

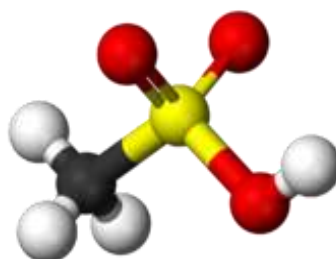
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

Husnutdin Muhitovich Shohidoyatov
Hamid O'tkirovich Xo'janiyozov
Habibulla Sayfullaevich Tojimuhamedov

Organik kimyo

1-Jild

5140500 Kimyo yo'nalishi
Oliy ta'lim muassasalari uchun darslik



Toshkent – 2014

Darslik 5140500 Kimyo yo'nalishi bo'yicha Davlat ta'lim 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 nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, fizikaviy, kimyoviy xossalari va ishlatilishi bayon qilingan. Organik reaksiyalarning mexanizmlari zamonaviy bilimlar asosida talqin etilgan. Unda 150dan ortiq Nobel mukofoti sovrindorlari va o'zbek olimlari ilmiy ishlarining natijalari to'g'risida 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 universitetlar va boshqa oliy o'quv yurtlarining kimyo yo'nalishidagi talabalariga mo'ljallangan. Undan maktab, akademik litsey, kollejlarning iqtidorli o'quvchilari, olimpiada qatnashchilari, yosh o'qituvchilar, hamda ilmiy tadqiqot institutlarining xodimlari ham foydalanishlari mumkin.

Учебник по органической химии подготовлен согласно Государственному стандарту образования и программе органической химии по направлению образования 5140500-Химия, охватывает все разделы органической химии. В нём излагаются различные классы органических соединений, их номенклатура, изомерия, методы получения, физические, химические свойства и области применения. Механизмы органических реакций рассмотрены на современном уровне. В учебнике приведены краткие сведения о научных достижениях более 150 лауреатов Нобелевских премий и узбекских ученых, работающих в области органической химии. Большое внимание уделено на определение строения органических соединений химическими и спектральными методами. В конце каждой главы даны вопросы и задания по рассмотренной теме.

Учебник органической химии рассчитан на студентов университетов и других высших учебных заведений по химическому направлению. Он будет полезен для одаренных учеников школ, академических лицеев, колледжей, участникам химических олимпиад, молодым учителям, сотрудникам научно-исследовательских институтов.

The textbook is prepared on designed State standard of education on 514500 Chemistry direction and the program of organic chemistry, contains all aspects of organic chemistry. It presents different classes of organic compounds, their nomenclature, an isomerism, obtaining methods, physical, chemical properties and applications. Mechanisms of organic reactions are considered at the modern level of knowledge. In the textbook short convergence on scientific contributions more than 150 Nobel laureates and the Uzbek scientists are given. The great attention is excreted for determination of organic compounds structure by chemical and spectral methods. Problems on a subject are yielded in the end of each chapter.

The organic chemistry textbook is routed to students of universities and other higher educational institutions in a chemical direction. It will be useful to talented pupils of schools, the academic lyceums, colleges, participants of Chemisrty Olympiad, to young teachers, emploees of research institutions.

Taqrizchilar:

k.f.d. Dolimov Davron Nug'monovich, Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, Kimyo fakultetining tabiiy birikmalar kafedrasi professori

k.f.d. Maxsumov Abdulhamid G'ofurovich, Toshkent Davlat Pedagogika universiteti, kimyo va uni o'qitish metodikasi kafedrasi professori

k.f.n., katta ilmiy xodim Mukarramov Nuriddin Isomiddinovich, O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Alkaloidlar laboratoriyasi mudiri

So'zboshi

Ma'lumki, kimyo fanida nazariy va amaliy ma'lumotlar uyg'unlashib ketgan. Eksperimental ma'lumotlar asosida nazariya shakllanishi yoki aksincha, nazariy g'oyalar asosida tajribalar rejali amalga oshirilishi mumkin. Shularni e'tiborga olib organik kimyoni san'atga qiyoslagan va uni shu maqomga olib chiqqan olimlar bo'lgan (masalan, K. Veygand, R. Vudvord, R. Xofman).

Mazkur organik kimyo darsligining yozilishi Ruspublikamizda Istiqlol yillarida olib borilayotgan ijtimoiy, siyosiy, iqtisodiy, ma'naviy sohalaridagi islohotlarga hamohangdir. Bu yangi avlod o'quv adabiyotining yozilishi O'zbekiston Respublikasining "Ta'lim to'g'risida"gi Qonuni va Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi, Vazirlar Mahkamasining "Uzluksiz ta'lim tizimini darsliklar va o'quv adabiyotlari bilan ta'minlashni takomillashtirish to'g'risida"gi 4- (1998yil 5 yanvar), "O'quv dasturlari, darsliklar va o'quv qo'llanmalarni qayta ko'rib chiqish va yangilarini yaratish bo'yicha Respublika Muvofiqlashtiruvchi komissiyasini tuzish to'g'risida"gi 208- (2000yil 29 may), 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 278- (2013yil 2 avgust) qarorlari va buyruqlarining bajarilishiga qaratilgan.

Organik kimyo darsligida shu fanning rivojlanish tarixi, dastlabki va zamonaviy nazariyalar, birikmalarni nomlash, olish va identifikatsiya qilish usullari, organik birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari, reaksiya qobiliyatining turli omillarga bog'liqligi tushuntirilgan. Darslikda organik birikmalarning xalq xo'jaligining turli sohalaridagi ishlatilishiga oid muhim ma'lumotlar ham berilgan. Texnika, elektronika, mashinasozlik, neft va gaz sanoati, elektr va issiqbardosh qurilish materiallari, tibbiyot vositalari, biologik faol birikmalar, kundalik turmush jihozlari, oziq-ovqat mahsulotlari shular jumlasidandir. Bunday ma'lumotlar talabalarda nazariy bilimlarni amaliyotga tatbiq etishlariga rag'bat uyg'otadi. Har bir bob so'ngida mavzuga oid topshiriqlar ham berilgan bo'lib, ular mustaqil echish va olingan bilimlarni mustahkamlashga qaratilgan.

Talabalarning ko'nikma va malakalarini shakllantirish maqsadida organik kimyoga xos tushunchalar, birikmalarning nomlari va olimlarning familiyalari ingliz (rus) tilida ham berilgan. Istiqloq yillaridagi turli sohalarda erishilayotgan yutuqlar qatorida ilmiy, ilmiy-pedagogik kadrlar tayyorlash sohasidagi o'zgarishlar ham muhim o'rin tutadi. Shu o'rinda darslikdan yosh olimlarning ham manfaat olishlariga umid bildiramiz.

Mazkur darslikning o'ziga xos jihatlariga ayrim misollar keltiramiz:

- XXI asr organik kimyo fani yutuqlari bilan boyitilganligi. Masalan, darslikda 2000 yildan keyingi muddatdagi ilmiy yangiliklar keng yoritilgan. Jumladan, Stille reaksiyasidagi oraliq mahsulotlar tuzilishining 2007yilda mass-spektr yordamida isbotlanishi; degidrobenezolning 8K haroratda IQ-spektrda qayd etilishi va boshqalar.
- Alkanlar sintezida litiy dialkilkupratlarning ishlatilishi. Bu usul Vyurts reaksiyasining imkoniyatlarini yanada kengaytirdi.
- Kaliksarenlar va boshqa supramolekulyar birikmalar haqidagi ma'lumotlarning keltirilishi. Oldingi darsliklarda fenolformaldegid smolalar keltirilgan bo'lsada, ularga o'xshash reaksiyalar asosida olinadigan, tuzilishi va xossalari jihatidan qiziqarli bo'lgan analogik birikmalarga ahamiyat qaratilmagan.
- Tushuncha va ma'lumotlarga etarlicha izoh berilganligi. Masalan, Reney nikeli, benzinning navlari kabi tushunchalarga izohlar berilgan.
- Nobel mukofoti sovrindorlarining ishlariga katta ahamiyat berilganligi. Bu mukofot sohiblarining erishgan natijalari va ulardan foydalanish nafaqat organik kimyo uchun, balki insoniyatning boshqa hayotiy ehtiyojlari uchun muhim bo'lgan birikmalarni olishga imkon beradi.
- O'zbek olimlarining ilmiy ishlariga e'tibor qaratilganligi. Ushbu ma'lumotlar yoshlarimizning ulug' ustozlar ishlaridan ibrat olishlariga, ularda vatanga muhabbat tuyg'ularining shakllanishiga, el-yurt xizmatiga bel bog'lashlariga ko'maklashadi.
- Ekologiya va atrof muhitni muhofaza qilish, sog'liqni saqlash sohalariga munosib o'rin berilganligi. Ma'lumki kimyoviy birikmalarni ishlatishda me'yorga

amal qilmaslik salbiy oqibatlariga olib keladi. Shu munosabat bilan ishlatilishi ta'qiqlangan freonlar, amfetaminlar, pestitsidlar, ularning o'rniga taklif qilingan birikmalar (masalan, tabiiy pestitsidlar) haqida ma'lumotlar berilgan.

- Estetik jihatdan darslikning dizayniga e'tibor qaratilganligi. Modellar, olimlarning foto sur'atlari va rasmlardan keng foydalanilganligi. Kimyoviy modellarni ko'rganda har bir kishida hayratlanish, qiziqish paydo bo'ladi, ularni tasavvur qilish va shunday qiziqarli strukturalarni hosil qilishga bo'lgan ishtiyoq uyg'onadi, ularning ijodkorlariga hurmat shakllanadi.

- Predmetlararo munosabatlarga keng o'rin berilganligi. Zamonaviy texnologiyalar, elektronika, optika, tibbiyot anjomlari va dori-darmonlar, qurilish materiallari haqida ma'lumotlarning berilishi organik kimyo fanini fizika, matematika, biologiya, tarix, geografiya fanlari hamda hayot bilan bevosita yoki bilvosita bog'laydi.

Ushbu organik kimyo darsligi 5140500 kimyo yo'nalishidagi o'quv dasturiga mos holda yozilgan. Uning yoshlarimizning ma'naviy, ilmiy va ma'rifiy jihatdan boyishlariga yordam berishiga ishonamiz.

Mualliflar

1-QISM. KIRISH

1. Organik kimyo fani

Barcha organik birikmalar tarkibida uglerod elementi borligini e'tiborga olib nemis kimyogari X.G. Gmelin 1848 yilda: "*Organik kimyo – uglerod birikmalarining kimyosi*" degan dastlabki ta'rifni bergan. Ma'lumki uglerod birikmalarining ayrimlari (CO, CO₂, karbonat va sianid kislota, ularning tuzlari va b.) noorganik moddalar qatoriga kiradi. Shularni hisobga olgan holda K. Shorlemmer organik kimyoni aniqroq holda quyidagicha ta'riflagan: "*Organik kimyo - uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosini o'rganadigan fandir*". Organik birikmalar tarkibiga uglerod va vodoroddan tashqari kislorod, azot, oltingugurt va boshqa elementlar ham kirishi mumkin.

Organik kimyo darsligi organik kimyoning nazariy va eksperimental asoslarini, tabiiy va ikkilamchi xom ashyolardan toza moddalarni ajratish, organik birikmalarni laboratoriya va sanoat sharoitida sintez qilish va tozalash, ularning tuzilishini aniqlash, kimyoviy reaksiyalarning mexanizmlari, organik moddalarning ishlatilishi, organik kimyo sohasidagi mashhur olimlar va ularning ishlari kabi ma'lumotlarni o'z ichiga oladi.

2. Organik kimyoning rivojlanish tarixi va dastlabki nazariyalar

Turli organik birikmalarni olish usullari qadimdan ma'lum bo'lib kelgan. Masalan, qadimgi Misr va Rimda o'simliklardan tarkibida indigo va alizarin birikmalari saqlagan bo'yoqlar olingan. Ko'pgina xalqlar shakar va kraxmal saqlagan xom ashyodan spirtli ichimliklar va sirka tayyorlashni bilishgan. Eramizdan oldingi 1300-1000yillarda qadimgi Gretsiyada chiqindilarning o'g'it xossalari, Xitoyda esa porox tayyorlash ma'lum bo'lgan.

Alkimyogar Jobir ibn Hayyoni (Geber, 721-815) ko'pgina olimlar "eksperimental kimyoning otasi" deb atashadi. U eksperimental (tajribaviy) kimyoga asos solgan va ayrim kislotalar (sirka, limon, uzum kislotalari va b.) haqida ma'lumotlar yozib qoldirgan. U grek va misr alkimyogarlaridan farqli ravishda eksperimental yondashuvni sistemalashtirgan va laboratoriya tajribalariga tayangan. Hayyon o'quvchilari bilan ko'plab preparativ kimyo usullarini ishlab

chiqqan: kristallash, filtrlash (moddalarni tozalash) usullari haqida asarlar yozib qoldirgan.

Al-Kindi (Alkindus, 800-870) vino (may)ni haydab toza spirt olish haqida (850yy), Muhammad Ar-Roziy (Rhazes yoki Abubater, 865-925) nazorat qilinadigan distillash va ekstraksiya haqida (900yy) risolalar yozgan. “Sirlar kitobi”da Ar-Roziy birinchi bo’lib barcha moddalarni yer (mineral), o’simlik va hayvondan olinuvchi sinflarga ajratgan; shuningdek, erish, haydash, suyuqlanish, distillash, quyushtirish (сгущение; thickening) usullari va b. haqida asarlar yozib qoldirgan.

Beruniy (973-1048) va Ibn Sino (980-1037) ham o’z ishlari bilan kimyo rivojiga munosib hissa qo’shganlar. At-Tusiy (1201-1274) massalar saqlanish qonunining dastlabki talqinini (1250y) keltirgan. A. de Villanova (1235-1311) efir moylari tayyorlash (1280y) haqida risola yozgan.

XVI asrdan boshlab yatrokimyo deb ataluvchi davrda asosiy izlanishlar dori vositalarini ajratish va ishlatishga qaratilgan: 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.

**Haydash – moddalarni qattiq yoki suyuq holatdan gaz holatga o’tkazib, so’ngra qaytadan suyuq holatga keltirish usuli.*

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). Ruel inson peshobidan mochevinani ajratgan (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 ammoniy sianatning (NH_4OCN) 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 asr 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'zgarmasdan 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 metallorganik 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 chiziqlar 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 barpo qilindi (1842y). Bayer laboratoriyasida tabiiy bo'yoqlarni sintetik usullarda olindi (indigo va uning hosilalari, alizarin, ksanten, antraxinon bo'yoqlari).



A. Bayer
(1835-1917)

Organik kimyo va kimyo sanoatining rivojlanishiga qo'shgan hissasi uchun A. Bayer 1905y Nobel mukofoti sohibi bo'lgan. Organik bo'yoqlar va aromatik birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. Birinchi kashfiyotini Bayer 12 yoshida mis va natriy karbonati – yangi qo'sh tuzni olishdan boshlagan. Mishyakorganik birikmalar sohasida ishlagan, barbitur kislotasi va barbituratlarni kashf qilgan. Organik kimyo amaliyotiga Zn kukuni bilan qaytarishni olib kirgan (naftalin → tetragidronaftalin, mezitilen → tetragidromezitilen). Indigoni dinitrofenildiatsetilendan sintez qilib, uning tuzilish formulasini taklif qilgan. Bu ishlar sintetik indigoni sanoatda ishlab chiqish imkonini berdi. *Uglevodorod halqalarining kuchlanish nazariyasini* ilgari surgan. Tuzilish nazariyasiga *tsis-trans*-izomeriya tushunchasini kiritgan. Adolf fon Bayer nemis organik kimyogarlari maktabining asoschisi bo'lib, G. O. Viland, K. Grebe, K. T. Liberman, V. Meyer, E. Fisher, E. Buxner va b. uning o'quvchilaridir.

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 ostsillyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi; Markovnikov va Zaytsevlar fanga reaksiya yo'nalishi va kimyoviy tuzilish orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi qoidalar kiritdilar. 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 (Vyurts, 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 radikallar 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 xossalari 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 Preglning 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, Xeuors 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) alkaloid saqlagan 800dan ortiq o'simliklarni sistematik o'rganishni yo'lga qo'ygan. Uning rahbarligida 100dan ortiq yangi alkaloid saqlovchi o'simliklar aniqlanib, efedrin, salsolin, anabazin va boshqa alkaloidlarni sanoat miqyosida olish yo'lga qo'yilgan. Tibbiyotda

qo'llaniladigan paxikarpin va platifillin alkaloidlari olingan. Orexov "Химия алкалоидов" (1938y) asari muallifidir. Anabazin, solsolin, solsolidin, konvolvin, konvolamin tuzilishlarini aniqlagan. U ichkimolekulyar qayta guruhlanish bo'yicha ham tadqiqotlar olib borgan.

XX asrning 20-30 yillarida Arbuzov fosfororganik birikmalar kimyosiga asos soldi, natijada yangi fiziologik faol birikmalar, komplekslar 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). Metallorganik birikmalar kimyosi rivojlandi (Nesmeyanov, Razuvaev). 1951y ferrotsen sintez qilindi va uning "sendvich" tuzilishi aniqlandi (Vudvord, Uilkinson), bu esa metallotsen 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 asrning 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 sohalarida keng qamrovli faoliyat olib borgan. Ilmiy izlanishlari biologik faol birikmalarning tuzilishini aniqlash va ta'sir mexanizmini o'rganishga bag'ishlangan.

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.



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

O.S. Sodiqov o'zbek organik kimyogari, akademik (1947) va O'zFA prezidenti (1966-1984). O'rta Osiyoning yovvoyi o'simliklari va texnik o'simlik - g'o'za tarkibidagi birikmalar sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida tabiiy birikmalar va bioorganik kimyo sohasida spektroskopiya va radiospektroskopiya usullari, kvant kimyosi, konformatsion analiz, nozik organik sintez, kimyoviy struktura va xossalarni matematik modellashtirish keng rivojlandi. Natijada g'o'zaning generativ va vegetativ organlaridan 100dan ortiq individual birikmalar (karbon kislotalar, aminokislotalar, uglevodlar, yuqori molekulyar uglevodorodlar va spirtlar, polifenol birikmalari) ajratildi. G'o'zaning maxsus pigmenti gossipol - aldegidonaftol terpenoidi va uning 200dan ortiq hosilalari konformatsiyasi, kimyoviy o'zgarishlari o'rganilib, virusga qarshi (3%li gossipol linimenti, 3%li megosin mazi), immunosupressor (batriden tabletkalari) dori vositalari yaratildi. G'o'za kasalliklari va zararkunandalariga qarshi kurashish sohasidagi izlanishlar natijasida yangi antibiotik moddalar - fitoaleksinlar ajratildi, ularning tuzilishi, konformatsion holatlari o'rganildi. Fungitsid va o'sishni boshqaruvchi preparatlar qishloq xo'jaligiga tadbiiq etildi. Hozirda O'zR FA Bioorganik kimyo instituti O.S. Sodiqov nomi bilan ataladi. O.S. Sodiqov: *Химия алкалоидов*, Ташкент, 1956; *Листья хлопчатника - ценное химическое сырьё*, Ташкент, 1967 (A.V. Turulov bilan); *Краткие итоги научных исследований по борьбе с вильтом хлопчатника*, Ташкент, 1971 (С.N. Rijov bilan); *Химия среднеазиатской флоры*, Москва, 1973; *Синтезы органических препаратов природного ряда*, Ташкент, 1974 (O.C. Отрощенко, Yu. V. Kurbatovlar bilan); *Хлопчатник – чудо растения*, Москва, "Наука", 1985 monografiyalarning muallifidir.



**Sobir
Yunusovich
Yunusov**
(1909-1996)

S.Yu. Yunusov - o'zbek organik kimyogari, akademik (1952). Alkaloidlar kimyosi sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. O'rta Osiyoning ko'p sonli o'simlik oilalari tarkibidagi alkaloidlarni turli vegetatsiya davrlarida o'rgangan. O'simliklarning o'sish joyi va vegetatsiya davrlariga bog'liq ravishda ularning turli organlarida alkaloidlarning to'planish qonuniyatlarini o'rgangan, 300dan ortiq alkaloidning tuzilishini aniqlagan va 700dan ortiq yangi alkaloid birikmalarini ajratib olgan. O'zbekiston FA kimyo instituti (1950-1952) va O'simlik moddalari kimyosi instituti (1959-1987) direktori lavozimlarida ishlagan. O'zFA vitse-prezidenti bo'lgan (1952-1962). Ilmiy izlanishlari o'simliklar kimyosiga bag'ishlagan. Tibbiyot amaliyotiga 10ta preparat, jumladan, galantamin, metilapogalantamin, likorin, dezoksipeganin preparatlarini joriy qilgan. Taxminan 100 ta qimmatbaho alkaloidning yangi manba'larini topgan. Trixodesma va geliotrop alkaloidlarini o'rganish davomida inson va hayvonlardagi ayrim kasalliklarning sabablarini aniqlagan va ularning oldini olish choralarini ishlab chiqqan. Halqaro "Tabiiy birikmalar kimyosi" (*Химия природных соединений*; *Chemistry Natural Compounds*) ilmiy jurnaliga asos solgan (1965y).

3. Tuzilish nazariyasi

Organik birikmalarning zamonaviy tuzilish nazariyasi Butlerov nazariyasining fazoviy va elektron tuzilish bilan boyitilishiga va kvant kimyo yutuqlarini qo'llashga asoslanadi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining zamonaviy ta'rifi quyidagicha: "*Organik birikmaning fizikaviy va kimyoviy xossalari uning tarkibiga, kimyoviy, fazoviy, elektron tuzilishiga, birikma atrofidagi muhitga*

hamda sharoitga bog'liq". Bu ta'rif birikma xossalariga ta'sir qiluvchi barcha omillarni o'z ichiga oladi.

4. Organik birikmalarning tabiiy va ikkilamchi manbalari

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

5. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari

Organik birikmalarni ajratish, tozalash usullari (haydash, qayta kristallash, sublimatsiyalash, xromatografiya) organik kimyodan amaliyot darsliklarida batafsil bayon etiladi. Biz ayrim usullar haqida qisqacha to'xtalamiz.

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 *tseñtrifugalash* 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* (возгонка) deb ataladi va organik birikmalarni ajratish va tozalashda ishlatiladi. Beqaror birikmalar vaakum (yoki past bosim)da sublimatsiyalanishi mumkin. Suyuq va past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalarni ajratish va tozalashda *haydash* usulidan foydalanish mumkin. 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°S bo'lganida yaxshi natija beradi. Ajralish darajasini oshirish uchun maxsus kolonkalardan foydalaniladi. Bunda bug'ning asosiy qismi kondensirlanib ko'tarilayotgan bug'ga qarama-qarshi holda pastga tushadi (*qarshi oqim printsiipi*). Kolonkaning ichki ko'lami kattaligi sababli moddalar almashinishi natijasida uning yuqori qismida oson qaynaydigan, pastki qismda esa yuqori temperaturada qaynaydigan komponent yig'iladi. Usul yordamida temperaturani ko'tara borib, moddalarni fraktsiyalarga bo'lib (*fraktsiyalarga bo'lib haydash*) ajratish mumkin. Ayrim hollarda 2 yoki undan ortiq moddalar *azeotrop* (bitta temperaturada qaynaydigan) aralashma hosil qiladi. Natijada ularni fraktsiyalarga 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 partsial 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'rinli bo'ladi. Bu erda $[A_1]$ A moddaning 1-fazadagi kontsentratsiyasi, $[A_2]$ A ning 2-fazadagi kontsentratsiyasi, 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 3-bobda so'z yuritiladi.

6. Miqdoriy element analizining asosiy printsiplari

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 ortishiga ko'ra tegishli moddalar va elementlar miqdori aniqlanadi.

Azotni aniqlash uchun modda toza CO₂ oqimida CuO bilan yondiriladi. Bunda modda tarkibidagi azot erkin holda ajraladi, uning hajmini o'lchash yo'li bilan N miqdori aniqlanadi (Dyuma usuli). Organik birikmaga kontsentrlangan H₂SO₄ ta'sir qilinib (ozroq HgSO₄ qo'shib) uning tarkibidagi barcha azot to'liq

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuziga o'tkaziladi (Keldal usuli). Hosil bo'lgan reaksiyon aralashmani ishqor bilan ishlab, ammiakni suv bug'ida haydab olinadi va titrlanadi.

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 naycha (тпрубка)da konts. HNO_3 bilan $250\text{-}300^\circ\text{C}$ haroratda qizdiriladi (Karius). Bu holda modda tarkibida oltingugurt bor bo'lsa, u sulfatga o'tadi. Uni BaSO_4 holatida gravimetrik aniqlash mumkin. Molekulyar massani aniqlash usullaridan biri mass-spektrometriya usulidir.

7. Organik molekulalarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar

Organik birikmalarning molekulalari molekulyar formula, tuzilish formulalari, shuningdek, shar-sterjenli (ball-and-stick model) va segmentli (Styuart-Brigleb) modellar orqali tasvirlanadi.

8. Organik birikmalarning nomlanishi

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 moddalari 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 2 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 kislota); 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'lsada, zamonaviy organik kimyoda murakkab tuzilishli birikmalar formulalarini nomlashda qiyinchiliklarga duch keladi yoki umuman nomlashning imkoni bo'lmaydi. Shuning uchun uning ishlatilishi birmuncha cheklangan.

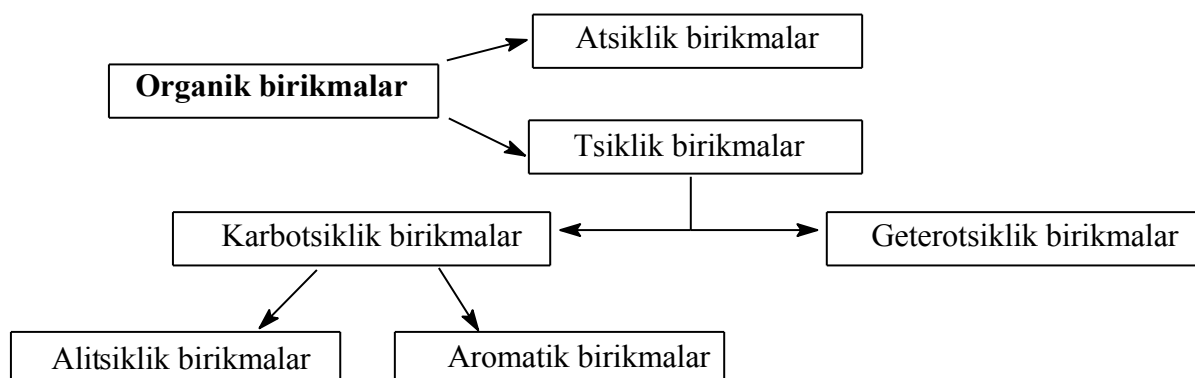
3. *Ilmiy (sistematik, o'rinbosarli) nomenklaturaga* eng uzun, ko'p tarmoqlangan va eng ko'p funktsional guruh tutgan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Ilmiy nomenklaturaning qoidalari quyidagicha: a) birikma tarkibidagi bosh funktsional guruhni aniqlanadi. Odatda ularning shartli tartibi $-\text{COOH} > -\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{CRO} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{NO}_2$ qatorga muvofiq keladi; b) bosh va asosiy funktsional guruhlarni o'z ichiga oluvchi uglerod zanjirini aniqlab, uni bosh funktsional 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.

9. Organik birikmalarning klassifikatsiyasi

Organik birikmalar uglerod skeleti tuzilishi va funktsional guruhlariga ko'ra klassifikatsiya qilinadi. *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 tsiklik tutash elektron sistemaga ega bo'ladi.

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

Organik birikmalar qatorini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Funksional guruhlar tabiatiga ko'ra yuqorida keltirilgan organik birikmalarning har bir qatori bir necha sinflarga bo'linadi.

Organik birikmalarning funksional guruhlar tabiatiga ko'ra sinflarga bo'linishi

Funksional guruh	Birikma sinfi	Umumiy formulasi
yo'q	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 ₂ NH, R ₃ N
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 ₃ H
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	Getrofunksional birikmalar	Galoidspirtlar Oksikislotalar Aminokislotalar
C _n (H ₂ O) _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)	Poliolefinlar, poliamidlar, poliefirlar, oqsillar, polisaxaridlar va h.k.

2006y oxirlariga kelib 18 mln. atrofida individual kimyoviy birikmalar aniqlangan, 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 300-400 mingtaga ko'payadi.

1 Bob. KIMYOVIY BOG'

Organik birikmalar tarkibida C atomidan tashqari H, N, O, S, P, Se, galogenlar va ba'zi boshqa elementlar ham uchraydi. Organik birikmalarning soni ko'p, bunga ular tarkibidagi elementlarning turli tumanligigina emas, balki, ularning sifat va miqdor tarkibi, atomlarning o'zaro bog'lanish tartiblari (tuzilishi) va tabiati har xil bo'lishi sabab bo'ladi. Atomlar molekula tarkibida kimyoviy bog'lar orqali o'zaro birikadi. Kimyoviy bog' esa atomlarning elektronlari vositasida hosil bo'ladi.

Organik modda molekularida 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 orbitallar to'lishi uchun elektronlar soni 8 taga etishi kerak, vodorod uchun esa 2 elektron etarli.

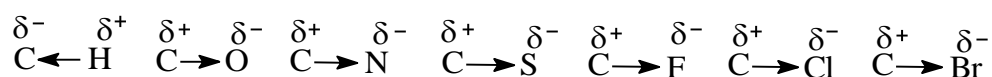
Klassik valent bog'lar nazariyasi organik birikmalardagi barcha bog'larni tushuntirib bera olmaydi, shuning uchun zamonaviy nazariyalarda molekulyar orbitallar va kvant-kimyoviy usullar qo'llaniladi.

1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi

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 -C), 2.8 (sp^2 -C) va 3.2 (sp -C).

Quyidagi jadvalda elementlarning NEM qiymatlari keltirilgan.

Elementlarning elektromanfiyliklari jadvali

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

2. Ion, kovalent va vodorod bog'lar

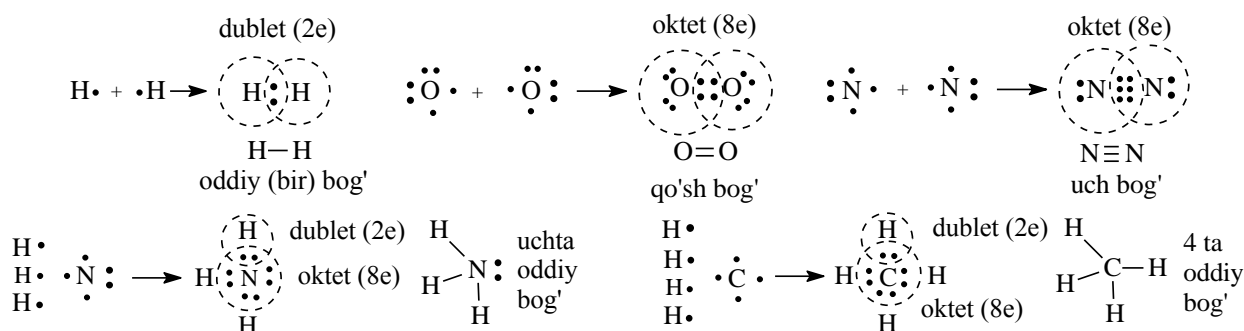
Atom musbat zaryadlangan yadro va uning atrofida harakatlanuvchi manfiy zaryadlangan elektronlar majmuasidan iborat. Har qanday sistema kabi atom ham ma'lum energiyaga ega. Kimyoviy o'zgarishlarda atomning asosan elektronlariga bog'liq energiyalari namoyon bo'ladi. Elektronning energiyasi esa uning kinetik va potentsial 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 reaksiya 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). Demak, "oktet" ("dublet") elektronga ega elektron konfiguratsiya energetik barqaror hisoblanadi. Elektron qavatlarining bunday to'lib borishi "oktet (dublet) qoidasi" deyiladi.

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.

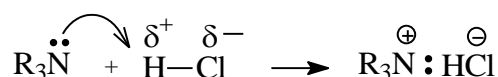
Ion bog'li birikmalarda reaksiyalar yuqori tezlikda sodir bo'ladi, bunday birikmalar suvli eritmalarda ionlarga ajraladi va ionlari solvatlanadi (gidratlanadi), ularning suyuqlanish (suyuq.T.) va qaynash temperaturalari (qayn.T.) yuqori, ular qutbli erituvchilarda eruvchan, ion bog'li birikmalarning 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:

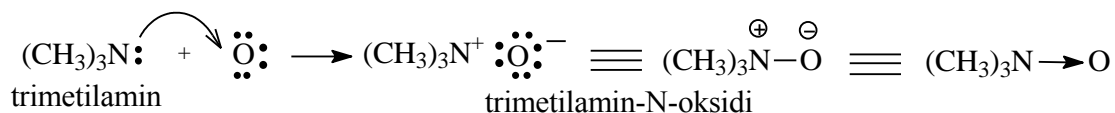


Kovalent bog'ni hosil qilgan atomlarning elektromanfiyliklari o'zaro teng bo'lsa, *qutbsiz kovalent bog'* (H_2 , O_2 , N_2); elektromanfiyliklari biroz farq qilganda esa *qutbli kovalent bog'* (NH_3 , CH_4) yuzaga keladi.

Donor-aktseptor mexanizmida 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 (aktseptor) esa bo'sh elektron orbital mavjud. Masalan:



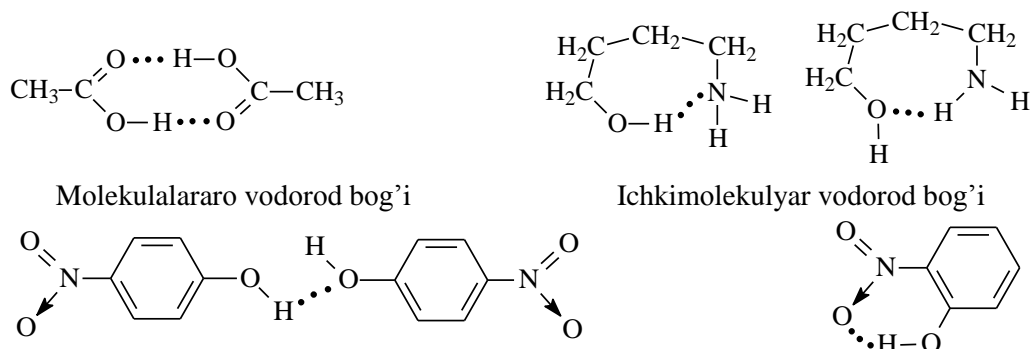
Yarim qutbli koordinatsion bog' hosil bo'lishida donor atom musbat, aktseptor atom esa manfiy zaryadga ega bo'ladi:



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-aktseptor) bog' hosil qilishga intiladi. Bunday vodorod atomiga ega bo'lgan molekularlar boshqa guruh yoki molekularlardagi 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 ichki molekulyar vodorod bog'li birikmalarga misollar keltirilgan:



Uch markazli bog' haqida bororganik birikmalar bo'limida to'xtalamiz.

3. Bog'ning xususiyatlari

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

Molekulani tashkil qilgan atomlar markazlari orasidagi masofa - *bog' uzunligi* rentgen nurlari difraktsiyasi (qattiq moddalarda), elektronlar difraktsiyasi (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 , $H_2C=CH_2$, $HC\equiv CH$
C-H sp^3-s , sp^2-s , $sp-s$	0.111; 0.109; 0.106	

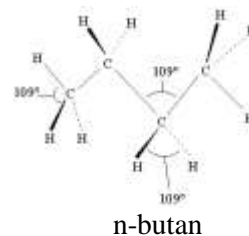
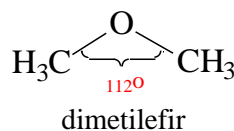
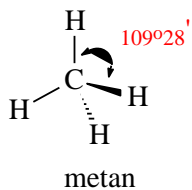
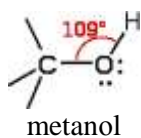
Atomlararo bog'ni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanishi talab etiladigan energiya shu *bog'ning energiyasi* deb ataladi. Bu miqdordagi energiya atomlarning ayni shu bog'ni hosil qilganida ham ajralib chiqadi. Bog' energiyasi termokimyoviy yoki spektral usullarda aniqlanadi. Uning qiymati qanchalik 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 ($\mu=l \cdot e$). 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_α miqdoriy jihatdan tashqi elektr maydonining kuchlanganligiga (H) va molekulaning ichki tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan qutblanuvchanlik koeffitsientiga (α) bog'liq ($\mu_\alpha=H \cdot \alpha$). Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulaning elektr xossalriga taalluqli bo'lib, ularning qiymati molekulalarning bir-biriga qanchalik kuchli tortilishini ko'rsatadi.

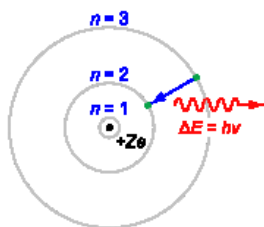
Bog'ning valent burchagi yoki bog'ning fazoda yo'nalganligi berilgan atomning boshqa atomlar bilan hosil qilgan bog'larining yo'nalishlari orasidagi burchakdir. U atomlarning tabiati, radiusi, gibridlanish turi kabi omillarga bog'liq. Quyida ba'zi kimyoviy bog'larning valent burchaklari berilgan:



4. Kovalent bog'ning fizik tabiati. Atom va molekulyar orbitallar.

Gibridlanish

Rezerford va Bor tomonlaridan taklif qilingan atomning planetar modeli (XIX asr boshlari) oradan qisqa vaqt o'tib, spektral ma'lumotlarni tushuntirib bera 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 orbitallarining boshqa *atom orbitallari* (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 orbitalarda joylashadi. Bog'lovchi, bo'shashtiruvchi, yuqori band va quyi bo'sh molekulyar orbitallar (YuBMO va QBMO; B3MO, HCMO; HOMO, LUMO) bo'ladi.

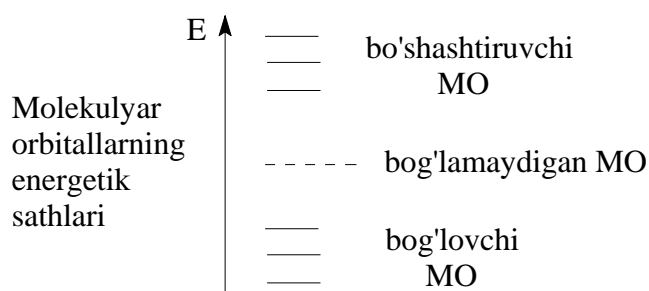
MO nazariyasida molekuladagi elektronlar alohida atom yoki bog'larga emas, balki butun molekulaga tegishli deb qaraladi. Elektronlar joylashadigan energetik sathlar MO deyiladi. Molekulada uni tashkil qilgan atomlar soni va tabiatidan kelib chiqqan holda ma'lum sondagi *bo'sh* va *band* MO bo'ladi. Orbitallarning elektronlar bilan to'lib borishi eng kichik energiyali MOdan boshlanadi. Har bir MOda qarama-qarshi spinli 2 ta elektron joylashishi mumkin.



R.S. Malliken
(1896-1986)

1966y Nobel mukofoti sohibi R. Malliken (Mulliken) talabalik yillaridayoq organik xloridlarga oid ilmiy ishini chop qilgan. Simob izotoplarini fraktsion haydash usulida ajratgan. Ikki atomli molekulalarning chiziqli spektriga izotoplarining ta'siri bilan qiziqqan. Molekulalar va kimyoviy bog'larning elektron tuzilishini tavsiflash uchun F. Xund bilan birga MO usulini ishlab chiqqan. Yangi nisbiy elektromanfiylik qiymatlarini taqdim etgan. Kislotasos reaksiyalariga kvant mexanikasini qo'llagan.

Bog'lovchi MO - elektronlarning joylashishi molekula umumiy energiyasining kamayishiga olib keluvchi MO. *Bo'shashtiruvchi MO* - elektronlarning joylashishi molekula umumiy energiyasining ortishiga olib keladigan MO. *Bog'lamaydigan MO*ga elektronlarning joylashishida molekula 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.



K. Fukui
(1918-1998)

K. Fukui "Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishi nazariyasi" uchun 1981y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. Molekulalar elektron tuzilishining reaksiya mexanizmiga ta'sirini o'rgangan. Chegaraviy orbitalar nazariyasini taklif etib, uni katalitik reaksiyalarni o'rganishda qo'llagan. Shved qirolligi Akademiyasi a'zolaridan biri: "Naftalin bo'yoqlar ishlab chiqarishda dastlabki moddalardan biridir. Undagi vodorod atomlarining turli reaksiyon qobiliyat namoyon qilinishi faqatgina Fukui nazariyasi tushuntirib bera oldi" degan edi.



R. Xoffman
(1937y.t.)

R. Xoffman (Hoffmann) 1981y Nobel mukofoti sovrindori. U Fukuidan xabarsiz holda kimyoviy reaksiyalar vaqtida atom va molekulalar to'qnashuvining birlashgan kvant nazariyasini ishlab chiqqan. Chegaraviy orbitalar kontseptsiyasi va orbital simmetriyasining saqlanishi nazariyalari (1965y, "Vudvord-Xoffman qoidasi") molekulalar to'qnashishidagi o'zaro ta'sirni tushunish sohasini kengaytirgan. Ilmiy izlanishlari barqaror va beqaror molekulalar, o'tish holatlarining elektron tuzilishini o'rganishga bag'ishlangan. Kvant-kimyoviy hisoblash usullarini organik birikmalarning tuzilishi va reaksiyon qobiliyati muammolarini echishda qo'llagan. U hamkasblari bilan Xyukkel usulida MO sxemasining kengaytirilgan shaklini ishlab chiqqan. Bog'lararo o'zaro ta'sir, orbitallarning giperkon'yugatsion ta'siri, orbitallarning chegaraviy nazorati umumiy printsipti shu ishlarning natijalari edi. Metall sirtlarining CH₄, atsetilen va CO bilan ta'siri sohalarida katta yutuqlarga erishgan.

Yadrolararo o'qqa nisbatan tsilindrik simmetriyaga ega bo'lgan MO σ belgi bilan ifodalanadi (σ - bog'lovchi MO, σ^* -bo'shashtiruvchi MO). MO p-orbitallarning 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 orbitallar* deb ham ataladi. Organik birikmalarning reaksiyon 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, etilenning 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 orbitallar organik birikmalarning kislota-asosligini baholashda, S_N2 tipidagi, Dils-Alder, 1,3-dipolyar tsiklobirikish, elektrotsiklik reaksiyalar, aromatik qatordagi elektrofil almashinish reaksiyalarini yoritishda keng ishlatiladi.



J.A. Popl
(1925-2004)

1998y Nobel mukofoti sovrindori J.A. Popl (Pople) nazariyotchi kimyogar. Ko'p ishlatiladigan kvant kimyoviy dastur - Gaussianni ishlab chiqqan. Suv mexanikasi, YaMR, yarim-empirik nazariya (MO ni hisoblash), ab initio kvant kimyo usullari bo'yicha izlanishlar olib borgan.



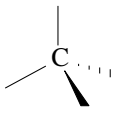
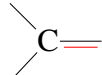


V. Kohn (1923y.t.)

1998y Nobel mukofoti sovrindori V. Kohn zichlik funktsionali nazariyasini rivojlantirgan.

Energiyalari o'zaro yaqin bo'lgan atom orbitallari bir-biri bilan ta'sirlashib, shakl va energiyalari bir xil bo'lgan gibrid orbitallarni hosil qilishi *gibridlanish* deb ataladi. Gibrid orbitallarning o'zaro qoplanishi gibridlanmagan orbitallarga nisbatan katta bo'lganligi sababli mustahkam bog'lar hosil qiladi.

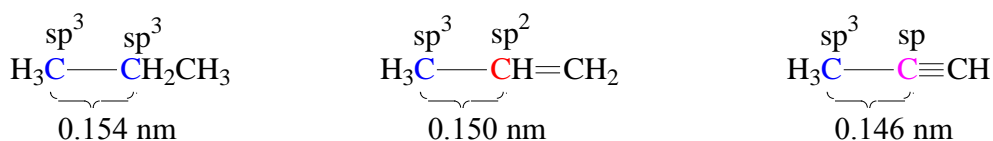
sp³-gibridlanish. Uglerod atomi kimyoviy reaksiyalarga kirishayotganda asosiy holatdan ($1s^2 2s^2 sp^2$) qo'zg'algan holatga ($1s^2 2s^1 sp^3$) o'tadi. Tashqi pog'onadagi 4ta atom orbitaldan shakl va energiyalari bir xil bo'lgan 4ta gibrid sp^3 -orbitallar yuzaga keladi. Ular tetraedr uchlariga yo'nalgan holda 109.5° burchak hosil qilib fazoda joylashadi. Bunday gibridlanish to'yingan uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi uglerod atomlariga xos bo'ladi.

sp²-gibridlanish. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 2ta p orbitallarning gibridlanishidan 3ta sp²-gibrid orbitallar 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 uglerod atomlariga xos bo'ladi.

C atomining valentliklari yo'nalishi				
Gibridlanish turi, gibridlangan va gibridlanmagan orbitallar soni	sp ³ 4ta sp ³ -gibrid orbitallar	sp ² 3ta sp ² -gibrid orbitallar, 1ta gibridlanmagan p-orbital	sp 2ta sp-gibrid orbitallar, 2ta gibridlanmagan p-orbitallar	sp 2ta sp-gibrid orbitallar, 2ta gibridlanmagan p-orbitallar
Hosil qilinadigan bog' turlari	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. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 1ta p orbitallarning gibridlanishidan 2ta sp-gibrid orbitallar yuzaga keladi, ular chiziqda 180° burchak hosil qilib joylashadi. Gibridlanmagan 2ta p orbitallar esa o'zaro perpendikulyar tekisliklarda bo'ladi. Bunday gibridlanish alkinlar va nitrillarda kuzatiladi.

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

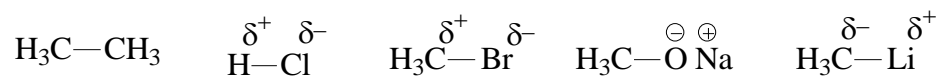


Ugleroddan boshqa element atom orbitallari ham gibridlanishi mumkin. Masalan, ammoniy ioni va unga mos alkilammoniy kationlarida azot atomi elektron orbitallari sp³, piridinda sp², nitrillarda esa sp-gibridlanish holatida bo'ladi.

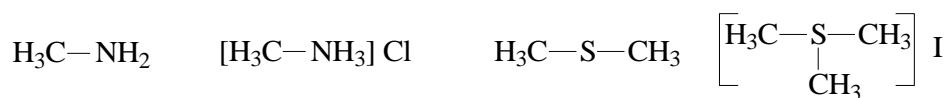


Savol va topshiriqlar:

1. Atsetanilid molekulasida tarkibidagi kimyoviy bog'larni hosil qilishda qatnashgan sp^3 -, 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.



2 Bob. ORGANIK BIRIKMA REAKSION QOBILIYATINING ASOSIY PRINTSIPLARI

1. Organik reaksiyalar borishining o'ziga xos xususiyatlari

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'rnida 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^+ , anion-radikallar R^- 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 molekulalarning 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 molekulalardagi 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 reaksiyon qobiliyatiga oid umumiy qoida quyidagicha: ko'pgina reaksiyalarda funktsional guruh va unga yaqin joylashgan qismlar qatnashadi. Bunga C-C va C-H bog'larining boshqa bog'larga nisbatan mustahkamligi, shuningdek, funktsional guruh va uning atrofidagi bog'larning ko'proq qutblanishi sabab bo'ladi.

2. Organik reaksiyalarning turlari

Kimyoviy reaksiyalarda ma'lum bog'lar uziladi, yangi bog'lar hosil bo'ladi. Noorganik reaksiyalardan farqli o'laroq, organik reaksiyalarda ko'pincha molekulalar 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.

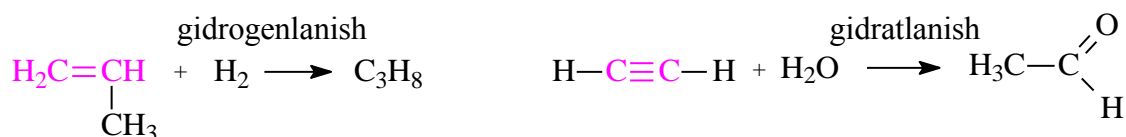
Organik reaksiyalar natijasiga, reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga va eng sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekulalar soniga ko'ra klassifikatsiya qilinadi.

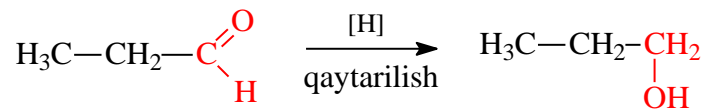
Reaksiya natijasiga qarab organik reaksiyalar quyidagicha klassifikatsiya qilinadi:

1. *Almashinish reaksiyalari* (*замещение; substitution*)da molekuladagi biror atom (yoki atomlar guruhi) boshqa atom (yoki atomlar guruhi)ga almashinishi natijasida yangi molekula hosil bo'ladi:

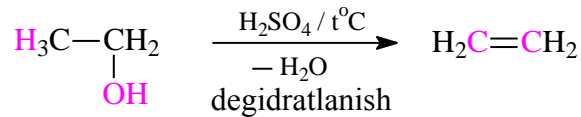


2. *Birikish reaksiyasi* (*присоединение; addition*)da ikki yoki undan ortiq molekulalardan yagona yangi modda hosil bo'ladi:

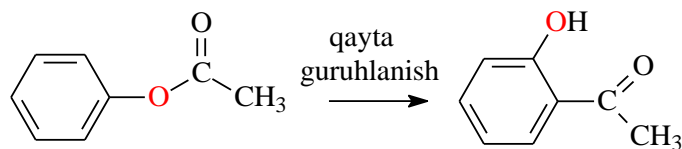




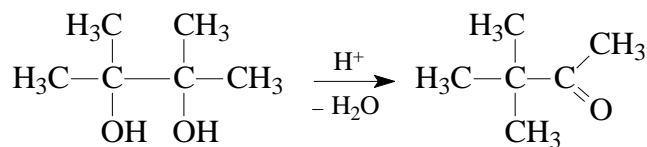
3. *Ajralish (tortib olinish, parchalanish; элиминирование, разложение; elumination, degradation)* reaksiyasida molekula tarkibidan biror atom yoki atomlar guruhi chiqib ketadi va odatda qo'sh bog' tutgan yangi molekula hosil bo'ladi:



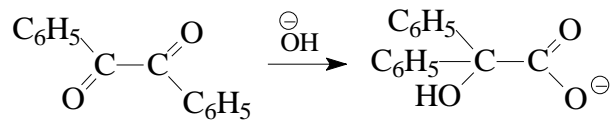
4. *Qayta guruhlanishda (nepergrupировка; rearrangement; izomerlanish)* atom yoki guruhlarning ichkimolekulyar ko'chishlari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar almashinish reaksiyalariga kiradi:



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

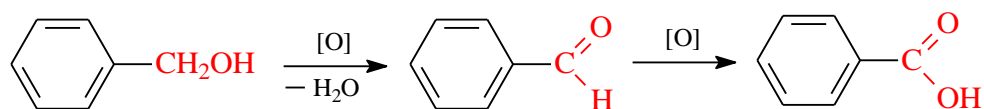


ichkimolekulyar elektrofil qayta guruhlanish

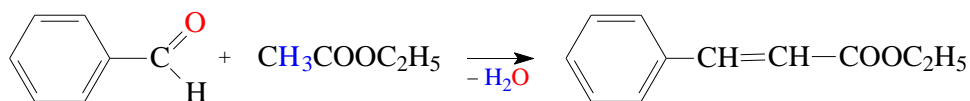


ichkimolekulyar nukleofil qayta guruhlanish

5. *Oksidlanish-qaytarilish (окисление-восстановление; oxidation-reduction)* reaksiyalari ham birikish, ham almashinish, shuningdek, tortib olinish reaksiyalari bo'lishi mumkin:



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



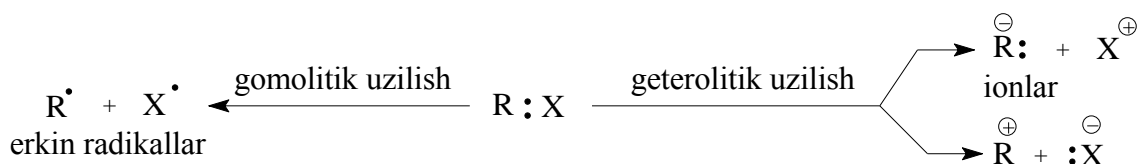
P. J. Flory
(1910-1985)

1974y makromolekulalar fizikaviy kimyosi sohasida erishgan nazariy va amaliy natijalari uchun Nobel mukofoti sohibi bo'lgan P. Flori (Flory) polikondensatsiya nazariyasi asoschilaridan biridir. U polimer eritmaları va makromolekulalari statistik mexanikasi nazariyalariga katta hissa qo'shgan. Uning ishlari asosida qovushqoqlik, sedimentatsiya va diffuziyani o'lchash orqali makromolekula tuzilishi va xossalari aniqlash usullari ishlab chiqilgan.

Organik reaksiyalarni reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga qarab klassifikatsiyalash

Organik birikmalarning molekulasini 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.

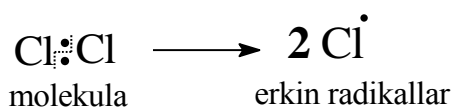
Elektronga tanqis bo'lgan reagentlar (*kationlar* - H^+ , Br^+ , R^+ , $\text{R}^+\text{C}=\text{O}$, $^+\text{NO}_2$, $^+\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ yoki molekullar - SO_3 , BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2) elektron zichligi katta markazlarga ega bo'lgan substrat bilan ta'sirlashadi.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

reagentlar bo'lib, ular ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar *elektrofil reaksiyalar* deyiladi.

Elektrofil zarrachalar: H^+ , H_3O^+ , $^+NO_2$ (HNO_3), ^+NO (HNO_2), PhN_2^+ , R_3C^+ , $RC^+=O$, 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^- , $^-\dot{C}N$, $RCOO^-$, $RC\equiv C^-$, $^-CH(CO_2Et)_2$, 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 hosil 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:

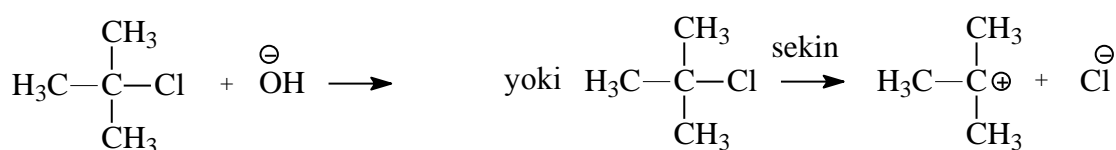
1. *Molekulyar (molecular)* reaksiyalar.
2. *Elektrofil (electrophile)* reaksiyalar.
3. *Nukleofil (nucleophile)* reaksiyalar.
4. *Radikal (gomolitik; radical, homolytic)* reaksiyalar.

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

Organik reaksiyalarni ularning eng sekin ketadigan bosqichida ishtirok etadigan molekulalar soniga ko'ra klassifikatsiyalash

Bu belgiga ko'ra reaksiyalar:

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



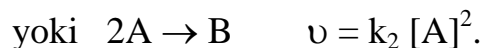
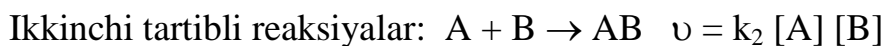
2. *Bimolekulyar (bimolecular)* - reaksiyaning sekin ketuvchi bosqichida ikkita molekula bir vaqtda ishtirok etadi:



3. *Molekulyarligi yuqori bo'lgan (high molecular)* reaksiyalarga bo'linadi.

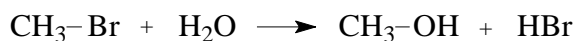
Reaksiyaning molekulyarligi bitta bosqichda ishtirok etadigan zarrachalar (molekula, ionlar va h.k.) soniga bog'liq. U reaksiya tezligini belgilovchi sekin boruvchi bosqich bilan aniqlanadi va reaksiya mexanizmiga bog'liq bo'ladi.

Molekulyarlikdan farqli o'laroq *reaksiya tartibi* tajriba yo'li bilan aniqlanuvchi kattalikdir. Reaksiyaning umumiy tartibi reaksiya tezligi formulasiga kiruvchi reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning konsentratsiyalariga bog'liq. Konsentratsiyalari reaksiya tezligi tenglamasiga kiritiladigan reagentlarning soni *reaksiya tartibi* deb ataladi. Reaksiya tartibi jarayonni matematik ifodalaydi va u reaksiyaning molekulyarligi bilan mos kelishi shart emas.



Odatda reaksiyaning reagentlardan biriga nisbatan tartibi muhim hisoblanadi.

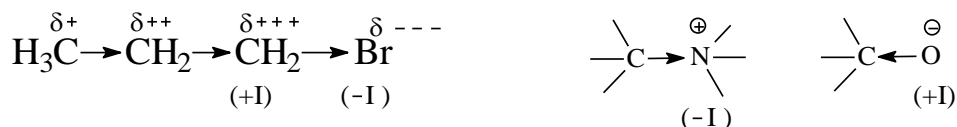
Metilbromidning gidrolizi uchun *reaksiya tartibi* va *molekulyarligi* bir-biriga mos keladi:



Bu reaksiyaning umumiy tartibi 2 va bimolekulyardir. Ammo reaksiya tartibi va molekulyarligi har doim ham bir-biriga mos kelavermaydi. Masalan, bimolekulyar reaksiyada reagentlardan birining konsentratsiyasi deyarli o'zgarmasa 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.

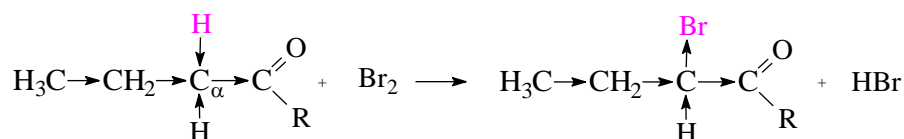
3. Molekulada atomlarning o'zaro ta'siri. Induksion va mezomer ta'sirlar

Bir xil atomlardan tuzilgan vodorod molekulasida (H-H) yoki simmetrik molekulalarda (masalan, H₃C-CH₃) kovalent bog'ning elektron jufti (H:H va C:C) ikki atom orasida tekis taqsimlanadi. Bunday bog' *qutbsiz bog'* (*неполярная связь; nonpolar bond*) deyiladi. Kovalent bog'ni hosil qilgan atomlar bir xil bo'lmasa (H₃C-Br, H₃C-OH) yoki molekula nosimmetrik bo'lsa (H₃C-CH=CH₂), bog'ning elektronlari tekis taqsimlanmasdan biror atom tomon siljigan bo'ladi. Bunday bog'ni *qutbli bog'* (*полярная связь; polar bond*) deb ataladi. Molekulaning biror atomi yoki atomlar guruhidagi elektron juftning σ-bog' bo'ylab siljishiga sabab bo'luvchi ta'siri *induktiv 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 erda $\delta^+ < \delta^{++} < \delta^{+++}$, 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.

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

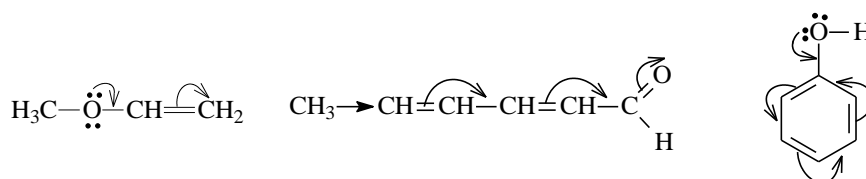


Induktiv effekt additiv xossaga ega. Masalan, CF₃ guruhi juda kuchli -I effektga ega. Bunda 3ta fluor atomining induktiv ta'sirlari qo'shiladi. Uglerod atomining

gibridlanish holati ham uning induktiv ta'sirini o'zgartiradi va $-C\equiv CH$ (sp^-) hamda $-CH=CH_2$ (sp^2^-) guruhleri sp^3 gibridlangan uglerod atomidan farqli ravishda -I effekt namoyon qiladi:

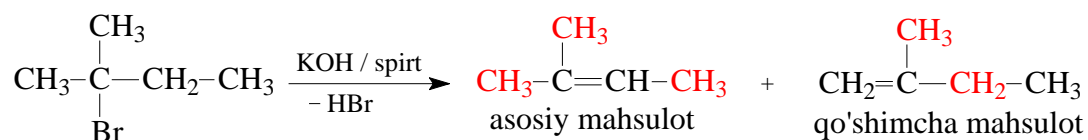
+I effekt (elektron uzatish)	-I effekt (elektronni tortish)
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ $-B^-(OH)_3 > -COO^- > -B(OH)_2 > -CH_3$ $-Se^- > -S^- > -O^-$	$-I < -Br < -Cl < -F$ $-NH_2 < -OH < -F$ $-NH_2 < -NHCOCH_3 < -NHCOCF_3 < -N(CF_3)_2$ $-NO_2 < -N^+(CH_3)_3 < -N^+\equiv N$ $-OH < -OCH_3 < -OCF_3$ $-CH(CF_3)_2 \approx -COOC_2H_5 < -C\equiv N$

Molekuladagi atom yoki atomlar guruhi ta'sirining kon'yugirlangan qo'sh yoki uch bog' elektronlarining (π, π -tutashish) yoki element atomi bo'linmagan elektronlari orbitallarining qo'sh bog' elektron orbitallari (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:



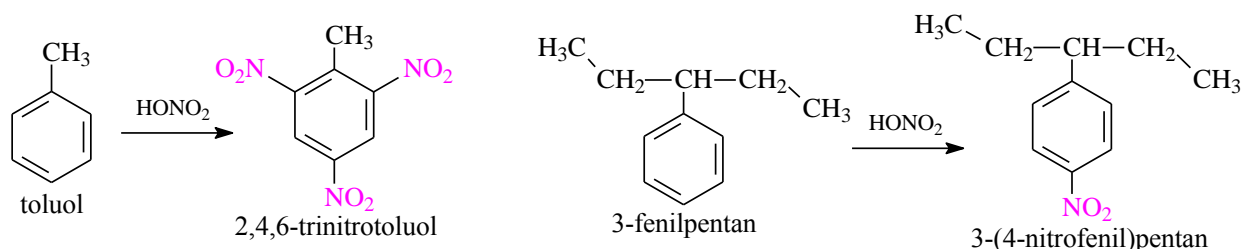
Yuqorida alkil guruhlarining +I ta'siri $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ qatorida kamayishi aytib o'tildi. Ammo bu guruhlar to'yinmagan sistema (qo'sh bog' yoki aromatik sistema) bilan bog'langan holatlarda ularning keltirilgan tartibi o'zgarishi, hatto teskari yo'nalishda ifodalanishi 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 *giperkon'yugatsiya* deb ataladi. Giperkon'yugatsiya to'yinmagan bog'ga qo'shni α -C dagi vodorod atomlari bilan bog'liq. Bu ta'sir $-CH_3$ guruhida eng katta qiymatga ega bo'ladi, $-C(CH_3)_3$ guruhda esa umuman bo'lmaydi. Giperkon'yugatsiya 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 spirtidagi eritmasi ta'sirida HBr tortib olinishida asosan 2-metilbuten-2 hosil bo'ladi:



4. Fazoviy ta'sir

Organik birikmalar molekulari ham boshqa har qanday zarracha kabi ma'lum o'lchamlarga ega. Bu o'lchamlar molekulaning kimyoviy xossalariga ta'sir qiladi. Misol tariqasida toluol va 3-fenilpentanni aromatik yadro bo'yicha nitrolash reaksiyalarini 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 guruhi tomonidan *fazoviy* (*пространственное экранирование; spatial screening*) to'silishi bilan izohlanadi.

5. Molekulararo tortishish kuchlari

Gaz fazadagi molekulararo tortishish kuchlari molekula harakatchanligiga kam ta'sir qiladi. Kristillardagi bu tortishish molekula va ionlar orasida kuchli ifodalanganligi sababli qattiq tuzilishlar yuzaga keladi. Suyuqliklarda esa molekularning kinetik energiyasi ularning o'zaro ta'sir potentsial energiyalariga yaqin bo'ladi. Molekulalarni 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 indutsirlangan dipol ta'siri;
3. Dispersion ta'sirlar (indutsirlangan dipol - indutsirlangan dipol ta'siri).

Bu ta'sirlar maxsus holdagi vodorod bog'lari yoki donor-aktseptor 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 proportsional: l^6 . Bu esa ularning kichik masofalarda ta'sir qilishi va masofa uzoqlashganida kamayishini ko'rsatadi.

Molekulalar o'zaro yaqin kelganida bir-biridan itarilish kuchlari yuzaga keladi. Tortilish va itarilish kuchlari teng bo'lgan masofa *van-der-vaals masofasi* deyiladi.

6. 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 ioni*) deb ataladi.

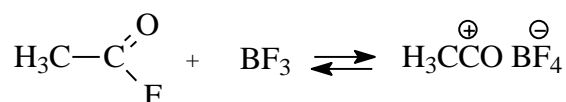
Bog'ning gomolitik tarzda uzilishidan toq elektronli zarrachalar - *erkin radikallar* hosil bo'ladi.

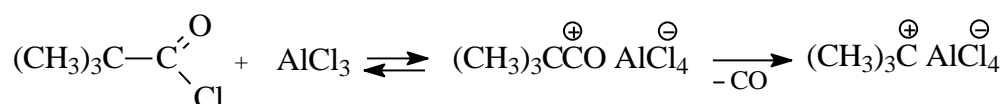
Ko'pgina reaksiyalarda oraliq mahsulotlar (*intermediatlar*) sifatida karbokationlar hosil bo'ladi. Ular ko'pincha eritmalarda barqaror bo'lib, ayrimlarini tuz holida ajratib olish mumkin. Eritmada karbokation erkin holda (qutbli erituvchilar bilan solvatlangan) yoki *ion juft* shaklida mavjud bo'ladi.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

Karbokationlarni hosil qilish usullari:

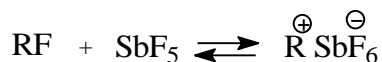
1. Neytral molekulalarning geterolitik parchalanishi:

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

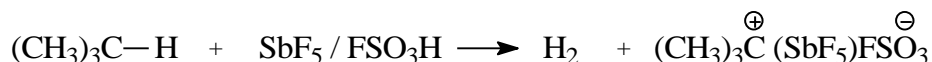




Katalizator sifatida SbF_5 ni suyuq SO_2 eritmasida qo'llanilganda oddiy alkil kationlari olinib, ularning YaMR-spektrlari o'rganilgan.



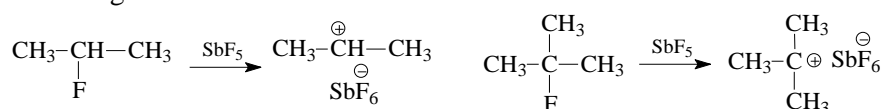
Superkislotalar ishlatilganda hatto alkanlardan ham karbokationlar olingan.



J. Ola (1927y.t.)

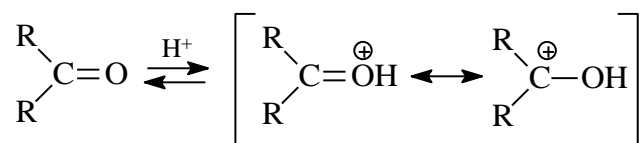
1944y Nobel mukofoti sohibi J.A. Ola (Olah) noklassik gipervalent karbokationlar (masalan, CH_5^+) hosil bo'lishini o'rganan. Ftorli uglevodlar, Fridel-Krafts bo'yicha, keyinchalik alkyl- va atsilftoridlar bilan BF_3 ishtirokida alkilash reaksiyalarini o'rganan. Alifatik va aromatik qatordagi elektrofil almashinish, nitroniy tetraftor boratini olish, ftororganik birikmalar sohasida tadqiqotlar olib borgan.

Ola "Nazariy organik kimyo" kitobi, 4 jildli "Fridel-Krafts reaksiyalari va o'xshash reaksiyalar" monografiyasi va "Karbokationlar" tushunchasining muallifidir. Ola karbokationlarni kuzatishda superkislotalarni ishlatgan:

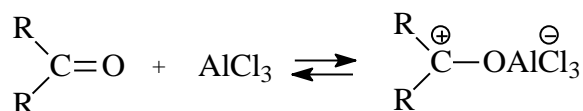


2. Kationlarning neytral molekullarga birikishi:

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

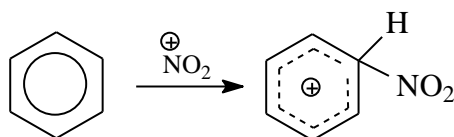


Karbonil birikmalarga Lyuis kislotalarining birikishidan ham karbokationlar hosil bo'ladi:

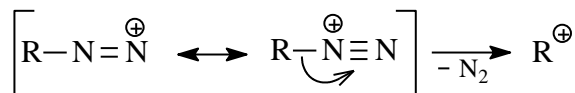


3. Boshqa kationlardan kationlar hosil qilish:

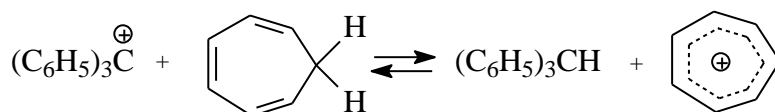
Benzolni nitrolashda delokallangan karbokation hosil bo'ladi:



Diazoniy kationlarining parchalanishidan:

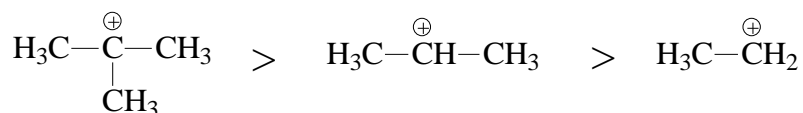


Oson hosil qilinadigan karbokation ishlatib, qiyin olinadigan karbokation hosil qilinadi:

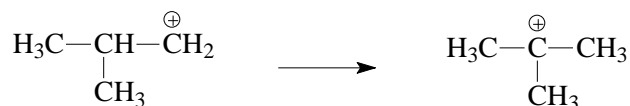


Oddiy alkil karbokationlari barqarorligi quyidagi qatorda kamayadi:

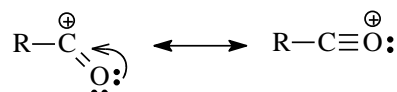
uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi.



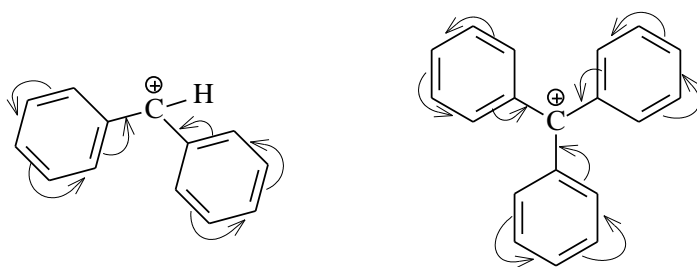
Chunki uchlamchi karbokationning zaryad barqarorligini ta'minlashda 3ta metil guruh, ikkilamchi karbokationda 2ta, birlamchida esa 1ta metil guruh qatnashadi. Reaksiyalar vaqtida birlamchi va ikkilamchi karbokationlarning barqarorligi yuqori bo'lgan uchlamchi karbokationga qayta guruhlanishi ham kuzatiladi.



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 $\text{RC}^+=\text{O}$ kationi shunday barqaror kationdir:

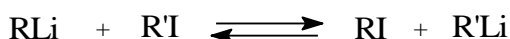


Aromatik qatordagi diarilmetil- va triarilmetil-kationlari barqaror kationlardir. Ulardagi zaryad barqarorligini ta'minlashda aromatik halqa elektronlari ishtirok etadi:



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.

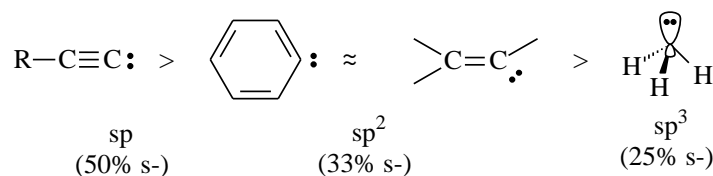
Karbanionlar barqarorligini ularga mos tutash kislotalar kuchini aniqlash bilan solishtirish mumkin. Oddiy karbanionlar eritmada beqarorligi sababli ularni ajratib olishga erishilmagan. Ularning barqarorligini baholash uchun Epplikvist va O'Brayenlar quyidagi reaksiya muvozanatini efir va efir-pentan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



Bunda Li bilan bog'langan karbanion nisbatan barqaror bo'ladi. Natijada quyidagi qatorida karbanionlar barqarorligi kamayishi aniqlangan: *vinil* > *fenil* > *tsiklopropil* > *etil* > *n-propil* > *izobutil* > *neopentil* > *tsiklobutil* > *tsiklopentil*.

Boshqa usullar yordamida ham karbanionlar barqarorligi o'rganilib (Dessi, Shatenshteyn), ularning barqarorligi *metil* > *birlamchi* > *ikkilamchi* > *uchlamchi* 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 ($\text{RC}\equiv\text{C}^- > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}^- \approx \text{Ar} > \text{R}_3\text{C}-\text{CH}_2^-$), karbanion markazi S, P atomlari bilan bog'langan hollarda ham barqarorligi ortadi:



← karbanion barqarorligi ortib boradi

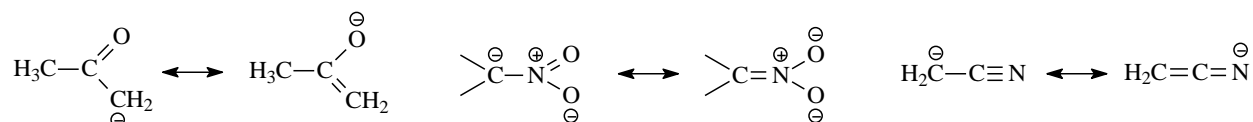
Oddiy alkil karbanionlari, masalan, CH_3^- anioni sp^3 -gibridlangan uchburchakli piramida va sp^2 -gibridlangan tekislikdagi konfiguratsiyalarga ega.

Piramida shaklda manfiy zaryad sp^3 -gibrid orbitalda, tekislik shaklida esa gibridlanmagan p-orbitalda bo'ladi. Elektron juftning sp^3 -gibrid orbitalda bo'lishi energetik jihatdan qulay, chunki u 25% s-tabiatga ega bo'lib, energiyasi gibridlanmagan p-orbitalnikidan kam:

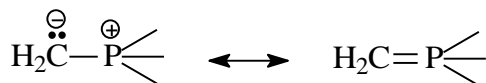


Shuningdek, juft elektronning boshqa bog'lardagi elektronlar bilan o'zaro ta'siri piramida shaklda tekislik shaklga nisbatan kamligi ham alkil karbanionda piramida shaklning ustunligiga sabab bo'ladi.

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-orbitallari 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: *uchlamchi* > *ikkilamchi* > *birlamchi*.

7. Organik reaksiyalarning mexanizmlari

Kimyoviy reaksiyalarda o'zaro ta'sirlashuvchi moddalar tarkibidagi atomlar tashqi elektron qavatlaridagi elektronlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi.

Reaksiyalarni harakatga 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* (стадия определяющая скорость реакции; rate-determining step), bu bosqichda nechta molekula yoki zarrachaning ishtirok etishi, hamda reagent tabiatining ko'rsatilishi *reaksiyaning mexanizmi* (reaction mechanism) 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.



N.N. Semyonov
(1896–1986)

N.N. Semyonov (Semenov) “Kimyoviy reaksiyalar mexanizmi sohasidagi izlanishlari uchun” 1956y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. U shunday degan edi: “Zanjirli reaksiya nazariyasi nazariy kimyoning bosh muammosi - reaksiyaga kirishuvchi zarralar tuzilishi va reaksiya qobiliyati orasidagi bog'liqlik masalasiga yaqinlashish imkonini beradi... Bu bilimlarga ega bo'lmasdan turib, kimyoviy texnologiyani boyitish yoki biologiya sohasida hal qiluvchi yutuqlarga erishish mumkin emas...”



S.N. Xinshevlud
(1897-1967)

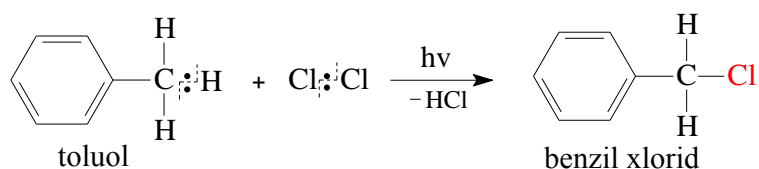
1956y Nobel mukofoti sovrindori S.N. Xinshevlud (Hinshelwood)ning asosiy ilmiy ishlari zanjir reaksiyalariga bog'ishlangan, gomogen kataliz va shu turdagi reaksiya mexanizmlarini o'rgangan. N. N. Semyonov bilan birga zanjir reaksiyalar nazariy asoslarini ishlab chiqqan. Xinshevlud aldegid, keton va boshqa organik birikmalarning parchalanish kinetikasini o'rgangan. U hujayraning o'sish tezligi muhitdagi CO₂, aminokislotalar va b. miqdoriga bog'liqligini kashf etgan.

Organik reaksiyalarda bir yoki bir necha kovalent bog'lar uziladi. Bog'larning uzilish tabiatiga ko'ra reaksiya mexanizmlari 3 turga bo'linadi:

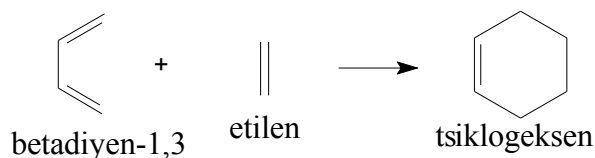
1. Agar bog' uzilishida uni hosil qilgan elektron juft atomlardan birida qolsa, *bog'ning geterolitik uzilishi* (гетеролитический разрыв; heterolytic fission), reaksiyani esa *geterolitik reaksiya* deyiladi. Geterolitik reaksiyalardagi elektron juftli yoki manfiy zaryadlangan reagentlar *nukleofil reagentlar*, 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 juftga 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 (homolytic)* yoki *radikal (radical) 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 mexanizm*da boradi. Masalan, Dils-Alder reaksiyalari peritsiklik reaksiyalarga misol bo'ladi:



Reaksiya mexanizmini o'rganish usullari

Organik reaksiyalarning mexanizmini o'rganish fizikaviy-kimyoning predmetlaridan 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 bo'lgan barcha holatlarning kimyoviy energiyalarini bilish talab etiladi. Taklif etiladigan mexanizm 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

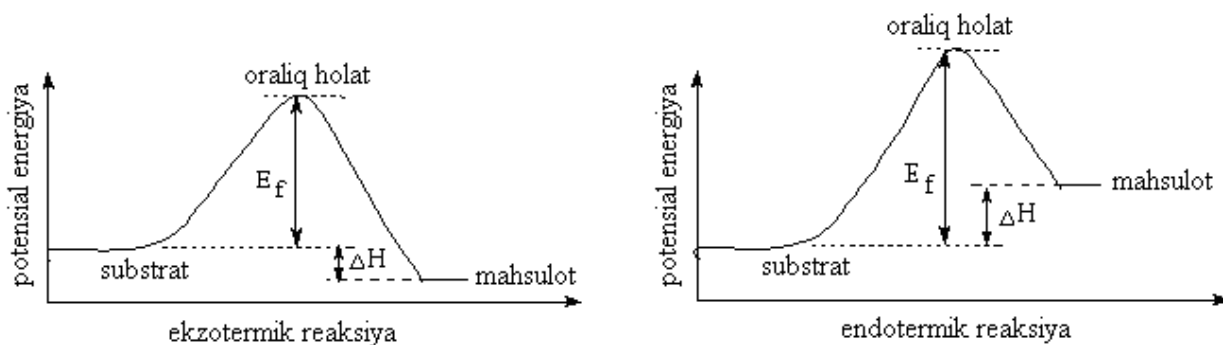
izotop belgilari orqali kuzatish, stereokimyoviy va kinetik izlanishlar, izotop effektini aniqlash kabi bir qator tadqiqotlar olib boriladi.

Reaksiya tezligi

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.

Reaksiyaning energetikasi

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.

O'tish holati nazariyasi. Xemmond postulati

Kimyoviy reaksiya boshlanishi va tugallanishi oralig'ida "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.



J.Ch. Polani (1929y.t.)

1986y Nobel mukofoti sovrindori J.Ch. Polani (Polanyi) elementar kimyoviy jarayonlarning dinamikasini o'rgangan. Buning uchun IQ xemilyuminestsensiya usulini ishlab chiqqan.



L. Yuan Tseh (1936y.t.)

1986y Nobel mukofoti sovrindori L. Yuan Tsehning ilmiy izlanishlari reagentlarning energiyasini nazorat qilish, reaksiya qobiliyatning molekula orientatsiyasiga bog'liqligini, oraliq zarrachalar, ularning dinamikasini organish bilan reaksiya mexanizmini aniqlashga qaratilgan.



D.R. Xershbax (1932y.t.)

1986y Nobel mukofoti sovrindori D.R. Xershbax (Herschbach) vakuum kamerani kesib o'tuvchi molekular oqimi – molekulyar puchkalarni o'rgangan. 400dan ortiq ilmiy maqolalar muallifi. Hozirda u yuqori bosim va haroratda metanning hosil bolishi (masalan, Yer mantiyasida)ni organmoqda.

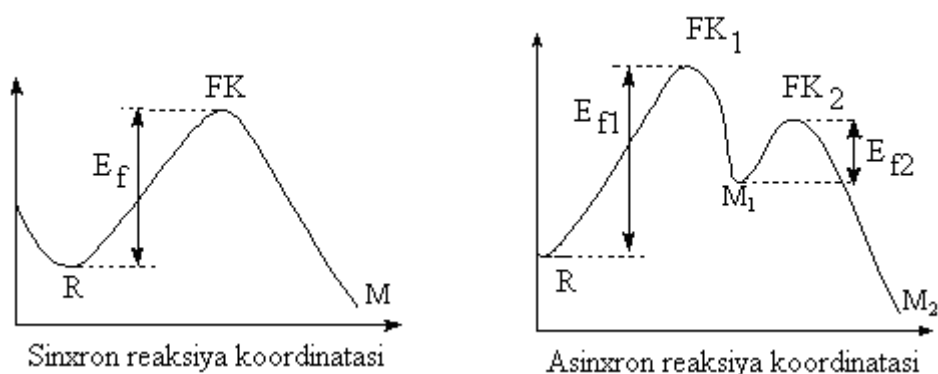
O'tish holati (faollangan kompleks) nazariyasining mohiyati quyidagilardan iborat:

1. Reagentlarning zarrachalari o'zaro ta'sirlashganida ularning kinetik energiyalari potentsial energiyalarga aylanadi, reaksiya sodir bo'lishi uchun potentsial energiya to'sig'ini engib o'tish zarur.
2. Zarrachalarning potentsial 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:



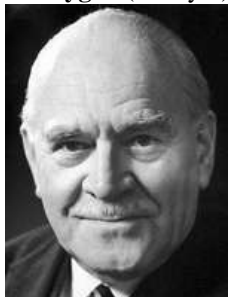
Bu erda R- boshlang'ich moddalar, FK – faollangan kompleks, M – reaksiya mahsuloti,
 E_f – faollanish energiyasi

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.



M. Eigen (1927y.t.)

1967y Nobel mukofoti sovrindori M. Eygen (*Eigen*) kimyoviy reaksiyalar tezligini o'rganish usullari sohasida izlanishlar olib borgan. O'ta tez boruvchi kimyoviy reaksiyalarni o'rganishda relaksatsion usulni taklif etgan. Unga ko'ra kimyoviy muvozanatda turgan sistemaga bir martalik yoki davriy impuls bilan birga temperatura, bosim, elektr maydoni va boshqa omillar ta'sir qilinadi va yangi muvozanat holatida sistema relaksatsiyasi kuzatiladi. Shu usulda u karbon kislotalar assosiatsiyasi tezligini o'rgangan. Eygenning gipertsikllar nazariyasi o'z-o'zini ishlab chiqaruvchi makromolekulalarning yopiq avtokatalitik zanjirga jamlanishini tushuntirib beradi.



R. Norrish
(1897-1978)

Asosiy ilmiy ishlari kimyoviy jarayonlar tezligini o'rganishga bag'ishlangan R. Norrish o'ta tez sodir bo'luvchi kimyoviy reaksiyalar sohasidagi izlanishlari uchun 1967y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan.



J. Porter
(1920-2002)

1967y Nobel mukofoti sovrindori J. Porter inson genomi ketma-ketligini ochib berish (расшифровка) va molekulyar biologiyaning boshqa sohalarida izlanishlar olib borgan.

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.



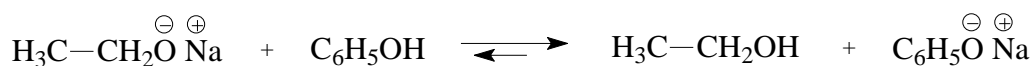
A.H. Zevayl
(1946y.t.)

1999y Nobel mukofoti sohibi A.H. Zevayl (Zewail) kimyoviy reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq (o'tish) holatlarini femtosoniya usulida o'rgangan, "femtokimyo otasi" nomini olgan. U o'z tadqiqotlarida ultratezkor lazer texnikasi (ultraqisqa lazer chaqnashi)ni qo'llagan.

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 (sekin boruvchi) faollanish energiyalariga bog'liq bo'ladi.

Nisbatan qattiq sharoitda (yuqori temperatura, uzoq vaqt) oxirgi 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 orbitallari (YuBMO va QBMO) energiyalari va ularning o'zaro qoplanish sharoitlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, fenol va natriy etilat orasidagi kislota-asos reaksiyasi muvozanati fenolyat 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.

Reaksiyalarning borishiga erituvchining ta'siri

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

Organik reaksiyalarda ishlatiladigan erituvchilar turlicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan:

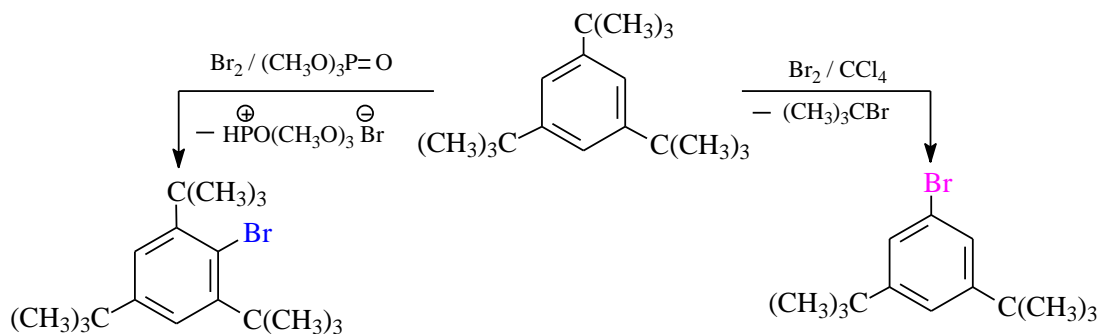
1. *Bir vaqtda ham nukleofil, ham elektrofilya xossaga ega bo'lgan erituvchilar:* suv, spirtlar, karbon kislotalar, ammiak va aminlar. Bu erituvchilar vodorod bog' hosil qiladi, kation va anionlarni solvatlaydi. Masalan, chumoli kislota nukleofil almashinishning monomolekulyar mexanizmida ketishiga sharoit yaratadi. 1-Fenil-1-xlorpropan suvsiz chumoli kislota 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 guruhlarini ta'sirida fazoviy to'silganligi sababli anionni kam solvatlaydi. Shuning uchun ham DMFA S_N2 reaksiyalar ketishiga sharoit yaratadi.
3. *Elektrofil erituvchilar.*



R.A. Markus
(1923y.t.)

1992y Nobel mukofoti sohibi R.A. Markus (Marcus) kimyoviy tizimlarda (eritmalarda) elektron tashilishi nazariyasining asoschisidir. Eritmalarda Fe²⁺ va Fe³⁺ orasidagi elektron tashilishidagi erituvchi - suvning ahamiyati, energetik to'siqlar, o'tish holati, ion radiusi va zaryadlar kabi omillarni organangan. Asosiy izlanishlari kimyoviy kinetika va fotokimyoga bag'ishlangan. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga ionlarning solvatlanish darajasi va erituvchi tabiatining ta'sirini o'rgangan.

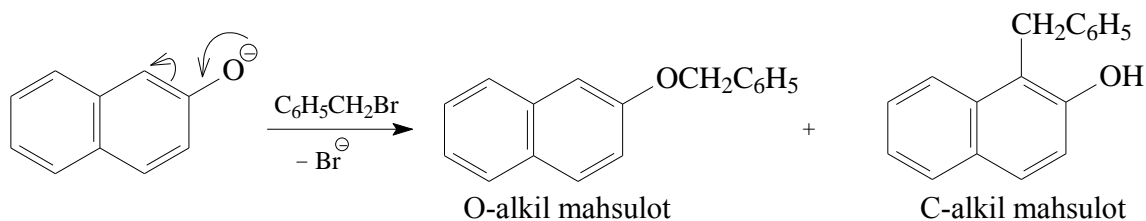
Quyidagi misolda reaksiya yo'nalishiga erituvchining ta'siri yaqqol namoyon bo'lgan. Tris(uchl.-butil)benzolni CCl_4 va trimetilfosfat erituvchilarida bromlashda turli xil mahsulotlar olinadi:



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

Galoidalkanlarga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida tartib 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-alkilmahsulotlarning ulushi katta bo'ladi.

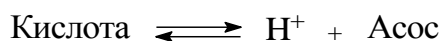
	O-alkilmahsulot	C-alkilmahsulot
DMFA	97%	0%
Metanol	50%	34%
Triftoretanol	7%	85%

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 (erituvchilar haqida ilovaga ham qarang).

8. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosiligi nazariyalari

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

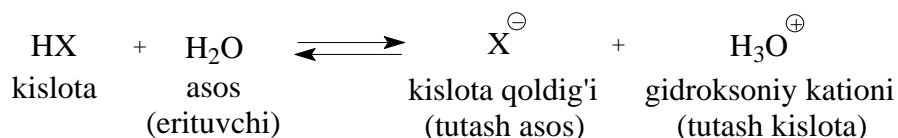
Brensted (Bronsted)ning *protolitik nazariyasiga* ko'ra birikmalarning kislotalik va asosilik xossalari quyidagicha bog'langan:



Ushbu nazariyaga ko'ra proton berishi mumkin bo'lgan (H^+ proton donorlari) neytral molekula yoki ionlar *Brensted kislotalari* (protonli kislotalar) deyiladi. Protonni biriktirishi mumkin bo'lgan (H^+ aktseptorlari) neytral molekula va ionlar esa *Brensted asoslari* deb ataladi. Kislota va asos tutash kislota-asos juftligini hosil qiladi, bunda kislota qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash asos shunchalik kuchsiz asos xossaga ega va aksincha, asos qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash kislota shunchalik kuchsiz kislotali xossa namoyon qiladi. Masalan, chumoli kislota HCOOH sirka kislotadan CH_3COOH kuchli kislota xossasiga ega, ya'ni atsetat-ionining (CH_3COO^-) asosiligi formiat-ioni (HCOO^-) asosligidan yuqori.

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

Kuchsiz elektrolitlar uchun kislotalik quyidagi muvozanat konstantasining (K_{muv}) qiymati bilan miqdoriy jihatdan aniqlanadi:



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

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

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

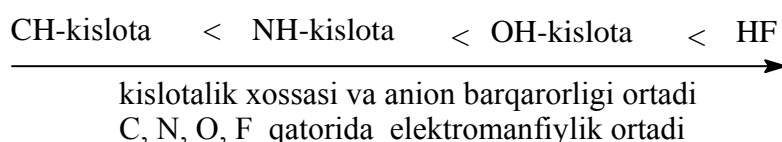
Proton bog'langan element tabiatiga ko'ra Brensted kislotalari *OH-kislotalar* (spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, H_2O), *SH-kislotalar* (tiollar, tiol kislotalari, H_2S), *NH-kislotalar* (aminlar, amidlar, imidlar, NH_3), *CH-kislotalar* (uglevodorodlar va ularning hosilalari) kabi turlarga bo'linadi.

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

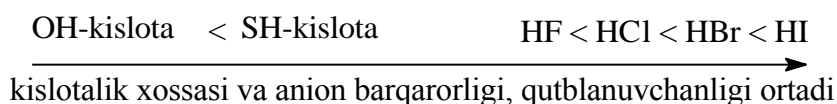
Ko'pgina organik birikmalar uchun kislotalik qiymatlari aniqlangan emas. Shuning uchun tutash asosning (anion) barqarorligini baholash orqali kislota kuchi haqida fikr yuritilishi mumkin. Anion qanchalik barqaror (kuchsiz) bo'lsa, uning tutash kislotasi shunchalik kuchli bo'ladi.

