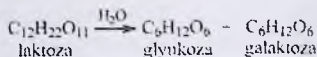
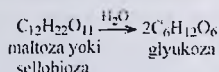
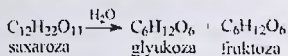


^{1}H va ^{13}C -spektroskopiya usullari uglevodlar tarkibidagi $-\text{OH}$ va $-\text{CHO}$ guruhlariga xos ma'lumotlarni beradi. Quyida glyukozaning D_2O eritmasi ^{1}H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir kattaliklari keltirilgan (OH guruh protonlarining kimyoviy siljish qiymatlari DMSOda qayd etilgan):



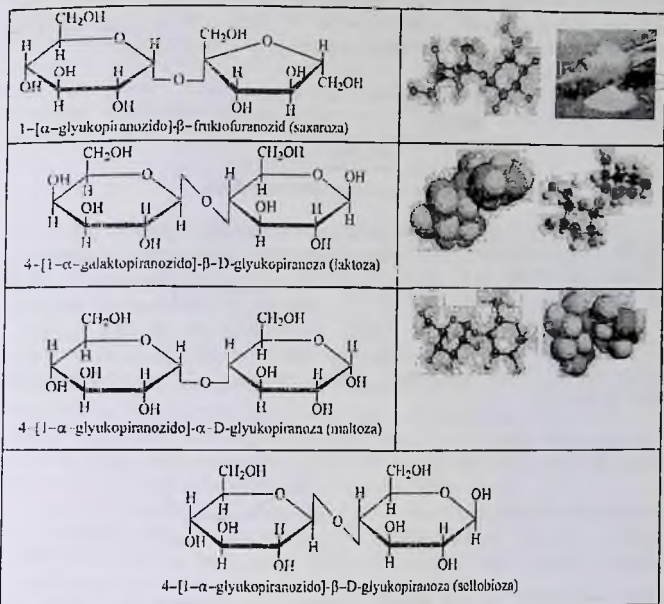
9. Di- va oligosaxaridlar

Gidroliz natijasida ikkita monosaxarid hosil qiluvchi uglevodlar *disaxaridlar*, bir necha monosaxarid hosil qiladiganlari esa *oligosaxaridlar* deyiladi. Tarkibidagi monosaxarid qoldiqlari bir necha o'ntadan yuz minggaacha boradigan uglevodlar *polisaxaridlar*dir. Di- va oligosaxaridlar odatda yaxshi kristallanadi, suvda eriydi, shirin ta'mga va ma'lum molekulyar massaga ega bo'ladi. Tabiiy disaxaridlardan saxaroza (shakar qamish, shakar jo'xori va qand lavlagida), maltoza (o'stirilgan arpa qandida), laktoza (sutda) va sellobioza umumiy $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ formulaga ega. Ularning gidrolizi natijasida monosaxaridlar olinadi:



Ikkita monosaxaridning kondensatsiyasidan disaxarid hosil bo'ladi. Bunda monosaxaridlardan birining albutta glikozid (yarimatsetal) gidroksili qatnashadi. Kondensatsiyada qaysi gidroksil guruhlar qatnashganligiga ko'ra disaxaridlar *glikozid-glikozid* (qaytarmaydigan) va *glikozid-glyukoza* (qaytaradigan) turlarga bo'linadi. Saxaroza qaytarmaydigan, laktoza (sut shakari), maltoza va sellobioza

qaytaradigan disaxaridlarga kiradi. Glikozid-glikozid bog'iga ega disaxaridlar erkin glikozid gidroksiliga ega bo'lmaganligi sababli ochiq zanjirli karbonil shaklga o'ta olmaydi (ozazon hosil qilmaydi) va metall oksidlarini (Ag_2O , $Cu(OH)_2$) qaytarmaydi, mutoratsiyaga uchramaydi:



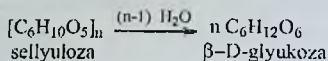
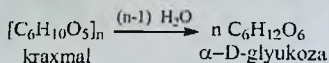
Qaytaradigan disaxaridlardagi erkin glikozid gidroksil guruhi eritmada aldegid shaklga o'tadi va Cu^{2+} ionlarini qaytaradi, shuningdek, monosaxaridlarning boshqa reaksiyalariga ham kirishadi (mutoratsiyaga uchraydi).

10. Polisaxaridlar

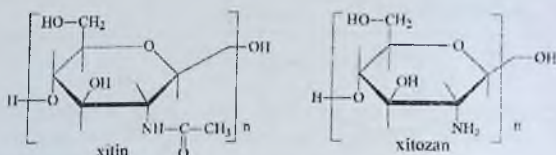
Polisaxarid molekulasini ko'p sonli monosaxaridlarning kondensatsiya mahsuloti deb qarash mumkin. Uning makromolekulasida monosaxarid qoldiqlari O ko'priklar orqali tarmoqlangan yoki tarmoqlanmagan zanjirlar hosil qiladi. Bunda bitta monosaxaridning glikozid gidroksili boshqasining (odatda C_1 va C_6 , kamdan-kam hollarda C_3 dagi) spirt gidroksili bilan bog'lanadi. O'simlik polisaxaridlari asosan 1,4- va 1,6-glikozid bog'lariga, hayvon polisaxaridlari esa shunday bog'lar bilan birga 1,2- va 1,3-glikozid bog'lariga ham ega bo'ladi. Makromolekulaning oxirida qaytaradigan monosaxarid qoldig'i joylashsa ham

uning butun molekulaga nisbatan ulushi kamligi sababli polisaxaridlarda qaytarish xossasi juda kuchsiz namoyon bo'ladi.

Demak, polisaxaridlardan selluloza, kraxmal tarkibidagi monosaxaridlar *glikozid-glyukoza bog'lari* orqali bog'langan bo'ladi. Shuning uchun ular *poliglikozidlar* hisoblanadi. Ular kislotalar va fermentlar ta'sirida nisbatan oddiroq saxaridlarga, oxirida esa monosaxaridlargacha gidrolizlanadi:



Polisaxaridlar hosil bo'lishida pentozalar va geksozalar qatnashishi mumkin. Pentozalarning kondensatsiya mahsulotlari *pentozanlar* (arabinozalardan arabanlar, ksilozalardan ksilanlar va h.), geksozalamiki esa *geksozanlar* (glyukoza - kraxmal, glikogen, selluloza asosini; fruktoza esa inulin asosini tashkil qiladi) deyiladi. Tuzilishiga ko'ra polisaxaridlar chiziqli va tarmoqlangan turlarga bo'linadi. Chiziqli polisaxarid - *xitin* qisqichbaqasimonlar va hasharotlar qattiq terisining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Uning monomeri 2-N-atsetilamino-β-D-glyukopiranozadir:



Xitinni deatsetillab *xitozan* olinadi. *Xitozan* D-glyukozamin va N-atsetil-D-glyukozaminning sopolimeridir. Deatsetillash reaksiyasining samaradorligiga ko'ra turli deatsetillanish sonidagi xitozanlar olinadi (80 dan 90% gacha). Deatsetillanish soni xitozan molekulasidagi D-glyukozaminning %ini ko'rsatadi. Masalan deatsetillanish 85% bo'lsa, xitozan molekulasida o'rtacha 85% D-glyukozamin va 15% N-atsetil-D-glyukozamin qoldiqlari bo'ladi. Xitozan makromolekulasida ko'p sonli ozod aminoguruhlar borligi sababli u H⁺ ionlarini biriktirib, ortiqcha musbat zaryad to'plashi mumkin. Shuning uchun xitozan *kationit* bo'la oladi. Ozod aminoguruhlarning metallar bilan koordinatsion bog' hosil qilishi xitozanning xelat va kompleks hosil qilish xossalarini belgilaydi. Xitozan ko'p miqdorda vodorod bog'larini hosil qiladi. Bu unga suvda eruvchan organik birikmalar, jumladan, toksinlarni bog'lash imkonini beradi. Vodorod bog'larining ko'pligi xitozanning suvda eruvchanligini kamaytiradi, chunki xitozan-xitozan vodorod bog'lari xitozan-suv vodorod bog'laridan ko'ra mutahkam bo'ladi. Xitozan organik kislotalarda (sirka, limon, oksalat, qahrabo) bo'kadi va eriydi. Shuningdek u erituvchi molekulalarini va erituvchi bilan birga bo'lgan muallaq moddalarning zarrachalarini mustahkam "ushlash" xossasiga ega. Erigan xitozanning sorbsion

xossasi erimagan holatiga nisbatan yuqori bo'ladi. Xitozan to'yingan uglevodorodlar, yog'lar va yog'da eruvchan moddalarni bog'lash (gidrofob va molekulyar elak ta'sirlari) xossalari ega. Uning fermentatsion xossalari siklodekstrinlarnikiga yaqin. Xitin va xitozan mikroby fermentlari (xitinaza, xitobiaza) ta'sirida N-atsetil-D-glyukozamin va D-glyuko-zaminlarga parchalanadi. Xitozan hayvonlar ozuqasi hisoblanadi va u kosmetika, biotibbiyot, qishloq xo'jaligida ishlatiladi. U samarali gemostatik (qon to'xtatuvchi) xossaga ham ega. Xitozan asosidagi polimerlar bilan g'oz'a chigitini kapsulalab ekish amaliyoti O'zbekiston Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida akademik S.Sh.Rashidova rahbarligida ishlab chiqilgan.

11. Kraxmal. Glikogen. Inulin

O'simliklarning (bug'doy, sholi, kartoshka, makkajo'xori va b.) asosiy ozuqa zahirasi *kraxmal* (starch)dir. Uning tarkibi bir komponentli emas, balki bir necha polisaxaridlar aralashmasidan iborat. Bu polisaxaridlar bir-biridan tarkibidagi α -D-glyukoza va fosfat kislota qoldiqlarining soni va zanjir tuzilishi bilan farq qiladi.

Kraxmal tarkibidagi polisaxaridlar asosan 2ta fraksiyaga ajratiladi: amiloza (15-20%) va amilopektin (80-85%). Amiloza ($C_6H_{10}O_4$)_n tarmoqlanmagan yoki kam tarmoqlangan zanjirga ega bo'lib, ~200ta glyukoza va 0.05% fosfat kislota qoldiqlaridan tashkil topadi. Uning tarkibidagi α -D-glyukoza qoldiqlari faqat 1-4-glikozid bog'i bilan bog'langan. Amiloza kristall tuzilishga ega, kraxmalni suv (amiloza suvda eriydi) bilan ishlab ajratiladi. Amilopektin suvda erimaydi, oqsil qatlam bilan o'ralgan kraxmal don tarkibidan chiqib keta olmaydi.

Yod eritmasi amilozani ko'k tusga kiritadi. Kislota va fermentlar ta'sirida u oson gidrolizlanadi, bunda maltoza va glyukoza hosil bo'ladi. Amiloza makromolekulasining faqat oxirgi glyukoza qoldig'ida yarimatsetal gidroksili mavjud, shuning uchun u amalda metall oksidlarini qaytarmaydi.

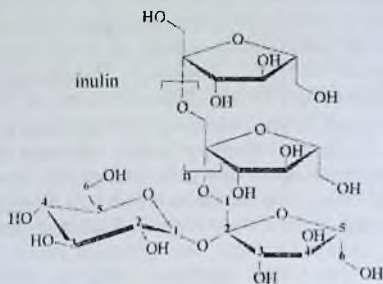
Amilopektin ($C_6H_{10}O_5$)_n molekularida tarmoqlanish ko'p, ~4000ta glyukoza va 0.4% fosfat kislota qoldiqlaridan tashkil topgan. Fosfat kislota qoldiqlari ba'zi spirt gidroksil guruhlari bilan murakkab efir bog'lari hosil qiladi. Molekulaning tarmoqlanmagan qismlarida glyukoza qoldiqlarining 1,4-glyukozid-glyukoza, tarmoqlangan qismlarida esa 1,6-glyukozid-glyukoza bog'lari mavjud. Toza amilopektin suvda amilozaga nisbatan kam eriydi. Yod bilan binafsha rangga kiradi. Metall oksidlarini qaytarmaydi.