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

Kislotalikning vodorod bog'langan elementga bog'liqligi:



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



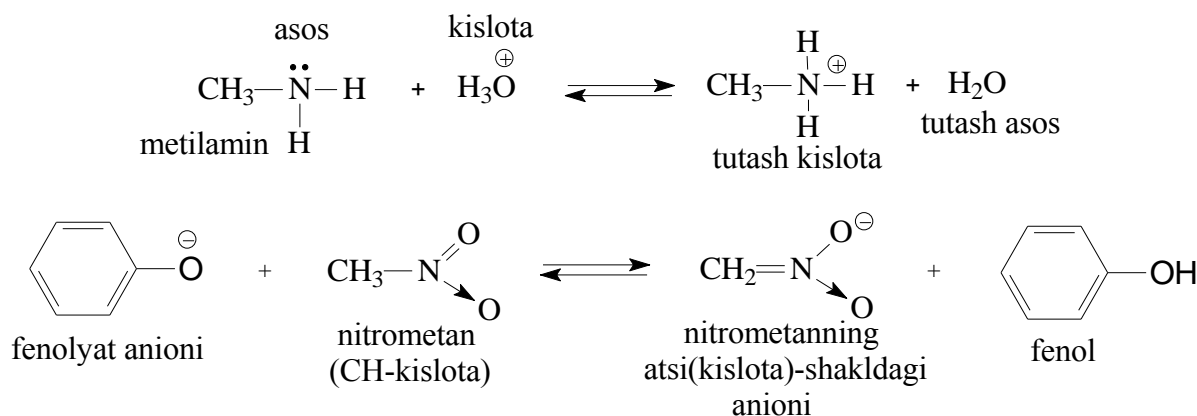
Anionning barqarorligi uning eritmada solvatlanish darajasiga bog'liq. Ion qanchalik ko'p solvatlangan bo'lsa, u shunchalik barqaror. Ion o'lchami kichik va uning zaryadi kam delokallangan (kam tarqalgan) bo'lsa, solvatlanish shunchalik yuqori bo'ladi.

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

p-asoslar	π -asoslar
NH ₂ ⁻ , RO ⁻ , RS ⁻ , HO ⁻ (ionlar, nisbatan kuchli asoslar)	alkenlar, alkadienlar, arenlar (kuchsiz asoslar)
NH ₃ , ROH, RSH, H ₂ O (neytral molekullalar, kuchsiz asoslar)	

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

Brensted kislota-asos reaksiyalariga misollar:



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

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



J.N. Lewis
(1875–1946)

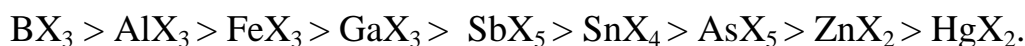
J.N. Lyuis (Lewis) umumlashgan elektron juft hisobiga kovalent bog' hosil bo'lishini, kislota va asoslarning elektron nazariyasini taklif etgan. Nurlanish birligini foton deb atagan, og'ir suvni (G.K. Yuri bilan) ajratib olgan, E. Lourens bilan birga tsiklotron ixtiro qilish ustida ishlagan, elementar zarrachalar to'qnashuvini birinchilardan bo'lib o'rgangan. Lyuis kimyoviy reaksiyalarning erkin energiyalarini hisoblash usullarini ishlab chiqqan. Uning aniqlagan termodinamik kattaliklari (Gibbs energiyalari, standart elektrod potentsiallar, o'tkazuvchanlik va b.) hozir ham ishlatiladi. Termodinamikaga oid g'oyasi absolyut entropiyani aniq topish imkonini berdi. Fotokimyo bilan shug'ullandi, organik molekulalar lyuminestsentsiyasi qo'zg'algan triplet holatni o'z ichiga olishini aniqladi. Triplet holatning magnit xossalarini o'lchadi. Lyuis o'quvchilari orasida 289ta fan doktori va 20ta Nobel mukofoti sovrindorlari bor. Lyuis 30dan ortiq marotaba Nobel mukofotiga davogarlik qilgan.

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

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

Lyuis kislotalari:

Neytral molekula va zarrachalar: BF_3 , BH_3 , R_3B , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , FeBr_3 , HgCl , 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:

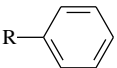


Bunda X galogen yoki noorganik radikal (kislota qoldig'i) bo'ladi.

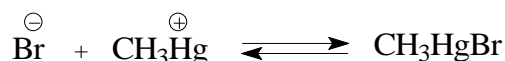
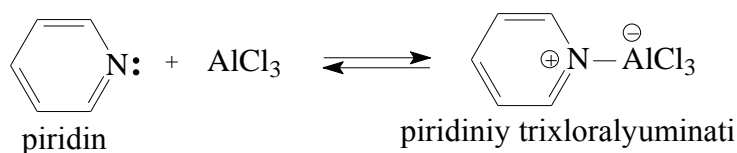
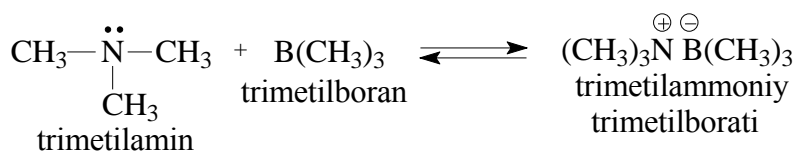
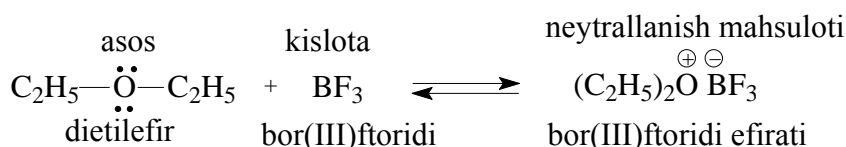
Lyuis kislotalari odatda to'lgan elektron qavatga nisbatan 2ta kam elektronga ega bo'ladi (8ta o'rnida 6ta). Shuningdek, kislota sifatida H^+ ni alohida ko'rsatish mumkin. U umuman elektronga ega emas, o'lchami juda kichik va juda tez harakatlana oladi, ya'ni proton ishtirokidagi kislota-asos reaksiyalari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

molekula yoki erituvchilarga ko'chib yuradi, ko'plab reaksiyalarda katalizatorlik qiladi.

Lyuis asoslarini uch turga ajratish mumkin:

π -donorlar	p-donorlar	σ -donorlar
Alkenlar $R-CH=CH_2$	$H_2O, ROH, ROR,$ $NH_3, RNH_2, ArNH_2$	Alkan va tsikloalkanlar o'ta kuchli kislotalar va oraliq metall komplekslari bilan reaksiyalarda
Benzol va uning hosilalari 	RSH, R_2S va $OH^-, NH_2^-, CH_3^-,$ Cl^-, S^{2-}	
Boshqa arenlar	R_3C^{\ominus} RO^{\ominus} R_2N^{\ominus}	

Lyuis kislota-asos reaksiyalariga misollar:



Kislotalarning kuchi tushunchasi keng qamrovlidir. Turli kislota va asos nazariyalari asosida har qaysi nazariyaning "o'z" kuchli kislotalari bo'ladi. Shuningdek, kislota kuchi uning qaysi erituvchida eriganligiga ham bog'liq. Lyuis nazariyasiga ko'ra (kislota – elektron aktseptor) SbF_5 eng kuchli Lyuis kislotalaridir. Uni proton kislota bilan birlashtirgan holda, protonli superkislotalar olish mumkin. Masalan, SbF_5-HF , SbF_5-HSO_3F . Noorganik kislotalardan ftorsulfon kislota HSO_3F , organik kislotalardan esa triftormetansulfokislota CF_3SO_3H eng kuchlidir; HF ning SbF_5 dagi konsentrlangan (80%) eritmaları hozirda ma'lum kislotalarning eng kuchlisidir (kompleks birikma).

Superkislota - kislotalik kuchi 100%li sulfat kislotalardan ortiq bo'lgan birikma yoki aralashmadir. Superkislotalik - bu ixtiyoriy asosni protonlash xususiyatidir. H_2SO_4 uchun kislotalik parametri $H_0 = -12,2$ ga teng. Triftormetansulfon

(CF₃SO₃H) va ftorsulfon (FSO₃H) kislotalarning ikkalasi ham H₂SO₄ dan deyarli 1000 marta kuchli. Superkislota tushunchasi J. Konant tomonidan 1927y ularni oddiy mineral kislotalardan farqlash uchun kiritilgan. Katta oktaedrik anion (SbF₆⁻) kuchsiz nukleofil va juda kuchsiz asosdir. Dissotsiatsiyada hosil bo'lgan “erkin” proton H⁺ sistemaning superkislotaligini ta'minlaydi. Ftorsurma kislotasi 100%li H₂SO₄ dan 2·10¹⁹ marta kuchli.

Suvsiz muhitlarda kislotalik kuchini *Gammetning* kislotalik funksiyasi H₀ bilan xarakterlanadi. Juda kuchli HNO₃, H₂SO₄ kislotalarning H₀ qiymatlariga nisbatan manfiy ishorali suyuqliklar – superkislotalardir. Masalan: 100%-li H₂SO₄ (H₀= -12), suvsiz ftorsulfon kislotasi HSO₃F (H₀= -15), HF va SbF₅ aralashmasi (H₀= -17), SbF₅ning 7%li HSO₃F dagi eritmasi (H₀= -19.4). HSO₃F va SbF₅ larning ekvimolyar aralashmasi “sehrli kislotasi” deb ataladi. Ularning kuchi HSO₄⁻, SbF₆⁻ anionlarining proton bilan ta'siri juda sust ekanligidadir. Superkislotali muhitda odatda asos xossa namoyon qilmaydigan moddalar ham (masalan, uglevodorodlar) protonlanadi. Bundan organik sintez amaliyotida foydalaniladi (Fridel-Krafts bo'yicha alkillash, neftni gidrogenlash va b.).

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



V.F. Ostwald
(1853-1932)

1909y Nobel mukofoti sohibi V.F. Ostwald (Ostwald) elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini rivojlantirgan. Kislotasi eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi ularning dissotsiatsiya darajalariga bog'liqligini aniqlagan. Suyultirish qonunini kashf etgan. Ammiakni katalitik oksidlashning asoslarini ishlab chiqqan. Kimyoviy kinetikani o'rgangan. Vant-Goff bilan birga “Fizikaviy kimyo” jurnaliga, shuningdek, “Aniq fanlar klassikasi” nashriga asos solgan.

Qattiq va yumshoq kislotasi va asoslari (QYuKA) printsipi

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.

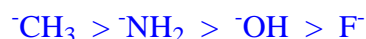
Qattiq asoslar – qiyin oksidlanadigan, o'lchami kichik, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektron donor zarralardir. “Qattiq asos” tushunchasi birikmaning o'z elektronlarini mahkam ushlab turadi (elektron qavati qiyin deformatsiyalanadi). Bunda aktseptorga beriladigan juft elektronli molekulyar orbital energiyasi kam (yadroga yaqin joylashgan) bo'ladi. Qattiq asoslardagi donor atomlar F, O, N, Cl (:OH⁻, :O⁻R, :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 juftga 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 aktseptor atomlarining radiuslari kichik, musbat zaryadlari yuqori, ionlanish potentsiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalaridir (valent qobiqlari qiyin deformatsiyalanadi). Donorning elektronlari qabul qilinadigan qattiq kislotalarning molekulyar orbitallari energiyasi kam bo'ladi (H⁺, Li⁺, Mg²⁺, BF₃).

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

Quyidagi qatorlarda asosning yumshoqligi kamayadi, qattiqligi ortadi:

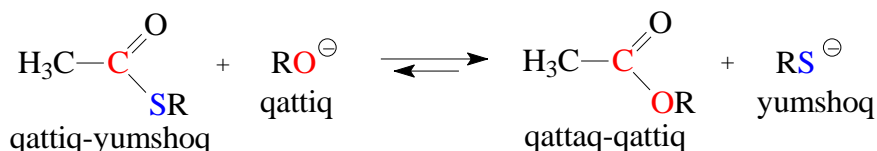
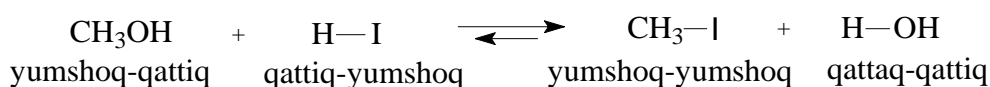


Kislotalarning qattiqligi davriy jadval guruhlarida pastdan yuqoriga tomon ortadi:

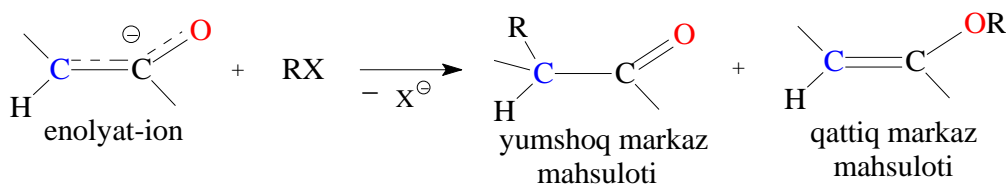


Shuni ta'kidlash kerakki, kuchli va kuchsiz kislota va asoslar tushunchalari qattiq va yumshoq kislota va asoslar tushunchalari bilan bir xil emas. Ular kislota va asoslarning o'zaro bog'liq bo'lmagan xossalardir.

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



QYuKA printsiptidan foydalanib ikkiyoqlama 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-alkil mahsulot unumi yuqori bo'ladi:



Qattiq kislotalar	O'rtacha kislotalar	Yumshoq kislotalar
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ²⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃ , B(OR) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , SO ₃ , RCO ⁺ , CO ₂ , HX (vodorod bog'li birikmalar)	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , R ₃ C, NO ⁺ , GaH ₃ , C ₆ H ₅ ⁺	RHal, ROTs, CH ₃ ⁺ , RCH ₂ ⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , BH ₃ , GaCl ₃ , I ₂ , Br ₂ , xinonlar, metallar (0), CH ₂ (karbenlar)
Qattiq asoslar	O'rtacha asoslar	Yumshoq asoslar
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	ArNH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , HS ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RCN, CO, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻

3 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 uchungina ishlatiladi.



F. Pregl
(1869-1930)

1923y Nobel mukofoti sohibi F. Pregl organik birikmalar mikroanalizi sohasida izlanishlar olib borgan. O't kislotalari va proteinlar kimyosini o'rgangan, moddaning qaynash temperaturasi asosida uning molekulyar massasini aniqlash qurilmasini yasagan. Kimyoviy analizda modda miqdorini 3mg gacha, analiz vaqtini 1 soatgacha qisqartirgan. Zardob, o't kislotalari va enzimlar kimyosi sohasida katta yutuqlarga erishgan.

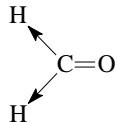
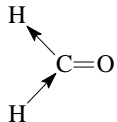
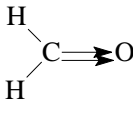
1. Optik spektroskopiya va uning umumiy tavsifi

Organik birikmalarning elektromagnit nurlanish bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan *spektral analiz*ning bir necha turlari mavjud. Bu o'zaro ta'sir tabiatini nurlanish 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'liq uzunligi bilan quyidagicha bog'langan: $E=hc/\lambda$; ($\lambda=c/\nu$), λ - to'liq uzunligi, c - yorug'lik tezligi.

1.1. Infraqizil spektroskopiya

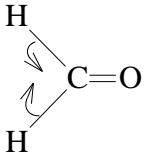
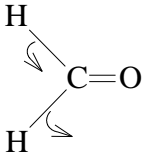
Infraqizil (IQ-, IR) spektroskopiya va kombinatsion sochilish (KS-) spektroskopiyasi. Birikma IQ sohadagi (to'liq uzunligi $\lambda = 10^{-4}$ - 10^{-2} cm, chastotasi $\nu = 4000$ - 400cm^{-1} , energiyasi $\sim 0.1\text{eV}$) elektromagnit nurlanish (yorug'lik) bilan ta'sirlashadi (IQ-spektroskopiyada 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 molekular soni, chastotasi va tebranish intensivligi kabi ma'lumotlar asosida modda tuzilishi aniqlanadi. Usul molekula tarkibidagi ma'lum funktsional 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 tebranish barcha bog'lar uchun bir vaqtda sodir bo'lganda simmetrik (ν_s) va tebranishlar ketma-ket sodir bo'lganda asimmetrik (ν_{as}) turlariga bo'linadi:

C-H bog'ining simmetrik valent tebranishi, ν_s	C-H bog'ining asimmetrik valent tebranishi, ν_{as}	C=O bog'ining valent tebranishi, $\nu_{C=O}$
		

Deformatsion tebranish (δ) valent burchakning o'zgarishi bilan sodir bo'ladi.

U ham simmetrik (δ_s) va asimmetrik (δ_{as}) turlarga 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 - 2800cm^{-1} sohasida; $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ uchbog'lari va

allen tipidagi C=C=C qo'sh bog'lar $2500-1900\text{cm}^{-1}$ sohada; C=C, C=O, C=N, NO₂ kabi qo'sh bog'lar $1900-1300\text{cm}^{-1}$ sohada; aromatik va geteroaromatik tuzilishdagi molekularlar $1600-1300\text{cm}^{-1}$ sohada yutilish chiziqlariga ega bo'lib, funktsional guruhlar identifikatsiyasi va modda tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Spekrning C-C, C-O, C-N, N-O bog'lari valent tebranishlari va C-H, O-H, N-H bog'lari deformatsion tebranishlari kuzatiladigan $1300-900\text{cm}^{-1}$ 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*" (опечатка пальцев, fingerprint region) sohasi deb ataladi va moddaning ayni shu modda ekanligini tasdiqlashda ishlatiladi. Bir xil sharoitda olingan 2ta 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 $900-650\text{cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Ushbu sohada kuchli yutilish chiziqlarining mavjud emasligi analiz qilinayotgan moddaning aromatik emasligini ko'rsatadi.

Alkanlardagi (sp³)C-H bog'i valent tebranishlari 3000cm^{-1} sohadan pastda, (sp²)C-H va (sp)C-H bog'i valent tebranishlari 3000cm^{-1} sohadan yuqorida kuzatiladi.

Molekulalararo vodorod bog' hosil qilgan spirtlardagi O-H bog'i valent tebranishlari 3300cm^{-1} sohada kuzatilsa, suyultirilgan eritmalarda vodorod bog'larning hosil bo'lmasligi natijasida ozod O-H bog'i valent tebranishlari $\sim 3600\text{cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

Karbonil guruhining valent tebranishlariga mos intensiv yutilish chiziqlari $1850-1650\text{cm}^{-1}$ sohada; birlamchi va ikkilamchi aminlardagi N-H bog'i valent tebranishlari $3500-3300\text{cm}^{-1}$ 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.

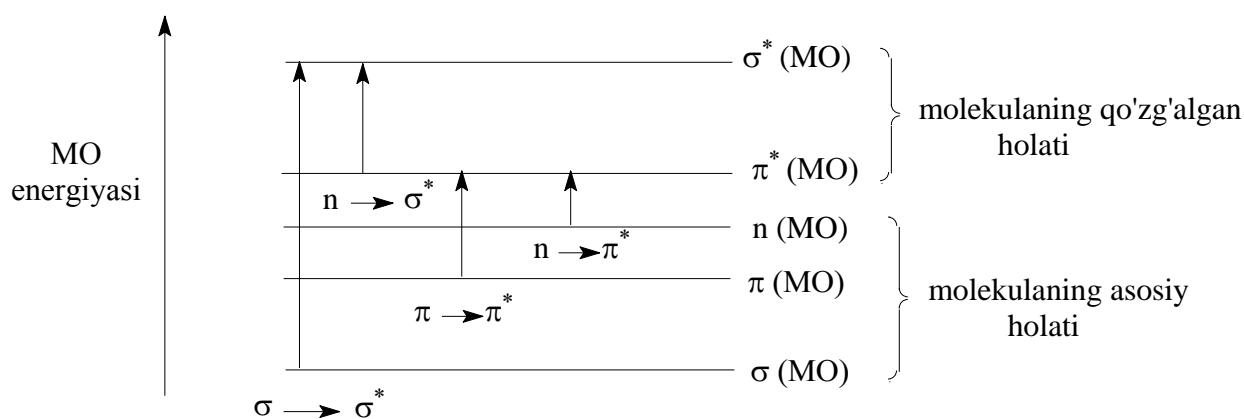
IQ-spektr ma'lumotiga ko'ra organik birikmadagi funktsional guruhni aniqlashda dastlab shu guruhning mavjudligini isbotlovchi intensiv yutilish chizig'ini (xarakteristik chastota) aniqlash zarur. Chunki har bir funktsional guruh bir necha yutilish chiziqlariga ega bo'ladi. Keyingi o'rinda shu funktsional 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 ~10eV) 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, ЭСИ) yutilishning molyar koeffitsienti I_{ϵ} 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 orbitallarda 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:



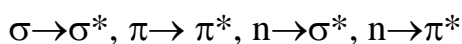
Organik molekullardagi elektron o'tish turlari va energetik darajalarning joylashishi



G. Xertsberg
(1904–1999)

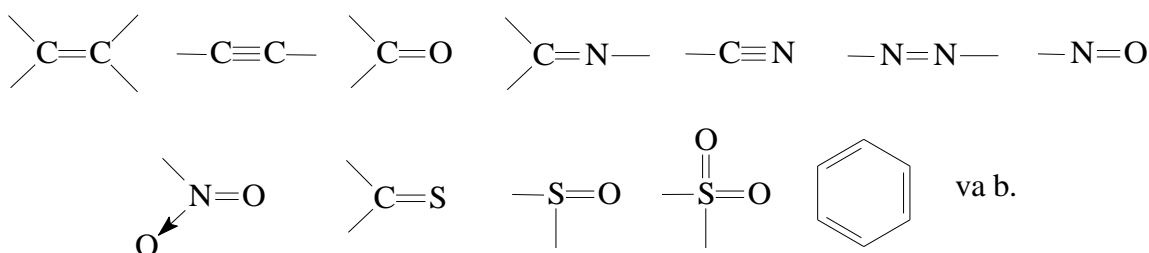
1971y Nobel mukofoti sohibi G. Xertsberg (Herzberg) molekullarning elektron tuzilishi va geometriyasi sohasida izlanishlar olib borgan. U molekula va radikallarning optik spektrlarini to'liq uzunliklarining keng sohasida (UB-dan IQ-gacha) o'rganagan. Uning ikki atomli kislorodning chiziqli spektrini kashf qilishi (*Xertsberg chiziqlari*) atmosferaning yuqori qatlamlarini o'rganishda katta ahamiyatga ega. Metil va metilen radikallarini spektral o'rganib, molekulyar spektroskopiyaga katta hissa qo'shgan. Ilmiy ishlari atom va molekulyar spektroskopiyaga bag'ishlangan. Xertsberg spektroskopiya sohasida jahonga mashhur monografiyalar va ilmiy maqolalar muallifidir.

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 tsikloalkanlarda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish sodir bo'lishi uchun katta energiyali, to'liq uzunligi $\lambda < 200\text{nm}$ (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 $170\text{nm} < \lambda < 230\text{nm}$ sohada kuzatiladi. Bu sohalardagi yutilishlarni qayd qiladigan spektrofotometrlar vakuum kamerali bo'lishi shart. Ammo oddiy spektrofotometrlarning ishchi diapazoni 200nm dan boshlanadi. Shuning uchun YuES olishda suyuq holdagi alkanlar, tsikloalkanlar, to'yinmagan 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 guruhlarning yutilish maksimumlari molekula tuzilishiga bog'liq holda ma'lum qiymatlarga o'zgarishi mumkin. Yutilish maksimumining to'lqin uzunligi katta spektr sohasiga siljishi *batoxrom siljish*, uning to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan sohaga siljishi esa *gipsoxrom siljish* deyiladi. Xromofor guruhlariga *auksoxrom* deb ataluvchi taqsimlanmagan elektron juftga ega bo'lgan (-NH₂, -OH, -SH va h.k.) guruhlar qo'shilganida to'lqin 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'lqin uzunligi katta sohada kuzatiladi. Masalan, etandagi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishga mos yutilish 135nm sohada; etilendagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chizig'i 180nm sohada kuzatiladi.

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

Xromofor guruhleri tutash bo'lgan molekulalarda yutilish chiziqlarining intensivligi (masalan, butadien-1,3 da 217nm, ϵ_{\max} 21000) ajratilgan xromofor guruhli molekulalarning yutilish chiziqlari intensivligidan (masalan, geksadien-1,5 qiymati 185nm, ϵ_{\max} 20000) katta bo'ladi va to'lqin 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'lqin uzunligi eng katta sohada, kam intensivlikda kuzatiladi. Masalan, pentadien-1,3 225nm sohada ($\pi \rightarrow \pi^*$) intensiv yutilish chiziqlariga ega. Akrolein esa yuqori (C=C, $\pi \rightarrow \pi^*$, λ_{\max} 203nm, ϵ_{\max} 10000) va past intensivlikdagi (C=O, $n \rightarrow \pi^*$, λ_{\max} 345nm, ϵ_{\max} 20) yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Aytib 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 vaqtida organik birikma tuzilishidagi o'zgarishlarni nazorat qilish imkonini beradi. Jumladan, funktsional 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)
$C_6H_5NH_3^{\oplus}$	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'lqin uzunligining batoxrom siljishiga olib keladi. Demak, elektrondonor yoki elektronaktseptor 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, nuclear magnetic resonance - NMR) 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.



Zamonaviy YaMR qurilmalarining ko'rinishi



Birmingem shahridagi 900 MGts chastotada ishlaydigan YaMR qurilmasi



Bruker 700 MGts YaMR spektrometri

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 ftor 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).

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

Birikmaning ^1H YaMR spektrini olish uchun 0.4ml suyuq modda yoki 0.2mol/l konsentratsiyadagi (~5-10mg modda) eritma etarli 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 deyteriyli erituvchilar ishlatiladi.



R.R. Ernst (1933y.t.)

1991y Nobel mukofoti sohibi R.R. Ernst YaMR sohasida izlanishlar olib borgan. Oqsillar, peptidlar, glikozidlar, lipidlar va b. tuzilishini yuqori aniqlikdagi yadro magnit rezonansi usulida o'rgangan.

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 1000MGts gacha bo'lgan spektrometrlar ishlatiladi.

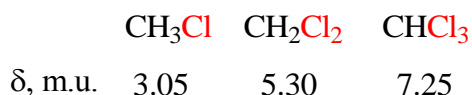
^1H YaMR spektr alohida protonlarga tegishli bo'lgan rezonans signallar to'plami shakliga ega. U kimyoviy siljish qiymati, signalning multipletligi va spin-spin o'zaro ta'sir konstantasi, signal intensivligi kabi kattaliklardan tashkil topadi.

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 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) ishlatiladi. Tetrametilsilanning ^1H YaMR spektrida 1ta 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 spektrometrning ishchi chastotasiga bog'liq emas, bu turli spektrometrlarda qayd qilingan ma'lumotlarni solishtirish imkoniyatini beradi.

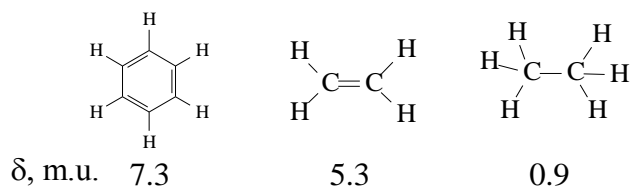
Protonning k.s. qiymatiga qo'shni atom va guruhlar sezilarli ta'sir qiladi. Chunki u proton atrofidagi elektron zichlikka va qo'shni atomlarda yuzaga keladigan ikkilamchi magnit maydonlariga bog'liq. Protonning elektron zichligi elektrondonor o'rinbosarlar ta'sirida ortadi, bu esa signalning kuchli maydonga siljishiga olib keladi. Elektronaktseptor guruhlar qarama-qarshi yo'nalishda ta'sir ko'rsatadi. Masalan, ^1H YaMR spektrda $-\text{CH}_3$ guruhi protonlarining k.s. qiymati qo'shni guruhning elektronlarni tortish kuchi kamayganida kuchli maydon tomon siljishi quyidagicha bo'ladi:

	CH_3F	CH_3OH	CH_3Br	CH_3NH_2	CH_3I	CH_3SH	CH_3H
δ , m.u.	4.3	3.4	2.7	2.5	2.2	2.1	0.23
	 → signal kuchli maydon tomon siljiydi						

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



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:



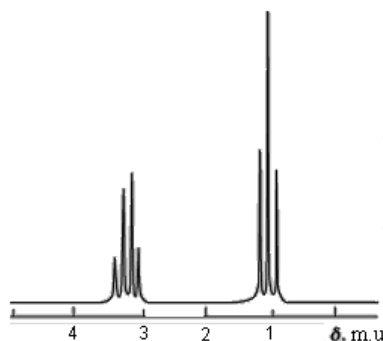
Birikma tuzilishini aniqlashda ^1H YaMR spektrdagi signal intensivligi katta ahamiyatga ega. U rezonans egri chizig'i tagidagi maydon kattaligi bilan aniqlanadi. Bu maydon kattaligi esa bir xil turdagi protonlar soniga proporsional bo'ladi. Signal intensivligi egri chiziq ko'rinishida qayd qilinadi. 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 tegishliligini, signal intensivligi esa har qaysi turdagi protonlar miqdorini ko'rsatadi.

^1H YaMR spektrdagi signalning shakli modda tuzilishini aniqlashda muhimdir. Molekula tarkibidagi boshqa protonlardan etarlicha 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 chiziqlarga 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 chiziqlari orasidagi masofa gertslarda (Gts, Hz) 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 shaklda 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 ($m = n+1 = 3+1= 4$) *kvartet* (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'paytmasi sifatida aniqlanadi. Multipletlik berilgan proton atrofidagi protonlar sonini ko'rsatadi. Spin-spin ta'sir konstantasi J (qiymati 0 dan 20Gts gacha) o'zaro ta'sirlashayotgan protonlarning kimyoviy bog'lari tabiati va fazoviy joylashishiga (tsis-, trans-, ekvatorial, aksial) bog'liq. Bu ^1H YaMR spektr yordamida molekulaning fazoviy tuzilishini o'rganish imkonini beradi.

Proton turi					
J, Gts	12-16	12-15	7-10	6-8	2-9
Proton turi					
J, Gts	1-3	0-3.5	0-3	0-1	

Dietilefirning ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ^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 $-\text{CH}_2-$ -guruhlari protonlarining signallari. Qo'shni atomlardagi protonlarning spin-spin ta'siri natijasida YaMR-spektr signallari ajraladi, signalning multipletligi o'zaro ta'sirda qatnashayotgan protonlar soniga bog'liq.



O'zbek kimyogar olimi N.J. Abdullaev (1942y.t.) tabiiy tsiklik peptidlar va depsipeptidlarning eritmalardagi fazoviy tuzilishini YaMR spektroskopiya usulida

o'rgangan. Alkaloidlar, glikozidlar, uglevodlar, polisaxaridlar, seskviterpen laktonlari, terpenoid spirtlari, kumarinlar, ularning hosilalari va sintetik biologik faol birikmalarning molekulyar darajadagi YaMR spektrlarini tadqiq etish sohasida izlanishlar olib borgan. Ushbu sohada katta yutuqlarga erishgan. Tabiiy birikmalarning konformatsion analizi bilan shug'ullangan.

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 tezashtirilgan elektronlar oqimi bilan bombardimon qilinadi. Dastlab neytral (M) molekuladan 1ta elektron ajraladi va musbat zaryadlangan ion - molekulyar ion (kation-radikal M^+) hosil bo'ladi. U keyinchalik kichik bo'laklar (fragment ion yoki molekulalar)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.



F.U. Aston
(1877-1945)

1922y Nobel mukofoti sohibi F.U. Aston noradiofaol elementlarning izotoplarini kashf qilgan, mass-spektrometr ixtiro qilgan. Atom fizikasi va radiokimyo sohasida tadqiqotlar olib borgan. Aston 212ta barqaror izotoplarni kashf qilib, ularning qonuniyatlarini o'rgangan, ko'pgina elementlar izotoplar aralashmasidan iboratligini isbotlab bergan. Izotoplarni ajratish uchun gaz diffuziyasi va elektromagnit usulni taklif qilgan. Ikkinchi (1927y) va uchinchi (1937y) marotaba aniqligi yuqori bo'lgan mass-spektrometrlarni ixtiro qilgan. Atom massalarini o'rganib, atom yadrolari orasida bog'liqlik (*butun sonlar qoidasi*) borligini aniqlagan. U^{238} izotopini kashf qilgan.

Elektronlar oqimi energiyasi $\sim 10\text{eV}$ bo'lganda intensivligi katta pik molekulyar ionga tegishli bo'ladi. Yuqori energiyali ionlantirishda (odatda 70eV) 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.



J.B. Fenn (1917-2010)

2002y Nobel mukofoti sovrindori J.B. Fenn biologik makromolekulalarni mass-spektrometrik usulda (jumladan, elektrosprey usulida) o'rganish bo'yicha izlanishlar olib borgan.



K. Vutrix (1938y.t.)

K. Vutrix (Wüthrich) 2002y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan.



K. Takana (1959y.t.)

Glitserindagi mayda metall kukuni matriks sifatida ishlatilganda makromolekulalar strukturasi o'zgarmagan holatida mass-spektrda ionlanishini aniqlagan. U kashfiyotini oqsillar mass-spektrometriyasida qo'llagan. Bu usul "yumshoq lazer desorbtsiyasi" (soft laser desorption, SLD) nomini oldi. Hozirda bu maqsadda MALDI usuli qo'llaniladi.

2002y Nobel mukofoti sovrindori K. Takana biologik makromolekulalarni mass-spektrometrik usulda o'rganan. U ilmiy darajasi bo'lmagan yagona Nobel mukofoti sovrindoridir.

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

O'zbekistonlik olim Ya.V. Rashkes (1932-1993) glikoalkaloidlar, kumarinlar, flavanoidlar, tsikloartanlar, fitoekdisteroidlarning mass-spektrdagi parchalanish yo'nalishlarini aniqlagan. U seskviterpen laktonlari, 2-amino-, va -imino-benziazollar, 2,3-polimetilenxinazonlarning mass-spektrdagi parchalanish qonuniyatlarini tadqiq etgan. Poliprenollar, tokoferollar va fitosterollarni miqdoriy

aniqlash usullarini ishlab chiqqan. Ya.V. Rashkes tabiiy va sintetik birikmalarning IQ-spektrlarini ham o'rgangan.

4. Rentgen tuzilish tahlili

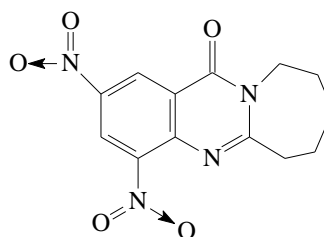
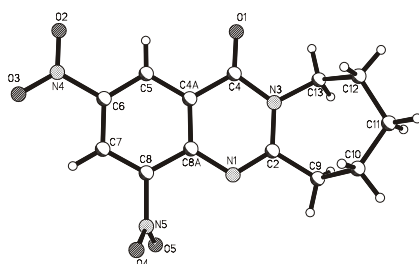
Rentgen tuzilish tahlili (rentgen-difraksion tahlil, RSA - rentgen structural analysis, X-ray analysis) - modda tuzilishini aniqlashning difraksion usullaridan biri. U uch o'lchamli kristall panjarada rentgen nurlarining difraksiyasiga asoslanadi. Kristallardagi rentgen nurlarining difraksiyasi Laue 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 yacheykalarining fazoviy guruhi, uning o'lchamlari va shakli, kristall simmetriyasi turlari aniqlanadi. Rentgen tuzilish tahlili modda tuzilishini aniqlashning keng tarqalgan usuli bo'lib, oddiyligi va arzonligi bilan ajralib turadi.



P. Debay
(1884-1966)

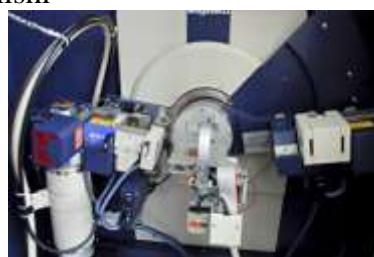
1936y Nobel mukofoti sohibi P. Debay (Debye) quyidagi nazariyalar va tushunchalar muallifi: past haroratdagi qattiq jism issiqlik sig'imi nazariyasi (Debay modeli), dielektrik kristallar issiqlik o'tkazuvchanligi nazariyasi, Debay temperaturasi tushunchasi, elektroliz jarayonini o'rganish natijasida debay uzunligi tushunchasi, dielektriklarning dipol nazariyasi, kristall kukunlar va suyuqliklarda rentgen nurlari interferentsiyasi - Debay – Sherrer usuli.



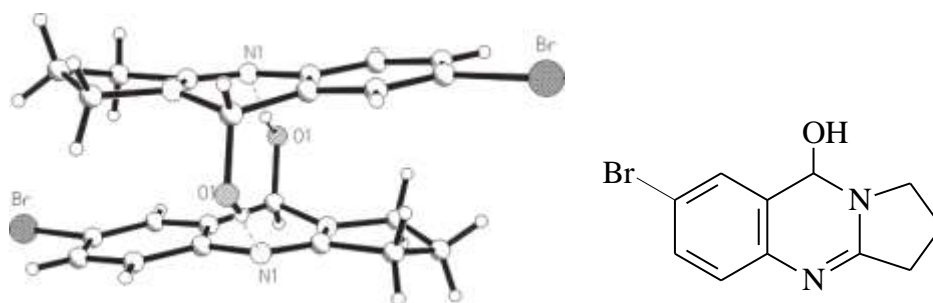
Rentgen tuzilish tahlili asosida olingan 6,8-dinitro-2,3-pentametylen-3,4-digidroksinazolon-4 ning fazoviy tuzilishi



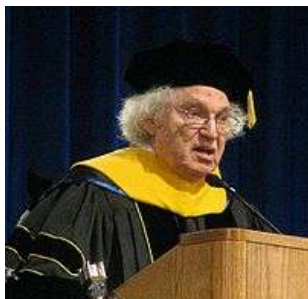
Difraktometr (diffractometer)



Ultima IV Rentgen difraktometri



Rentgen tuzilish tahlili asosida aniqlangan 6-brom-4-gidroksidezoksipeganin (brompeganol) kristall tuzilishidagi assotsiatning hosil bo'lishi



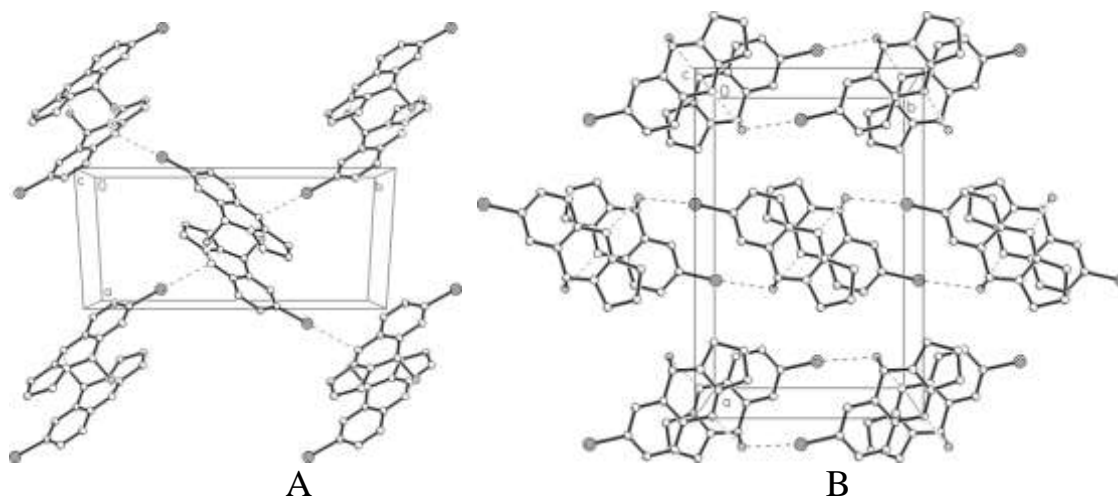
X.A. Hauptman
(1917-2011)

X.A. Hauptman (Hauptman) “Tuzilishni to'g'ridan to'g'ri aniqlash ishlaridagi erishgan olamshumul yutuqlari uchun” 1985y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. Asosiy ilmiy ishlari rentgen tuzilishi tahlili ma'lumotlarini matematik qayta ishlashga bag'ishlangan. Karle va Hauptmanlar kristaldan o'tayotgan rentgen nurlari oqimining chetlanishini o'lchashga erishganlar.



J. Karle
(1918 y.t.)

1985y Nobel mukofoti sovrindori J. Karle 1950 yildan Hauptman bilan hamkorlikda rentgen kristallografiyasi usulida molekulaning uch o'lchamli tuzilishini o'rganish bo'yicha izlanishlar olib borgan. J. Karle usulni katta molekulalar tahlilida qo'llagandan so'ng kristallografiya mutaxassislari bu usulning modda tuzilishini aniqlashdagi ahamiyati katta va yuqori aniqlikka ega ekanligini e'tirof qilganlar.



Brompeganolning A va B polimorf shakllarda tartiblanishi

Analitik kimyo usullari. Bu usul bilan maxsus kimyoviy reaksiyalar yordamida ba'zi funktsional 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.



M. Karplus
(1930y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori M. Karplus kimyoviy sistemalarni kompyuterda modellashtirish sohasida, fizik-kimyو, YaMR-spektroskopiya, kimyoviy kinetika, kvant kimyo bo'yicha tadqiqotlar olib brogan. Biologik makromolekulalarni modellashtirishda molekulyar dinamika usullarini qo'llagan. Karplus spin-spin ta'sirlar va EPR bo'yicha ham izlanishlar olib brogan. Oqsillarning YaMR-spektroskopiyasida ta'sirlashish doimiysiga va ikkiyoqli burchak korrelyatsiyasi tenglamasiga uning nomi nerilgan. U hamkasblari bilan biologik obyektlarning xossalarini o'rganib kelmoqda. Ular molekulyar dinamika usulida qo'llaniladigan CHARMM dasturi ustida izlanmoqdalar.



M. Levitt (1947y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori M. Levitt biofizika, tuzilish biologiyasi sohaslarida ilmiy izlanishlar olib brogan. Levitt birinchilardan bo'lib klassik molekulyar dinamika usulini DNK va oqsil molekulalariga qo'llagan. Bu maqsadni amalga oshirish uchun u dastlabki dasturlarni ishlab chiqqan. Shuningdek, u CASP dasturini qo'llab makromolekulyar strukturalarni oldindan aytib berish usullarini ham ishlab chiqqan.



A. Varshel
(1940y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori A. Varshel (Warshel)ning asosiy ilmiy izlanishlari biologik molekulalarning strukturasi va funktsiyalari korrelyatsiyasida hisoblash usullarini qo'llash, fermentativ reaksiyalarni QM/MM usulida modellashtirish, biologik jarayonlarni molekulyar modellashtirish, oqsillarning mikroskopik elektrostatik modellarini ishlab chiqish, oqsillarning erkin energiyalarini hisoblashga bag'ishlangan.

5. Xromatografiya usullari

Organik birikmalarni ajratish va tozalashda xromatografiya usullari (M.S. Tsvet tomonidan kashf etilgan) etakchi 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 xromatografiyalariga* bo'linadi. Ajratilayotgan moddalarning xromatografiya fazalari bilan qanday ta'sirda bo'lishiga ko'ra: *adsorbtsion*, *taqsimlanish*, *ion-almashinish*, *gel-xromatografiya* va *elektroforez* kabi turlarga bo'linadi. Xromatografiya jarayoni kolonkalarda, yupqa qatlamlarda va qog'ozda amalga oshiriladi.

Adsorbtsion xromatografiya ajratilayotgan moddalar aralashmasidagi komponentlarning qattiq adsorbentga (harakatsiz faza) nisbatan har xil darajada adsorbtsiyalanishiga asoslanadi. Turli funktsional guruhlarga ega bo'lgan organik birikmalarning adsorbtsiyalanish qobiliyati quyidagi qatorda ortadi: *uglevodorodlar < oddiy efirlar < nitrobirikmalar < almashgan aminlar < murakkab efirlar < aminlar < spirtlar < amidlar < karbon kislotalar*. Yuqori alifatik uglevodorodlarga nisbatan aromatik uglevodorodlar kuchli adsorbtsiyalanadi; to'yingan uglevodorodlarga nisbatan to'yinmagan uglevodorodlar va h.k. Adsorbent sifatida kukun holdagi faol ko'mir, Al_2O_3 , silikagel- SiO_2 , kraxmal, tseolitlar va b. ishlatiladi. Adsorbtsion 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 adsorbtsiyalangan moddalar turli tezliklarda yuvilib tusha boshlaydi (*suyuqlik adsorbtsion xromatografiyasi*). Ajralgan holdagi moddalar eritmasi (elyuat) kolonkadan tushayotganda bir necha fraktsiya (qism)larda alohida idishlarga yig'iladi. Erituvchilarning desorbtsiyalash (elyuirlash) qobiliyati ularning *dielektrik singdiruvchanligi* bilan deyarli mos keladi: suv (81), metanol (31.2), etanol (25.8), atseton (21.3), etilatsetat (6.1), xloroform (5.2), dietilefir (4.4), benzol (2.3), uglerodtetraxlorid (2.2), tsiklogeksan (2), petroley efiri (1.9) va b.

Yupqa qatlam xromatografiyasi (YuQX, тонкослойная хроматография-TCX, thin layer chromatography-TLC) 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. Lyuminestsent 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.

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, ГЖХ, GLC) bo'lishi mumkin. Taqsimlanish xromatografiyasi kolonkalarda yoki qog'ozda olib boriladi.



Kolonkali xromatografiya usulida moddalarning ajralishi



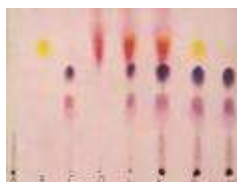
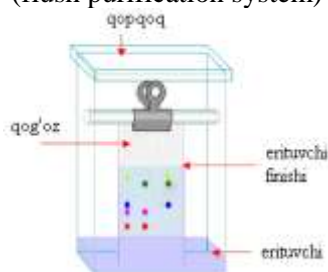
Zamonaviy suv oqimi xromatografi (flush purification system)



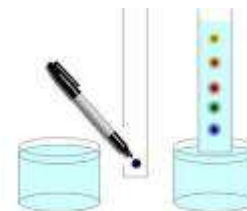
Mass-spektrli gaz xromatografi



Kichik avtomatlashgan tezkor xromatograf



Qog'oz xromatografiyasi namunalari



Amaliyotda 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.



A. Martin
(1910-2002)

1952y Nobel mukofoti sovrindori A. Martin xromatografiya usullarini ishlab chiqqan. U E vitaminini va niktin kislotani ajratish uchun samarali qarama-qarshi oqimli (противоточный) uskunani ixtiro qilgan. R. Sinj bilan hamkorlikda aminokislotalar analizatori konstruksiyasini tuzgan. Ularning izlanishlari 1944y qog'oz xromatografiyasi usulining kashf qilinishiga olib keldi. Martin penitsillinni ajratish va tozalash, biologik faol birikmalarni ajratish sohasida ishlagan va gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulini takomillashtirgan.



R. Sinj
(1914-1994)

1952y Nobel mukofoti sovrindori R. Sinj (*Synge*) teri sanoati, profilaktik tibbiyot sohasida ishlagan. Taqsimlanish xromatografiyasining nazariy asoslarini ishlab chiqib, uni amaliyotga olib kirgan. U oqsillar analitik kimyosi asoschilaridan biridir.

Harakatsiz faza tashuvchisi sifatida yuzasi $0.5-3.0\text{m}^2/\text{g}$ va g'ovaklari o'lchami $0.5-1.5 \cdot 10^{-8}\text{mm}$ bo'lgan adsorbentlar ishlatiladi. Bu maqsadda diatomitli tashuvchilar, shisha zoldir (sharik)lar, silikagel va politetraforetilenlar qo'llaniladi. Harakatsiz faza kimyoviy va termik inert bo'lishi, tashuvchini bo'ktiradigan va uning yuzasiga yupqa qatlam bo'lib tushadigan bo'lishi kerak. 1000 dan ortiq harakatsiz suyuq fazalardan 100tachasi ko'proq ishlatiladi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra harakatsiz fazalar quyidagi sinflarga bo'linadi: *Uglevodorodlar* (to'yingan uglevodorodlar, to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar aralashmasi, aromatik uglevodorodlar). Masalan: skvalan, parafin moyi, apiezon surkov moyi, alkilnaftalinlar, polifenilefiri. *Siloksanlar* (turli qutblilikdagi radikalli - qutbsiz, o'rta qutbli va qutbli): metilsiloksan, metilfenilsiloksan, nitrilsiloksan, poliefirsilikonlar. *Oddiy va murakkab efirlar, poliefirlar, poliglikollar, ftalatlar va fosfatlar.*

Harakatsiz fazani tanlash ajratilayotgan moddalarning qutbliligi va vodorod bog'lar hosil qilishiga bog'liq. Qutbli sorbatlarni ajratish uchun qutbli harakatsiz fazalar, qutbsizlarini ajratish uchun esa qutbsizlari kerak bo'ladi. Qutblilik tushunchasi funktsional guruhlarning fizik o'zaro ta'sir selektivligi kabi xossalarni ham qamrab oladi. Bunda ta'sirlarning yig'indisi inobatga olinadi. Masalan, dipollarning o'zaro orientatsiyasi, induktiv va dispersion kuchlar, vodorod ko'priklarining hosil bo'lishi va h.k. Moddalarning GSXda ushlanishidagi farq maxsus va maxsus bo'lmagan o'zaro ta'sirlar orqali aniqlanadi. Qutbsiz birikmalar odatda ularning qaynash temperaturalariga mos holda ajraladi. Bir xil temperaturada qaynaydigan qutbli birikmalar qutbsiz harakatsiz fazada qutbsiz birikmalarga nisbatan kam ushlanadi. Qutbli birikmalarning ushlanish vaqti harakatsiz faza qutbliligi ortib borishi bilan ortadi va aksincha. Moddalarning turiga qarab harakatsiz fazalar o'zgarishi mumkin.

Turli sinf birikmalarini ajratishda ishlatiladigan harakatsiz fazalar:

Birikma sinfi	Harakatsiz faza
Alkaloidlar	E-30, F-1 Silikonlar
Alifatik aminlar	Karbovaks 400+KOH
Aromatik aminlar	Karbovaks 400+KOH
Aminokislotalar	OV-1, OV-101
Yog' kislotalari efirlari	Nitrilsilikonlar
Polixlorlangan bifenillar	Metilfenilsilikonlar
Politsiklik aromatik uglevodorodlar	Metilfenilsilikonlar
Gerbitsidlar	Metilsilikonlar
Insektitsidlar	SE-30, SE-54 Silikonlar
C1-C5 spirtlar	Karbovaks 1500
Pestitsidlar	SE-30, SE-50 Silikonlar
Fenollar	SP-1000 Silikonlar
Uglevodorodlar	L, M, Apiezonlar, E-52 Silikon
Efirlar	Silikonlar, karbovaks
Metallorganik birikmalar	Silikonlar

Yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasi. Bu usul moddalarni eski analitik ajratish usulining zamonaviy shakllaridan biri bo'lib, kolonkalarda olib boriladi. Usul yuqori bosimga chidamli, diametri 50 μ m dan kichik bo'lgan bir xil o'lchamdagi zarrachalarni olish imkonini beradi. Bu zarrachalar odatda markaziy qattiq qism (masalan, shisha) va tor g'ovak(pora)li tashqi qism (masalan, kremniy)lardan iborat bo'lib, o'lchami kichik va zarrachalari yuzasi kattaligi sababli, adsorbtsion xromatografiyada ishlatilib, yuqori samaradorlikni

ta'minlaydi. Agar zarrachalar tegishli harakatsiz faza bilan qoplansa, yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasini taqsimlanish 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 mahsulot barqarorligini ko'proq ta'minlaydi, murakkab efir bog'i qutbli erituvchilar ta'sirida o'zgarishi, masalan gidrolizlanishi mumkin. Masalan, oktaedetsilsilan bilan qoplangan faza zarrachalarida uglevodorod zanjiri yupqa kremniy qavatiga ega shisha bilan oddiy efir bog'i yordamida bog'lanadi va bu teskari fazali sistemaning 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 20-30cm uzunlikda, miqdoriy analizda oqim tezligi 1-3ml/daqqa, bosim 28MPa gacha bo'ladi. Hozirda samaradorligi yuqori bo'lgan 5mm diametrli Si zoldirlari mavjud bo'lib, ularning yuzasi $300\text{m}^2/\text{g}$ ga etadi. Katta o'lchamli zarrachalarni kolonkalarga quruq holda, 5mm diametrli zarrachalarni esa suspensiyon usulda to'ldiriladi.

Adsorbtsion va taqsimlanish usullaridan tashqari, yuqori bosim printsipli ion-almashinish xromatografiyasida ham ishlatiladi, buning uchun etarlicha maydalangan, bosimga chidamli smolalar zarur bo'ladi. Jihozlarning asosiy qismlari: nasos, kolonka, tegishli detektor sistemasi va kuchaytirgich, ular qayd qiluvchi uskunaga bog'langan, bunda lentasimon yozish uskunasi signallarning vaqtga bog'liqlik grafigini tasvirlaydi yoki elektron integratorlardan foydalaniladi. Detektorlar sifatida sindirish ko'rsatkichi yoki fluorestsentsiyaga asoslanib ishlaydigan UB-spektrofotometriya uskunasi ishlatiladi.

Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YuSSX, BЭЖХ, HPLC-High performance liquid chromatography) - moddalarning murakkab aralashmalarini ajratishning samarali usullaridan biri. Xromatografik ajratish asosida aralashma

tarkibidagi komponentlarning fazalar ajralishi chegarasida van-der-vaals (asosan molekulalararo) kuchlari ta'siriga uchrashi yotadi. YuSSX o'rganilayotgan aralashma juda murakkab bo'lgan hollarda uni nisbatan soddaroq aralashma holiga keltirish maqsadida ham qo'llaniladi. Olingan sodda aralashma keyinchalik boshqa fizik-kimyoviy yoki xromatografiya uchun ishlab chiqilgan maxsus usullarda o'rganiladi.

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

YuSSXda yuqori bosim (~40MPa) va mayda donador (odatda 3-5 μ m, hozirda 1.8 μ m gacha) sorbentlar ishlatiladi. Bu moddalarning murakkab aralashmasini tez va to'liq ajratish imkonini beradi (tahlilning o'rtacha vaqti 3-30 daq.). YuSSX kimyo, neftkimyosi, biologiya, biotexnologiya, tibbiyot, oziq-ovqat sanoati, atrof muhitni muhofaza qilishda, dori vositalarini tahlil qilish va ishlab chiqarishda va b. sohalarda keng ishlatiladi. Tahlil qilinayotgan yoki ajratilayotgan moddalarning ajralish mexanizmiga ko'ra YuSSX adsorbtsion, taqsimlanish, ion-almashinish, eksklyuzion, ligand-almashinish va b. turlarga bo'linadi. Amalda esa moddalar aralashmasini ajratish bir vaqtning o'zida barcha mexanizmlarda sodir bo'ladi. Masalan, eksklyuzion ajratish adsorbtsion ta'sirlar bilan qiyinlashadi, adsorbtsion 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 mexanizmning 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:

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

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

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

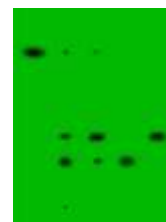
*Teskari fazali YuSSX*da harakatsiz fazaning qutbliligi harakatli fazanikiga nisbatan kam, shuning uchun elyuent tarkibida har doim suv bo'ladi. Bu usulda biologik faol moddani harakatli fazada to'la eritish mumkin, UB-detektorlarini ishlatish imkoniyati mavjud. Barcha harakatli fazalar o'zaro aralashadi, 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 go'vaklar o'lchami katta ahamiyatga ega. Ular qanchalik kichik bo'lsa, elyuirlanayotgan modda molekulalarining ular orqali o'tishi shunchalik qiyin bo'ladi, natijada sorbentlarning sorbtsion sig'imi kam bo'ladi. G'ovaklar qanchalik katta bo'lsa, sorbent zarrachalarining mexanik mustahkamligi shunchalik kam, sorbtsion sirt qanchalik kam bo'lsa, samaradorlik ham shunchalik past bo'ladi.

Yuqori samarali yupqa qatlam xromatografi (YuSYuQX, HPTLC):

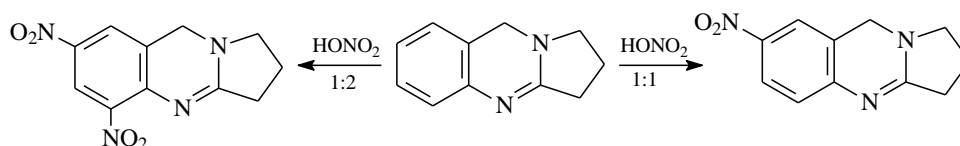


HPTLC Skaner 3 va
Linomat 5 uskunalarini
(chapda)

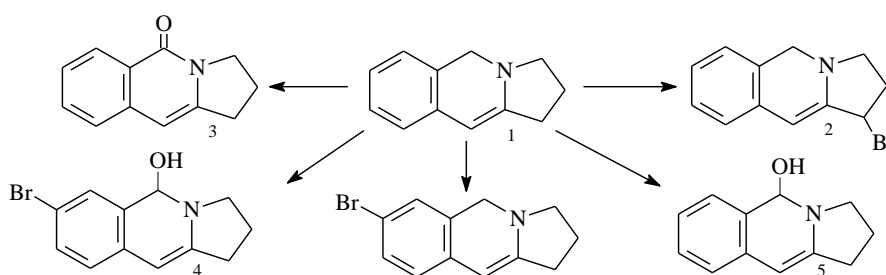
Dezoksipeganinni
nitrolash
mahsulotlarining
YuSYuQXda olingan
xromatogrammasi
(o'ngda)

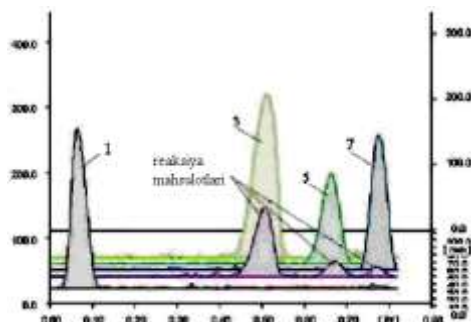


YuSYuQX usulida 2,3-trimetilen-3,4-digidroksinazolin (dezoksipeganin, DOP) alkaloidini reagentlarning har xil nisbatlarida nitrolash mahsulotlari o'rganilgan:



Bu usul yordamida DOPni turli sharoitlarda bromlash jarayoni ham o'rganilgan:





Dezoksipeganinni xloroformda bromlash reaksiyasi mahsulotlarining YuSYuQXda olingan xromatogrammasi:

1 - dezoksipeganin; 2 – DOPni N-bromsuktsinimid ta'sirida bromlash, reagentlar nisbati 1:1; 3 - dezoksivazitsinon; 4 - 6-brompeganol; 5 - peganol. Erituvchilar sistemasi: xloroform - metanol - atseton - geksan 4 : 1 : 4 : 4.

Optik faol sorbentlarda ratsematlarni 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, gormon-retseptor va b. Bu ta'sir o'ta spetsifik bo'lib, affin xromatografiyasining samaradorligini va keng tarqalganligini ta'minlaydi.



F. Bergius (1884-1949)

1931y Nobel mukofoti sovrindori F. Bergius yuqori bosim ostida boruvchi kimyoviy jarayonlarni kashf etgan va ishlab chiqarishga joriy qilgan. Koks va geterator gazi chiqindilaridan motor suyuqligi olish usulini ishlab chiqqan.



K. Bosh (1874-1940)

1931y Nobel mukofoti sovrindori K. Bosh (Bosch)ning asosiy izlanishlari atmosfera azotini fiksatsiya qilishga, kimyoda yuqori bosim usullarining tadbiqu va rivojiga bag'ishlangan. Metanol ishlab chiqarish va ko'mirni gidrogenlashda katalizatorlarni qo'llagan.



I. Langmyur
(1881-1957)

1932y Nobel mukofoti sohibi I. Langmyur (Langmuir) sirt hodisalari kimyosi sohasida faoliyat olib borgan. Azot to'ldirilgan chiroq vakuumli chiroqdan ravshan bo'lishini isbotlagan. Yuqori vakuumli simob nasosini ixtiro qilgan. Sirtlarning kimyoviy tabiatini ochib bergan. Adsorbtsiya izotermsi tenglamasi (Langmyur tenglamasi) muallifi. Suyuqliklar sirtidagi monomolekulyar adsorbtsion qatlamlar tuzilishini o'rgangan. Adsorbtsiyada to'lgan elektron qavatlarning kulon, molekulararo dipol va valent, vandervaals, itarilish kuchlari qatnashishini aniqlagan. Suv osti kemalarini aniqlash usulini ishlab chiqqan. Kimyoviy bog' elektron qavatning to'lishiga bog'liqligini bayon qilgan. Ionlashgan gazlarni "plazma" deb atagan. Elektron harorat nazariyasini ishlab chiqib uni o'lchash usulini (Langmyur zondi) taklif etgan.

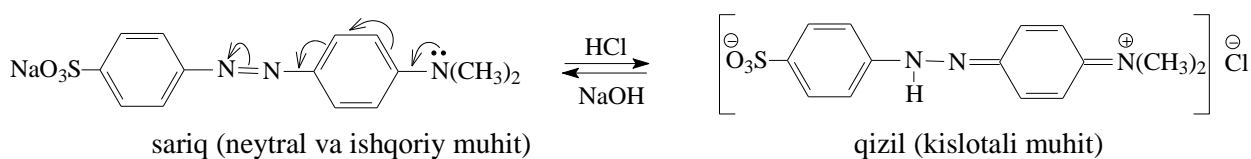
6. Moddalarning rangi

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

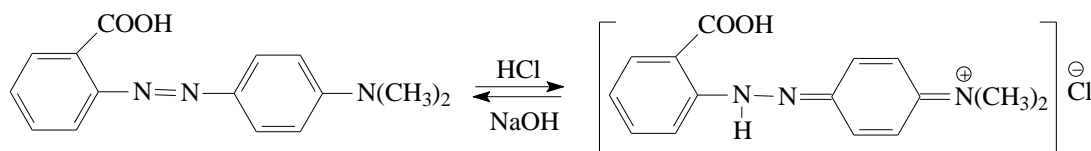
To'lqin uzunligi, nm	Spektr rangi (yutilgan nurlanish)	Qo'shimcha rang (modda rangi)	Siljish
400—435	Binafsha	Sarg'ish yashil	Batoxrom siljish
435—480	Ko'k	Sariq	
480—490	Zangori ko'k	To'q mallarang	
490—500	Ko'kimtir yashil	Qizil	↓
500—560	Yashil	Qirmizi (pushti)	Gipsoxrom siljish
560—580	Sarg'ish yashil	Binafsha	
580—595	Sariq	Ko'k	
595—605	To'q mallarang	Zangori ko'k	
605—730	Qizil	Ko'kimtir yashil	
730—760	Qirmizi (pushti)	Yashil	↑

Modda molekulasi to'lqin uzunliklari qisqa bo'lgan sohadagi nurni yutsa ravshan ranglar (**qizil**, **ko'k**, **yashil** va b.), ko'rinuvchan sohaning keng diapazonli sohasidagi nurni 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 (Vitta, 1876y, grek. *xromos* - rang va *foros* - tashuvchi). Asosiy xromoforlar: etarlicha 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 guruhlar bittasi etarli bo'ladi. Molekula tarkibi tutash holdagi bir necha xromofor guruhlar bo'lganida rang intensivligi ortadi. Ammo moddalarni bo'yoq sifatida ishlatish uchun xromofor guruhlardan

tashqari ular bilan tutashuvda bo'ladigan va ularning rangini ravshanlashtiradigan guruhlar bo'lishi shart. Bunday guruhlar "auksoxromlar" deyiladi (grek. aukseo - oshiraman). Asosiy auksoxromlar: -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -SH va b. Odatda +M-ta'sirga ega bo'lgan guruhlar auksoxrom xossasiga ega bo'ladi. Auksoxrom guruhlar 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, indigoid va b. turlarga kiruvchi bo'yoqlar bo'ladi. Ular orasida azobo'yoqlar ko'p tarqalgan bo'lib, ular jun, sun'iy matolar, teri, qog'oz va b. ni 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)₂} d) δ_{C(CH₃)₂} e) ν_{CH₂} f) δ_{CH₂}?
4. Tarkibi C₉H₂₀ 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.

2-QISM. UGLEVODORODLAR

ALIFATIK QATOR UGLEVODORODLARI

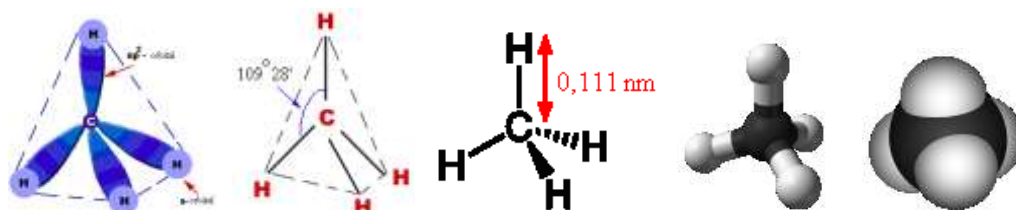
4 Bob. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)

Alkanlar (to'yingan uglevodorodlar; алканы, насыщенные углеводороды; alkanes, saturated hydrocarbons) 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 tsikloalkanlar 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

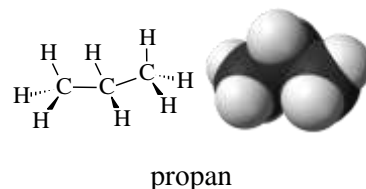
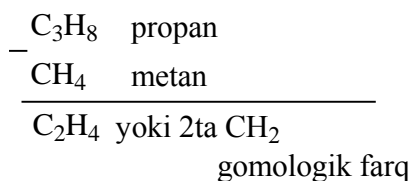
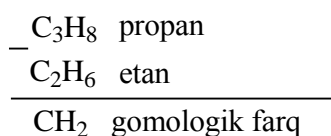
Alkanlarning dastlabki vakili metan (methane) CH_4 formulaga ega. Uning tarkibidagi har bir vodorod atomi alohida oddiy - σ -bog' orqali C atomiga bog'langan. Metan gomologlaridagi C-C bog' uzunligi 0.154nm, C-H bog' uzunligi 0.111nm ni tashkil etadi.



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



Alkanlarning uchinchi vakili - propanning 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* (гомологический ряд; homologous series) deb ataladi, CH_2 guruh esa *gomologik farq* deyiladi. Yuqorida biz alkanlarning gomologik qatoridagi dastlabki uch vakilini ko'rib o'tdik. Gomologik qator tushunchasi [K.F. Jerar (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* (гомологи; homologues) deyiladi. Gomologlardagi kimyoviy xossalarning deyarli bir xil bo'lishi *organik birikmalarning asosiy xossalarini funktsional guruh belgilaydi* degan xulosaga olib keladi va reaksiyalarni gomologik qatorlarga ko'ra sinflarga ajratish imkonini beradi. Organik birikma tarkibidagi oson o'zgarishga uchraydigan, uning asosiy xossalarini ifodalovchi qismi *funktsional guruh* (функциональная группа; functional group) deb ataladi.


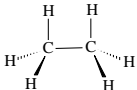
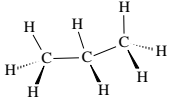
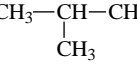
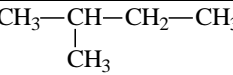
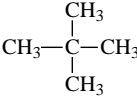
Gomologik qator uchun C va H atomlari sonini ko'rsatuvchi umumiy formula kiritish mumkin. Alkanlar gomologik qatori C_nH_{2n+2} umumiy formulaga ega. Bunda n natural son bo'lib 1,2,3...n qiymatlariga ega bo'ladi va C atomlarining sonini ko'rsatadi.

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

Izomeriyaning bir necha turlari mavjud bo'lib, alkanlarda C zanjirining *tuzilish* (структурная изомерия; structural isomers) va *fazoviy izomeriyasi* (spatial isomers) kuzatiladi. Tuzilish izomerlari molekuladagi C atomlarining bog'lanish

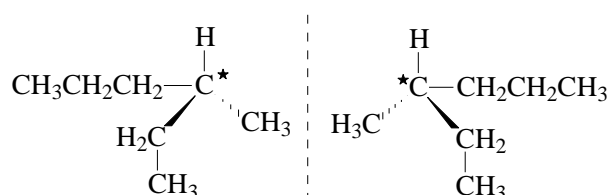
tartibi bilan o'zaro farq qiladi. Bu turdagi izomeriya – *uglerod skeleti izomeriyasi* ham deyiladi.

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

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

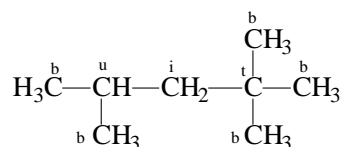
Tarkibida 7ta C atomi bo'lgan to'yingan uglevodorod – geptan va undan keyingi gomologlarning izomerlari tarkibida asimmetrik C atomi (C*) bo'lishi mumkin. Shunday hollarda *optik izomeriya* ham kuzatiladi. Masalan, 3-metilgeksanda optik izomerlar mavjud bo'ladi:



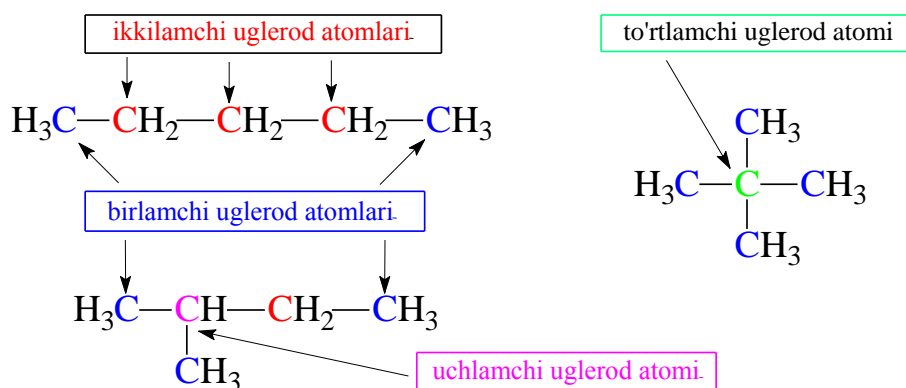
Molekuladagi C atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni keskin ortib boradi. Masalan, alkandagi C atomi soniga ko'ra C₅ - 3ta, C₆ - 5ta, C₇ - 9ta, C₈ - 18ta, C₉ -

35ta, C₁₀ - 75ta, C₁₁ - 159ta, C₂₀ - 366319ta, C₃₀ - 4111846768ta, C₄₀ - 62491178805831ta izomerga ega.

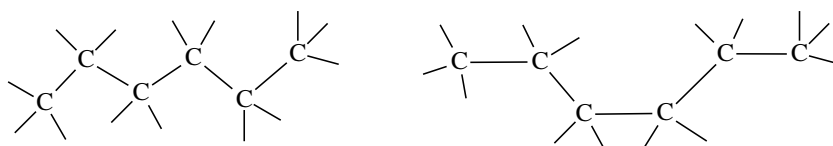
Quyidagi uglevodorod tuzilishiga ahamiyat bering:



Uning tarkibida 4 xil turdagi uglerod atomlari mavjud. Bitta C atomiga bog'langan C atomi *birlamchi* (b, первичный; primary), ikkita C atomi bilan bog'langan C atomi *ikkilamchi* (i, вторичный; secondary), uchta C atomi bilan bog'langan C atomi *uchlamchi* (u, третичный; tertiary) va to'rtta C atomi bilan bog'langan C atomi esa *to'rtlamchi C atomi* (t, четвертичный атом углерода; quaternary carbon atom) deb ataladi. Masalan, pentan izomerlaridagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari quyidagilardir:

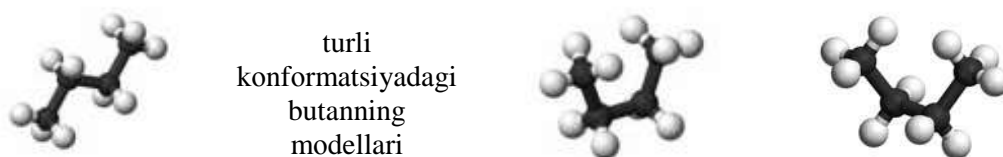


Konformatsiya (conformation). Normal (chiziqli) tuzilishdagi uglevodorodlarda ham aslida C atomlari zanjir bo'ylab to'g'ri chiziqda yotmaydi. Chunki C atomlari orbitallarining gibridlanishi natijasida bog'lararo burchaklar (109°28' atrofida) shuni taqozo qiladi. Quyidagi 2ta C zanjiri ayni bir moddaga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



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 – lotin va grek so'zlari aralashmasi o'zagi asosida nomlangan.

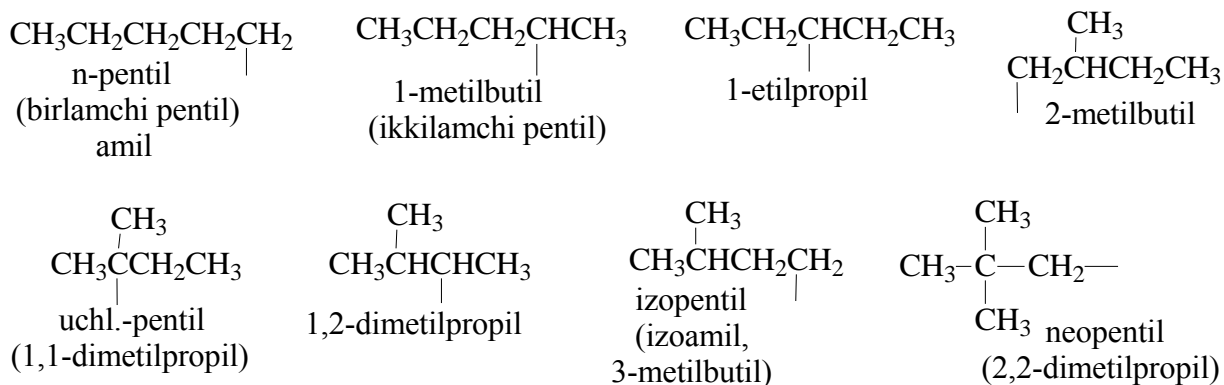
C_5H_{12}	Pentan	$C_{12}H_{26}$	Dodekan
C_6H_{14}	Geksan	$C_{13}H_{28}$	Tridekan
C_7H_{16}	Geptan	$C_{14}H_{30}$	Tetradekan
C_8H_{18}	Oktan	$C_{15}H_{32}$	Pentadekan
C_9H_{20}	Nonan	$C_{16}H_{34}$	Geksadekan
$C_{10}H_{22}$	Dekan	$C_{17}H_{36}$	Geptadekan
$C_{11}H_{24}$	Undekan	$C_{18}H_{38}$	Oktadekan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

Alkan molekulasidan bitta H atomini olib tashlansa, qolgan qoldiq *alkil radikali* (алкильный радикал; alkyl radical) deb ataladi. Alkil radikali nomenklaturada ishlatiladigan uglevodorod qoldig'i, u toq elektronlarga ega bo'lgan erkin radikal emas. Alkil radikali 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 radikali	Nomi	Tuzilishi	Boshqa ko'rinishi
CH_3	metil		CH_3-
C_2H_5	etil		C_2H_5- yoki CH_3CH_2-
C_3H_7	propil, birlamchi propil		C_3H_7- yoki $CH_3CH_2CH_2-$
C_3H_7	izopropil, ikkilamchi propil		$\begin{matrix} H_3C & & H_3C-CH- \\ & \diagdown & / \\ & CH- & \\ & / & \diagdown \\ H_3C & & \end{matrix}$ ёки $\begin{matrix} H_3C-CH- \\ \\ CH_3 \end{matrix}$ $(CH_3)_2CH-$
	n-butil, birlamchibutil	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	$CH_3(CH_2)_3-$
	ikkilamchi butil, 1-metilpropil	$\begin{matrix} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \end{matrix}$	$C_2H_5CH(CH_3)-$

C ₄ H ₉	uchlamchi butil, 1,1-dimetiletill	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(CH ₃) ₃ C-
	izobutil, 2-metilpropil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -

Uglerod zanjiri oxirida ikkita metil guruhi bo'lganida *izo-* qo'shimchasi, uchta metil guruhi bo'lganida esa *neo-* qo'shimchasi (C₅H₁₁ uchun pentil, izopentil, neopentil) ishlatiladi. Masalan, tarkibi C₅H₁₁ bo'lgan alkil radikallari quyidagicha nomlanadi:

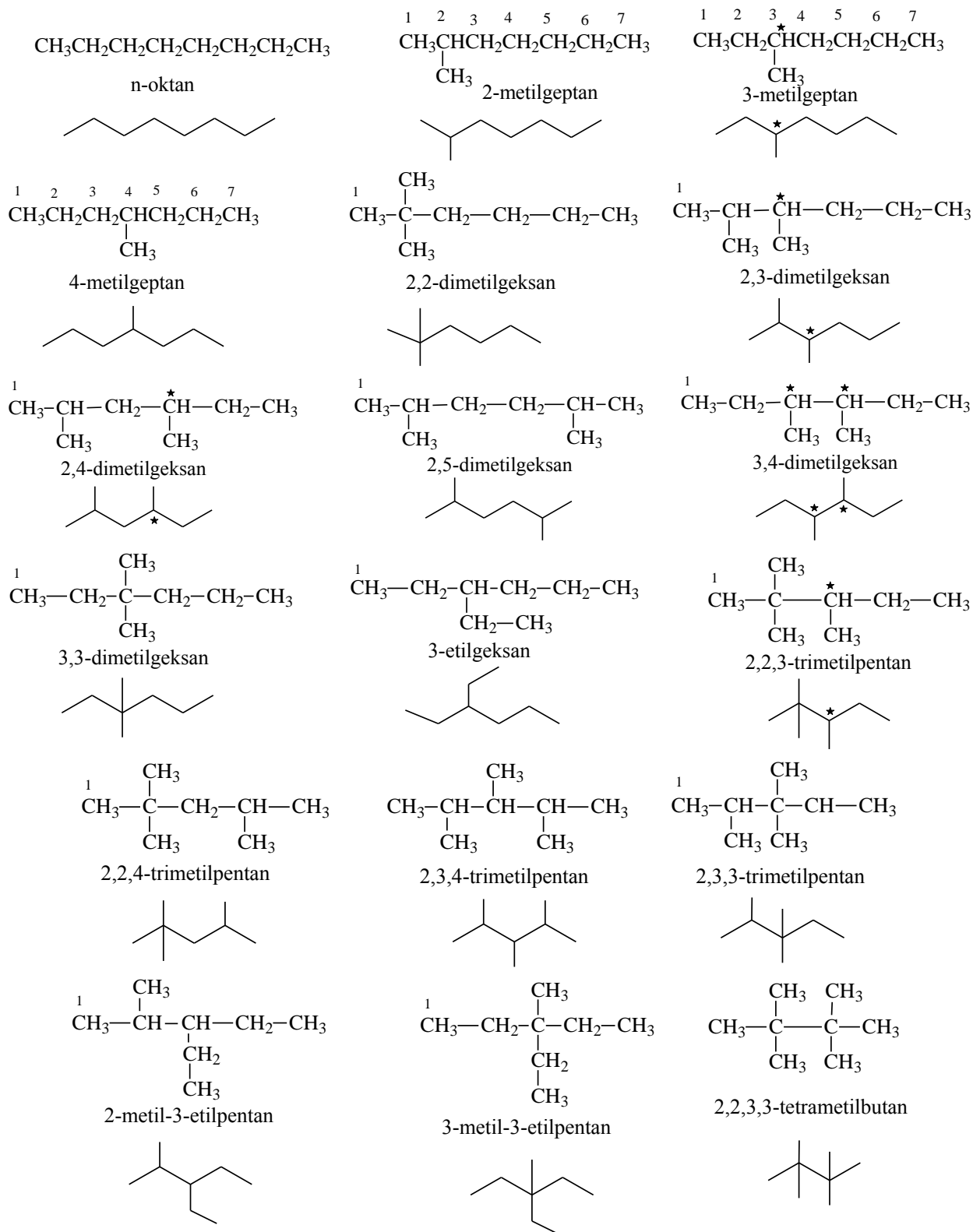


Uglevodorod molekulasidan 2 yoki 3ta H atomi olinganda hosil bo'ladigan radikallar quyidagicha nomlanadi:

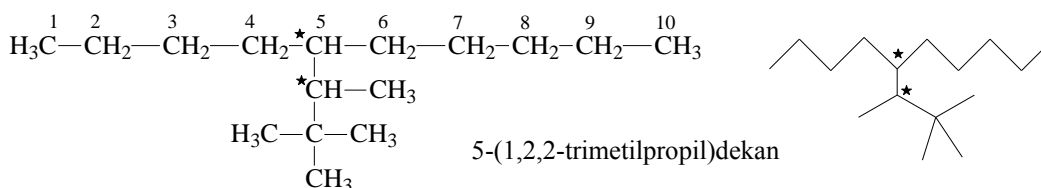


Ilmiy nomenklaturada tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarni nomlash qoidalari: 1. Moddani nomlashda asosiy C zanjiri nomi asos qilib olinadi. Bunda asosiy C zanjiri eng uzun va eng ko'p tarmoqlanishga ega bo'lishi kerak. 2. Asosiy C zanjiri tarmoqlanish yaqin va ko'p tomonidan raqamlanadi. Agar turli 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. Chiziqdar 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:



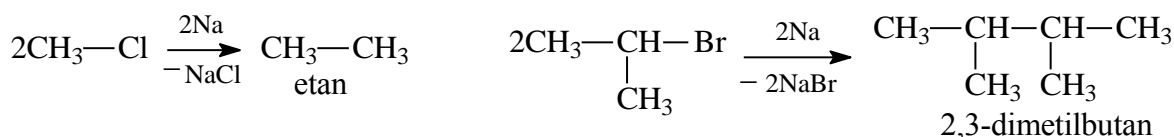
Shunday qilib, alkanlarda uglerod zanjirining tuzilish izomeriyasi va optik izomeriya kuzatiladi. Masalan:



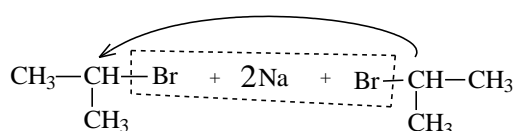
2. Olinish usullari

Tabiiy va yo'ldosh gazning (природные и попутные газы; natural and dissolved gases) asosiy qismini alkanlarning dastlabki vakillari (metan, etan, propan, butan) tashkil qiladi. Shuningdek, *neft* (petroleum) ham alkanlarning tabiiy manba'i hisoblanadi. Neft va uning krekingi mahsulotlaridan alohida moddalarni ajratish birmuncha mushkul bo'lganligi sababli, uglevodorodlarni olishning sintetik usullari ham ishlab chiqilgan.

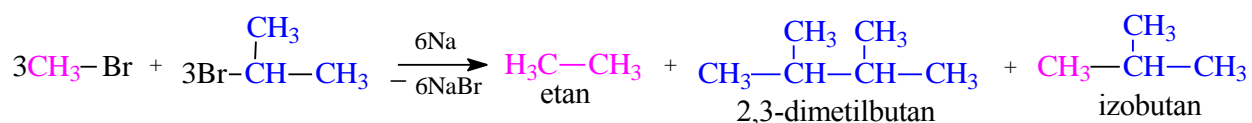
1. Vyurts (Wurtz) reaksiyasi - alkanlarning monogalogenli hosilalariga natriy metalli ta'sirida alkan olish usulidir. Bunda bitta galogenli hosiladan yagona alkan sintez qilish mumkin.



Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntiriladi:

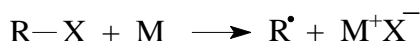


Ikki va undan ortiq galoidalkanlar aralashmasidan esa 3ta va undan ortiq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, reaksiya uchun metilbromid va izopropilbromidlar aralashmasi olinganda yuqoridagi (etan, 2,3-dimetilbutan) mahsulotlar bilan birga yana izobutan ham hosil bo'ladi.



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 metall dan galogenga ko'chib o'tishi natijasida metal galogenidi va alkyl radikali hosil bo'ladi.

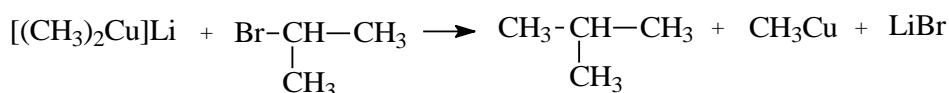


Alkil radikali boshqa metal atomidan elektron olib anion hosil qiladi, metall kation holatiga o'tadi. Bu oraliq mahsulotni ko'p hollarda ajratib olingan.

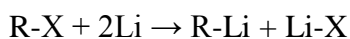


Alkil anionining manfiy zaryadi galogenga ko'chib o'tadi (S_N2 reaksiya) va yangi C-C bog'i hosil bo'ladi.

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



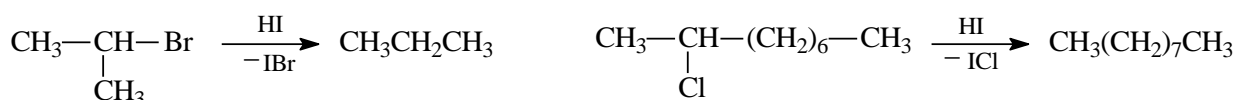
Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilgalogeniddan lityorganik birikma R-Li (efir eritmasida) hosil qilinadi. Dastlabki galoidalkan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenid bo'lishi mumkin:



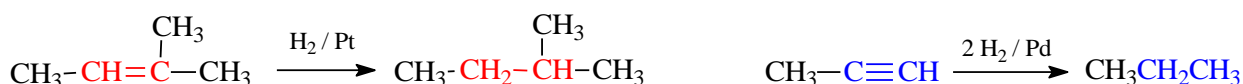
Ikkinchi bosqichda lityorganik birikmaga mis(I)yodidi ta'sirida hosil bo'ladigan R_2CuLi litydialkilkuprat (*Gilman reagentlari*) alkilgalogenid bilan reaksiyada alkanni hosil qiladi.



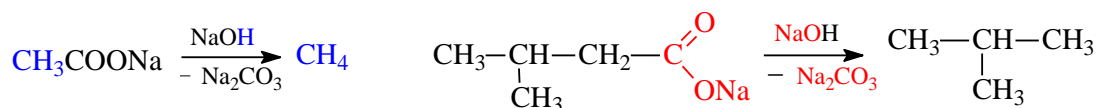
2. Yuqori haroratda vodorod yodid ta'sirida galoidalkanlarni, spirtlar va kislotalarni qaytarib ham alkan olish mumkin.



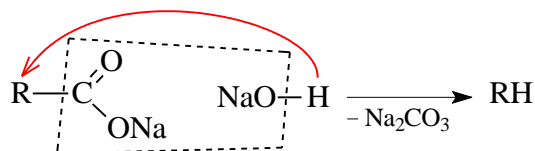
3. Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlash (Pt, Pd katalizatorlari ishtirokida) natijasida ham olinadi.



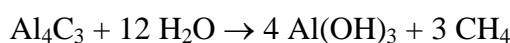
4. Karbon kislota tuzlariga ishqor qo'shib suyuqlantirilganida karbon kislotaga nisbatan 1ta C atomi kam bo'lgan alkan olinadi.



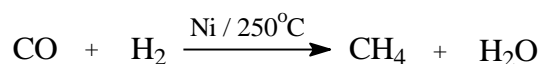
Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntirish mumkin:



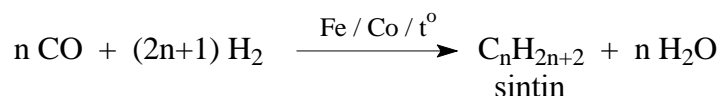
5. Alyuminiy karbidining suvga ta'siridan metan hosil bo'ladi:



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. Metallorganik birikmalarni gidroliz qilish orqali ham alkanlar olish mumkin.

3. Fizikaviy xossalari

Moddalarning 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 temperaturalari 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:

-126 n-C₄H₁₀, -135 *izo*-C₄H₁₀, -146 n-C₅H₁₂, -154 *izo*-C₅H₁₂, -166 *neo*-C₅H₁₂

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

Gaz holdagi alkanlar suv bilan *qattiq komplekslar - klatratlar* (~0°S atrofida) hosil qiladi. Gaz molekulasida suv (*mezbon*) qafas hosil qilib kristallanadi. Bu qafaslarda gaz molekulari (*mehmon*) joylashadi. Masalan, propan 0.4MPa bosim va 2°C temperaturada dengiz suvi bilan C₃H₈ ·17H₂O kristalini hosil qiladi. Dastlabki suvli klatrat (yoki gaz gidrati) - xlorning gaz gidrati (Cl₂·10H₂O) misolida kashf etilgan (Devi, 1811y). Gaz gidratlari nostexiometrik *kirishish birikmalari* (соединения включения) bo'lib, M·nH₂O 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 spiraldagi 6 tomonli to'g'ri prizmalarning tugunlarida *mochevina* molekulari joylashadi. Spiralning kichik birligida 6ta *mochevina* molekulasini bir-biridan 0.37nm uzoqlikda parallel joylashib, katakcha

(qafas) hosil qiladi. Spiral ichidagi geksagonal kanal diametri 0.49nm. Tarmoqlanmagan alkanlarning ko'ndalang kesimi (поперечное сечение) 0.38-0.42nm oralig'ida bo'lib, ular kanallarga joylasha oladi. Alkanning C zanjiri uzunligi ortishi bilan komplekslarning barqarorligi ortadi. Chunki kanalda joylashgan alkan molekulalari orasida ~0.24nm masofa saqlanadi (bo'sh qism). Alkanning uglerod zanjiri qanchalig 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 33.1kJ/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 faqat o'rta fraktsiyalarini (qayn.T. 350°C gacha) karbamidli deparafinlash samarali bo'ladi. Shundan yuqori haroratda qaynaydigan fraktsiyalarda tarmoqlangan alkanlar ulushi ortadi va ajratish samaradorligi kamayadi.

Tarmoqlangan parafinlar esa *tiomochevina* $H_2N-C(S)-NH_2$ bilan klatratlar hosil qiladi. Ulardagi geksagonal kanallar diametri 0.60-0.70nm bo'lib, kuchli tarmoqlangan alkanlar ham joylashishi mumkin. Mochevina va tiomochevina bilan uglevodorodlarning hosil qilgan komplekslari vandervals kuchlari va kuchsiz vodorod bog'lar hisobiga barqaror bo'ladi. Tiomochevina komplekslarida tsiklik va tarmoqlangan uglevodorodlar (izooktan, izoprenoidlar, tsiklogeksan, tarmoqlangan radikalli alkilbenzollar, ayrim alkil o'rinbosarli kondensirlangan arenlar) qafasda joylashishi mumkin. Tarmoqlanmagan 16tadan kam C zanjiriga ega bo'lgan alkanlar tiomochevina bilan komplekslar hosil qilmaydi. Chunki bu

molekulalar o'ldami katta kanallarda kuchsiz vandervaals 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" molekulalari hosil qilgan kristall panjara bo'shlig'iga "mehmon" molekulalarning joylashishidan hosil bo'ladi. Ularning *qafassimon* va *molekulyar* guruhlari bo'ladi. Qafassimon klatratlarda bo'shliqning shakliga ko'ra: *to'rsimon* (kriptatoklatratlar, masalan, gidroksinon klatratlari), *gaz gidratlari*, *kanalsimon* (tunnel, tubulatoklatratlar, masalan, mochevina va tiomochevina klatratlari), *qavatli* (interkalatlar, masalan, grafit birikmalari) turlari bo'ladi. Molekulyar klatratlar: *kavitatlar* (kanal yoki qafas tipidagi bo'shliq, masalan, tsiklodekstrin yoki amilozaning I₂ bilan birikmasi), *adikulatlar* – savatsimon bo'shliqli turlarga bo'linadi.

Alkanlar qutbsiz va qiyin qutblanuvchan moddalar bo'lib, suvdan engil 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

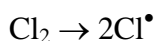
Alkanlar odatdagi sharoitda kimyoviy jihatdan inert moddalardir. Shu sababli ular *parafinlar* (lot. parum affinis – faolligi kam) deb ham ataladi. Bu ularning tarkibidagi C-C va C-H σ -bog'larining mustahkamligi va deyarli qutbsizligi bilan tushuntiriladi. Barcha bog'lari to'yinganligi sababli alkanlar birikish reaksiyalariga kirishmaydi. Ularga xona haroratida ishqor eritmalari, kontsentrlangan 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 414-420kJ/mol, C-H bog'i esa ~350kJ/mol energiyaga ega bo'lib, reagentlar ta'sirida C-H bog'i nisbatan oson uziladi.

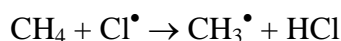
Alkanlar uchun H atomlarining almashinish va C-C, C-H bog'lari uzilishi bilan boradigan parchalanish reaksiyalari xarakterli. Shuningdek, ular havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

Reaksiyalarda dastlab uchlamchi uglerod atomidagi H atomi, so'ngra ikkilamchi va oxirida birlamchi uglerod atomining H atomlari almashinadi.

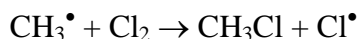
1. *Galogenlash.* Metan va xlor aralashmasi qorong'i joyda 100°C gacha bo'lgan haroratda saqlansa o'zaro reaksiyaga kirishmaydi. Bu aralashmaga UB-nur tushirilganida esa portlash bilan reaksiya boradi. Reaksiya UB-nur (yoki qizdirish) ta'sirida xlor molekulasining erkin radikallarga gomolitik parchalanishi bilan boshlanadi:



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



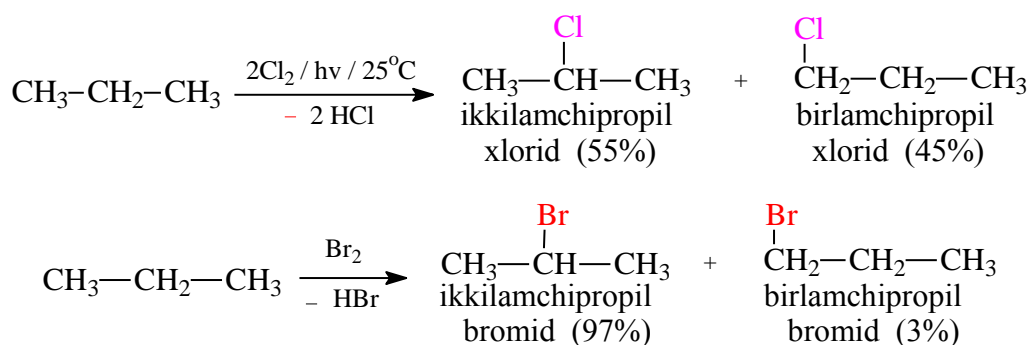
Metil radikali o'z navbatida boshqa xlor molekulasidan xlorni tortib oladi va yana xlor radikalini hosil qiladi:



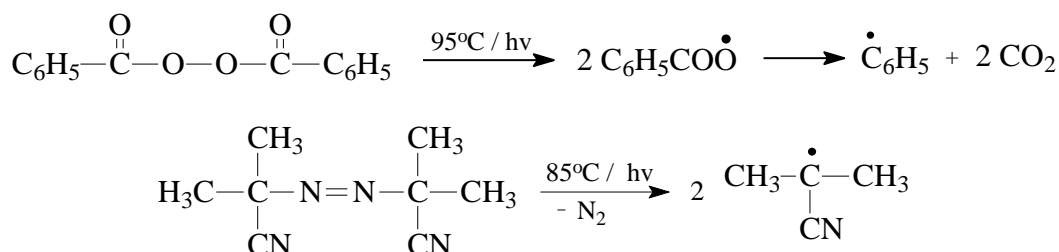
Xlor radikali esa yana metanga yoki metilxloridga ta'sir etadi va h.k.

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

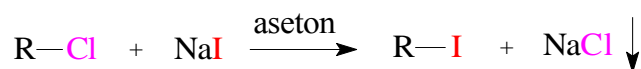
Fotokimyoviy xlorlash reaksiyalariga barcha uglevodorodlar kirishadi. Lekin alkan tuzilishi murakkab bo'la borishi bilan juda ko'p xlorli hosilalar aralashmasi hosil bo'ladi. Uchlamchi ugleroddagi H atomining xlorga almashinish mahsuloti yuqori unumda olinadi. Reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lgan xlor radikalining tanlab ta'sir qilish qobiliyati past. Brom radikali esa xlorga nisbatan reaksiyaga sust kirishadi, uning tanlab ta'sir etish qobiliyati yuqori. Reagentning reaksiya 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 *benzoil peroksid* va *azobisizobutironitrillar* ishlatiladi.

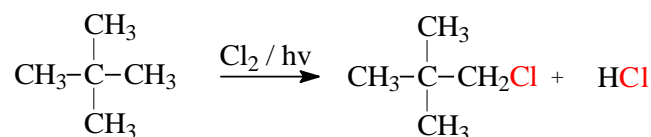


Alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri ftorlashda molekula to'la parchalanadi. Shuning uchun ftorlash inert gaz atmosferasida, CoF_3 ta'sirida qizdirish yoki alkanni $\text{KF}\cdot\text{HF}$ bilan birgalikda elektroliz qilish orqali amalga oshiriladi. Monoftorli hosilalarni olishda yodli hosilalarga AgF ta'sir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

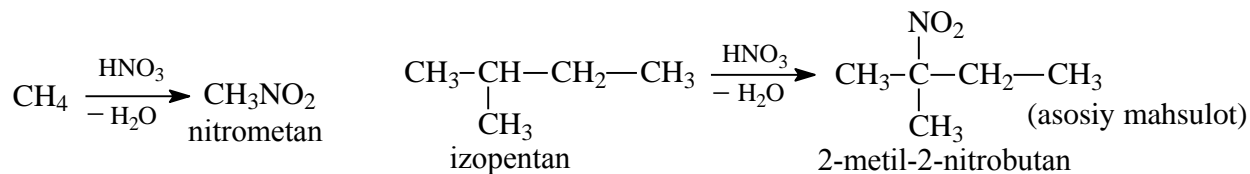


Atsetonda NaI yaxshi erigani holda NaCl ning erimasligi o'zgarishni amalga oshirishni osonlashtiradi.

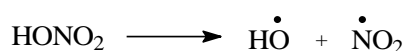
Neopentanni xlorlashning birinchi bosqichida yagona izomer – 2,2-dimetil-1-xlorpropan hosil bo'ladi:



2. *Radikal nitrolash* (нитрование; nitration) - Konovalov reaksiyasi. Odatdagi sharoitda nitrat kislota alkanlarga ta'sir etmaydi. Suyultirilgan (10-20%li) HNO_3 bilan qizdirilganda (ampulada 150°C gacha) alkanlardan C-NO_2 bog'iga ega bo'lgan nitrobirikmalar olinadi. Masalan:



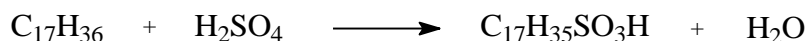
Alkanlarni nitrolash ham radikal mexanizmida boradi. Quyidagi erkin radikallar reaksiyani boshlab beradi:



Nitrometan CH_3NO_2 – rangsiz oquvchan suyuqlik, qayn.T. 101°C , erituvchi sifatida ishlatiladi. Uni xlrlab trixlornitrometan (xlorpikrin, CCl_3NO_2) olish mumkin. Xlorpikrin don omborlarida kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

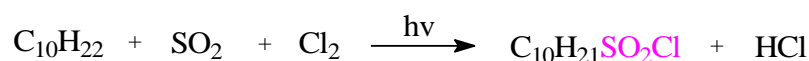
Nitroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – suyuqlik, qayn.T. 114°C , gidroksilamin olishda ishlatiladi.

3. *Sulfolash* (сульфирование; sulfonation). Tarkibida SO_3 bo'lgan tutovchi sulfat kislota (oleum) yuqori alkanlar bilan sulfokislotalar hosil qiladi.

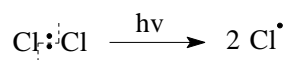


Bu reaksiyada alkan tarkibidagi vodorod atomi sulfoguruhga ($-\text{SO}_3\text{H}$) almashinadi. C_{12} - C_{18} tarkibli sulfokislotalarning tuzlari yuvish vositalari sifatida keng ishlatiladi.

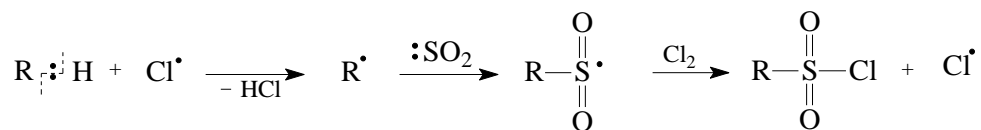
4. *Sulfoxlorlash* (сульфохлорирование; sulfochlorination, Rid reaksiyasi). Yuvish vositalari (sirt faol birikmalar) olishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan yana bir reaksiya – sulfoxlorlash ham radikal-zanjirli mexanizmida boradi. Alkanlarga UB-nur ta'siri ostida xlor va oltingugurt(IV)oksidi aralashmasi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



Zanjirli jarayonning boshlanishi quyidagicha:

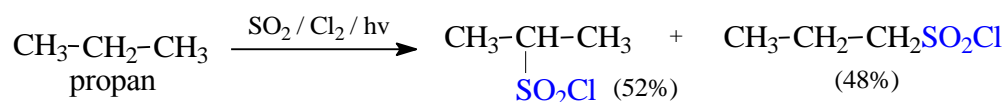


Zanjirning o'sishi:

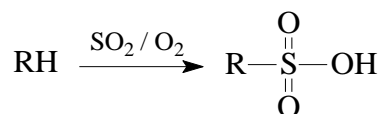


Qo'shimcha mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan alkilxloridlar miqdorini kamaytirish uchun ortiqcha SO₂ ishlatiladi va u alkil-radikalini "tez ushlab", zanjir o'sishini davom ettiradi.

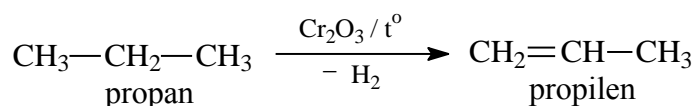
Reaksiyada olingan alkilsulfoxloridlarning spirtlar bilan ishqoriy sharoitdagi o'zaro ta'siridan alkilsulfonatlar olinadi. Sulfoxlorlash selektivligi kam. Masalan, propanni sulfoxlorlashda izomer mahsulotlar miqdori deyarli teng bo'ladi:



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



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

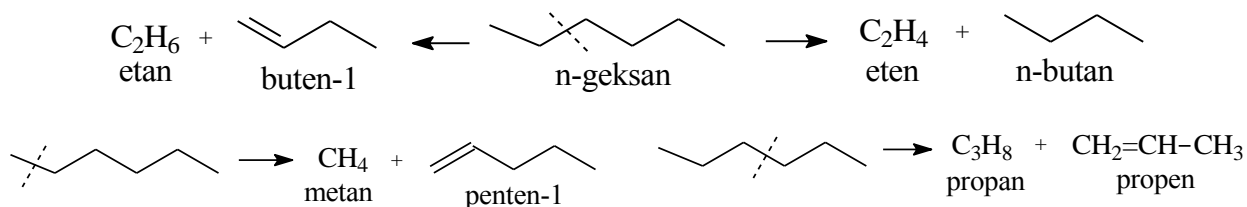


Shu usulda etan, propan, butan va izopentandan mos ravishda, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan moddalar - etilen, propilen, butadien, izoprenlar olinadi.

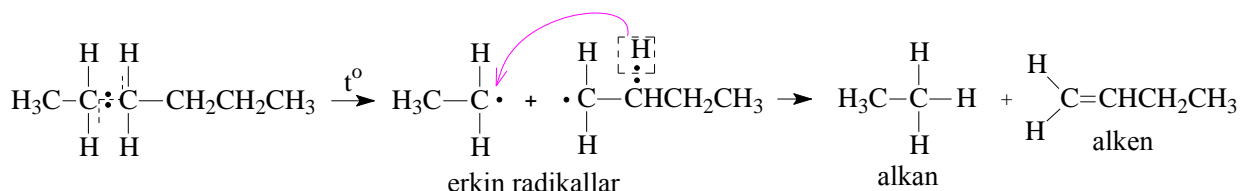
Alkanlarning degidrogenlanishi halqalanish bilan birga ham sodir bo'ladi (8 bob 3-bo'limga qarang).

Tarkibida C₂-C₅ uglerod atomlari tutgan alkanlarni *tseolitlar* (Zn, Ga, Pt kabi metallar tutgan pentatsil oilasiga mansub SiO₂ / Al₂O₃ asosidagi "qaynovchi toshlar" – tseolitlar (zeolite) nomini olgan tabiiy va sintetik birikmalar) katalizatorligida 400-700°C haroratda aromatik uglevodorodlarga o'tkazish amaliyotlari sanoat miqyosida yo'lga qo'yilgan.

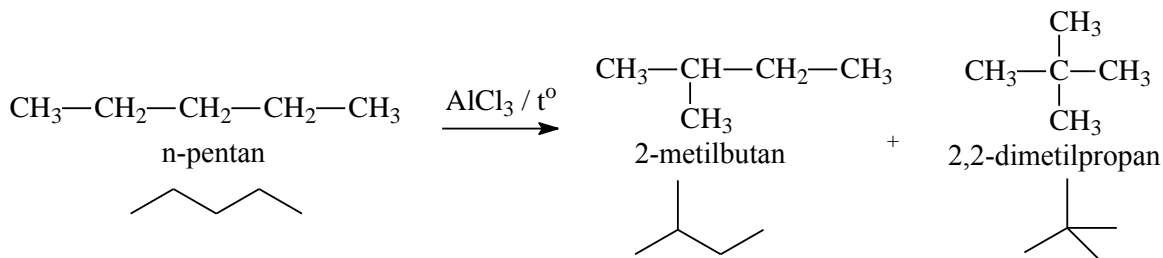
6. *Termik parchalash* (kreking). Alkanlar yuqori bo'lmagan haroratlarda barqaror. Ular katalitik kreking ($400-450^{\circ}\text{C}$, 10-15atm. bosimda alyumosilikat katalizatori: SiO_2 87% va Al_2O_3 13%) yoki termik kreking (katalizatorsiz $500-900^{\circ}\text{C}$ gacha qizdirish) natijasida C-C va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



Reaksiya radikal mexanizmida boradi:

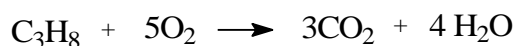


7. *Izomerlanish*. Chiziqli uglerod zanjiriga ega bo'lgan alkanlar katalizator (AlCl_3) ishtirokida qizdirilganida tarmoqlangan tuzilishdagi alkanlarga izomerlanadi.

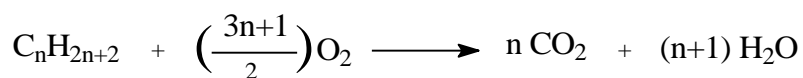


8. *Oksidlash*. Normal tuzilishdagi alkanlarga xromli aralashma ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) yoki KMnO_4 kabi kuchli oksidlovchilar ham ta'sir qilmaydi. Tarkibida uchlamchi uglerod atomi tutgan alkanlar nisbatan oson oksidlanishga uchraydi.

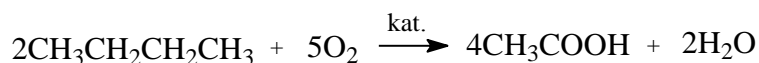
Harorat 300°C dan yuqori bo'lganda alkanlar alanganadi, karbonat angidrid va suv hosil qilib yonadi:



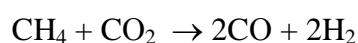
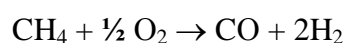
Metan havo bilan aralashganda portlash sodir bo'lishi mumkin. Alkanlar yonuvchan moddalardir. Metan rangsiz alanga berib yonadi. Uglevodorod tarkibida uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ular yorug' yoki tutovchi alanga berib yonadi. Alkanlar yonishining umumiy tenglamasi:



Havo kislorodi marganetsli katalizatorlar ishtirokida 105-120°C dan yuqori haroratda alkanlarga ta'sir etilsa oksidlanish va uglevodorod molekulasi parchalanishi hisobiga kichik molekulyar massali karbon kislota, keton, aldegid va spirtlar hosil bo'ladi. Masalan, sanoatda butanni oksidlab sirka kislota olinadi:

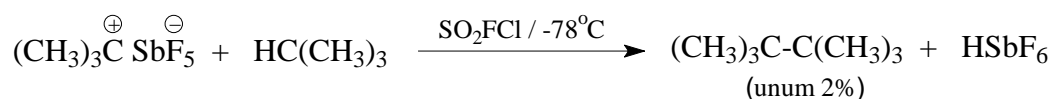


Metanning suv bug'lari, kislorod yoki CO₂ bilan yuqori haroratdagi ta'siri (*konversiya*) sanoat ahamiyatiga ega: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

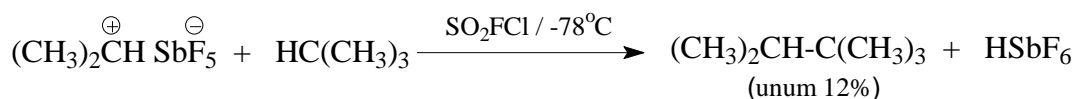


Hosil qilingan is gaz va vodorod aralashmasidan (*sintez gazi* yoki *suv gazi*) turli organik moddalar sintez qilishda foydalaniladi.

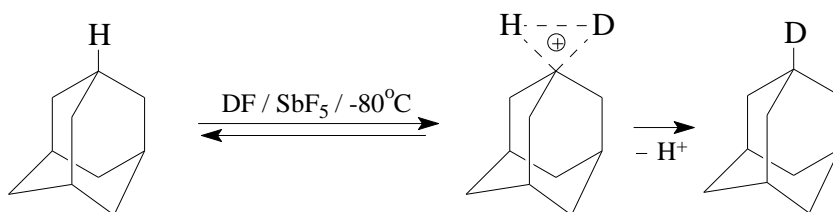
9. *To'yingan uglerod atomida elektrofil almashinish.* Nazariy ahamiyatga ega bo'lgan bu reaksiyalarning unumi juda kam va qiyin sharoitlardagina sodir bo'ladi. Superkislotalar (FSO₃H/SbF₅) muhitida past (-80°C) haroratda C-H bog'i uzilishi, yuqori haroratda esa C-C bog'i uzilishi ustunlik qiladi. Masalan, tri-uchl.-butilmetanda uchlamchi bog' kuchli fazoviy to'silgan, shuning uchun C-CH₃ va birlamchi C-H bog'lari reaksiyada qatnashadi. Alkanlarni elektrofil alkillash dastlab hosil qilingan R₃C⁺ karbokation bilan alkanning ta'siri yoki H⁺ ko'chishidan hosil bo'lgan R₃C⁺ karbokation bilan alkanning ta'sirlashishi natijasida amalga oshadi. Alkanlarning barqaror karbokationlar bilan reaksiyasi -78°C da sulfurilftorlorid eritmasida olib boriladi. Masalan:



Fazoviy to'sqinliklar kamaysa, reaksiya unumi ortadi:



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



5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Tarkibida funktsional 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 (125-140nm) sohada yutilish chiziqlariga ega. Bundan foydalanib suyuq alkanlarni boshqa moddalarning UB-spektrlarini olishda erituvchilar sifatida ishlatiladi. Alkanlarning IQ-spektri uchun quyidagi valent va deformatsion tebranishlar xarakterlidir: $\nu_{C-H} = 2800-3000\text{cm}^{-1}$; metil guruhlaridagi $\delta_{C-H} = 1380\text{cm}^{-1}$; metilen (CH_2) guruhdagi $\delta_{C-H} = 1460-1470\text{cm}^{-1}$.

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

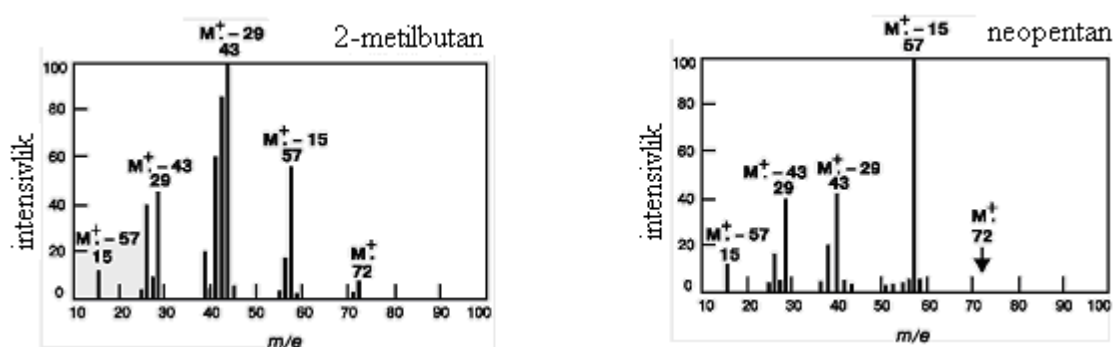
Alkanlarning dastlabki vakillari ^1H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari (TMSga nisbatan δ m.u.da; J Gts larda) quyidagicha bo'ladi:

CH_4	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	a b c $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
0.23	0.86	0.91 1.33	0.89 1.74	0.91 1.31
$J_{\text{gem}} = -12.4$		$J_{\text{vits}} = 7.4$	$J_{\text{vits}} = 6.8$	$^3J_{\text{ab}} = 7.3$ $^2J_{\text{bb}'} = -12.4$
				$^3J_{\text{bc}} = 5.7$ $^3J_{\text{bc}'} = 8.5$

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

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

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 guruhlanishi 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. Spektrda 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 atrofida parchalanishga uchraydi. Tarmoqlanish darajasining ortishi bilan signal intensivligi kamayadi. Kuchli tarmoqlangan alkanlarda M^+ signali kuzatilmaydi. Masalan:

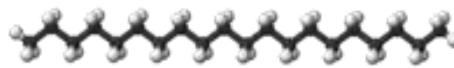
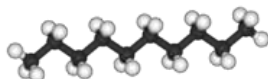


2-Metilbutan va neopentanning mass-spektrlari

Metan CH_4 rangsiz, hidsiz gaz, tabiiy gazning asosiy tarkibini (98% gacha) tashkil qiladi. Shuningdek, neftning yo'ldosh gazlari tarkibida ham bo'ladi. U asosan turmushda va sanoatda arzon yonilg'i sifatida ishlatiladi. Metan kimyo sanoati uchun muhim xom ashyo bo'lib, undan atsetilen, galogenli hosilalar, metanol, formaldegid va b. olinadi.

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 $C_{10}H_{22}$ rangsiz, oson yonuvchan suyuqlik. Suvda erimaydi, qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Izomer dekanlar benzin fraktsiyalarida va engil kerosin tarkibida bo'ladi. Dekanning 75ta tuzilish izomeri bo'ladi.



Geksan, dekan va eykozanlarning Styuart-Brigleb as shar-sterjenli modellari

Gomologik qatorning o'rta vakillari (C_7-C_{17}) erituvchilar va motor yonilg'isi sifatida, yuqori vakillari esa ($C_{18}-C_{44}$) yuqori spirtlar va kislotalar, sintetik yog'lar, surkov moylari, plastifikatorlar va to'yinmagan birikmalar olishda ishlatiladi.

Eykozan $C_{20}H_{42}$ 366319ta tuzilish izomerlariga ega. Ulardan *n*-eykozan rangsiz, engil kristall, kimyoviy faol emas, qutbsiz. Suvda erimaydi, etanolda eriydi, dietilefir bilan har qanday nisbatda aralashadi; suyuq.T. $36.4^{\circ}C$, qayn.T. $342.7^{\circ}C$. Yonish harorati yuqoriligi sababli yoqilg'i sifatida ishlatilmaydi. *n*-Eykozan qattiq parafin tarkibida bo'ladi.

6. Neft va gazni qayta ishlash

To'yingan uglevodorodlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri bo'lgan neftning tarkibi uning joylashgan geografik o'rniga bog'liq. Shunday bo'lsada, barcha neftlar oddiy haydashda quyidagi fraktsiyalarga ajraladi: gaz fraktsiyasi, benzin, reaktiv yonilg'i, kerosin, dizel yonilg'isi, surkov moylari, parafin, gudron.

Gaz fraktsiyasi - qaynash harorati $40^{\circ}C$ gacha bo'lgan, tarkibida normal va tarmoqlangan C_5 gacha zanjirga ega alkanlar aralashmasi bo'lib, asosan propan va butandan iborat. (Tabiiy gaz manbalarining tarkibi esa asosan metan va etandan tashkil topadi).

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

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

Kerosin - qaynash harorati 110-300°C bo'lgan C₇-C₁₄ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Dizel yonilg'isi - qaynash harorati 200-330°C bo'lgan C₁₃-C₁₈ tarkibli uglevodorodlar aralashmasidir. Odatda katta miqdordagi dizel yonilg'isi krekinga uchratilib, kichik molekulyar massali alkan va alkenlar olinadi.

Surkov moylari – (qayn.T. 340-400°C) C₁₈-C₂₅ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Parafin - (qayn.T. 320-500°C) tarkibi C₁₈-C₂₅ 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 manba' bo'lishiga qaramasdan, uning asosiy qismi yonilg'i ishlab chiqarishga sarflanadi.

Akademik M.F. Obidova (1931y) organik sintez texnologiyasi, neft mahsulotlarini gidrokrekinglash jarayoni uchun yangi turdagi katalizatorlar olish sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Bu katalizatorlar askorbin kislotasini gidrogenlash, sorbit, piperidol, izonikotin kislota, n-butilamin, ksilit kabi organik moddalar va dori-darmonlar ishlab chiqarishda qo'llanilgan.

Motor yonilg'isi. Oktan soni. Ichki yonuv dvigatellarining quvvatini oshirish maqsadida tsilindrdagi 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 tsilindr ichida siqilishi (kompakt tuzilishni eslang) yaxshi bo'ladi 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-geptan 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 benzinga 3.3mg/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 zaharliligi kam bo'lgan yangi antidetonatorlar topilgan (masalan, $C_5H_5Mn(CO)_5$ marganets tsiklopentadienilpentakarbonili). Ularni qo'llash orqali oktan soni 135 bo'lgan benzin olish mumkin. Tarkibida metall bo'lmagan antidetonatorlar izlash muhim ekologik ahamiyatga ega.

Yonilg'ini sinash. Yonilg'ining detonatsiyaga chidamliligi to'liq o'lchamdagi yoki maxsus 1 tsilindrli 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 1 tsilindrli uskunalarda oktan sonini aniqlash 2 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'ladi. Oktan sonini aniqlashda aniqlik 1ni 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) 1 tsilindrli uskunada o'zgaruvchan siqilish darajasi bilan tirsakning 600 ayl/daq aylanish chastotasida aniqlanadi. U kichik va o'rta siqilish (напрызка)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'ladi va benzinning yuqori siqilishdagi o'zini tutishini ko'rsatadi. Zamonaviy etillanmagan benzinlarning (AI-80, AI-91, AI-95 va AI-98) oktan soni faqat TOS usulida aniqlanadi.

A-avtomobil, I-tadqiqot (исследовательский, investigation) usuli. Benzin navida “I” belgi bo’lmasa oktan soni MOS usulida aniqlangan bo’ladi.

A-80 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo’shimchalar tutadi, etillanganida Pb miqdori 0.15g/l va etillanmaganida 0.013g/l dan oshmaydi. Oltinugurt miqdori 0.05% gacha bo’ladi. Zichligi 0.755g/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 yumshoq rejimdagi katalitik riforming benzini asosida toloul va alkilbenzollar qo’shib tayyorlanadi. Bug’ bosimini oshirish uchun neftni to’g’ridan-to’g’ri haydash fraktsiyasi (qayn.T. 62°C gacha) yoki butanbutilen fraktsiyasi qo’shiladi. Etillanmagan AI-93 neftning qattiq rejimdagi katalitik riformingi benzininga alkilbenzollar, izopentan va butan-butilen fraktsiyalari qo’shib tayyorlanadi. Antidetonatorlar qo’shiladi. Etillangan (sarg’ish-qizil tusli) AI-93 tarkibida Pb miqdori 0.37g/l va etillanmaganida Pb miqdori 0.013g/l, S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 93.

AI-95 navli benzin – yuqori sifatli avtomobil benzini. Engil distillyat xom-ashyoning katalitik kreking benzini asosida izoparafınlar, 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.

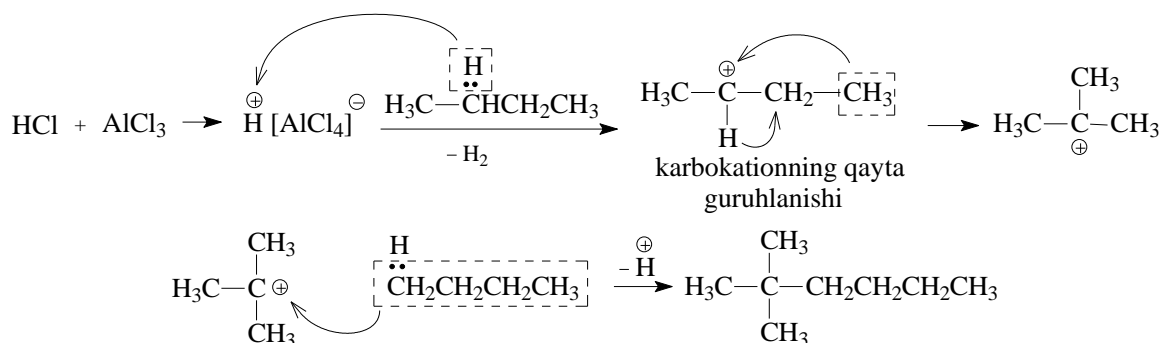
Raketa va dizel dvigatellari uchun normal tuzilishdagi uglevodorodlar qimmatbaho yonilg’i hisoblanadi. Ular eng kam alanganish haroratiga ega. Bu sifat *tsetan soni* bilan tavsiflanadi. n-C₁₆H₃₄ uglevodorodi uchun tsetan soni – 100, 1-metilnaftalinniki esa 0.

Sintin va neftning benzin fraktsiyalari tarkibidagi normal va tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlarni ajratish usullari taklif etilgan. Ulardan biri *klarat ajratish usuli* deb ataladi.

Neft krekingi. Neftni birinchi qayta ishlash usuli uni haydash hisoblanadi. Bunda turli yoqilg’ilar olinishi yuqorida ko’rib o’tildi. Neftni ikkilamchi qayta ishlash usuli – neft yuqori fraktsiyalarining krekingi hisoblanadi. Bu usul benzinning unumi 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 krekningda 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 krekninglash orqali 80% benzin olishga erishiladi. Katalitik krekningda etilen, propilen, butilen, benzol, toluol, ksilol kabi kimyo sanoatining muhim xom ashyolari 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.



Avtomobilda propan to'ldirilgan yonilg'i baki

Tabiiy gazni katalitik krekninglash ham muhim ahamiyatga ega. Shu usulda metandan (1500°C) atsetilen, etandan etilen, propandan esa propen olinadi. Reaksiyalar 400-600°C haroratda, Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃ katalizatorlari ishlatish bilan olib boriladi.

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.

Sho'rtangaz kimyo majmuasi

O'zbekiston Milliy Axborot Agentligi (O'ZA) ma'lumotiga ko'ra (08.11.2012) Muborak gazni qayta ishlash zavodida tabiiy gazdan propan-butan aralashmasi olish majmuasi barpo etilmoqda. Zavodda yiliga 12 mld. m³ gaz qayta ishlanib, 258 ming. t suyultirilgan gaz va 125 ming. t gaz kondensati ishlab chiqarish mo'ljallangan. Zavodda siquv-kompressor stantsiyasi, tseolit

yordamida quritish va propan-butan olish texnologik qurilmalaridan iborat gazni qayta ishlash tizimi ishlatiladi. Majmuaning 3ta texnologik tizimi bir kecha-kunduzda 705 t propan-butan aralashmasi ishlab chiqarish imkonini beradi. Shunday qurilmalar "Sho'rtanneftgaz" unitar sho'ba korxonasi va "Sho'rtan gaz mahsulot" qo'shma korxonasida ham mavjud. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi (ShGKM) 2001 yil 20 dekabr kuni O'zbekiston Prezidenti I.A. Karimov tomonidan ochilgan. 2012 yilning iyul oyi oxirida Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi yaqinida sintetik suyuq yonilg'i (GTL) ishlab chiqarishga ixtisoslashgan "Uzbekistan GTL" qo'shma korxonasining qurilishi boshlandi.



Sho'rtangaz kimyo majmuasining umumiy ko'rinishidan lavhalar

U "O'zbekneftgaz" MXK hamda "Sosol" kompaniyasi (Janubiy Afrika Respublikasi) va "Petronas" korporatsiyasi (Malayziya) hamkorligida bunyod etiladi. Bunday yirik GTL zavodlari sayyoramizdagi atigi 2ta davlatda barpo qilingan bo'lsa, O'zbekiston mazkur ro'yxatdan o'rin olgan uchinchi mamlakat bo'ldi. Bu zamonaviy korxonada har yili 3.5 mld. m³ hajmdagi metan gazi qayta ishlanib, 1.5 mld. t. dan ortiq sintetik suyuq yonilg'i, shu jumladan, 8.6·10⁵ t dizel yonilg'isi, 3·10⁵ t aviakerosin, 3.9·10⁵ t neft va 11 ming t suyultirilgan gaz kabi mahsulotlar ishlab chiqariladi. Zavodda etilenni fraktsiyalash kolonnasi ham qurilgan. Korxonada foydalanishga topshirilganidan buyon o'tgan davr ichida 37.5 mln. m³ xom ashyo gazi qayta ishlanib, ~33 mln. m³ tozalangan gaz, 11.5·10⁵ t. polietilen granulatsi, 1 mln. t. suyultirilgan gaz, 9.82·10⁵ t gaz kondensati va 10 ming. t. oltingugurt granulatsi ishlab chiqarishga erishilgan. 2006 yilda Qarshi shahridagi "Qarshitermoplast" zavodi ShGKM balansiga o'tkazilib, uning negizida "Qarshitermoplast" tsexi tashkil etildi. U erda shu kungacha 7446 km uzunlikdagi polietilen quvurlar, 5.8·10⁵ m² alyumin-kompozitli qoplamalar, 7874 t tomchilab sug'orish tizimi moslamalari va butlovchi qismlari, 159 ming dona kanistr ishlab chiqarilgan. ShGKM tomonidan Yakkabog' tumanida paxta tolasidan yiliga 5000 t ip-kalava ishlab chiqarishga ixtisoslashtirilgan korxonada bunyod etish yuzasidan ishlar olib borilgan. ShGKMda 2012 yilning 9 oyida navbatdagi "Sho'rtanneftgaz" UShK 5-bosqich texnologik qurilmasi barpo qilindi. U bir yilda 3 mld. m³ hajmdagi tabiiy gazni qayta ishlab, 50 ming t suyultirilgan gaz ishlab chiqarish imkonini beradi. Gazdan propan-butan aralashmasini olish qurilmasining 5-navbati ishga tushirilishi natijasida mazkur qurilmaning umumiy yillik loyiha quvvati: gazni qayta ishlash bo'yicha 12 mld. m³ dan 15 mld. m³ gacha, suyultirilgan gaz ishlab chiqarish bo'yicha esa 1.9·10⁵ t dan 2.4·10⁵ t gacha oshdi. Mazkur qurilma 5-navbatining ishga tushirilishi

"Sho'rtanftgaz" UShKda "LUKOYL O'zbekiston Opereyting Kompani" kompaniyasi tomonidan Janubi-G'arbiy Hisor mintaqasidagi konlardan qazib olinayotgan tabiiy gazni ham chuqur qayta ishlash uchun zamin hozirladi.

7. Konformatsiya va konfiguratsiya

Molekula butunligiga putur etmagan 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 olmasligi 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'liqsimon 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.



D. Barton
(1918-1998)

Konformatsion analiz sohasidagi ishlari uchun D. Barton 1969y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. U uglevodorodlar, steroidlar, alkaloidlarning konformatsiyalarini o'rgangan, shuningdek, fotokimyoviy o'zgarishlar va fiziologik faol birikmalarning biosintezi bilan ham shug'ullangan. Barton kimyoviy reaksiyalarni nur yordamida initsirlash usulini ishlab chiqqan (*Barton jarayoni*). Aldesteron atsetati va 18-gidroksioestronlar sintezida qo'llaniladigan nitritli fotoliz – Barton reaksiyasi deb ataladi.

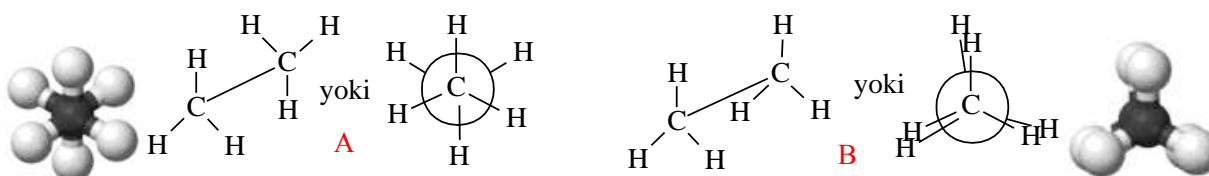


O. Xassel
(1897-1981)

1969y Nobel mukofoti sovrindori O. Xassel (Hassel) konformatsion analiz asoschilaridan biri, stereokimyo va kristalokimyo sohasida bir qancha fundamental ishlar muallifidir. Xassel birinchi bo'lib tsiklogeksanni rentgenografik usulda o'rgangan va uning 6 a'zoli halqasi kreslo konformatsiyada bo'lishini ko'rsatib bergan; tsiklogeksan hosilalari va tsiklogeksan halqasi bilan kondensirlangan birikmalardagi halqa, ayrim uglevodlar (piranozalar) shunday konformatsiyaga ega bo'lishini aniqlagan. Halqaning turli qismlaridagi o'rinbosarlarni nomlash va belgilashlarni taklif qilgan.

Konfiguratsiya (configuration) – bu berilgan molekula atomlarining fazoda ma'lum holatda joylashishidan hosil bo'ladigan *fazoviy izomer*dir (стерический изомер; steric isomers). Bitta stereokimyoviy konfiguratsiya valent va tortsion burchaklari bir-biridan farq qiladigan ko'plab konformatsiyalarni o'z ichiga olishi mumkin. Konformatsion o'tishlar stereokimyoviy konfiguratsiyani o'zgartirmaydi. Konfiguratsion izomerlarga *tsis-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* (засланенный) shaklidir:

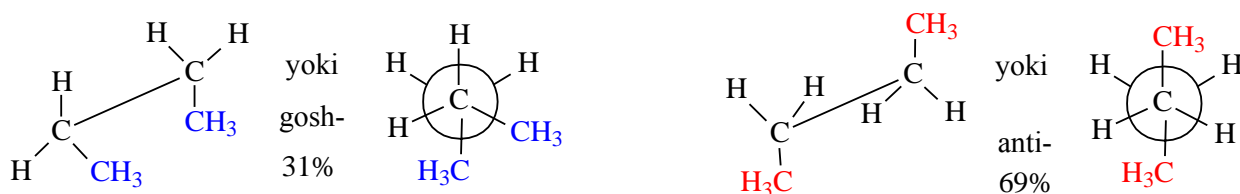


Metil guruhlari bir-biriga nisbatan 60° ga burilgan holatda bo'lganida *qulay energetik shakl* yuzaga keladi (A). To'silgan va qulay shakllar orasida $\sim 12\text{kJ/mol}$ energiya farqi mavjud. Shuning uchun ham C-C bog'i atrofida aylanish bir xil

(erkin) bo'lmaydi. Qulay shaklni egallagan molekula shu holatda ko'proq qoladi, ya'ni tormozlanadi. Shuning uchun energetik qulay shakl *tormozlangan shakl* deb ataladi. Energiya zahirasi kam bo'lganda (past haroratda) molekula tormozlangan holatdan chiqa olmaydi. Demak, metil guruhlarining erkin aylanishiga imkon yo'q, ular tormozlangan holatda u yoki bu tomonga biroz chetlanadi xolos. Agar molekulaning energiya zahirasi 12kJ/moldan oshsa, molekula bir tormozlangan holatdan ikkinchisiga energetik to'siqni engib o'tadi. Odatdagi haroratda (0-20°C) etan A shakl ulushi ko'p (A:B = 1000:1) bo'lgan konformerlar aralashmasidan iborat.

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

Butanda *gosh-* va *anti-*konformatsiyalar nomini olgan ikkita tormozlangan shakl mavjud. Ulardan metil guruhlari uzoq joylashgan *anti-*konformatsiya nisbatan barqaror hisoblanadi:

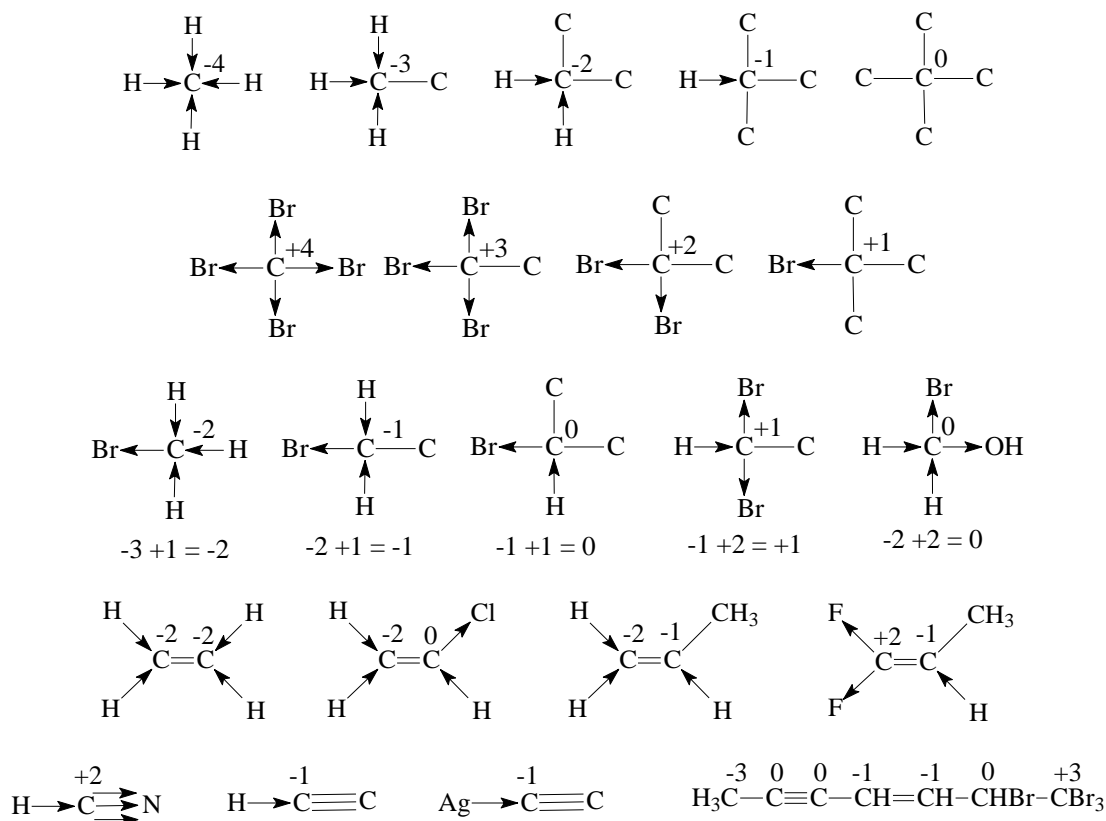


Molekulalarning energetik jihatdan bir xil bo'lmagan, ammo erkin aylanish (yoki bukilish) natijasida bir-biriga o'tishi mumkin bo'lgan shakllari *konformerlar* deyiladi. Molekula uchun juda ko'p konformerlar mavjud bo'lsada ularning aksari energetik jihatdan noqulay hisoblanadi. Shuning uchun modda energetik 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.

8. 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

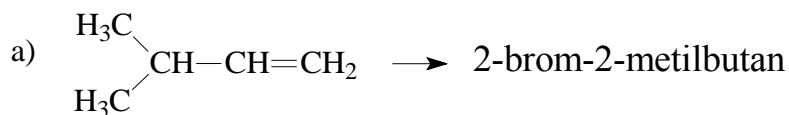
oksidlanish darajasini namoyon qiladi. Quyida **C atomining** oksidlanish darajalariga misollar keltirilgan:



Savol va topshiriqlar:

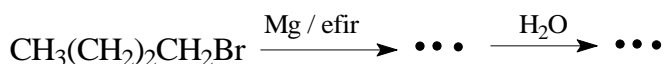
1. C_8H_{18} uglevodorodi yorug'lik nuri ishtirokida 1 mol xlor bilan reaksiyaga kirishib $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ tarkibli yagona birikmani hosil qiladi. Ikkala modda uchun tuzilish formulalarini taklif eting va ularni nomlang.

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



b) propan \rightarrow 2,3-dimetilbutan; d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow$ 2-nitrobutan.

3. Quyidagi o'zgarishlarning mahsulotlarini nomlang:



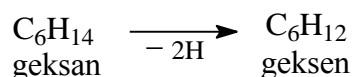
4. 5,5-Bis(1,2-dimetilpropil)nonanning tuzilishini yozing.

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

5 Bob. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR

Tarkibida C-C, C-H kabi σ -bog'lari bilan birga C-C π -bog'i bo'lgan uglevodorodlar *to'yinmagan uglevodorodlar* (ненасыщенные углеводороды; unsaturated hydrocarbons) deyiladi. A'zolari bir-biridan $(2H)_n$ ga farq qiluvchi bir xil sondagi uglerod atomlarini tutuvchi moddalar qatori *izologik qator* deb ataladi. Masalan, geksan, geksen, geksadien, geksin, geksatrienlar va benzol izologlar hisoblanadi.

Tarkibida 1ta π -bog' (C=C qo'sh bog') bo'lgan ochiq uglerod zanjirli uglevodorodlar *alkenlar* (olefinlar; алкены, олефины; alkenes, olefins) yoki *etilen qatori uglevodorodlari* deb ataladi. Alkenlar tegishli alkanlarga nisbatan teng sondagi uglerod atomlari va 2ta kam H atomiga ega bo'ladi. Masalan:

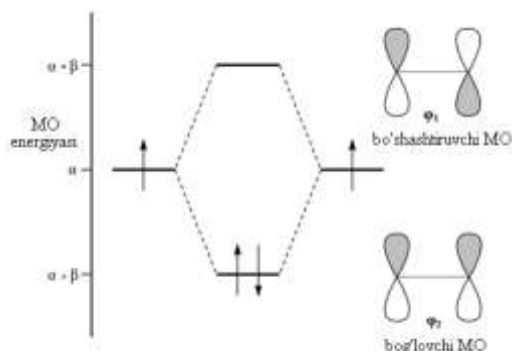
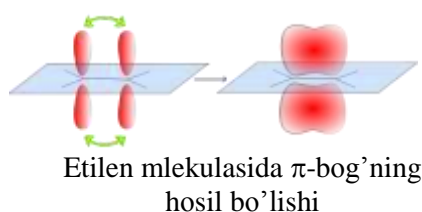


Alkenlarning gomologik qatori C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ularning dastlabki vakili *etilenda* (eten; ethylene, ethene) C=C qo'sh bog' uzunligi 0.134nm, valent burchaklari 120° ni tashkil etadi (C-H 0.109nm). Molekula tekis tuzilishga ega.



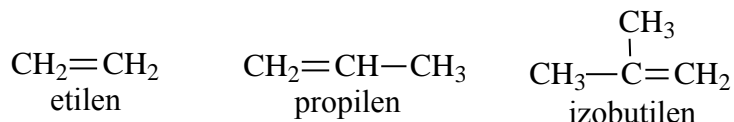
Etilenning tuzilishi va modellari

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

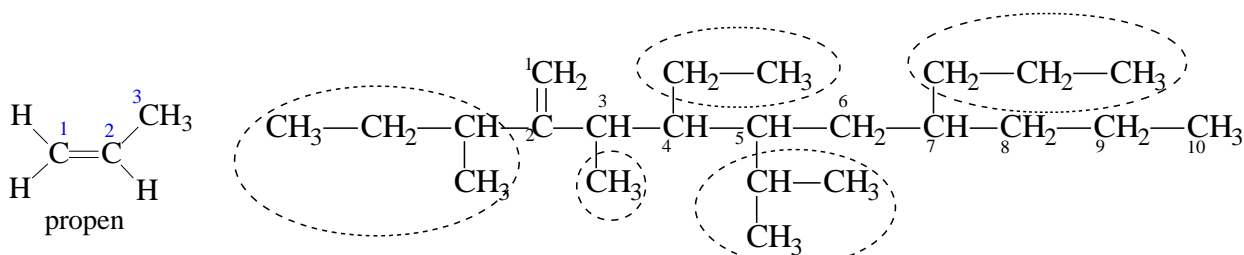


1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi

Sodda tuzilishdagi alkenlarda tarixiy nomlar ishlatiladi. Ularning nomi teng sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan to'yingan uglevodorod radikali nomiga – *en* qo'shimcha qo'shib hosil qilinadi:

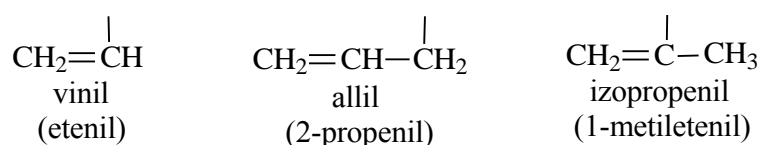


Alkenlarni o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tarkibida C=C qo'sh bog'i bo'lgan eng uzun, eng ko'p tarmoqlangan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Unga mos alkan nomidagi –*an* qo'shimcha o'rniga –*en* qo'shimcha qo'yiladi. Asosiy zanjir qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqam oladigan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



2-ikkilamchibutil-3-metil-5-izopropil-7-propil-4-etildetsen-1

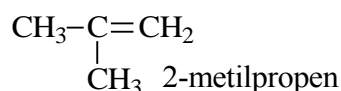
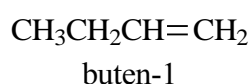
Ratsional nomenklatura bo'yicha murakkabroq tuzilishli alkenlar etilen asosida nomlanadi. Masalan, metiletilen, etiletilen, α,α -dimetiletilen, α,β -dimetiletilen va h.k. Alkenlardan hosil bo'lgan bir valentli uglevodorod qoldiqlari –*enil* qo'shimcha oladi. Radikalda raqamlash bo'sh valentlikka ega bo'lgan uglerod atomidan boshlanadi. Lekin, sodda alkenil radikallarida trivial nomlar ham ishlatiladi:



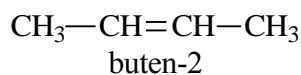
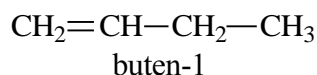
To'yingan bog'ga (π -bog') ega uglerod atomlariga bog'langan H atomlari *vinil vodorod atomlari* deb ataladi.

Alkenlarda 4 xil turdagi izomeriya kuzatiladi:

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

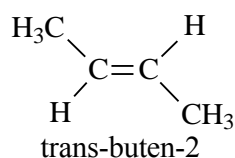
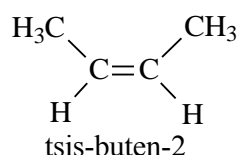


2) *Qo'sh bog'ning holat izomeriyasi* – qo'sh bog'ning o'rni bilan farq qiluvchi izomerlar:

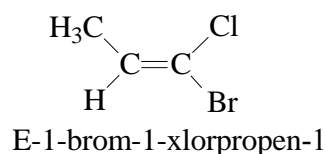
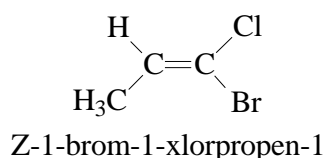


Bu izomeriya turi umumiy holada *funksional guruhning holat izomeriyasi* deb ataladi.

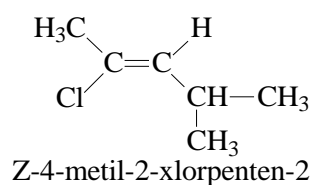
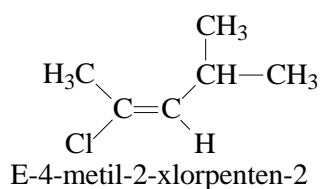
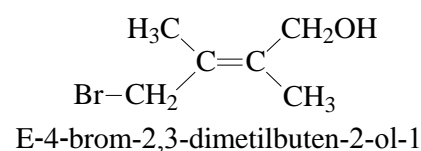
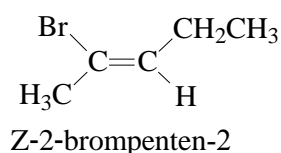
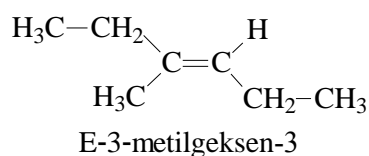
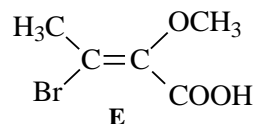
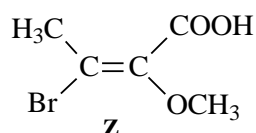
3) *Tsis-trans-, Z,E-(geometrik) izomeriya* – qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda (*tsis-izomer*) yoki qarama-qarshi tomonda (*trans-izomer*) joylashgan guruhlarining fazoviy izomeriyasi. Masalan:



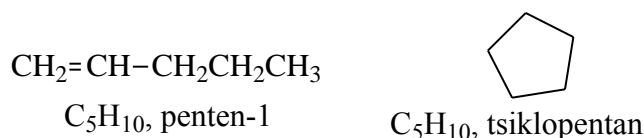
Agar alkenning C=C bog'idagi 1ta uglerod atomida ikkita bir xil radikal mavjud bo'lsa, geometrik izomeriya kuzatilmaydi. Etilendagi uglerod atomlari 4 xil guruh tutgan bo'lsa, ularni *Z,E-izomerlar* deyiladi. Masalan:



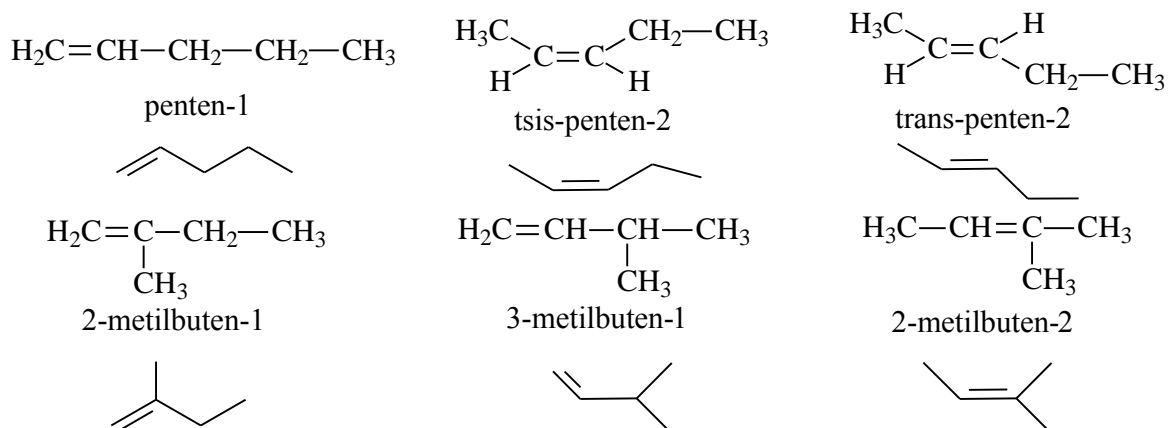
Uglerod atomlaridagi atom massasi katta o'rinbosarlar bir tomonda bo'lsa *Z* (*zusammen*), turli tomonda bo'lsa *E* (*entgegen*) izomer bo'ladi. Boshqa misollar:



4) *Tsikloalkanlar bilan sinflararo izomeriya*. Alken ochiq, tsikloalkan esa yopiq zanjirga ega. Masalan:



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

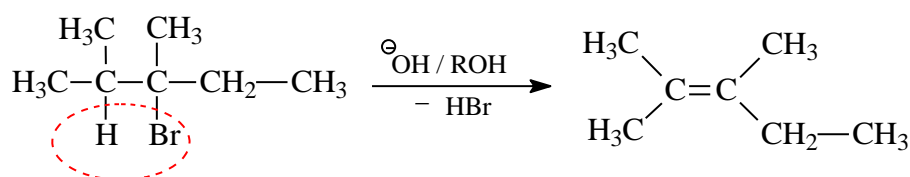


2. Olinish usullari

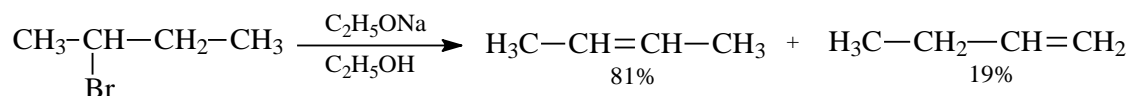
Alkenlar tabiatda kam uchraydi. Gaz holdagi alkenlar neftni qayta ishlash (kreking) jarayonida, neftning yo'ldosh gazlaridan, shuningdek, ko'mirni kokslash natijasida olinadi.

Sanoatda alkenlar alkanlarni katalizator (Cr₂O₃) ishtirokida degidrogenlash orqali olinadi. Ularni olishning laboratoriya usullari quyidagilardir:

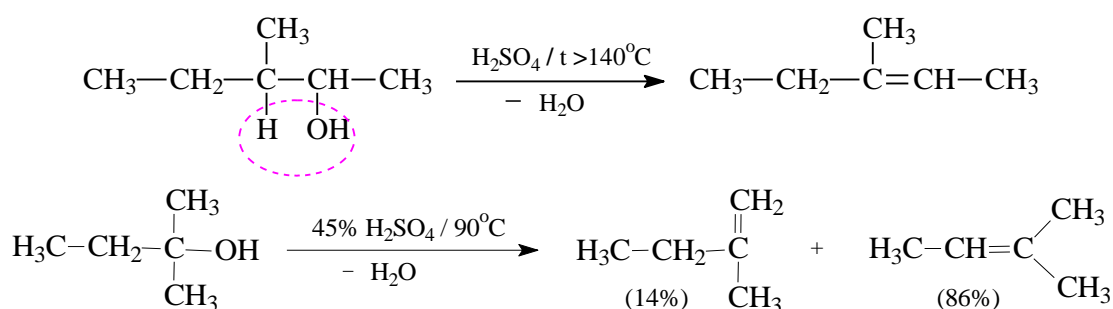
1. Alkanlarning galogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida *vodorod galogenidning tortib olinishidan* alken hosil bo'ladi. Galogenga nisbatan qo'shni bo'lgan (α-C) C atomlari uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi bo'lsa, uchlamchi ugleroddagi vodorodning galogen bilan birga chiqib ketish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



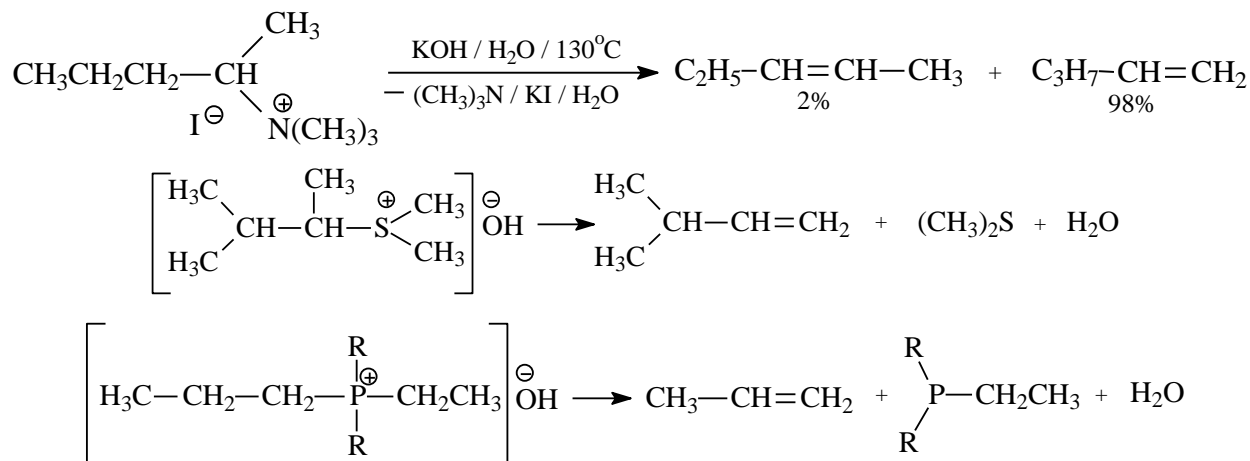
Bu hosil bo'ladigan alkenlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Qo'sh bog' tutgan uglerodning H atomlari radikallarga qanchalik ko'p almashgan bo'lsa, alken shunchalik barqaror bo'ladi.



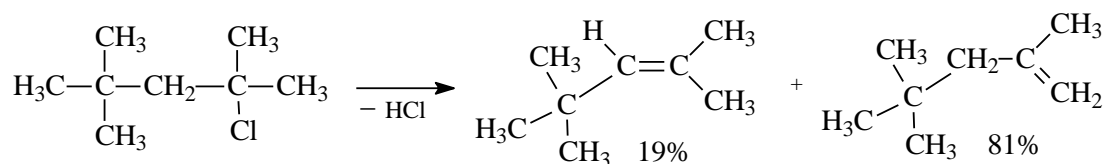
Ushbu reaksiya *β-eliminirlanish* (tortib olinish; элиминирование; elumination) deb ham ataladi. Spirtlarning kislota katalizatorligida ichkimolekulyar degidratlanishi va boshqa eliminirlanish reaksiyalarida asosiy mahsulot sifatida termodinamik barqaror (ko'proq almashgan) alken hosil bo'ladi (*Zaytsev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



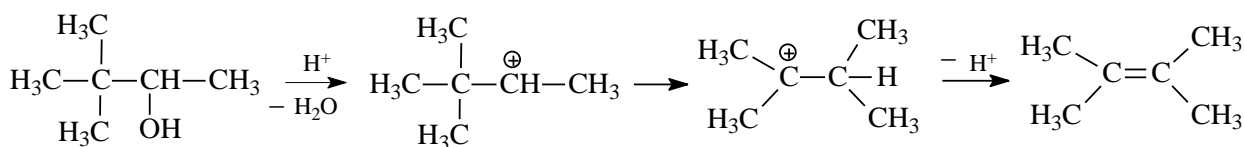
To'rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniyl tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo'ladi (*Gofman (A. W. Hofmann) qoidasi*):



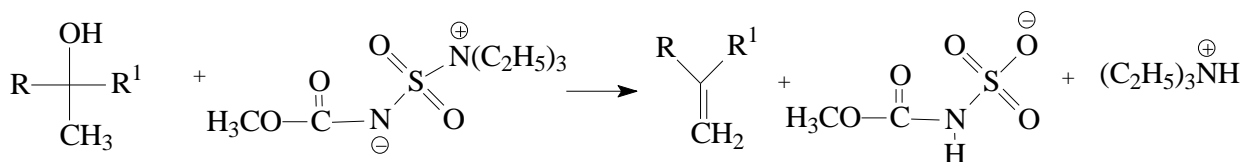
Eliminirlanish reaksiyalarida fazoviy omil ham katta ahamiyatga ega.



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

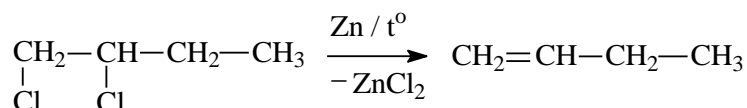


Zamonaviy organik sintezda ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan alken olishda *Burgessning degidratlovchi agenti* [metil N-(trietildiammoniy sulfoni)karbamat] ishlatiladi:



Reaksiya stereospetsifik holda *tsis*-degidratlanish bilan boradi.

2. Galogenlari o'zaro qo'shni uglerod atomlarida bo'lgan digaloidalkanlarga Zn (yoki Mg) ta'sirida *galogenlar tortib olinadi* va alkenlar hosil bo'ladi.

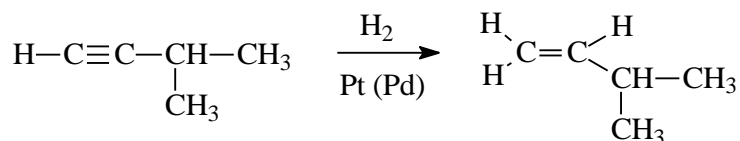


3. Galogen atomini uglevodorod radikaliga almashtirish hisobiga yangi C-C bog'ini hosil qilish – *kross-birikish* (кросс сочетание; cross coupling) deb ataladi.

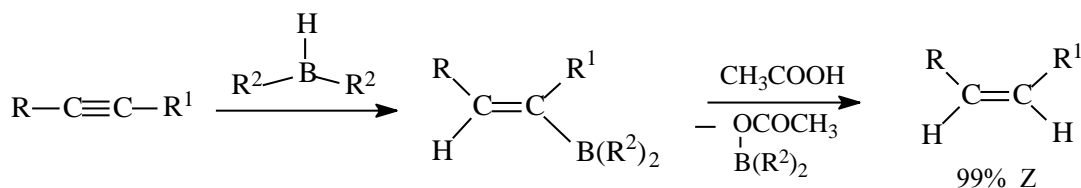
Reaksiya metalorganik birikmalar ta'sirida amalga oshiriladi:



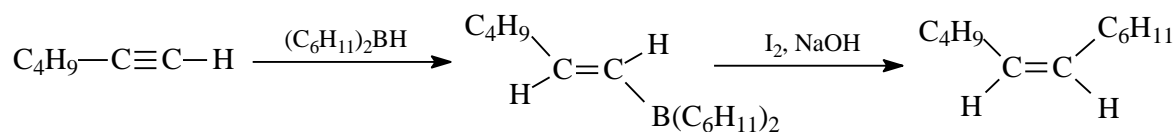
4. *Alkinlarni faolligi kam katalizatorlar ishtirokida gidrogenlash* – H₂ biriktirish:



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



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



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

5. *Metatezis* (alkenlar dismutatsiyasi, alkenning umumiy tuzilishi va qo'sh bog'i saqlangan holda atomlar almashinishi, metathesis) – olefinlarning katalitik qayta guruhlanishi bo'lib, nozik organik sintezda katta o'rin tutadi. Bunday reaksiyalar yordamida ma'lum bog'larni uzish, boshqalarini hosil qilish mumkin. Ochiq uglerod zanjirlarini halqaga aylantirish va aksincha halqali monomerlarni polimerlash imkoniyatlari mavjud. Metatezisdan foydalanib yangi polimerlar, yonilg'i qo'shimchalari, biologik faol birikmalar, dorivor moddalar va b. olinadi. Masalan, boshqa usullarda olib bo'lmaydigan feromonlar sintezi metatezis orqali amalga oshirilgan. Nobel mukofotining 2005 yilgi sovrindorlari (Shovin, Grabbs, Shrok) kashf etgan metatezis usuli qo'llanilganda kimyo sanoati ishlab chiqarishi arzonlashadi va jarayon ekologik toza amalga oshiriladi.



Iv Shovin
(Chauvin, 1930y.t.)



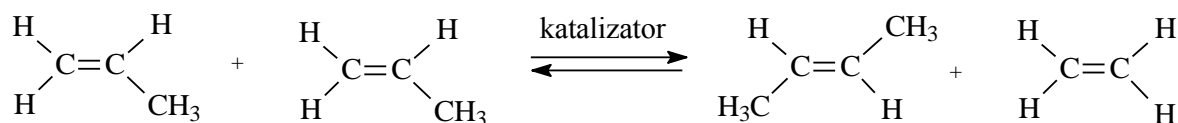
R. Grabbs
(Grubbs, 1942y.t.)



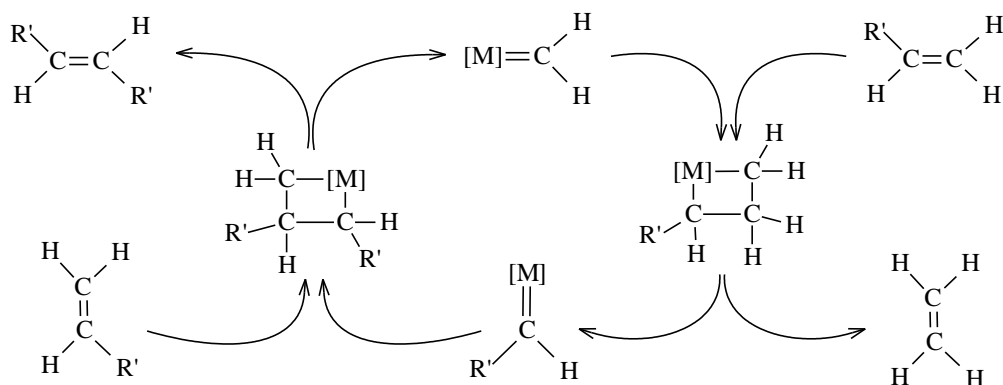
R. Shrok (Schrock, 1945y.t.)

Olefinlarning katalitik metatezisi yordamida ikki molekula propendan buten

va etilen olish mumkin:

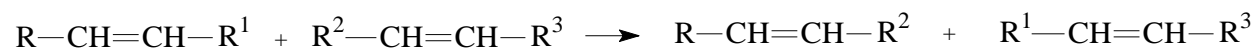


Metatezis jarayonida dastlabki moddalardan mahsulotlarga o'tishda 3ta uglerod atomi va bitta metall atomidan iborat 4 a'zoli halqa hosil bo'ladi (Shovin taklif qilgan mexanizm):



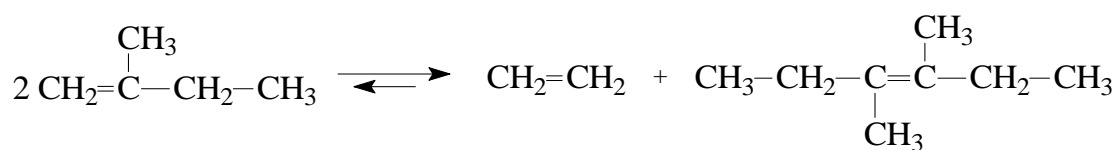
Keyinchalik halqa ochiladi va qo'shbo'g' boshqa uglerod atomlari orasida qayta hosil bo'ladi. Yangi olefin olinadi va biroz o'zgargan katalizator ajraladi. Katalizator (W, Mo va Ru birikmalari) yana dastlabki modda bilan reaksiyaga kirishib jarayonni takrorlaydi.

Metatezis reaksiyasi ilk marotaba o'tgan asr o'rtalarida etilening polimerlanishini o'rganish jarayonida aniqlanib, 1966y buten-2 ni sanoat miqyosida sintez qilishda ishlatildi. Alkenlar WCl_6 katalizatorligida metatezisga uchraydi (Kalderon, Chen va Skott, 1967y):



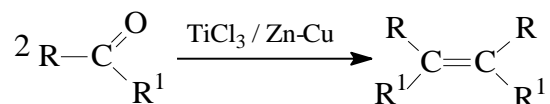
Metatezis preparativ kimyoda juda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Grabbnsning tadqiqot guruhi olefinlar metatezisida yangi turdagi Ru alkiliden kompleksi katalizatorlarini ishlab chiqdilar. Shrok alkenlar metatezisida birinchi marta metallorganik katalizatorni qo'llagan (1990y). Metatezis Ru li katalizator ishtirokida suvli eritmada ham amalga oshirilgan (2008y).

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

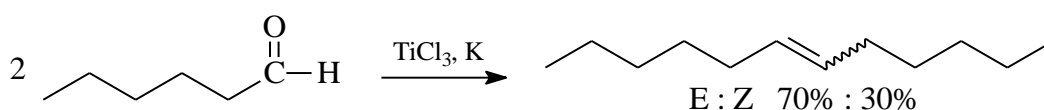


Reaksiya natijasida *trans*- va *trans*-izomerlar aralashmasi olinsa ham, odatda, termodinamik barqaror *trans*-izomer ulushi ko'proq bo'ladi.

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

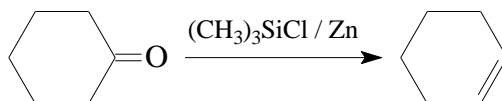


Qaytaruvchilar sifatida $\text{TiCl}_3/\text{Zn-Cu}$, $\text{TiCl}_3/\text{K/TGF}$ yoki LiAlH_4 ishlatiladi (Mak-Murri reaksiyasi). Ichkimolekulyar reaksiyalarda asosan E va Z-alken izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi.

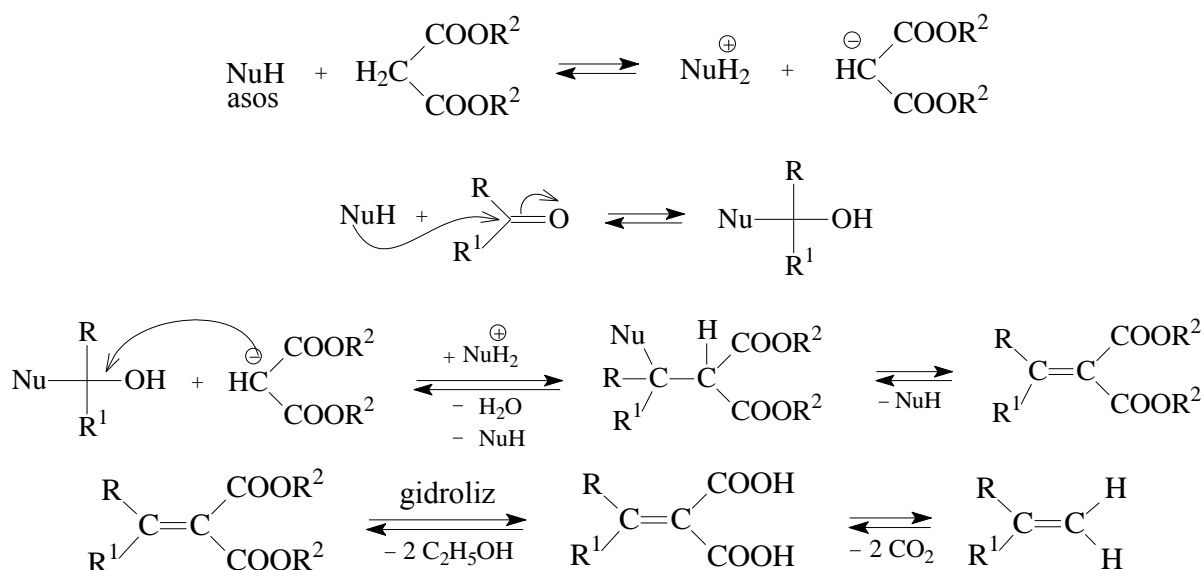


Reaksiyada dastlab 2ta radikal o'zaro birikadi va Ti tutgan 1,2-dioksi-mahsulot hosil bo'ladi, so'ngra kislorod chiqib ketadi.

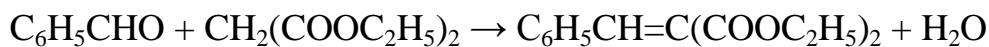
Tsiklik ketonlarni xlorometilsilan va Zn yordamida qaytarib tsikloalkenlar sintez qilinadi:



7. Knyovenagel (Knoevenagel) reaksiyasi – aldegid yoki ketonlarning faol metilen guruhi tutgan birikmalar bilan asoslar ishtirokidagi kondensatsiyasidan etilen hosilalarini olish:

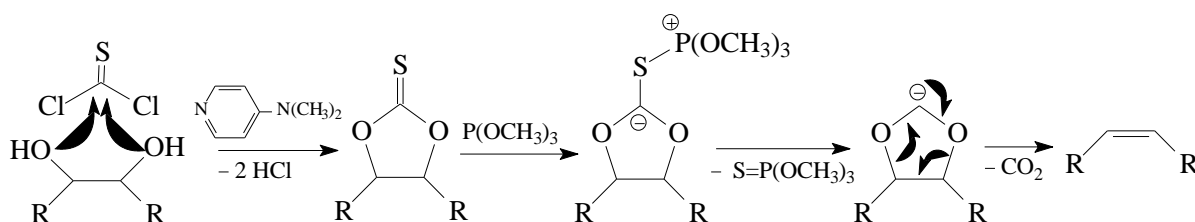


Masalan, benzaldegidning malon kislotasi dietil efiri bilan piperidin ishtirokidagi kondensatsiyasidan dolchin kislotasi hosilari olinadi. Ularning gidrolizi va dekarboksillanishidan alken sintez qilinadi:

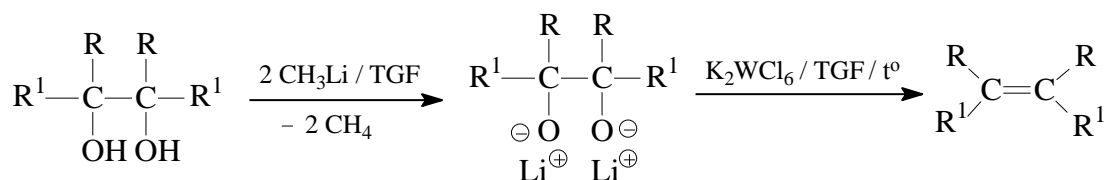


Reaksiyada malon efiri o'rnida CH_3CN , CH_3NO_2 , $\text{LiCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ kabi birikmalar ham qatnashadi. Knyovenagel kondensatsiyasi organik sintezda, kimyo-farmatsevtika va parfyumeriya sanoatida keng ishlatiladi.

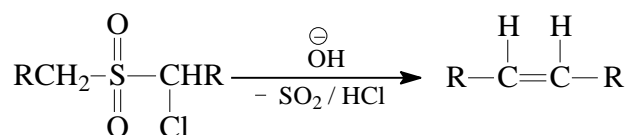
8. *tsis*-Alkenlar sintez qilish (Kori-Uinter) usulida vitsinal dioldan tiofosgen ta'sir ettirib olingan tionkarbonat trimetilfosfit bilan qizdirib parchalanadi.



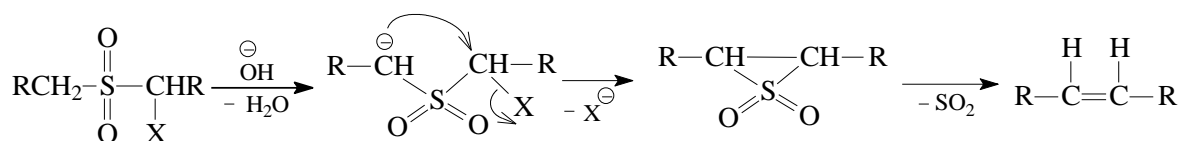
Usul fazoviy noqulay bo'lgan (masalan, *tsis*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) alkenlarni yuqori unumlarda olish imkonini beradi. Vitsinal diollarni $\text{CH}_3\text{Li}/\text{K}_2\text{WCl}_6/\text{TGF}$ ta'sirida ham (*sin*-eliminirlanish) alkenlarga o'tkaziladi:



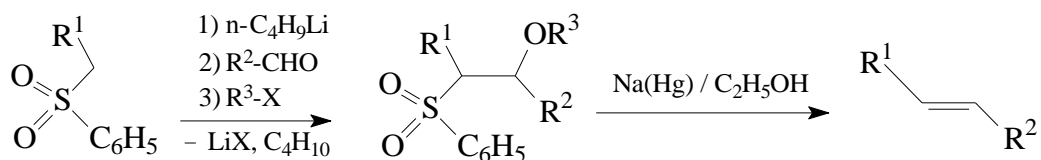
9. α -Galogensulfonlarning asoslar bilan reaksiyasidan *tsis*- (ko'proq) va *trans*-olefinlar aralashmasi olinadi (Ramberg-Baklund).



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



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



3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Dastlabki alkenlar (etilen, propilen, butilen) - gazlar, tarkibidagi uglerod atomlari soni C_5 dan boshlab oson qaynaydigan suyuqliklar, C_{18} dan keyingilari esa qattiq moddalardir. Molekulyar massalari ortib borishi bilan suyuqlanish va qaynash temperaturallari ham ortadi. Chiziqli alkenlar tarmoqlangan izomerlariga nisbatan yuqoriroq temperaturalarda qaynaydi. *Tsis*-izomerlarning qaynash temperaturallari *trans*-izomerlikidan yuqori, suyuqlanish temperaturallari esa aksincha, past bo'ladi. *Trans*-izomerlar *tsis*-izomerlarga nisbatan barqarordir. Alkenlar suvda kam eriydi (ularning eruvchanligi tegishli alkanlarnikidan katta) va undan engil, boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi (metanoldan tashqari). Etilen va propilen tutovchi yorug' alanga berib yonadi. Alkenlar kam qutbli, ammo oson qutblanuvchan birikmalardir.

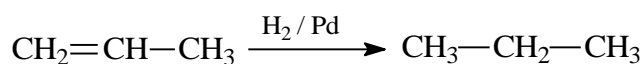
Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
C_2H_4	Eten (etilen)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-169	-104
C_3H_6	Propen (propilen)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} / \\ \text{C}=\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-186	-47
C_4H_8	Buten-1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} / \\ \text{C}=\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-130	-6
C_4H_8	<i>tsis</i> -Buten-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-139	4
C_4H_8	<i>trans</i> -Buten-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-105	1
C_4H_8	2-Metilpropen (izobutilen)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	-140	-7

Alkenlar reaksiyon qobiliyati yuqori birikmalardir. Ularning reaksiyalari asosan $\text{C}=\text{C}$ 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/molga 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, *elektrofil birikish* (электрофильное присоединение; electrophilic addition) 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 HI 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.



P. Sabate
(1854-1941)

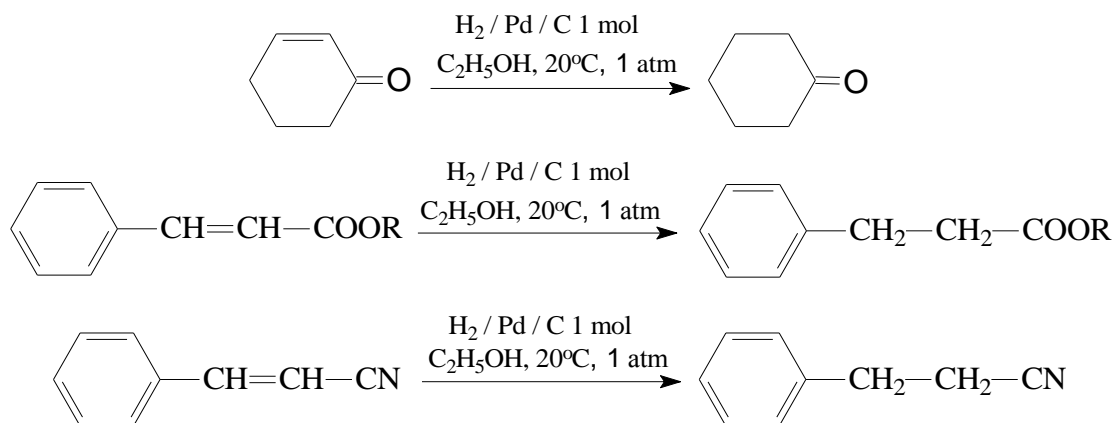
1912y Nobel mukofoti sovrindori P. Sabate (Sabatier)ning ilmiy ishlari metall kukunlari ishtirokida organik birikmalarni (etilenni Ag, Ni kukunlari ishtirokida) gidrogenlashga bag'ishlangan. Sabate bu reaksiyalarning katalizator yuza qatlamida vaqtinchalik, beqaror, oraliq birikmalar hosil bo'lishi bilan borishi mexanizmini taklif etgan.

Shuningdek, bu maqsadda Reney nikeli ham keng ishlatiladi.

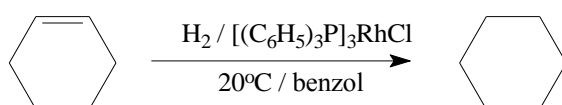
Reney nikeli - qattiq mikrokristall g'ovak Ni katalizatori bo'lib ko'pgina kimyo-texnologiya jarayonlarida ishlatiladi. Kulrang, yuqori darajada maydalangan kukunning tarkibida nikeldan tashqari Al bo'ladi va u H_2 bilan to'yintiriladi. Solishtirma yuzasi $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Reney nikeli xona haroratida havoda o'z-o'zidan alanganadi. Shuning uchun suv, spirt yoki benzin tubida saqlanadi. U gidrogenlashdan tashqari ayrim havo kislorodi bilan oksidlash jarayonlarida ham qo'llaniladi. Reney nikeli laboratoriya amaliyotida ko'p karra ishlatilishi mumkin. Uning katalizator sifatida Pt guruhi metallariga nisbatan faolligi kam, ammo ulardan ancha arzon. Reney nikelini olish uchun 1200°Cda Ni va Al aralashmasi suyuqlantiriladi, so'ngra Al ni yo'qotish uchun qotishmaga qaynoq NaOH ning 10-35 % eritmasi bilan ishlov beriladi. Qoldiq

H₂ atmosferasida “yuviladi” (Reney, 1926y). Shu usulda Co, Cu, Fe va boshqa metall katalizatorlari ham tayyorlanadi.

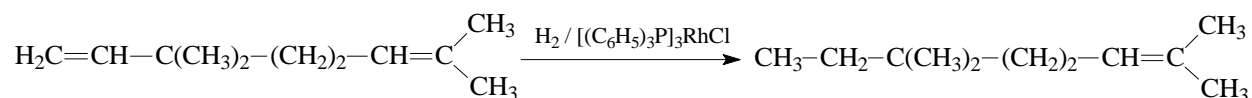
Alkenlardagi C=C qo’sh bog’i boshqa funktsional guruhlariga (C=O, COOR, C≡N) nisbatan oson gidrogenlanadi. Masalan, quyidagi sharoitlarda karbonil, tsian guruhlar yoki benzol halqa gidrogenlanishga uchramaydi:



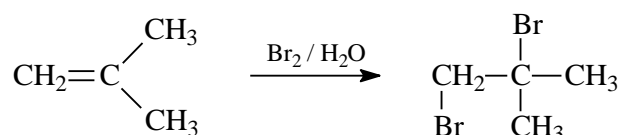
Zamonaviy organik kimyoda metall katalizatorlari sirtida gidrogenlash (*geterogen usul*) o’rnini tobora samarali bo’lgan (*gomogen*) eritmada metall komplekslarini qo’llash bilan gidrogenlash usuli egallamoqda. Geterogen katalizda uchraydigan alkenning izomerlanishi, C-C oddiy bog’larining uzilishi kabi salbiy holatlar gomogen katalizda sodir bo’lmaydi. Shunday katalizatorlardan biri tris-(trifenilfosfin)rodii xlorid (Uilkinson 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:

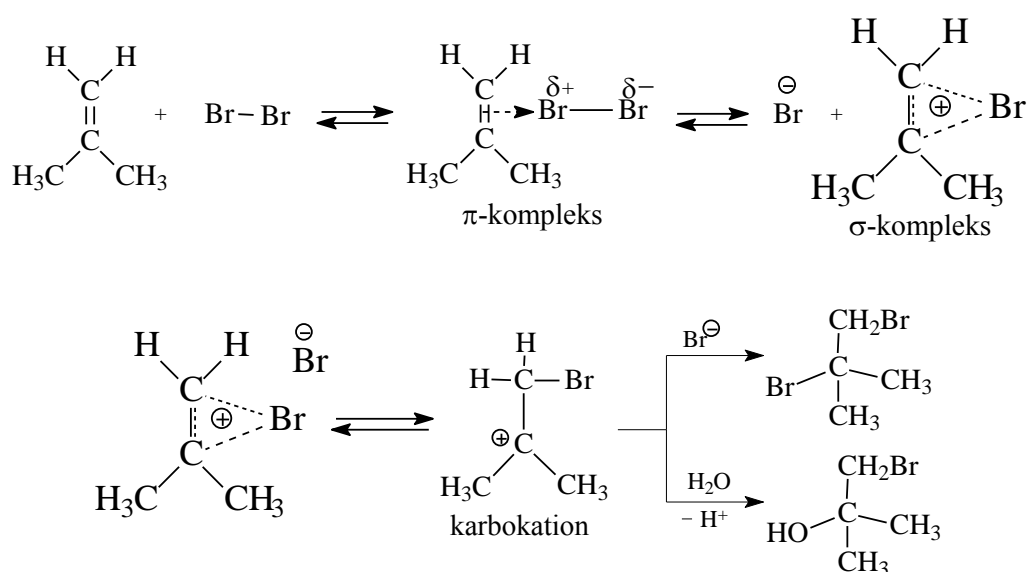


2. *Galogenlarning birikishi.* Alkenlarga galogenlar birikishidan o’zaro qo’shni uglerod atomlarida galogen bo’lgan digaloidalkanlar hosil bo’ladi.

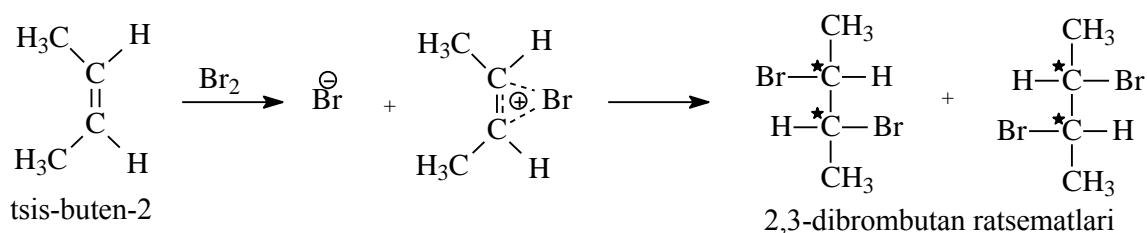


Reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida galogen saqlagan spirt $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ hosil bo'ladi. Alkenlarga xlor va bromning birikishi oson, yodning birikishi qiyin kechadi. Ftorning birikishi portlash bilan boradi.