Kraxmal tarkibidagi barcha polisaxaridlar qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi.

Hayvon organizmi glyukozani *glikogen* (glycogen) holda, asosan jigar va mushaklarda zahiraga to'playdi. Amilopektindan farq qilib, glikogen molekularida tarmoqlanish yuqori, molekulyar massalari juda katta (100 mln.gacha) bo'ladi. U hujayrada glyukoza konsentrat-siyasining doimiy holda saqlanishiga xizmat qiladi.

Ba'zi o'simliklarda (masalan, yer nok - topinambur) zahira ozig'i vazifasini *inulin* ($C_6H_{10}O_5$)_n bajaradi. U suvda yaxshi eriydi. Uning asosini β -fruktofuranozid tashkil qilib, gidroliz qilinganda to'raligicha fruktozaga o'tadi.

Inulin ($C_6H_{10}O_5$)_n shirin ta'mli polisaxarid. U qaynoq suvda yaxshi, sovuq suvda qiyin eriydigan amorf kukun va kristallar holda olinishi mumkin. Inulin kislotalar yoki inulaza fermenti ta'sirida D-fruktoza va oz miqdorda glyukozani hosil qiladi. Inulin va uning fermentativ parchalanishidagi oraliq mahsulotlar – inulidlarda qaytarish xossasi yo'q. Inulin molekulasida 30-35ta furanoza shaklidagi fruktoza qoldiqlari zanjiridan iborat. U zahira uglevodi bo'lib, ko'pgina o'simliklarda uchraydi (murakkabguldooshlar, qo'ng'iroqsimonlar va b.). Topinambur ildizida inulin miqdori 10-12% (quruq moddalarning 60%)ga etadi. O'simlik tarkibida inulin fruktoza hosil qilib gidrolizlanadigan boshqa uglevodlar bilan birga uchraydi. Inulin inson organizmida oson o'zlashtirilganligi uchun tibbiyotda kraxmal o'rnida va qandli diabetda shakar o'rnida ishlatiladi. U sanoatda fruktoza olishda dastlabki xom-ashyodir:



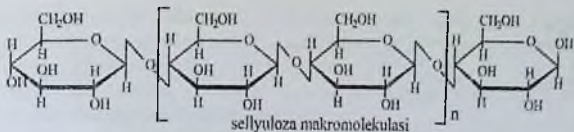
Meva sharbatlari tarkibida o'ziga xos iviydigan moddalar – *pektinlar* bo'ladi. Ularning makromolekulasi galakturon kislotalarining kondensatsiyasidan hosil bo'lgan, sellyulozaga o'xshash chiziqli zanjirga ega.

Pentozan polisaxaridlari o'simlik po'stloqlarida, somonida, urug' qobiqlarida, lishayniklarda ko'p miqdorda uchraydi.

12. Sellyuloza

O'simlik hujayrasi qobiqlarining asosiy tarkibi sellyulozadan iborat. *Sellyuloza biosferaning eng ko'p tarqalgan organik birikmasidir*. Yer yuzidagi uglerodning deyarli yarmi sellyuloza tarkibida bo'ladi. Boshqa polisaxaridlardan farqli o'laroq u hujayradan tashqari molekuladir, tolasimon tuzilishga ega va suvda umuman erimaydi. Eng toza tabiiy sellyuloza – bu paxta (95%dan yuqori) tolasidir. Uning miqdori ignabargli daraxtlarning po'stloqlarida ~50%ga yetadi.

O'zbekistonda paxta sellyulozasi kimyosini o'rganish va polimerlar kimyosini rivojlantirishda akademik H.U. Usmonovning (1916-1994) xizmatlari katta bo'lgan.



Kraxmaldan farq qilib, selluloza odam organizmidagi fermentlar ta'sirida gidrolizga uchramaydi. Shuning uchun ham uni oziq sifatida ishlatib bo'lmaydi. Hayvon organizmidagi fermentlar esa uni gidroliz qila oladi va undan oziqlanadi.

Sellyuloza makromolekulalari β -D-1,4-glyukozid-glyukoza bog'lari orqali bog'langan bir necha ming β -D-glyukoza qoldiqlaridan iborat.

Ipsimon selluloza zanjiri gidroksil gurublarning o'zaro vodorod bog'lar hosil qilishi hisobiga o'z o'qi atrofida buralgan bo'ladi. Alohida holdagi ipsimon makromolekulalar esa molekulalararo vodorod bog'lari hisobiga to'planib, *tola* holatiga keladi. Bu sellulozaning o'ziga xos yuqori mexanik mustahkamlik xossasini ta'minlaydi. Bu vodorod bog'lar suv, suyuq ammiak ta'sirida uziladi, yog'och yumshaydi va egiluvchan bo'lib qoladi. Ammiak ta'sirida yog'och shunchalik yumshaydiki, undan hatto prujina yasash mumkin bo'ladi.

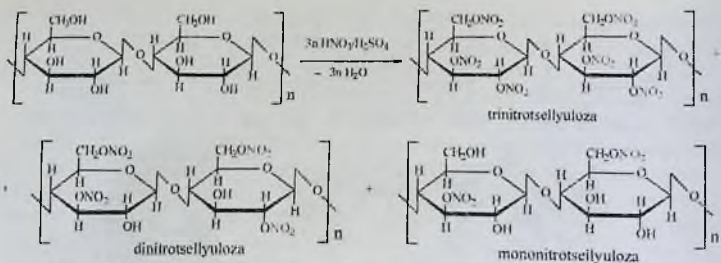
Qog'oz ishlab chiqarishda sellulozani toza holda olish muhim ahamiyatga ega. Bunda keng tarqalgan usul - sulfit usuli bo'lib, maydalangan archa po'stloqlari katta avtoklavlarda $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ bilan qizdiriladi. Po'stloqni bog'lovchi lignin eriydi, selluloza esa tolasimon massa holida qoladi. Uni ajratilib, bevosita qog'oz uchun qayta ishlanadi. Qolgan sulfitli eritma tarkibida uglevodlar miqdori ko'p bo'ladi, ularni bijg'itish orqali etil spirti (*gidroliz spirti*) olinadi.

Sellyuloza organik erituvchilar, ishqorlarning suvli eritmaları va suyultirilgan mineral kislota eritmalarida erimaydi. U konsentrlangan HCl, H_3PO_4 , 72%li H_2SO_4 , *Shveytser reaktivi* (Cu^{2+} tuzining ammiakdagi eritmasi) va ba'zi to'rtlamchi organik asoslarning eritmalarida eriydi.

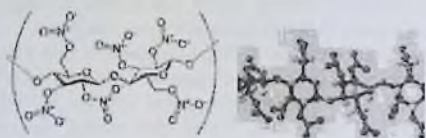
Sellyuloza kislotalar ta'sirida gidrolizlanib, sellodekstrinlar, sellobioza va glyukozani hosil qiladi.

Sellyuloza molekulasining har qaysi glyukoza qoldig'i $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ birligiga uchta gidroksil guruh to'g'ri keladi. Shuning uchun u uchta kislota qoldig'iga ega bo'lgan murakkab efirlar hosil qiladi. Sellyulozaning nitrat, sirka va ksantogen kislotalari bilan hosil qilgan murakkab efirlari muhim ahamiyatga ega.

Nitrolovchi aralashma yordamida selluloza nitrolansa uning mono-, di- va trinitrolosilalari aralashmasi olinadi:



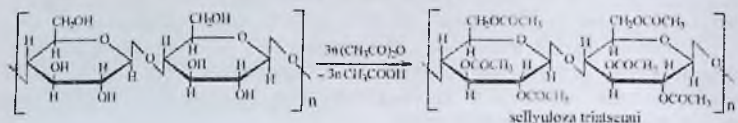
Tarkibida 13% azot bo'lgan nitrotsellyulozalar aralashmasi *piroksilin* kuchli portlovchi xossaga ega. *Kolloksilinda* 11% azot bo'lib, uning spirt va efir aralashmasidagi eritmasi - *kollodiy* tibbiyotda ishlatiladi.



Sellyuloza nitrating tuzilishi va modeli

Kolloksiliyning organik erituvchilardagi eritmaları *nitrolaklar* bo'lib, maxsus qo'shimchalar (suyultiruvchilar, plastifikatorlar) bilan birga ishlatiladi. Nitrolaklarga mineral va organik pigmentlar qo'shilib *nitrobo'yoqlar* va *emallar* olinadi.

Sellyulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efitrari *sellyuloza atsetatlari* deyiladi. Masalan:



Sanoatda sellyulozaga kimyoviy ishlov berish orqali quyidagi *sum'iy tolalar* olinadi.

1. *Viskoza tolası*. Sellyuloza dastlab NaOH ta'sirida ishqoriy sellyulozaga, so'ngra CS₂ bilan ishlanib, ksantogen kislotasining murakkab efitriga o'tkaziladi (C₆H₆O₂-O-CS-SNa)_n. Bu ksantogenat suyultirilgan NaOH da eritilib, oquvchan *viskoza* eritmasi olinadi. Viskoza bosim ostida ingichka teshikchalar orqali kislota eritmasiga o'tkazilganda ishqor neytrallanadi, ksantogenatdan CS₂ ajraladi. Hosil bo'lgan toza sellyuloza ingichka iplar (tola) shaklida eritmadan ajraladi.

2. *Atsetat tola*. Sellyuloza atsetatlarini atsetonda eritib olingan quyuq eritma ingichka teshikchalar orqali issiq havo tomon o'tkaziladi. Havo erituvchi bug'larini olib chiqib ketadi, tola qoladi.

3. *Mis-ammiakli tola.* Shveytser reaktivida eritilgan selluloza ingichka teshikchalar orqali suyultirilgan H_2SO_4 va iliq suv bo'lgan idishga tushiriladi. Bunda selluloza eritmadan iplar shaklida ajraladi.

Hozirgi vaqtda boshqa sintetik tolalarning istiqbolliligi sababli tsellyuloza asosida tola ishlab chiqarish nisbatan kamaymoqda.



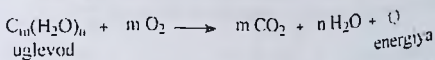
Kimyoviy tola zavodi

Tolalar olinish manbasi va usuliga ko'ra 3 turga bo'linadi:

1. *Tabiiy tolalar* – o'simlik yoki hayvonot dunyosi tomonidan ishlab chiqariladigan polimerlar (yuqori molekulyar birikmalar - YuMB). Masalan, paxta, kanop (o'simlik), ipak va jun (hayvon) tolalari.
2. *Sun'iy tolalar* – tabiiy tolalarga kimyoviy ishlov berish yo'li bilan olinadigan YuMB. Ularga yuqoridagi selluloza asosida olinadigan tolalar misol bo'ladi.
3. *Sintetik tolalar* – kimyoviy sintez yo'li bilan olinadigan YuMB. Masalan, polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilatsetat, kapron, lavsan, nitron, xlorin va b.

Akademik Yu.T. Toshpo'latovning (1932-2008) ilmiy ishlari tabiiy polimer – sellulozaning tuzilishi, xossalari va uning birikmalarini o'rganishga bag'ishlangan. Uning tadqiqotlarida rentgenografiya va IQ-spektroskopik usullar keng qo'llanilgan. To'qimachilik sanoati uchun yangi preparatlar olinib ishlab chiqarishga tadbiiq etilgan.