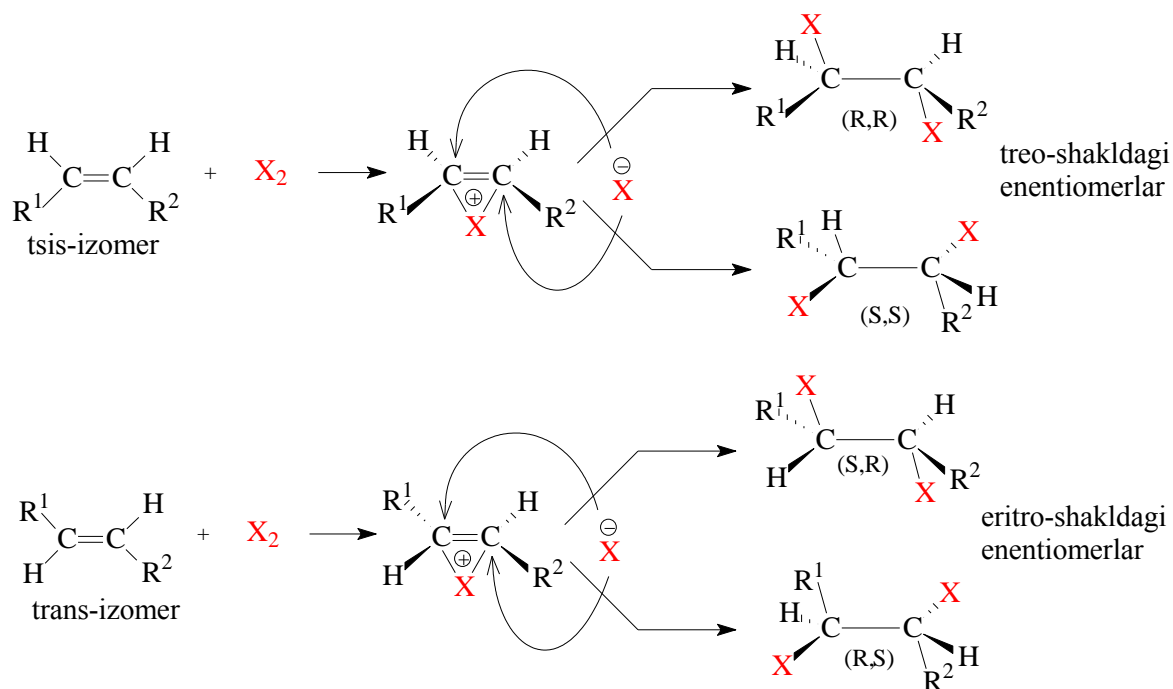
Elektrofil birikish mexanizmidan boradigan quyidagi reaksiyaning 1-bosqichida galogen molekulasini qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashib qutblanadi va π -kompleks hosil bo'ladi. So'ngra π -kompleksdan galogen anioni ajrab, u oniy (bromoniy) ionini - σ -kompleksni hosil qiladi. σ -Kompleks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



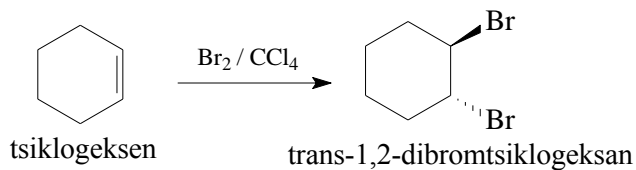
Brom anionining *trans*-holatda birikishi asimmetrik C^* atomiga ega bo'lgan dibromalkan hosil bo'lishi misolida ham tasdiqlanadi:



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

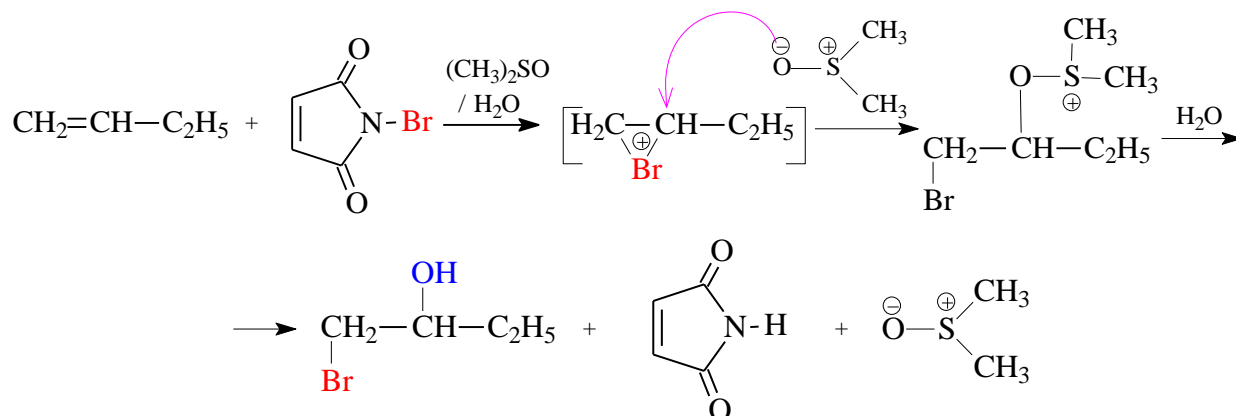


Alkenlarga brom birikishi to'yinmagan uglevodorodlar uchun sifat reaksiya hisoblanadi. **Qo'ng'ir** rangli bromli suv orqali alken o'tkazilganda uning rangi yo'qoladi:

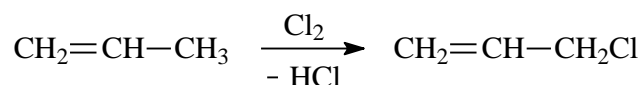


*- *Sifat reaksiya* – biror modda yoki funktsional guruhning mavjudligini isbotlash uchun tashqi alomat beruvchi reaksiya. Masalan, rang o'zgarishi, hid yoki gaz chiqishi, cho'kma hosil bo'lishi kabi reaksiyalar.

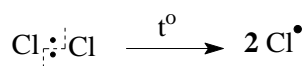
Alkenlarni DMSO va suv aralashmasida N-bromsuksinimid (BSI) ta'sirida bromlash yuqori unumlar bilan *bromgidrinlar* (1-brom-2-gidroksialkanlar) olish imkonini beradi:



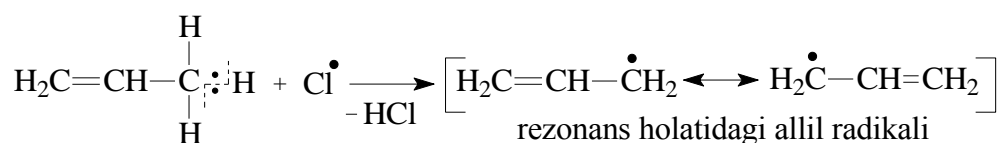
3. Alkenlarni radikal mexanizmida galogenlash mumkin. Masalan, gaz fazada, 500°C haroratda propilenga xlor ta'sir qildirilsa, reaksiya to'yingan uglerod atomida almashinish hisobiga boradi (*allil almashinish*).



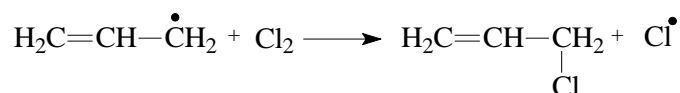
Reaksiya mexanizmi: 1) zanjir boshlanishi (initsirlanishi):



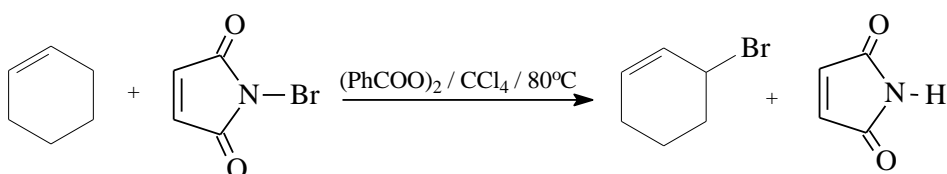
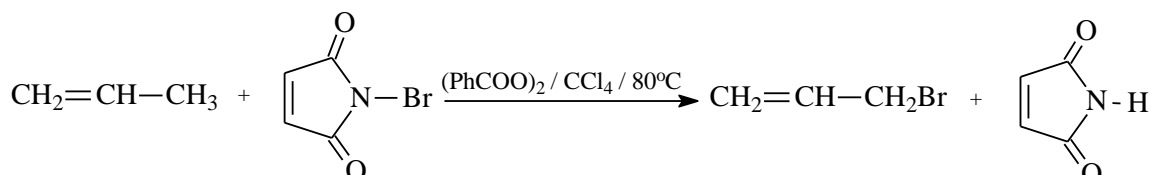
2) zanjir rivojlanishi:



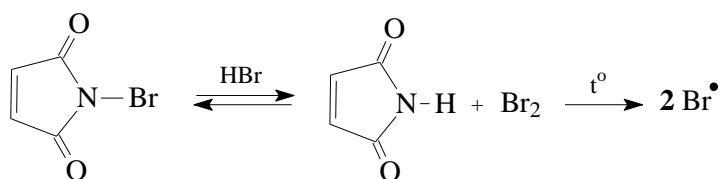
3) zanjirning davom etishi:



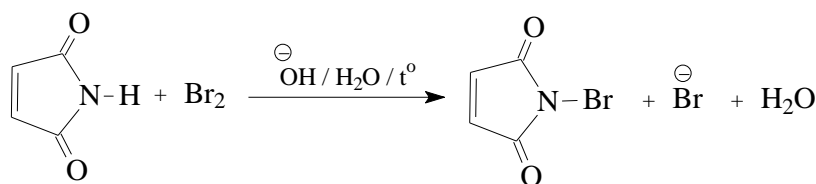
Allil holatga bromlash reaksiyasini benzoil peroksidi ishtirokida N-bromsuksinimid ta'sirida ham amalga oshirish mumkin (Tsigler):



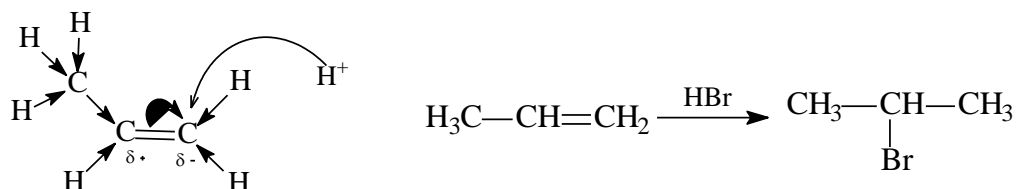
Reaksiya zanjiri dastlab oz miqdordagi HBr ta'sirida Br₂ hosil bo'lishi va uning qizdirish va peroksidlar ta'sirida radikallarga ajralishi bilan boshlanadi:



So'ngra oldingi reaksiya mexanizmi kabi davom etadi. BSI qahrabo kislotasining imidi (*suktsinimid*)ga ishqorning suvli eritmasida (5°C) brom ta'sir ettirish orqali olinadi:



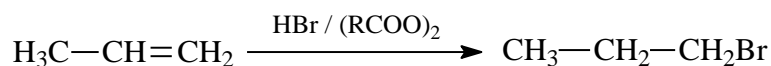
4. Alkenlarga *vodorod galogenidlarning birikishi* natijasida galogenalkanlar hosil bo'ladi. Nosimmetrik tuzilishdagi alkenlarga vodorod galogenidlar birikishida vodorod qo'sh bog'ning ko'p gidrogenlangan (vodorodi ko'p bo'lgan) uglerod atomiga birikadi (*Markovnikov qoidasi*).



Reaksiya galogenlarning birikishi kabi elektrofil birikish mexanizmidagi π - va σ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. U H^+ ning elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomiga hujumi bilan boshlanadi va alkenga galogen birikishi kabi davom etadi. Reaksiya davomida hosil bo'ladigan birlamchi va ikkilamchi propil kationlaridan ikkilamchisining barqarorligi yuqori. Uning musbat zaryadi qo'shni radikallar ta'sirida ko'proq barqarorlashadi.

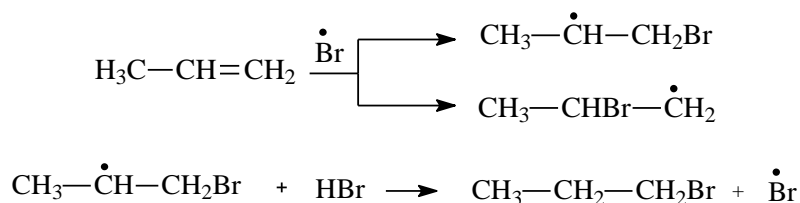


Peroksidlar ishtirokida esa HBr ning birikishi *Markovnikov qoidasiga teskari* yo'nalishda (*Karashning peroksidli effekti*) va radikal mexanizmda boradi.



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.

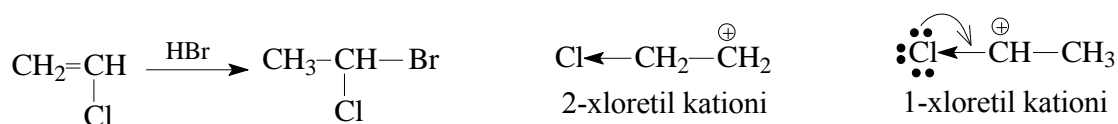




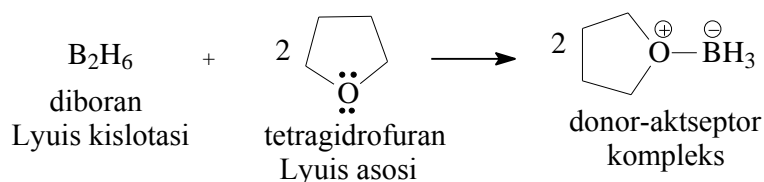
Qo'sh bog'iga CF_3^- , R_3N^+ kabi kuchli $-I$ ta'sirga ega guruhlar bog'langan alkenlarga vodorod galogenidlar birikishi ham Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



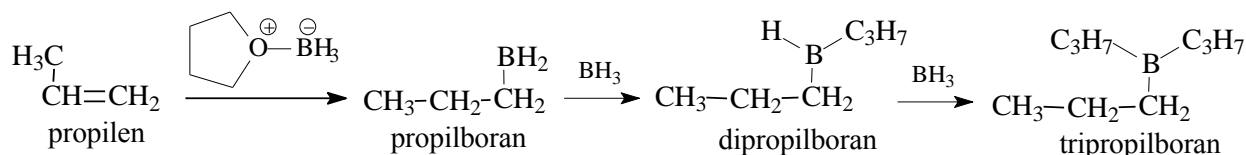
Ammo galogen atomi bevosita qo'sh bog'li uglerodda bo'lgan vinilxloridga birikish har doim Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Chunki xlor atomidagi $+M$ ta'sir tufayli 2-xloretil-kationiga nisbatan 1-xloretil-kationining barqarorligi katta bo'ladi:



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

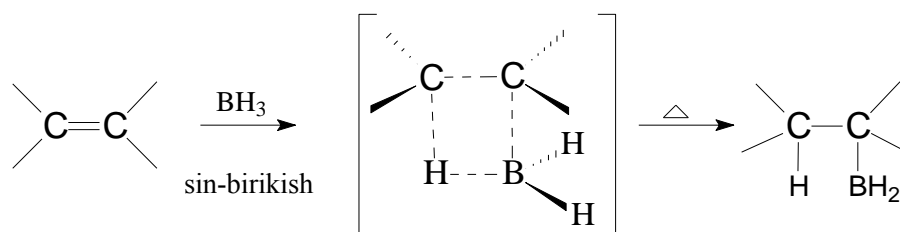


Kompleksdan osonlik bilan ajraladigan BH_3 yumshoq sharoitlarda alkenga deyarli to'liq birikadi. Reaksiya bosqichma-bosqich mono-, di- va trialkilboranlar hosil bo'lishi bilan boradi:

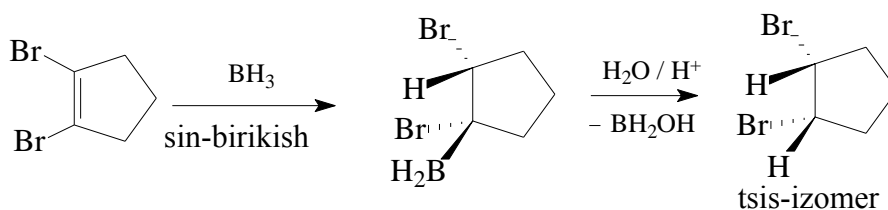


Boranning qo'sh bog'ga birikishi regiosektiv (*sin*-birikish; *syn* addition) ravishda Markovnikov qoidasiga teskari boradi, ya'ni bor atomi $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ning kam almashgan C atomiga birikadi. Yangi $\text{C}-\text{B}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog'lar qo'sh bog'ning bir

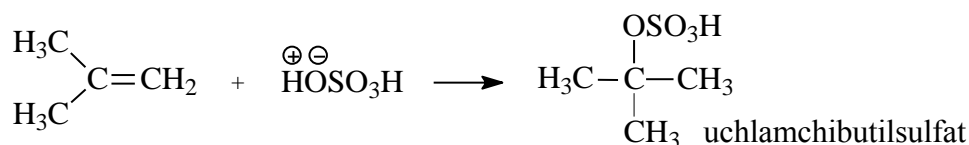
tomonida hosil bo'ladi. Reaksiya bir bosqichda 4 markazli o'tish holati orqali amalga oshadi:



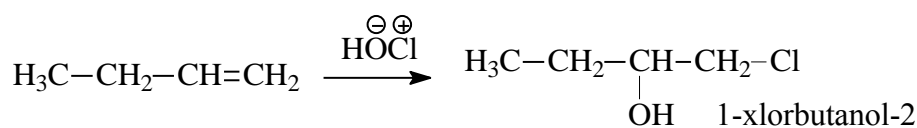
Olingan alkilboranlarga ishqoriy sharoitda H_2O_2 ta'sir qilinsa tegishli spirtlar, kislotali gidroliz qilinganda esa alkanlar hosil bo'ldi:



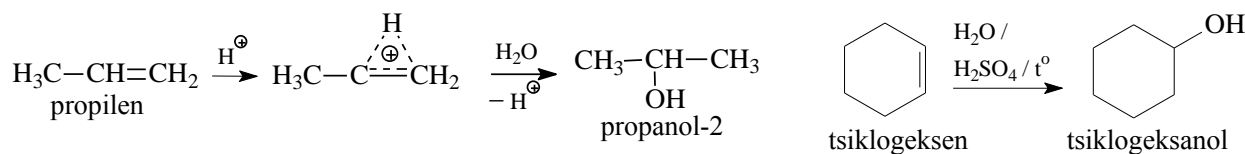
6. Sulfat kislotaning birikishi natijasida alkenlardan *monoalkilsulfatlar* - H_2SO_4 ning nordon efirlari hosil bo'ladi. Alkilsulfatlar qaynoq suv ta'sirida gidrolizlanib spirtlarga o'tadi:



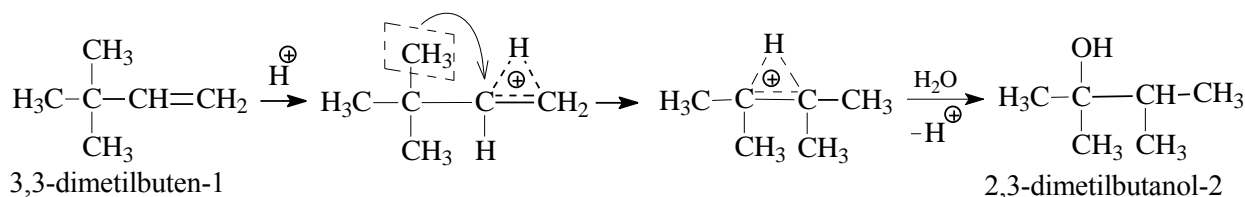
Alkenlarga H_2SO_4 , HClO ($\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$), ICl kabi elektrofil reagentlarning birikishi elektrofil mexanizmida boradi:



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



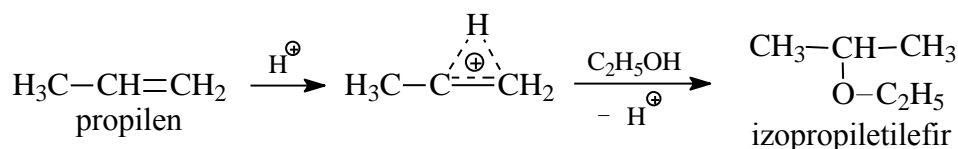
Qo'shbog'i yonida tarmoqlanishga ega bo'lgan alkenlarda oraliq hosil bo'ladigan karbokation nisbatan barqaror karbokationga qayta guruhlanadi, so'ngra tegishli spirt hosil bo'ladi:



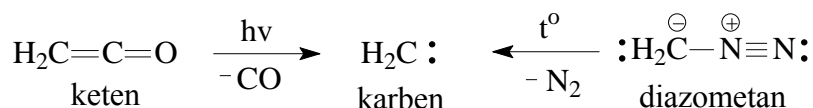
Etilen va propilenni gidratlash sanoat ahamiyatiga ega:



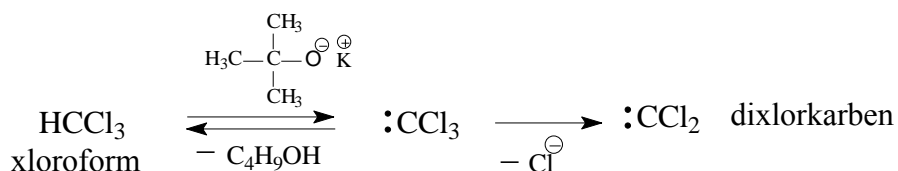
8. *Spirtlarning birikishi.* Mineral kislotalar ishtirokida alkenlarga spirtlar birikishidan oddiy efirlar hosil bo'ldi:



9. *Karbenlar va karbenoidlarning birikishi.* Yuqori reaksiyon qobiliyatli $:\text{CR}_2$ 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:

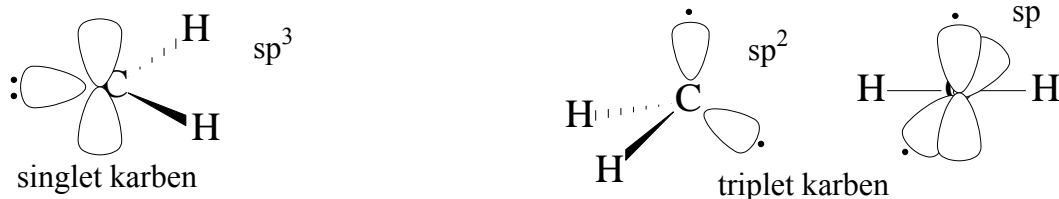


Kuchli asos ta'sirida xloroformdan dixelokarben olish mumkin:



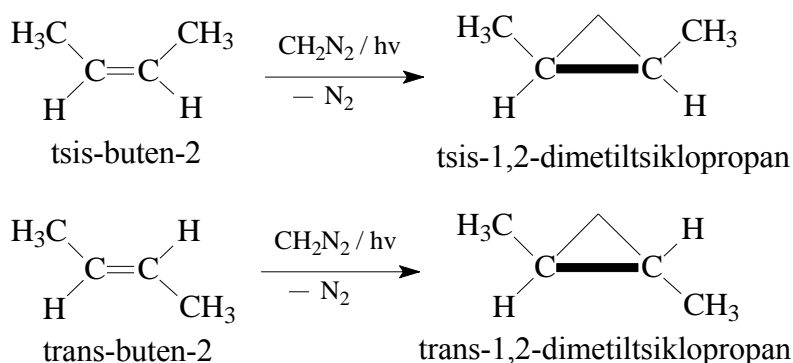
Karbenlar singlet va triplet shakllarda mavjud bo'ladi. Singlet shaklda uglerod atomi sp^2 -gibridlangan, ularda 2ta o'rinbosar va juft elektron joylashadi. Gibridlanmagan p-orbital esa bo'sh bo'lib, karben tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. Juft elektron hisobiga karben asoslik (masalan, kompleks hosil

qilishda donor sifatida) xossa, p-orbital hisobiga esa kislotaga va elektrofil xossalarga ega bo'ladi:



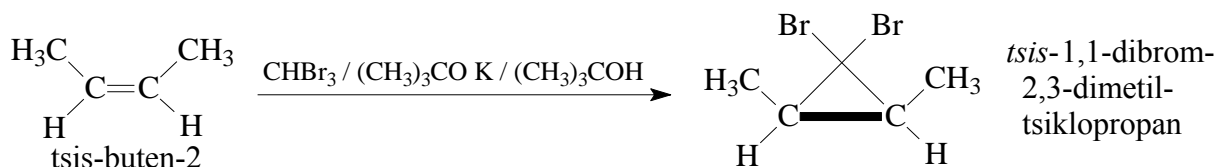
Triplet holatdagi karbenning uglerod atomi sp^3 - va sp -gibridlanish holatlarida bo'ladi. Singlet karbenlar tsiklobirikish reaksiyalarida sinxron mexanizmga stereospetsifik birikadi. Triplet karben birikishi esa ikki bosqichda boradi va stereospetsifik bo'lmaydi.

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



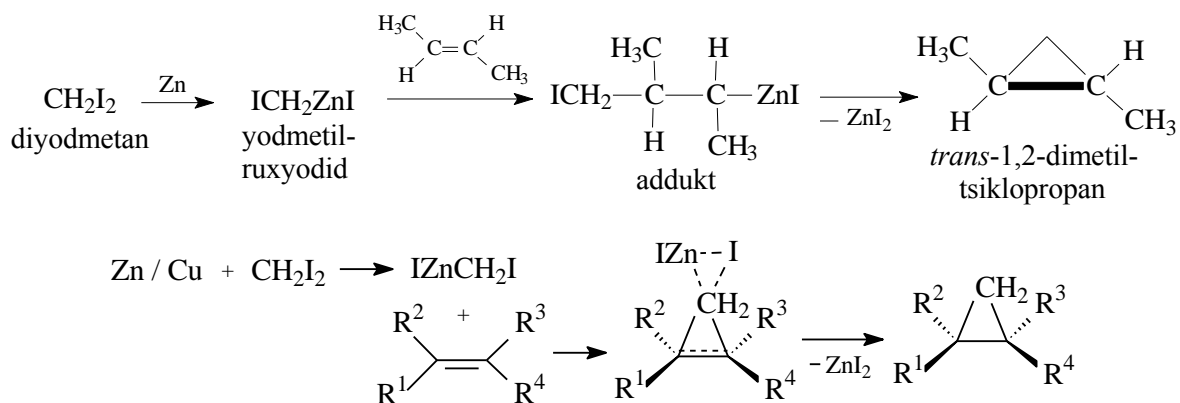
Reaksiya gaz fazada olib borilganida esa karben alken bilan ta'sirlashishdan oldin nisbatan barqaror triplet shaklga o'tadi, natijada reaksiya mahsulotlari sifatida *tsis*- va *trans*-1,2-dimetilsiklopropanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Suyuq fazada dixlor va dibromkarbenlarning alkenlarga birikishida ham konfiguratsiya saqlanadi:

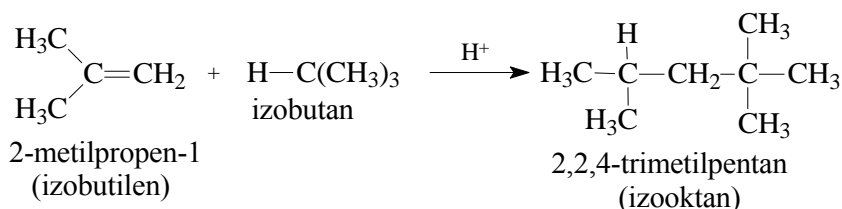


Mustaqil zarracha sifatida mavjudligi isbotlanmagan, ammo reaksiyalardagi hosil qiladigan oraliq mahsulotlarining tabiati karbenlarga o'xshash bo'lgan birikmalar *karbenoidlar* deb ataladi. Masalan, alkenlarga Zn va Cu kukunlari ishtirokida

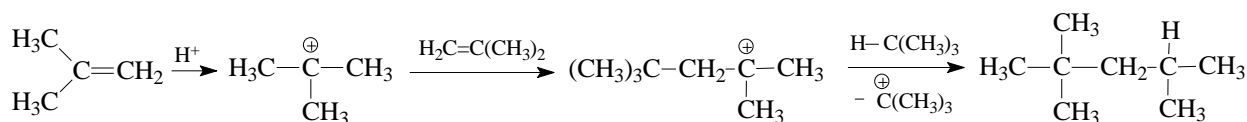
diyodmetan ta'sir qilinganida yodmetilruxyodid hosil bo'ladi va u karbenoid sifatida reaksiyada qatnashadi (Simmons-Smit reaksiyasi):



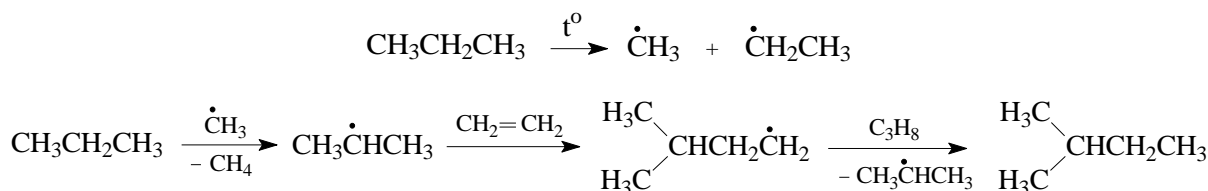
10. Alkenlarni sulfat yoki fosfat kislotasi ishtirokida *alkanlar bilan alkilash* mumkin. Birlamchi C atomi tutgan alkenning qo'sh bog'iga alkan birikshidan yuqori oktan sonli uglevodorodlar olinadi. Reaksiya sanoat ahamiyatiga ega:



Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

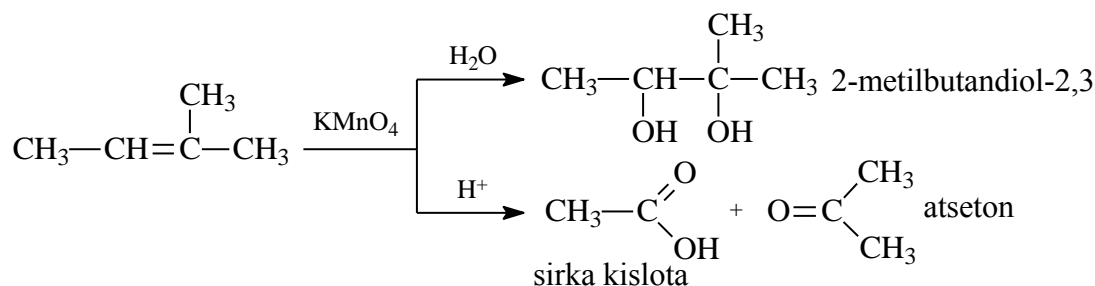


Yuqori harorat (500°C) va bosim (15-30MPa)da reaksiya radikal mexanizmida katalizatorlar ishtirokisiz ham sodir bo'ladi. Masalan, propan va etilenning reaksiyasidan izopentan (asosiy mahsulot), geksan, heptan va alkenlar aralashmasi olinadi. Reaksiya yo'nalishlaridan birining mexanizmi quyidagicha:



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

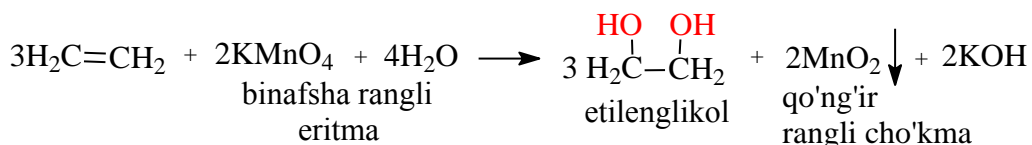
11. *Vagner reaksiyasi* – alkenlarga neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi ta'sir qilinganida qo'sh bog' o'rnida gidroksil guruhlar tutgan ikki atomli spirtlar (*glikollar*) hosil bo'ladi. Kislotali muhitda KMnO_4 bilan oksidlanganida alkenlar qo'sh bog' o'rnidan uzilish evaziga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



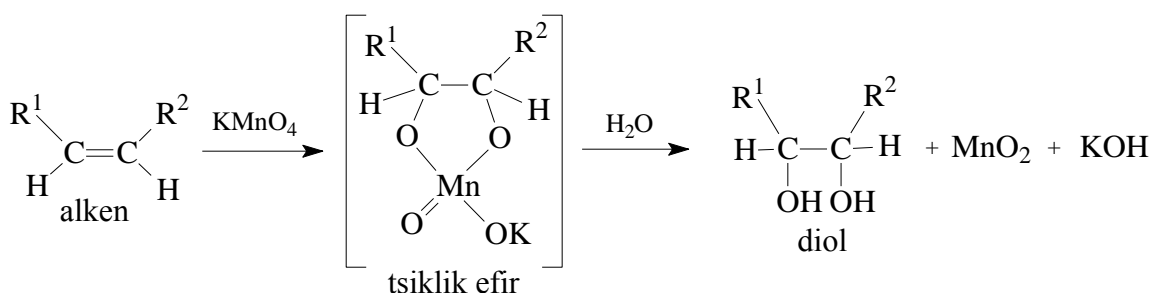
Oksidlovchilar sifatida $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ eritmalarini ham ishlatish mumkin. Dastlab hosil bo'ladigan ikki atomli spirtlar C-C bog'i uzilishi bilan oksidlanib ketonlar yoki karbon kislotalarga o'tadi.

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

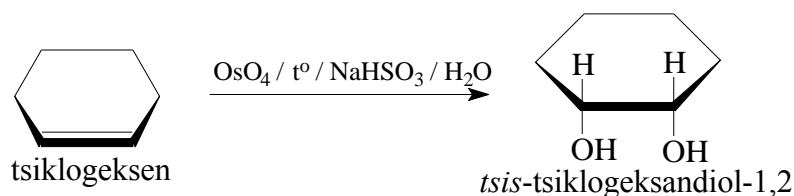
Kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'siri alkenlarga sifat reaksiya bo'lib, bunda eritmaning binafsha rangi yo'qoladi:



Reaksiya tsiklik permanganat efiri hosil bo'lishi va uning tezda gidrolizlanishi bilan boradi:



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

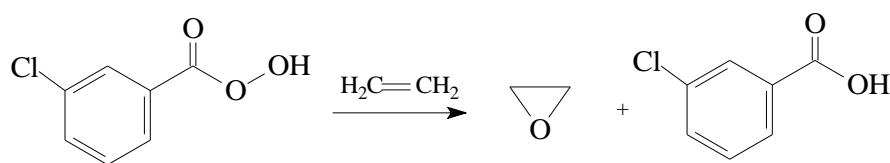


Reaksiyada oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan Os tutgan tsiklik efir tuzilishi KMnO_4 bilan hosil qilingan efir tuzilishiga o'xshash bo'ladi.

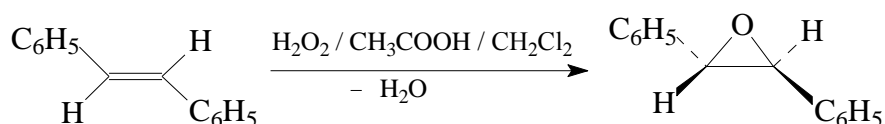
Etilenni Ag katalizatorligida havo kislorodi ta'sirida oksidlab, etilenoksid sintez qilinadi (Lefort, 1931y). Boshqa alkenlar ham shu tarzda oksidlanganda *epoksidlar* hosil bo'ladi:



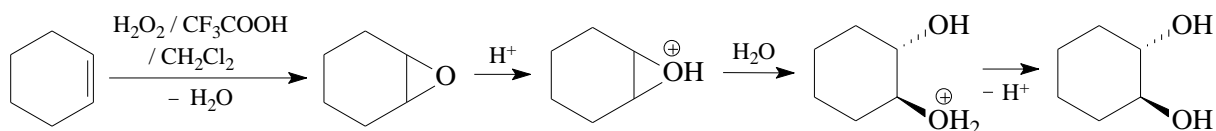
Oksidlovchilar sifatida peroksikislotalar (peroksibenzoy yoki *meta*-xlorperoksibenzoy kislotalar) ham ishlatiladi.



Peroksikislotalar reaksiyon aralashmada H_2O_2 va karbon kislotadan hosil qilinishi mumkin:



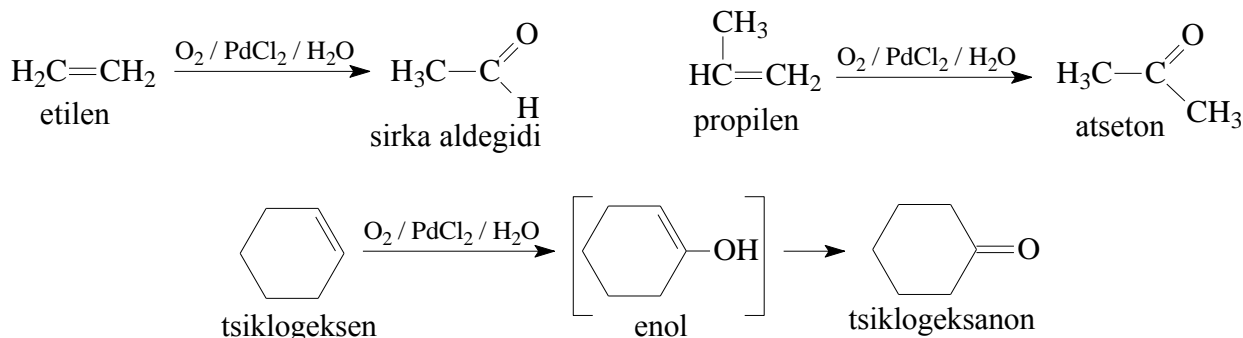
Alkenlarni epoksidlash *anti*-gidroksillash imkonini beradi.



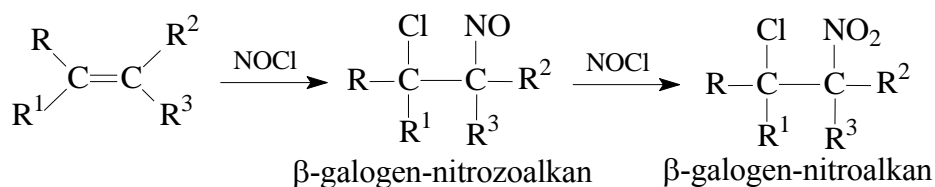
Vodorod peroksid bilan gidroksillash kam miqdordagi OsO_4 ishtirokida olib borilganda *sin*-gidroksillash, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 ishtirokida *anti*-gidroksillash mahsulotlari hosil bo'ladi.

Alkenlarni kislotali sharoitda Pd tuzlari ishtirokida oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, uglerod atomlari soni o'zgarmagan holda aldegid va

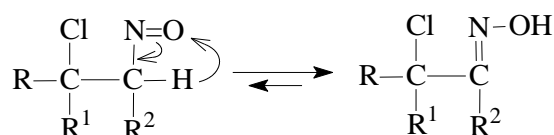
ketonlar olish imkonini beradi. Shu usulda etilendan sirka aldegidi, propendan atseton va tsiklogeksendan tsiklogeksanon olinadi:



12. Alkenlarga nitrozil xlorid NOCl birikishi 3 xil bo'ladi. Dastlab β -galogennitrozobirikma hosil bo'ladi. U ortiqcha NOCl ta'sirida nitrobirikmagacha oksidlanadi:



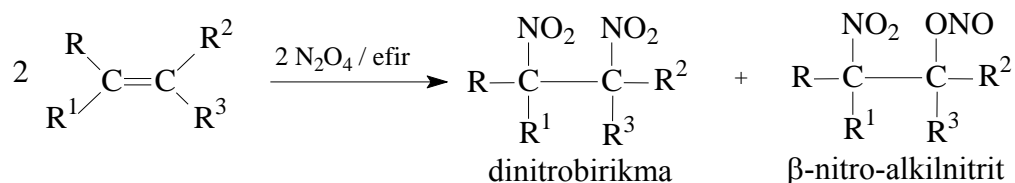
β -Galogennitrozobirikma azot atomiga bog'langan CH guruh bo'lmaganda barqaror, aks holda u oksimga tautomerlanadi.



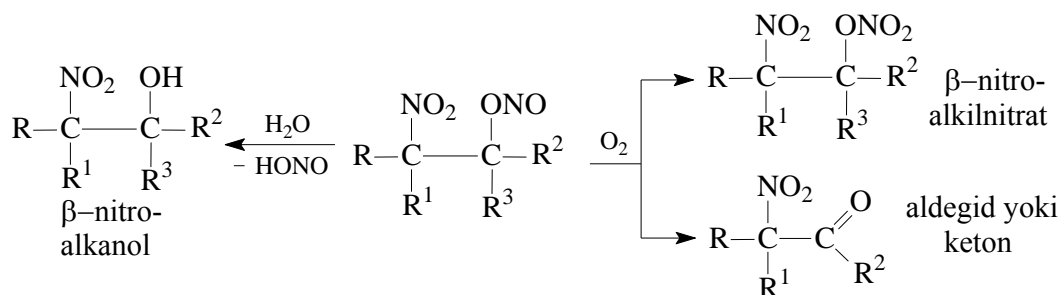
Reaksiya elektrofil mexanizmda Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, ya'ni NO ko'p gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi.

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

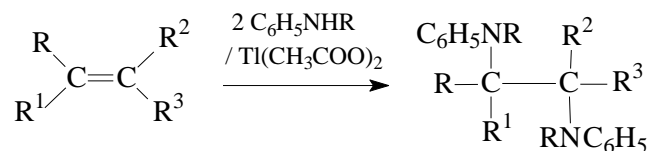
13. Olefinlarga N₂O₄ ta'sir ettirilganda vitsinal dinitrobirikma va β -nitroalmashgan alkilnitritlar hosil bo'ladi. Reaksiya oddiy yoki murakkab efir, alkan eritmalarida olib boriladi:



Reaksiya radikal mexanizmida $\cdot\text{NO}_2$ hujumi bilan boshlanadi. Reaksiya mahsulotlaridan dinitrobirikma barqaror, alkilnitrit esa reaksiya qobiliyati yuqori birikmadir. U suv yoki spirt ta'sirida gidrolizlanadi, kislorod ta'sirida oksidlanadi:

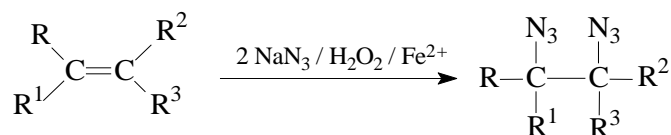


14. Birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlarning $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ishtirokida alkenlarga birikishidan *vitsinal diaminlar* hosil bo'ladi.

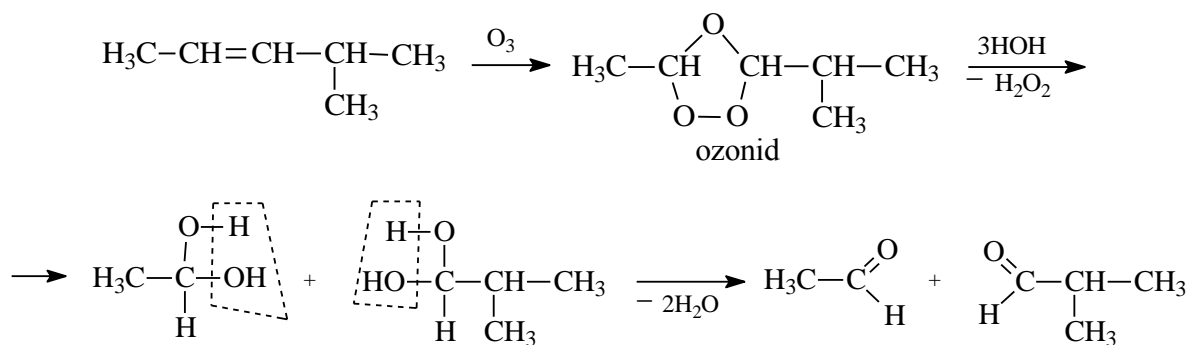


Birlamchi alifatik aminlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

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.

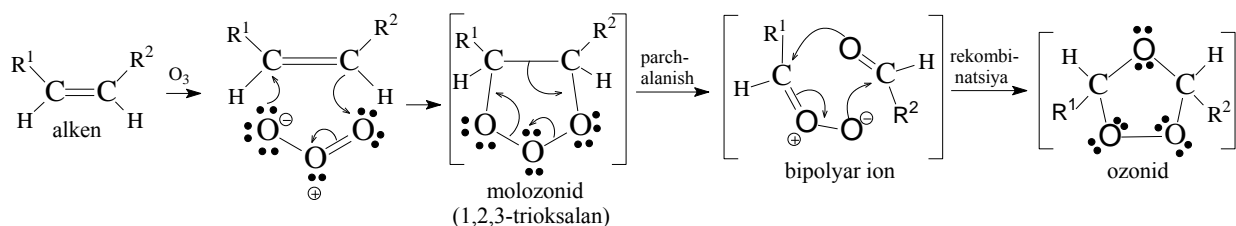


15. Alkenlar ozon ta'sirida kuchli portlovchi kristall moddalar – *ozonidlarni* hosil qiladi. Ularning gidrolizidan aldegid va ketonlar olinadi. Reaksiya mahsulotlari asosida dastlabki alkenning tuzilishini aniqlash mumkin. Masalan:



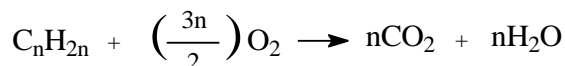
KMnO_4 va O_3 ta'siridagi reaksiyalar *tsis-birikish* hisobiga oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Alkenga dastlab O_3 birikishidan molozonid (1,2,3-trioksolan)

hosil bo'ladi (Krige). U beqaror bo'lib, halqa parchalanadi va bipolyar ion (karboniloksid) orqali normal ozonidga (1,2,4-trioksolan) o'tadi (*parchalanish-rekombinatsiya mexanizmi*):



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* (полимеризация; polymerization) – yangi $\text{C}-\text{C}$ bog'larining hosil bo'lishi hisobiga kichik molekulali 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* Tsigler va Nattalar tomonidan yo'lga qo'yildi.



K. Tsigler
(1898-1973)

1963y. Nobel mukofoti sovrindori K. Tsigler (Ziegler) yuqori molekulyar polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida tadqiqotlar olib borgan.



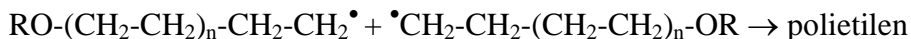
J. Natta
(1903-1979)

1963y. Nobel mukofoti sovrindori J. Natta yuqori molekulyar polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida ishlagan.

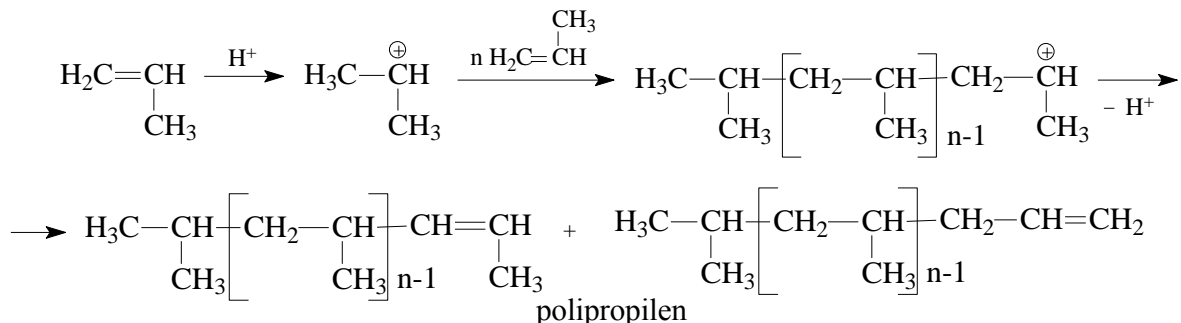
Radikal mexanizmida boradigan polimerlanish yordamida *yuqori bosim polietileni, polivinilxlorid va teflon* olinadi. Masalan, polietilen olish mexanizmi quyidagicha:

- 1) zanjirning boshlanishi (initsirlanish): $\text{ROOR} \rightarrow 2 \text{RO}^\bullet$
- 2) zanjirning o'sishi: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{RO}^\bullet \rightarrow \text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$
- 3) zanjirning rivojlanishi: $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet + n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$

4) zanjirning uzilishi:

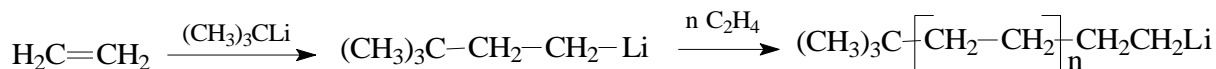


Kation polimerlanish oraliq mahsulotlar sifatida karbokationlar hosil bo'lishi bilan, odatda, kislotalar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , AlCl_3 va b.) ishtirokida boradi:

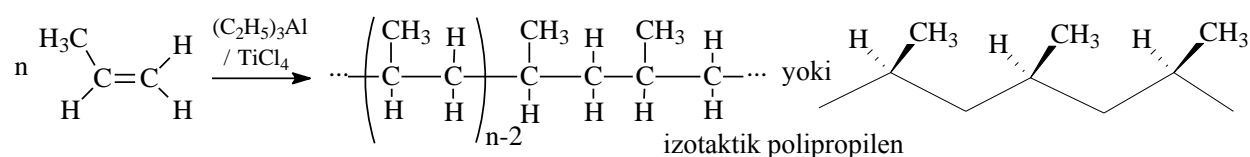


Radikal va ion polimerlanishda yon zanjirlar betartib joylashgan (*nostereoregulyar, ataktik*) polimerlar olinadi. Ularning mustahkamligi kam va saqlanish muddati qisqa.

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

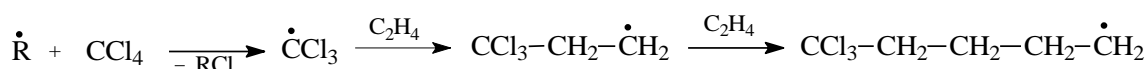


Koordinatsion polimerlanish usulida izotaktik (fazoviy tartiblangan – stereoregulyar) polipropilen – barcha CH_3 guruhleri bir xil fazoviy holatni egallagan, yuqori mustahkamlikka ega bo'lgan polimer olish mumkin:

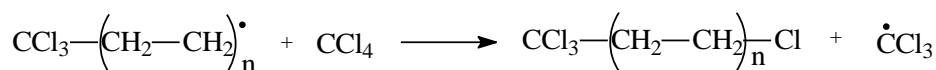


Ushbu usulda yuqori zichlik va suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan *past bosim polietileni* olinadi.

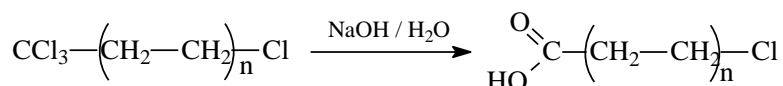
Etilenning uglerodto'rtxlorid bilan birgalikda polimerlanishi (*sopolimerlanish*) *telomerlanish* deyiladi. Bunda initsiator ta'sirida CCl_4 dan hosil bo'lgan $\bullet\text{CCl}_3$ radikallari etilenning zanjirli polimerlanishini boshlab beradi.



Polimer radikali boshqa CCl_4 molekulasini bilan to'qnashganida zanjir uziladi.



Bunday polimerlanishda olinadigan molekulyar massasi katta bo'lmagan mahsulotlar *telomerlar* deb ataladi. Ular gidroliz qilinganda xlor tutgan karbon kislotalar hosil bo'ladi.



Navoiyazot. O'zbekistonning "Navoiy" erkin iqtisodiy industrial zonasida polietilen quvurlar va ularni butlovchi qismlar ishlab chiqariladi. Bu erda optik tolali kabellar ishlab chiqariladi. O'z faoliyatini 1964y mineral o'g'itlar ishlab chiqarishdan boshlagan OAJ "Navoiyazot" (Navoi sh.) korxonasi 2012 yili polivinilxlorid (50 ming.t), poliakrilonitril tolasidan eshilgan bog'ich (jgut), shtapel, sirka kislotasi (99.5% va 70%), atsetilen (23 ming.t), karbamid (1 mln.t), tiomochevina (1400 t), poliakrilamid-gel (1000 t), polipropilen xaltalari (20 mln.dona) ishlab chiqarilgan. Rejaga ko'ra korxonada metanol, dimetilefir, siqilgan gaz, olefinlar va ularni qayta ishlash mahsulotlari (umumiy 0.5 mln. t/y), monoxlorsirka kislotasi (2500 t/y) ishlab chiqarish mo'ljallagan. Hozirda korxonada 130dan ortiq turdagi mahsulot ishlab chiqarilmoqda.

Polietilen modeli

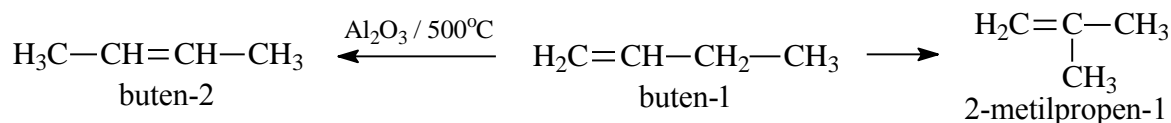


Quvurga polivinilxlorid tuba yotqizilishi (o'rtada)

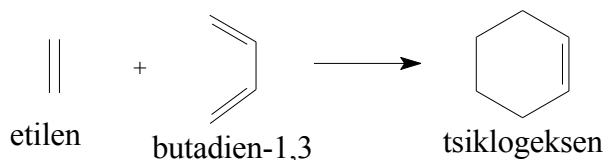


Polivinilxlorid modeli

13. *Alkenlar qizdirish yoki katalizatorlar ta'sirida izomerlanadi.* Bunda qo'sh bog' o'rnining o'zgarishi yoki uglerod zanjirining tarmoqlanishi kuzatiladi:

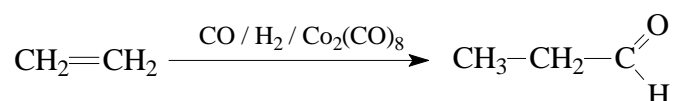


14. *Dien sintezi.* Tarkibida etilen fragmenti (*dienofil*) tutgan molekularlar *tsis-1,3-butadien* fragmentiga ega molekular bilan tsiklobirikish (Dils-Alder, $[4\pi+2\pi]$ *tsiklobirikish*) reaksiyasiga kirishadi. Reaksiya natijasida 6 a'zoli halqa hosil bo'ladi:

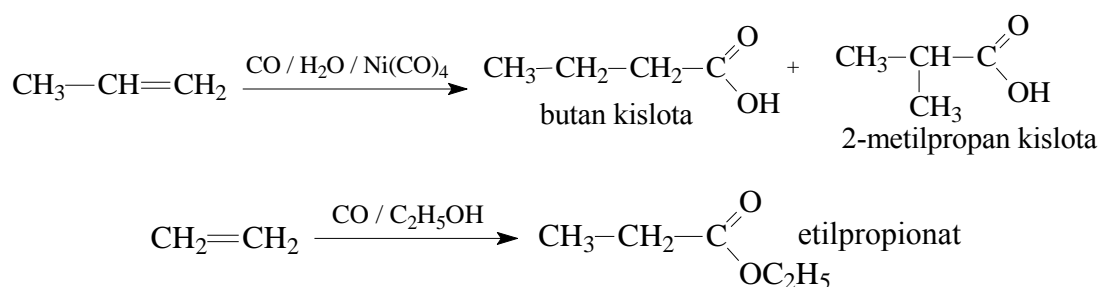


Dils-Alder reaksiyasida alken (dienofil) elektron aktseptor, dien esa elektron donor sifatida qatnashadi. Reaksiya inert erituvchilarda yoki erituvchilarsiz, 100-120°C haroratda olib boriladi.

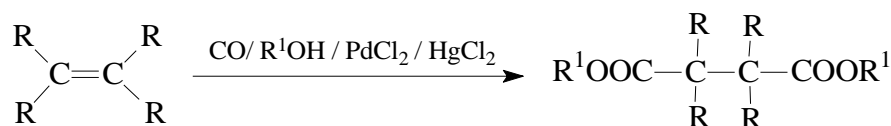
15. *Karbonillash (okso sintez, gidroformillash)*. Alkenlarning katalizator, yuqori harorat va bosim ta'sirida CO va H₂ ni biriktirishidan aldegidlar hosil bo'ladi (Royley):



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

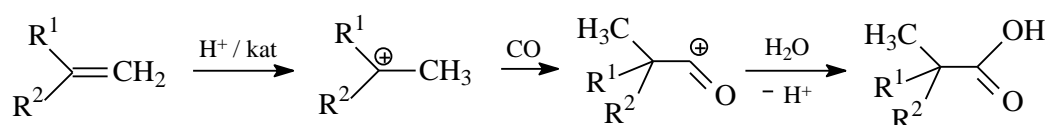


Sin-birikish bilan boradigan ushbu reaksiyalarda PdCl₂/HgCl₂ katalizatorlarini qo'llab qahrabo kislotasining murakkab efirlari sintez qilinadi.



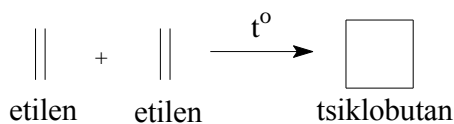
Shunga o'xshash reaksiya yordamida alkinlardan almashgan malein kislotasining murakkab efirlarini olish mumkin.

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

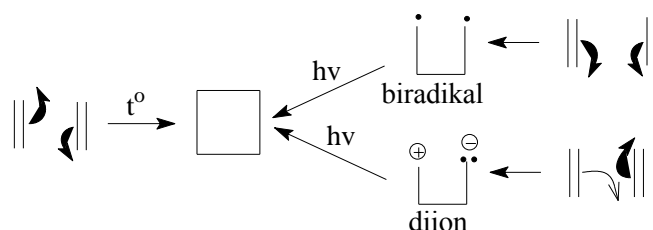


Reaksiya yuqori bosim va 0-50°C temperaturada, H₃PO₄ yoki BF₃ katalizatori ishtirokida boradi. Shu usulda sanoatda 2,2-dimetilpropan-, -butan- va -pentan kislotalari olinadi.

16. *Tsiklodimerlanish reaksiyasi*. Tsiklobirikish reaksiyasi tsiklik 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 $[2\pi+2\pi]$ *tsiklobirikish* turiga kiradi:



Bu turdagi reaksiyalarga asosan $F_2C=CHal_2$, allen, keten, degidrobenzol, enaminlar kirishadi. Reaksiya erituvchisiz amalga oshiriladi. Reaksiya uchun peritsiklik (termik), biradikal va diion (fotokimyoviy) hosil bo'lishi bilan boradigan 3 xil mexanizm taklif etilgan:

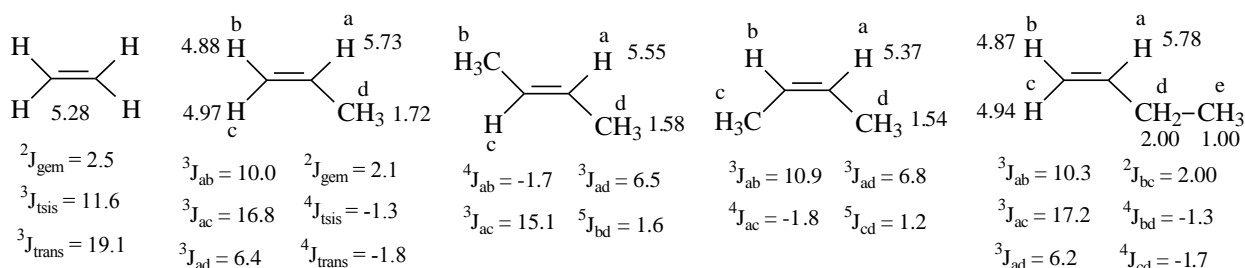


4. Qo'sh bog'ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari

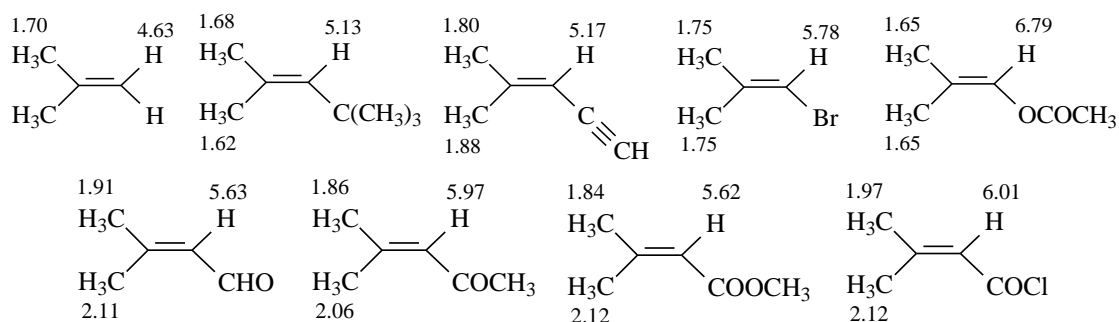
Odatda qo'sh bog'ning mavjudligi bromli suvning rangsizlanishi yoki $KMnO_4$ eritmasining **binafsha** rangi o'chib, **qo'ng'ir** (MnO_2) cho'kmaga o'tishi bilan isbot qilinadi. Ammo bu usullar alkenlarni boshqa qo'sh bog'li birikmalardan ajratish imkonini bermaydi. Qo'sh bog' mavjudligini isbotlash spektroskopik usullarda amalga oshiriladi. To'yinmagan birikmalar UB-nurni 165-200nm sohada yutadi. Masalan, etilen molekulasi 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 180nm sohasida yutilish kuzatiladi. UB-spektrining 171-200nm sohasidagi yutilishlarni qayd qilish qiyinligi sababli UB-spektroskopiya alkenlar identifikatsiyasida deyarli ishlatilmaydi (kon'yugirlangan polienlardan tashqari).

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

^1H YaMR-spektrida vinil guruhi protonlarining signallari 4.5-6.5m.u. sohasida kuzatiladi. Vinil guruhga qo'shni $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-}$ va CH- guruhlarining protonlari signallari kuchsiz maydon tomon 1m.u. gacha siljiydi. Alkenlarning dastlabki vakillari ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:



Almashgan izobutenlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

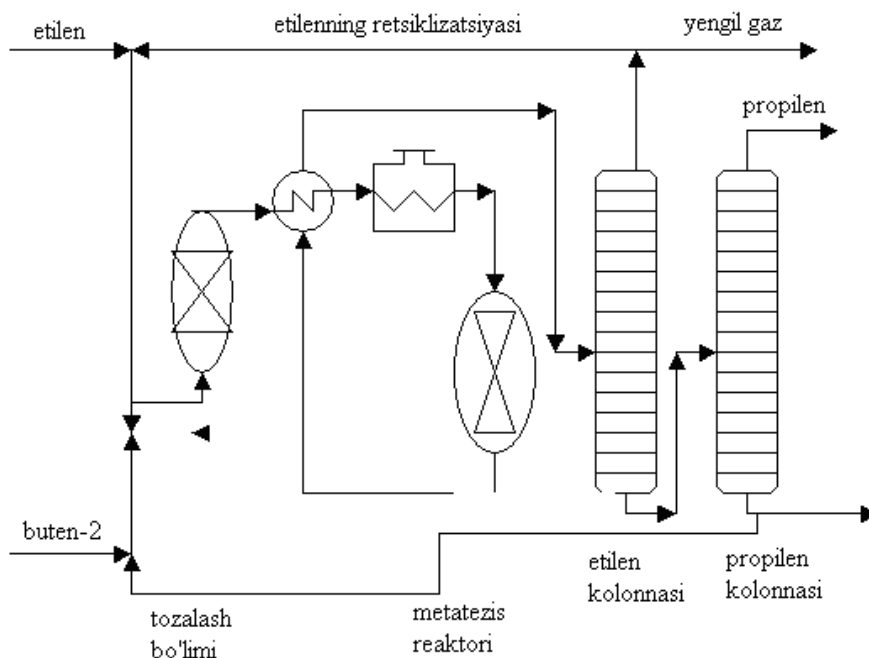


Alkenlarning mass-spektrida molekulyar M^+ ionlarning intensivligi alkanlarnikiga nisbatan yuqori bo'ldi. Alkenlar tuzilishini aniqlashning mass-spektrometrik tezkor-usuli mavjud. Bunda alkenning vodorod oqimida (kat. Pt, Pd) tegishli alkanga o'tishi gaz xromatografi va mass-spektrometr orasiga o'rnatilgan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

5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Alkenlar organik sintezning muhim xom ashyolaridan biri hisoblanadi. *Etilen* C_2H_4 rangsiz, hidsiz gaz, suvda kam eriydi. U polietilen, etil spirti, etilenglikol, vinilxlorid, dixlorektan, stirol, etilen oksidi, etanolamin, dioksan, sirka aldegi 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 $100 \cdot 10^6$ tonna atrofida ishlab chiqariladi. Uning asosiy qismi polietilen olish uchun sarflanadi.



etilen va buten-2 metatezisidan propilen sintez qilishning texnologik sxemasi

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'lga qo'yilgan (1985y).

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

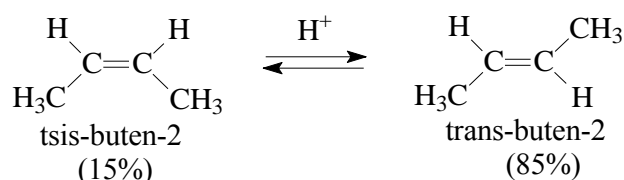
Alkenlar *tsis-trans*-izomerlarining xossalari farqlar

Oddiy C-C bog'i atrofida aylanish katta energiya talab qilmaydi. Masalan, etanda bu qiymat $\sim 12 \text{ kJ/mol}$ ga tengligi aytib o'tildi. Bunday aylanish uchun esa molekulaning issiqlik harakati etarlidir.

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 tutgan alkenlarda *tsis-trans*-izomeriya kuzatiladi. Bu izomerlar o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi bo'yicha bir-biridan farq qiladi.

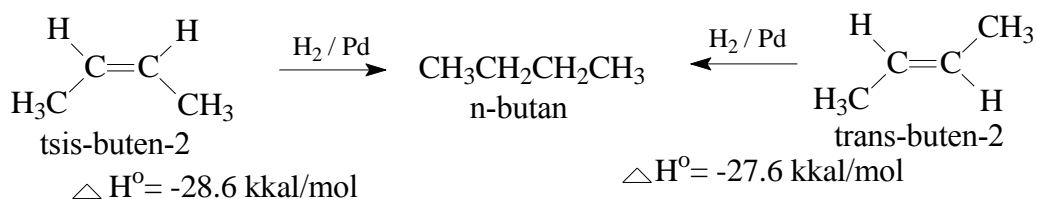
suyuq.T	<i>tsis</i> -buten-2 -139°C	<i>trans</i> -buten-2 -105°C	<i>tsis</i> -dixloreten -80.5°C	<i>trans</i> -dixloreten -49.4°C
qayn.T	+4°C	+1°C	+60°C	+47.5°C

Moddaning umumiy erkin energiyasi uning fizik konstantalarini belgilaydi (qaynash va suyuqlanish temperaturalari, eruvchanligi va b.). Moddaning ichki energiyasini belgilashda alohida atom yoki guruhlar orasidagi masofa muhim ahamiyatga ega. *Tsis*- va *trans*-izomerlarda o'rinbosarlar orasidagi masofalar turlicha bo'lib, ular turli xil xossalarni namoyon qiluvchi boshqa-boshqa moddalar hisoblanadi. *Tsis*- va *trans*-buten-2 moddalarini katalitik miqdordagi H₂SO₄ ishtirokida qizdirilganida bir xil tarkibli quyidagi muvozanat o'rnatilishi aniqlangan:



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

Tsis- 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 reaksiyalarining ΔH^0 qiymati ikkala izomerning 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'rinli bo'ladi. Bu holda sp³C-Csp²

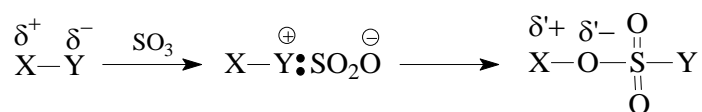
bog'i sp^3C-Csp^3 bog'iga nisbatan ko'proq qoplashish evaziga mustahkam bo'lishi, ikkita sp^3C-Csp^2 bog'lariga ega buten-2 ning bitta sp^3C-Csp^2 bog'i tutgan buten-1 ga nisbatan barqaror bo'lishiga olib keladi.



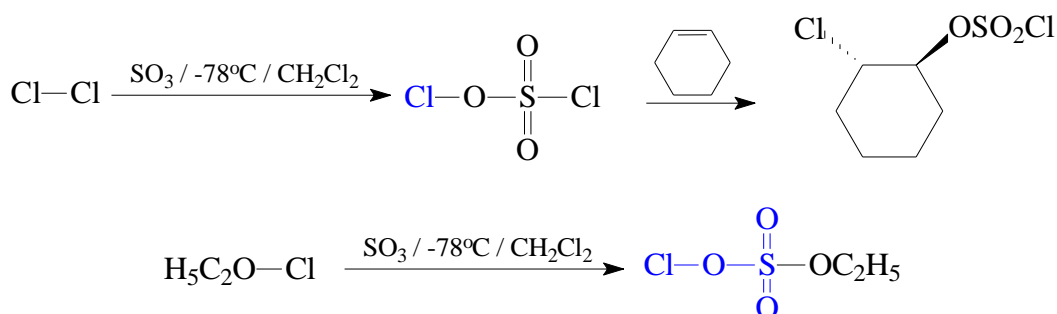
Reagent elektrofilligini oshirish usullari

Alkenga ion mexanizmda birikadigan X^+Y^- reagentning elektrofilligini reagentdagi Y^- zarrachani barqaror anionlarga (BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^- , FSO_3^-) almashtirish orqali oshirish mumkin. Masalan, sulfenxloridni $RSCl$ tegishli $RS^+BF_4^-$ yoki $RS^+SbF_6^-$ larga, simob atsetatni $(CH_3COO)_2Hg$ tegishli $(CF_3COO)_2Hg$ va $(CF_3SO_3)_2Hg$ larga almashtirish shunday natija beradi.

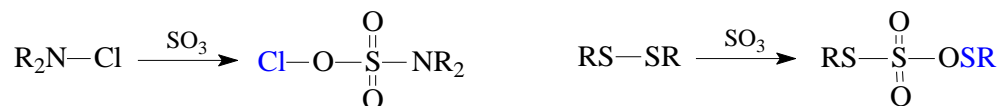
Boshqa usulda Lyuis kislotasi ishtirokida *elektrofil kataliz*dan foydalaniladi. Masalan, shu maqsadda alkenga elektrofil birikish SO_3 katalizatorligida olib boriladi (Zefirov, Kozmin va b.). Dastlab SO_3 Lyuis kislotasi sifatida ta'sir qiladi, so'ngra birikish mahsulotining qayta guruhlanishidan yangi reagent hosil bo'ladi:



Yangi reagent – sulfonat tarkibidagi X-O bog'i qutbliligi X-Y bog'i qutbliligidan SO_3Y zarracha Y ga nisbatan barqarorligi tufayli katta va u kuchli elektrofiledir. Cl_2 va C_2H_5OCl lardagi elektrofil zarrachalarning faolligini oshirish ham shunday sodir bo'ladi:



N,N-Dialkylxloraminlar va disulfidlar qo'sh bog'ga radikal mexanizmda birikadigan reagentlardir. Ularning SO_3 ta'sirida modifikatsiya qilinishi reaksiyaning elektrofil mexanizmda borishiga sabab bo'ladi.



Regioselektivlik (regioselective) – biror mahsulotning boshqalariga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'lishi. *Stereoselektivlik* (stereoselective) – fazoviy izomerlardan birining yuqori unumda hosil bo'lishi.

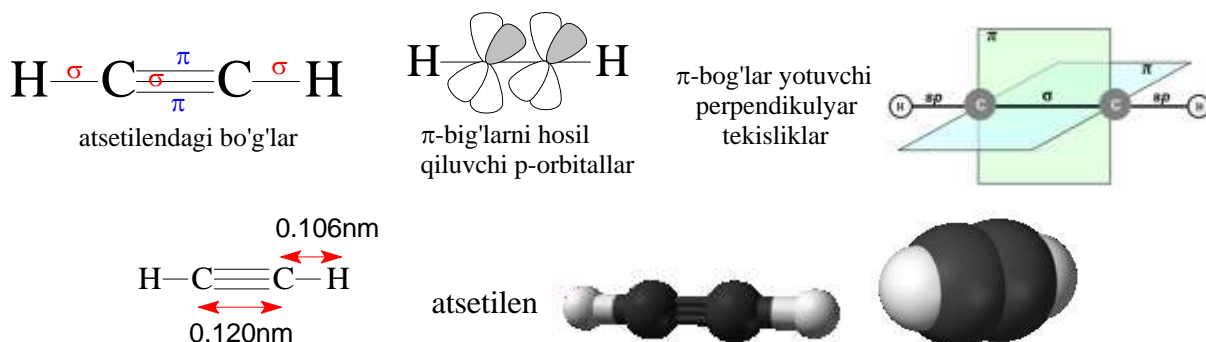


Savol va topshiriqlar:

1. Butin-2 dan tsis-buten-2 olish uchun qanday reagentlar ishlatish talab etiladi?
2. Quyidagi radikallarni ularning barqarorligi ortib borish tartibida 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.

6 Bob. ALKINLAR

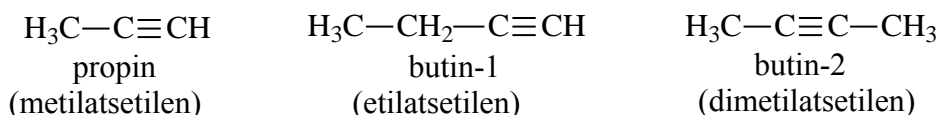
Tarkibida bitta uch bog' tutgan uglevodorodlar *alkinlar* (atsetilen qatori uglevodorodlari; алкины, углеводороды ацетиленового ряда; alkynes) deb ataladi, umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Ularning dastlabki vakili – *atsetilen* C_2H_2 ning molekulasi chiziqli tuzilishga ega, undagi $C \equiv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



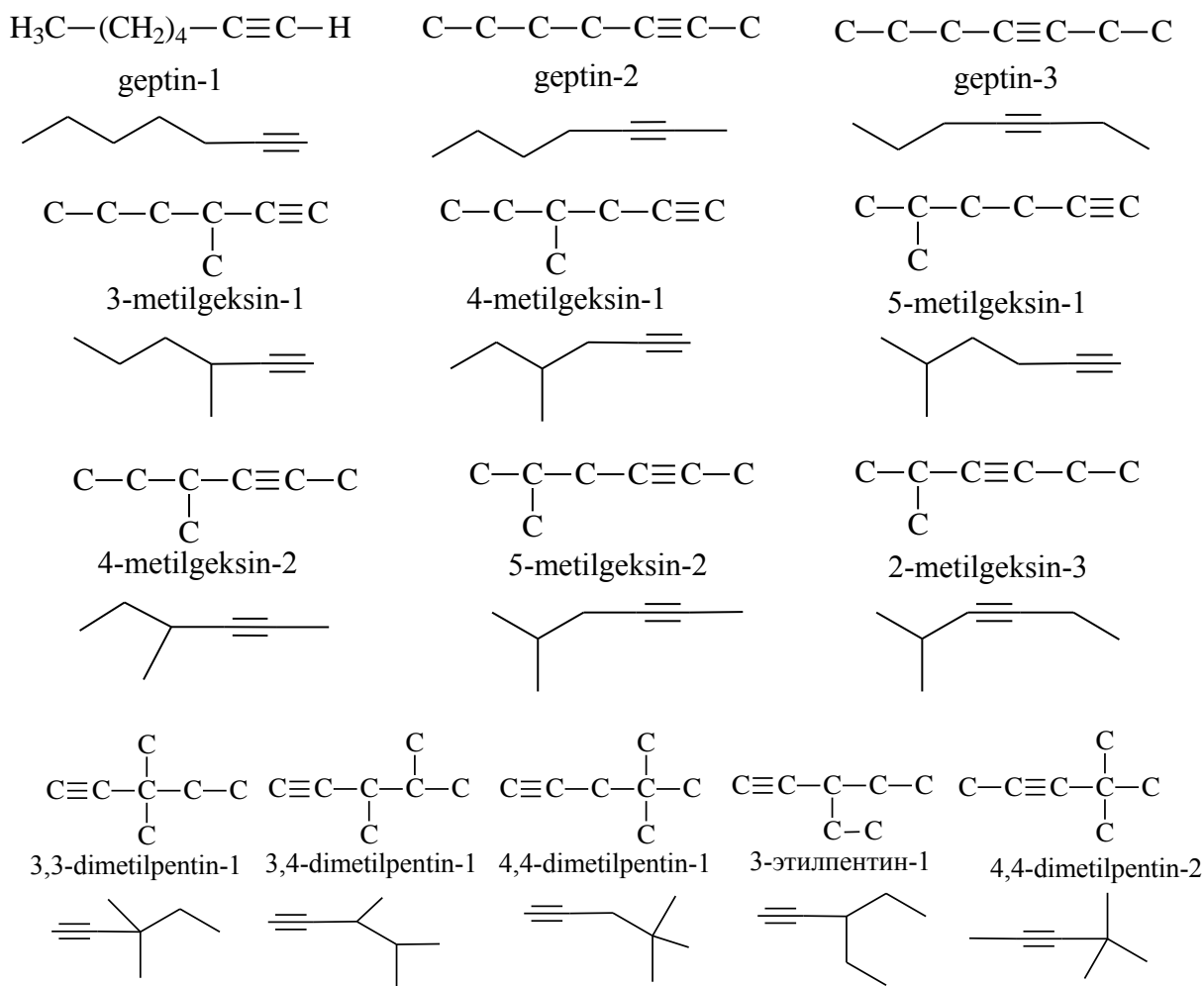
Atsetilen tarkibida 2ta H-C (s-sp) va 1ta C-C (sp-sp) turidagi σ -bog'lar, 2ta C-C (p-p) turidagi π -bog'lar mavjud, σ -bog'lar molekula yotadigan chiziq bo'ylab joylashadi.

1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari

Atsetilen uglevodorodlari sistematik va ratsional nomenklaturalarda nomlanadi, masalan:

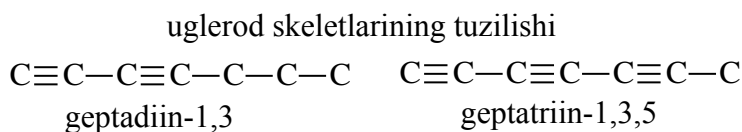


Sistematik nomenklaturaga ko'ra alkinlarni nomlashda tegishli alkanlardagi – *an* qo'shimcha o'rniga –*in* qo'shimcha ishlatiladi. Uch bog'ga ega bo'lgan asosiy zanjir unga yaqin va tarmoqlanish ko'p tomonidan raqamlanadi. Quyida C_7H_{12} tarkibli alkin izomerlari uglerod skeletining tuzilishi va sistematik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

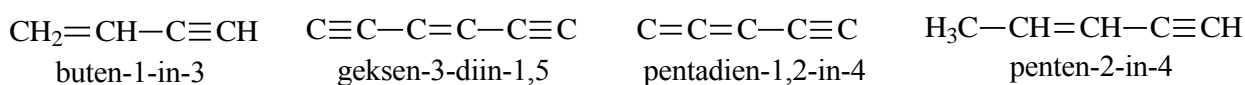


Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog' holatining izomeriyasi kuzatiladi. Ular $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ tarkibga ega bo'lgan dien hamda bitta qo'sh bog' tutgan alitsiklik uglevodorodlarga ham izomer bo'ladi.

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



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



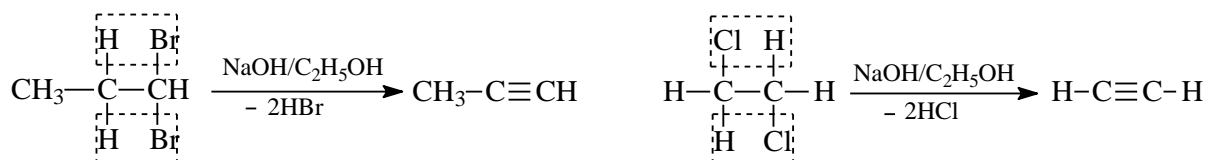
Alkinlardan hosil bo'lgan uglevodorod radikallari *alkinil guruhlar* deyiladi. Sodda alkinil guruhlar trivial nomenklatura bilan ham nomlanadi:

$\text{HC}\equiv\text{C}-$ etinil

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ propargil

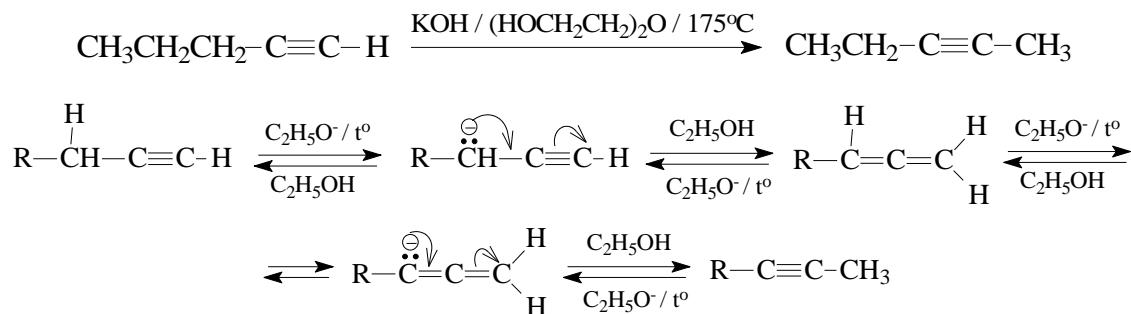
Olinishi:

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

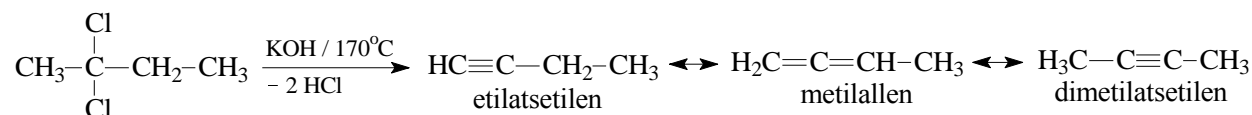


Vodorod galogenidlarni tortib oluvchi sifatida KOH ning etanol, dietilenglikol va trietilenglikollardagi eritmasi ham ishlatiladi. Oxirgi ikki erituvchi yuqori harorat ($\sim 290^\circ\text{C}$) hosil qilish uchun zarur bo'lib, bu reaksiya vaqtini kamaytirish imkonini beradi.

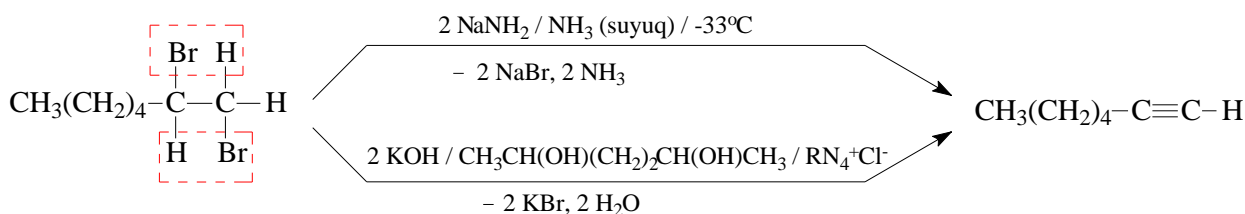
Spirtli eritmalarda 150°C dan yuqori haroratda hosil bo'ladigan alkinlar termodinamik barqaror holatga izomerlanishi kuzatiladi (Favorskiy, 1888y):



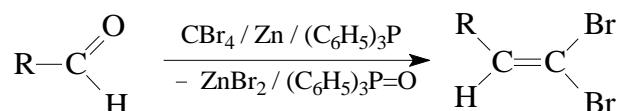
Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida allen hosil bo'ladi (*atsetilen-allen qayta guruhlanishi*):



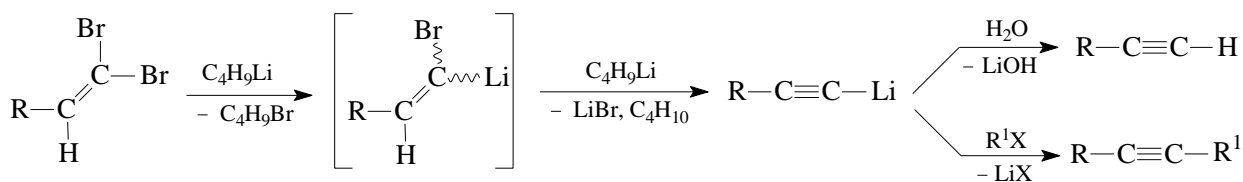
Chetki (*terminal*) uch bog'li alkinlar olish uchun reaksiyani suyuq ammiakdagi natriy amid ta'sirida yoki 1,2-digalogenalkanlarga KOH ning geksandiol-2,5 dagi eritmasi ta'sirida olib boriladi:



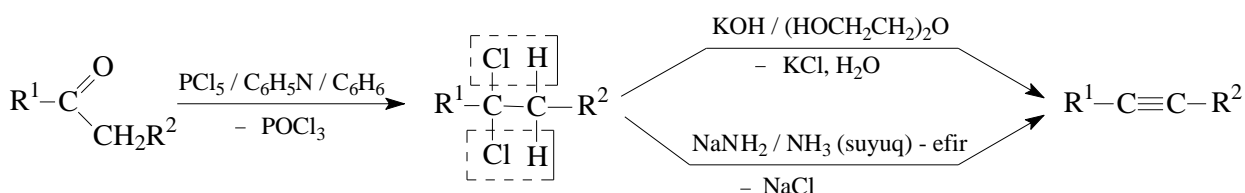
Aldegidlardan alkinlar sintez qilish mumkin (Kori-Fuks). Reaksiyaning birinchi bosqichida dibromalken hosil bo'ladi:



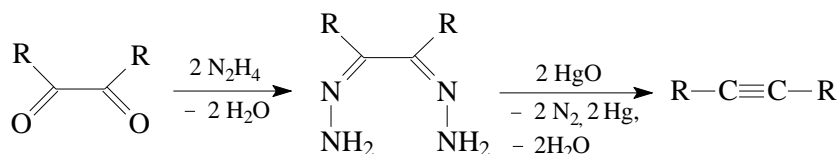
Ikkinchi bosqichda esa brom ajraladi:



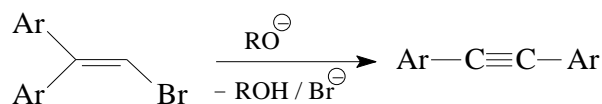
Ketonlarga PCl_5 va piridinning benzoldagi eritmasi ta'sirida *geminal* digalogenid olinadi, so'ngra undan HX tortib olinishidan alkinlar hosil bo'ladi:



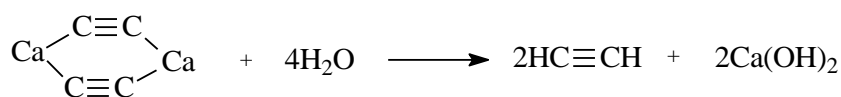
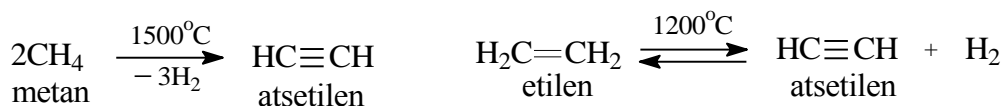
Diketonlardan olingan digidrazonlarni parchalash orqali laboratoriyada alkin olish mumkin:



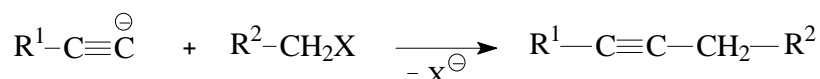
Kuchli asoslar ta'sirida 1,1-diaril-2-galogenetilenlarning qayta guruhlanishidan (Frich-Buttenberg-Vixell) alkinlar hosil bo'ladi:



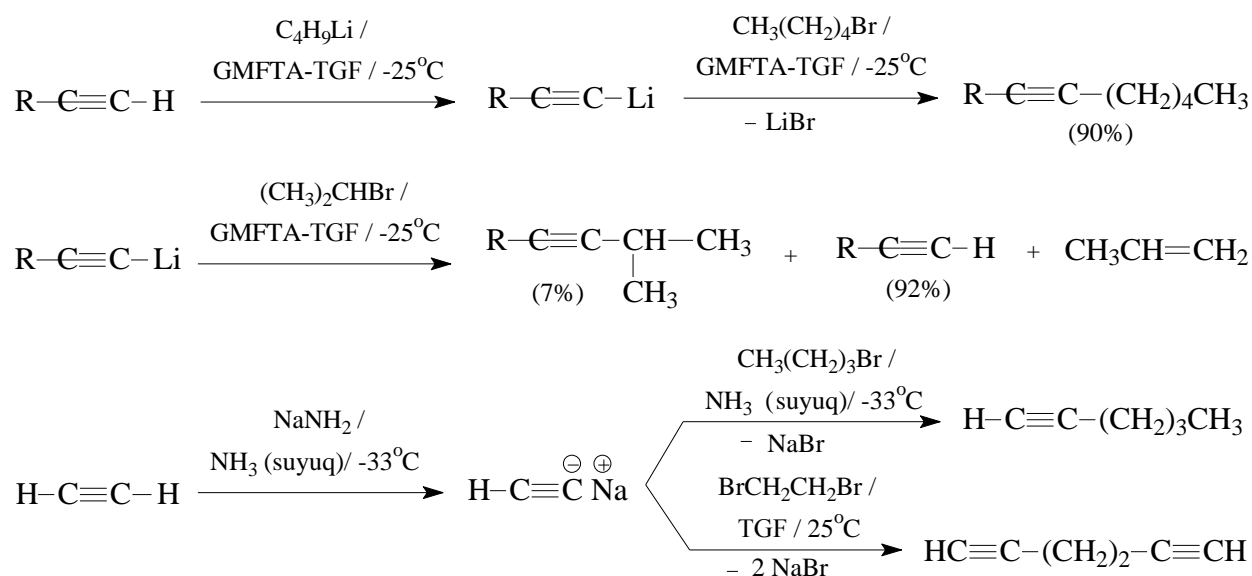
2. Atsetilenni metan va etilenning yuqori haroratdagi krekinggi yoki kaltsiy karbidning gidrolizi (sanoatda) natijasida ham olish mumkin:



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



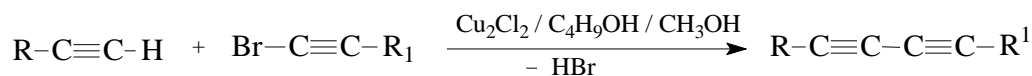
Reaksiya S_N2 tipida boradi, bunda karbanion nukleofil sifatida qatnashadi. Atsetilen va uning gomologlarining karbanionlari kuchli nukleofil va kuchli asos bo'lganliklari sababli alkillovchi agent sifatida birlamchi tarmoqlanmagan alkilgalogenidlar ishlatilgandagina yuqori unumlarga erishish mumkin.



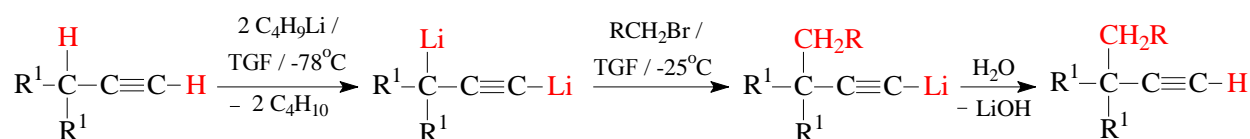
Ikkilamchi alkilgalogenidlarda qo'shimcha tortib olinish reaksiyalari borishi sababli alkinlar kam unumda (10% gacha) hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlar esa karbanion ta'sirida to'la eliminirlanadi, ya'ni ulardan foydalanib alkin olish imkoni bo'lmaydi.

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.

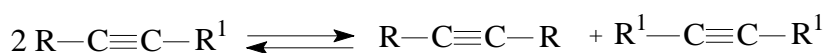
Terminal alkinlarning brom- yoki yodalkinlar bilan o'zaro ta'siridan diatsetilenlar (nosimmetrik diinlar) sintez qilish *atsetilen kondensatsiyasi* (Kadio-Xodkevich, Cadio-Chodkiewicz coupling) deb ataladi:



Terminal uchbog'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 (C₂-C₄) gazlar, C₅ dan boshlab suyuqlik, C₁₆ dan keyingilari qattiq moddalardir.

Nomi	Formulasi	Alkinlarning ayrim fizik xossalari		
		suyuq.T, °C	qayn.T, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰
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'lchangan.

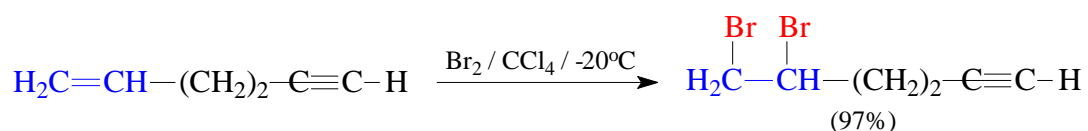
Alkinlarning kimyoviy xossalarini uch bog' va uning o'ziga xos tuzilishi belgilaydi. Ular birikish, almashinish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

Uch bog'da katta hajmdagi elektron bulutlarning bir joyga to'planishi π-bog'larning mustahkamligini kamaytirib, reaksiyon qobiliyatining oshishiga olib kelishi kerak edi. C-C bog' energiyasi 339kJ/mol, C≡C bog'niki 833kJ/mol, bundan π-bog'ning energiyasini hisoblash mumkin: (833-339)/2=247kJ/mol.

Shunga qaramasdan atsetilen uglevodorodlari birikish reaksiyalariga etilen uglevodorodlariga nisbatan qiyin kirishadi. Bunga sabab sp-gibrid orbital elektronlarining yadroga yaqin joylashishidir.

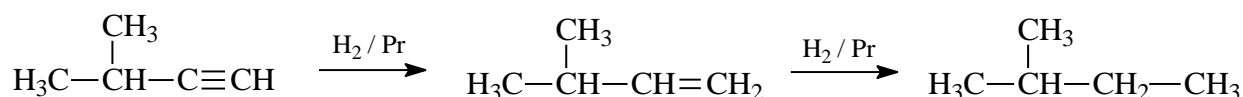
Alkenlarga xos barcha birikish reaksiyalari alkinlarda ham kuzatiladi. Alkinlardagi sp gibridlangan uglerod atomlari alkenlardagi sp² uglerod atomlariga nisbatan o'zaro yaqin joylashgan va ularning elektromanfiyligi yuqori. Uglerod atomi yadrolariga yaqin masofadagi π-bog' elektronlari elektrofil birikish 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.

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

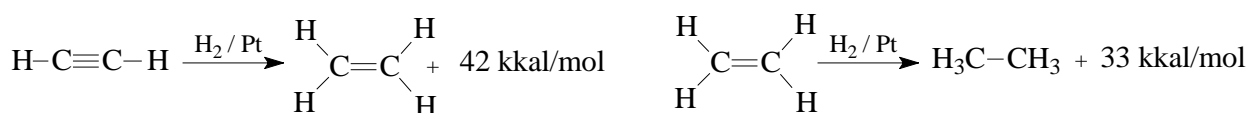


Alkinlar tarkibiga alkil guruhlar kiritilganida ionlanish potentsiallari keskin kamayadi.

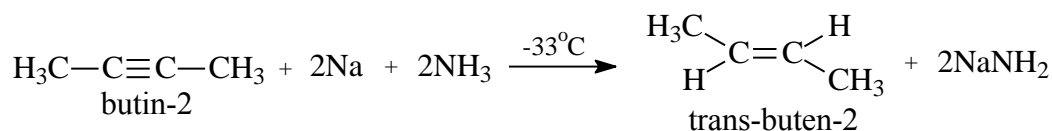
1. Alkinlarga *vodorod birikishi* (gidrogenlanish) natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi.



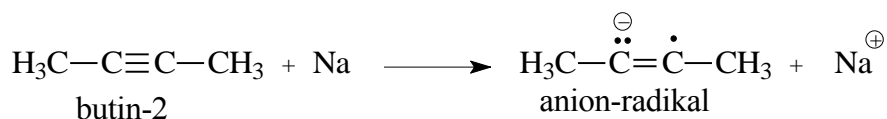
Atsetilenni gidrogenlash reaksiyasining ekzotermikligi etilenni gidrogenlashga nisbatan yuqori ekanligi reaksiyani alken hosil bo'lish bosqichida to'xtatish mumkinligini ko'rsatadi.



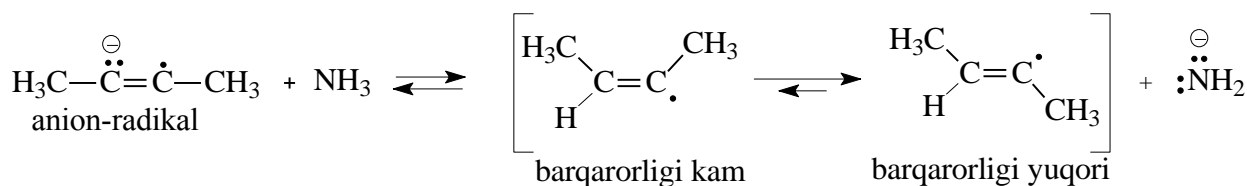
Shuningdek, qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning stereoselektiv ketishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) metali bilan yoki LiAlH_4 / TGF / t° ta'sirida qaytarib, *trans*-alkenlar olinadi (*anti*-birikish):



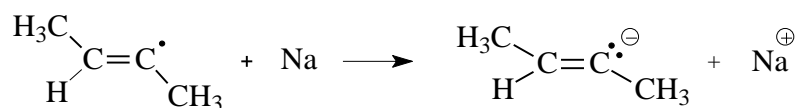
Reaksiya mexanizmi *anti*-birikish stereokimyosini tushuntirib beradi. Dastlab natriydan elektron alkinga o'tadi va anion-radikal hosil bo'ladi:



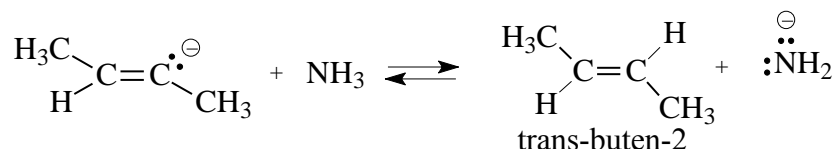
Keyingi bosqichda anion-radikal ammiak bilan ta'sirlashib, oraliq radikalni hosil qiladi:



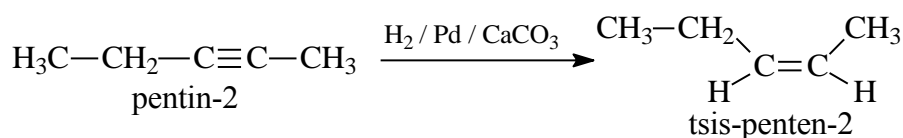
3-Bosqichda oraliq radikal Na ta'sirida aniongacha qaytariladi:



So'ngi bosqichda anion ammiak ta'sirida protonlanadi:

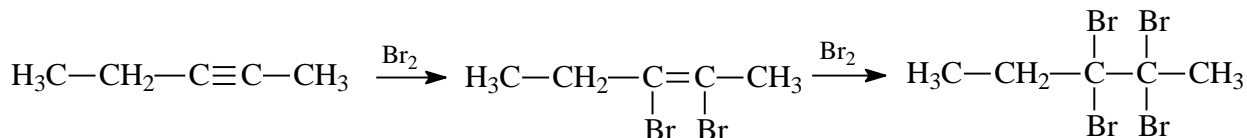


Lindlar katalizatori (maxsus tayyorlangan Pd, PdO yoki $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ va CaCO_3 dan iborat) yordamida alkin qaytarilganida *trans*-alkenlar (96% gacha) olinadi. Bunda geterogen jarayon katalizator yuzasida sodir bo'ladi (stereoselektiv *sin*-birikish):

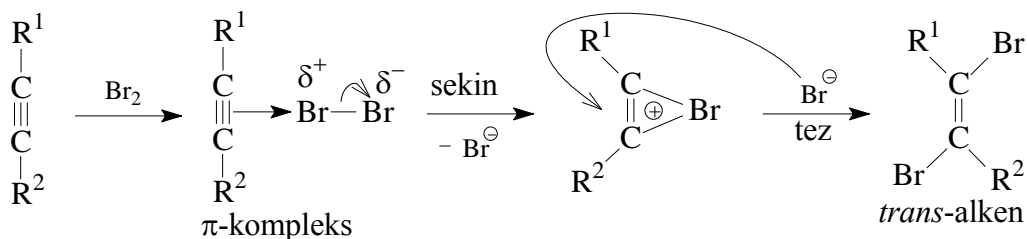


Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari oldingi bobda keltirilgan.

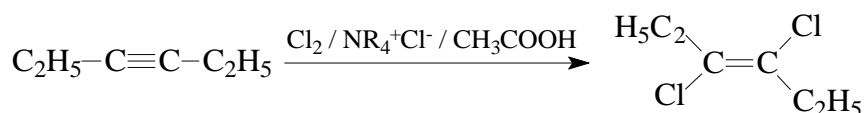
2. Alkinlarga galogenlar birikishida dastlab digaloidalkenlar, so'ngra tetragaloidalkanlar hosil bo'ladi.



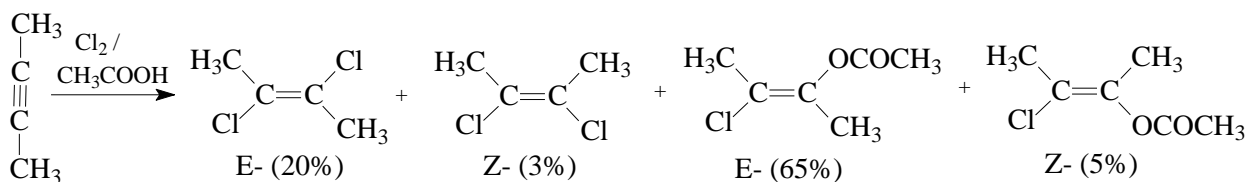
Alkinlarga galogenlar birikishi *elektrofil mexanizm*da boradi. Reaksiyaning birinchi bosqichida π -kompleks, so'ngra uning qayta-guruhlanishidan karbokation hosil bo'ladi. Reaksiya tezligini sekin boruvchi ikkinchi bosqich belgilaydi. Uchinchi bosqichda *anti*-birikish mahsuloti – *trans*-digalogenalken hosil bo'ladi:



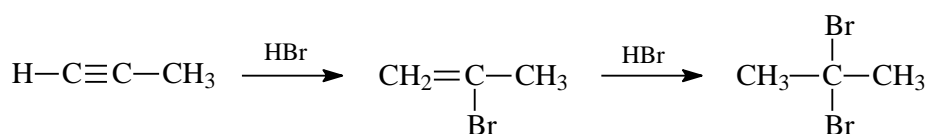
Ba'zan qo'shimcha reaksiyalarning oldini olish maqsadida LiBr, NR₄Hal qo'shiladi.



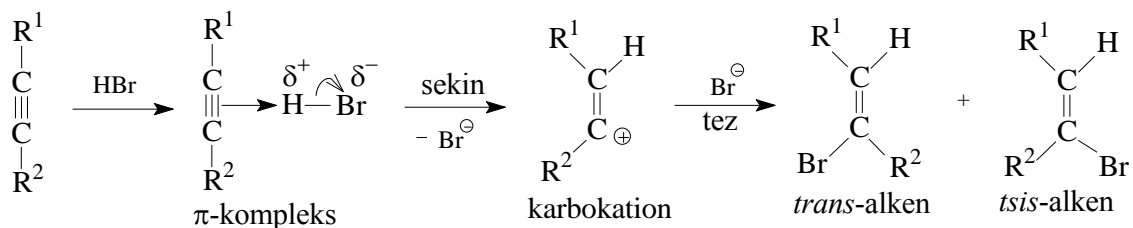
Galogen ioni ishtirok etmagan hollarda reaksiyaning aniq fazoviy yo'nalishi yo'qoladi va qo'shimcha reaksiyalar ketishi natijasida mahsulotlar izomerlarining aralashmasi, shuningdek, erituvchining (masalan, CH₃COOH) birikish mahsulotlari ham hosil bo'ladi (keyinroqqa qarang):



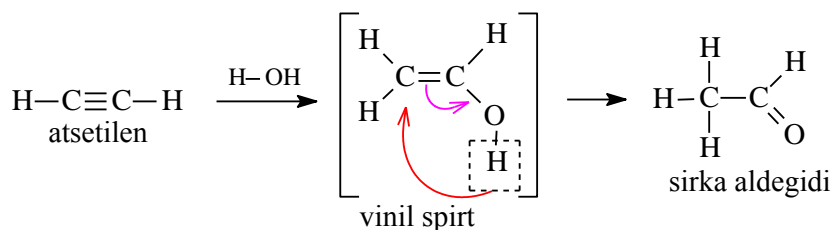
3. Alkinlarga *vodorodgalogenidlar birikishi* natijasida dastlab alkenlarning monogalogenli hosilalari, so'ngra *gem*-digaloidalkanlar hosil bo'ladi.



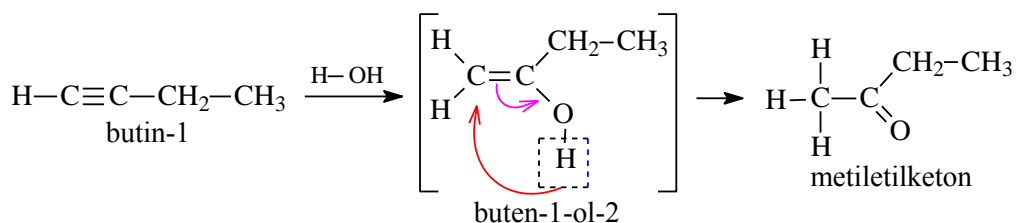
Alkinlarga vodorodgalogenid birikishida selektivlik kam bo'lib, *trans*- va *tsis*-alkenlar aralashmasi hosil bo'lishi kuzatiladi:



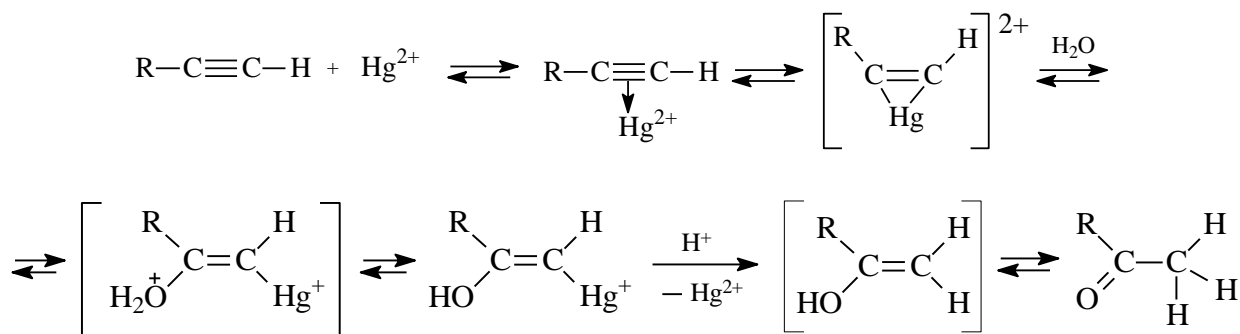
4. Alkinlarga *suvining birikishi* (Kucherov reaksiyasi, 1881y) simob(II)tuzlari katalizatorligida H_2SO_4 eritmasida boradi. Bunda atsetilendan sirka aldegid, boshqa alkinlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



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

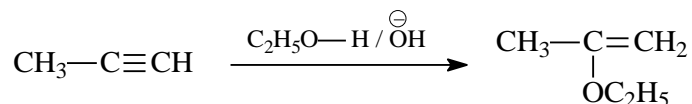


Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlar ketma-ketligidan iborat:

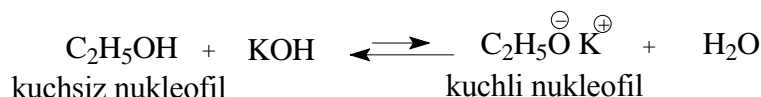


Simob tuzlari o'rnida Au^{3+} , Cu^+ , Ag^+ , Re^{3+} tuzlari ishlatilishi mumkin.

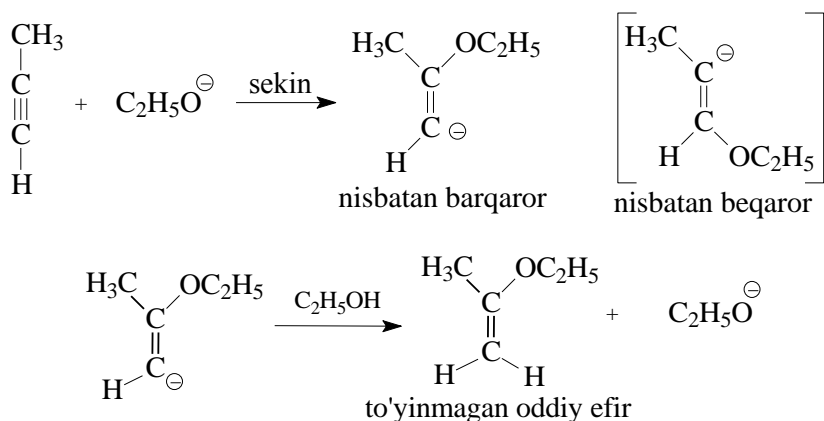
5. Alkinlarga *spirtlarning birikishi* (nukleofil birikish). Atsetilen va terminal uch bog'ga ega bo'lgan alkinlar yuqori bosim va ishqorlar ta'sirida spirtlar bilan birikib, to'yinmagan oddiy efirlar (*alkilvinilefirlar*) hosil qiladi (Favorskiy reaksiyasi).



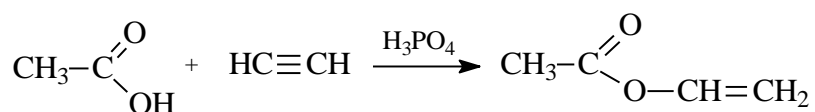
Dastlabki bosqichda kuchli nukleofil zarracha hosil qilinadi:



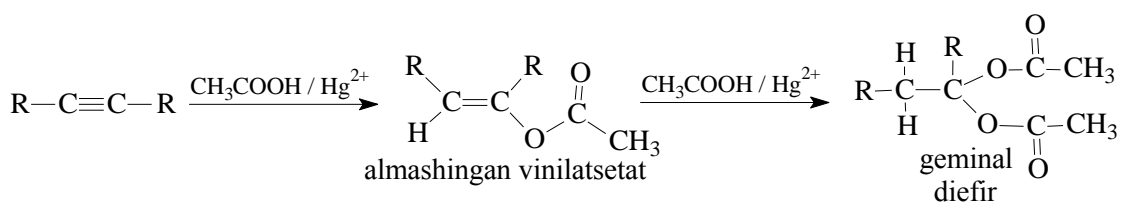
Reaksiya tezligini belgilovchi ikkinchi bosqichda karbanion hosil bo'ladi:



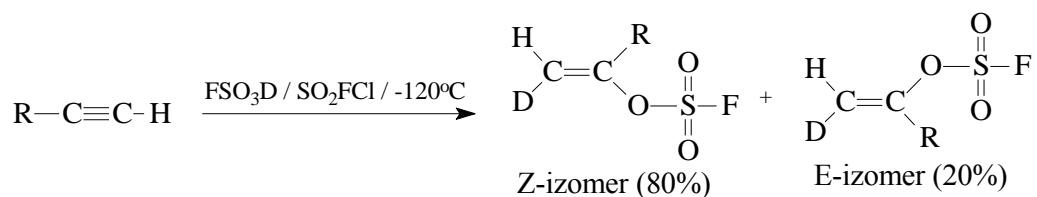
6. Alkinlarga *karbon kislotalarning birikishi*. Sirka kislotaning atsetilenga birikishi H_3PO_4 (yoki B_2O_3) ishtirokida borib, reaksiya natijasida vinilatsetat hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat (PVA) va polivinilspirt polimerlarining monomeridir.



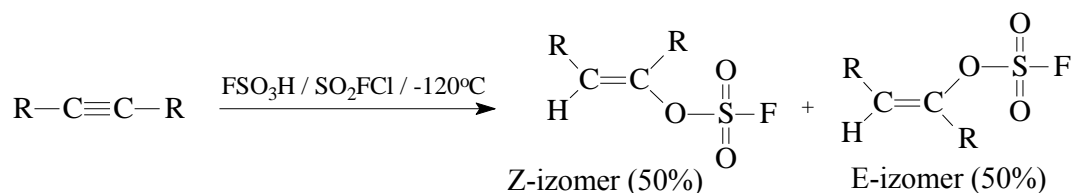
Boshqa alkinlarga CH_3COOH birikishidan almashgan vinilatsetatlar, reaksiya ortiqcha kislota ta'sirida davom ettirilganida esa geminal diefirlar hosil bo'ladi. Reaksiya simob tuzlari katalizatorligida Markovnikov qoidasi bo'yicha elektrofil mexanizmدا boradi:



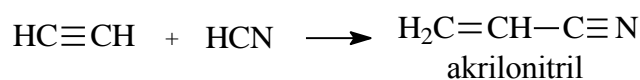
Kuchli kislotalarning terminal alkinlarga birikishidan 4:1 nisbatdagi Z- va E-izomerlar hosil bo'ladi. *Tsis*-birikish mahsulotining ko'p bo'lishi anionning kontakt ion jufti hosil qilishi bilan tushuntiriladi:



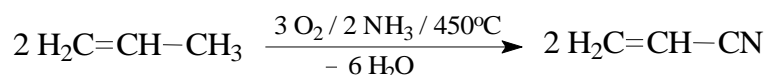
Terminal bo'lmagan alkinlarga birikishda deyarli teng miqdorlarda Z- va E-izomerlar olinadi (masalan, geksin-3 ga CF_3COOH ning birikishi, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$):



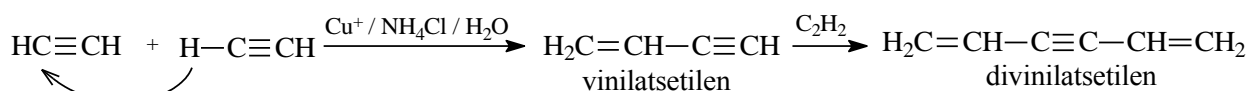
Alkinlarga *tsianid kislotaning birikishi*. Atsetilenga mis(I)xlorid (Cu_2Cl_2) va ammiak katalizatorligida HCN birikishi natijasida *akrilonitril* – sintetik tola (poliakrilonitril) olishda ishlatiladigan monomer olish mumkin. Reaksiya tsianid ionining uchbog'ga nukleofil birikishi (spirtlar birikishi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



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

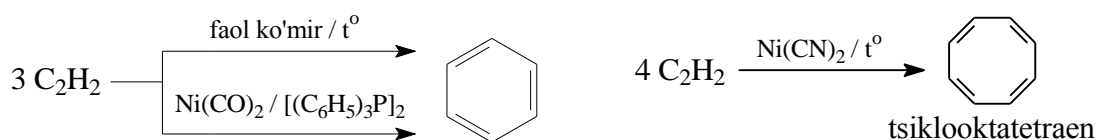


7. Mis(I)tuzlari va NH_4Cl ishtirokida suvli muhitda atsetilen *dimerlanadi* va vinilatsetilen, reaksiya davom ettirilganida esa divinilatsetilen hosil bo'ladi (Nyulend):

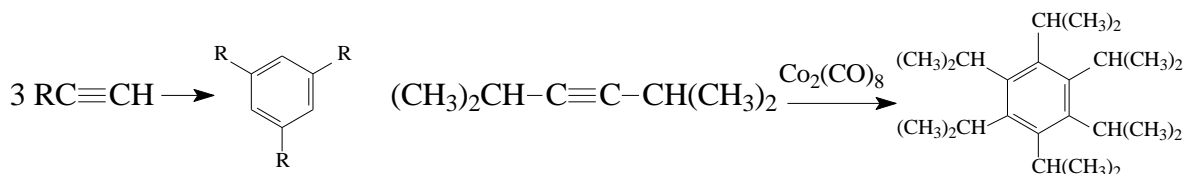


Ushbu usul *xlorpren* monomerini olishda dastlabki bosqich hisoblanadi.

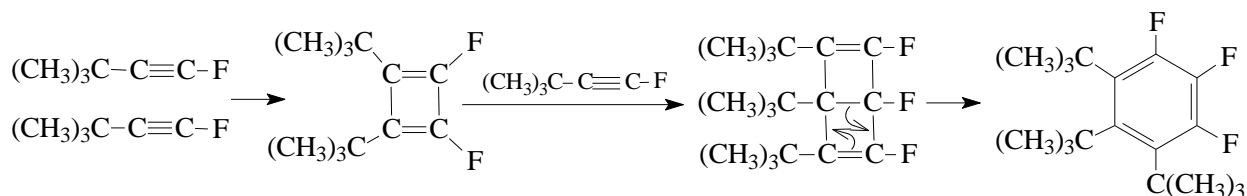
8. Atsetilen katalizatorlar ta'sirida oson halqalanadi, bunda benzol (*trimerlanish*) yoki tsiklooktatetraen (*tetramerlanish*) hosil bo'ladi:



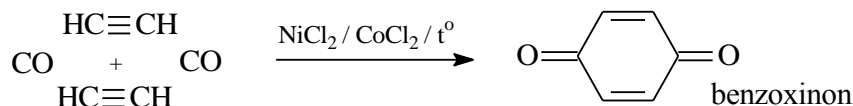
Almashgan atsetilenlardan almashgan benzollar olinadi. Reaksiya fazoviy to'silgan molekullarni sintez qilish imkonini beradi:



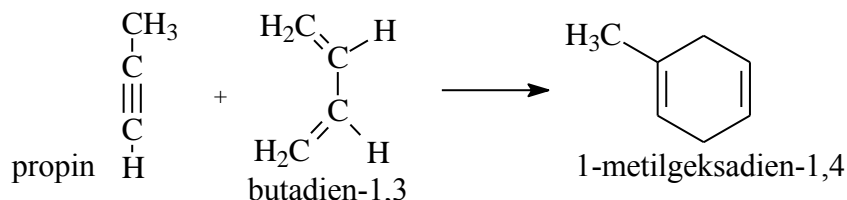
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CF}$ birikmasining katalizator ishtirokisiz trimerlanishidan 1,2,3-tri-uchl.butil-4,5,6-triflorbenzol hosil bo'lishi reaksiyaning "bosh-bosh" yo'nalishdagi birikish bilan borishi asosida tushuntiriladi:



Oraliq mahsulot – tri-uchl.butil-triflorbitsiklo[2.2.0]geksadien ajratib olingan. Atsetilenning HCN bilan halqalanishidan esa piridin olinadi. Halqalanish uglerod(II)oksidi ishtirokida olib borilganda benzoxinon hosil bo'ladi:

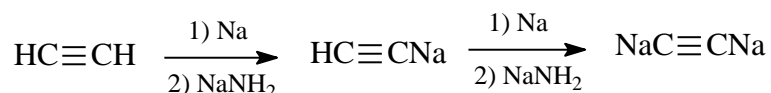


Alkinlar *Dils-Alder reaksiyasiga* ham kirishadi. Masalan, propinning butadien-1,3 bilan halqalanishidan 1-metiltsiklogeksadien-1,4 hosil bo'ladi:



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

9. *Atsetilenidlarning hosil bo'lishi.* Atsetilenga natriy metalli 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.

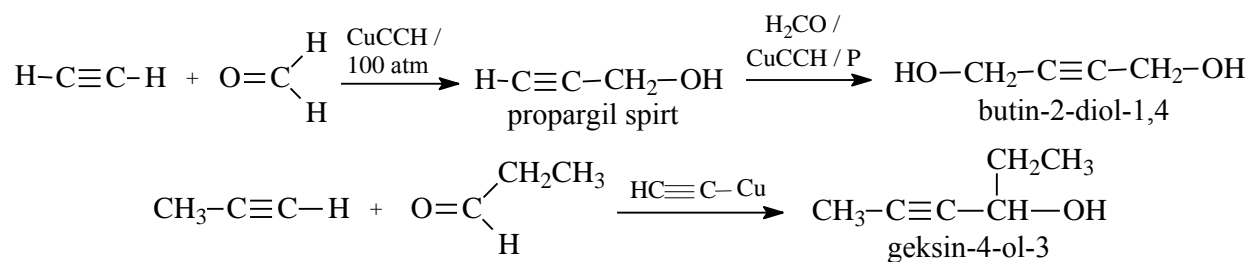


Agar uch bog'li uglerod atomi H atomiga ega bo'lmasa alkin atsetilenid hosil qilish imkoniyatini yo'qotadi.

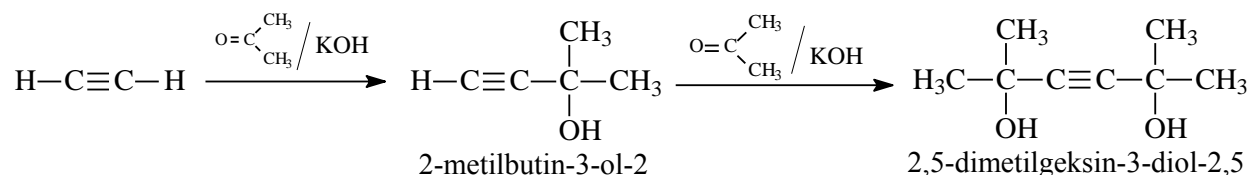
Kumush va mis(I) atsetilenidlar (odatda mos ravishda sariq va qizil rangli) quruq holatida turtki, zarba, uchqun va boshqa ta'sirlar natijasida oson portlovchi moddalardir, ammo ular nam holatda bunday xossaga ega emas.

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.

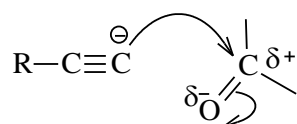
10. *Alkinollar sintezi* – terminal alkinlarning aldegid va ketonlarga nukleofil birikishi. Atsetilenning yuqori bo'lmagan bosim va mis(I)atsetilenidi ishtirokida formaldegid bilan birikishidan propargil spirti va butin-2-diol-1,4 sintez qilinadi (Favorskiy-Reppe):



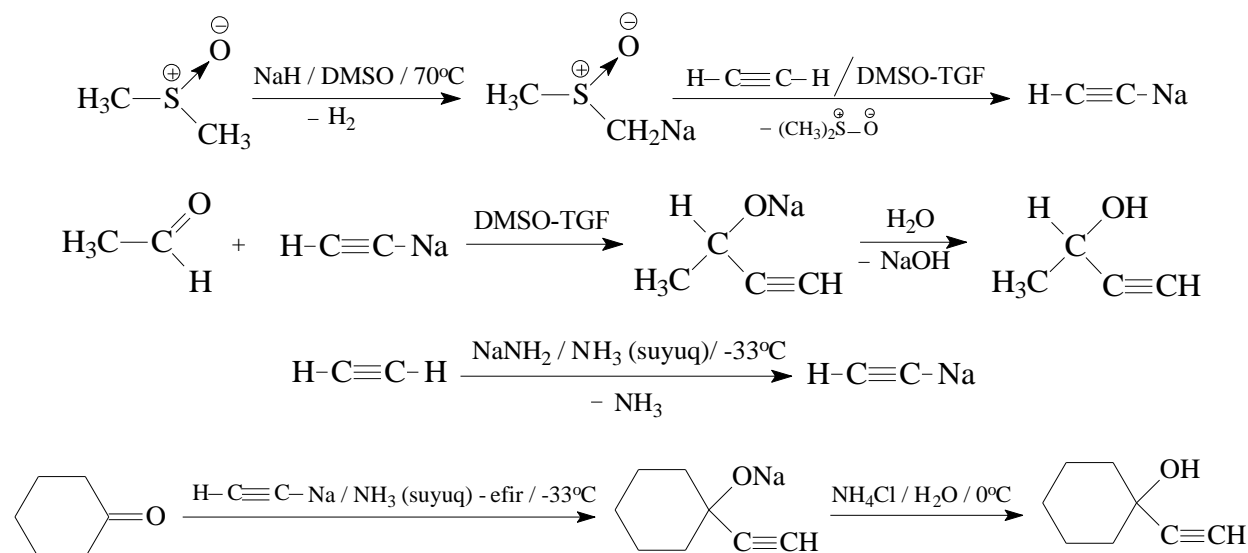
Ketonlarga birikish kukun holidagi KOH ta'sirida efirda boradi (Favorskiy):



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

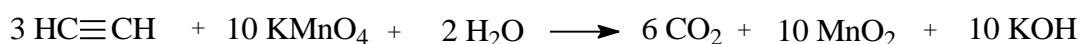


Zamonaviy organik kimyoda atsetilenning natriyli tuzini olish va uning aldegid va ketonlarning karbonil guruhiga birikish reaksiyalari suyuq ammiak yoki DMSO eritmasida olib boriladi:

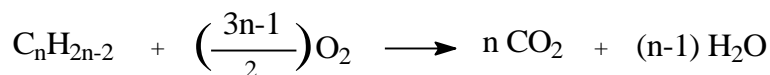


Etinil (-C≡CH) guruhini kiritish biologik faol birikmalar sintezida muhim ahamiyatga ega. Tabiatda mono-, diatsetilen fragmenti saqlovchi birikmalar ko'p uchraydi. Hasharot feromonlarining ko'pchiligi molekulasida C≡C bog' saqlaydi.

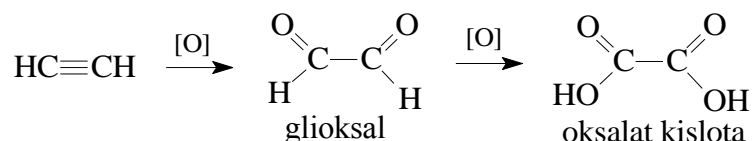
11. Atsetilen oson oksidlanadi, bunda uch bog' to'la uziladi. Uni KMnO₄ eritmasidan o'tkazilganda eritma rangsizlanadi:



Alkinlarning umumiy yonish tenglamasi quyidagicha:

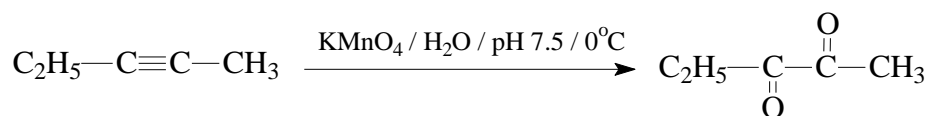


Atsetilenning chala oksidlanishidan esa glioksal va oksalat kislotalar hosil bo'ladi:

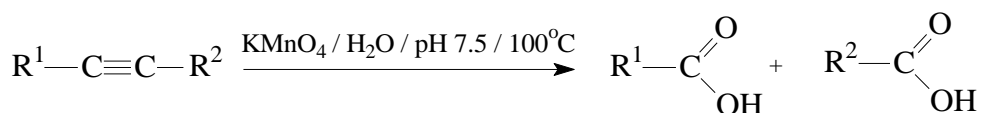


Terminal bo'lmagan alkinlarni RuO₄ yordamida oksidlash 1,2-diketonlar sintezida ishlatilgan. Oksidlovchi RuO₄ ning tan-narxi qimmat va reaksiyada hosil bo'lgan

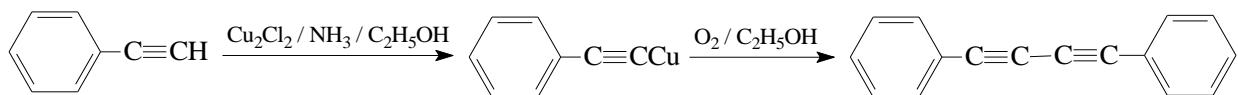
diketonlar karbon kislotalargacha oksidlanishga uchraydi. Reaksiyani α -diketon hosil bo'lish bosqichida to'xtatish uchun deyarli neytral sharoitda, past haroratda KMnO_4 ta'sir ettiriladi.



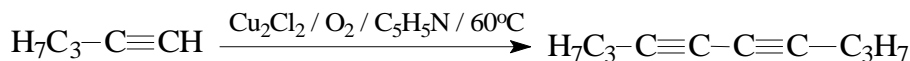
Nisbatan yuqori haroratda oksidlash C-C bog'i uzilishi bilan borib, karbon kislotalarga olib keladi:



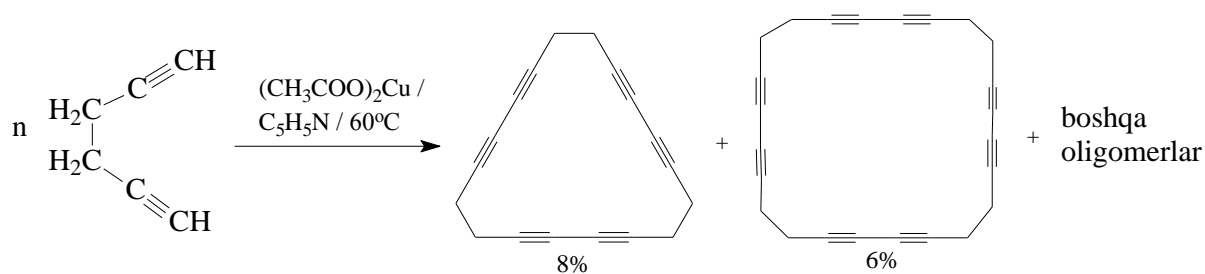
Alkin-1 larning oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyalari (Glazer-Eglinton) muhim ahamiyatga ega. Bunda ular mis(I) atsetilenidning spirtidagi suspenziyasida havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida 1,3-diinlar hosil bo'ladi:



Reaksiyalarda boshqa erituvchi va reagentlar ham ishlatilgan:

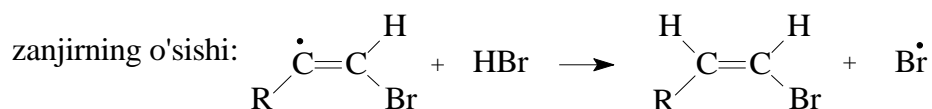
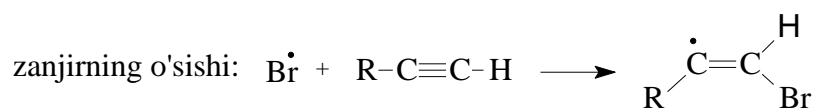
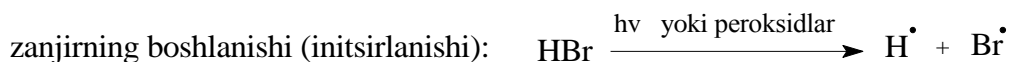


Glazer-Eglinton reaksiyalari terminal alkinga asos ta'sirida karbanion hosil bo'lishi, uning radikalga oksidlanishi va 2ta erkin radikalning birikishi hisobiga amalga oshadi. Bunday oksidlash usullari takomillashtirilib turli *tsiklopoliinlar* olingan (Zondxeymer). Masalan, geksadiin-1,5 ning tsiklizatsiyasida quyidagi birikmalar hosil bo'ladi:

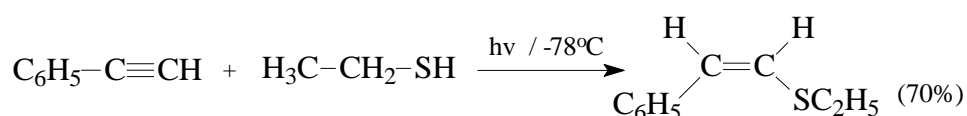
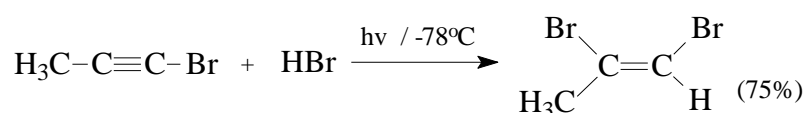
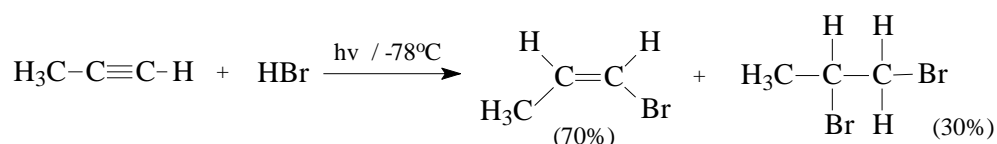


12. Uchbog'ga radikal birikish reaksiyalari peroksidlar, azo-bis-izobutironitril yoki UB-nur ta'sirida HBr , RSH , CCl_3Br , CF_3I , R_3SiH va boshqa reagentlardan hosil

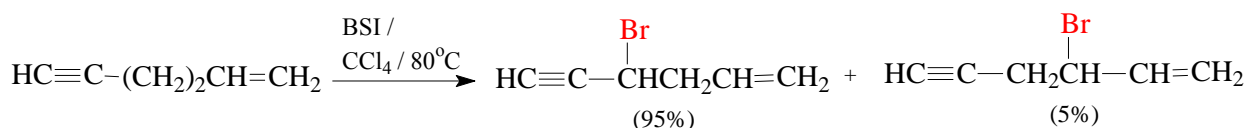
qilingan radikallarning alkinga hujumi bilan boshlanadi. Bunda alkindan vinil radikali hosil bo'ladi, unga esa stereoselektiv *anti*-birikish xarakterlidir:



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



N-Bromsuktsinimid ta'sirida boradigan geksen-1-in-5 ni radikal bromlash reaksiyasida allil va propargil uglerod atomlaridagi vodorodlarning reaksiya qobiliyatini solishtirish mumkin:



Reaksiya natijasi uchbog'ga yaqin metilen guruhining H atomlari radikal bromlashda faol ekanligini ko'rsatadi. Alkinlarga NO₂Cl, N₂O₄ birikishi alkenlarga o'xshash tarzda sodir bo'ladi.

3. Alkinlar tuzilishini aniqlash

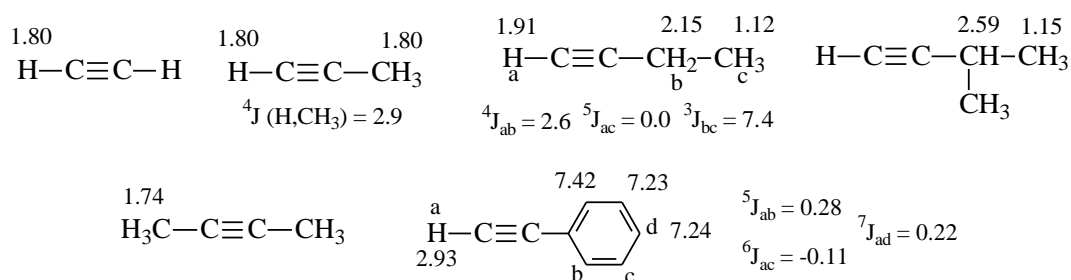
Alkinlarning ko'pgina reaksiyalari alkenlarnikiga o'xshash. Ularni alkenlardan farqlash uchun tarkibida ≡C-H guruhi saqlagan alkinlarni suvli

eritmalarda erimaydigan atsetilenidlarga o'tkaziladi. Boshqa alkinlarda esa keton hosil qiluvchi Kucherov reaksiyasidan foydalaniladi.

Alkan va alkenlar kabi alkinlar ham UB-spektrning aniqlanishi qiyin sohasi (170-180nm)da kuzatiladi. Bu $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos keladi.

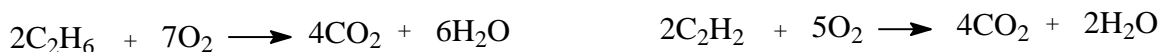
IQ-spektrida $\equiv C-H$ guruhidagi ν_{C-H} bog' tebranishlari $3270-3330\text{cm}^{-1}$ sohalarda, nosimmetrik alkinlar uchun uch bog'ning valent tebranishlari $\nu_{C\equiv C}$ $2100-2260\text{cm}^{-1}$, deformatsion C-H bog'i tebranishlari $610-700\text{cm}^{-1}$ sohalarda namoyon bo'ladi.

1H YaMR-spektrida $\equiv C-H$ protoni 2.3-2.9m.u. sohalarda kuzatiladi. $C\equiv CH$ guruhining qo'shni CH_3 , CH_2 , CH guruhlari protonlariga ta'siri $CH_2=CH-$ guruhning ta'siriga (alifatik C-H ga nisbatan 0.3m.u. kuchsiz maydonga siljish) nisbatan ko'p bo'ladi. Ayrim alkinlarning 1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida keltirilgan:



4. Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Atsetilen (etin) $HC\equiv CH$ rangsiz, hidsiz gaz. Suvda kam, atsetonda yaxshi eriydi. Siqilgan atsetilenning atsetonda eruvchanligi yanada ortadi, shu holatda ballonlarda saqlanadi. Atsetilendan sintetik kauchuklar, sirka aldegid va sirka kislota, etil spirti va b. olinadi. Yonganda metan va vodorodning yonishiga nisbatan yuqori harorat ($2800^\circ C$ 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.

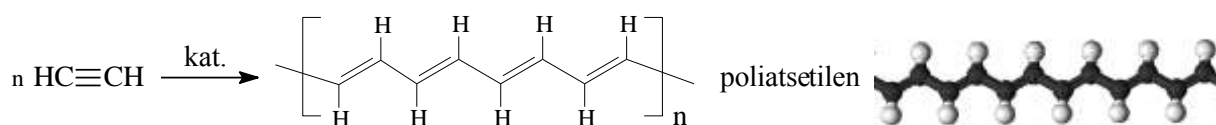


Kaltsiy karbiddan olinadigan atsetilenga PH_3 va AsH_3 aralashganligi sababli u noxush hidli bo'ladi. Toza atsetilen esa barcha kichik molekulali uglevodorodlar

(benzin) kabi o'ziga xos hidga ega. Atsetilening havo bilan aralashmalari portlaydi.

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 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ katalizatori eritmasi orqali o'tkazilgan va yarim kristall poliatssetilen olingan.



Poliatssetilenga ma'lum qo'shimchalar qo'shish orqali metall xossasiga ega *yuqori elektr o'tkazuvchan polimerlar* olinadi. Elektr o'tkazuvchanligi metallarning o'tkazuvchanligi bilan raqobatlasha oladigan organik polimer materiallar olish usullarini ishlab chiqqanliklari uchun Shirakava, Makdiarmid, Xigerlar 2000y Nobel mukofoti sovrindorlari bo'lishgan.



X. Shirakava
(1936y.t.)

X. Shirakava (Shirakawa) atsetilening polimerlanishi bilan shug'ullangan. Uning o'quvchisi bexosdan atsetilening kumush tuzini olishda ko'p miqdordagi metallni ishlatadi va suyuqlik sirtida ajoyib kumush plenka hosil bo'ladi, uning tok o'tkazish xossasi o'rganiladi, ammo bu ijobiy natija bermaydi. Bu plenkaga brom yoki yod bug'lari bilan ishlov berilganda atsetilen polimerining elektr o'tkazuvchanligi 10 mln. marta oshgan. Ammo bu polimerni amalda ishlatib bo'lmas edi. U havoda o'z xossasini yo'qotadi. Tadqiqotchilar polimerning kamchiligini yo'qotish maqsadida polipirrol, polianilin va politiofenlarni sintez qildilar.



A. Makdiarmid
(1927-2007)

A.G. Makdiarmid (MacDiarmid) tsianid komplekslaridagi ligandlar almashinishi tezligini, silanlar kimyosini o'rgangan. Noorganik asosdagi metal bo'lmagan elektr toki o'tkazuvchi birikmalar sintez qilish ustida ishlanishlar olib borgan. S_4N_4 birikmasini sintez qilgan.



A. Xiger
(1936y.t.)

A. Xiger (Heeger) qattiq moddalar fizikasi sohasida tetratsianxinodimetanning xossalarini o'rgangan. Makdiarmid unga kimyoni, u esa fizikani o'rgatgan. 1990y Xiger o'tkazuvchi polimerlar sohasida "UNIAX" korporatsiyasini tashkil etgan.

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

7 Bob. DIENLAR

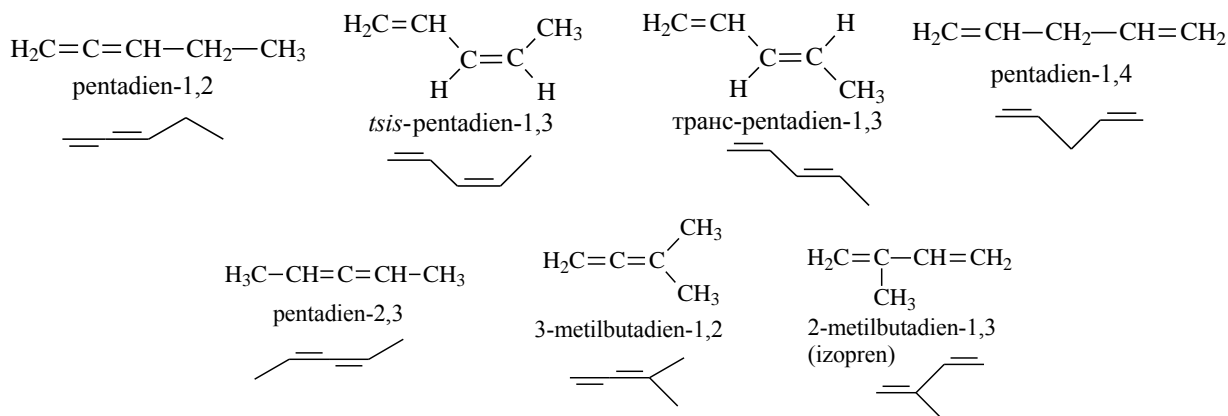
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi

Tarkibida ikkita qo'sh bog' bo'lgan *dien uglevodorodlarining* umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$) bo'lib, ular uch turga bo'linadi.

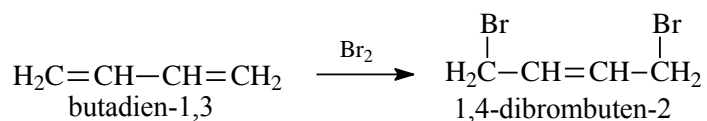
1. Qo'sh bog'lari o'zaro qo'shni uglerod atomlarida bo'lgan dienlar *allen* (allene) yoki *kumulenlar* deyiladi. Ular beqaror bo'lib, osonlik bilan alkinlarga qayta guruhlanadi. Ularning dastlabki vakili $CH_2=C=CH_2$ allen (propadien) hisoblanadi.
2. Qo'sh bog'lari orasida 1tadan ortiq oddiy bog' bo'lgan 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. Diallil $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ qo'sh bog'lari ajratilgan dienlarga misol bo'ladi.
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, conjugated*) dienlar deb ataladi. Odatda dien deyilganda aynan mana shu turdagi dien uglevodorodlari ko'proq nazarda tutiladi. Ularning dastlabki vakili butadien-1,3:



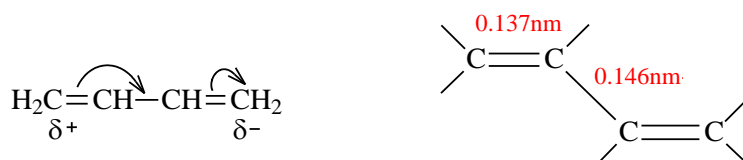
Ularni nomlashda ikkala qo'sh bog'ni o'z ichiga oluvchi asosiy uglerod zanjiri qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqamga ega bo'ladigan tartibda raqamlanadi. Quyida tarkibi C_5H_8 bo'lgan dien uglevodorodi izomerlarining nomlari va uglerod zanjirining tuzilishi keltirilgan:



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

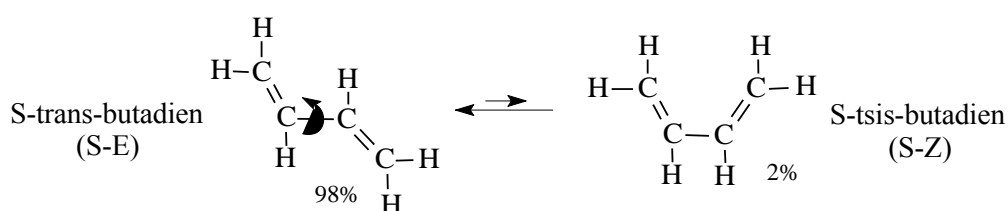


Ularning bu xossasi 2ta qo'shbog' π -elektronlarining o'zaro mezomer ta'siri sababli molekuladagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishiga bog'liq.



Elektron difraktsiya usuli yordamida butadien-1,3 ning C=C bog'lari orasidagi masofa (0.137nm) etilendagiga (0.134nm) nisbatan biroz katta, markaziy C-C bog' uzunligi (0.146nm) esa alkanlardagi C-C bog'i uzunligidan (0.154nm) 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' orbitallari 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* (сопряжение) deb ataladi. Elektronlarning tutashishi natijasida molekulaning ichki energiyasi tutashmagan holatga nisbatan 16.7kJ/molga kamayadi. Kon'yugirlangan sistemalarda π -elektronlar molekula uchun umumiy bo'lgan π -elektron bulutini hosil qiladi. Bu ularning xossalarida namoyon bo'ladi.

p-Orbitallarning qisman qoplanishi hisobiga C²-C³ bog'i atrofida aylanish birmuncha to'siladi. Bu esa C²-C³ oddiy bog'iga nisbatan ham *tsis-trans*- tipidagi izomeriya mavjud bo'lishiga olib keladi. Ular *S-tsis*- va *S-trans*- izomerlar deyiladi. Masalan:



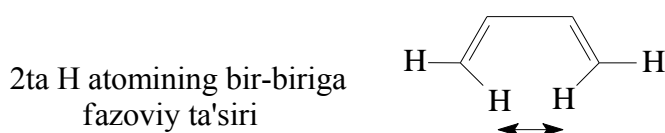
Kon'yugirlangan dienlardagi konformatsiya. Kon'yugirlangan sistema hosil bo'lishi uchun 4ta uglerod atomining AO lari (masalan, $2p_z$ AO) parallel bo'lishi va molekula koplanar bo'lishi kerak. Bunday holda dien uchun *S-trans*- va *S-tsis*-deb nomlanuvchi konformatsiyalar yuzaga keladi:



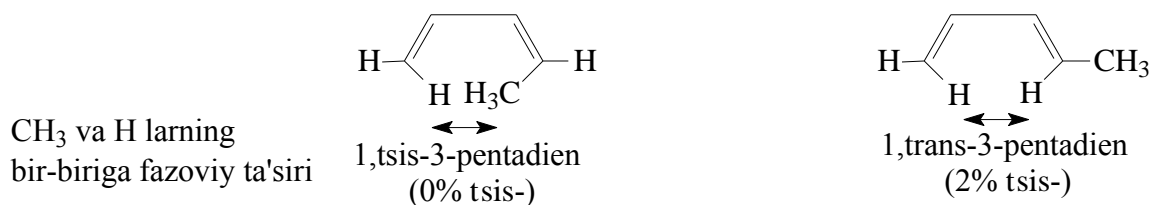
S-trans-konformatsiya termodinamik barqaror bo'ladi. Chunki *S-tsis*-konformatsiyada 2ta vodorod atomi bir-biriga fazoviy to'sqinlik (itarishish) qiladi. Ammo 2ta konformerning ham mavjudligi aniqlangan. Ayrim reaksiyalarda *S-tsis*-konformatsiya muhim ahamiyat kasb etadi. Tsiklik dienlarda H atomlarining o'zaro itarishish ta'siri yo'qoladi va molekula majburan *S-tsis*-konformatsiyaga ega bo'ladi (boshqa konformatsiya mavjud bo'lmaydi). Ba'zan esa *S-tsis*-konformatsiyaning hosil bo'lish imkoniyati yo'qoladi:



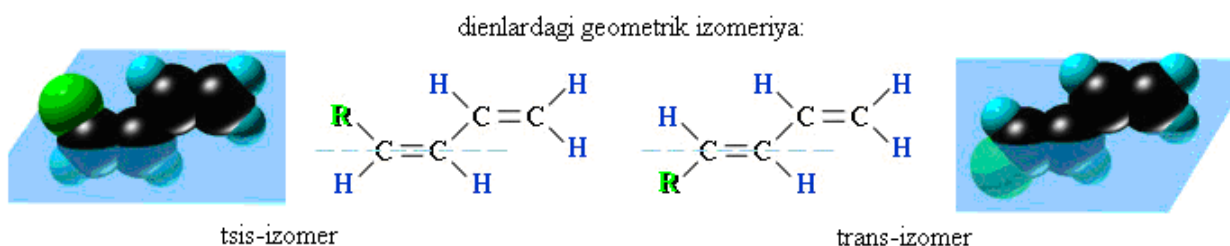
Molekula faqat tekislikdagi tuzilishga ega bo'lgan holatlarda C2 va C3 atomlaridagi $2p$ AO parallel bo'lib, maksimal qoplanishi va barqarorlikni ta'minlashi mumkin:



Kon'yugirlangan dienning terminal uglerod atomida *tsis*- yoki *Z* o'rinbosar bo'lsa *S-tsis* konformatsiya energiyasi juda yuqoriligi sababli mavjud bo'lmaydi:



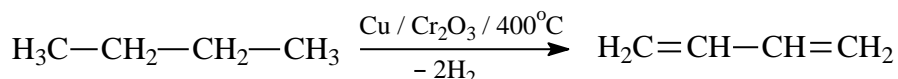
Yuqoridagi misollarda *S-trans* konformatsiya ulushi ko'p, birinchisida u yagona konformerdir:



2. Dienlarning olinishi

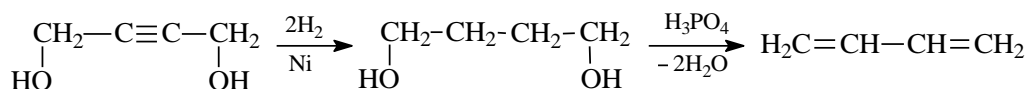
Butadien-1,3 C₄H₆ olishning bir necha usullari bor.

1. Butanni bosqichli degidrogenlash.

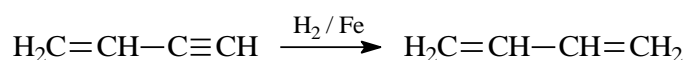


Sanoatda butadienni neftning krekingsidan olingan butan-buten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi. Shuningdek, ekstraksion haydash usulida butadien, buten va butan arlashmasidan butadienni ajratib olish mumkin. Bunda butadienni “tanlab yutuvchi” erituvchilar – DMFA, N-metilpirrolidon, furfuroidan foydalanib, vakuumda haydash olinadi.

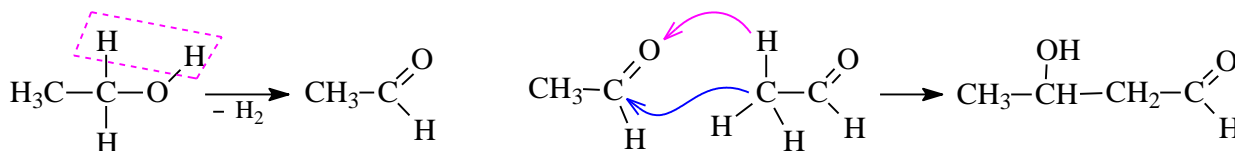
2. Butin-2-diol-1,4 ni qaytarish va degidratlash.



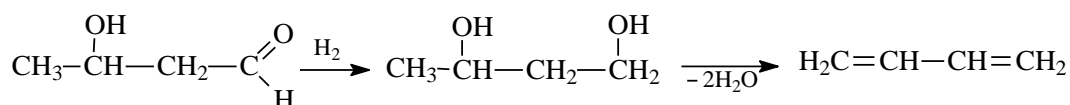
3. Vinilatsetilenni gidrogenlash.



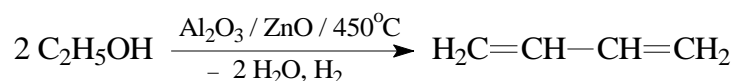
4. Lebedev usulida etanoldan bir necha bosqichlarda butadien olinadi. Dastlab spirtning degidrogenlanishidan sirka aldegid hosil bo'ladi:



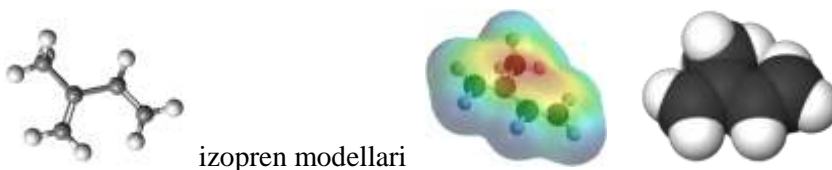
So'ngra sirka aldegid molekularining o'zaro kondensatsiyasidan aldol sintez qilinadi. Aldolning birinchi bosqichda ajralgan H₂ ta'sirida qaytarilishidan esa butandiol-1,3 olinadi. Oxirgi bosqichda diol degidratlanadi.



Lebedev reaksiyasi Al_2O_3 , ZnO katalizatorligida qizdirish bilan olib boriladi. Reaksiyani 2 molekula etil spirtining degidratlanishi va bir vaqtning o'zida molekulararo degidrogenlanish deb qarash mumkin.

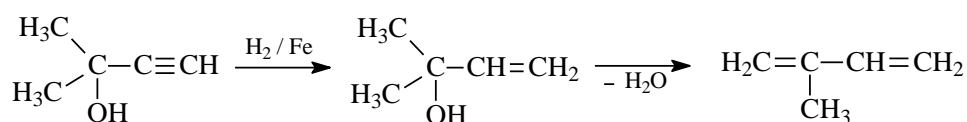


Izopren yoki 2-metilbutadien-1,3 C_5H_8 suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn.T= 34°C :



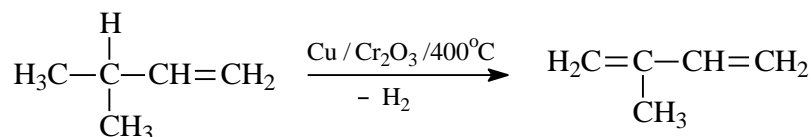
Uni quyidagi usullarda olish mumkin:

1. 2-Metilbutin-3-ol-2 ni qaytarish va degidratlash.



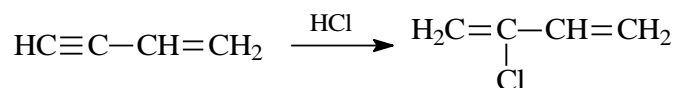
Dastlabki spirt atsetilen va atsetonning reaksiyasidan hosil bo'ladi.

2. 3-Metilbuten-1 ni degidrogenlash:

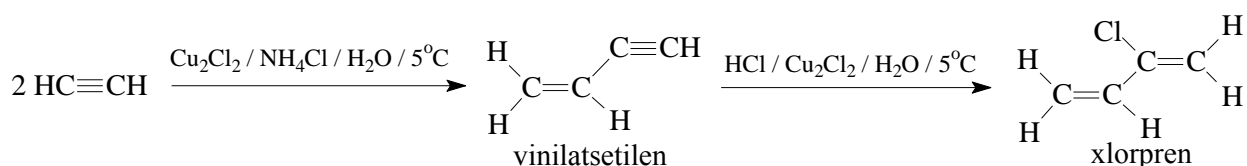


3. Sanoatda izopren neftning krekingidan olingan pentan-penten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi.

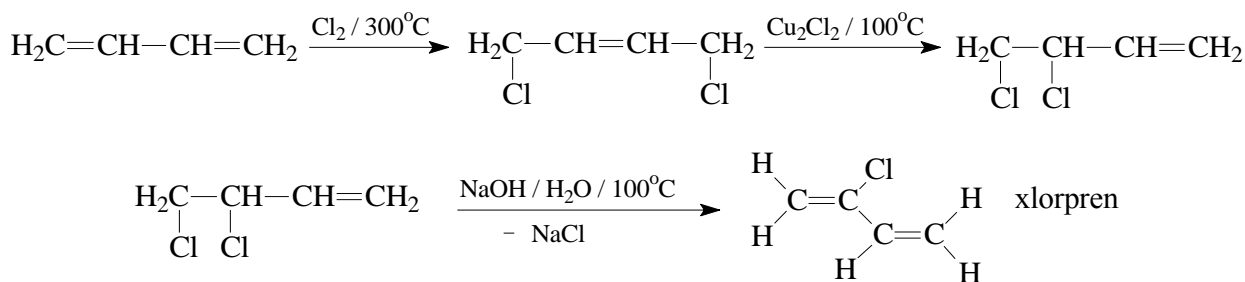
Xlorpren yoki 2-xlorbutadien-1,3 rangsiz, zaharli suyuqlik (qayn.T= 59°C), uni vinilatsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi.



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

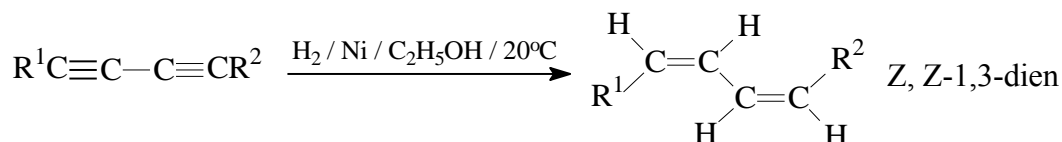


Hozirda esa butadienni xlorlash usuli ishlatiladi:

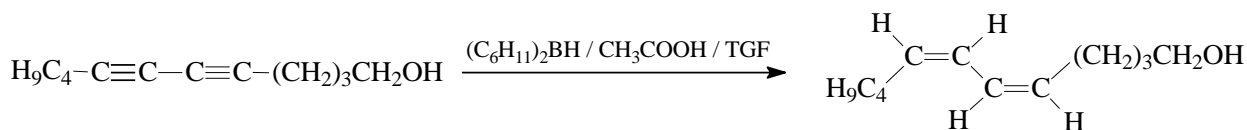


Xlorprenning polimerlanishidan sintetik xlorpren kauchuk olinadi.

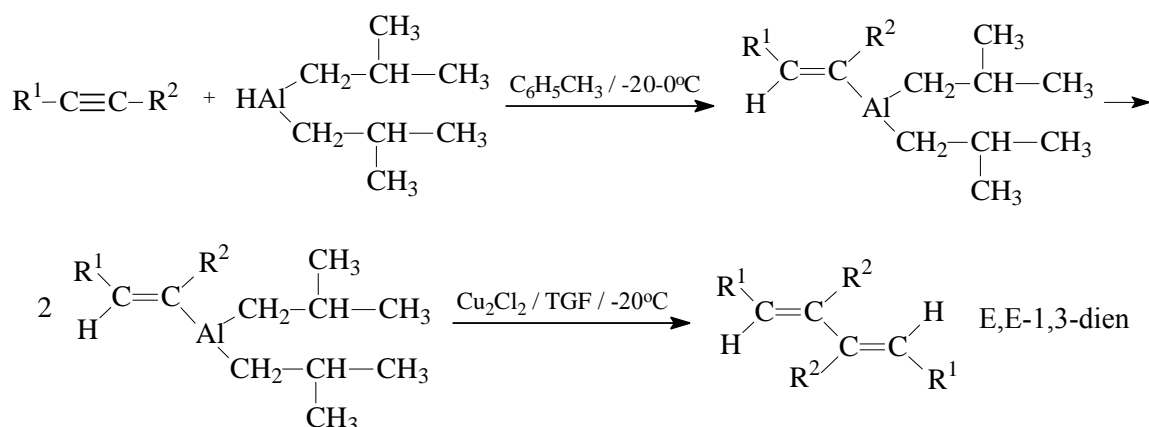
1,3-Dienlar olishning zamonaviy usullaridan biri 1,3-diinlarni stereoselektiv qaytarishga asoslangan. Reaksiya *sin*-birikish mexanizmidagi borib, *tsis*-olefinlarni yuqori unumlarda sintez qilish imkonini beradi:



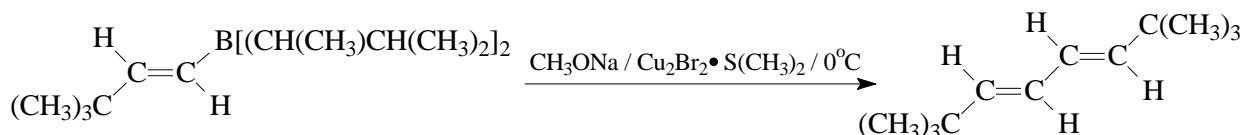
Qaytaruvchi sifatida boranlar ham ishlatiladi. Masalan, ipak qurti jinsiy feromoni shu usulda olinadi:



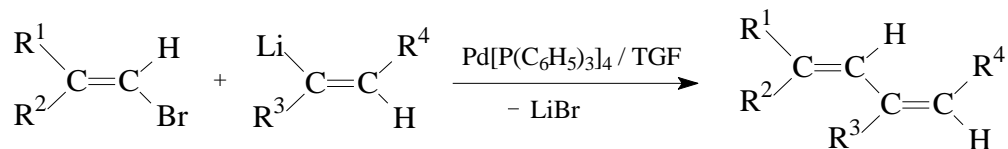
Diizobutilalyuminiy gidrid ta'sirida alkinlardan ikki bosqichda E,E-1,3-dienlar sintez qilish mumkin:



Vinilboranlarning dimerlanishidan ham shunday izomerlar olingan:



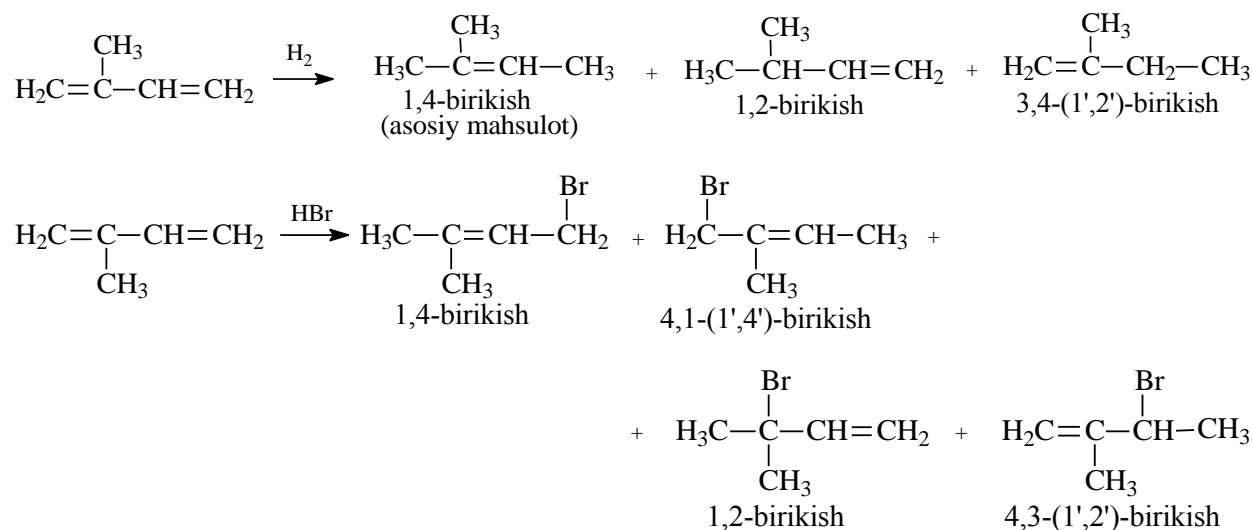
Kon'yugirlangan dienlarni vinilgalogenidlarning Pd yoki Ni komplekslari ishtirokida vinilmetallorganik birikmalar bilan kross-birikishidan ham olish mumkin. Hosil bo'ladigan dien konfiguratsiyasini dastlabki vinilgalogenid va metallorganik birikma tuzilishi belgilaydi:



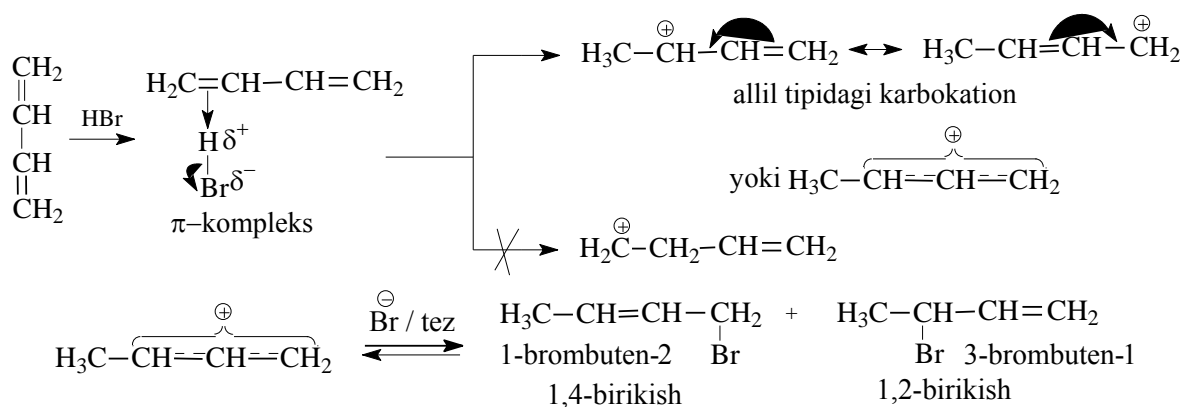
3. Kimyoviy xossalari

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:

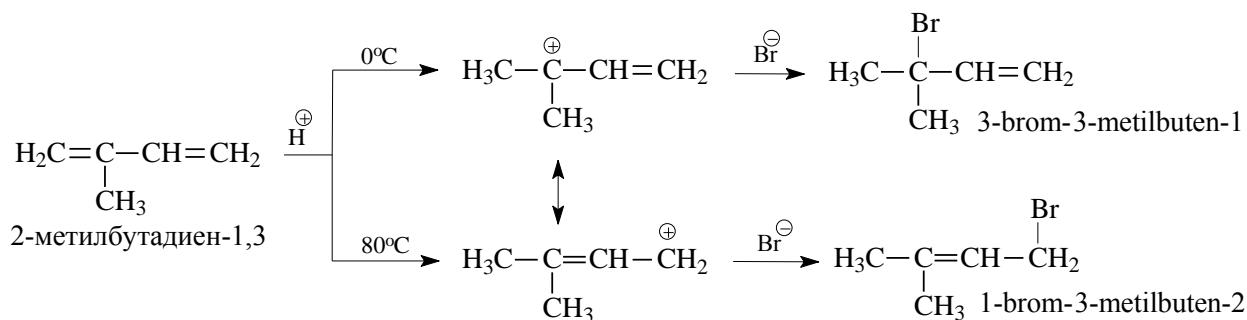


Butadienga HBr birikishining dastlabki bosqichida π -kompleks, so'ngra sekin boruvchi bosqichda *allil tipidagi karbokation* hosil bo'ladi. Reaksiya Br^- birikishi bilan yakunlanadi:

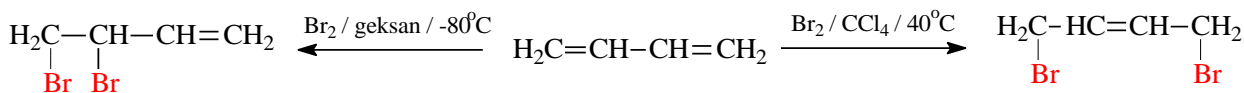


Allil tipidagi karbokationlar o'ziga xos barqarorlikka ega. Masalan, ularning barqarorligi uchlamchi karbokationlarnikidan ham yuqori.

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. Nosimmetrik dienlarga HBr ning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi:



Butadien-1,3 ga bromning birikishi CCl_4 , 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):



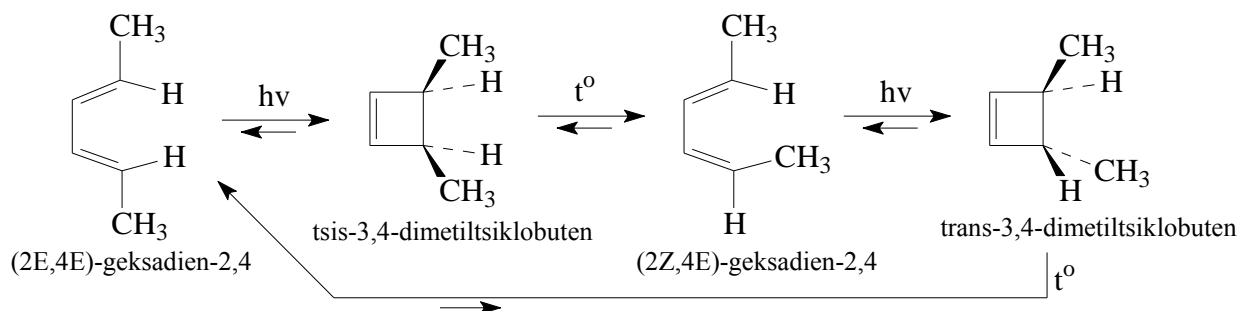
Agar butadien-1,3 ga bromning birikishi radikal mexanizmida (peroksidlar ishtirokida) olib borilsa haroratga bog'liq bo'lmagan holda 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.

2. Kon'yugirlangan dienlar *peritsiklik reaksiyalarga* kirishadi. Reaksiya *sinxron mexanizm*da boradi, ya'ni eski bog'larning uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishi tsiklik o'tish holatida sodir bo'ladi. Peritsiklik reaksiyalar qizdirish yoki nur ta'sirida boshlanishi, reaksiya jarayonida radikal yoki ionlar hosil bo'lmasligi, mumkin bo'lgan izomerlardan faqat bittasi hosil bo'lishi (stereospetsifik) bilan ajralib turadi.

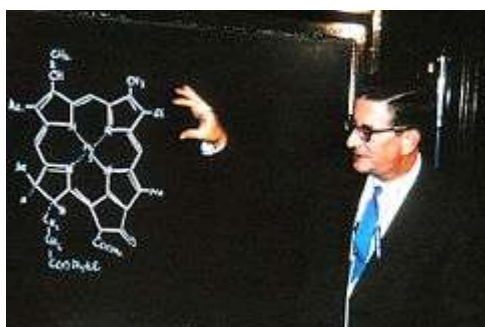
Kon'yugirlangan chiziqli molekula qismlari orasida yangi σ -bog' hosil bo'lishi, π -bog'lar sonining 1taga kamayishi bilan boradigan ichkimolekulyar peritsiklik reaksiyalar *elektrotsiklik reaksiyalar* deb ataladi.



Tsiklik alkenning halqasi ochilishi va kon'yugirlangan dien hosil bo'lish jarayoni ham elektrotsiklik reaksiyalarga kiritiladi. (2E,4E)-geksadien-2,4 fotokimyoviy reaksiyada faqat *tsis*-3,4-dimetiltsiklobutenni hosil qiladi, *trans*-izomer hosil bo'lmaydi:



Tsis-3,4-dimetiltsiklobutenning 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).

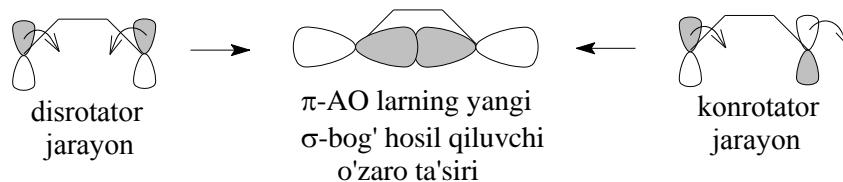


R.B. Vudvord (1917-1979)

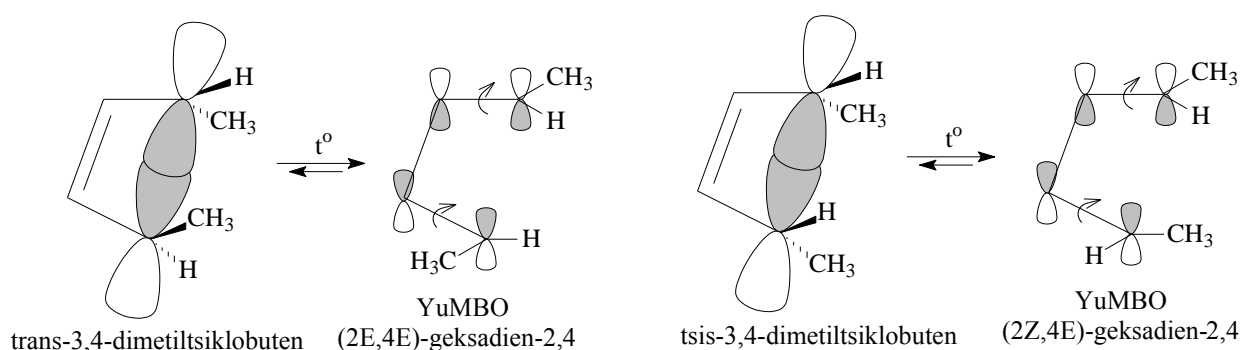
1965y Nobel mukofoti sohibi R.B. Vudvord (Woodward) murakkab tabiiy birikmalar sintezi va ularning tuzilishini aniqlash, kimyoviy reaksiyalarni nazariy o'rganish sohalarida ilmiy izlanishlar olib borgan. Ayollar jinsiy gormonini, xinin alkaloidini sintez qilgan. "Vudvord qoidalari" tabiiy birikmalar va sintetik molekularlar tuzilishini aniqlashga katta xizmat qildi. Vudvord kortizon, rezepin, xlorofill, tetratsiklin, xolesterin, lizergin kislotasi, tsefalosporin va kolxitsinni sintez qilgan. Strixnin, terramitsin, aureomitsin, magnamitsinlar tuzilishini

aniqlagan. Fizikaviy organik kimyo printsiplarini saqlagan holda tabiiy birikmalarni sintez qilish mumkinligini ko'rsatib bergan. U stereokimyoga katta e'tibor qaratgan. Tibbiyotda ishlatiladigan vositalardagi ta'sir qiluvchi modda faolligi uning toza enantiomer holida bo'lishiga bog'liqligi "stereomaksus sintez"ga zarurat uyg'otdi. Vudvord stereomaksus sintezni bajarishdan oldin puxta tayyorgarlik va aniq reja bo'lishini amalda ko'rsatgan (rezepin va strixnin sintezi). U hamkasblari va o'quvchilari bilan B12 vitaminini sintez qilgan. Vudvord MO larning simmetriklik xossasiga asoslangan g'oyasini shakllantirib, uni tasdiqlash uchun Xoffmandan nazariy hisoblashlar o'tkazishni so'raydi. Hisoblashlar Xyukkel usulida amalga oshirilgan. Qoidaning to'g'riligi ko'plab tajribalarda tasdig'ini topgan. Vudvord R. Robinson bilan birga organik kimyoning "Tetrahedron" va "Tetrahedron Letters" jurnallariga asos solgan. D. Barton "Vudvord biz - kimyogar-organiklarni o'ylash san'atiga o'rgatdi" degan edi.

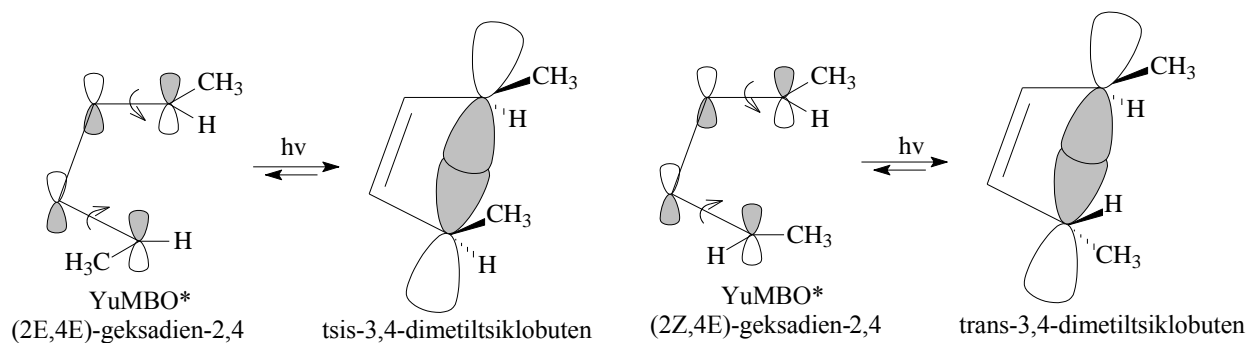
Orbital nazoratga ko'ra elektrotsiklik reaksiyalar o'tish holatida dienning π -AO maksimal qoplanib σ -bog'lanish hosil bo'lishini ta'minlaydigan yo'nalishda sodir bo'ladi. Ularning simmetriyasiga bog'liq holda reaksiya *disrotator* yoki *konrotator* jarayonlar orqali boradi:



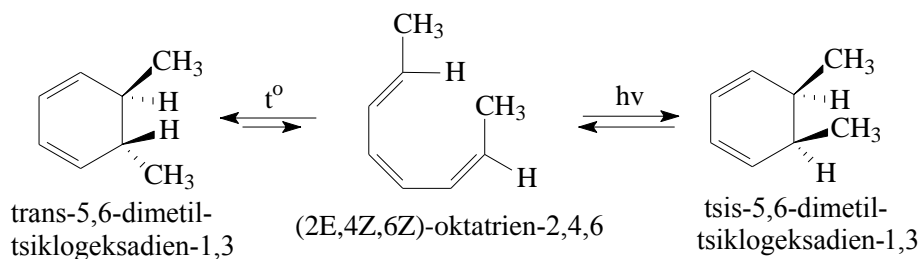
(2E,4E)- va (2Z,4E)-Geksadien-2,4 lar termik usulda elektrotsiklik reaksiyaga kirishganida faqat konrotator jarayonda yangi bog' hosil bo'ladi:



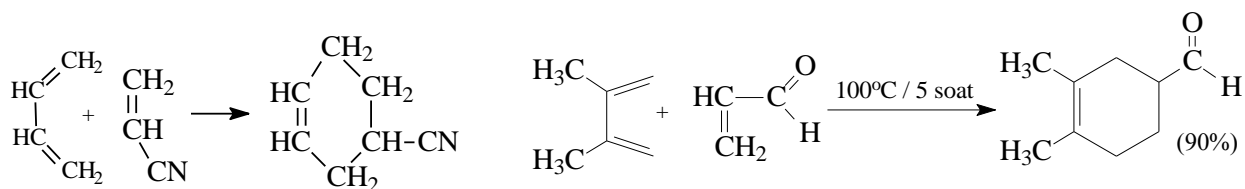
Fotokimyoviy reaksiyada esa yangi bog' disrotator jarayonda hosil bo'ladi:



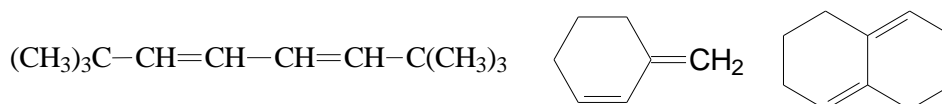
Boshqa polienlarning halqalanishi ham orbital nazorat qilinadi. Masalan, (2E,4Z,6Z)-oktatrien qizdirilganda *trans*-5,6-dimetiltsiklogeksadien-1,3, UB-nur ta'sirida esa uning *tsis*-izomerini hosil qiladi:



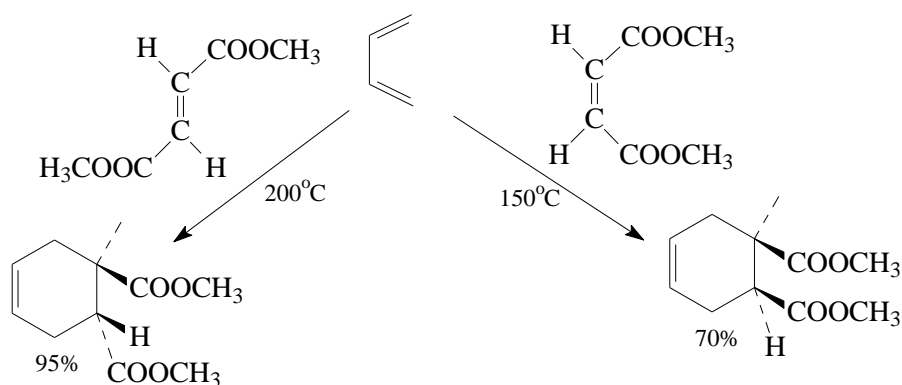
3. Tabiiy politsiklik birikmalarning analoglarini sintez qilishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi, 1928y) peritsiklik reaksiyalarning *tsiklobirikish* turiga kiradi. Bunda 1,3-dienlarning 1,4-holatda faol qo'sh bog'li alkenlarga birikishi natijasida olti a'zoli, bitta qo'shbog' saqlovchi halqali birikmalar (tsiklogeksen hosilalari) olinadi:



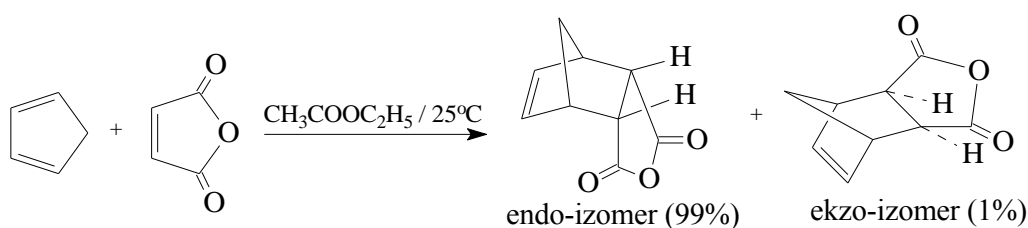
Dils-Alder reaksiyasida dienning 4π -sistemasi dienofilning 2π -elektron sistemasi bilan o'zaro ta'sirlashadi. Reaksiya mahsuloti – *addukt* (addition – birikish) deb ataladi. π -Bog'ga nisbatan hosil bo'ladigan σ -bog' mustahkamligi sababli, reaksiya ekzotermik bo'ladi. Reaksiyalarning ko'pchiligi qaytar bo'lib, yuqori temperaturalarda addukt dastlabki mahsulotlarga parchalanadi (*retrodien parchalanish*). Reaksiyon qobiliyati yuqori dienofil sifatida elektronaktseptor 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 tsiklik dienlar qatnashsa ham, ular tsisoid S-*tsis*-konformatsiyaga o'ta oladigan bo'lishi kerak. Masalan, quyidagi dienlar S-*trans*-konformatsiyadan chiqa olmasligi sababli Dils-Alder reaksiyasida qatnasha olmaydi:



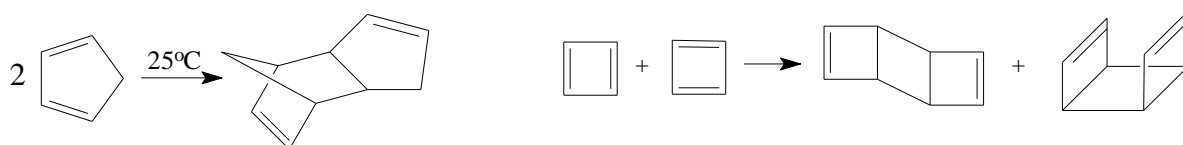
Dils-Alder reaksiyasi sinxron bo'lib, qo'sh bog'ga nisbatan stereospetsifik *sin*-birikish bilan boradi, ya'ni addukt hosil bo'lishida dien va dienofil konfiguratsiyasi saqlanadi. Masalan, butadienning malein va fumar kislotalari efirlari bilan o'zaro ta'sir mahsulotlarida konformatsiyaning saqlanganligini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



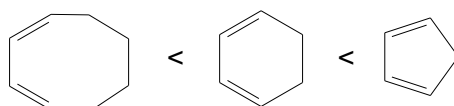
Tsiklik dien ishtirokidagi Dils-Alder reaksiyasi yanada oson borib, bitsiklik birikma hosil bo'ladi. Masalan, tsiklopentadienning malein anhidridi yoki akril kislotasi efiri bilan reaksiyalari xona haroratida miqdoriy unum bilan boradi:



Stereoeselektiv Dils-Alder reaksiyasida asosiy mahsulot sifatida *endo*-izomer olinadi. Tsiklopentadienning reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, uzoq saqlanganida ditsiklopentadien hosil qilib dimerlanadi:

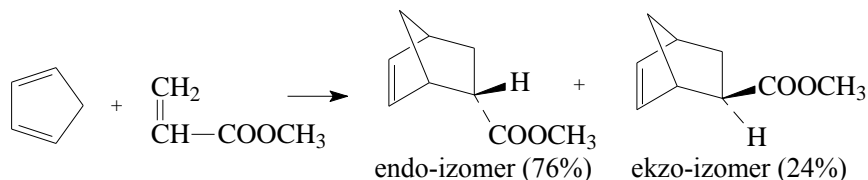


Shuningdek, tsiklobutadienning reaksiya qobiliyati juda yuqoriligi sababli uni ajratib olishning imkoni bo'lmaydi. U juda past haroratlarda ham dimerlanadi. Bu holat tsiklobutadienda YuBMO va QBMO energiyalarining juda yaqinligi bilan tushuntiriladi. Tsiklik dienlarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda ortadi, chunki tsiklopentadienda 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 *tsis*-holatda joylashishini ifodalaydi:



O. Dils
(1876-1954)

Alitsiklik birikmalar (dorivor moddalar, vitaminlar, gormonlar, steroidlar, sintetik kauchuklar va plastmassalar) olishda bu reaksiyalarning ahamiyati katta bo'lganligidan uning mualliflari O. Dils (Diels) va K. Alder 1950y Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

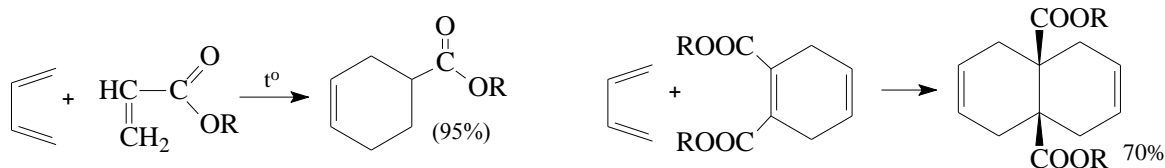
O. Dils turli birikmalarni degidratlashda (xolesterin) Se ni birinchi bo'lib qo'llagan.