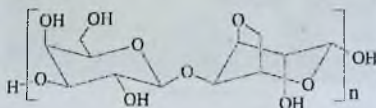
Quyosh nuri ta'sirida o'simlikda sintez qilinib, energiyani zahira holatida to'plagan uglevodlar parchalanish jarayonida shu energiyani qayta ajratadi. Bu energiyaning bir qismi issiqlik holida ajraladi, boshqa qismi organizmdagi biosintez jarayonida sarflanadi:



Agar-agar - agaroz va agaropektin polisaxaridlari aralashmasi bo'lib, qizil (filofor) va qo'ng'ir (*Gracilaria* va b.) suv o'tlarini ekstraksiya qilib olinadi. U oq-sariq tusli kukun bo'lib tarkibida 1.5-4% mineral tuzlar, 10-20% suv va 70-80% polisaxaridlar (D- va L-galaktozalar, 3,6-angidrogalaktozalar, pentozalar, D-glyukuron va pirouzum kislotalar) tutadi. Agar-agar sovuq suvda erimaydi, issiq 95-100°C li suvda to'liq eriydi. Qaynoq eritmasi shaffof va qisman qovushqoq. Uni 35-40°C gacha sovutilganda toza va mustahkam gel hosil qiladi (*termoqaytar gel*: 85-95°C gacha qizdirilganda suyuq eritma, 35-40°C gacha sovutilsa gel bo'ladi).

Mikrobiologiyada agar-agar zich (1.5-3%) va yarim suyuq (0.3-0.7%) oziq muhiti tayyorlashda ishlatiladi (Xosse). Agar-agarda mikroorganizmlar ko'paytiriladi, ammo u parchalanishga uchramaydi, mikroorganizmlar o'sishini to'xtatmaydi, muhitning oziq qiymati kamaymaydi. Agar-agar geli DNK elektroforezida, immunoelektroforezda va immunodiffuziyada, konditer mahsulotlari (marmelad, zefir, chaynaladigan konfetlar va b.), parhez mahsulotlari (jem, konfityur), muzqaymoq tayyorlashda ishlatiladi.

Agaroz - agar-agardan olinadigan chiziqli polisaxarid, navbat bilan 1→4 bog' orqali bog'langan β-D-galaktopiranoza va 3,6-angidrido-α-1-galaktopiranoza qoldiqlaridan iborat. Suyuq. T. 95°C. Gel hosil qilish T. 45°C. Immunoelektroforez va immunodiffuziyada veronal-atsetatli buferdagi 2% geli ishlatiladi.



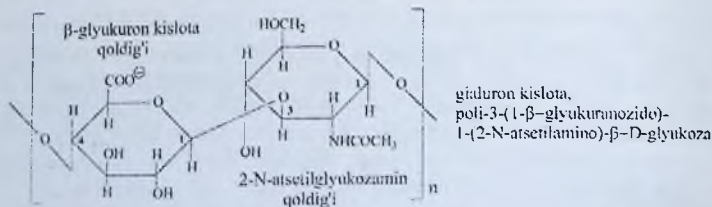
Marmelad – qandolatchilik mahsuloti. shakar bilan qaynatilgan mevalar sharhati, pektin va ta'm qo'shimchalari qo'shib tayyorlanadi. Uning tarkibida vitaminlar, mikroelementlar, suv, yog'lar, mono- va disaxaridlar, kraxmal, organik kislotalar, K, Fe, Ca, Mg, P bo'ladi.

13. Geteropolisaxaridlar

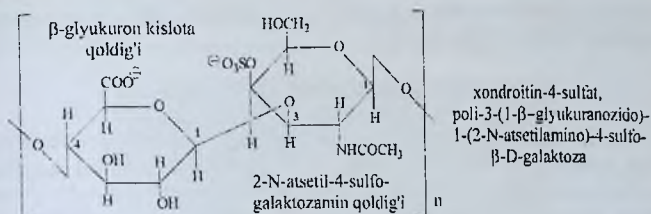
Geteropolisaxaridlar tarkibida odatda ikki xil monomer qoldiqlari takrorlanib keladi. Hayvon va inson organizmi to'qimalarida geteropolisaxaridlar vakili – glikozaminoglikanlar (*mukopolisaxaridlar*) bo'ladi. Ularning zanjiri aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlaridan iborat.

Gialuron kislota β-glikozid (1-4) bog'lari orqali bog'langan geteropolisaxarid bo'lib, ko'zning shishasimon moddasi tarkibida ham bo'ladi. Disaxarid fragmenti o'zaro β-glikozid (1-3) bog'lari bilan bog'langan D-glyukuron kislota va N-atsetil-β-D-glyukozamin qoldiqlaridan iborat.

Gialuron kislotaning molekulyar massasi (2-7)·10⁶. Uning eritmalarini yuqori qovushqoqlikka ega bo'lib, biriktiruvchi to'qimaning patogen mikroorganizmlarni o'tkazmaslik xossasini shunday eritmalar ta'minlaydi:

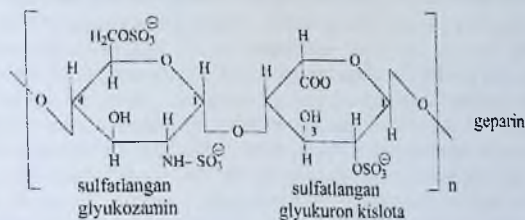


Xondroitinsulfatlar molekulasi o'zaro β -glikozid (1-3) bog'lari orqali bog'langan N-atsetillangan xondroziuning disaxarid qoldiqlaridan iborat. Ular H_2SO_4 efilari (sulfatlar)dir. Sulfat guruhi N-atsetil-O-galaktozaminning 4- yoki 6-holatidagi OH guruhi bilan efir bog'i hosil qilgan. Shunga ko'ra xondroitin-4-sulfat va xondroitin-6-sulfatlar bo'ladi. Ularning molekulyar massalari $1-6 \cdot 10^4$ atrofida:



Xondroitinsulfatlar va gialuron kislotasi erkin holda emas, balki polipeptid zanjirlari bilan bog'langan holda uchraydi. Hujayralarning tuzilish komponentlari tarkibida uglevodlar, oqsillar va lipidlar bo'lgan aralash biopolimerlardir. Polisaxarid qismi miqdori ko'p bo'lgan biopolimerlar *peptidoglikanlar* va *proteoglikanlar*, polipeptid qismi ko'p bo'lganda - *glikoproteinlar*, lipid qismi ko'prog'i *glikolipidlar* deb ataladi.

Olingugurt tutgan mukopolisaxarid - *geparin* (grek. hepar - jigar) qon quyuvchilikka to'sqinlik qiluvchi modda. Uning molekulasi glyukozamin, glyukuron kislotasi qoldiqlari va ularga bog'langan sulfat guruhlaridan tuzilgan. Molyar massasi $2 \cdot 10^4$ atrofida. Geparin qoramol jigari va o'pkasidan olinadi, tibbiyotda trombozlarni davolash va profilaktika qilishda antikoagulyant sifatida ishlatiladi:



Gialuronat molekulasi oqsil molekullari bilan kovalent bo'lmagan bog' orqali, oqsillarning har biri xondroitinsulfat va keratansulfat molekullari bilan kovalent bog' orqali bog'lanadi. Glikozaminoglikanlarning 6ta asosiy sinti mavjud. Ularning har biri takrorlanuvchi disaxarid birligiga ega. Bunday takrorlanuvchilarda har doim glyukuron yoki iduron kislotasi qoldiqlari bo'ladi. Gialuron kislotadan tashqari barcha glikozaminoglikanlarda O- yoki N-sulfat guruhi tutgan monosaxarid qoldiqlari bor. Glikozaminoglikanlarning molekulyar

massalari 10^4 Da (geparinda) dan 10^7 Da (gialuron kislota) gacha bo'ladi (Da – Dalton). Glikozaminoglikanlar asosan mustahkamlik moddalari bo'lib, suyak va biriktiruvchi to'qimalarning tuzilish birliklariga bog'lanadi. Shuningdek, ular katta miqdordagi suvni tutib turish va hujayralararo bo'shliqni to'ldirish vazifalarini bajaradi. Glikozaminoglikanlar – hujayradan tashqari moddaning asosiy tashkil qiluvchisidir. Ular jelatinasimon bo'lib, bo'g'imlarni o'rab turgan qovushqoq suyuqlik tarkibiga kiradi, surkov moyi va amortizator vazifasini bajaradi. Aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlari ketma-ket kelib, oligo- va polisaxarid zanjirlarini – *glikanlarni* hosil qiladi.

14. Ligninlar

Yog'och tarkibida ~25% lignin mavjud. Ligninning funksional guruhleri ko'p bo'lib, molekulyar massasi $1 \cdot 10^4$ atrofida. Hidroliz qilish yoki yumshoq sharoitda oksidlash orqali undan polioksibenzaldegidlar va polioksibenzoy kislotalar ajratib olingan. Lignin koniferil spirtining polimerlanishi, oksidlanishi va kondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi degan taxmin (gipoteza) mavjud. Lignin barqaror polimer bo'lib, tuproq mikroorganizmlari tomonidan juda sekin emiriladi. U tirik organizmlar tarkibiga kiruvchi oqsillar, uglevodlar, lipidlar bilan bir qatorda *gumus* (tuproq) hosil bo'lishida ishtirok etadi. Lignin po'stloqning uglevod komponentlarini eritish (masalan, yog'och polisaxaridlarining gidrolizi) yoki uning o'zini eritish orqali ajratib olinadi. O'simlik tanasidan ajratilmagan lignin organik erituvchilarda erimaydi. Ishqorlarning suvli eritmalari uzoq ta'sir qilinganda va qizdirilganda ligninni eritadi. Tuzilishining murakkabligi va kimyoviy beqarorligi sababli ligninning tuzilishi hozirgacha to'liq o'rganilmagan. Lignin monomerleri fenilpropan hosilalari bo'lgan birikmalardir. Asosan aromatik tabiatli bo'lgan lignin aniq tarkib va tuzilishga ega toza kimyoviy modda emas. Kelib chiqishiga ko'ra ligninlar bir-biridan farq qiladi.

Lignin tarkibidagi spirt guruhlarining aksariyati ikkilamchi, ularning bir qismi aromatik halqaning yon zanjirida α -holatda (benzil gidroksili) joylashadi. Bu OH guruhlarining reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lib, ligninlarga xos reaksiyalar aynan mana shu guruhlar hisobiga amalga oshadi. Lignin tarkibida karbonil (keton va aldegid) guruhleri ham mavjud. Har xil funksional guruhlariga ega bo'lganligi sababli lignin turli kimyoviy o'zgarishlarga kirishadi. Masalan, fenol sifatida oson nitrolanadi. Juda suyultirilgan (8-9% li) nitrat kislota ham uni nitrolashi mumkin. Bunda har 3ta elementar nitrolignin qismida 2ta NO_2 - guruh bo'ladi. Bir vaqtning o'zida lignin karbon kislotalargacha oksidlanadi. Nitrolash sharoitida karbonil guruhleri sonini aniqlash mumkin bo'ladi. Lignin oson xlorlanadi, bunda xlor atomi aromatik yadroga ham, yon zanjirga ham boradi. Nam ishtirokida xlorlanganda uning oksidlanishi ham kuzatiladi, bunda karboksil guruhleri bo'lgan xlorlignin olinadi.



Savol va topshiriqlar

1. Aldegid guruhi bo'lmagani holda D-fruktoza $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ reaktivi bilan kumush ko'zgu reaksiyasini beradi. Bu ketozaning asos ta'sirida enollanishi va endiol hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi, keyinchalik muvozanatdagi o'zgarishlar sodir bo'ladi. Bu o'zgarishlar nimalardan iborat? Kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan qanday birikmalar reaksiyaga kirishgan?

2. L-Mannoza bilan bir xil ozazon hosil qiladigan 2ta monosaxarid-ning nomini ayting.

3. Izomer triozalarning struktura formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral C atomiga ega bo'lgan birikma(lar)ni ko'rsating. Enantiomerlarning proyeksiyon formulalarini keltiring, ularni D,L-qatorlarga mansubligini aniqlang va R,S-nomenklaturada nomlang.



Shakar ishlab chiqarish zavodi va shakar chiqish tizimi

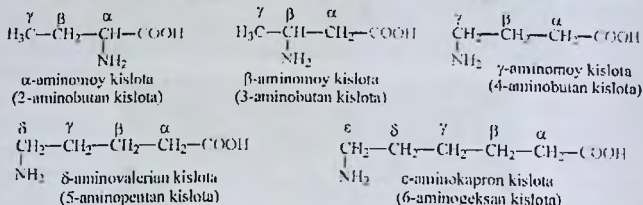
XXIV BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR

I. Aminokislotalar

Aminokislotalar $-NH_2$ va $-C(O)OH$ guruhlar tutgan bifunksional birikmalar bo'lib, ularning dastlabki vakili aminosirka (glitsin, glikokol H_2NCH_2COOH) kislotaladir.

I.1. Sinflanishi

Aminoguruhning karboksil guruhga nisbatan joylashgan o'rniga ko'ra α -, β -, γ -, δ - va h. aminokislotalar bo'ladi. Masalan:

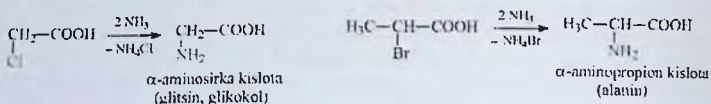


α -Aminokislotalar tirik organizm faoliyatida muhim ahamiyatga ega, chunki ular oqsil moddalarining asosi hisoblanadi.

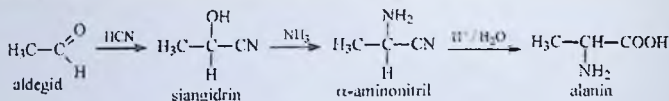
I.2. α -Aminokislotalarning sintezi

Tabiiy α -aminokislotalarni o'simlik yoki hayvon oqsillarini gidroliz qilib olish mumkin.

1. α -Galogenkislotalarga NH_3 ta'sir ettirilganda α -aminokislotalar hosil bo'ladi. Bu usul sanoat ahamiyatiga ega:

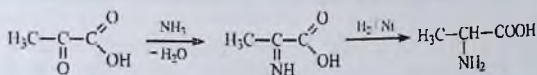
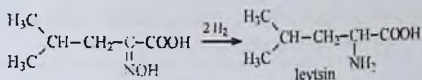
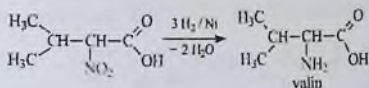


2. Yuqorida keltirilgan aldegid va ketonlarga dastlab HCN , so'ngra NH_3 ta'sir ettirish orqali α -aminokislotalar olish usuli *siyangidrinli sintez* deb ataladi:

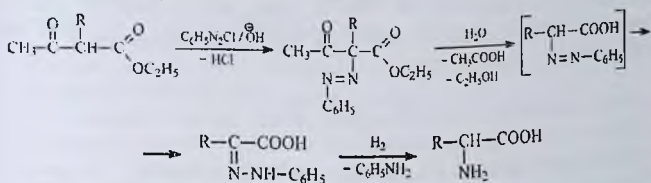


Karbonil birikmalarga KCN va NH₄Cl aralashmasining suvdagi eritmasi ta'siri ham xuddi shu natijani beradi (Zelinskiy reaksiyasi).

3. α-Nitrokislotalar, oksimlar yoki α-oksokislota gidrazonlari H₂ yordamida qaytarilganda, shuningdek, α-oksokislotalarni NH₃ ishtirokida H₂ bilan qaytarilganda ham α-aminokislotalar hosil bo'ladi:



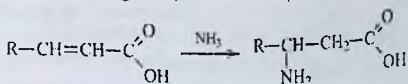
4. Almashtan atsetosirka efirlari orqali ham α-aminokislotalar olingan (Feofilaktov reaksiyasi).



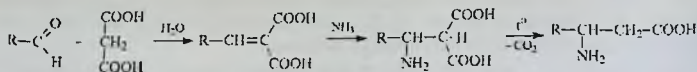
5. Chorvachilikda ozuqa sifatida ishlatiladigan aminokislotalarni (asosan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarni) biotexnologiya usullarida ishlab chiqariladi. Masalan, glutamin va asparagin kislotalarni, treonin, alanin, triptofan, metionin, lizin va boshqalarni olish texnologiyalari o'zlashtirilgan.

1.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi

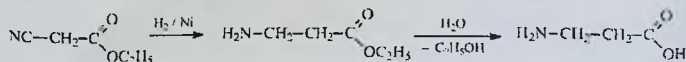
1. α,β-To'yinmagan kislotalarga NH₃ birikshidan β-aminokislotalar olinadi.



2. β-Aminokislotalar olishning umumiy usullaridan biri malon kislotasi va aldegidlarning kondensatsiyasidir (Rodionov reaksiyasi). Reaksiya NH₃ ning spirtli eritmasi ishtirokida boradi:



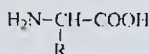
3. Sian almashgan kislotalar, aldegid va ketokislotalarning oksimlari yoki gidrazonlarini qaytarib aminokislotalar olish mumkin. Masalan, siansirka efiri qaytarilganda β -aminopropion kislota hosil bo'ladi.



4. Galogenkislotalardagi galogenning NH_3 ta'sirida aminoguruhga nukleofil almashinishi natijasida ham turli aminokislotalar olish mumkin.

1.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

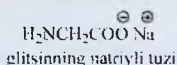
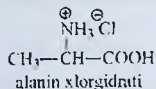
α -Aminokislotalar suvda oson eriydigan rangsiz kristall moddalar bo'lib, uchuvchan emas. Qutbsiz organik erituvchilarda kam eriydi yoki erimaydi. Ko'pgina α -aminokislotalar shirin ta'mli, ba'zilar yoqimsiz va boshqalari achchiq ta'mli bo'ladi. α -Aminokislotalar bir-biriga yaqin bo'lgan ancha yuqori suyuqlanish temperaturalariga ega. Shuning uchun ularni aniqlashda suyuq.T. yetarli bo'lmaydi. Bu maqsadda qog'oz xromatografiyasidagi R_f qiymatlaridan foydalaniladi.



Yon zanjir tabiatiga ko'ra α -aminokislotalar ikkiga bo'linadi:

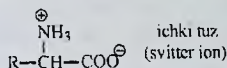
1. Qutbsiz (gidrofob) alifatik yoki aromatik R-guruhli aminokislotalar. Bularga alanin, valin, leytsin, izoleytsin, metionin, prolin (R-alifatik) va fenilalanin, triptofan (R-aromatik) kiradi.
2. Qutbli (gidrofil) R-guruhli aminokislotalar: serin, treonin, asparagin, asparagin kislota, glutamin, glutamin kislota, lizin, arginin, gistidin, sistein, tirozin.

Tarkibidagi $-\text{NH}_2$ guruhi asos, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ guruhi esa kislota tabiatga ega bo'lganligi sababli α -aminokislotalar amfoter birikmalardir. Ularning eritmaları bufer tabiatga ega. Aminokislotalar asos va kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:

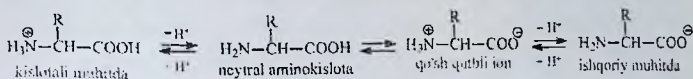


α -Aminokislotalarning suvli eritmaları neytral muhitga ega ($\text{pH} \approx 6.8$). Ularning IQ-spektrida dissotsiatsiyalanmagan karboksil ($-\text{COOH}$) guruhga mos 1650 cm^{-1} sohadagi va birlamchi amin ($-\text{NH}_2$) guruhiga mos $3320-3380 \text{ cm}^{-1}$ sohadagi yutilish chiziq-lari kuzatilmaydi. Shu bilan birga aminokislotalarga boshqa kislota eritmasi qo'shilsa, $-\text{COOH}$ guruhga mos yutilish, ishqor eritmasi

qo'shilganda esa $-NH_2$ guruhga mos yutilish chiziqlari paydo bo'ladi. Bu ma'lumotlar ikkala funktsional guruhning ichki tuz (svitter ion, zwitterions) holda bo'lishini ko'rsatadi:



Aminokislotalar molekulasida suvli eritmada qo'sh qutbli ion sifatida namoyon bo'ladi:

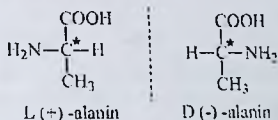


Elektr toki ta'sirida ular muhitga bog'liq holda anod yoki katod tomon boradi. Tok o'tkazish jarayoni xromatografik qog'oz yoki gelda olib borilsa *elektroforez* deyiladi. Bu usul aminokislotalarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi.

Aminokislotalar molekulasining tuzilishiga bog'liq holda $-COOH$ va $-NH_2$ guruhlardan birining ta'siri boshqasiga nisbatan kuchli ifodalanadi va suvli eritma muhiti $pH=7$ dan farq qiladi. Aminokislotalarni titrlash egri chizig'idagi pH ning ma'lum qiymatida $-NH_3^+$ va $-COO^-$ guruhlar miqdori teng bo'ladi. Elektroforez sharoitidagi bu pH qiymatida ionlar tashilmaydi. pH ning bu qiymati *izoelektrik nuqta* (isoelectric point) deyiladi.

Aminokislota efilari yoki atsilaminokislotalar kabi qo'sh qutbli ion hosil qilmaydigan aminokislota hosilalari organik erituvchilarda eriydi va vakuumda parchalanmasdan haydaladi.

Glitsindan tashqari barcha α -aminokislotalar molekulasida asimmetrik C atomi (C^*) mavjud. L va D harflari aminokislotalarning L- yoki D- nisbiy optik izomerlar qatoriga mansubligini, (+) va (-) ishoralar esa qutblangan ma'tekisligining burilish yo'nalishini ko'rsatadi:



Aminokislota konfiguratsiyasini solishtirish uchun L- va D-sut kislotalari olinadi: ularning nisbiy konfiguratsiyalari esa mos ravishda L- va D-glitserin aldegidlari konfiguratsiyasiga ko'ra aniqlanadi.

Oqsillar va boshqa tabiiy birikmalar tarkibiga kirgan aminokislotalar L-qatorga kiradi. D-qator aminokislotalari kaudan kam (masalan, *gramissidin-C* antibiotigida) uchraydi.

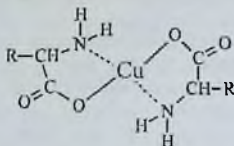
L-qatoridagi ko'pgina aminokislotalar shirin ta'mli. D-qatoridagilari esa ta'msiz yoki achchiq ta'mli bo'ladi.

Odatda, D-qator aminokislotalarini hayvon organizmi o'zlashtira olmaydi. Sintez yo'li bilan olingan aminokislotalar esa ratsematlardir. Ularni ajratish uchun kimyoviy, mikrobiologik va fermentli usullardan foydalaniladi.

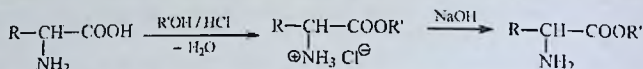
Karbon kislotalar kabi aminokislotalar $-COOH$ guruh hisobiga tuz, efir, amid va galogenangidridlar hosil qiladi, shuningdek, ular $-NH_2$ guruhga xos reaksiyalarga ham kirishadi.

Aminokislotalarning karboksil guruhiga xos reaksiyalar

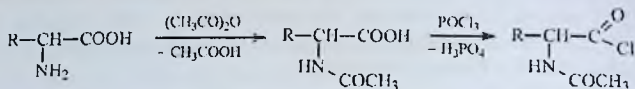
1. Odatdagi tuzlar bilan bir qatorda aminokislotalar og'ir metall kationlari bilan ichki kompleks tuzlar ham hosil qiladi. Mis bilan ko'k tusli kristall bo'lgan ichki kompleks (xelat) hosil qilish barcha α -aminokislotalarga xos.



2. Aminokislotalarning spirt ta'siridagi eterifikatsiyasi HCl ishtirokida boradi.



3. Aminoguruhi himoyalangan (atsillangan) aminokislotalarga SOCl_2 yoki POCl_3 ta'sirida ularning xlorangidridlari olinadi.



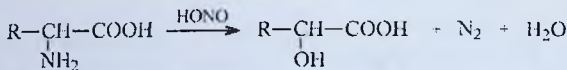
Xlorangidridlardan esa tegishli anhidrid, amid va efirlar olish mumkin.