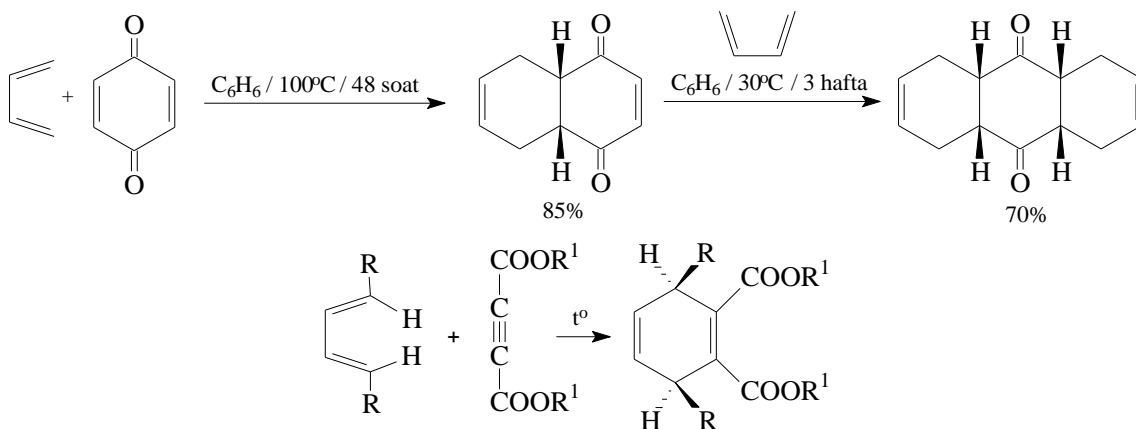


K. Alder
(1902-1958)

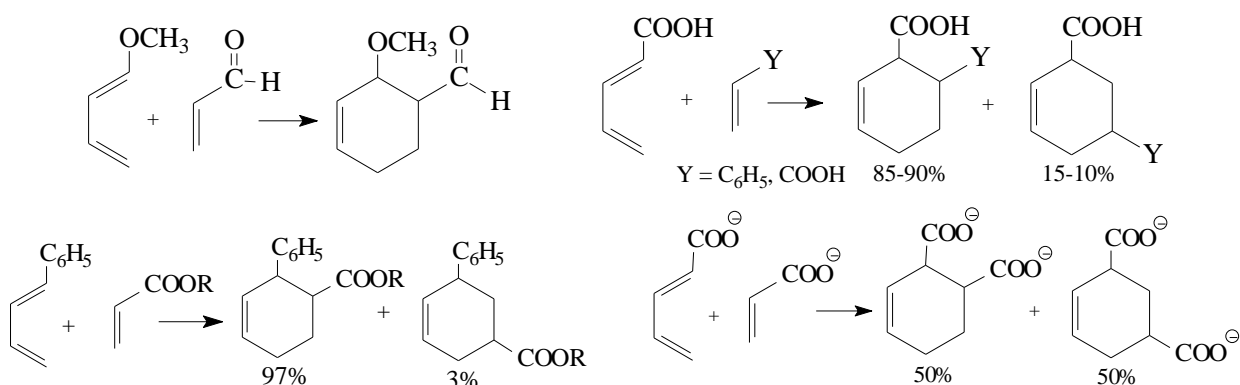
K. Alder sanoatda sintetik butadien va stirok kauchuklari olish usullarini rivojlantirgan (butadien-stirok sopolimerini olgan). Asosiy ilmiy ishlari dien sintezi bilan bog'liq. O. Dils va K. Alder reaksiyaning umumiy xarakterga ega ekanligini kashf qilishdi. Dien sintezi terpenlar kimyosini tushinish imkonini berdi.

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 (23-bobga qarang). Dils-Alder reaksiyasi sharoiti reagentlar tuzilishiga bog'liq bo'lib, turli temperaturalarda, har xil erituvchilarda va gaz fazada ham olib boriladi:

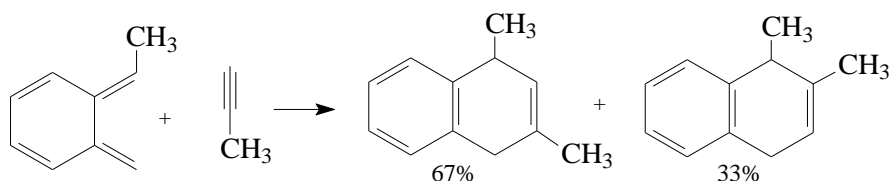




Dils-Alder reaksiyasi ko'pincha “bosh-bosh” orientatsiyasi bo'yicha regiosektiv sodir bo'ladi. Masalan:

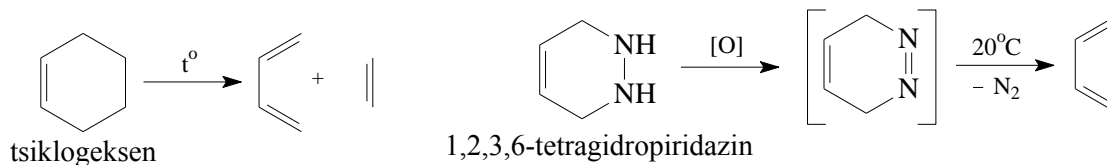


“Bosh-dum” orientatsiyasi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishi juda kam uchraydi. Nazariy jihatdan bunday mahsulotlar dien va dienofil tarkibida donor guruhlar bo'lganida hosil bo'ladi:



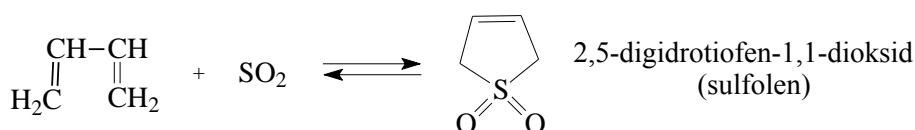
Dils-Alder reaksiyasi sintetik imkoniyatlaridan tashqari kon'yugirlangan qo'sh bog'larni aniqlash imkonini ham beradi. Reaksiya bo'yoqlar, dori vositalari, insektitsidlar (dildrin, aldrin, xlordan), surkov moylari, plastmassalar olishda ishlatiladi.

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. Tsiklogeksenning termik parchalanishidan laboratoriyada butadien olish mumkin:

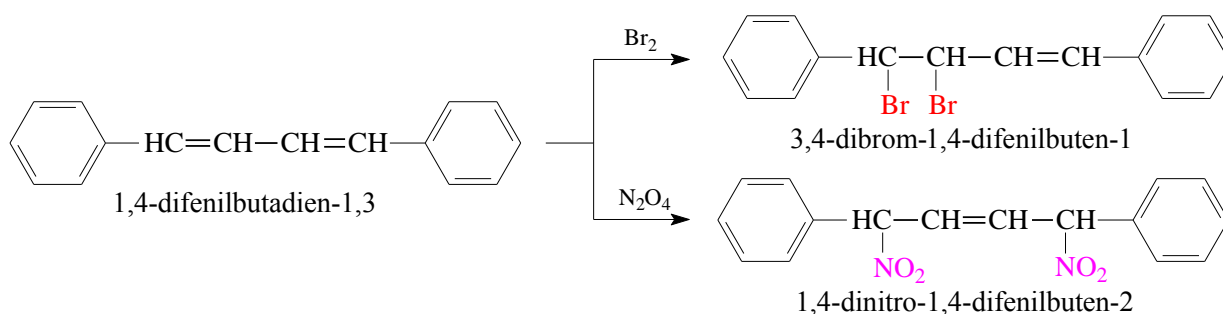


Tsiklopentadienning dimeri ham termik kreking natijasida monomer tsiklopentadienga o'tadi.

Butadien-1,3 va uning gomologlari SO_2 bilan 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi. Reaksiyaning qaytarligidan foydalanib, uni dienlarni boshqa uglevodorodlar aralashmasidan ajratishda ishlatiladi:



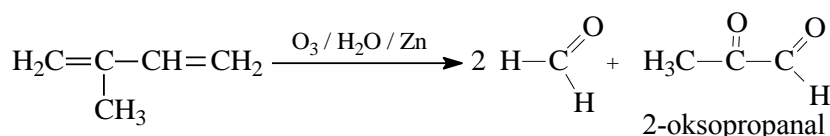
Difenilbutadien brom bilan faqat 1,2-birikish, N_2O_4 bilan esa faqat 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi:



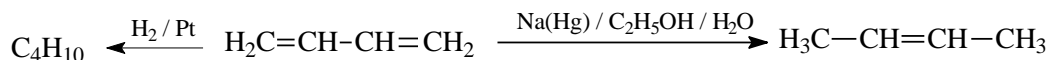
Karbenlar, peroksikarbon kislotalar va sulfenilgalogenidlar RSX 1,3-dienlar bilan faqat 1,2-birikish mahsulotlarini hosil qiladi.

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 haroratda 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-dienga ta'siri selektiv ravishda 1,4-holatda borib, alken olish imkonini beradi:

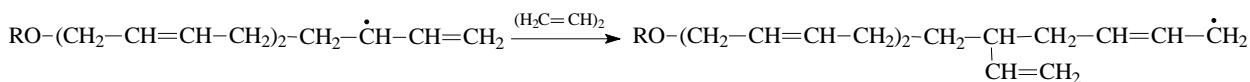
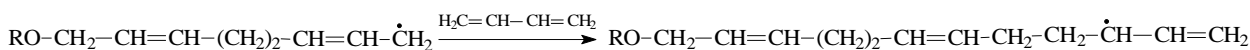
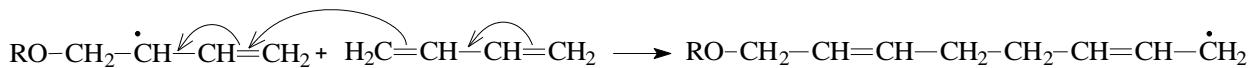


6. Dien uglevodorodlarining muhim xossalardan biri ularning turli katalizatorlar yoki nur ta'sirida, ba'zan o'z-o'zidan polimerlanishidir. Kon'yugirlangan dienlarning polimerlanishi natijasida tarkibida ajratilgan qo'sh bog'lar tutgan polimer hosil bo'ladi. Reaksiya radikal va ion mexanizmda borishi mumkin. Radikal polimerlanishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlari olinsada, ko'pincha 1,4-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, almashgan dienlarning polimerlanishi "bosh-dum" tipida boradi.

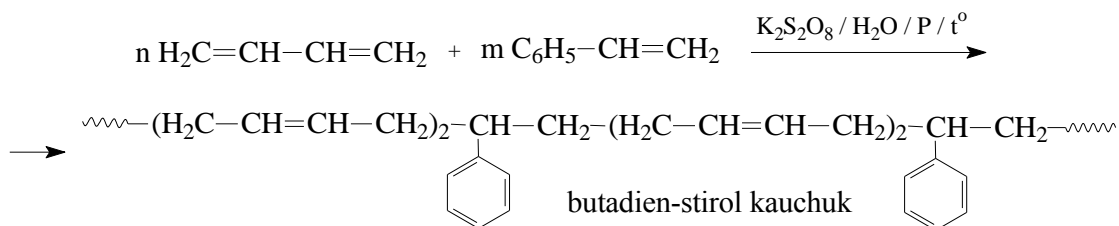
Radikal polimerlanish peroksidlar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ta'sirida boshlanadi:



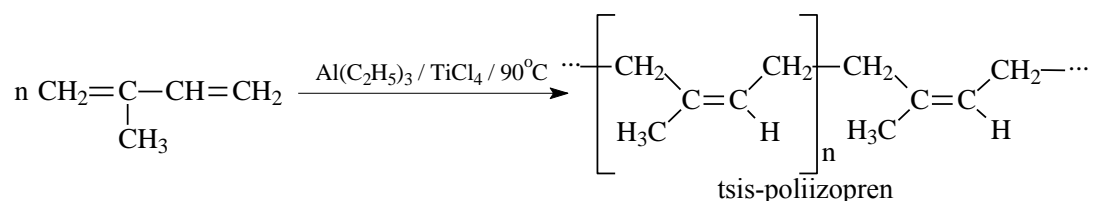
zanjir o'sishi:



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*):

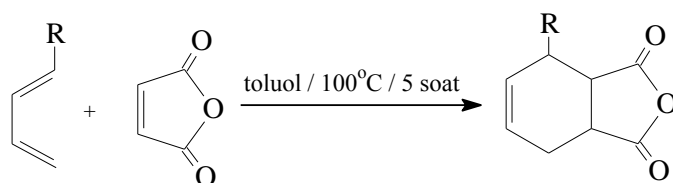


Anion polimerlanish maydalangan Na va K metallari ta'sirida (Lebedev usuli) borib, ko'p tarmoqlangan polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun ularni sintetik kauchuk sifatida keng ishlatilmaydi. Izoprenning koordinatsion polimerlanishi (Tsigler-Natta) natijasida xossalari tabiiy kauchuknikiga o'xshash bo'lgan stereoregulyar *tsis*-poliizopren olingan:

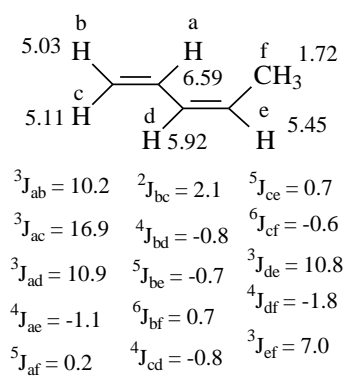
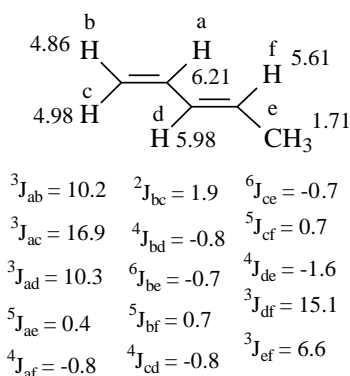
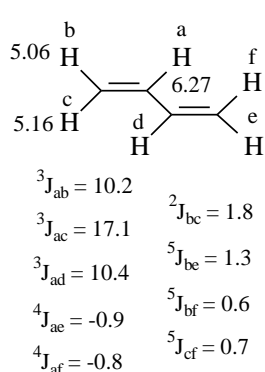


4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

1,3-Dienlar malein angidridi bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishib kristall moddalarni hosil qiladi. Ularning fizikaviy xossalaridan foydalanib, dien tuzilishi haqida ma'lumot olinadi.



UB-spektrlarida $200-220\text{cm}^{-1}$ sohada yutilish kuzatiladigan 1,3-dienlar bu usulda oson va aniq identifikatsiya qilinadi. Tutash sistemada qo'sh bog'larning ortishi natijasida har bir qo'sh bog' hisobiga yutilish chiziqlarining 20nm uzun to'lqinli sohaga siljishi kuzatiladi. Kon'yugirlangan dienlarning IQ-spektrlaridagi $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ qo'sh bog'larga xos yutilish chiziqlari tutashish mavjudligi sababli alkenlardagiga nisbatan kichik chastotalar tomon siljigan ($1620-1600\text{cm}^{-1}$) bo'ladi. Ayrim kon'yugirlangan dienlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari:



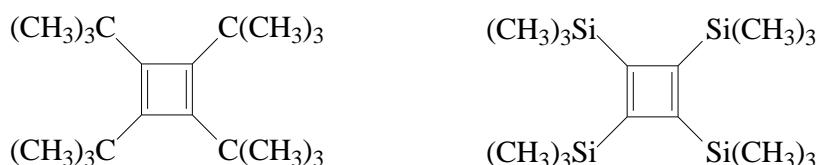
Divinil (butadien-1,3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ o'tkir yoqimsiz hidli rangsiz gaz, qayn.T. -4.5°C , suyuq.T. -108.9°C . Suvda kam eriydi, spirt va kerosinda yaxshi eriydi. U sintetik kauchuklar, rezinalar, lateks, plastmassalar va b. olishda muhim monomerlardan biri.

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.

Tsiklobutadien 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 $4n \pi$ -elektronlarga ega ($n=1$):

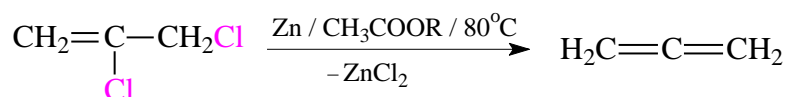


Kon'yugirlangan π -sistema hosil bo'lishi tufayli tsiklobutadien molekulasining umumiy energiyasi yuqori bo'ladi. Agar tsiklobutadien uchun Frost aylana (*diagramma*)si chizilsa kon'yugirlangan sistema biradikal ekanligi ko'rinadi. IQ- va EPR-spektroskopiya ma'lumotlari ham buni tasdiqlaydi. Tsiklobutadienning dianioni va dikationi aromatiklik xossasiga ega. Ular tsiklobutadienga nisbatan barqaror bo'lib, ajratib olinishi mumkin. Tsiklobutadienni birinchi bo'lib Texas universiteti studenti R. Petit (1965y) tsiklobutadien-temirtrikarbonilni $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ tseriy(IV)-ammoniy nitrati $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ bilan oksidlab olgan, ammo erkin holda uni ajratmagan (dimerlanadi!). Hozirda uni Ar matritsasida sintez qilinadi. Harorat -150°C gacha "ko'tarilganda" tsiklobutadien sekin dimerlana boshlaydi. Almashgan tsiklobutadienlar biroz barqarordir. Masalan, tetra-uchl.-butiltsiklobutadien va tetratrimetilsililtsiklobutadienlar dimerlanishga to'sqinlik qiluvchi o'lchami katta o'rinbosarlar mavjudligi sababli xona haroratida barqaror bo'ladi:

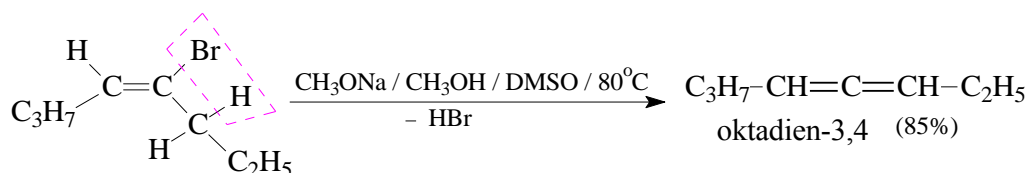


5. Allenlar

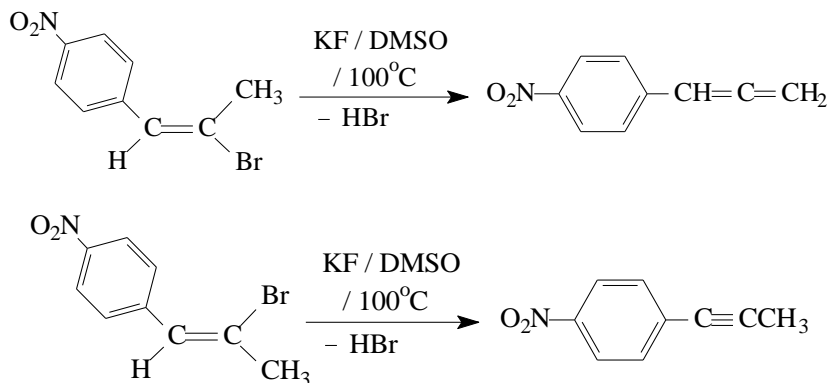
Allenlar yoki 1,2-dienlar $RR^1C=C=CR^2R^3$ umumiy formulaga ega. Ulardagi radikallar sifatida H, alkil, aril, geteroaril o'rinbosarlari yoki har qanday funktsional guruh qatnashishi mumkin. Allenlarning dastlabki vakili - propadien (*allen*) rangsiz gaz, suyuq.T. -136.2°C , qayn.T. -34.5°C . Propadienni 2,3-dixlorpropenga Zn ta'sir ettirib miqdoriy unumda (98%) sintez qilish mumkin:



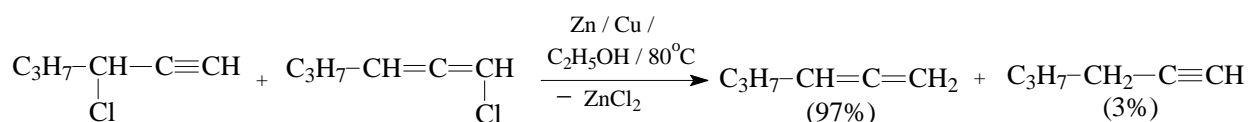
Tsis-vinilgalogenidlarni kuchli asos ta'sirida degidrogalogenlash orqali allen olish usuli ishlab chiqilgan:



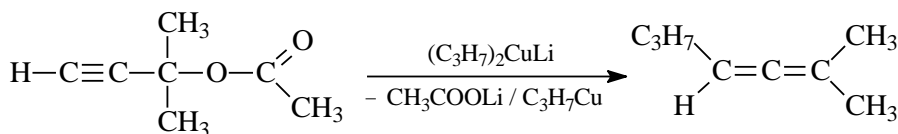
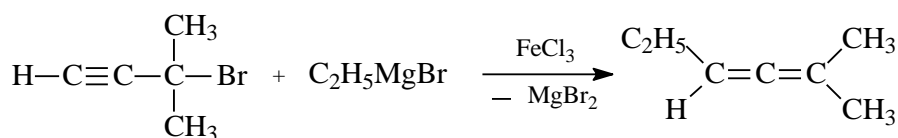
Shu usulda 2-brom-1-p-nitrofenilpropenni KF/DMSO ta'sirida degidrogalogenlashda Z-izomerdan allen, E-izomerdan esa alkin olinadi:



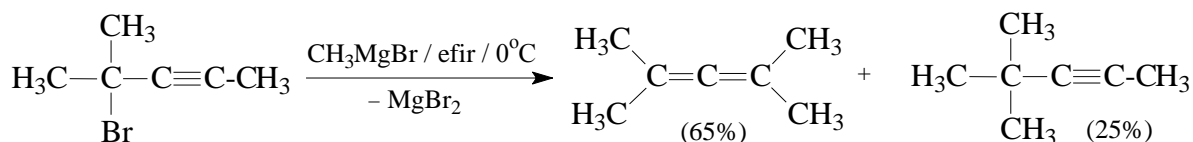
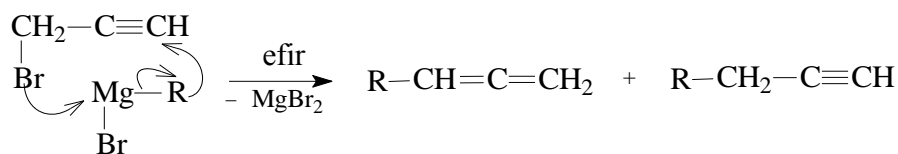
Alkinning α -uglerod atomidagi galogen yoki sulfonat guruhlarini Zn/Cu ta'sirida tortib olinishidan allen olish keng tarqalgan usuldir. Reaksiyada ruxorganik birikma hosil bo'ladi, intermediatning spirt ta'sirida protolizidan allen olinadi:



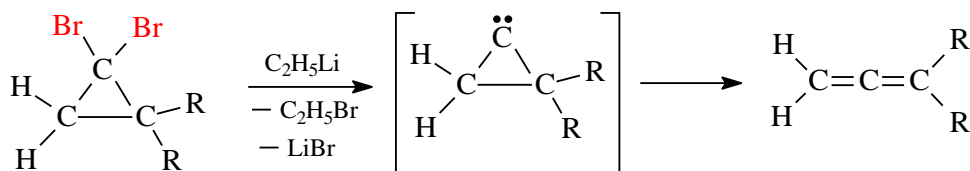
Allenlarni elementorganik birikmalar (Grinyar reaktivlari, litiy dialkilkupratlar) ta'sirida propargilgalogenid, propargilatsetatlardan ham sintez qilish mumkin:



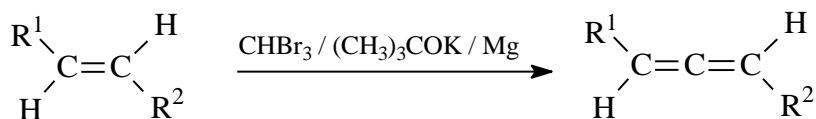
Bu S_N2 reaksiya *atsetilen-allen qayta guruhlanishi* bilan bir vaqtda sodir bo'ladi (*kross-birikish*):



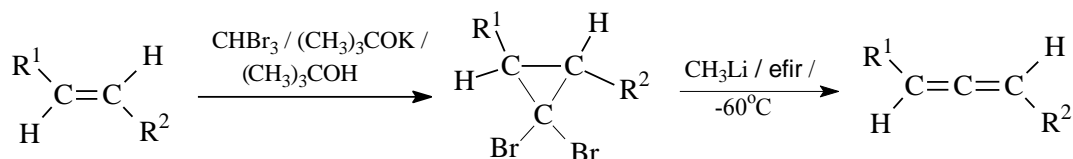
gem-Digalogenitsiklopropanlarga Mg metali yoki alkil (CH₃-, C₄H₉-) litiylar ta'siri natijasida hosil bo'lgan karbenlarning qayta guruhlanishidan ham allenlar sintez qilinadi:



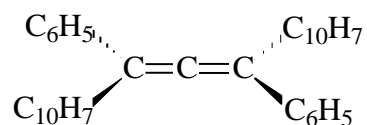
Alkenning kuchli asos (kaliy uchl.-butilati) ishtirokida bromoform bilan reaksiyasidan olingan dibromtsiklopropanga Mg ta'sir ettirilganda ham allen olinadi. Bu olefinlardagi qo'sh bog'ga uglerod atomini kiritish usulidir:



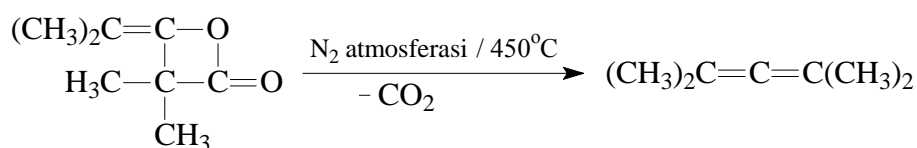
Ayrim hollarda reaksiyani bir bosqichda amalga oshirish mumkin, bunda bir ekvivalent bromoform va 2 ekvivalent asos ishlatiladi.



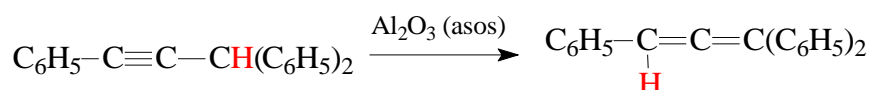
Aril guruhlari tutgan uchlamchi allil spirtlarini degidratlab ham allenlar olinadi. Masalan, 1,3-difenil-1,3-di(α -naftil)allen shu usulda sintez qilingan:



Tetraalkilallenlar olishda buten kislotalarining β -laktonlarini termik parchalash qulaydir. Masalan, dimetilketen dimerining azot atmosferasidagi pirolizidan tetrametilallen olingan:

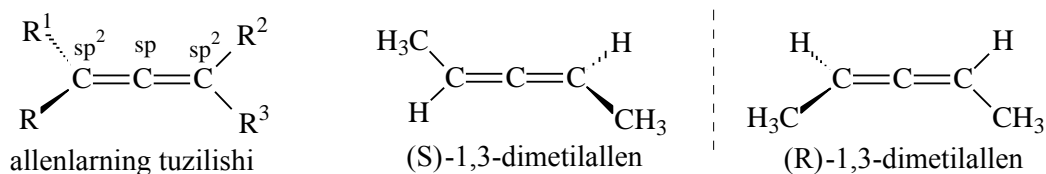


Atsetilen-allen qayta guruhlanishdan foydalanib arilalmashgan allenlar sintez qilinadi:

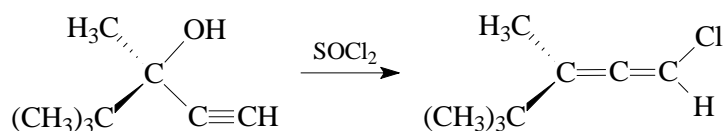


Allenlarning 1,2-tipidagi 2ta qo'sh bog'i ularning xossalarini belgilab beradi. Molekula markazidagi C atomi orbitallari sp-gibridlangan, chetki 2ta C atomi esa sp^2 -gibrid orbitallarga ega. Buning natijasi o'laroq kumulen qo'sh bog'lari atrofida molekula chiziqli tuzilishga ega bo'ladi. π -Bog'lar va chetki o'rinbosarlar o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashadi.

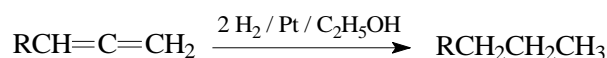
Nosimmetrik (asimmetrik) almashgan allenlarda yuqoridagi tuzilish sababli aksial xirallik yuzaga keladi va enantiomerlar hosil bo'ladi. Masalan:



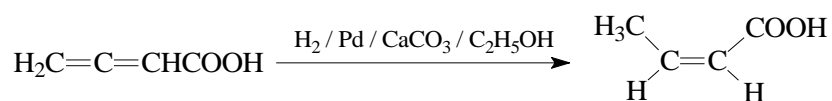
Optik faol allenlar xiral reagentlar yoki optik faol dastlabki moddalar ishlatish orqali sintez qilinadi. Masalan:



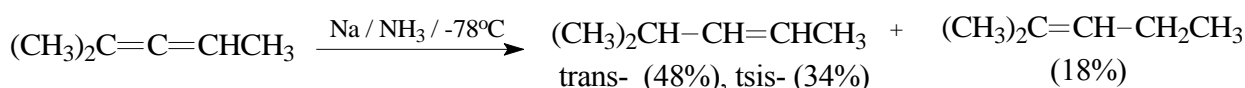
Allenlarni Ni, Pt, Pd ishtirokida katalitik gidrogenlab to'yingan uglevodorodlarga qaytarish mumkin. Tetraarilallenlarni gidrogenlash qiyin sharoitlarda amalga oshadi.



Ayrim hollarda qo'sh bog'lardan birini qaytarishga erishish mumkin. Masalan, 2,3-butadien kislotasini Pd katalizatorligida gidrogenlash vodorodning kam almashgan qo'sh bog'ga *sin*-birikishi hisobiga *tsis*-kroton kislota hosil bo'lishiga olib keladi.

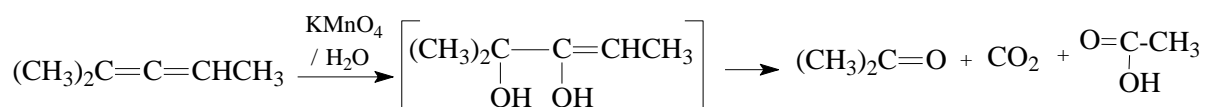


Katalitik gidrogenlashdan farqli ravishda allenlarni suyuq ammiakda Na bilan qaytarish nostereoselektiv boradi, bunda ko'proq almashgan qo'sh bog' nisbatan ko'p qaytariladi:

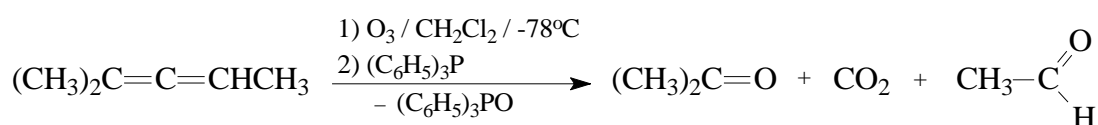


Allenilgalogenidlar, ketonlar va b. hosilalardan allenlar sintezida foydalanish mumkin. Chunki allenlar LiAlH_4 va Zn-Cu ta'sirida qaytarilmaydi.

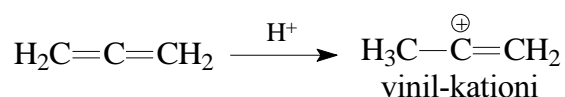
Allenlar oson oksidlanadi. Ularni suvli eritmada neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda, sirka kislota yoki piridin eritmasida KMnO_4 bilan oksidlashda karbonil birikmalar hosil bo'ladi:



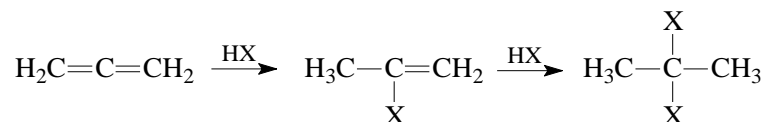
Allenlarni ozon ta'sirida oksidlash usuli ularni identifikatsiya qilishda ishlatiladi.



Allenlarga elektrofil va radikal birikish reaksiyalari olefinlarga nisbatan oson boradi, bunga qo'sh bog'larning ketma-ket joylashishi sabab bo'ladi. Masalan, allenga vodorod galogenid birikishida elektrofil H^+ zarracha terminal uglerod atomiga birikadi va oraliq mahsulot sifatida vinil karbokationi hosil bo'ladi:

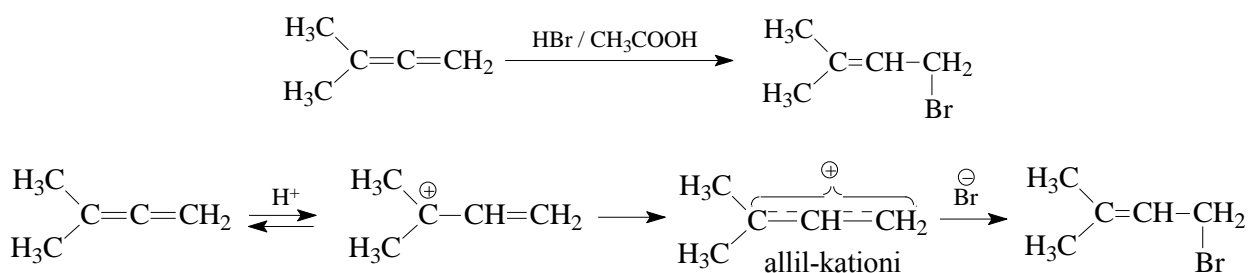


Shuning uchun allenga HCl, HBr, HI birikishi regiosektiv borib, markaziy uglerod atomida galogen saqlovchi mahsulotlar olinadi:



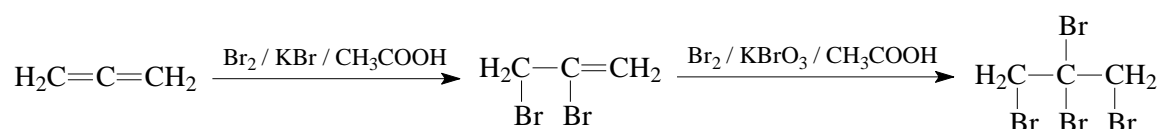
Allenga DX birikkanda deyteriy faqat metil guruhida bo'ladi. Bu esa vinil-kationi hosil bo'lishi bilan boradigan mexanizmni tasdiqlaydi. Butadien-1,2 va pentadien-2,3 larga HCl ning birikishi propadienga nisbatan 200 va 4000 marta tez sodir bo'ladi. Bu ham birikishning elektrofil tabiatini isbotlaydi.

Almashgan allenlarga vodorod galogenidlarning birikishida regiosektivlik o'zgarishi kuzatiladi. Masalan:

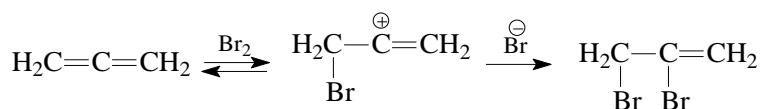


Reaksiyaning yuqoridagi mexanizmda borishi 1,1-dimetilallen, 1,3-dimetilallen va 1,1,3,3-tetrametilallenlar superkislota (masalan, FSO₃H-SbF₅) muhitida past haroratda markaziy atomga protonlanishi bilan isbotlangan.

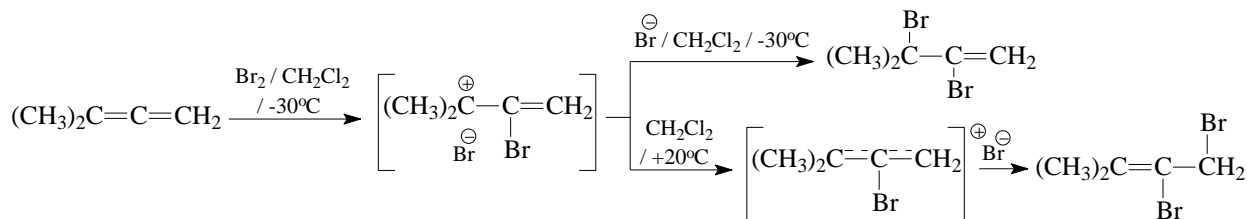
Propadien brom yoki xlorni yumshoq sharoitlarda oson biriktiradi. Birinchi bosqich tez sodir bo'lib, 2,3-digalogenpropen hosil bo'ladi. Ikkinchi molekula galogenning birikishi sekin boradi va 1,2,2,3-tetragalogenpropan olinadi.



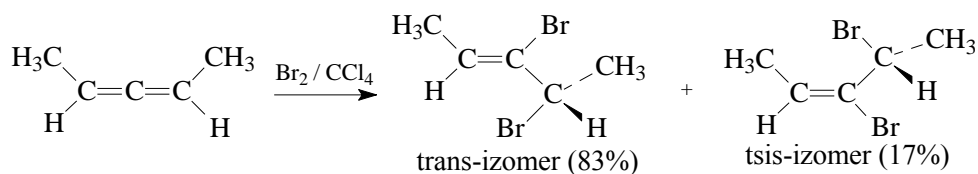
Allenlarga xlor, brom, ClBr, ICl birikish reaksiyalari uchun vinil- yoki allil-karbokationlar hosil bo'lishi bilan boradigan mexanizmlar taklif etilgan. Propadienga birikish quyidagi sxema bo'yicha boradi:



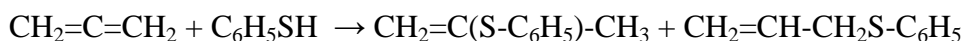
Almashgan allenlar past haroratda 2,3-dibrom mahsulotlar hosil qilsada, ular xona haroratida termodinamik barqaror 1,2-dibrommahsulotlarga izomerlanadi:



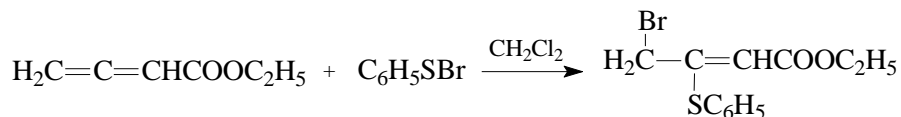
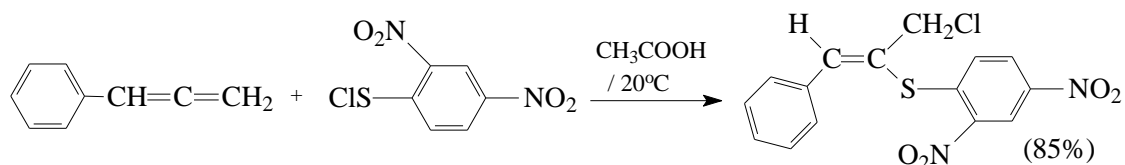
(R)-1,3-dimetilallenga brom ta'sirida hosil bo'ladigan izomerlar nisbati quyidagicha:



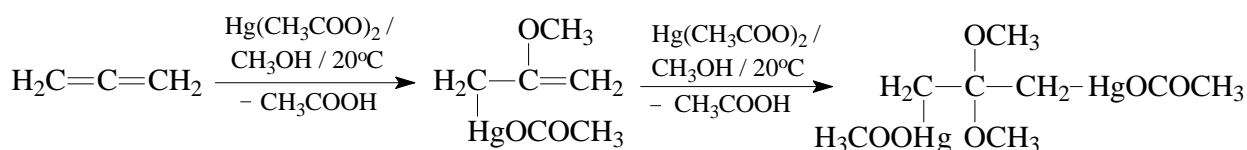
Allenlardagi markaziy sp-gibridlangan uglerod atomi elektrofil markaz bo'lib, yumshoq nukleofillar ta'sirida vinil va allil hosilalarga o'tadi:



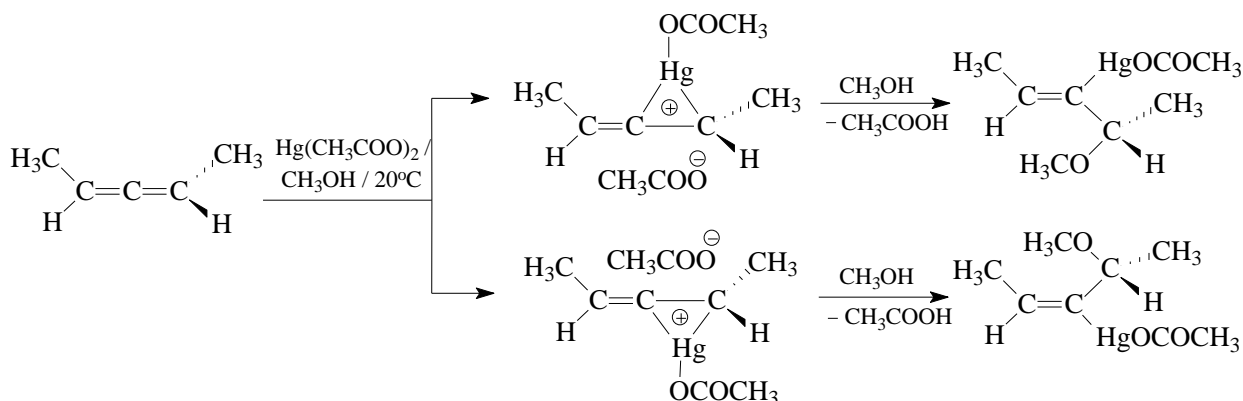
Bu markazning elektrofilligi elektronaktseptor guruhlar ta'sirida ortadi, natijada nukleofil reagent faqat shu markazga birikadi:



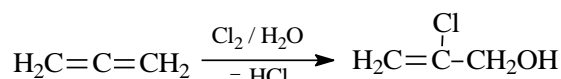
Allenlarni *gidromerkurlash* vodorod galogenidlar birikishiga o'xshash tarzda boradi. Elektrofil $^+\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)$ zarracha propadienning terminal uglerod atomiga hujum qiladi. Muhitdagi CH_3O^- markaziy atomga birikadi:



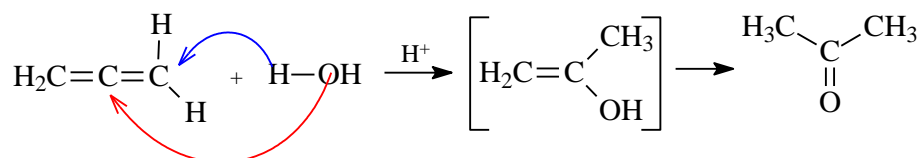
Almashgan allenlarda esa ${}^+\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)$ zarrachaning markaziy atomga birikish mahsuloti hosil bo'ladi. Reaksiya ko'priksimon merkuriy ioni hosil bo'lishi va uning spirt ta'sirida parchalanishi bilan boradi.



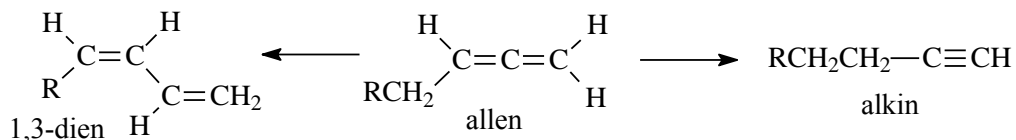
Allenlarga elektrofil birikish reaksiyalarining yo'nalishi reagentlar tabiatiga bog'liqligi aytib o'tildi. Masalan, propadienga xlorli suv ta'sir qilinganda xlor markaziy C atomiga birikadi:



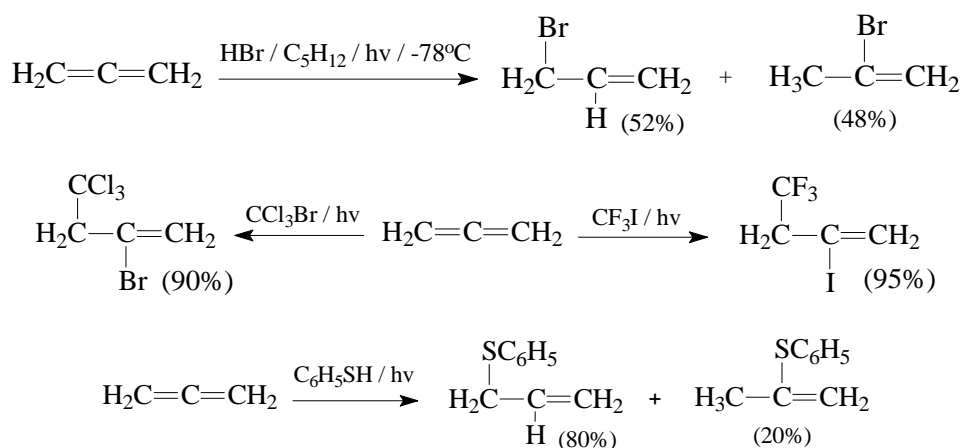
Kislotali katalizator ishtirokida allenlar gidratlanganida proton terminal C atomiga birikadi, bunda hosil bo'ladigan enol barqaror tautomer – atsetonga o'tadi:



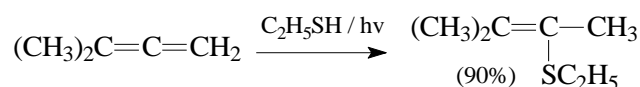
Kislota va ishqorlar ta'sirida allenlarning *prototrop qayta guruhlanishi* natijasida 1,3-dienlar, *allen-atsetilen qayta guruhlanishi* natijasida esa alkinlar hosil bo'ladi:



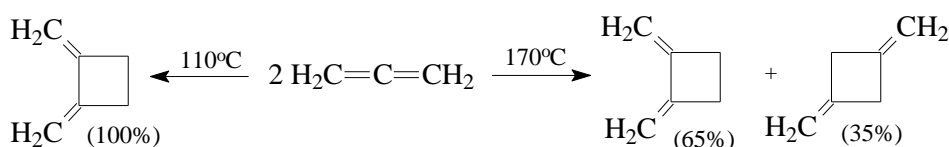
Allenlarga radikal birikish reaksiyalari ham xarakterlidir. Allenning qo'sh bog'iga HBr, H₂S, RSH, CCl₄, CBr₄, CF₃I kabi reagentlar radikal mexanizmda birikadi. Zanjirni boshlab beruvchi radikal allenning terminal uglerod atomiga hujum qiladi:



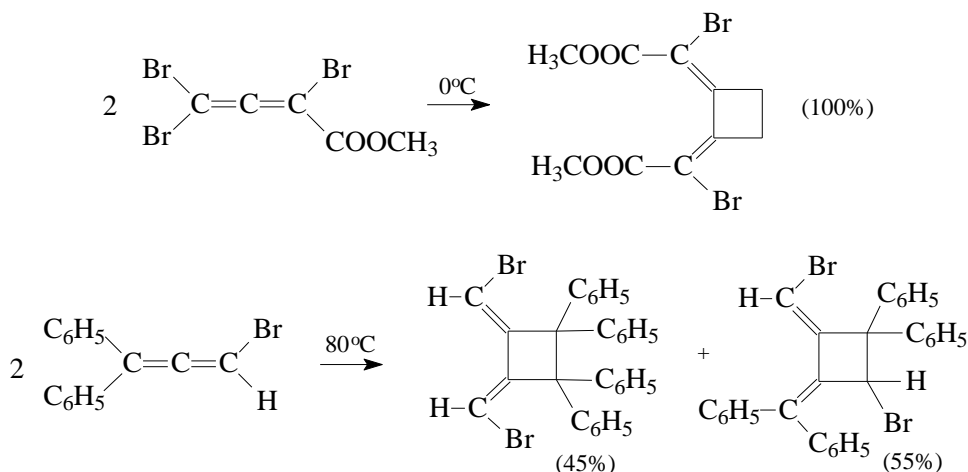
Allenlarning o'rinbosarlar reaksiya regiosektivligiga ta'sir qiladi.



Allenlar dimerlanganda tsiklobutanlar hosil qiladi. Masalan, propadienning dimerlanishidan 1,2- va 1,3-dimetilentsiklobutanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Izomerlar nisbati temperaturaga bog'liq bo'ladi:

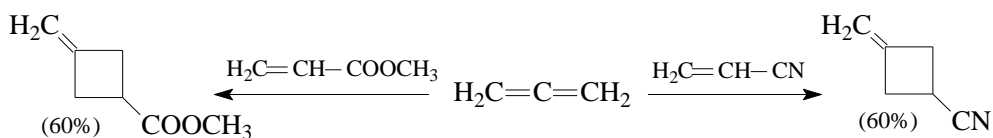


Almashgan allenlardan faqat 1,2-dimetilentsiklobutanlar hosil bo'ladi:

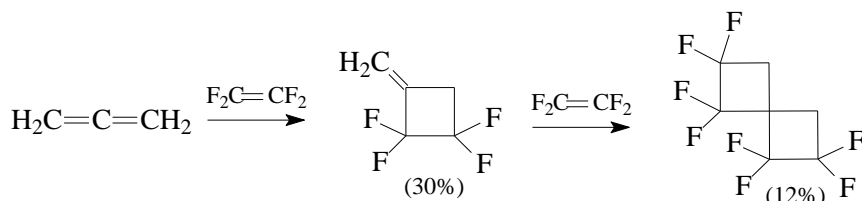


Allen tarkibida alkil guruhlar va galogenli o'rinbosarlar bo'lganida "bosh-bosh" turidagi dimerlanish, aril- o'rinbosarlar bo'lganida "bosh-dum" turidagi dimerlanish mahsulotlari olinadi.

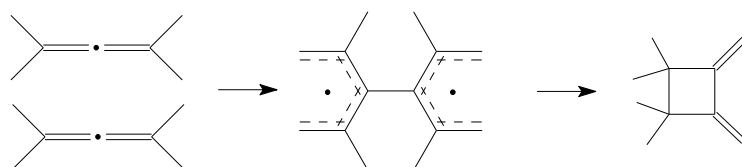
Allenlar elektronaktseptor guruhlar tutgan alkenlar bilan tsiklobirikish reaksiyalariga kirishib metilentsiklobutanlarni hosil qiladi:



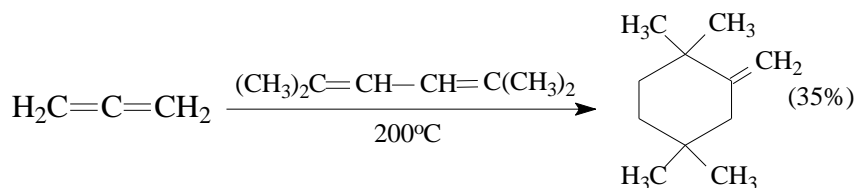
Tetraftoretillenning propadienga birikishidan dastlab metilen-tetraftortsiklobutan, so'ngra ikkinchi molekulaning birikishidan bitsiklik oktaftoralkan hosil bo'ladi:



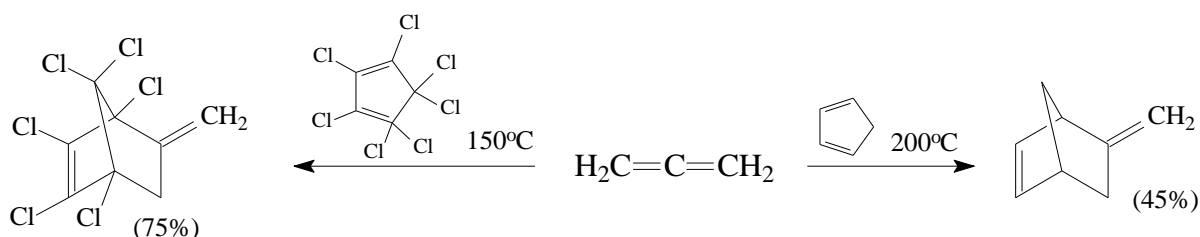
Allenlarning dimerlanish va tsiklobirikish reaksiyalari uchun biradikal intermediantlar hosil bo'lishi bilan boradigan mexanizm taklif etilgan:



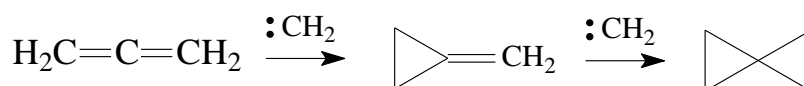
Allenlar kon'yugirlangan dienlar bilan birikib metilentsiklogeksenlar hosil qiladi:



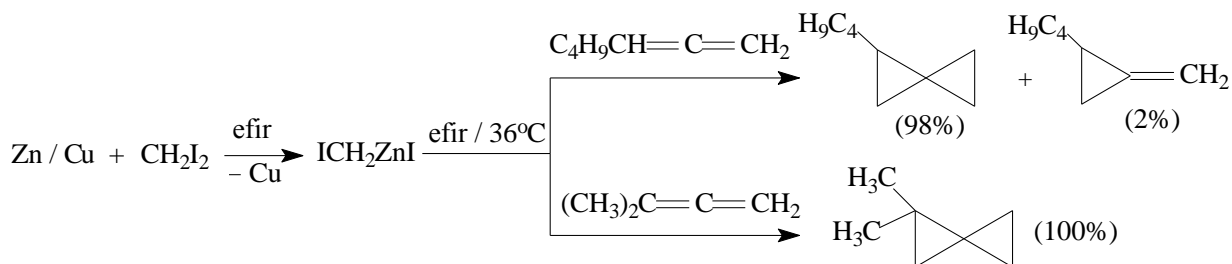
Allenlar Dils-Alder reaksiyalarida dienofil sifatida qatnashadi. Masalan, propadienning tsiklopentadien va geksaxlortsiklopentadien bilan o'zaro ta'siridan tegishli *metilennorbornenlar* olinan:



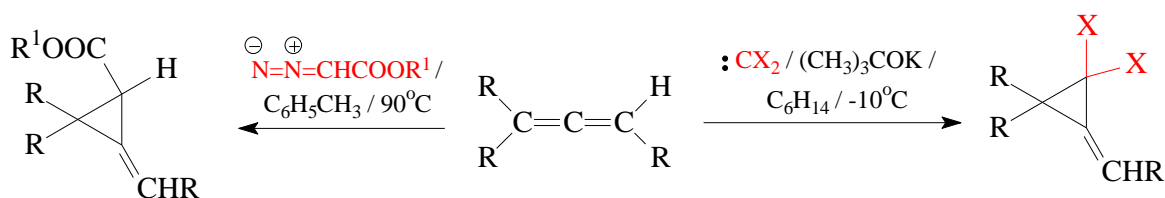
Kumulenlarning singlet shakldagi karbenlar bilan o'zaro ta'sirida dastlab *metilentsiklopropanlar* (60-70% unumda), so'ngra spiro[2,2]pentanlar hosil bo'ladi:



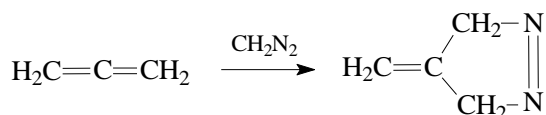
Reaksiyada karbenoid ICH_2ZnI qo'llanilganida to'g'ridan-to'g'ri spiropentanlar yuqori unumlarda hosil bo'ladi:



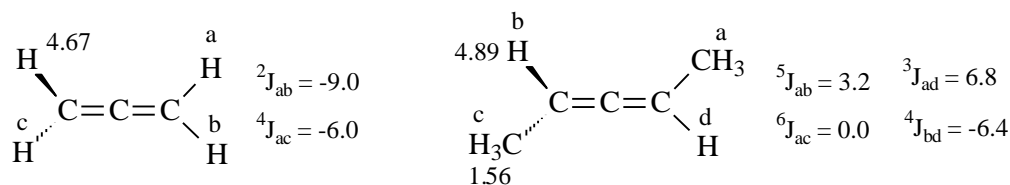
Tetraalkilallenlarga karbenlar birikishi metilentsiklopropanlar hosil bo'lishi bosqichida tugallanadi. Shuningdek, karben dastlab allenning ko'p almashgan qo'sh bog'iga birikishi isbotlangan:



Allenlar polimerlanishida oligomerlar aralashmasi hosil bo'ladi (dimerdan geksamergacha). Ular qo'sh bog' tutgan boshqa birikmalar bilan ham tsiklobirikish reaksiyalariga kirishadi, masalan:

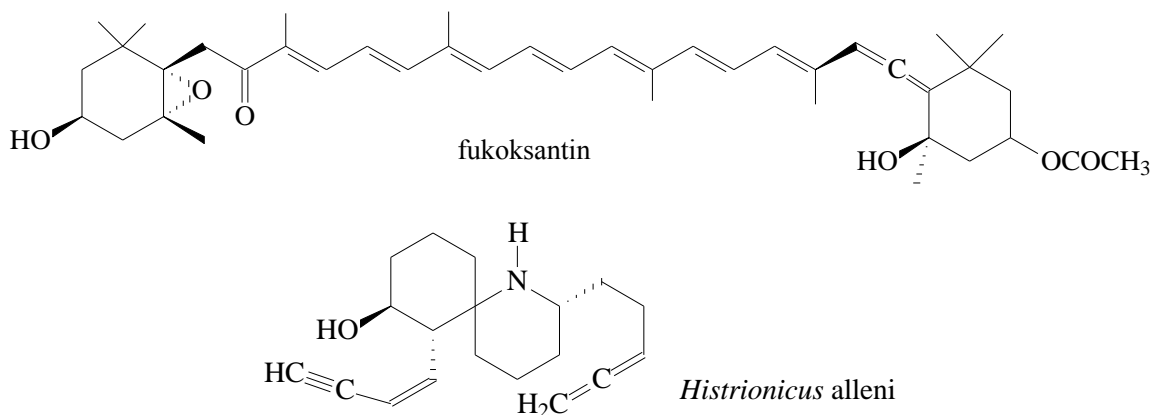


Allenlarga xos yutilish chiziqlari IQ-spektrning 1950cm^{-1} sohasida kuzatiladi. Allenlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyidagicha:



Allenlar quyi zamburug'lar, yuqori o'simliklar metabolitlarida, dengiz gidrobiontlari va hasharotlarning faoliyati mahsulotlarida aniqlangan. Tabiatda eng ko'p tarqalgan allen birikmasi *fukoksantin* pigmenti bo'lib, u oddiy dengiz suvo'tlari va diatomeyalarida topilgan. Allen baqa (*histrionicus*) teri qoplamasi ekstraktidan ajratilgan bo'lib, o'q zahari sifatida ishlatiladi. So'ya qurti jinsiy

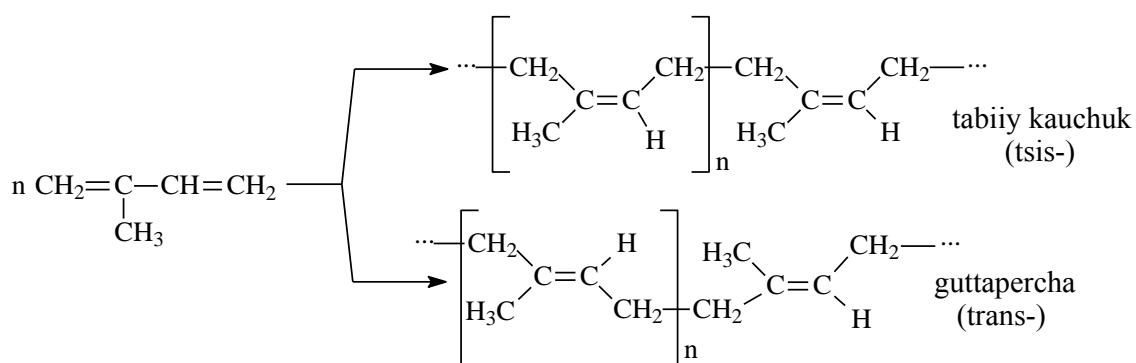
feromoni tarkibida, yuqori o'simliklarning urug'i moyida (masalan, Compositae oilasi) allenlar uchraydi. Allenlarni mikroorganizmlar ham ishlab chiqaradi. Allen fragmenti saqllovchi birikmalar hayvon alkaloidlarida ham topilgan:



Allenlar organik sintezda keng ishlatiladi. Ular prostaglandinlar, feromonlar, vitaminlar, dori preparatlari olishda oraliq mahsulotlar sifatida qatnashadi.

6. Kauchuklar

Ayrim o'simliklar (tropik daraxtlar, ko'ksag'iz, tousag'iz, гваяула) 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 *tsis*-tuzilishga ega. Boshqa turdagi o'simliklar ishlab chiqaradigan kauchuksimon *guttapercha* ham izoprenning polimeri bo'lib, uning makromolekulalarida izopren qismlari *trans*-konfiguratsiyada bo'ladi:

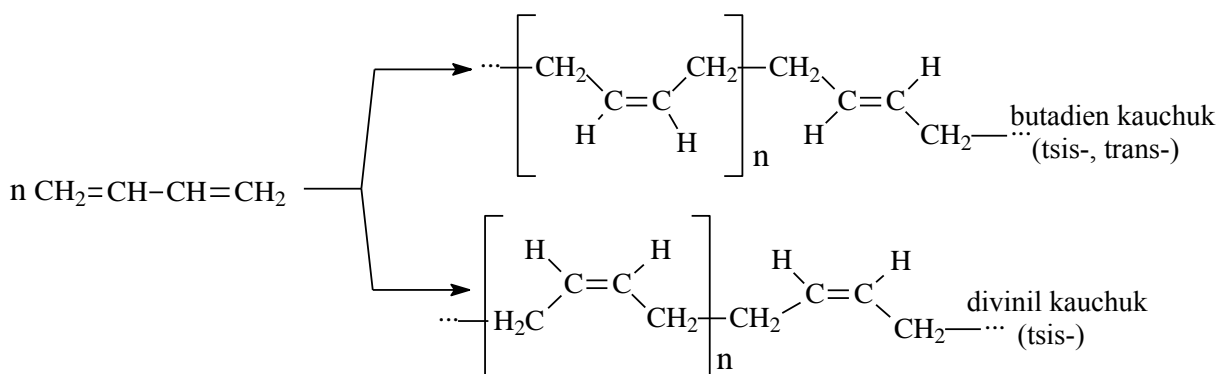


Oltinugurt, oltinugurt(I)xlorigi bilan kauchukka ishlov berish *vulkanlash* deyiladi. Vulkanlangan kauchuk – *rezina* (0.5-5% S saqlaydi) tarkibida ko'priksimon sulfid -S- yoki disulfid –S-S- bog'larining mavjudligi sababli

kauchukdagi plastiklik yo'qolib, mustahkamlik va elastiklik ortadi. Oltिंगugurt miqdori 30-50% ga etkazilsa qattiq *ebonit* hosil bo'ladi.

Akademik A.S. Sultonov (1913-1983), organik reaksiyalarning katalizi sohasidagi yirik olim, karbon kislotalarini dekarboksillash, furfurolni qaytarish, uglevodorodlar tarkibidagi oltिंगugurtни ketkazish, furan birikmalarini polimerlash, kauchuklar vulkanizatsiyasi katalizi sohasida izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida olingan Al, Ni, Zn, Mo saqllovchi katalizatorlar neftni qayta ishlash sohasida muvaffaqiyatli qo'llanilgan.

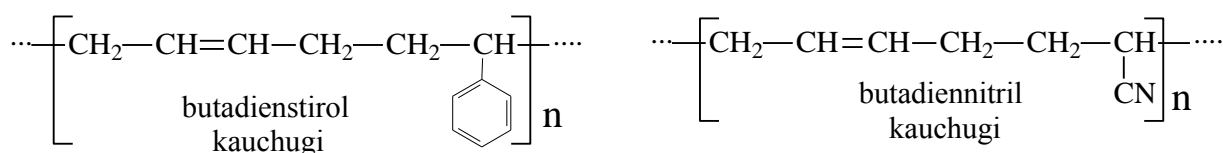
Kauchuk va rezinaga bo'lgan talabning ko'pligi sintetik kauchuklar ishlab chiqarishni taqozo etadi. 1,3-Butadienning polimerlanishidan noregulyar polimer – *butadien kauchuk* va stereoregulyar polimer – *divinil kauchuk* olingan:



Butadien kauchuk emirilish, 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 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida radikal polimerlanishidan xlorpren kauchuk olinadi. *Xlorpren kauchuk* (neopren) yorug'lik, ozon, issiqlik, moylar, neft mahsulotlari, organik erituvchilar, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli. Emirilishga bardoshli va yonuvchan emas. U izolyatsiya, rezina mahsulotlari, elimlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Shuningdek, 2ta monomerning *sopolimerlanishidan* ham ko'plab turdagi kauchuklar sintez qilingan. Bularga butadienning stiroil va akrilonitril bilan hosil qilgan sopolimerlarini misol sifatida keltirish mumkin:



Butadienstirol kauchugi mustahkamligi bilan ajralib turadi, avtomobil shinasini protektorlari, poyafzal sanoati, sanitariya va gigiena jihozlari sohasida ishlatiladi. U moy va organik erituvchilarga nisbatan chidamsiz.

Butadiennitril kauchugi esa surkov moylari va benzin, yuqori harorat, kislotalar ta'siriga chidamliligi bilan ajralib turadi. Lateks holida qog'oz va tekstil sanoatida ishlatiladi.

7. Plastmassalar

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 engil, po'lat kabi mustahkam va shisha kabi shaffof xususiyatlarni o'zida mujassam etadi. Ularga mexanik ishlov berish oson, kislota va ishqor kabi emiruvchi 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* reaksiyalari deyiladi. Polimerlanishda olingan polimerning massasi dastlabki monomerlariga teng, polikondensatsiyada esa monomerlar massasi yig'indisidan kichik bo'ladi. Shuningdek, 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

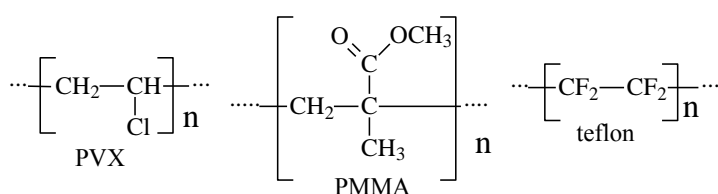
to'ldiruvchilar plastmassa xossalarini ma'lum tomonga yo'naltirish (mexanik mustahkamlik, qattqlik, olovbardoshlik kabi) maqsadida qo'shiladi. *Plastifikatorlar* – polimerga plastiklik xususiyatini beruvchi qo'shimcha moddalardir. Ularning miqdorini boshqargan holda egiluvchan, elastikligi yuqori materiallar olinadi. *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, PVC) vinilxloridning nur yoki qizdirish ta'sirida polimerlanishidan olinadi. U o'tkazgichlarni himoyalashda, sun'iy teri, linoleum, truba va nasoslar ishlab chiqarishda ishlatiladi.



PVX plastinka

Metilmetakrilatning polimerlanishidan organik shisha – *polimetilmetakrilat* (PMMA) hosil bo'ladi. Elimlash va shaklini 100°C atrofida o'zgartirishi mumkin bo'lgan ushbu polimer muvaffaqiyat bilan silikat shisha o'rnida ishlatiladi:



PMMA – akvarium oynasi



organik shisha ichida bromli ampula

Ftorli polimerlar muhim ahamiyatga ega. Politetraftoretlen asosida olingan plastmassa – *teflon* yuqori darajada (-183°C dan +300°C gacha) issiqbardosh hisoblanadi, erituvchilarda erimaydi. Unga tutovchi qaynoq nitrat kislota, zar suvi, kontsentrlangan sulfat kislota, suyuqlantirilgan natriy ishqori, oksidlovchilar ta'sir qilmaydi. Faqat suyuqlantirilgan natriy metaligina uni sekinlik bilan emiradi. Teflon qiyin sharoitlarda ishlovchi asbob va uskunalarining jihozlarini tayyorlashda tengsiz hisoblanadi.

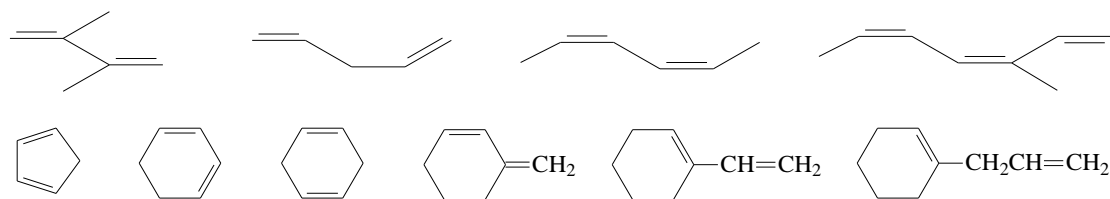


Savol va topshiriqlar:

- Geksadien-2,4 va bromlarning ekvimolyar miqdorlardagi reaksiyasi a) +40°C temperaturada; b) -80°C temperaturada olib borilganda qaysi mahsulotlar ko'proq hosil bo'ladi?
- Tarkibi C₆H₁₀ bo'lgan dien uglevodorodlarining 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.

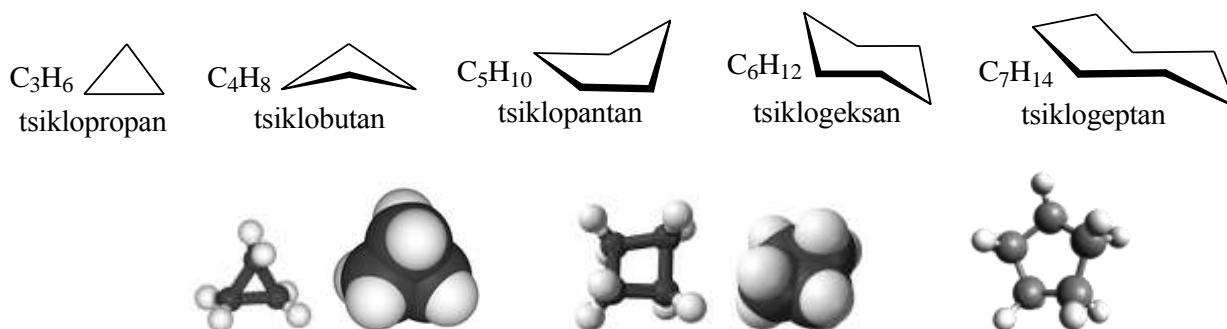
ALITSIKLIK QATOR UGLEVODORODLARI

8 Bob. ALITSIKLIK UGLEVODORODLAR (TSIKLOALKANLAR)

Aromatik tabiatga ega bo'lmagan halqali to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar *alitsiklik uglevodorodlar* (alicyclic hydrocarbons) hisoblanadi.

1. Tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi. Konformatsion analiz asoslari

Alitsiklik uglevodorodlarning tuzilishi har xil bo'lib, eng soddalari *polimetilen uglevodorodlari* - halqa hosil qiluvchi bir nechta CH₂-guruhlardan 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 *tsikloalkanlar* deyiladi. Etilen uglevodorodlari va tsikloalkanlarning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi, shu sababli ular bir-biriga gomolog bo'la olmaydilar. Tsikloalkanlarni nomlashda uglerod atomlari soni mos bo'lgan alkan nomiga *tsiklo-* old qo'shimcha qo'shiladi:

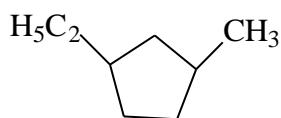


tsiklopropan, tsiklobutan va tsiklopentan modellari

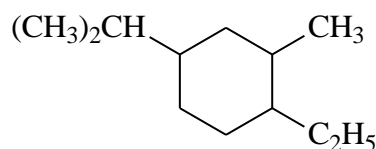
Tsikloalkanlar (asosan tsiklopentan va tsiklogeksan) neft tarkibida uchraganligi sababli ularni *naftenlar* (yoki kimyoviy inertligi tufayli *tsikloparafinlar*) ham deyiladi. Halqada to'yinmagan bog'lar bo'lganida tegishli sinf birikmalariga xos qo'shimchalar ham qo'llaniladi:



Halqadagi o'rinbosarlar o'rnini ko'rsatuvchi raqamlar yig'indisi minimal bo'lgani holda, alifbo tartibida raqamlanadi:

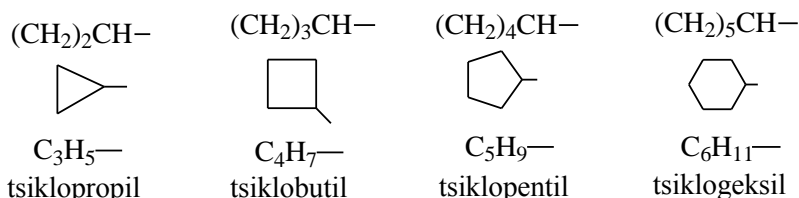


1-etil-3-metiltsiklopentan
(1-etil-4-metiltsiklopentan emas)



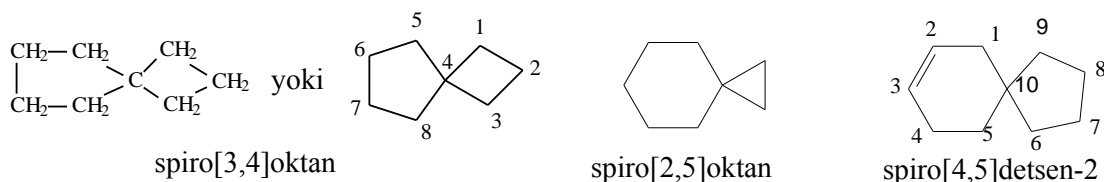
1-etil-2-metil-4-izopropiltsiklogeksan
(1-izopropil-3-metil-4-etiltsiklogeksan emas)

Tsikloalkanlardan hosil qilingan radikallarni nomlashda tegishli uglevodorod nomidagi *-an* qo'shimcha *-il* qo'shimchaga almashtiriladi:

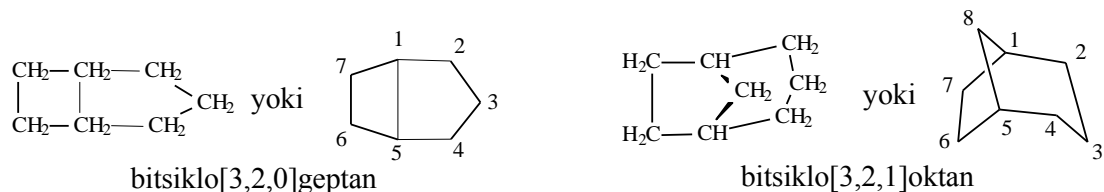


Shuningdek, halqalari soniga ko'ra *bi-* va *politsiklik uglevodorodlar* ham bo'ladi. Agar uglevodorod tarkibida ikkita halqa uchun umumiy bo'lgan bitta C atomi (tugun C atomi) mavjud bo'lsa, ular *spirouglevodorodlar (spiroalkanlar)* deyiladi.

Spiroalkanlarning nomi tegishli alkan nomidan hosil qilinadi. Kvadrat qavs 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:

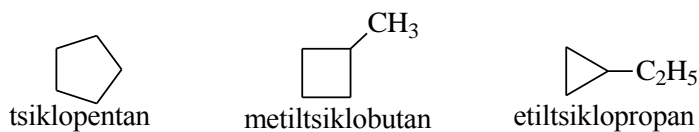


Ikkita halqasi uchun 2ta umumiy C atomi mavjud bo'lgan uglevodorodlar *bitsikloalkanlar (ko'priqli birikmalar)* deb ataladi. Ularni nomlashda kvadrat qavs ichida halqalar uchun umumiy bo'lgan C atomlarini bog'lovchi C atomlari soni ko'rsatiladi. Raqamlash esa katta halqaning umumiy uglerod atomidan ikkinchi umumiy C atomi tomon boshlanadi:

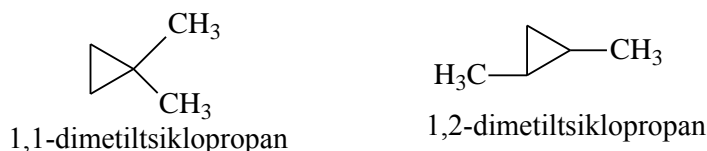


Bir halqali tsikloalkanlarda 4 xil izomeriya kuzatiladi.

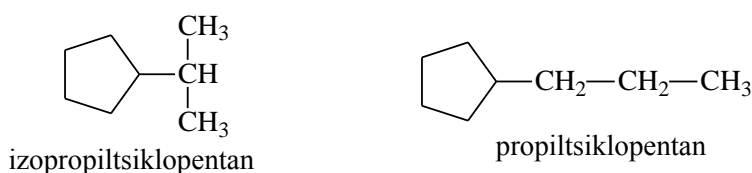
1. *Halqaning o'lchamiga ko'ra izomeriya.* Masalan, quyidagi C_5H_{10} tarkibli tsikloalkan izomerlarida halqadagi uglerod atomlari soni kamayib borgan:



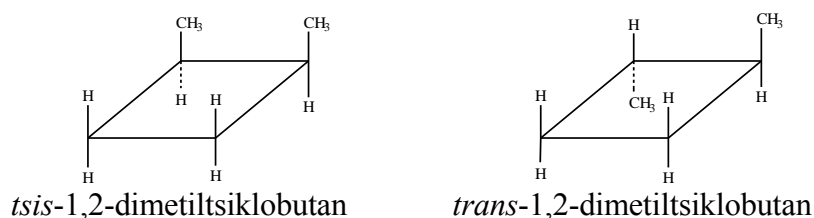
2. *Halqadagi o'rinbosarlar holati izomeriyasi.* Masalan:



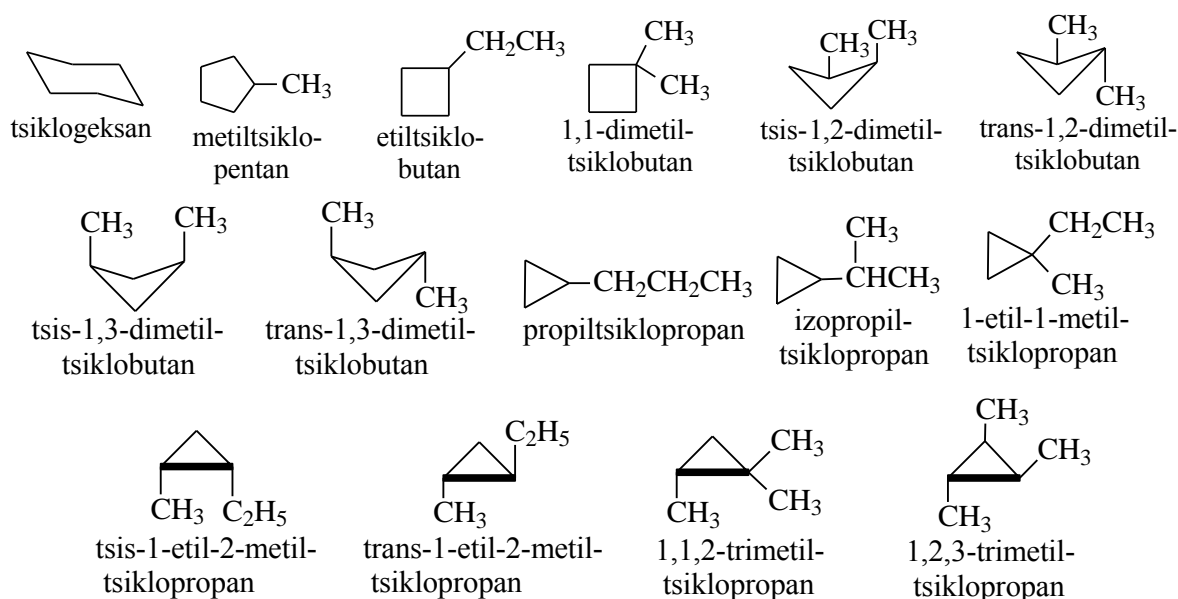
3. *Yon zanjirdagi uglerod skeleti izomeriyasi.* Masalan:



4. *Tsis-trans-izomeriya* – halqadagi C-C bog'leri atrofida erkin aylanish imkoni bo'lmaganligi sababli yuzaga keladigan izomeriya. Masalan:



Tarkibi C_6H_{12} formulaga mos keluvchi tsikloalkanlarning izomerlari quyidagilardir:

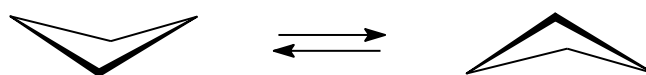


Vant-Goff taklif qilgan uglerod atomining tetraedrik modeli asosida Bayer halqaning barqarorligi haqida shunday fikrni ilgari surdi: birinchidan, halqali tuzilishlar tekis bo'lishi kerak, ikkinchidan, valent burchaklarning $109^{\circ}28'$ burchakdan chetlanishi halqaning kuchlanganlik o'lchovi sifatida 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, tsiklopropanga mos teng tomonli uchburchakning ichki burchagi 60° . Bundan: $(109^{\circ}28' - 60^{\circ})/2 = 24^{\circ}44'$. Boshqa halqalar uchun bu qiymat quyidagicha:

Tsiklopropan	$+24^{\circ}44'$	Tsiklogeksan	$-5^{\circ}16'$
Tsiklobutan	$+9^{\circ}44'$	Tsiklogeptan	$-9^{\circ}33'$
Tsiklopentan	$+0^{\circ}44'$	Tsiklooktan	$-12^{\circ}51'$

Kuchlanish o'lchami halqa hosil bo'lishining oson yoki qiyinligini va ularning nisbiy barqarorligini baholab beradi. Demak, Bayer nazariyasiga ko'ra eng barqaror halqa tsiklopentanda, so'ngra tsiklogeksanda, eng beqarori esa tsiklopropanda 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.

Tsiklopropandagi uglerod zanjiri kuchlanishidan farq qilib, tsiklobutanda H atomlari tufayli ham kuchlanish paydo bo'ladi. Tekis tsiklobutan uchun nazariy hisoblangan qiymatlar termokimyoviy tajribalarda olingan ma'lumotlardan ancha katta. Shuning uchun hozirgi tasavvurga ko'ra tsiklobutandagi bitta C atomi boshqa 3ta C yotgan tekislikdan tashqarida bo'ladi. Buning natijasida esa molekuladagi umumiy kuchlanish kamayadi:

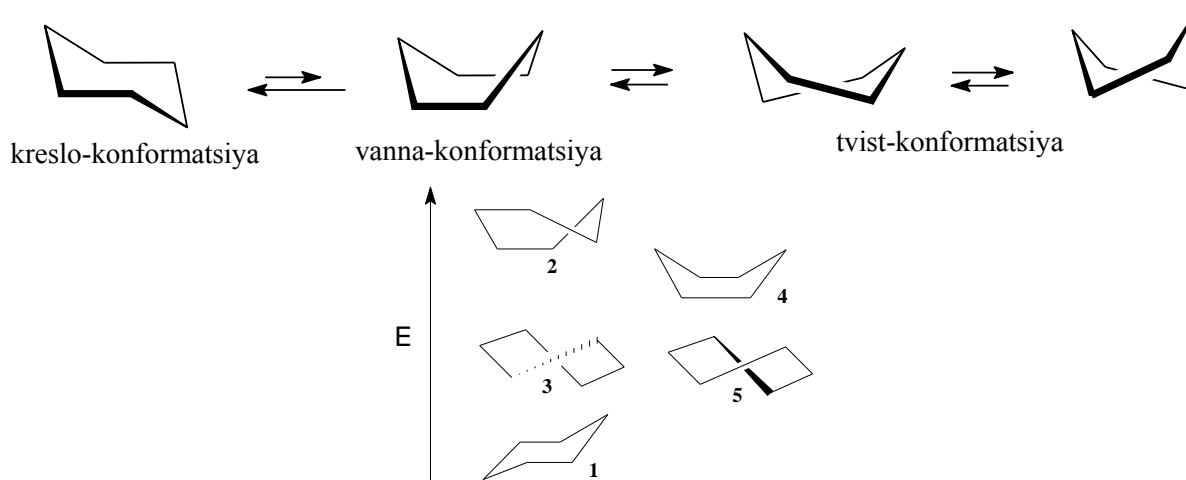


tsiklobutanning konformatsiyalari

Qulay tormozlangan konformerlarning ham mumkin bo'lmaydigan holati mavjud, bunga *torsion (buraluvchi) kuchlanish* deyiladi. Tsiklopentandagi notekis konformatsiya aynan shunday kuchlanish tufayli yuzaga keladi. Tsiklopentanda burchak kuchlanishi deyarli yo'q (chetlanish $0^{\circ}44'$), lekin torsion kuchlanish

katta. Bu to'silgan 5 juft H atomlarining o'zaro itarishishi natijasidir. Bunda C atomlaridan biri halqa tekisligidan $\sim 0.05\text{nm}$ masofaga tashqariga chiqadi. Halqaning bunday buralishi burchak kuchlanishini birmuncha oshiradi. Tsiklopentandagi atomlarning notekis joylashishi elektron difraktsiyasi usulida tasdiqlangan.

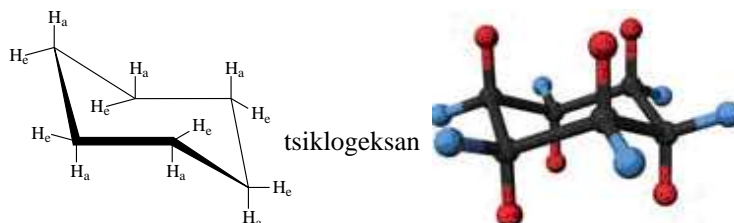
Tsiklogeksandagi mavjud “kreslo” va “vanna” konformerlarining erkin energiyalari $\sim 33\text{kJ/mol}$ ga farq qiladi, bu ularni alohida modda sifatida ajratib olish uchun etarli emas. Lekin tsiklogeksan asosan tortsion kuchlanishga ega bo'lmagan “kreslo” shaklda bo'ladi, deb aytish mumkin:



tsiklogeksan konformerlarining energiyasi bo'yicha joylashishi

1 - “kreslo”; 3, 5 - “tvist”-konformatsiya; 4 - “vanna”; 2 - “yarim-kreslo” yoki “konvert”

Tsiklogeksanning 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; 6ta H atomi ana shu tekislik bo'ylab yotadi (yoki shunga yaqin holda) va *ekvatorial H atomlari* (H_e) deyiladi, boshqa 6tasi esa shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi, ular *aksial H atomlari* (H_a) deyiladi. Har bir uglerod atomida 1ta ekvatorial va 1ta aksial H atomlari mavjud bo'ladi:

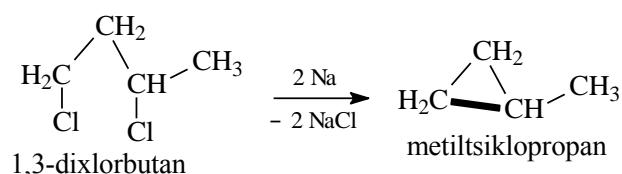


Katta hajmli o'rinbosarlar tsiklogeksanda ekvatorial holatni egallashga harakat qiladi, chunki shu holatda fazoviy to'sqinlik kamayadi va bu omil halqaning

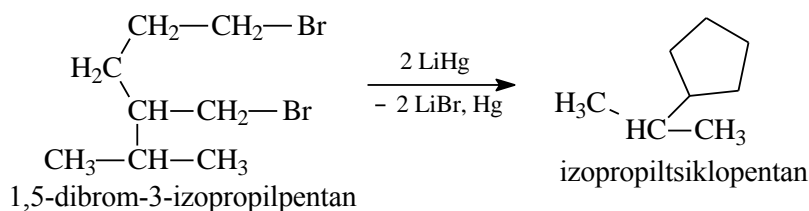
konformatsiyasini belgilaydi. Ekvatorial va aksial H atomlari ^1H YaMR-spektrida turli xil kimyoviy siljish va spin-spin ta'sir konstantalariga ega. Shu sababli bu spektroskopiya usuli konformatsion analizda muhim ahamiyat kasb etadi.

2. Olinish usullari

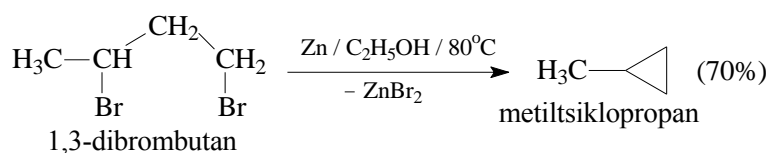
1. Ichkimolekulyar Vvurts reaksiyasi 3, 4 va 5 a'zoli halqalarni sintez qilish imkonini beradi (Freynd):



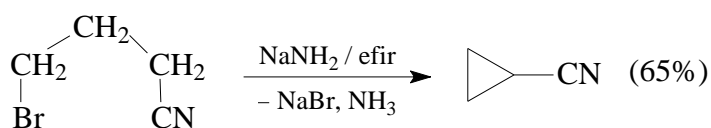
4 va 5 a'zoli halqalar sintezida litiy amalgamasi ishlatiladi (Konnor, Uilson).



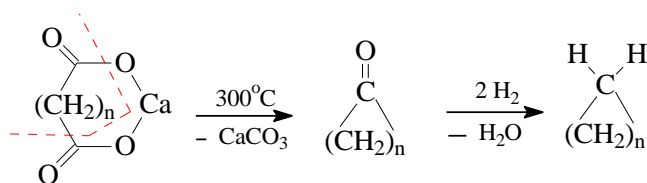
1,3-Digalogenalkanlardan galogenlarni tortib olish (Gustavson):



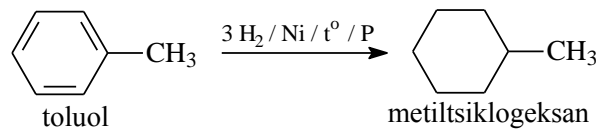
2. 1,3-Holatda elektronaktseptor guruhlar tutgan uglevodorod hosilasidan vodorodgalogenidni tortib olish tsiklopropan hosilalarini beradi:



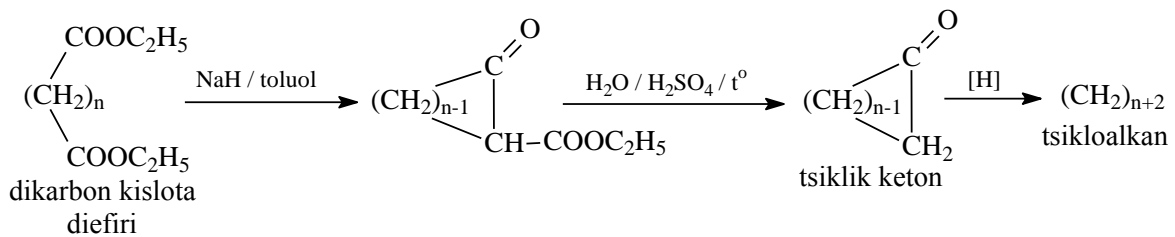
3. Ikki asosli karbon kislotalarning Ca (yoki Th)li tuzlarini piroliz qilib (quruq haydash) olingan tsiklik ketonlarni qaytarish. Bu usul 5 va undan ortiq a'zoli tsikloalkanlarni olishning umumiy usuli hisoblanadi.



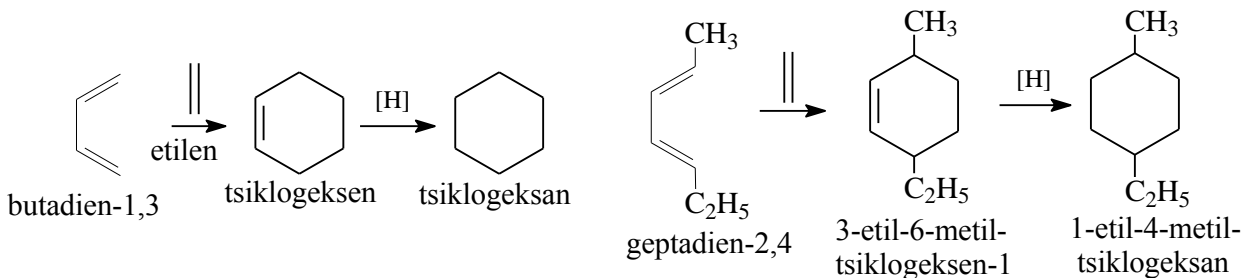
4. Benzol gomologlarini gidrogenlab tsiklogeksan va uning gomologlari olinadi:



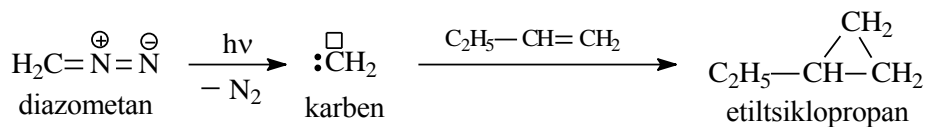
5. Dikman kondensatsiyasi - dikarbon kislota murakkab efirining *ichki molekulyar kondensatsiyasi* bo'lib, murakkab efir kondensatsiyasining xususiy holi hisoblanadi. Reaksiyada 5 va 6 a'zoli halqalar (ya'ni $n = 4$ va 5) 70-80% unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, ushbu reaksiya yuqori texnologiyalar qo'llagan holda makrotsikllar ($n \geq 12$) sintezida ham ishlatiladi:



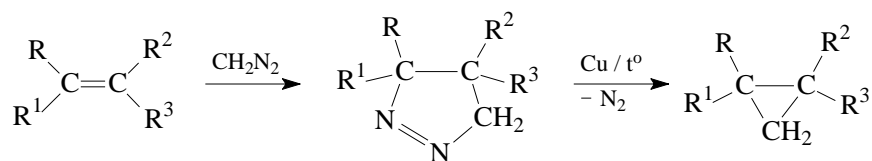
6. Dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi)da olingan tsiklogeksen va uning hosilalarini qaytarish tegishli tsikloalkanlarga olib keladi:



7. Karben yordamida olish. Organik radikallar hisoblanuvchi karbenlarning alkenlar bilan ta'siridan tsiklopropan hosilalari sintez qilinadi:

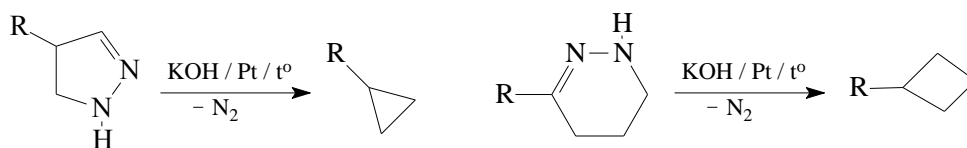


Reaksiyada dastlab geterotsiklik birikma hosil bo'ladi, u Cu ishtirokida qizdirilgandan N_2 ajralib tsiklopropan halqasiga olib keladi (Byuxner, Kurtsius):

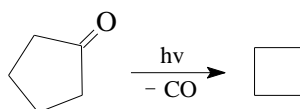


8. Etilen uglevodorodlaridan olish. Etilenning UB-nur ta'sirida dimerlanishi (tsiklobirikish)dan tsiklobutan hosil bo'ladi.