Aminokislotalarning aminoguruhiga xos reaksiyalar

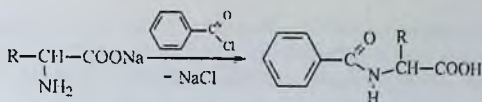
1. Aminokislotalar mineral kislotalar bilan aminlar kabi ammoniy tuzlarini hosil qiladi.



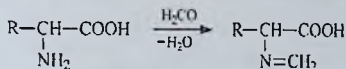
2. Nitrit kislota ta'sirida oksikislotaqa aylanadi. Bunda erkin azot ajraladi. Ushbu reaksiya aminokislota, oqsil va uning parchalanish mahsulotlaridagi $-NH_2$ guruhni miqdoriy jihatdan aniqlash maqsadida ishlatiladi.



3. Xlorangidridlar va anhidridlar ta'sirida aminokislotalarning N-atsil hosilalari olinadi. Ular peptidlar sintezida katta ahamiyatga ega.

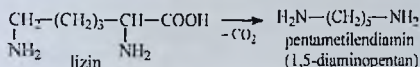
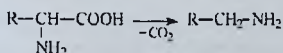


4. Kuchsiz ishqoriy muhitdagi (pH=9) formaldegidning aminokislotalarga ta'siridan N-metilen hosila olinadi. undan -COOH guruhni titlashda foydalanish mumkin.

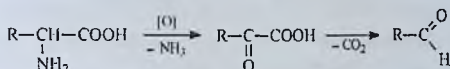


α-Aminokislotalarga xos reaksiyalar

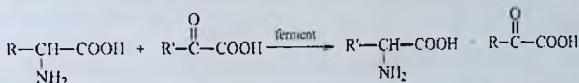
1. Fermentlar (dekarboksilaza) yoki ayrim mikroorganizmlar ta'sirida aminokislotalarning dekarboksillanishidan aminlar hosil bo'ladi. Masalan:



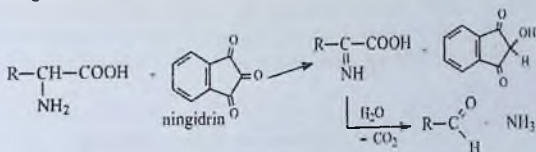
2. Oksidlovchilar ta'sirida aminokislotalar dezaminlanadi - aminoguruhini yo'qotadi.

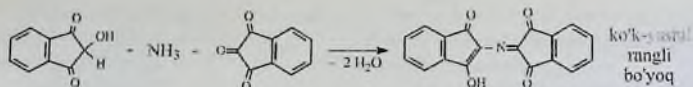


3. O'simlik va hayvon organizmida maxsus fermentlar ta'sirida aminokislotalarning qayta aminlanishi sodir bo'ladi:

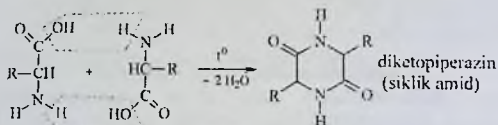


4. α-Aminokislotalarga ningidrin qo'shib qizdirilganda binafsha rang paydo bo'ladi. Shuning uchun ningidrin qog'oz xromatogrammasi va elektroforegrammalarni ochiltirish uchun keng ishlatiladi:

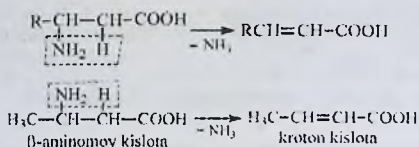




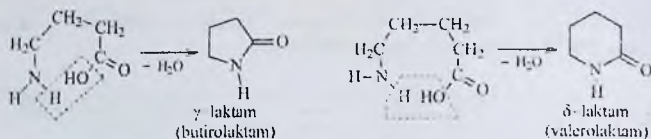
α -Aminokislotalar va ularning efilari qizdirilganda molekulararo degidratlanish va halqalanish natijasida *diketopiperazinlar* (siklik amidlar)ga o'tadi:



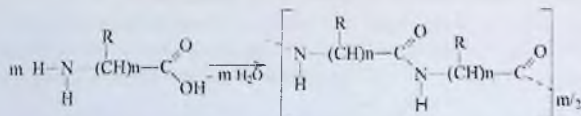
β -Aminokislotalar qizdirilganda $-NH_2$ guruh va α -holatdagi vodorod hisobiga NH_3 ajraladi, bunda α, β -to'yinmagan kislotalar olinadi.



γ - va δ -Aminokislotalar ichkimolekulyar degidratlanish va halqalanish natijasida ichki amidlar - laktamlarga o'tadi. Masalan:



Amino va karboksil guruhlari besh va undan ortiq C atomlari bilan ajralgan aminokislotalar qizdirilganda "bosh-dum" tipidagi polikondensatsiya jarayoni sodir bo'ladi, reaksiya natijasida esa poliamid zanjiriga ega polimer olinadi:



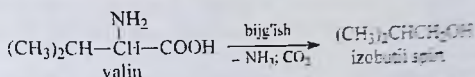
1.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar

Bir asosli monoaminokislotalarning dastlabki vakili *glitsin* H_2NCH_2COOH (glikokol) hayvon mushaklarida va ba'zi o'simliklarda (qand lavlagi) uchraydi.

Ipakning oqsil moddasi (fibroin polipeptidi) gidrolizida 36%gacha glisin ajraladi. U hayvon elimini suyultirilgan H_2SO_2 yoki haritli suv bilan ta'sirlash orqali oqsil manbadan, shuningdek, xlorsirka kislotaga NH_3 ta'sir etilib oqsil moddasi olinadi.

Ipak fibroini gidrolizidan alanin (α -aminopropion kislota) $H_3CCH(NH_2)COOH$ ham hosil bo'ladi. Boshqa oqsillar gidrolizida ham u ko'p miqdorda hosil bo'ladi.

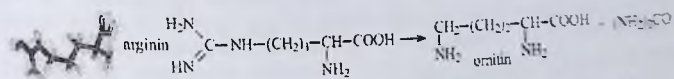
Kazein, gemoglobin va albumin kabi oqsillarda valin (α -aminoizovalerian kislota) ko'p miqdorda bo'ladi. Tarkibida valin bo'lgan uglevodlar biyog'it natijasida u izobutil spirtiga parchalanadi:



Qon gemoglobini, kazein, tuxum albumini kabi oqsillar gidrolizida leysin (α -aminoizokapron kislota) $H_3CCH(CH_3)CH_2CH(NH_2)COOH$ ko'p miqdorda olinadi. Odatda, u bilan birga *izoleytsin* $H_3CCH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ (β -amino- β -metilpentan kislota) ko'pgina oqsillar tarkibiga kiradi.

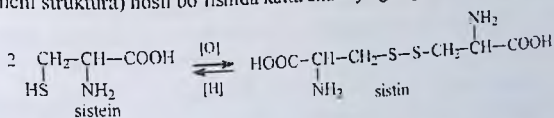
Asparagin (α -aminoqahrabo kislota) $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$ va glutamin (α -aminoglutar kislota) $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ kislotalar ikki asosli monoaminokislotalar bo'lib, ularda kislotali xossasi kuchliroq ifodalanaadi. Ularning to'liq bo'lmagan amidlari - *asparagin* $H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$ va *glutamin* $H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ lar bilan kollagen, fibroinogen oqsillarida va o'simliklarda uchraydi.

Lizin $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$ va *arginin* $HN=C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$ bir asosli diaminokislotalar bo'lib, ularning asosli xossasi ustunlik qiladi. Ular ham ko'plab oqsillar tarkibiga kiradi. Arginin fermenti ta'sirida arginin gidrolizidan ornitin (α, δ -diaminovalerian kislota) va mochevina hosil bo'ladi:



Serin (β -oksialanin) $HOCH_2CH(NH_2)COOH$ va treonin (β -oksi- α -aminomey kislota) $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$ oksiaminokislotalardir.

Sistein (β -merkaptalanin) oksidlanganda tsistin hosil bo'ladi. Ikkala aminokislota tarkibida ham oltingugurt bo'lib, u oqsillardagi disulfid ko'priklar (uchlamchi struktura) hosil bo'lishida katta ahamiyatga ega:



Sistin hayvon shoxi, teri va sochdagi oqsillar tarkibiga kiradi. Masalan, keratinning yuqori mexanik mustahkamligi tarkibida ko'plab disulfid ko'priklari evaziga tikilishlar mavjudligidan kelib chiqadi. Odam sochi keratini tarkibida ~14% sistein bo'ladi. Hayvon juni va insulin oqsili tarkibida esa sistin miqdori ko'p.

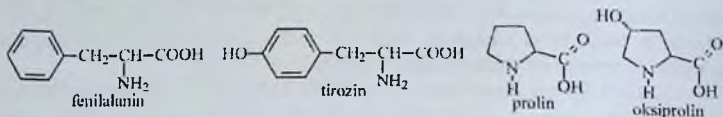
Tarkibida sistein bo'lgan glutation tripeptidi glutationperoksidadalar kofermeni bo'lib, tirik organizmlardagi oksidlanish-qaytarilish jara-yonlarida muhim ahamiyatga ega.



Glutation modeli

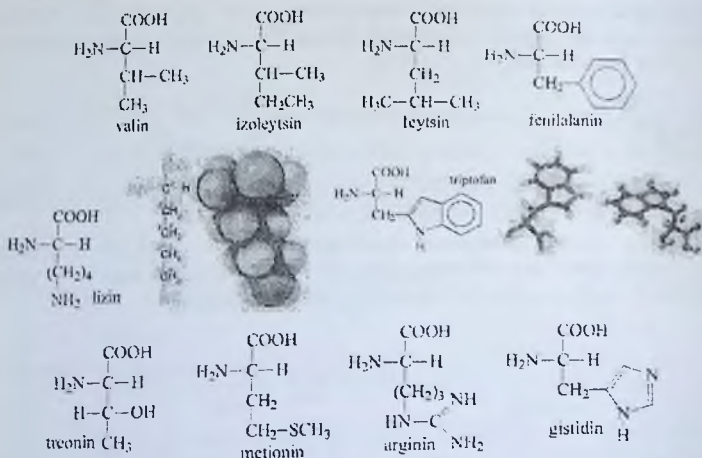
Tuxum oqsilida uchraydigan metionin (γ -metiltio- α -aminomoy kislotasi) $H_3CS(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ tirik organizmlarda metillovchi agent vazifasini bajaradi.

Deyarli barcha oqsillar tarkibida aromatik aminokislotasi vakillari - fenilalanin va tirozin mavjud:

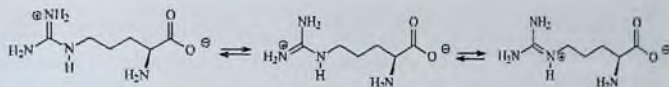


Geterohalqali aminokislotalar - prolin, oksiprolin, triptofan va gistidin asosan qon tarkibidagi oqsillarda uchraydi.

Inson va hayvon organizmi sintez qila olmaydigan, shu sababli oziq bilan olinadigan aminokislotalar - almastirib bo'lmaydigan aminokislotalardir. Ularga: valin, izoleytsin, leytsin, lizin, metionin, treonin, triptofan, fenilalanin, (arginin), gistidinlar kiradi:



Arginin hujayra metabolitlaridan sintez qilinishi mumkin bo'lsa ham, yosh bolalarda o'sishni meyorda ta'minlash uchun ularning ovqati tarkibiga kiritiladi. Argininning metabolizmidan mochevina hosil bo'ladi. L-argininning guanidin guruhida musbat zaryadning delokallanishi:



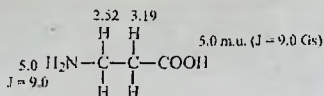
Aminokislotalar uchun quyidagi qisqartirilgan belgilar qabul qilingan:

Aminokislota	Belgi	Aminokislota	Belgi
Glitsin	Gly	Asparagin	Asn
Alanin	Ala	Glutamin kislota	Glu
Valin	Val	Glutamin	Gln
Leytsin	Leu	Sistein	Cys
Izoleytsin	Ile	Sistin	Cys Cys
Serin	Ser	Metionin	Met
Treonin	Thr	Fenilalanin	Phe
Lizin	Lys	Tirozin	Tyr
Gidrokisilizin	Hyl	Triptofan	Trp
Arginin	Arg	Gistidin	His
Asparagin kislota	Asp	Prolin	Pro
		Gidroksiprolin	Hyr

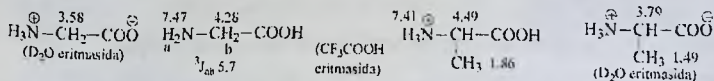
1.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash

Birikma amfoter xossaga ega bo'lib, uning tarkibida $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlari mavjudligi isbotlangandan keyin bu funksional guruhlarning o'zaro qanday joylashganligi topiladi. Tabiiy va sintetik α -aminokislotalarni aniqlash uchun yuqori aniqlikdagi qog'oz xromatografiyasi usuli ishlab chiqilgan. α -Aminokislotalarga ningidrin bilan o'ziga xos rang berishi, $FeCl_3$ suvli eritmasi bilan esa qizil tusga kirishi xarakterlidir. So'ngi holda eritmaga HCl qo'shilsa rang yo'qoladi.

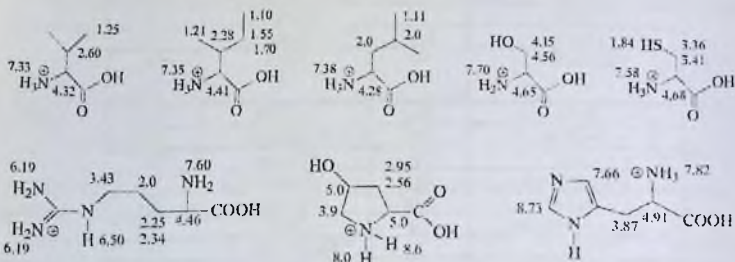
IQ- va UB-spektroskopiya usullari faqatgina $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlarning mavjudligini aniqlab beradi. Aminokislotalarning 1H YaMR spektrlari odatda D_2O eritmasida olib boriladi yoki aminokislota o'miga uning hosilari (efiri yoki atsilhosilasi) spektri olinadi. Masalan, β -alaninning 2H YaMR spektrida $-NH_2$ va $-COOH$ guruhlarning protonlari D_2O eritmasida izotop almashinadi va alohida ajralmasdan namoyon bo'ladi. Karboksil guruhiga yaqin metilen guruhi protonlari kuchsizroq maydonda kuzatiladi.



Glitsin va alaninning ^1H YaMR spektrlarida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



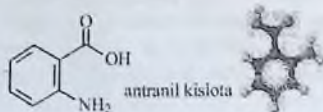
Quyida boshqa aminokislotalarning CF_3COOH eritmasida qayd qilingan ^1H YaMR spektrlarida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari keltirilgan:



1.7. Aromatik aminokislotalar

Aromatik halqada $-\text{NH}_2$ va $-\text{COOH}$ guruhlarini tutgan birikmalar aromatik aminokislotalardir. Ularning dastlabki vakillari o-, m- va p-aminobenzoy kislotalardir.

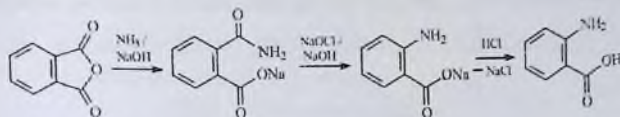
Antranil kislota (o-aminobenzoy kislota) $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, rangsiz kristall. suyuq. T. 145°C (sublimatlanadi). Suvda kam, qaynoq spirt, xloroform va piridinda yaxshi eriydi. U amfoter tabiatga ega ($\text{pK}_1=5$, $\text{pK}_2=12$):



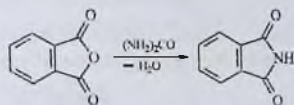
Uning ishqoriy metall tuzlari va mineral kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi erib, ko'k fluorensensiya beradi. Antranil kislota haydalganda dekarboksillanadi va anilin hosil bo'ladi. Antranil kislota Cd, So, Cu (II), Ni, Zn, Pb va Hg bilan sirka kislota eritmasida (pH 2.5-5) kam eruvchan ichkimolekulyar komplekslar hosil qiladi. Bundan shu metallarni gravimetrik aniqlashda

foydalaniladi. Diazotirlanganda antranil kislotadan o-diazobenzoy kislotaga (ichki tuz) hosil bo'ladi. Unga UB-nur ta'sir ettirib degidrobenzol olinadi. Antranil kislotaga sirka kislotaga eritmasida Cu(II) tuzlari bilan och-yashil cho'kma hosil qiladi (m-aminobenzoy kislotaga esa havorang kompleks beradi), bu kompleks m- va n-aminobenzoy kislotalarining komplekslaridan farq qiladi. Antranil kislotani ortiqcha SnCl₄ bilan suyuqlantirib, sovutilgan suyuqlanmani spirtning suvli eritmasi bilan ishlanganda qizil (fuksin) rang paydo bo'ladi.

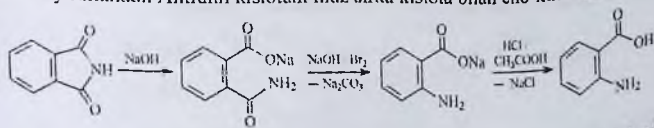
Sanoatda antranil kislotaga olish usullari: 1) ftal anhidridiga ammiakli suv ta'siridan (pH 7.5-8.5, t°) olingan ftalamin kislotaning Na li tuzini NaOCl eritmasi bilan qizdirish (Gofman bo'yicha parchalash):



2) ftalimidning ishqoriy eritmasiga NaOCl yoki NaOBr ta'siri, so'ngra suyuqtirilgan HCl eritmasi bilan qo'shib qizdirish. Ftalimid olish uchun ftal anhidridiga mochevina ta'sir ettiriladi.



Gofman qayta guruhlaniishi reaksiyasida antranil kislotaga olish mumkin. Buning uchun ishqoriy sharoitda ftalimidga brom ta'sir qilinadi, so'ngra xlorid kislotaga bilan neytrallanadi. Antranil kislotani muz sirka kislotaga bilan cho'ktiriladi.

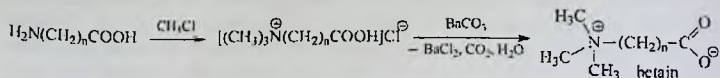


Antranil kislotasi indigo va boshqa azoboyoqlar olishda oraliq mahsulot hisoblanadi. Uning efirlari parfyumeriyada ishlatiladi: NH₂C₆H₄COOR - metilantranilat (R=CH₃) va etilantranilat (R=C₂H₅) apelsin daraxti gullarining hidiga ega. Antranil kislotaga geterotsiklik birikmalar (xinzolin hosilalari) olishda ham ishlatiladi. Paxta yog'iga antranil kislotaga qo'shib rafinatsiyalanganda uning tarkibidagi zaharli polifenol - gossipol cho'ktiriladi (tarkibida gossipol bo'lgan paxta yog'i iste'molga yaroqsiz).

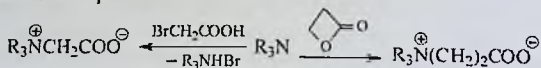
1.8. Betainlar

Betainlar - N-trialkil aminokislotalardir. Azot atomining karboksil guruhga nisbatan joylashgan o'rniga qarab α-, β-, γ- va h.k. betainlar bo'ladi. Betainlar odatda suvda yaxshi, efrida esa kam eriydi.

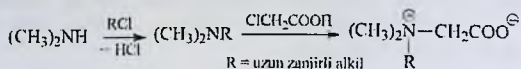
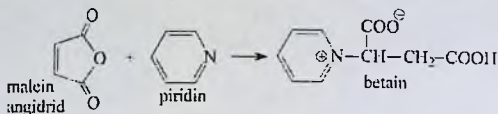
Aminokislotalarni $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ yoki CH_3Cl ta'sirida alkilab betainlar olinadi:



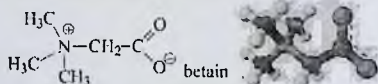
Trialkilaminlarning galogenkarbon kislotalar va laktonlar bilan reaksiyalaridan ham betainlar sintez qilinadi:



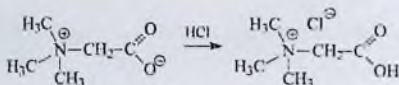
Betainlar olishning boshqa usullariga quyidagilarni misol qilib keltirish mumkin:



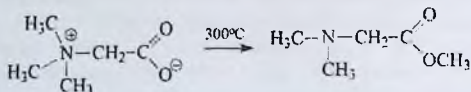
Betain (2-trimetilammoniy atsetat, trimetilaminosirka kislota, N,N,N-trimetilglitsin) neytral muhitda ichki tuz – svitter ion birikma.



Betainlar kuchli kislotali muhitda tuzlar hosil qiladi:

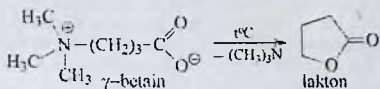
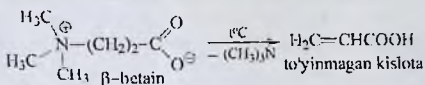


Betain qizdirilganda aminokislotaning metil efirini hosil qiladi:



Biosintezda xolinning oksidlanishidan dastlab betain aldegidi, uning oksidlanishidan esa betain hosil bo'ladi. Betain hujayra membranasida pospolipidlar sintezini faollashtiradi. U dori vositasi (jigar faoliyatini yaxshilovchi), oziq qo'shimchasi va biokimyoviy testlarda katalizator sifatida ishlatiladi. Betain yaxshi namlovchi va osmoprotektor bo'lib, hujayralarni suv yo'qotishdan saqlaydi. Krem va niqoblarda namlovchi sifatida ishlatiladi. Uning hosilari sirt faol birikmalardir. Betain terining tashqi ko'rinishini (konditsioner)

yaخشilashi va kompozitsiyalarning oquvchanligini oshirishi sababli kosmetika vositalari tayyorlashda keng qo'llaniladi.
Boshqa betainlar ham qizdirilganda (~300°C) parchalanadi:



Betainlar og'ir metallar (Pb, Au, Pt) bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

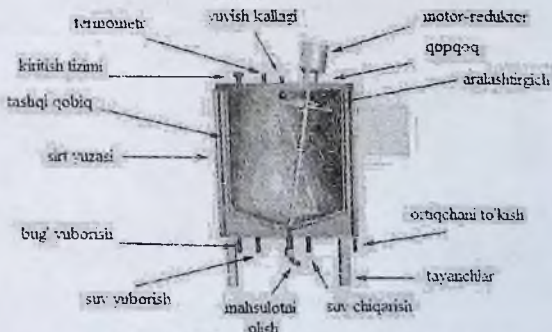


Savol va topshiriqlar

1. Rentgen tuzilish tahlili aminosirka kislotasidagi 2ta C-O bog'i bir xil (0.127nm) uzunlikda bo'lib, karboksilat ionidani C-O bog' uzunligiga tengligini ko'rsatgan. Aminokislotaning qanday struktura formulasi keltirilgan ma'lumotga mos keladi?

2. Nima sababdan xlorisirka va oksisirka kislotalari past suyuqlanish temperaturalariga ega (61 va 80°C) bo'lgani holda aminosirka kislota 250°C dan yuqorida parchalanish bilan suyuqlanadi?

3. L-Alaninning IQ-spektrida (KBr tabletkalarida olingan) quyidagi yutilish chiziqlari mavjud: 3040-2400, 2105, 1623, 1592, 1527, 1456, 1412 cm^{-1} . Ular qaysi guruhlarining tebranishlarga mos keladi? Nega spektrda karbonil CO (1720 cm^{-1}) va aminoguruh (3300-3400 cm^{-1})larga mos yutilish chiziqlari qayd etilmagan?