9. Tsiklik gidrazonlarni katalitik parchalashda tsiklopropan va tsiklobutan hosilalari sintez qilinadi (Kijner, Levina, Shabarov):



10. Tsiklopentanonning fotolizi mahsulotlari orasida tsiklobutan ham bo'ladi (Benson, Kistyakovskiy):



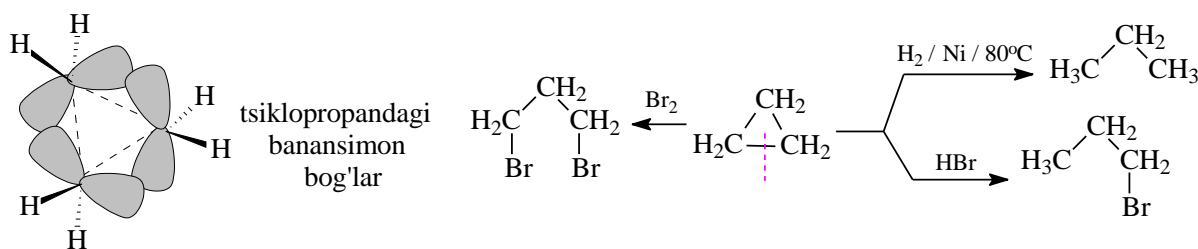
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Tsikloalkanlarning fizikaviy xossalari alkanlardan kam farq qiladi:

modda	suyuq.T., °C	qayn.T., °C	zichligi, d ²⁰
tsiklopropan	-127	-34	-
tsiklobutan	-50	-13	-
tsiklopentan	-93	49	0.7512
tsiklogeksan	-7	81	0.7793

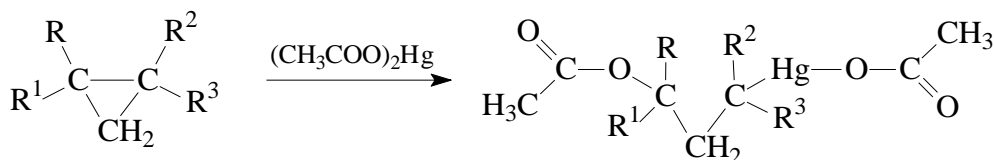
Tsiklopropan va tsiklobutan kimyoviy xossalari jihatidan alkenlarga yaqin bo'lib, *birikish reaksiyalariga*, boshqa tsikloalkanlar alkanlarga xos bo'lgan *almashinish reaksiyalariga* kirishadi.

Tsiklopropandagi 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 tsiklopropan halqaning ochilishi bilan boradigan gidrogenlanish, galogenlar va vodorodgalogenidlarni biriktirish reaksiyalariga oson kirishadi.

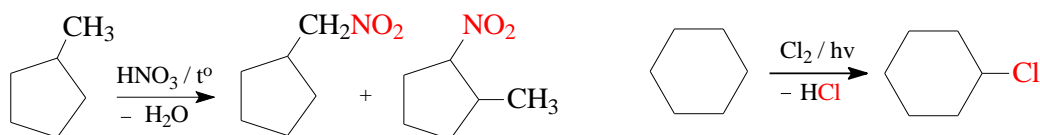


Tsiklobutan nisbatan yuqoriroq haroratda (120°C) Pt katalizatorligida gidrogenlanadi. Bulardan farq qilib katta o'lchamdagi halqalarning (tsiklogeksan) C-C bog'i 200°C dan past haroratda uzilmaydi (gidrogenlanmaydi).

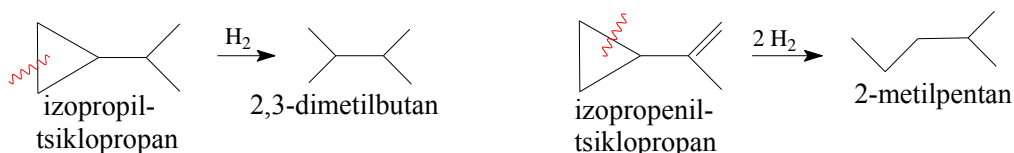
Elektronaktseptor o'rinbosarlar halqaning ochilishi bilan boradigan birikish reaksiyalarini qiyinlashtiradi, elektrondonor o'rinbosarlar esa osonlashtiradi. Masalan, alkilmashgan tsiklopropanlar simob atsetatini oson biriktiradi:



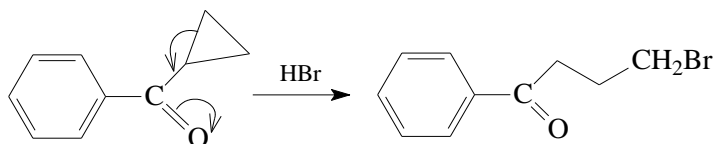
Tsiklopentan va tsiklogeksanlarni galogenlash, nitrolash, sulfoxlorlash reaksiyalarining sharoiti va mexanizmi jihatidan alkanlarnikiga o'xshashdir. Masalan, metilsiklopentan yon zanjirga va halqaga nitrolanishi mumkin:



Izopropiltsiklopropan va izopropeniltsiklopropanlarni gidrogenlashda turli mahsulotlar hosil bo'lishi izopropeniltsiklopropanda qo'sh bog' bilan tsiklopropan halqasining 1,3-dienlardagi kabi tutashishda qatnashishini ko'rsatadi:

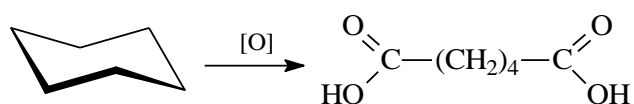


Benzoiltsiklopropanning tsiklopropan halqasiga HBr birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



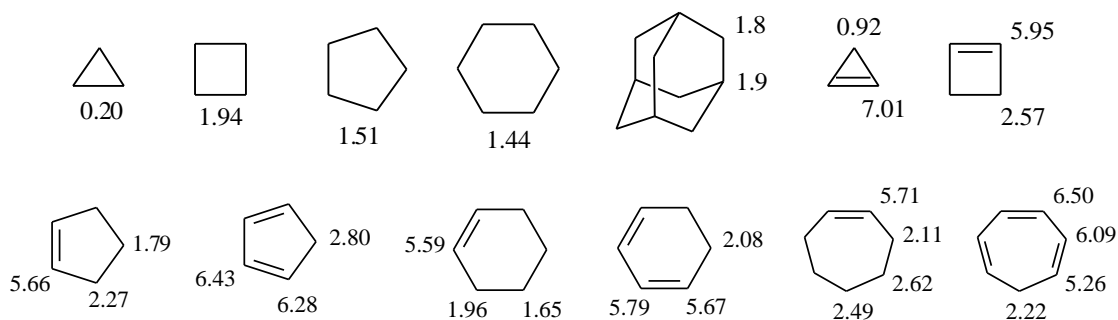
4. Tsikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Tsikloalkanlar tuzilishini aniqlashda odatda kimyoviy usullar qo'llanilmaydi. Ba'zan kuchli oksidlovchi ta'sirida ularni oksidlashda uglerod atomlari soni o'zgarmagan tegishli dikarbon kislotalar olinadi.



Tsikloalkanlarning IQ-spektrlari alkanlarnikiga o'xshash, ammo alkanlardagi kabi CH_3 guruhga xos 1380cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlari bo'lmaydi. Tsikloalkanlarning UB-spektri ham 200nm dan yuqorida yutilish chiziqlari hosil qilmaydi, shuning uchun ular boshqa moddalarning UB-spektrlarini olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

^1H YaMR-spektrida o'ziga xos bo'lgan tsiklopropan halqasi protonlari oson aniqlanadi. Halqaga bevosita bog'langan protonlar kuchli maydonda ($0.1-0.6\text{m.u.}$) kuzatiladi. Katta o'lchamli halqa protonlari "alkan sohasida" namoyon bo'lsada, ularning ajralishi qiyin. Ayrim tsikloalkanlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

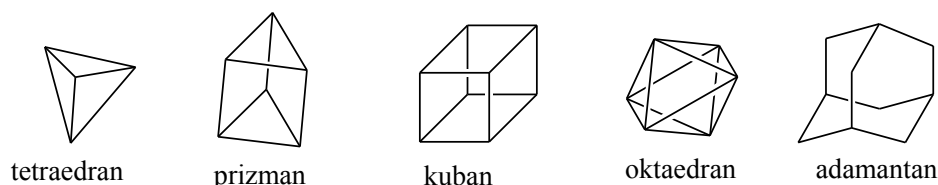


Tsiklopropan (trimetilen) rangsiz, petroley efiriga o'xshash hidli, o'tkir ta'mli, yonuvchan gaz. Suvda kam eriydi ($+20^\circ\text{C}$ da 2.85 hajm suvda 1 hajm gaz eriydi). Spirt, petroley efiri, xloroform va moylarda (suyuq yog'larda) eriydi. Uning havo bilan aralashmasi elektr uchquni ta'sirida portlaydi. Shu sababli tsiklopropan yaxshi og'riq qoldiruvchi (anestezik) vosita bo'lsada, bu maqsadda ishlatilmaydi.

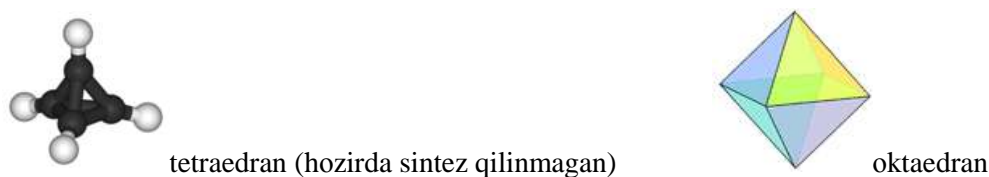
Tsiklopentan rangsiz, kerosin hidli suyuqlik, suyuq.T. -93.9°C , qayn.T. 49.3°C , suvda erimaydi, organik erituvchilar bilan aralashadi. Neft tarkibida uchraydi. Tsiklopentanonni qaytarib olinadi. *Tsiklogeksan* rangsiz suyuqlik, neftni haydab olinadi, erituvchi sifatida keng qo'llaniladi. *Oktaftortsiklobutan* (C_4F_8) freon sifatida ishlatilgan.

5. Ko'pyoqli halqaga ega bo'lgan tsikloalkanlar

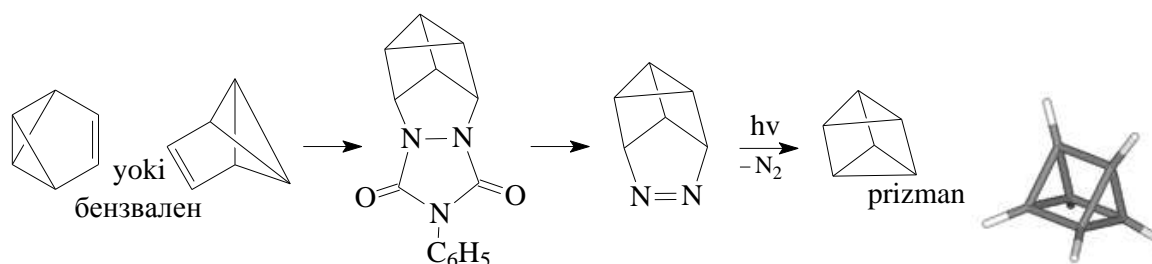
Nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan ko'pyoqli halqaga ega tsikloalkanlarni sintez qilish va kimyoviy xossalarini o'rganish so'nggi yillarda katta qiziqish uyg'otmoqda. Bunday tsikloalkanlarga quyidagilar misol bo'ladi:



Ular kristallarda yuqori tartibli joylashish qobiliyatiga ega bo'lib, yonganda hajm birligida yuqori darajadagi issiqlik hosil qila oladi. Shuning uchun ular istiqbolli yonilg'i aralashmalari sifatida qaralishi mumkin:



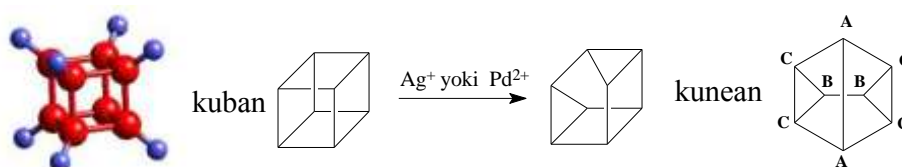
Prizman C_6H_6 tarkibli politsiklik uglevodorod, benzolning izomeri. Uning molekulasidagi uglerod atomlari uchburchakli prizma shaklida fazoviy joylashgan. Prizman rangsiz, portlash xavfi bor suyuqlik, xona haroratida barqaror. U $90^\circ C$ da 11 soat davomida 50% benzolga izomerlanadi. Uning nisbatan barqaror hosilalari sintez qilingan. Ladenburg benzolga prizmaning tuzilishini taklif etgan, shuning uchun uning ikkinchi nomi "*Ladenburg benzoli*" deyiladi. U dastlab 1973 yil Kats va Ektonlar tomonidan benzvalenning azohosilasidan 1.8% unumda sintez qilingan. Prizman (prismane) sintezi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:



Kuban (C_8H_8) kub tugunlarida 8ta uglerod atomi tutgan sintetik uglevodorod, har bir C atomiga 1tadan H atomlari bog'lagan. U qattiq kristall modda, organik erituvchilarda eriydi, hozirda zichligi eng katta bo'lgan uglevodorod hisoblanadi ($d=1.29g/ml$), suyuq.T. $131^\circ C$. Dastlab 1964y Iton (Eaton) tomonidan sintez qilingan. Uning molekulasida C-C-C bog'lari orasidagi burchak 90° bo'lib, o'ta yuqori kuchlanishga ega. Shuning uchun kuban birikmalari yuqori reaksiyon

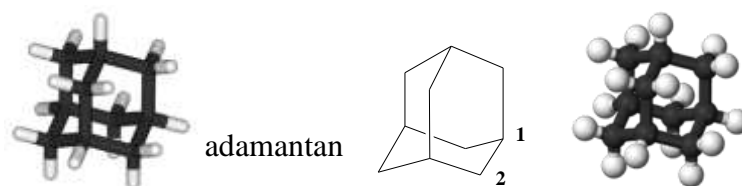
qobiliyatga ega, ular yuqori energiyali yoqilg'i va portlovchi (masalan, oktanitrokuban va heptanitrokuban) moddalardir. Kuban va unga o'xshash birikmalar tibbiyot va nanotexnologiya sohalarida ishlatish istiqbollariga ega. Kubanni 2-tsiklopentenondan sintez qilingan. Unga o'xshash tuzilishdagi kubsimon birikmalar proteinlar qatorida ham topilgan ([Fe₄-S₄] klasterlari). Ko'pgina metallorganik birikmalar kubsimon tuzilishga ega. Masalan, (Ph₃PAg)₄I₄ va (CH₃Li)₄.

Kunean C₈H₈ karkas (3 o'lchamli) tuzilishdagi to'yingan uglevodorod. U kubanning nodir metall ionlari katalizatorligidagi σ-bog'ning qayta guruhlanishidan sintez qilinadi:



Kunean molekulasida 3 turdagi ekvivalent uglerod atomlari borligi YaMR spektrida aniqlangan. Kuneandagi uglerod skeletining molekulyar grafi muntazam noekvivalent cho'qqilarga ega graf, shuning uchun u kompyuter kimyosi algoritmlarida muhim test ob'ekti sifatida qo'llanilishi mumkin. Kuneanning ayrim hosilalari suyuq kristall xossalarini namoyon qiladi.

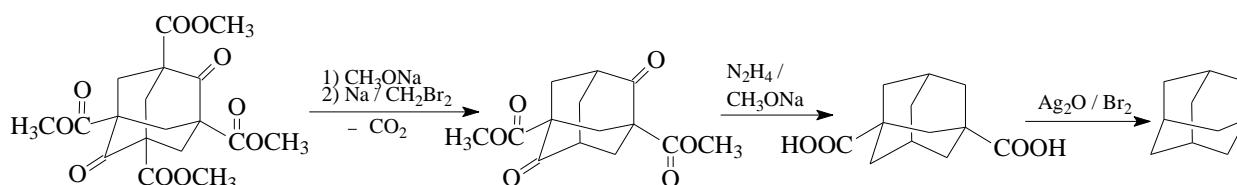
Adamantan (tritsiklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan, adamantane) C₁₀H₁₆ to'yingan ko'priksimon tritsiklik uglevodorod, molekulasida "kreslo" konformatsiyasidagi 3ta tsiklogeksan fragmentidan iborat. Kristall panjarasi olmosnikiga o'xshash. Adamantan molekulasida burchak kuchlanishlari yo'q. Uning kashf etilishi zamonaviy organik kimyoda yangi bo'lim – *poliedranlar kimyosi* bo'limini ochib berdi. Adamantan molekulasida yuqori simmetriyaga ega, uning tarkibidagi 16ta H va 10ta C atomi 2 turga kiradi.



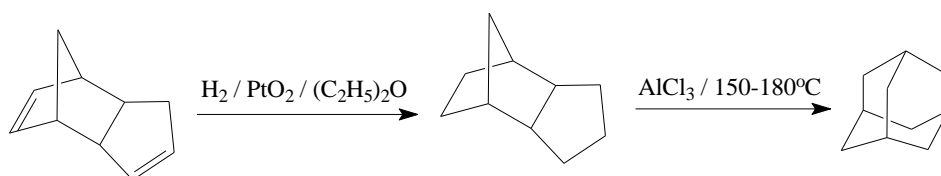
Birinchi turga *tugunlardagi* (4ta, 1,3,5,7-C atomlari), ikkinchisiga *ko'priksimon* (6ta, 2,4,6,8,9,10-C atomlari) holatlarda joylashgan atomlar kiradi. Adamantan

uglevodorodlar orasida eng yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega (269°C), zichligi 1.07g/ml. Kamfora hidli. U kislorodsiz sharoitda 660°C gacha qizdirishga ham chidamli.

Adamantan va uning hosilalari neft tarkibida (0.0001-0.03%) uchraydi. Adamantan dastlab Meerveyn efiridan bir necha bosqichlarda kam unumda sintez qilingan (Prelog, 1941y).



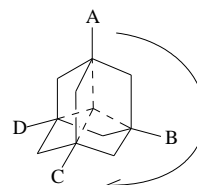
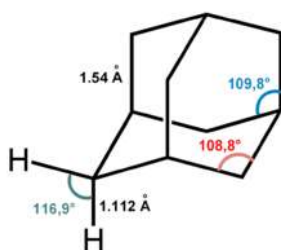
Hozirda bu usul adamantan olishda ishlatilmasada, undan 1,3-adamantandikarbon kislotalari sintezida foydalaniladi. Adamantan olishning boshqa usulida tsiklopentadien dimeri dastlab katalitik gidrogenlanadi, so'ngra mahsulot Lyuis kislotalari (AlCl₃ yoki AlBr₃) ishtirokida adamantanga izomerlanadi.



1960y "Dyupon" firmasi 42% unumda adamantan sinteziga patent olgan va uning kimyoviy o'zgarishlarini o'rganish rivojlangan. Adamantan suvda erimaydi, qutbsiz organik erituvchilarda eriydi. Xona haroratida sekin sublimatsiyalanadi. Suv bug'i bilan haydaladi.



Adamantan kristallari



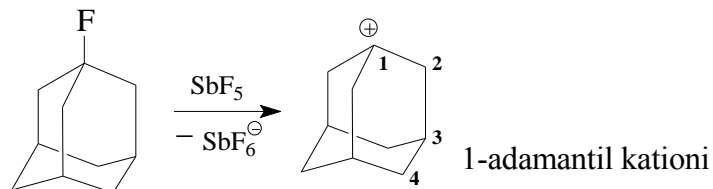
Adamantanning optik faol R-izomeri (guruhlar kattaligi A-B-C-D tartibida kamayadi)

Adamantan molekulasida C-C bog' uzunligi 1.54Å, C-H bog' uzunligi 1.112Å. Adamantanning ¹H YaMR-spektridagi (CDCl₃) kuchsiz 2ta signal ko'prikdagi (1.8m.u.) va tugunlardagi (1.9m.u.) C atomlari protonlariga mos keladi. ¹³C-YaMR spektrida tugunlardagi C atomlari 28.46m.u. va ko'prikdagi C atomlari 37.85m.u. sohada kuzatiladi. Adamantanning mass-spektrlarida asosiy

cho'qqi molekulyar $m/z = 136$ ioniga mos keladi. Uning fragmentlarga bo'linishidan m/z qiymatlari 93, 80, 79, 67, 41, 39 bo'lgan bo'laklar qayd qilinadi. Tugunlaridagi C atomlarida 4 xil o'rinbosar tutgan adamantan molekullari xiral va optik faol bo'ladi. Masalan, H, Br, CH_3 - va $-\text{COOH}$ guruhleri tutgan adamantanda optik faollik aniqlanib, ularning enantiomerleri ajratilgan. Bu enantiomerlarning solishtirma burish burchagi juda kam farq qiladi (odatda 1° gacha). Bu holat o'rinbosarning odatdagi asimmetrik C atomiga nisbatan xiral markazdan uzoq joylashganligi bilan tushuntiriladi.

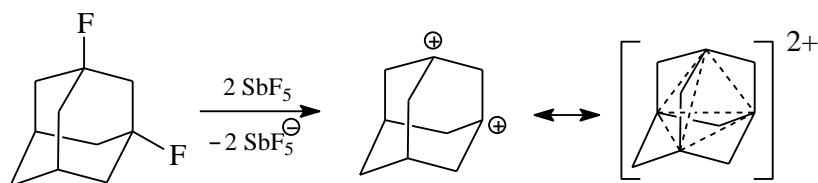
Adamantan yuqori bosim va 480°C haroratda grafitga aylana boshlaydi. Ma'lumki, tarkibida faqat σ -bog' tutgan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan inert bo'ladi. Ammo adamantan va uning hosilalari reaksiyon qobiliyati yuqori birikmalardir. Bu asosan oraliq mahsulot sifatida karbokation hosil bo'lishi bilan boruvchi ion reaksiyalarda kuzatiladi.

1-Adamantil-kationi boshqa uchlamchi karbokationlarga nisbatan yuqori barqarorlikka ega. U 1-flor-adamantanning SbF_5 bilan ta'siridan oson hosil bo'ladi:

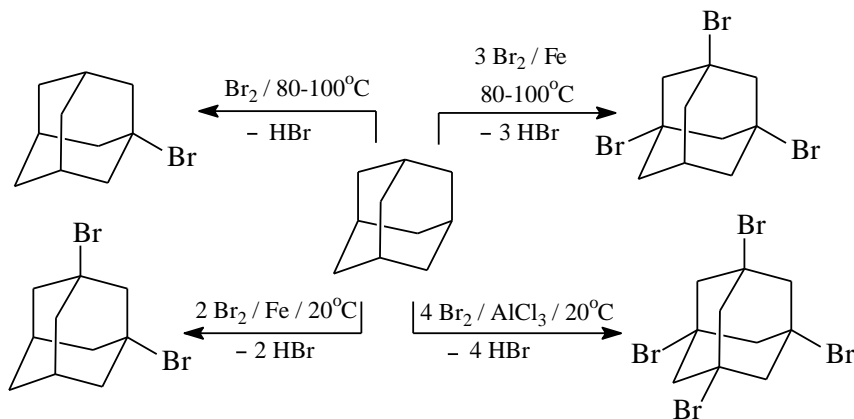


Kationning barqarorligiga uzoqdagi markazlarning zaryad taqsimlanishida qatnashishi va bo'sh orbitalning $\text{C}(\beta)\text{-C}(\gamma)$ bog'lar σ -orbitallari bilan o'zaro ta'sirlashishlari sabab bo'ladi. Molekuladagi musbat zaryad ta'sirida atomlarning signallari kuchsiz maydon tomon siljiydi. ^{13}C YaMR signallarida musbat markazdan uzoq bo'lgan γ -C atomlari ko'proq dezekranlanadi.

Superkislotalar eritmasida adamantanning dikationi olingan. U "uch o'lchamli aromatiklik" sababli yuqori barqarorlikka ega:



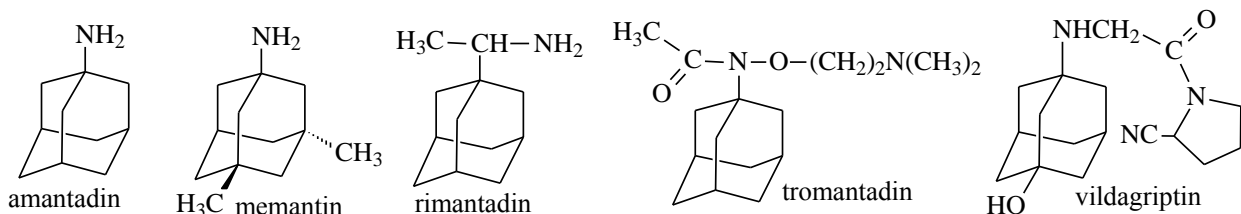
Adamantan tugunlaridagi atomlarning reaksiyon qobiliyati yuqori bo'ladi. Masalan, uni brom bilan qaynatilganda 1-bromadamantan hosil bo'ladi. Lyuis kislotalari katalizatorligida ikki, uch va to'rt almashgan bromadamantanlar sintez qilish mumkin.



Reaksiya oraliq mahsulot sifatida adamantil karbokationi hosil bo'lishi bilan (ion mexanizmda) boradi.

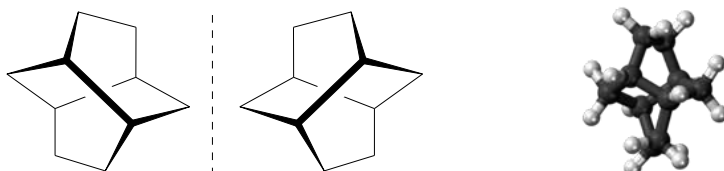
Adamantan molekulasidagi ko'prik holatlarning reaksiyon qobiliyati tugunlardagi holatlarga nisbatan kam bo'ladi. U konsentrlangan H_2SO_4 ta'sirida oksidlanib adamantanonni hosil qiladi.

Adamantanning quyidagi hosilalari tibbiyotda ishlatiladi:



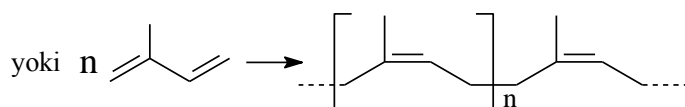
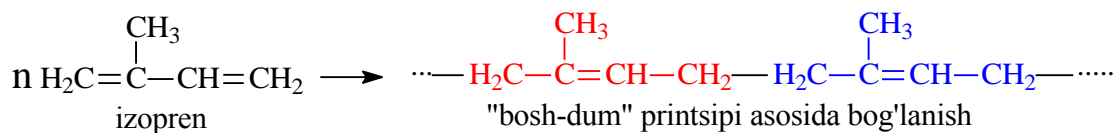
Adamantan hosilalari shuningdek, parfyumeriya, texnika, nanotexnologiya sohalarida ham qo'llaniladi.

Twistan (tritsiklo[4.4.0.0^{3,8}]dekan, twistane) $C_{10}H_{16}$ tarkibli karkas uglevodorod. Adamantanning izomeri. Uning 6 a'zoli halqasi tvist konformatsiyada bo'ladi (nomi shundan kelib chiqqan). *Twistan* 2ta stereoizomer holida mavjud:

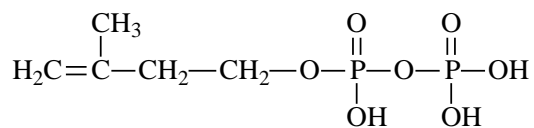


6. Izoprenoidlarning turlari va tabiiy manbalari

Tarkibida dimer, trimer, tetramer va h.k. holdagi izopren qoldig'i saqlagan, o'simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan birikmalar *izoprenoidlar* (isoprenoids) deb ataladi. Izoprenoidlar tarkibidagi izopren molekulari o'zaro "bosh-dum" printsipli asosida bog'langan (*izopren qoidasi*) bo'ladi:



Ammo bu birikmalarni tirik organizmdagi biosintez jarayonida izoprendan hosil bo'ladi deyish noto'g'ri. Izoprenoidlarning hosil bo'lishida shu qatordagi spirtlar va ularning birikmalari, masalan, 3-metilbutenilpirofosfat (izopentilpirofosfat) dastlabki modda vazifasini bajaradi.



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ yoki $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ tarkibga ega bo'lgan, izopren qoldig'i saqlagan uglevodorodlar *terpenlar* (terpenes)dir. Ular 4 guruhga bo'linadi:

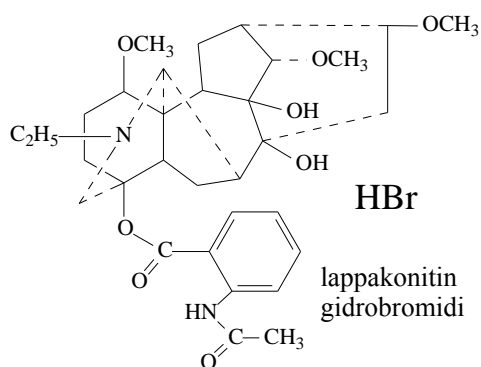
- 1) alifatik terpenlar molekulari ochiq zanjirga ega bo'lib, tarkibida 3ta qo'sh bog' tutadi;
- 2) monotsiklik terpenlarda bitta halqa va 2ta qo'sh bog' bo'ladi;
- 3) bitsiklik terpenlarda ikkita halqa va bitta qo'sh bog' bo'ladi;
- 4) tritsiklik terpenlar 3ta halqadan iborat, ular qo'sh bog'ga ega emas.

Ayrim o'simliklarning maydalangan barg yoki urug'larini suv bug'i yordamida haydalganida efir moylari ajralib chiqadi. Efir moylari kuchli va yoqimli hid taratuvchi suyuqliklar bo'lib, ko'pchiligi parfyumeriya, farmatsiya, qandolatchilik sanoatida ishlatiladi. Ularning tarkibi terpenlar yoki ularning kislorodli hosilalari – *terpenoidlar* (terpenoids)dan iborat. Aynan shu moddalar o'simlikning gul va mevalariga yoqimli hid beradi. Efir moylari o'simliklarning o'zini himoya qilish vositalari bo'lib, bakteritsid va fitontsid xossalarga ega.

Ularning tarkibida terpenlardan tashqari, tarkibi o'xshash moddalar borligi sababli, ular $(C_5H_8)_n$ umumiy formulaga ega ($n=2$ terpenlar, $n>2$ politerpenlar). Politerpenlar *seksviterpenlar* $C_{15}H_{24}$ ($n=3$), *diterpenlar* $C_{20}H_{32}$ ($n=4$), *triterpenlar* $C_{30}H_{48}$ ($n=6$) va h. turlarga bo'linadi.

Diterpen alkaloidlari qatoriga kiruvchi lappakonitin gidrobromidi asosidagi yangi yuqori samarali antiaritmik *allapinin* dori vositasi zamonaviy tibbiyot talablariga to'la javob beradi.

F.S. Sadridinov (1932-1987) tibbiyot amaliyotiga mahalliy mushaklarni bo'shashtiruvchi (kurarepodobniy) vosita – *kvalidilni* olib kirgan. Pirrolidin, tetragidroizoxinolin, xinolin alkaloidlari va ularning hosilalari farmakologiyasini o'rgangan. U O'zbekistonda birinchi bo'lib neyro- va psixofarmakologiya bo'limini tashkil etgan. Bo'limda farmakologik vositalarning markaziy nerv tizimi va oliy nerv faoliyatiga ta'siri o'rganiladi. Bu sohadagi izlanishlar yangi psixotrop, antixolinesteraz (dezoksipeganin), og'riq qoldiruvchi va shamollashga qarshi, trankvilizirlovchi (tetragidropalmatin, skulerin, kanadin), ganglioto'suvchi, alkogolga qarshi va antinarkotik (izoxinokorin) faollikdagi birikmalarning aniqlanishiga olib keldi. Birinchi marta diterpen alkaloidlari orasida antiaritmik xususiyatlarga ega birikmalar topildi. Sadridinov antiaritmik *allapinin* va boshqa bir qator preparatlarni ishlab chiqqan. Ushbu ishlarni o'quvchilari va hamkasblari davom ettirib, *allapinin*ni tibbiyotda keng ishlatishga muvassar bo'ldilar. Hozir bu preparat O'zRFA O'MKI da bir necha yuz kg. miqdorida ishlab chiqarilib, Rossiya Federatsiyasiga eksport qilinmoqda:



Lappakonitin alkaloidi beloust va shimol ayiqtovonlari (борца белоустого, борца северного) *Aconitum leucostomum* va *septentrionale* o'simliklaridan ajratib olinadi. Uning spektr ma'lumotlari quyidagicha: IQ: 3560, 3540, 3295, 3265, 1700, 1686, 1588, 1527, 1518, 1445, 1380, 1320, 1290, 1270, 1235, 1140, 1130, 1090, 950, 897, 880, 770. 1H YaMR: 1.10 (3H, t, $J=7$, NCH_2CH_3), 2.12 (3H, s, $NCOCH_3$), 3.19, 3.29 (6H, 3H, s, $3xOCH_3$), 6.83-7.60 ($H-C_6H_5$), 10.85 (1H, s, $NHCOCH_3$). Mass-spektr: 583 (M^+ , 3), 553 (18), 523 (5), 405 (100), 390 (86), 374 (36), 360 (21), 345 (43), 178 (29), 160 (20).

O'zbekiston respublikasi Fan va texnika sohasidagi birinchi darajali Davlat mukofoti laureati va "Shuhrat" medali sohibi Sh.Sh. Sagdullaev (1951y.t.)ning

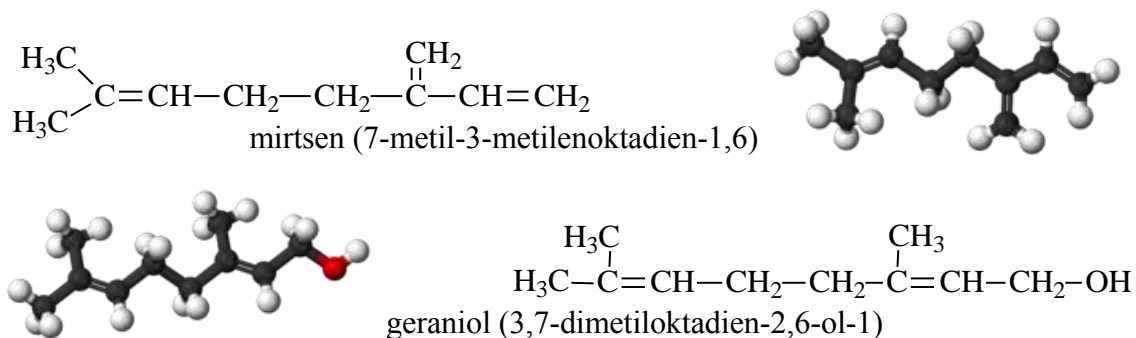
ilmiy izlanishlari o'simliklar tarkibidagi alkaloidlar, izoprenoidlar va boshqa sinf birikmalarini ekstraksiya qilish va fraktsiyalarga ajratish jarayonlari texnologiyalarini o'rganishga bag'ishlangan. U dorivor o'simlik xom-ashyosini qayta ishlashning yangi texnologiyalarini ishlab chiqish, ma'lum texnologik sxemalarni takomillashtirish va modifikatsiyalash bilan shug'ullangan. G'o'za chigitining shroti tarkibidagi fitin va ozuqa oqsilini ekstraksiya qilishning muqobil sharoitlarini aniqlagan va gossipol miqdori kam bo'lgan ozuqa oqsilini olgan. Ekstraksiya jarayonining samaradorligini oshirishda matematik modellashtirishni qo'llagan. Hamkasblari bilan birgalikda ikki turdagi xom ashyodan kompleks qayta ishlash asosida antiaritmik allapinin preparati, aklezin va lipid konsentratlarini olishning sanoat texnologiyalarini ishlab chiqqan. Uning rahbarligida *Ungernia victoris* barglaridan galantamin gidrobromid, na'matakning *Rosa canina* navidan safro haydovchi "xolosas" va "na'matakning quruq ekstrakti" preparatlari va boshqa bir qator vositalarni olishning yangi texnologiyalari ishlab chiqilgan va ma'lumlari takomillashtirilgan.

Turli tuzilishdagi terpenlar aralashmasidan iborat *skipidar* o'simlik xom-ashyosini suv bug'i bilan haydash natijasida olinadi. Suv bug'i bilan haydalmaydigan qattiq smola esa *kanifol* deyiladi, uning tarkibi murakkab organik (abietin, levopimar) kislotalarning aralashmasidan iborat.

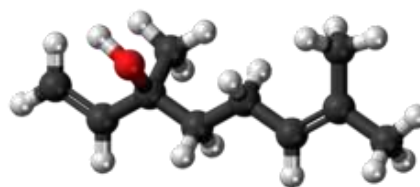
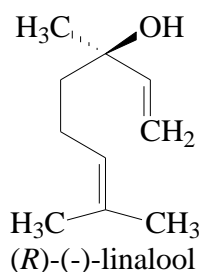
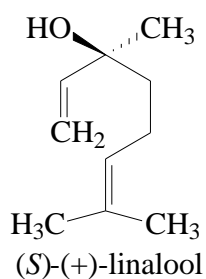
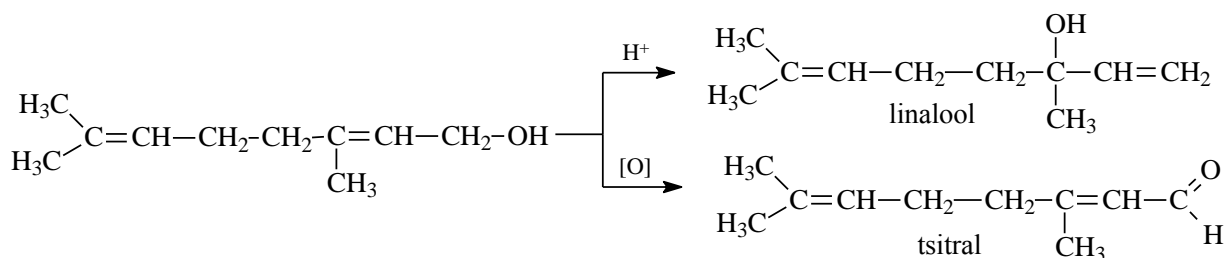
6.1. Oddiy terpenlar va terpenoidlar

Terpenlarda *tsis-trans*-izomeriya mavjudligini dastlab Bayer aniqlagan (1896y).

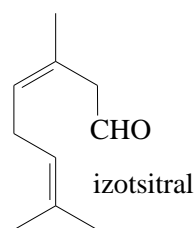
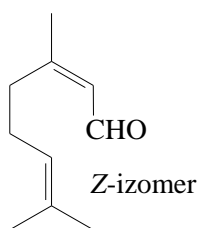
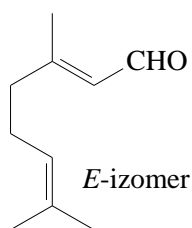
Efir moylari tarkibida bo'ladigan *alifatik terpen* vakili – *mirtsen*, alifatik terpenoid - spirt vakili - *geraniol* tuzilishlari quyidagicha:



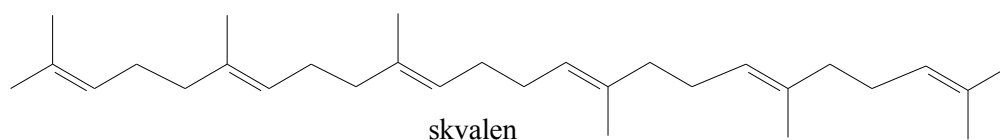
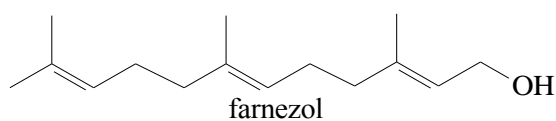
Mirtsen (myrcene, qayn.T. 166-168°C) va *geraniol* (qayn.T. 229-230°C) suyuqliklar bo'lib, suvda erimaydi, spirtda eriydi. Ikkala modda ham parfyumeriyada xushbo'y aralashmalar olishda ishlatiladi. Geraniolning kislota ta'sirida izomerlanishidan – *linalool* (3,7-dimetiloktadien-1,6-ol-3), oksidlanishidan esa aldegid – *tsitral* olinadi:

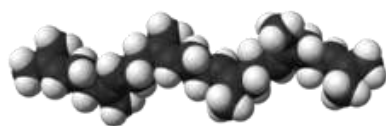


Tsitral (3,7-dimetiloktadien-2,6-al, citral) evkalipt moyida bo'ladi, limon hidli suyuqlik, qayn.T. 228-229°C (*E*-izomer). Spirta eriydi, suvda erimaydi. Parfyumeriya va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Antiseptik ta'sirga ega. Vitamin A sintezida qo'llaniladi. Tsitralning tabiiy 3ta izomeri mavjud:

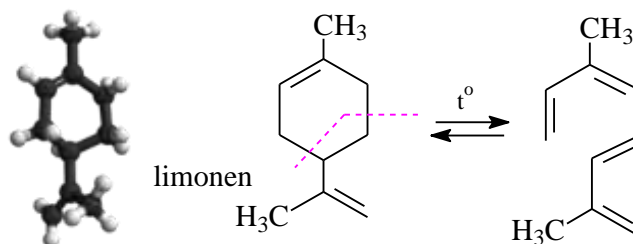


Romashka gulining moyi tarkibida seskviterpenlar vakili *farnezol*, baliq yog'ida *diterpenlar* vakili vitamin A, akula jigarining moyida *triterpenlar* vakili *skvalen* (squalene) mavjud:

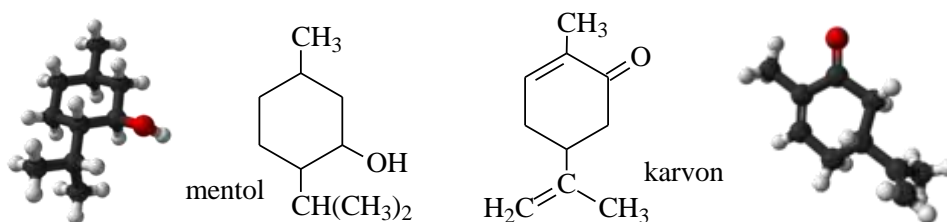




Limon moyi va skipidar tarkibida *monotsiklik terpenlarning* sodda vakili – *limonen* (limonene, 1-metil-4-(1-metiletetil)-tsiklogeksen) bo'ladi. Uning pirolizidan osonlik bilan ikki molekula izopren, ularning qayta birikishidan (Dils-Alder) esa yana limonen (dipenten) hosil bo'ladi.

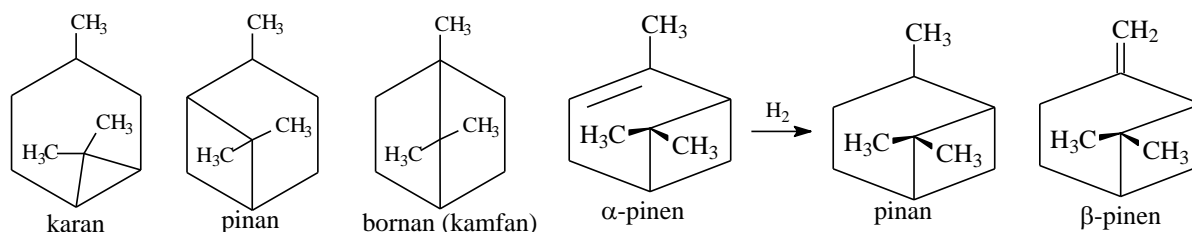


Limonenning uglerod skeletiga ega bo'lgan kislorodli hosilalardan *mentol* – shirin ta'mli efir moyi asosini tashkil etadi, u kuchsiz antiseptik xossaga ega. Shu guruhga kiruvchi keton - *karvon* (carvone) esa zig'ir va ukrop moylarida bo'ladi:



Mentol ((1*R*,2*S*,5*R*)-5-metil-2-izopropilsiklogeksanol, menthol) kristall, suyuq.T. 41-43°C, qayn.T. 216°C. Spirtida yaxshi eriydi, suvda kam eriydi. Uning 8ta stereoizomeri mavjud. Parfyumeriya, qandolatchilik, oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi, validol va boromentol kabi dori vositalari tarkibiga kiradi.

Bitsiklik terpenlar *karan*, *pinan* va *bornan* guruhlariga bo'linadi:



Pinan tsis- va *trans*-izomerlar aralashmasidan iborat suyuqlik, qayn.T. 162-168°C. Qarag'ay (sosna)dagi *skipidar* tarkibini *bitsiklik terpenlar* vakili - *alpha-pinen* tashkil etadi. Uning gidrogenlanishidan *pinan* hosil bo'ladi. Tabiatda uchraydigan *alpha-* va

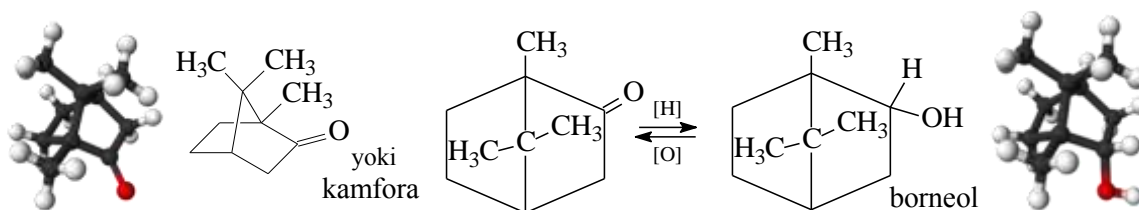
β -pinenlar o'zaro izomerlardir. α -Pinen – suyuq.T.-57°C, qayn.T. 155-156°C. β -Pinen (qarag'ay moyi) suyuq.T.-50°C, qayn.T. 162-166°C. Bu terpenlar ham suvda erimaydi, spirtda eriydi.



O. Vallax
(1847-1931)

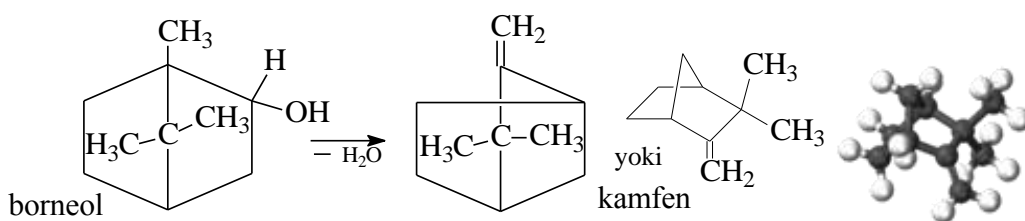
1910y Nobel mukofoti sohibi O. Vallax (Wallach) organik kimyo va kimyo sanoati sohasida katta yutuqlarga erishgan. Alitsiklik birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. U terpenlar kimyosi boshlovchilaridan biridir. Tabiiy terpenlarga turli reaktivlar (HCl, HBr, N₂O₃, N₂O₄, NOCl) ta'sirida oson kristallanadigan birikish mahsulotlarini olgan, bu esa terpenlarni ajratish imkonini berdi. Limonen, fellandren, terpineol, fenxon, metilgeptanon, terpinolen va b. terpenlarni o'rgangan, terpenlarning izoprenlar bilan genetik bog'lanishda bo'lishini ko'rsatib bergan. Birlamchi, ikkilamchi aminlar va chumoli kislotasi bilan aldegid va ketonlarni qaytarib aminlash reaksiyasini kashf etgan.

Bitsiklik terpenoidlar vakili *kamfora* qadimdan yurak faoliyatini yaxshilovchi (tiklovchi) dori sifatida ishlatib kelinadi. Uning qaytarilishidan tabiiy spirt – *borneol*, borneol oksidlanganida esa yana kamfora hosil bo'ladi.



Kamfora (1,7,7-trimetilbitsiklo[2,2,1]geptan-2-on) kristall modda, oson sublimatsiyalanadi, suyuq.T. 178.5-179.5°C, qayn.T. 207-209°C, d=0.99. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda kam (0.1%) eriydi. Kamfora ketonlarga xos ko'pgina reaksiyalarga kirishadi. Uni NaBH₄ ta'sirida izoborneolgacha qaytarish mumkin. Kamfora tsellyuloza nitratining plastifikatori, pashsha va kuyaga qarshi dori - repellent, antiseptik xossaga ega bo'lgan vositadir. Kamfora sanoat miqyosida ishlab chiqariladi va tibbiyotda ishlatiladi.

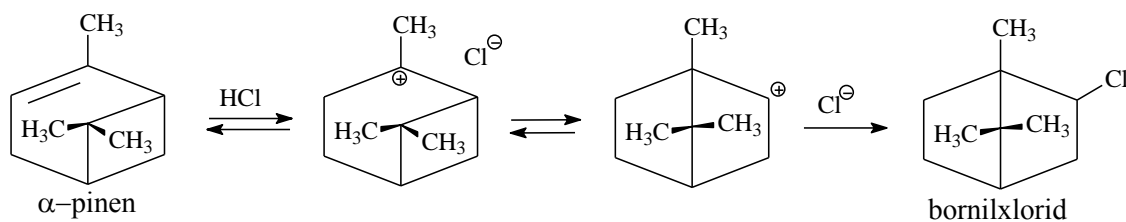
Borneol (endo-1,7,7-trimetilbitsiklo[1,2,2]geptanol-2) kristall modda, suyuq.T. 204-208.5°C, qayn.T. 212°C. Borneolning dehidratlanishida izomerlanish ham sodir bo'lib (*birinchi tartibli Vagner yoki kamfen qayta guruhlanishi*) kamfen olinadi:



Izoborneol (ekzo-1,7,7-trimetilbitsiklo[1,2,2]geptanol-2) borneoldan OH guruhning ekvatorial joylashishi bilan farq qiladi, qayn.T. 214°C.

Kamfen (camphene, 2,2-dimetil-3-metilenbitsiklo[2,2,1]geptan) oson suyuqlanadigan kristallar (suyuq.T. 51-52°C, qayn.T. 159-160°C), zichligi 0.845g/ml. Uning oksidlanishidan ham kamfora hosil bo'ladi.

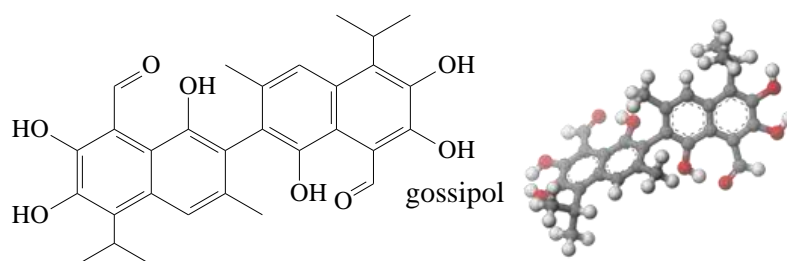
Sodda terpenlarning kimyoviy reaksiyalari ancha murakkab bo'lib, odatda qayta guruhlanishlar hisobiga uglerod skeleti o'zgaradi. Masalan, α -pinenga HCl ta'sirida bornilxlorid hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyalarda karbokationlar *Vagner-Meerveyn qayta guruhlanishiga* uchraydi:



A.I. Ismoilov (1931-2013) g'o'za gossipoli va flavanoidlari (polifenollar) sohasida izlanishlar olib borgan. Yovvoyi va madaniylashtirilgan g'o'za navlari va boshqa o'simliklardan 25ta fenol birikmalarini ajratgan, ulardan 7tasi (izogemigossipol, gossivertin, gemigossipolon, gossifiolin, gossipitsianin va 2ta proantotsianidin) yangi hisoblanadi. Bundan tashqari g'o'zada triterpenlar, karotinoidlar, yuqori molekulyar uglevodorodlar, spirtlar, kislotalar va V guruhi vitaminlariga mansub 50ta birikma topgan. Vilt (ildiz chirishi) bilan kasallangan g'o'zadan antifitopatogenlar – fitoaleksinlarni ajratib olgan. Ular oksinaftaldegid va oksinaftoxinon terpenoidlari sinfiga kiradi. Gossipol va unga yo'ldosh atropoizomerlar (aldegid-laktol dinamik muvozanati va tautomer o'zgarishlar) bo'lishini ko'rsatib bergan. Gossipol va uning hosilalaridan virusga qarshi, immunosupressiv, interferoninindutsirlovchi, to'qimalarning reparativ regeneratsiyasini stimullovchi dori vositalarini olish mumkinligini ko'rsatib

bergan. 50dan ortiq o'simlik gul va mevalaridagi antotsian bo'yoqlari tarkibi o'rganilgan va 60ta antotsian ajratib olingan. Ulardan tabiiy ozuqa bo'yoqlari tayyorlash yo'lga qo'yilgan.

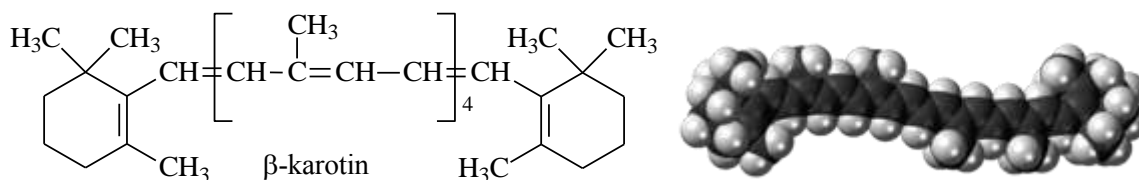
Gossipol (1,6,7,1',6',7'-geksagidroksi-8,8'-diformal-3,3'-dimetil-5,5'-diizopropil-2,2'-dinaftil; 2,2-bis-1,6,7-trioksi-3-metil-5-izopropil-8-aldegidonaftil, gossypol) g'o'za (*Gossypium*)ning asosiy pigmentlaridan biri bo'lgan zaharli terpenoid. Chigit tarkibida (o'rtacha 1%) va g'o'zaning boshqa qismlarida bo'ladi. Qurtilgan g'o'za ildizining efirli ekstraktidan dastlab **yashil**-sariq *gossipolatsetat* kristallari, uning efirdagi eritmasini 0.4%li NaHSO₃ bilan ishlanib po'choqsimon *gossipol* olinadi. Gossipol efir va petroley efiridan qayta kristallanadi. Kristall gossipol - sariq kukun, suyuq.T. 180-181°C, spirt, efir, atseton, xloroform, piridinda eriydi, suvda erimaydi. Gossipolning 3ta tautomer shakli mavjud. Funktsional guruhlari ko'pligi sababli u yuqori reaksiya qobiliyatga ega. Antioksidantlik xossasi bor. Ishqoriy eritmalari havodagi erkin kislorodni yutadi. Paxta yog'i ishlab chiqarish jarayonida gossipol zaharsiz birikmaga o'tadi, ammo chuqur rangliliigi sababli yog'ni rafinatsiyalashni qiyinlashtiradi. Gossipol kristallariga soat shishasida konts. H₂SO₄ ta'sir qilinganida qizil-qirmizi rangga kiradi. Gossipol 2ta aldegid guruhi hisobiga anilin bilan kondensatsiyada dianilingossipolni hosil qiladi. Gossipolning gidrosilamin gidroxloridi bilan piridin ishtirokida absolyut spirt eritmasidagi reaksiyasidan uning dioksimi olinadi. Gossipolatsetat qaynoq suvda oson gidrolizlanadi. Hozirda gossipol polimer materiallar, asosan laklar olishda, uning hosilalari esa tibbiyotda qo'llaniladi:



Kimyo fanlari doktori, professor U.N. Zaynutdinov (1938y.t.) *Lagochylus* turkumiga kiruvchi o'simliklardan 20dan ortiq yangi labdan guruhi diterpenoidlarini ajratib olgan, ularning kimyoviy va fazoviy tuzilishlarini aniqlagan. Olingan birikmalar asosida biologik faolligi yuqori va iqtisodiy samarador qon to'xtatuvchi "Lagoden" va "Inebrin" dori vositalari tayyorlangan.

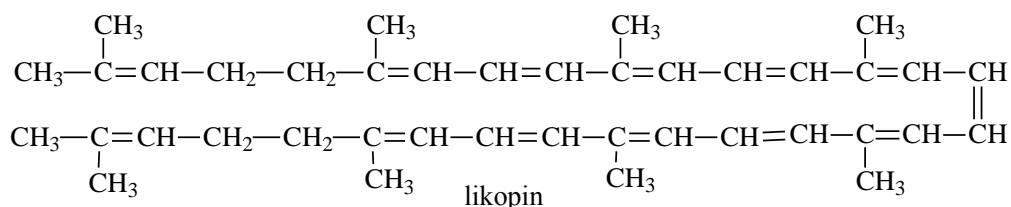
6.2. Karotinoidlar

Sabzi tarkibidagi *karotin* (carotene) unga sariq-**qizil** rang beradi. Karotin gul, barg va mevalarda (sabzida), qon zardobida bo'ladi. Uning 3ta (α -, β -, γ -) izomeri ma'lum bo'lib, ulardan β -karotin ko'proq ahamiyatga ega:

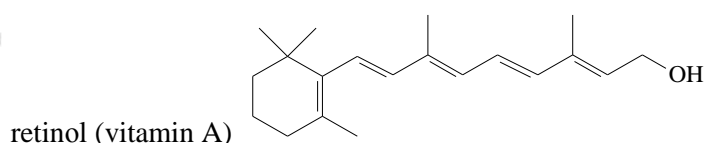


Tuzilishi karotinga o'xshash bo'lgan tabiiy rangli pigmentlar *karotinoidlar* (carotenoids) deb ataladi. Ularning rangi tarkibidagi ko'p sonli kon'yugirlangan qo'sh bog'lar borligi sabablidir. Qo'sh bog'lar soni ortishi bilan UB-spektrda yutilish maksimumlari to'lqin uzunligi katta sohaga (masalan, β -karotinda 447nm) siljiydi. Qo'sh bog'lari 7tadan ortgan polienlarning tutash sistemasi o'ziga xos xromofor guruhlar bo'lib, ko'rinuvchan sohada yutilish spektrlariga ega. Karotinoidlar o'simlik va hayvon yog'larida eriydi, havo kislorodi ta'sirida oson oksidlanadi. Hayvon organizmi karotinoidlarni sintez qila olmasligi sababli ularni o'simlik ozuqasidan oladi. Ko'pchilik karotinoidlar vitamin vazifasini bajaradi.

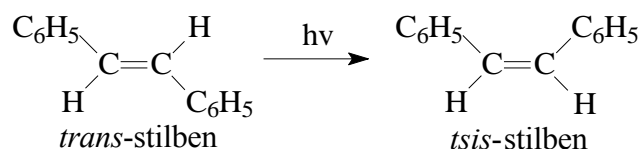
Karotin izomeri bo'lgan *likopin* ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) na'matak mevasi va pomidorga rang beradi. Uning prizma shaklidagi kristallari (suyuq.T. 169°C) qizil rangga bo'yalgan. Likopin molekulasida 13ta qo'sh bog' bo'lib, simmetrik joylashgan 8 juft izopren skeletidan iborat.



Qoramol suti, yog'i, tuxum sarig'i, baliq yog'i, meva va sabzavotlar tarkibida molekulyar formulasi $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OH}$ bo'lgan *vitamin A*, och-sariq rangli moysimon suyuqlik bo'ladi. U yog'larda yaxshi eriydi, yuqori vakuumda haydaladi. Uning tarkibidagi barcha qo'sh bog'lar *trans*-konfiguratsiyaga ega. Vitamin A *o'sish omili* bo'lib, uning etishmasligi natijasida keskin ozish kuzatiladi, organizmning infeksiyalarga qarshiligi kamayadi, ko'z qorachig'i quriydi. Vitamin A ko'rish organlaridagi yorug'lik sezuvchan pigment rodopsin bilan getenik bog'langan.

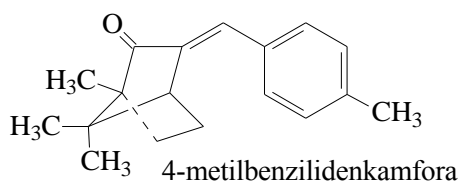
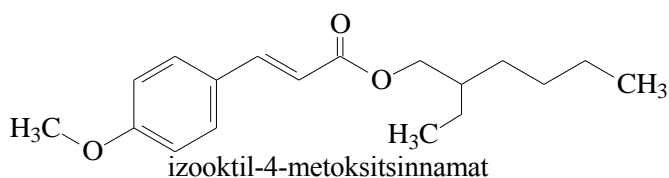


Fotokimyo. Ko'rish mexanizmi. Ko'zning ko'rishi asosida fotokimyoviy jarayonlar yotishi Uald tomonidan aniqlangan. Bu jarayonlar organik birikmalarning o'zgarishida muhim o'rin tutadi. Molekula yorug'lik kvantini yutib asosiy holatdan energiyasi yuqori bo'lgan qo'zg'algan holatga o'tadi. Qo'zg'algan holatda molekula 10^{-6} - 10^{-12} soniya davomida mavjud bo'ladi va asosiy holatga qaytadi. Bu qaytish natijasida energiya ajraladi, kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Qo'zg'algan holatning elektron energiyasi, boshqa turdagi energiyalarga, masalan, tebranish energiyasiga aylanadi, natijada kovalent bog' uzilishi, erkin radikallar hosil bo'lishi, izomerlanish va qayta guruhlanish kabi jarayonlar sodir bo'ladi. Masalan, *trans*-stilben nur ta'sirida *tsis*-stilbenga izomerlanadi:

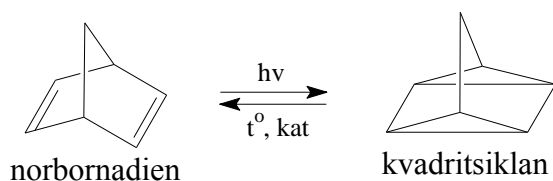


Shunga o'xshash o'zgarishlar inson ko'zining ko'rishi asosida yotadi. Tarkibida ko'plab qo'sh bog'lar tutgan β -karotin retinol (vitamin A)ga parchalanadi. Retinolning oksidlanishidan to'yinmagan aldegid *trans*-retinal hosil bo'ladi. U esa retinal-izomeraza fermenti ta'sirida *tsis*-retinalga o'tadi. *Tsis*-retinal oqsil imini holida rodopsin tarkibiga kiradi. Rodopsin ko'z pardasi tayoqchalarida bo'lib, u yorug'lik ta'sirida ko'rish nervining uyg'otilishiga mas'uldir. Ko'zga nur tushganida tegishli fermentlardagi *tsis*-, *trans*-izomerlanish retinaldagi shunday o'zgarishlarga olib keladi. Turli biokimyoviy o'zgarishlar sodir bo'ladi. Jumladan, Ca^{2+} ionlariga yo'l ochilib, ular nerv impulslarini miyaga uzatadi.

Kon'yugirlangan qo'sh bog'lar tutgan organik molekulalarning elektromagnit nurlanishni yutishi boshqa maqsadlarda ham ishlatiladi. Masalan, UB-nurni yutib, to'plangan energiyani issiqlik holida ajratadigan birikma vakillari - izooktil-4-metoksitsinnamat va 4-metilbenzilidenkamforalar quyoshdan himoya ekranlari tayyorlashda qo'llaniladi:



Ayrim dienlar kimyoviy bog'larda quyosh energiyasini zahira holatida "ushlab turish" xususiyatiga ega. Masalan, norbornadienga quyosh nuri ta'sir qilinganida u kvadratsiklanga izomerlanadi:



Bu izomerlanish natijasida molekulaning ichki energiyasi sezilari darajada oshadi (1207kJ/g). 50°Cgacha qizdirilgan 1g suv 200kJ energiyani zahira qilishini inobatga olsak bu qiymat juda katta ekanligi ko'rinadi. To'plangan energiya ma'lum sharoitlarda qayta ajralishi mumkin.

Oziq tarkibidagi vitamin A meyorini ta'minlash uchun uning o'rniga provitamin A - *karotin* ishlatiladi, u organizmda vitamin A ga aylanadi.



R. Kun
(1900-1967)

1938y Nobel mukofoti sohibi R. Kun (Kuhn) tabiiy birikmalar (karotinoidlar va vitaminlar) sohasida izlanib, 300dan ortiq o'simlik pigmentlari tuzilishini o'rgangan va sintezini amalga oshirgan. To'yinmagan birikmalarning kimyoviy tuzilishi bilan fizikaviy xossalari (optik, magnit va dielektrik) orasidagi bog'liqlikni topgan, jangovar zaharlovchi vosita zomanni sintez qilgan.

6.3. Poliizoprenoidlar. Poliprenollar

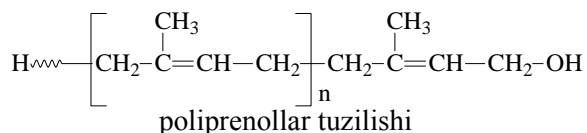
Poliizoprenoidlar – tabiiy quyi molekulyar bioregulyatorlar bo'lib, hujayra membranalari tarkibiga kiradi. Ular membranada "lipid langari" vazifasida molekulaning lokallanishi (harakati)ni ta'minlaydi.

Membrana – parda (plyonka) bo'lib, odatda muhitlarni ajratib turuvchi yarimo'tkazgich sirt (qobiq) yoki tebranuvchi yuzadan iborat. Tirqish (pora)li va tirqishsiz membranalar bo'ladi.

Poliizoprenoidlar o'simlik va sut emizuvchilar tanasida erkin spirtlar va turli sinf birikmalari shaklida uchraydi. Masalan, inson organizmi oqsillarning 5 foizi

farnezil yoki geranil poliizoprenoidlari fragmentiga ega. Koferment Q, plastoxinon, menaxinon, xlorofillar prenilangan aromatik birikmalardir.

Poliprenollar (polyprenols) – poliizoprenoid spirtlari bo'lib, terpenoidlar sinfiga kiradi:



Poliprenol asosidagi tibbiy vosita

Poliprenollar o'simliklarning yashil qismida bo'ladi. Ular ignabargli, bargli, mevali daraxtlar (qarag'ay, archa, pixta, ginko), butalar va o'tlarning tarkibida quruq vazniga nisbatan 0.01-4.0% gacha uchraydi. O'simlik poliprenollarining C zanjiri uzunligi C₃₀-C₃₀₀ gacha bo'ladi. Ayrim daraxt poliprenollari C zanjiri uzunligi (C₅₅-C₁₁₀) inson va hayvon organizmidagi dolixollar C zanjiri uzunligiga yaqin bo'ladi. *Poliprenollar* dolixollarning dastlabki moddalaridir. *Dolixollar* inson organizmida hujayra membranasini himoyalaydi, oqsillarni barqarorlashtiradi va organizmning immun tizimini quvvatlaydi. Dolixollar oqsil-uglevod metabolizmida polisaxaridlar sintezining kofermentlari bo'lsa, poliprenollar o'simlik hujayrasida shunday vazifani bajaradi. Poliprenollar dolixol etishmovchiligida ularning o'rnini bosishi mumkin. Dolixol etishmovchiligi surunkali shamollashlarda, nasl buzilishi (degeneratsiya) va onkologik kasalliklarda kuzatiladi. Poliprenollarning immunomodullovchi, shamollashga qarshi, yaraga qarshi, gepatoprotektor va o'smaga qarshi xossalari aniqlangan. Ularning zaharliligi juda kam (LD₅₀ 4000 mg/kg).

Poliprenollardagi allil qo'sh bog'ini tanlab qaytarish va karbonil birikmalarni metallarning kompleks gidridlari bilan Lyuis kislotalari katalizatorligida qaytarish reaksiyalarida dolixollar sintez qilingan.

O'zbekiston Fanlar Akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi institutida mahalliy o'simlik (chinor, anjir, tut, uzum, g'o'za, gulxayri va b.) manbalari tarkibidagi deka-, undeka- va dodekaprenollarni (n=10-12) ajratish, ularning kimyoviy o'zgarishlarini va biologik faolligini o'rganish bo'yicha tadqiqotlar olib boriladi. O'simlik tarkibidagi poliprenollar erkin yoki bog'langan (yuqori molekulari yog' kislotalari bilan) holda bo'lishi aniqlangan. Poliprenollar asosida o'simliklar o'sishini jadallashtiruvchi "Uchqun" preparati qishloq xo'jaligida ishlatishga tavsiya etilgan.

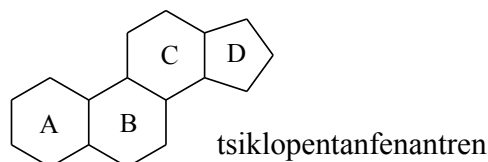
Dolixollar va poliprenollar tuzilishidagi o'xshashlik poliprenollarni turli kasalliklarda qo'llash mumkinligini asoslab beradi. Poliprenollar ($C_{35}-C_{50}$) yordamida kasallikni davolash va uning oldini olish bo'yicha Yaponiya, AQSh va boshqa etakchi davlatlarda keng miqyosli izlanishlar olib borilgan. Ularning oshqozon yarasida, gipertoniya, podagra, diabet, immun tizimini mustahkamlashda samarali ta'siri isbotlangan. Latviyada poliprenollarni ozuqa boyituvchilar sifatida qo'llashga ruxsat etilgan. Ular kosmetologiya va farmatsevtika sanoati uchun zarur xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

Izoprenoidlardan geranilgeraniol va farnezilpirofosfatlar shamollashga qarshi samarali ta'sirga ega.

Fosforillangan poliprenollar – hujayra membranasi tarkibida bo'lib, uning oquvchanligi, o'tkazuvchanligiga ta'sir qiladi. Ular oqsillar biosintezida asparagin qoldig'iga oligosaxaridlar tashilishini ta'minlaydi. Bu jarayonda chiziqli polipeptid zanjiri globulyar oqsil – glikoproteinga aylanadi. Poliprenollar va ularning fosforillangan hosilalari aterosklerozni davolashda immunomodulyator bo'lib xizmat qiladi.

7. Steroidlar

To'la gidrogenlangan tsiklopentanfenantren halqasiga ega tabiiy birikmalar *steroidlar* (steroids) deyiladi. Sterollar, o't kislotalari, jinsiy gormonlar, digitalis (naperstyanka) o'simligining yurak zaharlari, strofanta (tropik o'simlik)ning turli navlari tarkibidagi birikmalar steroidlar sinfiga kiradi.

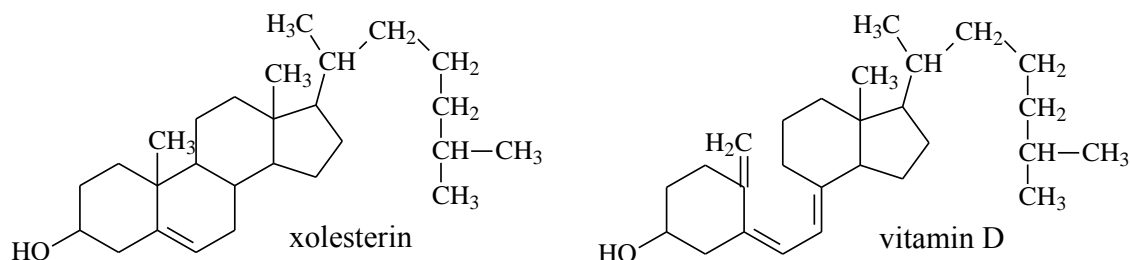


Shunday skeletga ega bo'lgan politsiklik bir atomli spirtlar *sterollar* deb ataladi. Ularning halqalari aromatik tabiatli emas. Sterollar o'simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan. Sterollar (fitosterinlar) vakili *xolesterin* $C_{27}H_{45}OH$ qisman efirlar ko'rinishida inson organizmining deyarli barcha a'zolarida uchraydi, uning miqdori asosan miya, nerv moddalari va hujayra membranalarida ko'p. Xolesterin bitta qo'sh bog'li ikkilamchi spirt tuzilishiga ega.



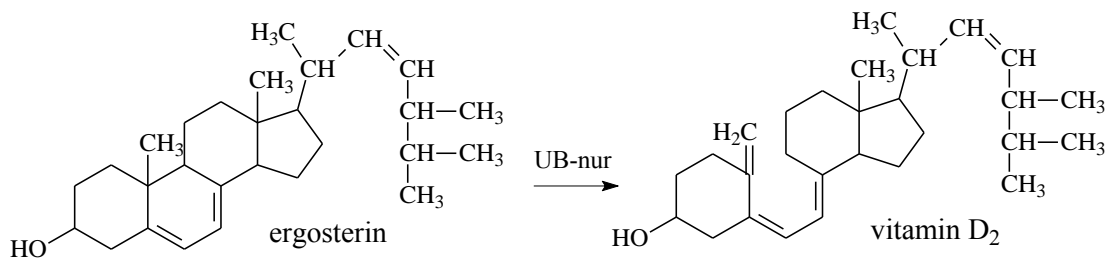
D. K. Xojkin
(1910-1994)

1964y Nobel mukofoti sohibasi *D. K. Xojkin (Hodgkin)* biologik faol birikmalarning tuzilishini rentgen nurlari yordamida aniqlagan. Sterinlar, sterollar (xolesterin yodidi), peptidlar va aminokislotalar tuzilishini o'rgangan. Penitsillin, vitamin B₁₂ tuzilishlarini rentgen tuzilish tahlili usulida aniqlagan. Birinchilardan bo'lib metallorganik birikmada (B₁₂-kofermentlaridan biri) metall-uglerod bog'i (C-Co) mavjudligini aniqlagan.



Fitosterinlar – o'simlik tarkibidagi steroid birikmalaridir. Ularning tuzilishi steroid gormonlari, D guruhi vitaminlari, o't kislotalari tuzilishiga yaqin bo'ladi va ularning sintezi uchun dastlabki moddalar vazifasini bajaradi. Fitosterinlar hujayra membranasing oquvchanligini o'zgartirish, immunokorrektor, shamollashga qarshi, endokrin va nerv tizimiga, gipoglikemik ta'sirlarga ega. Karotinoid va tokoferollar, A va E vitaminlari fitosterinlarning ta'sirini, fitosterinlar esa poliprenollar bilan birga organizmning turli yuqumli kasalliklarga chidamliligini oshiradi. Ular tibbiyotning proktologiya, urologiya, ginekologiya sohalarida qo'llaniladi.

Ergosterin C₂₈H₄₃OH o'simlik steroidi, u achitqilardan ajratiladi. UB-nur ta'sirida ergosterinning B halqasi ochilib, antiraxit ta'sirli D vitamini (baliq yog'ida bo'ladi) analogi bo'lgan D₂ vitaminiga o'tadi:



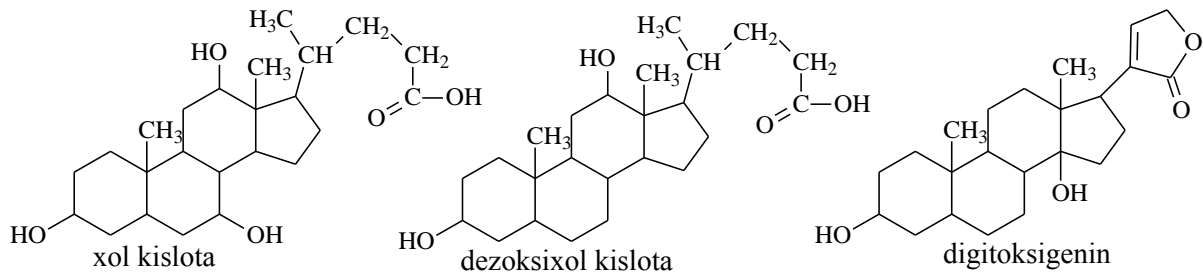


A. Vindaus
(1876-1959)

1928y Nobel mukofoti sohibi A. Vindaus (Windaus) D vitamini tuzilishi va xossalarini, sterinlar kimyosini o'rgangan. Ergosterindan UB-nur ta'sirida D vitaminini hosil qilgan. Gistaminni sintetik usulda olgan, B₁ vitamini tarkibida S borligini aniqlagan, raxitga qarshi vositalarni, kolxitsin tuzilishini, yurak glikozidlari, imidazollar va boshqa tabiiy biologik faol birikmalarni o'rgangan.

Jigar ishlab chiqaradigan o't kislotalari yog'larni emulgirlashi tufayli ovqat hazm bo'lishida muhim ahamiyatga ega. Ular tabiiy yog' kislotalari bilan barqaror *klatratlar* hosil qiladi. *Xol* va *dezoksixol* kislotalari o't kislotalarining vakillaridir.

Yurak zaharlari kuchli zaharlar bo'lish bilan birga yurak faoliyatini uyg'otish xossasiga ham ega. *Digitoksigenin* ularning vakilidir:

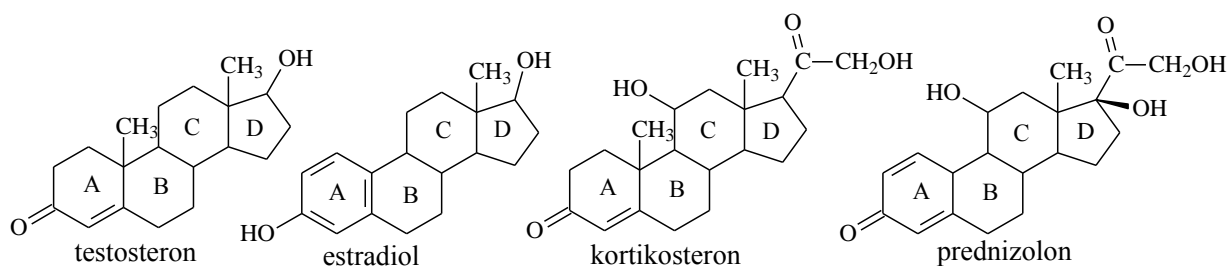


G.O. Viland
(1877-1957)

1927y Nobel mukofoti sohibi Viland (Wieland) o't kislotalari va unga o'xshash birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. Ilmiy ishlari gormonlar, steroidlar, alkaloidlar, o't kislotalari, xlorofill va gemoglobinga bag'ishlangan. Degidrogenlash (Palladin bilan bir vaqtda) nazariyasini taklif etib, oksidlanish reaksiyalarining (jumladan, biologik oksidlanish) mexanizmini tushuntirgan.

Steroid gormonlarni jinsiy bezlar va buyrak ustki qoplamalari ajratadi. Ular organizmda moddalar almashinishi, o'sish, ko'payish va qarish jarayonlarini boshqaradi. Steroid gormonlar biologik ta'siriga ko'ra ikkiga bo'linadi.

1) *Jinsiy gormonlar* gipofiz va jinsiy bezlar tomonidan ajratiladi, er va ayolga xos maxsus beglilar rivoji va ko'payish a'zolarining muqobil faoliyati shu gormonlar bilan bog'liq. Eng kuchli erkaklik jinsiy gormoni *testosteron*, asosiy ayollik jinsiy gormoni esa *estradiol* hisoblanadi:



2) Odamdagi buyrak usti qoplamalari 40ga yaqin *kartikoid gormonlar* ishlab chiqaradi. Ulardan birortasining etishmasligi modda almashinishing jiddiy buzilishiga olib keladi. Ularning vakili *kortikosteron* tuzilishi yuqorida keltirilgan.

Steroidlar kimyosi rivojlanishi natijasida ularni sanoat miqyosida ham ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgan. Bunday sintetik steroidlar vakili sifatida *prednizolonni* keltirish mumkin.

Akademik N.Q. Abubakirov (1909y) yurak glikozidlari qatori vakillarini, gipsobiozid, glyukolokundiozid, sinapoilerizimoidlarni, D-glyukuron va D-galakturon kislotaga tutgan yangi glikozidlarni, uzarigeninni olgan. Steroid gormonlari asosida 19-norkotekson, 19-norprogesteron va 14b-oksiesteronlarni olish usullarini ishlab chiqqan. Uning dastlabki izlanishlari akonit alkaloidlari ustida tadqiqotlar olib borishga bag'ishlangan. Keyinchalik triterpenlar, glikozidlar kimyosi sohalarida katta yutuqlarga erishgan. Tsikloartran, spirostan, furostan steroidlari qatorida biologik faol moddalarni aniqlagan. Fitoekdisteroidlar, vitasteroidlar, rotenoidlar va furokumarinlarning amaliy ahamiyatini ochib bergan.

R.Sh. Shakirov (1933y.t.) *Petilium eduardi*, *Veratrum lobelianum*, *Buxus sempervirens* o'simliklarining steroid alkaloidlarini (veralozin, veralozinin, veralodizin, veralodin, edpetin, verdin, petizidin, radpetin) o'rgangan.



A.F.I. Butenandt
(1903-1995)

1939y Nobel mukofoti sovrindori A.F.I. Butenandtning ilmiy ishlari jinsiy gormonlar kimyosiga bag'ishlangan. Peshobdan androsteron va degidroepiandrosteron ajratib, ularning tuzilishini o'rgangan, erkak jinsiy gormoni testosteronni sintez qilgan, sariq tana gormoni - progesteronni toza holda olgan. Hasharotlardagi gormonal birikmalar biokimyosini o'rgangan.



L. Rujichka
(1887-1976)

1939y Nobel mukofoti sovrindori L. Rujichka (Ružička)ning ilmiy ishlari iron, farnezol va b. tuzilishi va biogenez yo'llarini o'rganishga bag'ishlangan ("izopren qoidasi"), terpenoid birikmalar, steroidlar sintezi (androsteron va testosteron gormonlari) va makrotsiklik birikmalarni (muskon va b.) o'rgangan.

Analogue – tuzilishi va bog' tabiati jihatidan o'xshash, ammo atom yoki atomlar guruhi bilan farq qiladigan birikmalar. Masalan, R_2CO va R_2CS .



Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi C_5H_{10} va C_6H_{12} formulalarga ega bo'lgan uglevodorodlar radikal almashinish reaksiyasida bromlanganda yagona monobrom mahsulotlar hosil qilsa, ularning tuzilish formulalarini yozing.
2. Penten-1 va tsiklopentanni 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. Tsianid ioni va tsis-1-brom-2-metiltsiklopentan orasidagi S_N2 reaksiya mahsulotining tuzilishini taklif eting.
4. 1-Azidoadamantanning tsiklogeksandagi eritmasi fotoliz qilinganida $C_{20}H_{30}N_2$ tarkibli birikma yuqori unumda hosil bo'ladi. Mahsulotning tuzilishini va uning hosil bo'lish mexanizmini taklif eting.
5. Skvalen biogenezi boshlanishida izopentilpirofosfat ferment ta'sirida dimetilallil $[(CH_3)_2C=CHCH_2-]$ pirofosfatga izomerlanadi. So'ngra bu ikki birikma bir biri bilan reaksiyaga kirishib geranilpirofosfatni hosil qiladi $[(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2-$ guruhi tutadi]. Pirofosfat anioni kuchsiz asoslik xossaga egaligini hisobga olib, geranilfosfatning hosil bo'lish sxemasini taklif eting.
6. Geranilfosfat izopentilpirofosfat bilan reaksiyaga kirishib fernazilpirofosfatni hosil qiladi. Reaksiya tenglamasini yozing. Fernazilpirofosfat bilan skvalen orasida qanday bog'liqlik bor?

AROMATIK QATOR UGLEVODORODLARI

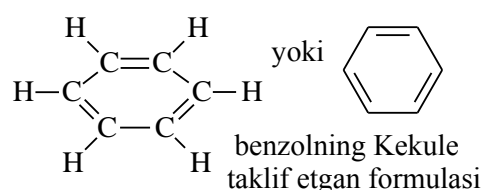
9 Bob. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR)

Aromatik birikmalarning dastlabki ajratib olingan tabiiy vakillari o'ziga xos, yoqimli hidga ega bo'lganligidan ularga 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.

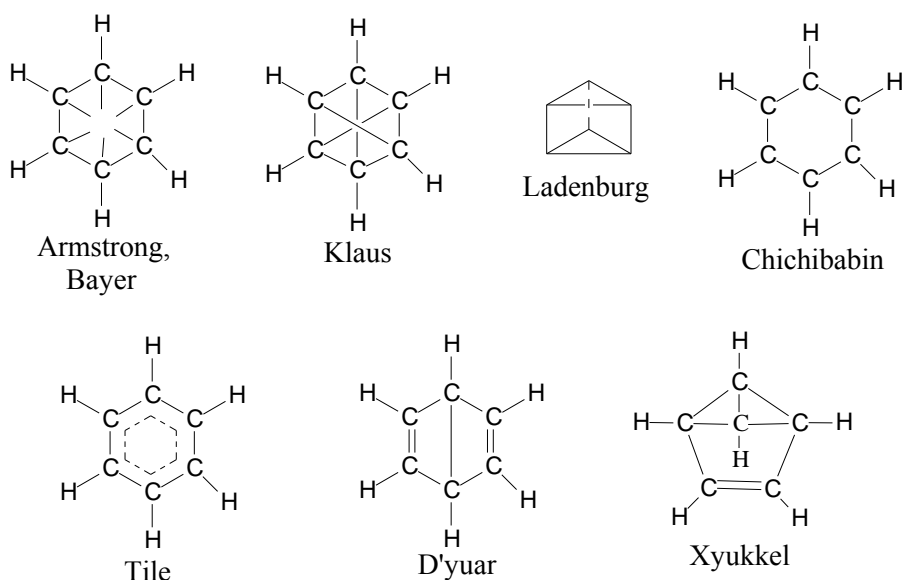
1. Aromatiklik

Aromatiklik (ароматичность; aromaticity) – *delokallangan $4n+2$ ta (Xyukkel qoidasi) π -elektronga ega bo'lgan tsiklik birikmaning birikish reaksiyasiga emas, balki almashinish reaksiyasiga oson kirishishi, shuningdek, oksidlovchilar, temperatura ta'siriga chidamli, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'lish xossasidir.*

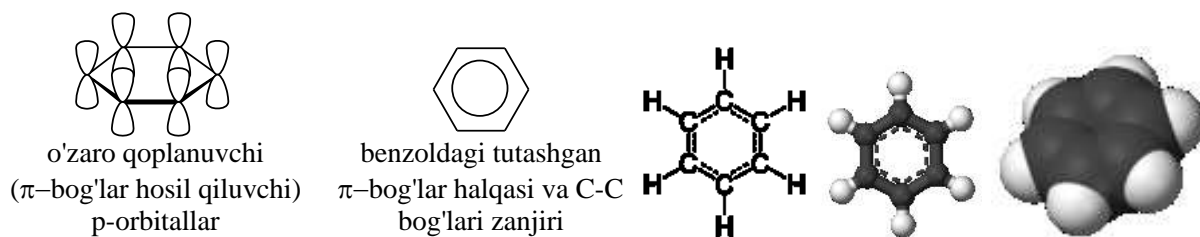
Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan aromatik uglevodorodlarning dastlabki vakili *benzol* uchun 3ta qo'sh bog'li tuzilish formulasi taklif etilgan (Kekule). Lekin u benzolning tuzilishini to'la aks ettira olmaydi:



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 1tadan 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 tsentrik 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 – “ostsilyatsiya”da bo'ladi. Dyuar va Xyukkel formulalarida qo'sh bog'lar va kichik halqalar bor edi:



Benzoldagi 6ta C atomi o'zaro bir xil uzunlikdagi (0.140nm) bog'lar orqali bog'langan. Bu masofa oddiy (0.154nm) va qo'sh bog' (0.134nm) uzunliklari oralig'iga to'g'ri keladi. Orbitallari 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-orbitallarning 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:

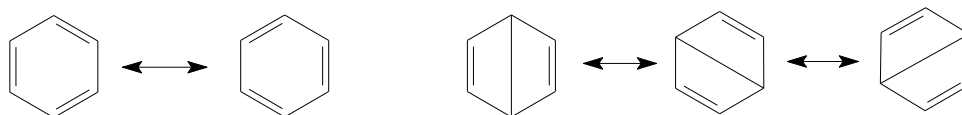


Agar benzol tarkibida 3tadan oddiy C-C va qo'sh C=C bog'lari, 6ta C-H bog'i mavjud bo'lganida molekulaning hosil bo'lish energiyasi $3 \times 339 + 3 \times 616 + 6 \times 415 = 5355 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil qilardi. Ammo benzolning hosil bo'lish issiqligi 5505 kJ/mol ga teng. Bu qiymatlar orasidagi 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

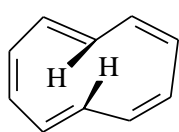
energiya yutug'ining paydo bo'lishi aromatiklikni va halqa mustahkamligini miqdoriy baholaydi.

Molekulaning geometrik o'lchamlari tajribada (rentgen tuzilish tahlili, elektronlar va neytronlar difraktsiyasi) 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 geterotsiklik birikmalardagi C-C bog'lari uzunligi benzoldagiga nisbatan uzun yoki qisqa bo'lishi mumkin. Masalan, naftalinda C_1-C_2 bog' uzunligi 0.1375nm, C_2-C_3 bog'i 0.141nm, C_1-C_9 bog'i uzunligi 0.142nm ni tashkil etadi. Naftalindagi delokallanish energiyasi 255kJ/mol bo'lib, 2ta ajratilgan benzol yadrolari energiyalari yig'indisidan ($150\text{kJ/mol} \times 2 = 300\text{kJ/mol}$) kichik.

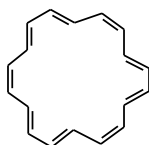
Rezonans nazariyasiga ko'ra (Poling) molekula tuzilishini bitta formula orqali aniq ifodalash mumkin bo'lmasa, mumkin bo'lgan bir necha tuzilish (kanonik yoki rezonans) formulalari olinadi. Ushbu rezonans shakllarning superpozitsiyasi molekulaning haqiqiy elektron tuzilishini aks ettiradi. Rezonans nazariyasida atomlarning yadrolari o'z o'rnida qoladi. Masalan, benzol molekulasida uchun rezonans shakllar (Kekule va Dyuar formulalari) quyidagilardir:



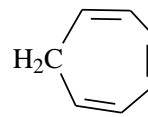
p-Elektron orbitallarining o'zaro parallel joylashishi π -bog'lar tutashishining zaruriy sharti hisoblanadi. Aks holda tutashish buziladi va sistema aromatiklik xususiyatini yo'qotadi. Masalan, tsiklodekapentaen – [10]-annulen ko'rsatilgan H atomlarining yaqin joylashganligi va o'zaro itarilishi (*transannulyar 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

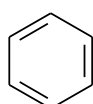


tsiklogeptatrien

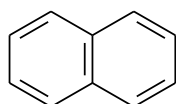
O'lchami kattaligi sababli transannulyar ta'sir kamayishi hisobiga [18]-annulen aromatik birikma bo'lib, sezilarli barqarorlikka ega, uning molekulasi bitta tekislikda yotadi.

Aromatik halqada tutashish uzilishlarsiz bo'lishi kerak, aks holda aromatiklik (masalan, tsiklogeptatrienda) yo'qoladi.

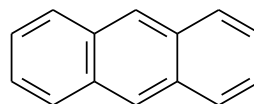
Kvant-mexanik hisoblashlar asosida *Xyukkel aromatiklik uchun quyidagi qoidani* taklif qilgan: *modda molekulasi $(4n+2)$ ta delokallangan π -elektronlarga ($n = 0,1,2,3\dots$) ega tekis halqa shaklida bo'lsa aromatik xossa namoyon qiladi. Benzol ($n=1$), naftalin ($n=2$) va anratsen ($n=3$) mos ravishda 6,10,14ta delokallangan π -elektronlarga ega bo'lgan aromatik uglevodorodlardir:*



benzol



naftalin



anratsen

Neytral molekular aromatik bo'lmagani holda, ularga mos ionlar (tsiklopropenil; cyclopropenyl va tsiklogeptatrienil kationlari, tsiklopentadienil anioni; cyclopentadienyl anion) aromatik xossa namoyon qilishi mumkin:



tsiklogeptatrien

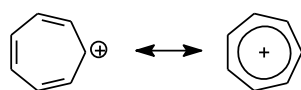


tsiklopentadien

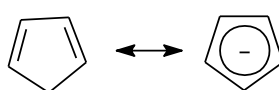


tsiklopropen

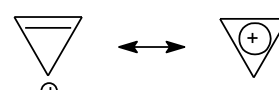
Tsiklopentadienga ksilol eritmasida Na yoki K metali qo'shib qizdirilsa, uning aromatik xossaga ega bo'lgan anioni hosil bo'ladi:



tsiklogeptatrienil-
(tropiliy) kationi ($n=1$)



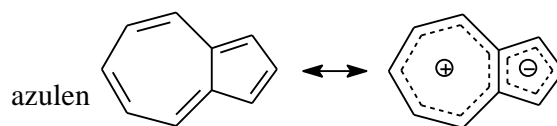
tsiklopentadienil-
anioni ($n=1$)



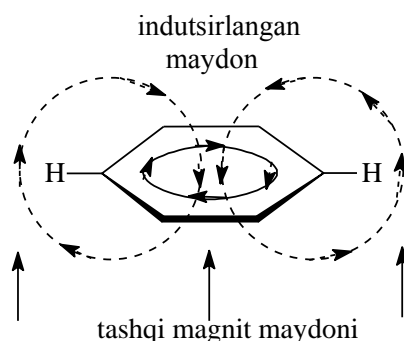
tsiklopropenil-
kationi ($n=0$)

Bu ionlardagi tutash elektronlar sistemaning hosil bo'lishida π -elektronlardan tashqari *taqsimlanmagan elektron juft* (anionda) yoki *bo'sh p-orbital* (kationda) ham qatnashadi. Demak, neytral zarrchalardan tashqari, kation va anionlar ham aromatik bo'lishi mumkin.