Pasterizatsiya qurilmasining umumiy sxemasi

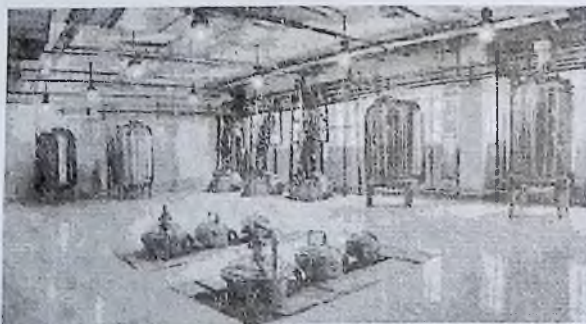
Yirik ilmiy-texnologik markaz

O'zR FA akad. S.Yu.Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi institutida xalqaro GMP (Good Manufacturing Practices - Sifatli Ishlab Chiqarish Zarrachalari) talablari asosida dori vositalari substansiyalarini ishlab chiqarish, texnologiyalarni sinash ilmiy-texnologik markazi o'z faoliyatini boshladi (18 mart, 2019 yil).

Ushbu markaz tomonidan O'MKI hamda boshqa ilmiy markazlar olimlarining fundamental izlanishlari natijasida yaratilgan innovatsion ishlanmalar amaliyotga tadbiiq etiladi. yurtimizning farmatsevtika korxonalariga 40 ga yaqin import o'rni bosuvchi va eksportbop dori vositalari va generik substansiyalarni ishlab chiqarish texnologiyalari topshiriladi. Markazda dori substansiyalarini ishlab chiqarish 3ta texnologik tizimlarda amalga oshiriladi. Bular o'simlik xom-ashyosidan alkaloidlar va neytral tabiatli modifikatsiyalangan tabiiy birikmalarni ishlab chiqarish, shuningdek, O'zbekistonning turli hududlarida "Nukus-farm", "Zomin-farm", "Kosonsoy-farm", "Sirdaryo-farm", "Boysun-farm", "Bo'stonliq-farm", "Parkent-farm" va boshqa ishlab chiqarish korxonalarini tashkil etishga qaratilgan texnik-iqtisodiy bazani tayyorlash. Shu bilan birga, markaz dori vositalari ishlab chiqaruvchi farmatsevtik korxonalar xodimlarining malakasini oshirish hamda GMP talablari asosida ishlovehli malakali kadrlarni tayyorlaydigan maskan hisoblanadi.



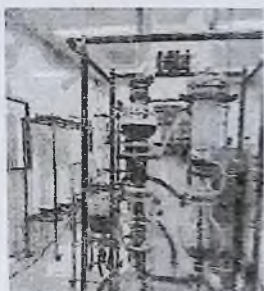
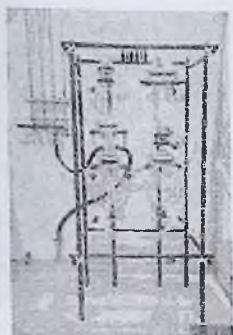
O'z FA O'MKI asosiy (chapda) va texnologik laboratoriyalar binolari



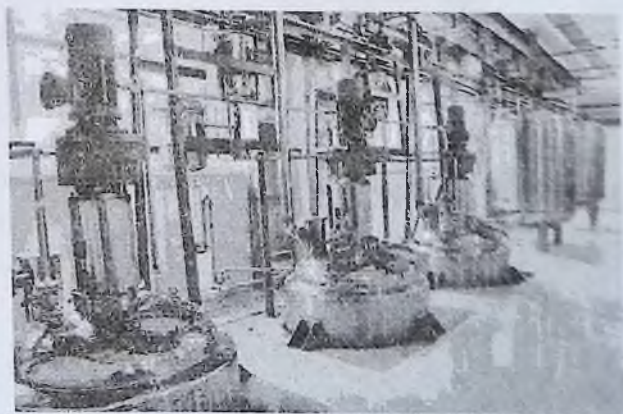
O'simlik xom-ashyosini ekstraksiya qilish texnologiyasini ishlab chiqish bo'limi



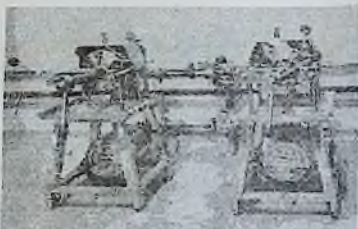
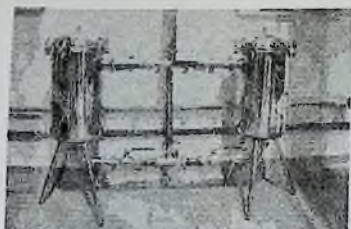
Suv va organik erituvchilardagi ekstraktlarni boyitish uchun rotorli vakuum bug'latgich



O'simlik ekstraktlarini qyuqlashtirish uchun vakuum bug'latish uskunesi



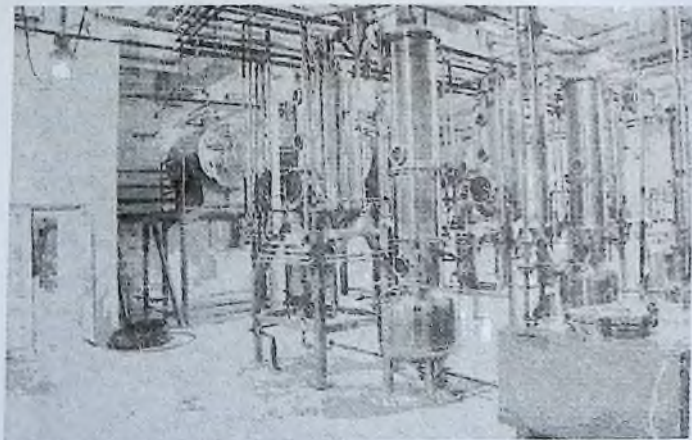
Suv va organik erituvchilar yordamida yig'indi ekstraktlarni ajratib olish qurilmasi



Yig'indi ekstraktlarni dag'al ajratish patron filtri va nozik ajratish uchun filtri-presslar



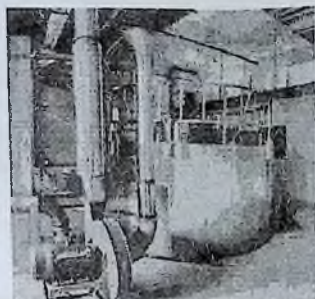
Yig'indi ekstraktlarni jamlash sig'imlari



Yig'indi ekstraktlarni boyitish uchun vacuum-bug'latish uskunalarini



O'simlik ekstraktlaridan biologik faol moddalarni ajratish uchun "suyuqlik-suyuqlik" ekstraksiya qurilmasi



Dori preparatlarining yarim tayyor substansiyalarini olish texnologiyalarini ishlab chiqish bo'limi



Alkaloidlar asosida olinadigan dori preparatlarining mikrobiologik toza substansiyalarini olish jarayonlari o'rganiladigan "toza xona"



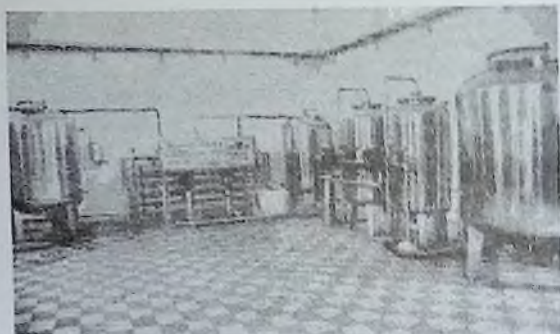
Neytral birikmalar asosida olinadigan dori preparatlarining mikrobiologik toza substansiyalarini olish jarayonlari o'rganiladigan "toza xona".



Extraktlarni sachratma-quritib kukunsimon substansiyalar olish qurilmasi



Tayyor dori preparatlari substansiyasini mikrobiologik tahlil qilish laboratoriyasi



Texnologik maqsadlar uchun toza suv olish bo'limi



Havo va azotni bosim ostida uzatish, sovuq suv bilan ta'minlash bo'limi



Ishlab chiqarish binolari havosini tozalash qurilmalari

Organik kimyo tushunchalari lug'ati

O'zbekcha	Russkii	English
ajratish	разделение	separation
ajratib olish	извлечение	isolation
almashinlash	обмен	substitution
aromatiklik	ароматичность	aromaticity
benzol	бензол	benzene
birikish	присоединение	addition
birikma	соединение	compound
birlamchi	первичный	primary
tarmoqlangan	разветвленный	branched
elektrofil	электрофил	electrophile
eritma	раствор	solution
erituvchi	растворитель	solvent
fuzoviy	пространственный	spatial
glitserin	глицерин	glycerol
hosil bo'lish	образование	formation
ikkinchiligi	вторичный	secondary
katalizator	катализатор	catalyst
kon'yugirlangan	сопряженный	conjugated
kross-birikish	кросс-сочетание	cross-coupling
modda	вещество	substance
murakkab efir	сложный эфир	ester
nitrolash	нитрование	nitration
nukleofil	нуклеофил	nucleophile
oddiy efir	простой эфир	ether
oksidlanish	окисление	oxidation
o'rin olish	замещение	substitution
polimerlanish	полимеризация	polymerization
qahrabo kislota	янтарная кислота	succinic acid
qaynatish	кипячение	refluxing
qaytarilish	восстановление	reduction
qayta guruhlanish	перегруппировка	rearrangement
qizdirish	нагревание	heating
spirt	спирт	alcohol
sulfolash	сульфирование	sulfonation
sulfoxlorlash	сульfoxlorирование	sulfochlorination
tadqiqot	исследование	investigation
toluol	толуол	toluene
torib olinish	элиминирование	elimination
to'rtlamchi	четвертичный	quaternary
to'yingan uglevodorodlar	насыщенные углеводороды	saturated hydrocarbons
to'yinmagan uglevodorodlar	ненасыщенные углеводороды	unsaturated hydrocarbons
uglevod	углевод	carbohydrate
uglevodorod	углеводород	hydrocarbon
uchlamchi	третичный	tertiary
Valden aylanishi	Вальденовское обращение	Valden inversion
chiizliqli	линейный	linear

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. P.K. Vollhardt, N. Schore. Organic Chemistry. New York, 2018.
2. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, Органическая химия. т.1-4, Москва, 2004.
3. В.Ф. Травень. Органическая химия, т. 1-2, Москва, Академкнига, 2004.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002. - 846с.
5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия Москва: "Химия", 1979. - 831 с.
6. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Ленинград. "Химия", 1991.
7. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, Москва: "Химия", 1991.
8. В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко, Органическая химия, Харьков, 2007.
9. Р. Моррисон, Р. Бойд, Органическая химия, Москва: "Мир", 1974.
10. Т. Джилкрист, Химия гетероциклических соединений, Москва: "Мир", 1996.
11. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений, Москва: "Мир", Бином, 2006.
12. W. Carruthers, Lain Coldham "Modern methods of organic synthesis", Cambridge, 2006.
13. A. Jacobs "Understanding organic reaction mechanisms", Cambridge University press. 1997.
14. Tojimuhamedov X.S., Shoxidoyatov H.M. "Organik birikmalarning reaksiyon qobiliyati. II-qism. Organik reaksiyalarning mexanizmlari". Toshkent 2001.
15. Дж.Дж. Ли Именные реакции, Механизмы органических реакций. Москва, 2006.
16. Шахидоятов Х.М., Ходжаниязов Х.У. "Функционально-замещенные пиридинны", Ташкент, 2010.
17. H.M. Shohidoyatov, H.O'. Xo'janiyozov, H.S. Tojimuhamedov. "Organik kimyo", Toshkent, 2014.
18. Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиалговская, В.П. Горбунова, Ю.И. Смушкевич. Вопросы и задачи по органической химии. Москва, "Высшая школа", 1988.
19. Дж. Марч, Органическая химия, т.1-4, Москва, Мир, 1988.
20. Химическая энциклопедия, т.1-3, Москва, 1988, 1990, 1992.
21. H.Tojimuhamedov, H.Xo'janiyozov, N.Xidirova, H.Shohidoyatov. Kimyo sohasidagi Nobel mukofoti sovrindorlari. Ilmiy-ommabop ma'lumotnoma. T.: "O'zbekiston", 2019. - 256b.
21. Internet sahifalari.

MUNDARIJA

So'zboshi.....	3
Shartli qisqartmalar.....	4
KIRISH	5
1. Organik kimyo fani, uning rivojlanishining asosiy davrlari. Dastlabki nazariyalar.....	5
2. Organik moddalarning xom-ashyo manbalari.....	9
3. Organik moddalarning tuzilish nazariyasi.....	10
4. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari.....	10
5. Miqdoriy element analizining asosiy prinsiplari.....	12
6. Organik molekullarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar.....	13
7. Organik birikmalarning nomenklaturasi.....	13
8. Organik birikmalarning sinflamasi.....	14
I BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TARKIBIDAGI KIMYOVIY BOG'LANISH TURLARI	16
1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi.....	17
2. Kimyoviy bog'ning xususiyatlari.....	19
3. Atom va molekulyar orbitalar. Gibridlanish.....	20
Savol va topshiriqlar.....	23
II BOB. ORGANIK REAKSIYALARNING TURLARI	24
1. Reaksiya natijasiga qarab.....	25
2. Organik reaksiyalarni reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga qarab sinflarga ajratish.....	26
3. Organik reaksiyalarni ularning eng sekin ketadigan bosqichida ishtirok etadigan molekullar soniga ko'ra sinflarga ajratish.....	27
4. Induksion va mezomer ta'sirlar.....	28
5. Fazoviy ta'sir.....	30
6. Molekullararo tortishish kuchlari.....	31
7. Organik reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq zarrachalar: anionlar, kationlar va erkin radikallar.....	32
8. Organik reaksiyalarning mexanizmlari.....	35
9. Kinetik, termodinamik va zaryad bo'yicha nazorat qilinuvchi reaksiyalar.....	38
10. Reaksiyalarning borishiga erituvchining ta'siri.....	39
11. Organik birikmalarning kislotaliligi va asoslilik nazariyalari.....	40
12. Qattiq va yumshoq kislota va asoslar prinsipi.....	44
Savol va topshiriqlar.....	47
III BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TUZILISHINI ANIQLASHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI	48
1. Optik spektroskopiya.....	48
1.1. Infraqizil spektroskopiya.....	48
1.2. Ultrabinafsha va ko'rinadigan nur sohasi spektroskopiyalari.....	50
2. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyalari.....	52
3. Mass-spektrometriya.....	56
4. Rentgen tuzilish tahlili.....	57
5. Xromatografiya usullari.....	57
6. Moddalarning rangi.....	60
Savol va topshiriqlar.....	61
IV BOB. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLIVODORODLAR)	62
1. Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi.....	62
2. Olinish usullari.....	70
3. Fizikaviy xossalari.....	73
4. Kimyoviy xossalari.....	75
5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari.....	81

6. Neft va gazni qayta ishlash.....	83
7. Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasi.....	87
Savol va topshiriqlar.....	88
V BOB. TO'YINMAGAN UGLEVDORODLAR, ALKENLAR	89
1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi.....	90
2. Olinish usullari.....	92
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	98
4. Qo'sh bog'ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari.....	115
5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.....	116
Savol va topshiriqlar.....	118
VI Bob. ALKINLAR	120
1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari.....	120
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	125
3. Alkinlar tuzilishini aniqlash.....	135
4. Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.....	135
Savol va topshiriqlar.....	137
VII BOB. DIENLAR	138
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi.....	138
2. Dienlarning olinishi.....	139
3. Kimyoviy xossalari.....	142
4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari.....	150
5. Allenlar.....	152
6. Kauchuklar va plastmassalar.....	153
Savol va topshiriqlar.....	155
VIII BOB. SIKLOPARAFINLAR	156
1. Sikloalkanlar tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi. Konformatsion analiz.....	156
2. Olinish usullari.....	162
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	164
4. Sikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari.....	165
Savol va topshiriqlar.....	166
IX Bob. AROMATIK UGLEVDORODLAR	168
1. Aromatiklik.....	168
2. Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi.....	173
3. Olinish usullari.....	174
4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	176
5. Arenlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari.....	181
Savol va topshiriqlar.....	183
X. Bob. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI	185
1. Almashinish reaksiyasining turlari.....	185
2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi.....	186
3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksiyon qobiliyati. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya.....	190
4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi.....	194
5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish.....	202
6. Ipso-almashinish.....	205
7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari.....	206
Savol va topshiriqlar.....	207
XI Bob. UGLEVDORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI	208
1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomenklaturasi.....	208
2. Olinish usullari.....	209
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	211
4. Galogenli hosilalarning tuzilishini aniqlash.....	217

5. Di- va poligaloidli hosilalar.....	217
6. To'yinmagan va siklik galoidli birikmalar.....	220
7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari.....	221
Savol va topshiriqlar.....	225
XII Bob. GIDROKSIIHOSILALAR.....	226
1. Spirtlarning izomeriyasi va nomenklaturasi.....	226
2. Spirtlarni olish usullari.....	227
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	229
4. Spirtlarning ayrim vakillari.....	236
5. To'yinmagan spirtlar.....	236
6. Ko'p atomli spirtlar.....	237
7. Fenollar.....	241
8. Spirtlar va fenollarning tuzilishini aniqlash.....	250
Savol va topshiriqlar.....	254
XIII Bob. ODDIY EFIRLAR.....	255
1. Oddiy efirlarning turlari, nomenklaturasi va izomeriyasi.....	255
2. Oddiy efirlarning olinishi.....	257
3. Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	258
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash.....	261
5. Kraun-efirlar.....	262
6. Fenollarning oddiy efirlari.....	265
XIV Bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR.....	267
1. To'yingan monokarbonli birikmalarning nomenklaturasi va olinish usullari.....	267
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	270
3. To'yinmagan aldegid va ketonlar.....	281
4. Aromatik aldegid va ketonlar.....	283
5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish.....	286
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash.....	287
7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari.....	288
8. Xinonlar.....	289
9. Dikarbonilli birikmalar.....	290
Savol va topshiriqlar.....	293
XV Bob. KARBON KISLOTALAR.....	294
1. Nomenklaturasi va izomeriyasi.....	294
2. Olinish usullari.....	294
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	296
4. Kislotalar tuzilishini aniqlash.....	302
5. Dikarbon kislotalar.....	302
6. Aromatik kislotalar.....	305
7. To'yinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarning ayrim vakillari.....	307
Savol va topshiriqlar.....	312
XVI Bob. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI.....	313
1. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar.....	313
2. Yog'lar va yog' kislotalari.....	319
3. Glitseridlarning tuzilishi.....	321
4. Yog'larning fizik xossalari.....	323
5. Yog'larning analitik xususiyatlari.....	323
6. Yog'larning kimyoviy xossalari.....	324
7. Sovunlar va detergentlar.....	326
8. Murakkab lipidlar.....	327
9. Karbon kislotalarning angidridlari va galogenangidridlari.....	329
Savol va topshiriqlar.....	330

XVII BOB. NITROBIRIKMALAR.....	331
1. Sinflanishi, tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi.....	331
2. Olinishi.....	331
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	332
4. Nitrobirikmalarning ayrim vakillari.....	335
XVIII Bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR.....	336
1. Sinflanishi, tuzilishi, nomenklaturasi va izomeriyasi.....	336
2. Olinish usullari.....	337
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	341
4. To'ridamchi ammoniy asoslari.....	344
5. Diaminlar.....	345
6. Aromatik aminlar.....	346
7. Aminlarning tuzilishini aniqlash.....	350
8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari.....	351
9. Shiff asoslari.....	352
10. Diazobirikmalar.....	354
11. Amidlar va imidlar.....	356
12. Nitrillar.....	364
Savol va topshiriqlar.....	365
XIX Bob. OPTIK IZOMERIYA.....	366
1. Optik faollik.....	366
2. Solishtirma burilish.....	368
3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar.....	370
4. Proyeksiya formulalar.....	372
5. Optik izomerlarning (D,L- va R,S-) nomlanishlari.....	372
6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar.....	374
7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar.....	376
8. Ratsematlarni optik antipodlarga ajratish.....	377
9. Asimmetrik sintez.....	377
10. Dinamik stereokimyo.....	379
Savol va topshiriqlar.....	380
XX Bob. ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR.....	381
1. Galogen saqlovchi kislotalar.....	381
2. Oksikislotalar.....	384
3. Fenolkarbon kislotalar.....	387
4. Aldegid- va ketokislotalar.....	389
5. Galoidspirtlar.....	395
6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa aralash funksiyali birikmalar.....	395
Savol va topshiriqlar.....	397
XXI Bob. GETEROHALQALI BIRIKMALAR.....	398
1. Sinflanishi va nomenklaturasi.....	398
2. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik.....	400
3. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar.....	401
4. Benzol haqiqasi bilan jipslashgan besh a'zoli geterohalqali birikmalar.....	412
5. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari.....	415
6. Pridin guruhi.....	420
7. Jipslashgan olti a'zoli geterohalqali birikmalar.....	424
8. Pirimidin guruhi.....	426
9. Benz-, tieno-, pirido[2,3-d]pirimidinlar.....	428
10. Purin guruhi.....	429
11. Pteridin guruhi.....	429
Savol va topshiriqlar.....	430

XXII Bob. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR	432
I. Metalorganik birikmalar.....	432
I.1. Asosiy guruh elementlarining birikmalari.....	432
I-Guruh. Litiyorganik birikmalar.....	433
II-Guruh. Magniyorganik birikmalar.....	442
III-Guruh. Bororganik birikmalar.....	446
IV-Guruh. Kremniyorganik birikmalar.....	453
V-Guruh. Fosfororganik birikmalar.....	459
VI-Guruh. Oltinugurt, selen, tellur saqlagan organik birikmalar.....	470
I.2. Oraliq metallarning birikmalari.....	476
Savol va topshiriqlar.....	482
XXIII Bob. UGLEVOGLAR	484
1. Sinflanishi va tuzilishi.....	484
2. Monosaxaridlar. Aldozaalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatorlari.....	485
3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya.....	487
4. Mutarotatsiya.....	489
5. Ketozalar.....	489
6. Monosaxaridlarning xossalari.....	491
7. Glikozidlar.....	496
8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash.....	497
9. Di- va oligosaxaridlar.....	498
10. Polisaxaridlar.....	499
11. Kraxmal. Glikogen. Inulin.....	501
12. Sellyuloza.....	502
13. Geteropolisaxaridlar.....	506
14. Ligninlar.....	508
Savol va topshiriqlar.....	509
XXIV Bob. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR.....	510
I. Aminokislotalar	510
I.1. Sinflanishi.....	510
I.2. α -Aminokislotalarning sintezi.....	510
I.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi.....	511
I.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	512
I.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar.....	516
I.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash.....	519
I.7. Aromatik aminokislotalar.....	520
I.8. Betaïnar.....	521
Savol va topshiriqlar.....	523
ILOVA	524
Yirik ilmiy-texnologik markaz.....	524
Erituvchilar.....	530
Organik kimyo tushunchalari lug'ati	532
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	533

H.O'.XO'JANIYOZOV, T.JUMAQULOV,
J.E.TURDIBAEV, H.S.TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK KIMYO

Darslik

(5320400 - Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha))

Muharrir: S. Hoshimov
Musahhil: S. Gafurova
Sahifalovchi: A. Hidoyatov

Nashriyot litsenziyasi №AI 242,04.7.2013 y.
Offset qog'oz. Bosishga ruxsat etildi 03.05.2021.
Formati 60x84 1/16. Garnitura «Times New Roman».
Bosma taboq 33,6 Adadi 100 nusxa. Buyurtma № 29.

«VNESHINVESTPROM» mas'uliyati
cheklangan jamiyati.
100011, Toshkent shahri, Navoiy ko'chasi, 30.
Tel./faks:(+99871) 244-75-75