Kondensirlangan (umumiy tomon bilan birlashgan) 5- va 7-a'zoli 2ta halqaga ega azulen 10ta delokallangan π -elektronli aromatik birikmadir:



Benzolning aromatik xossasi yopiq halqali elektronlar – *aromatik sekstet* mavjudligiga bogʻlik ekanligi 1925y Armit va Robinsonlar tomonidan aniqlangan. Keyinchalik YaMR usulida molekulada yopiq halqali elektronlar mavjudligini aniqlashning eksperimental imkoni paydo boʻldi. Natijada *aromatiklik moddaning indutsirlangan halqali tokni saqlab qolish qobiliyati* sifatida taʼriflandi. Bunday xossali birikmalar *diatrop* deyiladi. Diatropikni YaMR-spektrdagi kimyoviy siljishlar qiymatiga asosan aniqlash mumkin. Spektrdagi protonning k.s. qiymati u hosil qilgan bogʻning elektron zichligiga bogʻliq. Proton atrofida elektron bulutning zichligi qanchalik katta boʻlsa, k.s. kuchli maydonga siljiydi (δ qiymati shunchalik kichik boʻladi). Tashqi magnit maydoni taʼsirida aromatik molekulalarda π -elektronlarning halqali toki paydo boʻladi. Aromatik halqa magnit maydonga perpendikulyar joylashganda indutsirlangan ikkilamchi maydon yuzaga keladi. U halqa shakliga ega boʻlib, proton atrofida tashqi maydonga parallel joylashadi. Natijada aromatik protonga taʼsir qiluvchi maydon ikki marta ortadi. Aromatik halqadagi protonlar dezekranlanadi va ularning signallari ^1H YaMR-spektrda kuchsiz tomon siljiydi (δ qiymati katta boʻladi). Bunday holat halqali tok mavjud boʻlmaganda kuzatilmaydi. Masalan, olefinlarning protonlari 5-6 δ sohada boʻlsa, benzol yadrosiga bogʻlangan protonlar 7-8 δ sohada kuzatiladi:



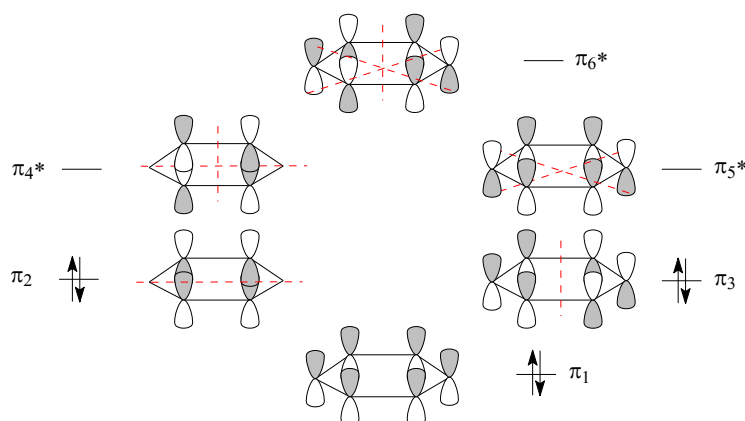
Demak, halqaga bogʻlangan proton signallari olefinlardagiga nisbatan kuchsiz maydon tomon siljiganda molekula *diatrop*, yaʼni *aromatik* boʻladi. Halqaning bunday *diamagnit anizotropiyasi* aromatiklikni sifat jihatdan baholaydi.

Tsiklooktatetraendagi protonlarning 5.6δ sohada namoyon bo'lishi uning aromatik emasligini isbotlaydi.

Yuqoridagilardan xulosa qilgan holda, *birikmaning aromatik bo'lish 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 (geteroatom yoki boshqa sabablar bo'lganda);
5. Elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishishi;
6. Xyukkel qoidasiga bo'ysunishi.

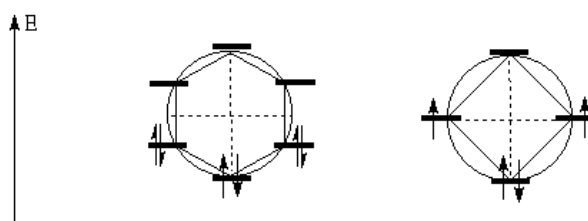
Benzol molekulasida 6ta C atomining p-orbitallaridan 6ta π -MO hosil bo'ladi. Ulardan 3tasi bog'lovchi, 3tasi bo'shashtiruvchi MOdir:



Rasmda benzoldagi MOlarning simmetriyasi va tugun (uzel) xossalari tasvirlangan. Bog'lovchi π_1 MO energiyasi eng kam bo'lib, tugunlari yo'q va 6ta C atomini qamrab olgan. Energiyalari o'zaro teng bo'lgan 2ta π_2 va π_3 MOlarda 1tadan tugun bor va ular o'zaro perpendikulyar. Benzol molekulasida mavjud bo'lgan 6ta π -elektronning barchasi bog'lovchi π_1 , π_2 va π_3 MOlarda joylashadi. Benzolning 3ta bo'shashtiruvchi π_4^* , π_5^* va π_6^* MOlari asosiy holatda elektronlarga ega emas. Shulardan π_4^* va π_5^* orbitallarda 2tadan, π_6^* MOda 3ta tugun mavjud.

To'la tutashishga ega bo'lgan tsiklik polienlarning barqarorligini baholashda *Frost aylanasidan* foydalaniladi. Bunda halqadagi C atomlari soniga teng bo'lgan

ko'pyoq uchlaridan 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 echish orqali hal qilinadi. Aylananing gorizontal diametri bog'lamaydigan sathni bildiradi. Undan pastda joylashgan orbitallar bog'lovchi, tepadagilari bo'shashtiruvchi orbitallardir. Masalan, benzol va tsiklobutadien 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. Tsiklobutadienda mavjud 4ta elektronning 2tasi bog'lovchi MOlarda, 2tasi alohida holda (*Gund qoidasi*) bog'lamaydigan MOlarda joylashadi. Demak, tsiklobutadien biradikal bo'lib, juda beqaror birikma hisoblanadi. Bu amalda tasdiqlangan. Tsiklooktatetraen, tsiklopropeniliy-kationi va tsiklopropeniliy-anioni barqarorliklarini ham *Frost aylanasidan* foydalanib 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:

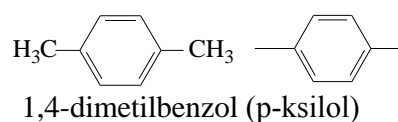
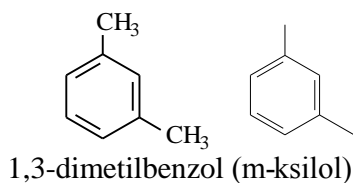
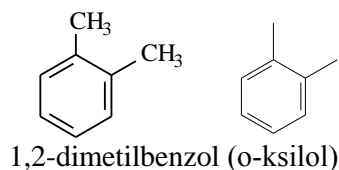
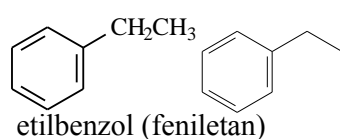


toluol modeli

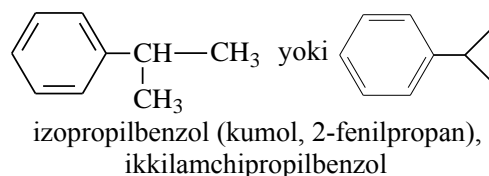
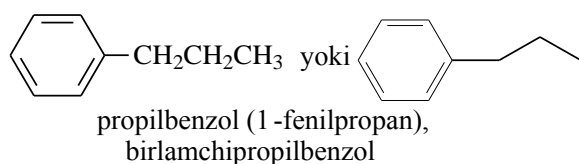
kimyo sanoati korxonasining ko'rinishi



C_8H_{10} tarkibli aromatik uglevodorodlarda 4ta izomer (holat izomerlari – o-orto, m-meta, p-para) mavjud bo'ladi:

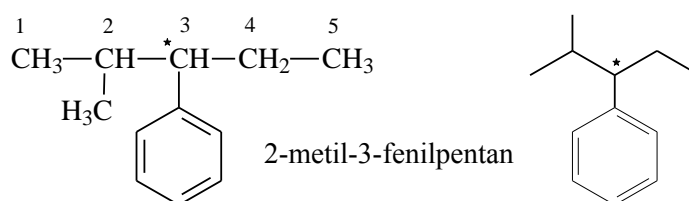


Propil- va izopropilbenzol misolida uglerod skeleti izomeriyasi:

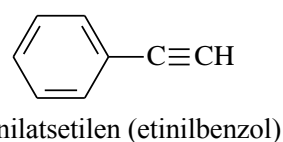
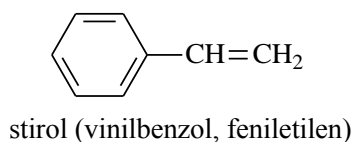


Yuqoridagi nomlashlarda benzoldan hosil bo'lgan C_6H_5- tarkibli radikal *fenil* deb nomlanishi ko'rsatib o'tildi. Umuman aromatik radikallar aril (Ar) radikallari deyiladi. $C_6H_5CH_2-$ radikali esa *benzil* deb nomlanadi.

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

krekinglash jarayonida, toshko'mirni qayta ishlab koks olish jarayonida ham aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.

Toshko'mirni kokslash yoki quruq haydash (piroliz), havosiz joyda 1000°C da qizdirish bilan olib boriladi va bunda quyidagi mahsulotlar olinadi:

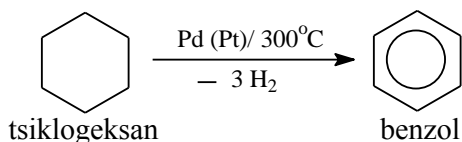
1. *Koks* (kokslanadigan ko'mirning 75-80%i) – metallurgiyada cho'yan va po'latni eritishda ishlatiladi.

2. *Koks gazi* – aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol va ksilol bug'lari) va engil gazlardan (H_2 , CH_4 , CO , N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 va b.) iborat.

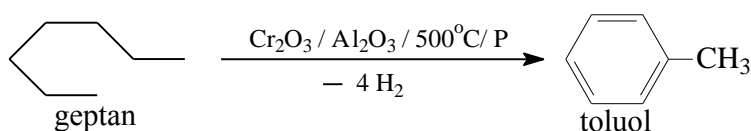
3. *Toshko'mir smolasi* tarkibida a) 160°C gacha qaynaydigan piroliz mahsulotlari: benzol, toluol va ksilollar, stirol, etilbenzol va b. bo'ladi; b) 160-230°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar (fenollar, geterotsiklik birikmalar); d) 230-270°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar bo'lib, ulardan naftalin 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:

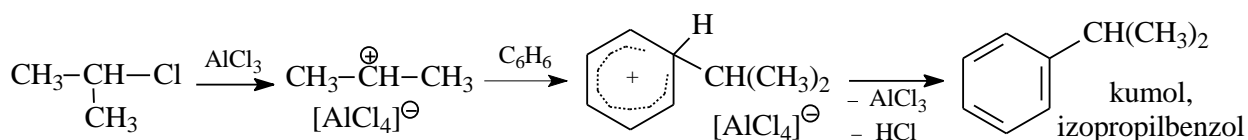
1. *Tsiklogeksan va uning hosilalarini degidrogenlash* (Zelinskiy):



2. *Alkanlarni yuqori bosim va temperaturada katalitik degidrotsiklizatsiya qilish* (Kazanskiy, Plate). Masalan:

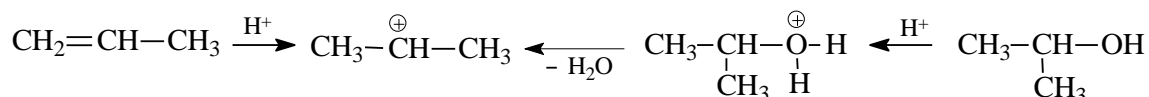


3. Laboratoriyada va sanoatda alkilbenzollar Fridel-Krafts usulida benzol yoki boshqa aromatik birikmani galogenalkillar ta'sirida alkillab olinadi. Reaksiya karbokation hosil qiluvchi $AlCl_3$ yoki boshqa kislotali katalizator ishtirokida, elektrofil almashinish mexanizmida boradi:

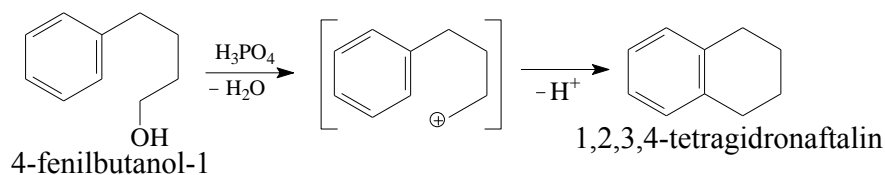


Benzol halqasidagi H atomlaridan biri alkil (izopropil) radikaliga (elektrofil H⁺ ioni elektrofil (CH₃)₂CH⁺ ioniga) almashadi.

Alkilovchi agentlar sifatida kuchli mineral kislotalar ishtirokida to'yinmagan uglevodorodlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar ham ishlatiladi. Kislota tegishli alken yoki spirt bilan ta'sirlashib karbokation hosil qiladi:



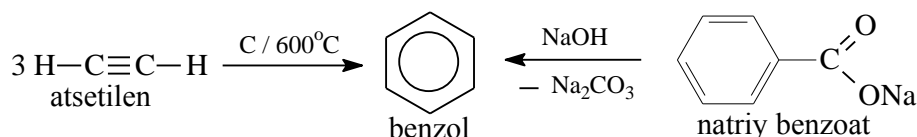
Karbokation yuqorida keltirilgan sxema bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Fridel-Krafts bo'yicha alkilash *ichkimolekulyar* holda ham sodir bo'lishi mumkin. Masalan, 4-fenilbutanol-1 H₃PO₄ ta'sirida halqalanadi:



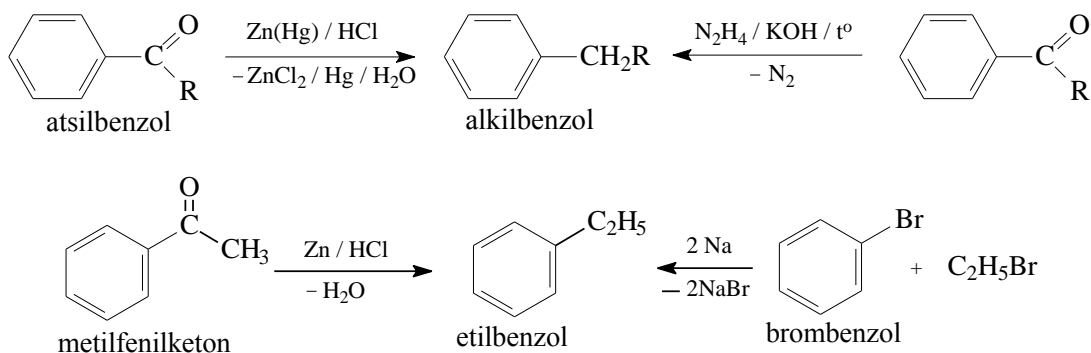
O'zbekistonda organik kimyo fanini rivojlantirishda katta hissa qo'shgan olim I.P. Tsukervanikdir (1901-1968). U O'zbekiston Milliy universiteti organik kimyo kafedrasida faoliyat ko'rsatgan, aromatik birikmalarni alkilash va atsilash sohasida o'z ilmiy maktabini yaratgan. Spirtlar bilan AlCl₃ ishtirokida alkilashning mexanizmini taklif etib, anomal alkilash ham borishini ko'rsatgan, tadqiqotlarining natijalarini ishlab chiqarishga joriy qilgan. Fridel-Krafts reaksiyasi sharoitida radikallar hosil bo'lishi mumkinligi HBr ning stiroлга Markovnikov qoidasiga teskari birikishi (AlCl₃ ishtirokida UB-nur ta'siri) bilan tushuntirib berilgan. Galogen-, oksi-, karboksi-, alkoksi-, tsian-, nitro-alkilashlarning preparativ usullari ishlab chiqilgan. Aromatik halqani alkilalyuminiygalogenidlar bilan alkilash amalga oshirilgan. U pestitsidlar sintezi (g'o'za defolianti - endotal, desikantlari) sohasida ham izlanishlar olib borgan. Tsukervanik "Исследование в области алкилирования ароматических соединений" (Aromatik birikmalarni alkilash sohasidagi izlanishlar, 1955y) monografiyasi muallifidir. Kimyo fanlari

doktorlari N.G. Sidorova, H.Y. Yo'ldoshev va Q.N. Axmedovlar ham alkillash va atsillash reaksiyalari sohasida ilmiy izlanishlar olib borishgan.

4. Benzol atsetilenning faollantirilgan ko'mir ishtirokidagi trimerlanishidan (Zelinskiy, Kazanskiy) va benzoy kislot tuzlarini ishqor bilan suyuqlantirish orqali ham olinadi:


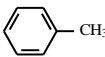
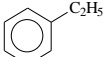


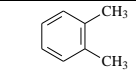
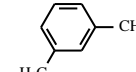
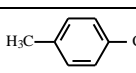
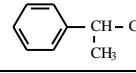
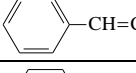
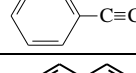
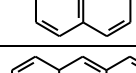
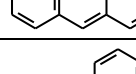
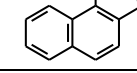
5. Aromatik ketonlarni qaytarib (Klemmensen va Kijner-Volf reaksiyalari), shuningdek, aromatik va alifatik galogenli hosilalardan Vyurts-Fittig reaksiyasi yordamida benzol gomologlarini olish mumkin:



4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

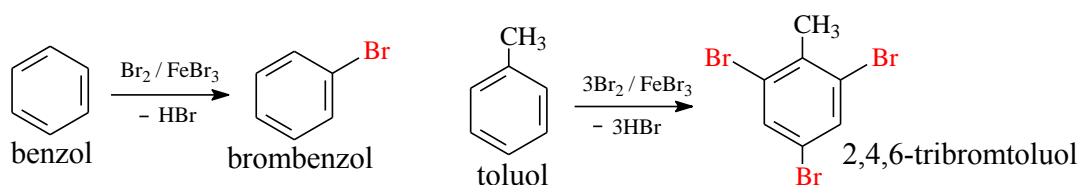
Benzol qatori uglevodorodlarining dastlabki vakillari o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Ularning suyuqlanish temperaturalari, zichligi va nurni sindirish ko'rsatkichlari alkan va alkenlarga nisbatan ancha yuqori. Tarkibida uglerod atomlari ko'pligi sababli aromatik uglevodorodlar dudli (tutovchi) 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	

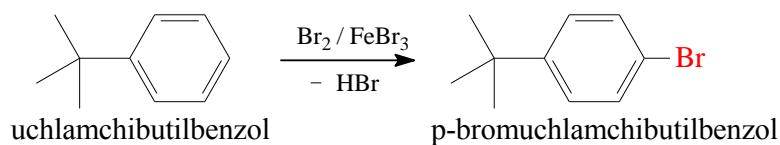
o-Ksilol		-25.2	144.4	0.8802	1.5056
m-Ksilol		-47.8	139.1	0.8642	1.4972
p-Ksilol		13	138	0.8610	1.4959
Kumol		-99	159.2	0.8610	
Stirol		-30.6	145.2	0.9060	
Fenilatsetilen		-45	142	0.9300	
Naftalin		80	218	1.145	
Antratsen		217	354	1.25	
Fenantren		101	340	1.063 (T=100°C)	

Tarkibi C_nH_{2n-6} formulaga ega aromatik uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, benzol oddiy sharoitda bromli suv va $KMnO_4$ eritmalarini rangsizlantirmaydi. Bu xususiyat uning elektron tuzilishi (aromatikligi) bilan tushuntiriladi.

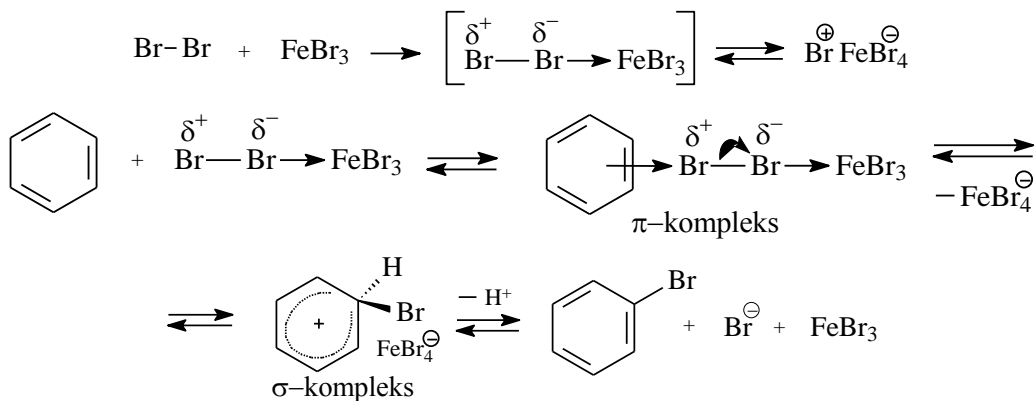
1. Benzol Lyuis kislotalari ($FeBr_3$, $AlCl_3$) katalizatorligida Cl_2 va Br_2 bilan *almashinish reaksiyalariga* kirishadi. Elektrofil mexanizmida boradigan ushbu reaksiyada benzol halqasidagi H atomi Cl (Br) atomiga o'rnini beradi. Elektrofil almashinish reaksiyasi benzol gomologlarida benzolga nisbatan (ancha) oson boradi. Bunga sabab, alkil guruhlarning elektron donorligi ta'sirida benzol yadrosining elektron zichligi ortadi va elektrofil almashinishga moyilligi kuchayadi:



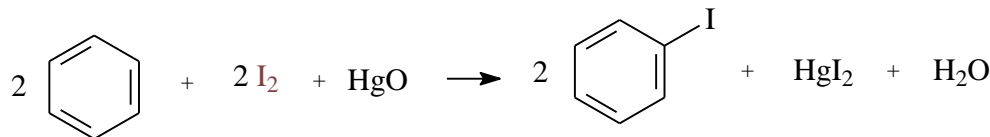
Toluolda *orto*-, *para*- hamda uchchala markaz bo'yicha almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Uchlamchi butilbenzoldagi *orto*-holatlarning fazoviy to'silishi natijasida esa almashinish faqat *para*-holatda boradi:



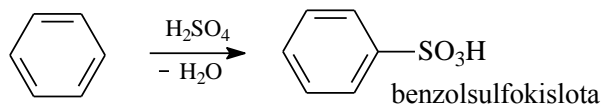
Reaksiya mexanizmi:



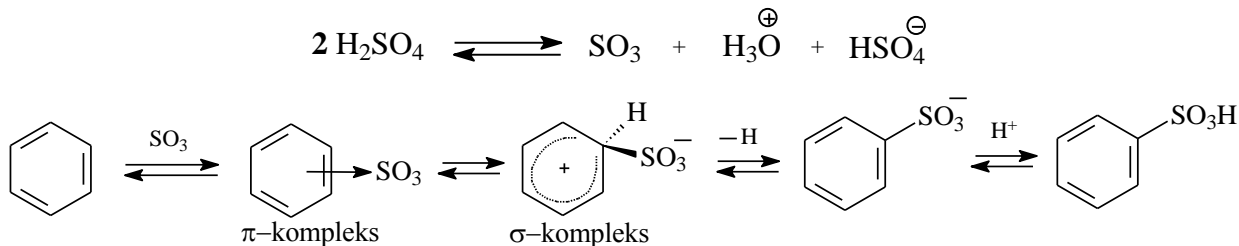
Yod molekulasi xlor va bromga nisbatan kuchsiz galogenlovchi agent hisoblanadi. Uning benzol bilan reaksiyasining muvozanati to'liq dastlabki moddalar tomon siljigan. Aromatik uglevodorodlarga yodni to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qilishda HNO_3 , HgO kabi oksidlovchilar katalizator sifatida ishlatiladi, ular 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):

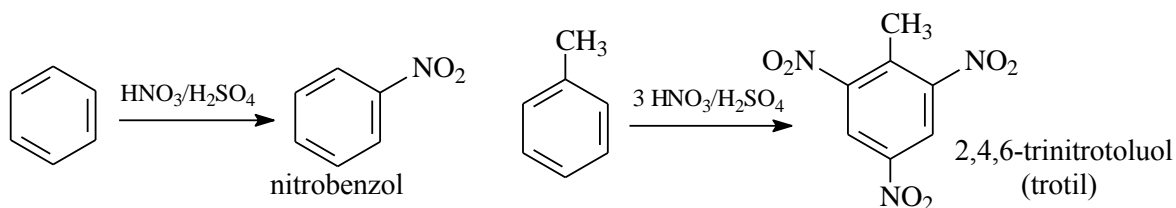


Reaksiya mexanizmi:

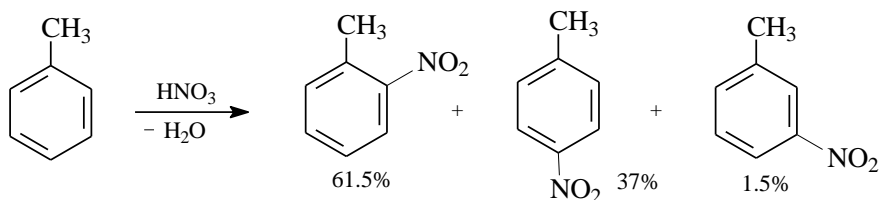


Benzolsulfokislota kuchli kislotali ($\text{pK}_a < 0$) xossaga ega.

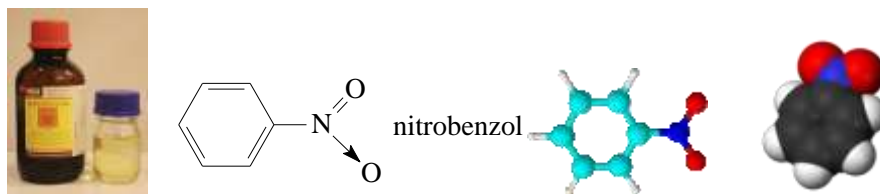
3. Benzol va uning gomologlari nitrolovchi (konts. HNO_3 va H_2SO_4) aralashma ta'sirida aromatik nitrobirikmalarni hosil qiladi. Bunda aromatik halqadagi H^+ elektrofil NO_2^+ zarrachaga almashinadi:



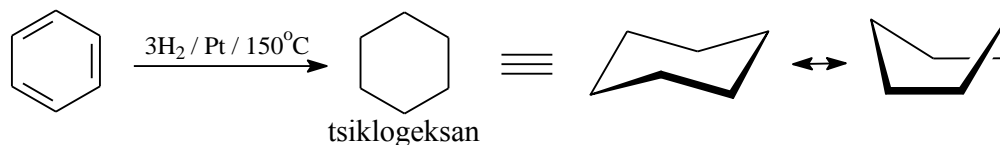
Toluolni nitrolashda nitrolovchi aralashmaning miqdoriga qarab avval o- va p-nitrotoluollar, keyin di- va trinitrotoluollar olish mumkin. Mononitrotoluollar quyidagi nisbatda hosil bo'ladi:



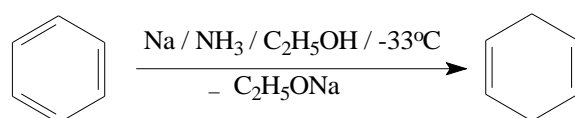
Nitrobenzol och sariq suyuqlik, qayn.T. 211°C ; suyuq.T. 6°C ; $d=1.204$. Suvda erimaydi:



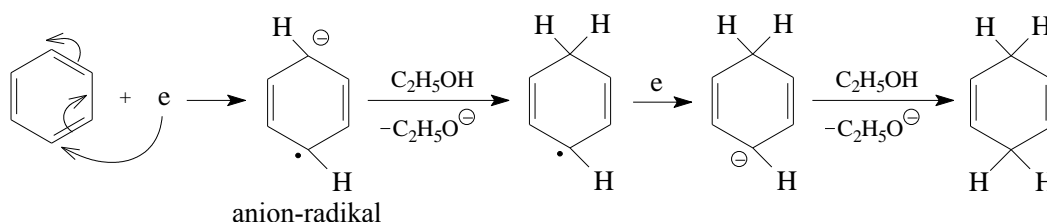
4. Benzol qiyin sharoitlardagina birikish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, metall (Ni, Pt, Pd) katalizatorlari ishtirokida benzolni gidrogenlab tsiklogeksan olish mumkin.



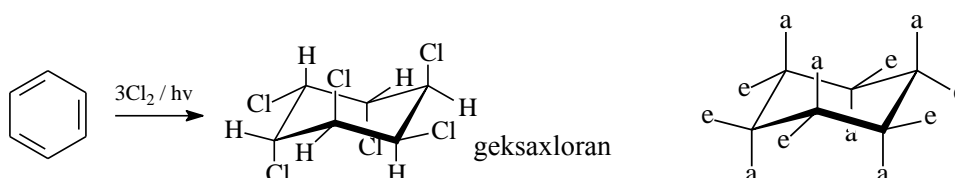
Odatda reaksiyani tsiklogeksadien yoki tsiklogeksen hosil bo'lish bosqichida to'xtatishning imkoni bo'lmaydi. Chunki bu uglevodorodlar benzolga nisbatan oson qaytariladi. Benzoldagi aromatik halqani suyuq ammiakdagi ishqoriy metall bilan spirt (protonlovchi agent) ishtirokida tsiklogeksadien-1,4 gacha qaytarish (Byorch, Birch) mumkin:



Reaksiya anion-radikal hosil bo'lishi bilan boradi:

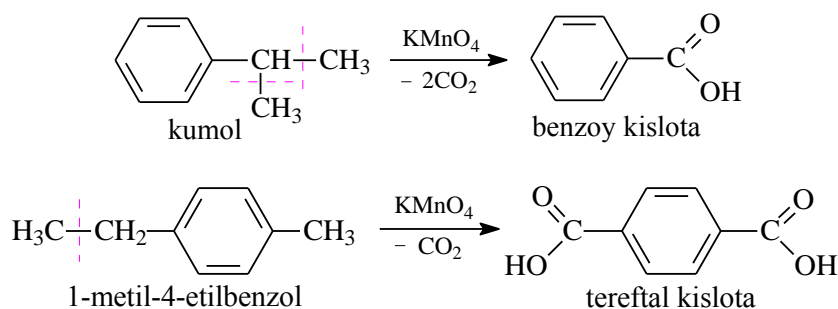


5. Xlorning benzoldagi eritmasiga quyosh nuri yoki UB-nur tushirilsa, radikal mexanizmida boradigan birikish reaksiyasi natijasida geksaxlorotsiklogeksanning (geksaxloran) fazoviy izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi:



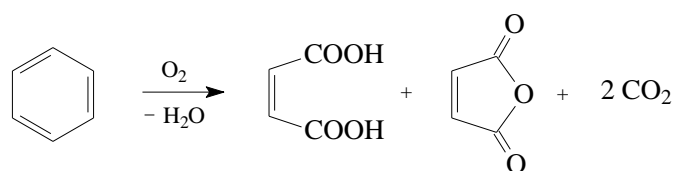
Geksaxlorotsiklogeksanning 8ta fazoviy izomerlari ma'lum bo'lib, ular xlor atomlarining C skeletiga nisbatan aksial (a, perpendikulyar) va ekvatorial (e) joylashishlari bilan o'zaro farq qiladi. Ularning biologik faolliklari ham har xil bo'lib, α - va γ -izomerlar insektitsid sifatida ishlatiladi.

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:



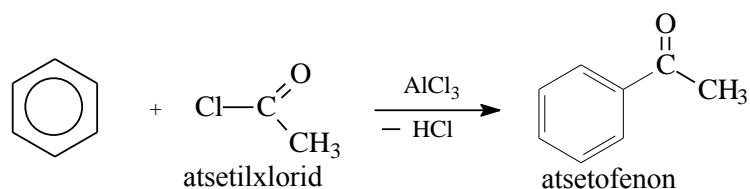
Bunda benzol halqasiga bog'langan α -C atomi karboksil guruhgacha, yon zanjirdagi aromatik yadroga bog'lanmagan C atomlari esa CO_2 gacha oksidlanadi.

Havo kislorodi ta'sirida V_2O_5 katalizatorligida 400°C gacha qizdirilganda benzolning oksidlanishidan malein kislota va uning anhidridi hosil bo'ladi:

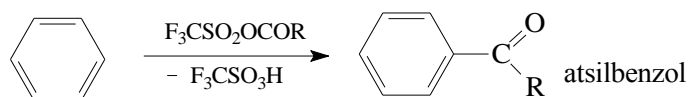


Sanoatda malein anhidridi shu usulda olinadi.

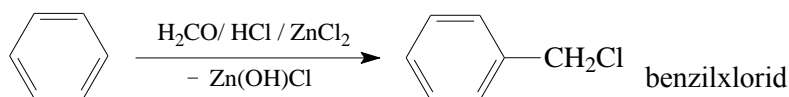
7. Benzolni kislota xlorangidridlari bilan AlCl_3 katalizatori ishtirokida atsillash (Fridel-Krafts) natijasida ketonlar olinadi:



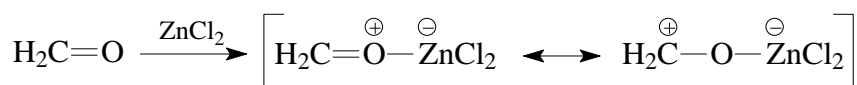
Atsiltriflatlar – triftormetansulfokislotalasining atsil hosilalari yangi avlod atsillovchi agentlari bo'lib, yuqori faollikka egaligi sababli katalizatorlar ishtirokisiz benzolni atsillaydi:



8. Benzolni ZnCl_2 ishtirokida formaldegid va HCl ta'sirida *xlormetillash* (Blan, 1923y) orqali benzilxlorid sintez qilinadi:

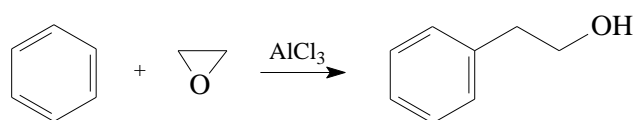


Ushbu reaksiyada formaldegidning ZnCl_2 bilan kompleks hosil qilishidan elektrofil zarracha hosil bo'ladi va u benzolni xlormetillaydi:



9. Aromatik uglevodorodlarga 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 -feniletetil spirti) hosil bo'ladi:



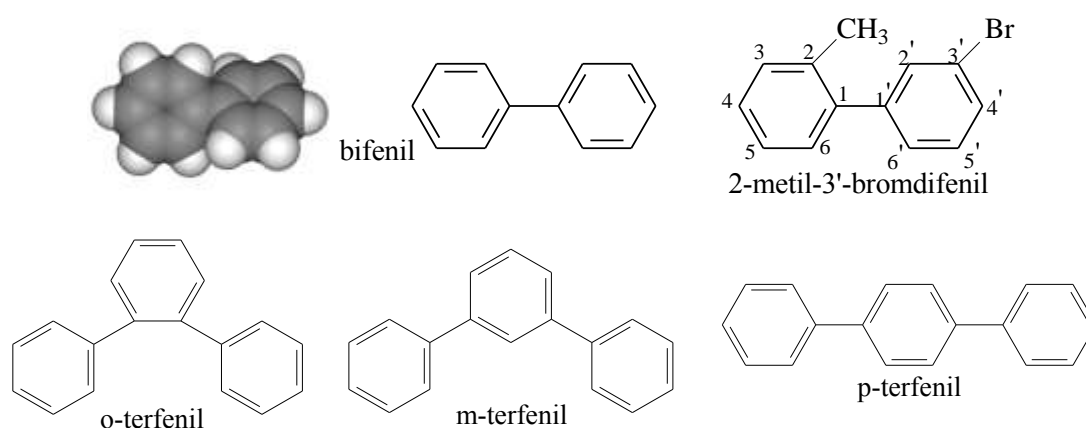
Shu usulda reaksiya sharoitini o'zgartirib (315-440°C, 0.35-0.7MPa bosim, alyumosilikat katalizatori) bir bosqichda stirol olish mumkin.

11. Benzol reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan arinlar va ayrim almashgan atsetilenlar bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishadi.

5. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

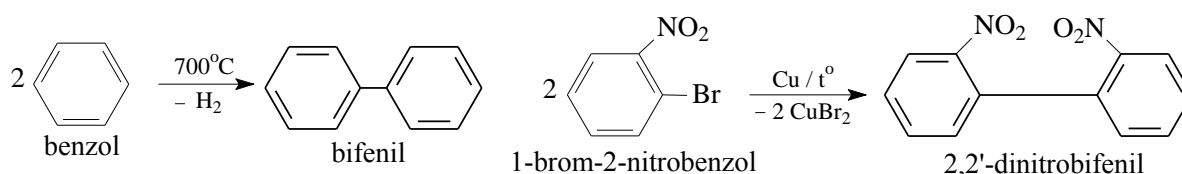
Benzol halqalarining o'zaro bog'lanish tartibiga ko'ra ko'p halqali aromatik birikmalar bir necha turlarga bo'linadi.

1. Benzol yadrolari to'g'ridan-to'g'ri oddiy bog' orqali bog'langan birikmalar (masalan, bi- va terfenillar):



Kristall holatda bipenilning 2ta benzol halqasi bitta tekislikda yotadi. Ikki halqani birlashtirgan C-C bog' uzunligi 0.148nm, bu ularning p-orbitallari qisman qoplashishini ko'rsatadi. Eritmada va gazsimon holatda halqalar bir-biriga 45° burchak bilan joylashadi. Bunga *orto*- va *orto'*-holatlardagi H atomlarining van-der-vaals ta'sirlari sabab bo'ladi. Shu holatlarda hajmdor o'rinbosarlarning bo'lishi C-C bog'i atrofidagi aylanishni cheklaydi va bunday hosilalarni enantiomerlarga ajratish mumkin bo'ladi.

Sanoat miqyosida bipenil benzolning pirolizdan olinadi. Simmetrik almashgan bipenillarni arilgalogenidlarning Cu kukuni ishtirokida qizdirilishidan olish mumkin (Ulman):

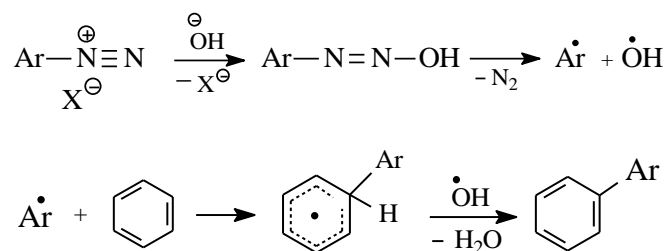


Bifenillar sintezida metalorganik birikmalar ham ishlatiladi.

Aromatik birikmalarni diazobirikmalar yoki N-nitrozoatsetilaminlar bilan arillashda *nosimmetrik diarillar* sintez qilinadi (Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi):



Reaksiya radikal mexanizmda boradi:

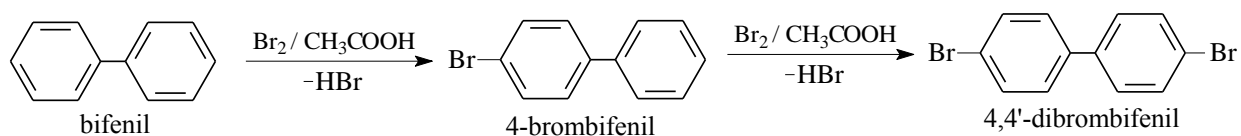


Diazobirikmalar sifatida diazoniyl tuzlari ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), diazogidroksidlar ($\text{X}=\text{OH}$), diazoatsetatlar ($\text{X}=\text{OCOCH}_3$) yoki diazoaminobirikmalar ($\text{X}=\text{NR}_2$) ishlatiladi. Benzol halqasida o'rinbosarlar bo'lganda arillash *orto*- yoki *para*-holatga ketadi. Reaksiya tezligi quyidagi qatorda ortadi:



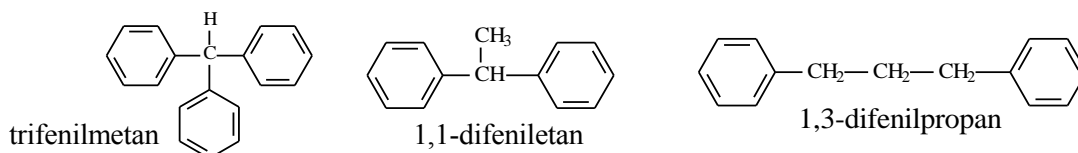
Terfenil difenil va diazoniyl tuzlaridan sintez qilinadi (Gomberg).

Bifenil elektrofil almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan qiyinroq qatnashadi (keyingi bobga qarang!). Masalan, uni bromning sirka kislotadagi eritmasi ta'sirida bromlash mumkin:

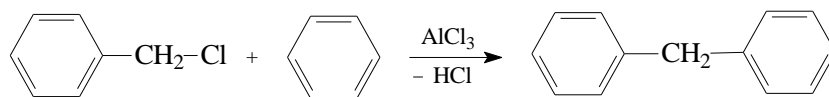


Bifenil o'ziga xos hidli, rangsiz yoki oq kristall modda. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi, suyuq.T. 68.9°C , qayn.T. $254-255^\circ\text{C}$. Bifenilning muhim hosilasi *benzidin* (p,p'-diaminodifenil) gidrazobenzolning qayta guruhlanishidan yoki p,p'-dinitrodifenilni qaytarib olinadi.

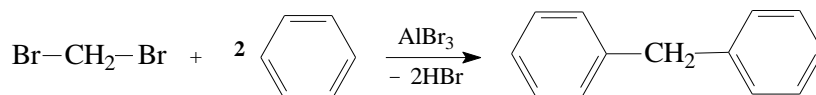
2. Benzol yadrolari bir yoki bir necha metilen (*metin*) guruhlari bilan ajralgan birikmalar. Masalan:



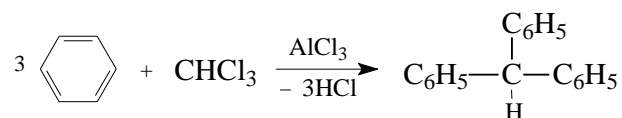
Difenilmetan metandagi 2ta H atomi fenil radikaliga almashgan uglevodorod. Difenilmetil radikali $(C_6H_5)_2CH-$ *benzgidril* deb ataladi. Difenilmetanni benzilxlorid va benzolning $AlCl_3$ ishtirokidagi reaksiyasidan sintez qilinadi:



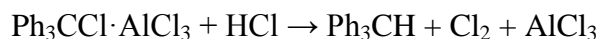
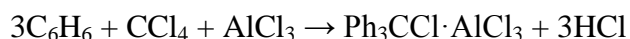
Uni dibrommetan va benzolning $AlBr_3$ ishtirokida o'zaro ta'siridan ham olish mumkin:



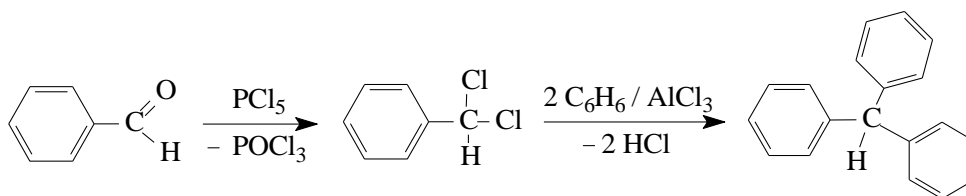
Trifenilmetan rangsiz qattiq modda, suvda erimaydi, qutbsiz organik erituvchilarda eriydi. Trifenilmetil radikali $(C_6H_5)_3C-$ tritil deb ataladi. Trifenilmetanni benzol va xloroformdan $AlCl_3$ ishtirokida sintez qilish mumkin:



Boshqa usulda tetraxlorometan va benzol ishlatiladi, birikish mahsuloti suyultirilgan HCl ta'sirida parchalanadi:

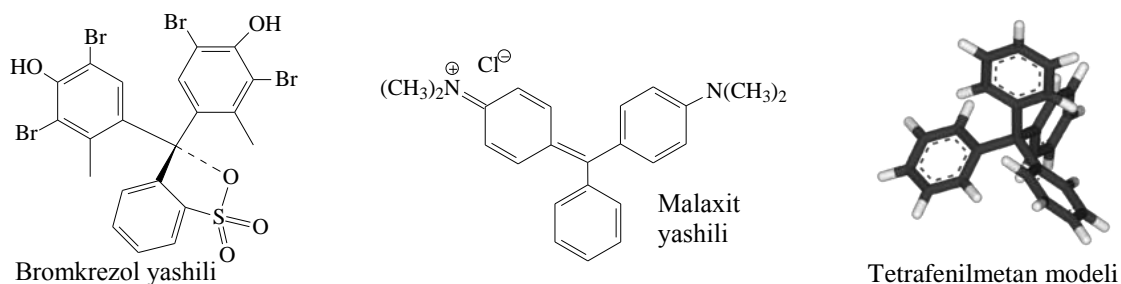


Benzilidenxlorid va benzolning $AlCl_3$ ishtirokida o'zaro ta'siridan (benzilidenxlorid benzaldegidga RCI_5 ta'sirida olinadi) ham trifenilmetan olish mumkin.

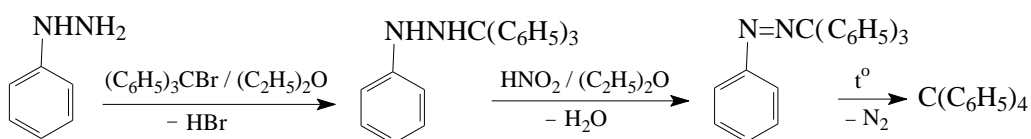


Trifenilmetan boshqa uglevodorodlarga nisbatan kuchli CH-kislota hisoblanadi ($pK_a=31$), uning anioni 3ta fenil guruh bo'ylab delokallanishi hisobiga barqaror. Trifenilmetil anioni qizil rangga ega. Trifenilmetilnatriyni tritilxlorid va Na ning o'zaro ta'siridan olish mumkin. U organik sintezda C_4H_9Li davriga qadar keng

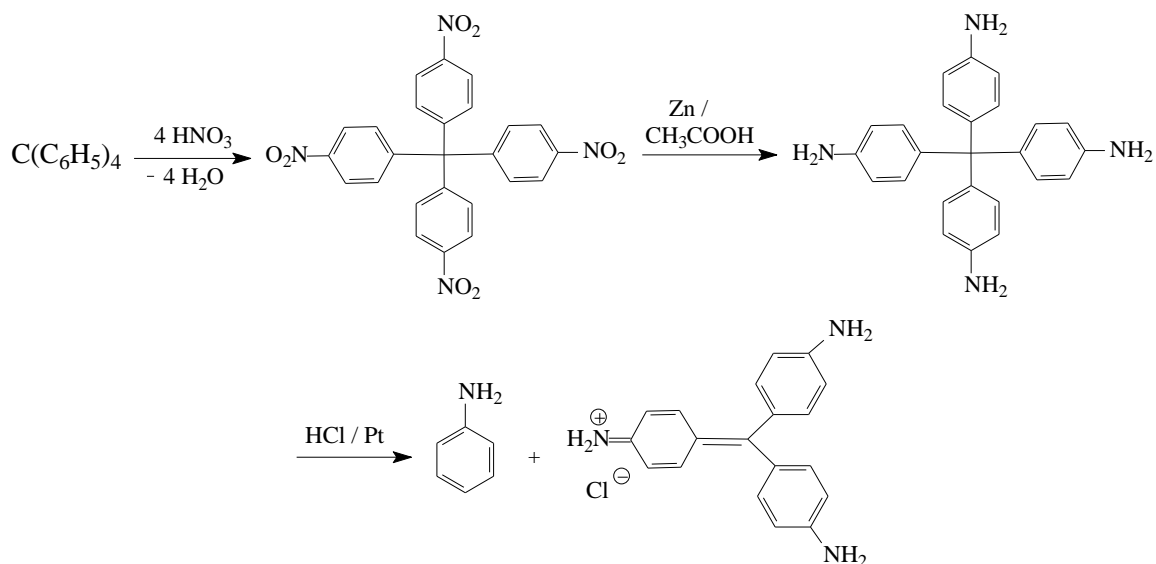
ishlatilgan. Trifenilmetan fragmenti bo'yoqlar tarkibiga kiradi. Masalan, bromkrezol va malaxit yashillari.



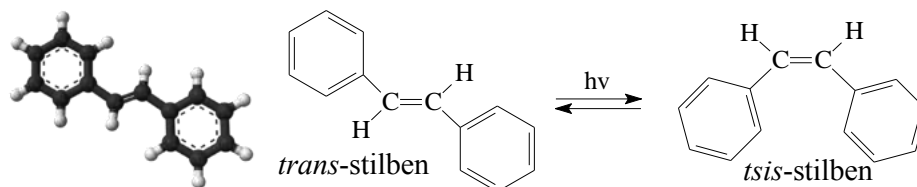
Tetrafenilmetan quyidagi sxema asosida sintez qilingan (Gomberg):



So'ngra uning nitro- va aminohosilalari olingan. Aminohosila pararozanilinga o'tkazilgan.

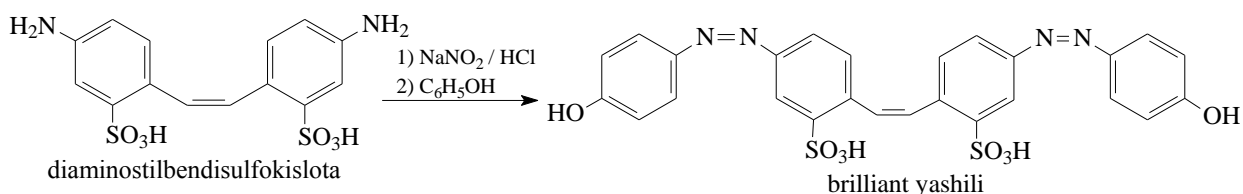


3. To'yinmagan bog'lar orqali ajralgan aromatik birikmalar. Masalan:

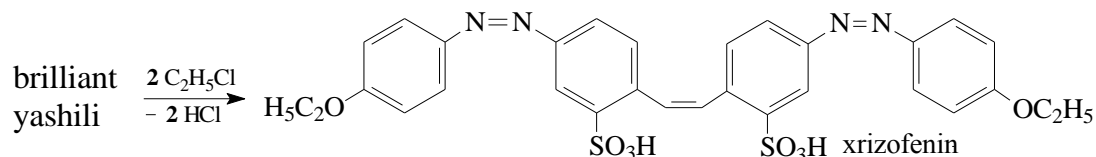


Bu birikmalarda *tsis*-izomer fenil guruhlari o'zaro yaqin joylashganligi sababli yuzaga keladigan fazoviy ta'sirlar natijasida *trans*-izomerga nisbatan beqaror bo'ladi. *trans*-Stilben (E-stilben) oddiy sharoitda kristall, *tsis*-stilben esa suyuqlik. Nur ta'sirida bu izomerlar bir-biriga o'tadi. Stilben (1,2-difeniletilen) bo'yoqlar ishlab chiqarishda (brilliant yashili yoki xrizofenin) ishlatiladi.

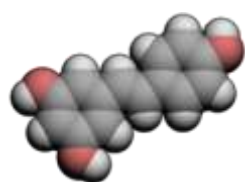
Xrizofenin ($C_{30}H_{23}N_4Na_2O_8S_2$ sulfoguruhlar bo'yicha dinatriyli tuz) stilben asosidagi azobo'yoq. Tsellyuloza materiallariga (zig'ir, paxta, qog'oz, viskoza va b.) yorqin oltin-sariq rang beradi. Tarkibida sulfoguruhlar borligi uchun jun va ipakni ham bo'yaydi. Uni olish uchun 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfokislotani ortiqcha HCl ishtirokida $NaNO_2$ ta'sirida diazotirlanadi ($20-25^\circ C$), so'ngra past haroratda ($10^\circ C$) soda ishtirokida fenol bilan reaksiyaga kiritiladi.



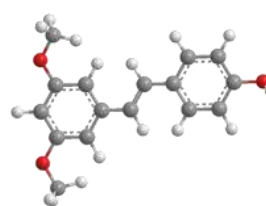
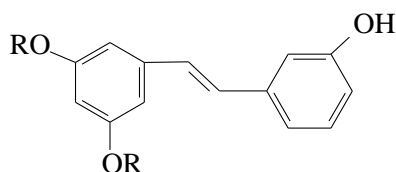
Olingan brilliant **yashili** spirtli eritmada NaOH va soda ishtirokida etilxlorid bilan ta'sir ettiriladi (3 soat, $120-125^\circ C$, 1.1-1.3 MPa bosim):



Stilben hosilalari (triazin- va difenil-stilbenlar) rangni kuchaytiruvchilar (UB-diapazondagi nurni yutib, ko'rinuvchan ko'k sohada chiqaradigan bo'yoqlar), bo'yoqdagi lazer uchun faol muhit sifatida ishlatiladi. Stilben hosilalari o'simliklarda ham sintez qilinadi. Masalan, resveratrol va pterostilben o'simlik antioksidantlaridir:



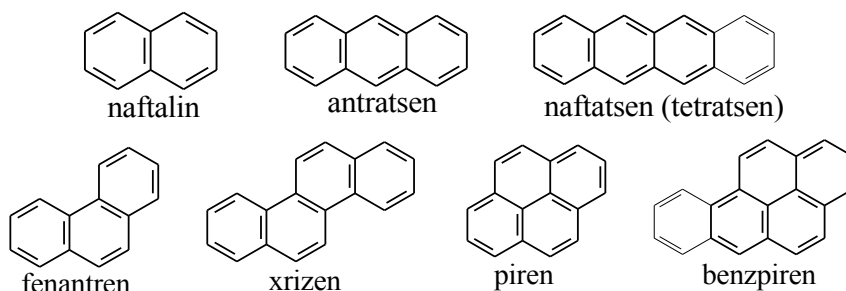
resveratrol (R=H)



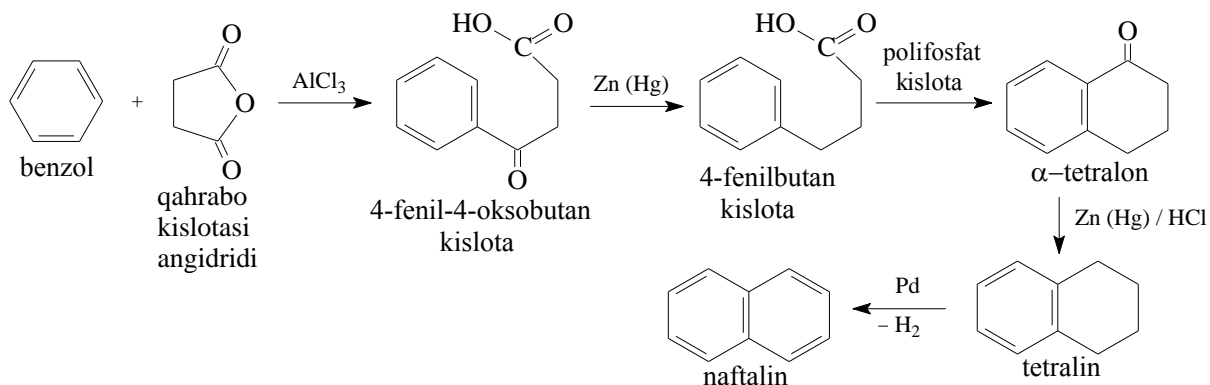
pterostilben (R=CH₃)

*Resveratrol*ning (qora uzumda bo'ladi) rak hujayralarini o'sishdan to'xtatishi, neyroprotektor, shamollashga qarshi, kardioprotektor, antidiabet, virusga qarshi ta'sirlari aniqlangan. *Pterostilben* qora navli uzum va chernika mevalarida bo'ladi. Qondagi xolesterin va lipidlar miqdorini kamaytiradi, rakka qarshi faollikka ega. Yorug'lik ta'sirida havo kislorodi ishtirokida parchalanadi.

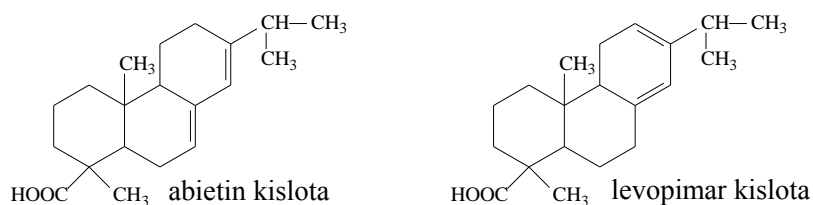
4. *Benzol halqalari kondensirlangan*, ya'ni 2 va undan ortiq uglerod atomlari bir vaqtning o'zida qo'shni benzol halqalariga ham tegishli bo'ladigan (politsiklik, polycyclics) birikmalar. Masalan:



Naftalin (naphthalene), antratsen (anthracene), fenantren, xrizen, piren toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi. Bu politsiklik birikmalarda benzoldagi kabi π -elektron zichlikning molekula bo'ylab tekis taqsimlanishi kuzatilmaydi va ularning termodinamik barqarorligi benzolga nisbatan kam bo'ladi. Aromatiklik *benzol* > *fenantren* > *naftalin* > *antratsen* qatorida kamayadi. Naftalinni Fridel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyasi asosida olish mumkin:

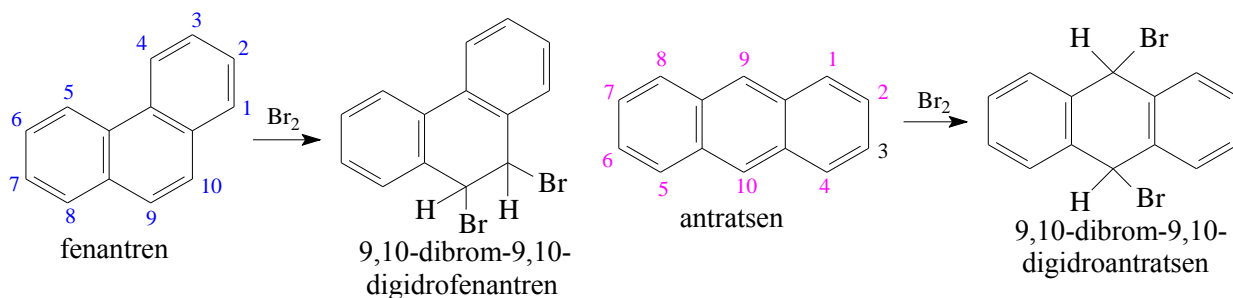


Fenantren skeleti o'simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan. Masalan, *kanifol* tarkibiga kiruvchi *smolasimon* (abietin va levopimar) kislotalar:



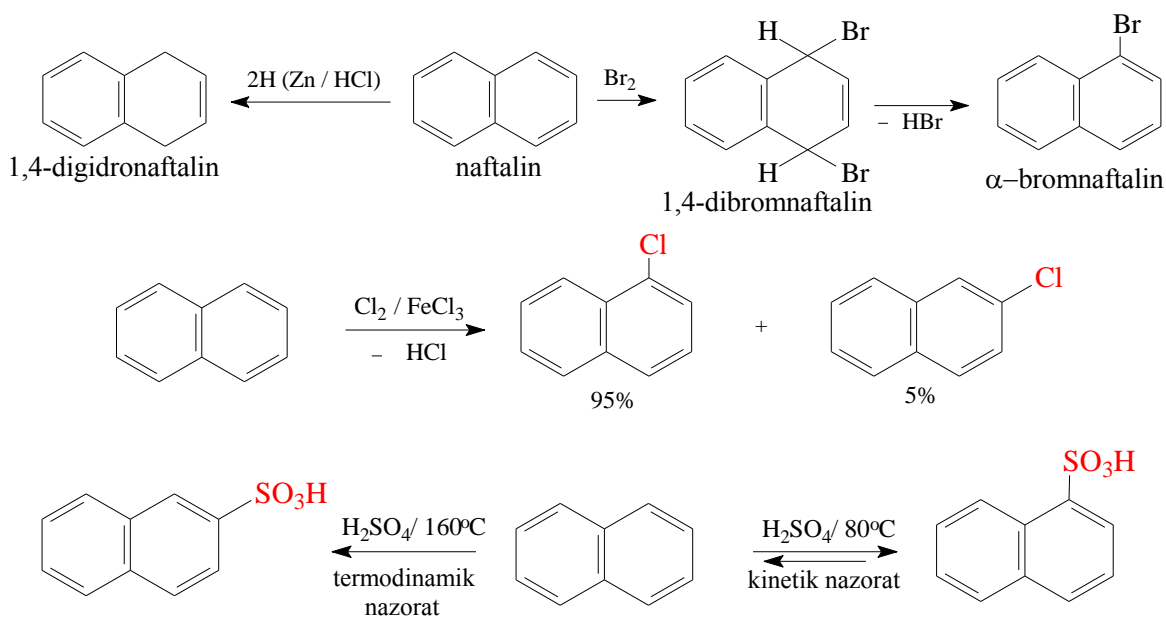
Stilben cho'g'lantirilgan nay orqali o'tkazilganda fenantren hosil bo'ladi. Reaksiyani UB-nur ta'sirida yodning geksandagi eritmasida ham amalga oshirish mumkin.

Bu birikmalarda elektrofil almashinish benzolga nisbatan yumshoq sharoitlarda boradi. Shuningdek, ular birikish va oksidlanish reaksiyalarida ham faol bo'ladi. Masalan:

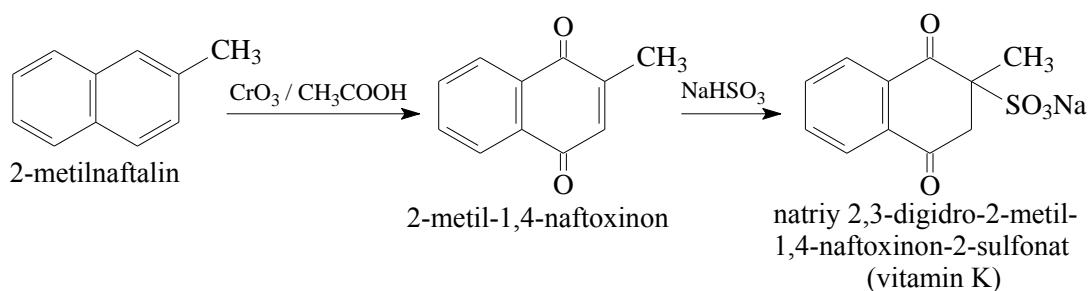


Benzoldan farqli o'laroq fenantrenni gidrogenlash reaksiyasini 9,10-bog'ni qaytarish bosqichida to'xtatish mumkin.

Naftalinning α -C atomidagi H atomlari faol bo'lib, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Shuningdek, naftalin dienlar kabi birikish reaksiyalariga kirishib, 1,4-dialmashgan mahsulotlar hosil qiladi:

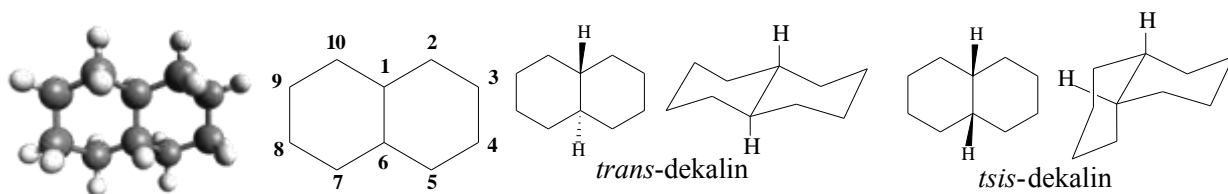


2-Metilnaftalindan qonni suyultirish xususiyatiga ega bo'lgan K vitamini quyidagi sintetik usulda olinadi:

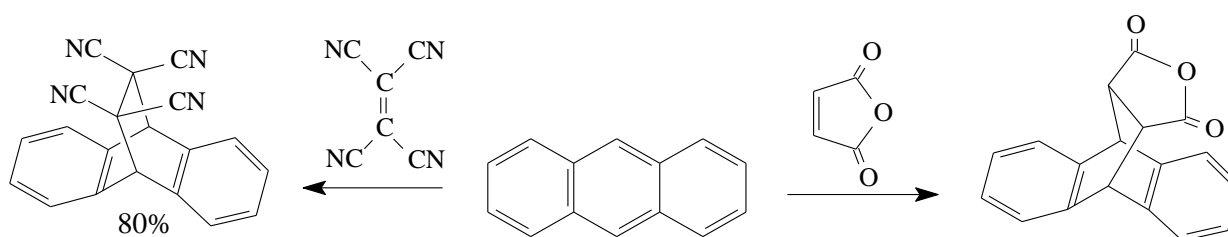


Sanoatda naftalinni katalitik gidrogenlanganda dekalin izomerlari aralashmasi (60% *tsis*- va 40% *trans*-) hosil bo'ladi. Dekalin ko'p organik birikmalar va polimerlar uchun yaxshi erituvchidir.

Dekalin (dekagidronaftalin, pergidronaftalin) rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik, suvda erimaydi, sirka kislotasi, metil- va etilspirtlarida oz eriydi, efir va xloroform bilan aralashadi. Nisbatan barqaror *trans*-shakli qayn.T. 186°C, suyuq.T. -31.5°C, *tsis*-shakli uchun qayn.T. 194.6°C, suyuq.T. -43.2°C:



Naftalin va antratsen faolligi kam bo'lgan dienofillar bilan Dils-Alder reaksiyasida qatnasha oladi. Antratsenda reaksiya 9,10-holatlarda boradi va ikkita halqaning aromatikligi saqlab qolinadi:



6. 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.

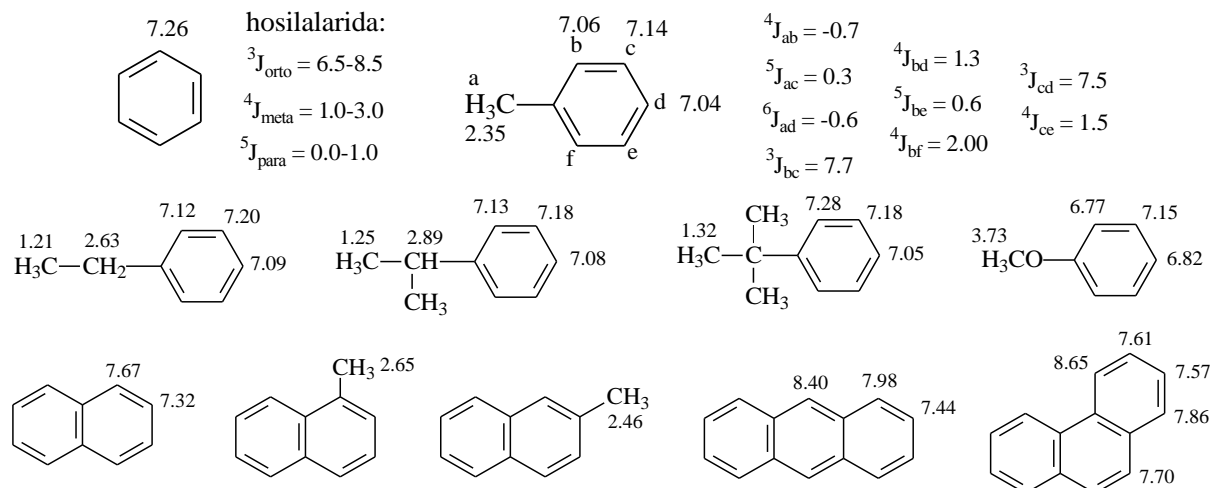
Aromatik uglevodorodlar uchun sindirish ko'rsatkichi qiymatining katta bo'lishi (1.49-1.51) xarakterli.

Benzol va uning gomologlari UB-spektrida 200nm atrofida π - π^* -o'tishga oid yuqori intensivlikdagi chiziqlari va 250nm 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, 900cm⁻¹ va undan kam sohalarda kuzatiladigan chiziqlar esa yadrodagi o'rinbosarlar soni va holatini ko'rsatadi.

Aromatik halqa protonlari ¹H YaMR-spektrning kuchsiz maydonida (6.5-8.0m.u.) signallar beradi. Aromatik halqa ta'sirida qo'shni alkil guruhlardagi protonlarning signallari kuchsiz maydon tomon 1m.u. miqdorida siljishi mumkin. Aromatik uglevodorodlarning ¹H YaMR-spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



Benzol C₆H₆ (benzene) o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik. Suvdan engil va unda kam eriydi. Erituvchi va turli kimyoviy mahsulotlar uchun xom ashyo vazifasini bajaradi.



Benzol solingan idish



Muzlagan benzol ko'rinishi

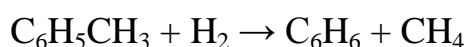


Benzol qavatida (yuqori) yorug'likning sinishi, pastki qatlamda suv

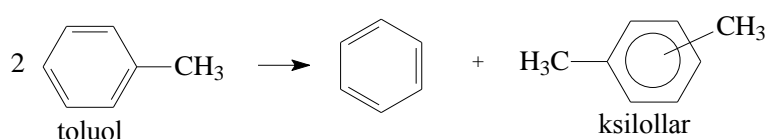
Benzolning kantserogen ta'sirini tushuntirishda biologik oksidlanishga uchragan mahsulotlar tahlil qilinadi. Organizmdagi toza benzol epoksid (benzol oksidi) hosil qilib oksidlanadi. Uning organizmdan chiqib ketishi qiyin bo'lib, DNK bilan zararli mutagenlar hosil qiladi. Benzol oksidi oksepin bilan dinamik muvozanatda bo'ladi:



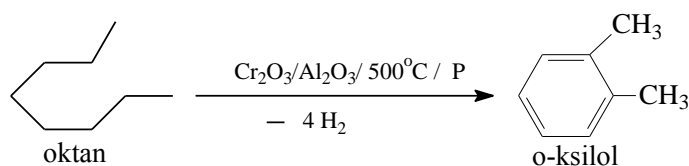
Toluol C₆H₅CH₃ (toluene) rangsiz suyuqlik. Dastlab toluan balzami – sarg’ish-jigarrang, xushbo’y hidli toluifera balsamum daraxti smolasidan ajratilgan. Nomi ham shundan kelib chiqqan. Bu balzam yo’talga qarshi va parfyumeriyada ishlatilgan. Toluol bo’yoqlar, dori vositalari, sintetik yuvish vositalari, kaprolaktam ishlab chiqarishda ishlatiladi. Polimerlar uchun erituvchi. Toluolning gidrodealkillanishi natijasida benzol hosil bo’ladi. Jarayon toluol va vodorod aralashmasini Cr, Mo yoki Pd oksidlari ustidan 500-600°C va 40-60atm bosimda o’tkazish natijasida amalga oshiriladi. Reaksiya katalizatorlarsiz qizdirilganda ham boradi:



Qo’shimcha mahsulotlar sifatida bifenil (difenil) hosil bo’lishi kuzatiladi. Toluol o’rnida ksilollar va boshqa molekulyar massasi kattaroq bo’lgan aromatik uglevodorodlar ham ishlatilishi mumkin. Ikki molekula toluolning disproportsiyalanishidan benzol va ksilol (90% p-ksilol) hosil bo’ladi. Bunda metil guruhlardan biri ikkinchi toluol molekulasiga ko’chib o’tadi:



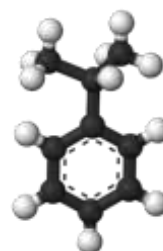
Ksilollar C₆H₄(CH₃)₂ aralashmasi erituvchi sifatida ishlatiladi. o-Ksilol ftal anhidridi, p-ksilol esa tereftal kislota olishda ishlatiladi. o-Ksilolni oktanning degidroh-alqalanishidan olish mumkin:



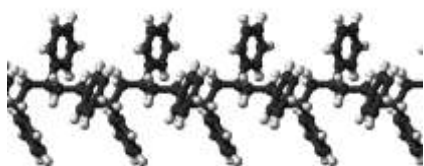
Etilbenzol C₆H₅C₂H₅ rangsiz suyuqlik. Stirol olishda, motor yonilg’isining oktan sonini oshiruvchi qo’shimcha sifatida ishlatiladi.

Kumol C₆H₅CH(CH₃)₂ rangsiz suyuqlik.

Fenol va atsetonni bir vaqtda olishda, bo’yoqlar erituvchisi sifatida qo’llaniladi.



Stirol $C_6H_5CH=CH_2$ yoqimli hidli, rangsiz, suvda erimaydigan suyuqlik. Oson polimerlanadi. Polimer va sopolimerlar olishda ishlatiladi.

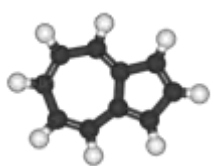


Polistirol

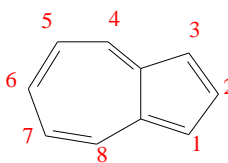


Polistirol asosida tayyorlangan buyumlar (o'rtada yogurt idishi).

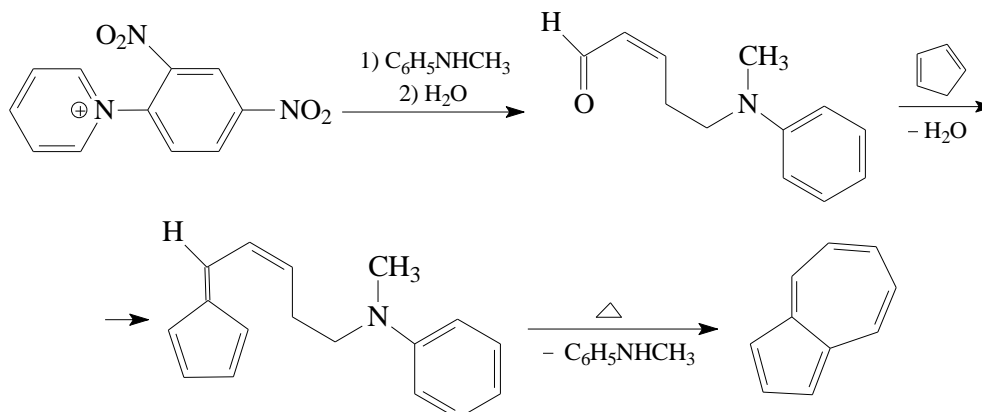
Azulen $C_{10}H_8$ (bitsiklo[5.3.0]dekapentaen) benzoid bo'lmagan aromatik birikma, o'zaro kondensirlangan 5- va 7-a'zoli halqalardan iborat. Naftalinning izomeri bo'lib, molekulasida dipol momentiga ega.



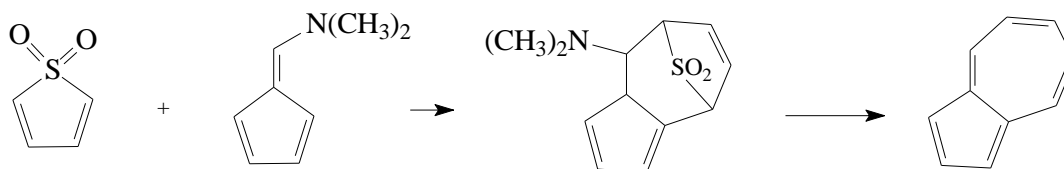
azulen



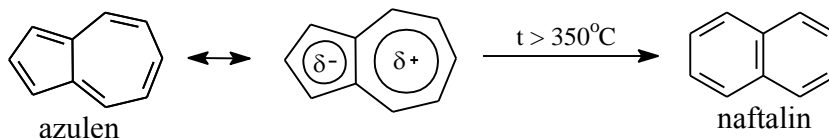
Dastlab azulen ko'k bo'yoq sifatida romashkaning efir moyidan ajratilgan. Uni birinchi bo'lib Rujichka sintez qilgan va tuzilishini o'rgangan (1937y). Azulen hosilalari tabiiy efir moylari tarkibida keng tarqalgan. Masalan, *xamazulen* (1,4-dimetil-7-etilazulen) – romashka (*Matricaria chamomilla* L. syn. *Matricaria recutita*) va bo'yimodaron (mingyaproq, тысячелистник, *Achillea millifolium* L.), *gvayazulen* (1,4-dimetil-7-izopropilazulen) ayrim evkalipt, *izogvayzulen* (2,4-dimetil-7-izopropilazulen) mingyaproqning efir moylari tarkibida bo'ladi. 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 eritmalar beradi. Pikrin kislotasi va trinitrobenzol bilan π -komplekslar hosil qiladi. Piridiniy tuzlaridan azulen quyidagi sxema asosida olinadi:



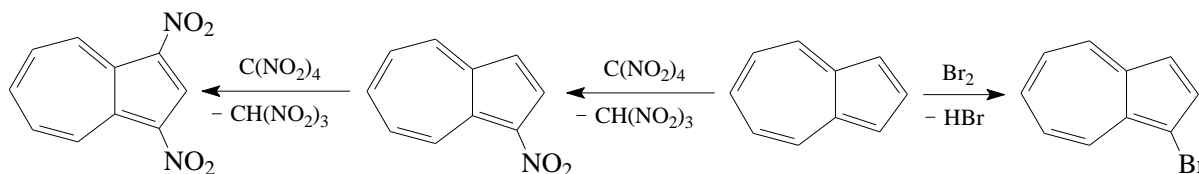
Uni 1,1-tiofendioksid va dimetilaminofulven reaksiyasidan ham olish mumkin:



Azulen yuqori haroratda naftalinga izomerlanadi:

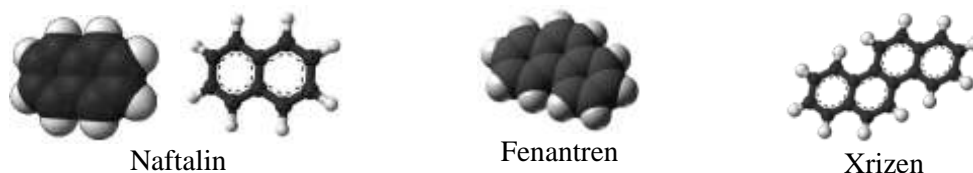


Azulen havo kislorodi ta'sirida sekin oksidlanadi, kislotali muhitda KMnO_4 ta'sirida suyuq va gazsimon mahsulotlarga parchalanadi. Elektrofil va radikal almashinish reaksiyalarida besh a'zoli geterotsiklik birikmalar kabi faol qatnashadi. Besh a'zoli halqasida elektron zichlikning kattaligi sababli azulenning reaksiyon qobiliyati yuqori, elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Piridin eritmasida tetranitrometan ta'sirida oson nitrolanadi:



Galogenlash, atsillash, azobirikish va boshqa almashinish reaksiyalari dastlab 1-holatida, so'ngra 3-holatida ketadi. Nukleofillar bilan reaksiyalarda azulenning faolligi kam, almashinish 4-, 8- va so'ngra 6-holatda sodir bo'ladi. Ko'pgina tabiiy seskviterpenlar osonlik bilan azulen hosilalariga o'tadi. Azulen va uning tabiiy hosilalari parfyumeriya va kosmetikada keng ishlatiladi: tish pastalari, kremlar, shampunlar va b. tana parvarishi vositalariga qo'shiladi. Azulenlar shamollashga, allergiyaga qarshi va bakteriostatik faollikka ega.

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.

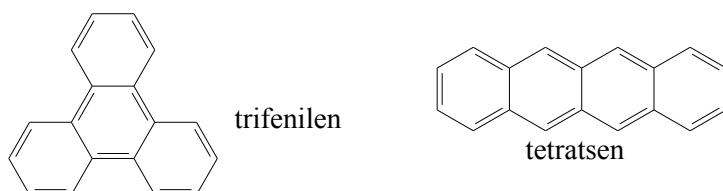


Fenantren $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (phenanthrene) rangsiz, yaltiraydigan kristallar bo'lib suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Fenantren eritmaları moviy rangli fluorestsentsiya beradi. Fenantren bo'yoqlar olishda ishlatiladi. Fenantren skeleti terpenlar, alkaloidlar (morfin), steroidlar tarkibiga kiradi. Ayrim ko'pyadroli

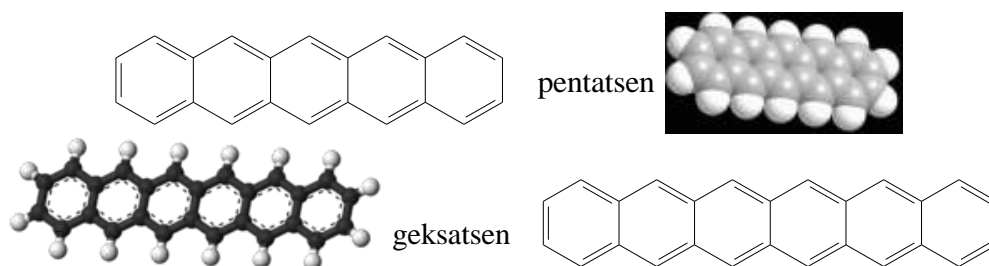
aromatik birikmalar (xrizen) yuqori darajada zaharli – kantserogen bo’lib, zararli o’smalar paydo bo’lishiga olib keladi.

Trifenilen $C_{18}H_{12}$ toshko’mir smolasida bo’ladi. Uning molekulasida tekis tuzilishga ega bo’lib, 18ta delokallangan π -elektronlardan iborat.

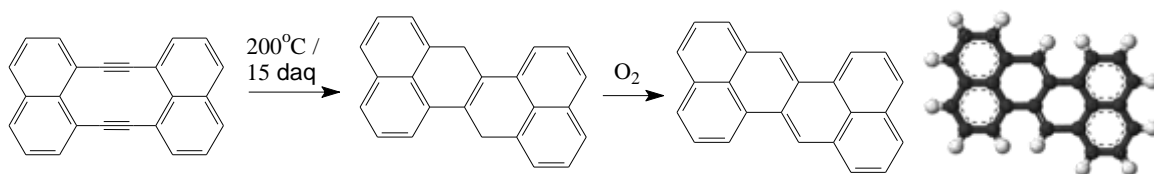
Atsenlarning dastlabki vakili antratsen bo’lsa, ikkinchisi *tetratsen* (*naftatsen*) och-pushti rangli kukun. Tetratsen organik yarim o’tkazgich bo’lib, dala tranzistorlari va svetodiodlarida ishlatiladi. 2007y uning 1ta kristalidan bipolyar yorug’lik tarqatuvchi tranzistor kashf qilindi. Bipolyar deyilishiga sabab elektr toki musbat zaryadli teshikchalar va manfiy zaryadli elektron yordamida uzatiladi. Tetratsen bo’yoqlardagi lazerlarda faol muhit va xemolyuminestsentsiya fotosensibilizatori sifatida ishlatilishi mumkin:



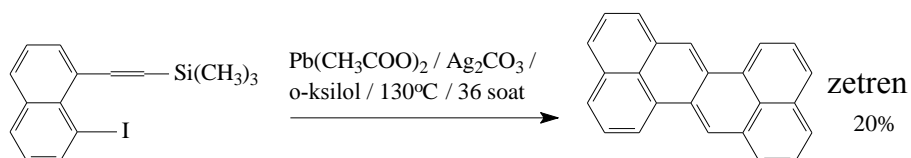
Pentatsen tuzilishi 2005y skaner qiluvchi atom-kuchlanishli mikroskop orqali to’liq o’rganildi. Mikroskopda qayd qilish vaqtida pentatsen 5K haroratda (-268°C) yuqori bosim ostida bo’lgan. U plastik mikrosxemalarda yarim o’tkazgich sifatida ishlatiladi:



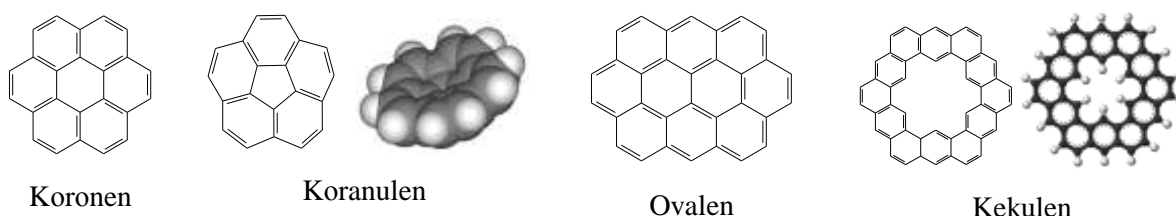
Dibenzonaftatsen (*zetren*) 2tadan naftalin halqalari o’zaro bog’langan aromatik uglevodorod. Uning markazidagi qo’sh bog’li qismi aromatik emas. Zetren qizil rangli modda, u havo va yorug’likka sezgir bo’lib, 12 soat quyosh nuri ta’sirida to’liq parchalanadi, suyuq.T. 262°C . Uni atsenafthen, xrizen va benzol halqasi bilan kondensirlangan annulendan sintez qilish mumkin.



2010 yili zetren dimerlanish-desilillanish reaksiyasida olingan:



Koronen (superbenzol) sariq rangli modda, benzol, toluol va dixlormetanda eriydi. Uning eritmalari UB-nur ta'sirida moviy-ko'k yorug'lik tarqatadi.

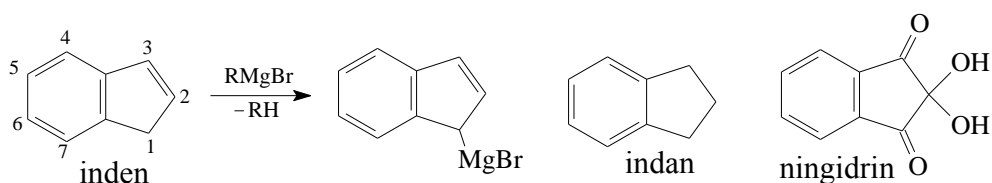


Koranulen ([5]tsirkulen) molekulasi markazida tsiklopentan halqasi bo'lib, u atrofidagi benzol halqalari bilan birgalikda futbol koptogining bir qismiga o'xshash tuzilish hosil qiladi.

Ovalen 10ta polikondensirlangan benzol halqasidan iborat, qizil-apelsin rangli modda. Benzol, toluol va dixlormetanda oz eriydi. Uning eritmalari UB-nur ta'sirida yashil rangli yorug'lik tarqatadi. Ovalen chuqur suv ostidan olinadigan neft manba'larida va neftni gidrokrekinglashda hosil bo'ladi. Zamonaviy texnologiyalarni qo'llab sintez qilingan *kekulen* mashhur olim sharafiga shunday nomlangan.

7. Aralash halqali uglevodorodlar

Inden rangsiz suyuqlik, suyuq.T. 1.8°C , qayn.T. 182.8°C , suvda erimaydi, etanol va dietilefir bilan aralashadi, piridin, CCl_4 va sirka kislotada eriydi. Inden toshko'mir smolasida, neft va efir moylari tarkibida bo'ladi. Inden atsetilenni 630°C da piroliz qilish, toluol va atsetilening past bosimda $825-900^\circ\text{C}$ dagi o'zaro ta'siridan olinadi. Bayer o-di(brommetil)benzol va natriymalon efiridan inden sintez qilgan. Inden odatdagi temperaturada va qorong'uda oson polimerlanib *poliinden* hosil qiladi. Qizdirilganda, mineral va Lyuis kislotalari ishtirokida reaksiya tezligi ortadi. Inden 2,3-qo'sh bog'i bo'yicha Br_2 ni biriktiradi, Ni ishtirokida gidrogenlanganda (200°C) yoki Na etilati ta'sirida indangacha qaytariladi. Metilen guruhi hisobiga aldegid va ketonlar bilan kondensatsiyaga uchraydi. Magniy organik birikma hosil qiladi:



Indenning spirtli eritmasi konts. H_2SO_4 qo'shilganida qizil-binafsha rang hosil qiladi. Inden smolalar olishda ishlatiladi.

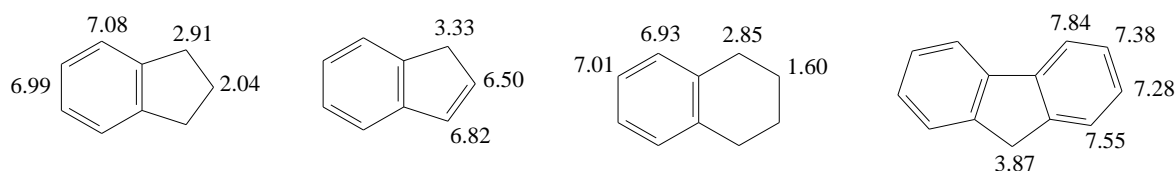
Bir vaqtda tsikloalkanlar hamda arenlarga mansub *indan* (2,3-digidroinden, gidrinden) rangsiz moysimon suyuqlik, suyuq.T. $-51^\circ C$, qayn.T. $176^\circ C$. Suvda erimaydi, etanol va dietilefiri bilan aralashadi. Indan toshko'mir smolasida (0.1%), neftning naftalin fraksiyasida (0.9%) uchraydi. Indan ishqoriy muhitda $KMnO_4$ bilan oksidlanganda ftal kislotani, xrom oksidi ta'sirida degidrogenlanib ($470-530^\circ C$) indenni hosil qiladi. U ko'mirdagi Pt ishtirokida gidrogenlanganda 1-metil-2-etilbenzolga o'tadi. Sirka kislota eritmasida brom ta'sir qilinganida 4-va 5-bromindanlar aralashmasini, kontsentrlangan H_2SO_4 ta'sirida indan-5-sulfokislotani, xlorsulfon kislota ta'sirida esa indan-4- va indan-5-sulfoxloridlar aralashmasini hosil qiladi. Indan katalizatorlar ta'sirida ksilolga o'tishi mumkin. 2-, 4- va 5-Indanollar dori vositalari olishda ishlatiladi.

Ningidrin (2,2-digidroksi-1,3-indandion) ketonlar va spirtlar sinfiga mansub kondensirlangan karbotsiklik birikma. Oq yoki sariq rangli prizmasimon kristallar hosil qiladi, qayn.T. $242^\circ C$. Qizdirilganda suvda eriydi. Ningidrin birlamchi aminlar va aminokislotalarni sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi.

Aralash halqali uglevodorodlarga *fluoren* va *fenalen*larni ham misol keltirish mumkin:



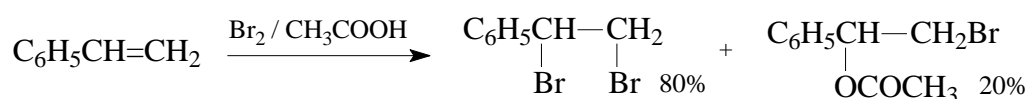
Quyida ayrim aralash halqali uglevodorodlarning 1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari berilgan:





Savol 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 alkilgalogenidlarning reaksiyon qobiliyati quyidagi qatorda o'zgarishini tushuntiring: $RF > RCl > RBr > RI$.
4. Stirolni sirka kislotasi muhitida bromlash reaksiyasining natijalarini izohlang.



Asosiy va qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lish mexanizmini taklif eting.

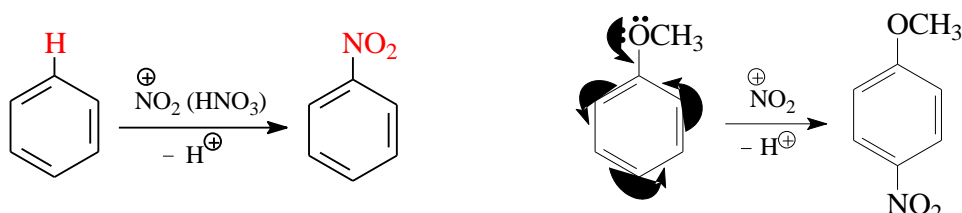
5. Aromatik uglevodorod (C_8H_{10}) ozonolizda glioksal, metilglioksal va diatsetillarni hosil qiladi. Uning tuzilishini aniqlang.
6. 2-Metil-3-fenilpentanning *R*- va *S*-izomerlari tuzilishini yozing.

10 Bob. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI

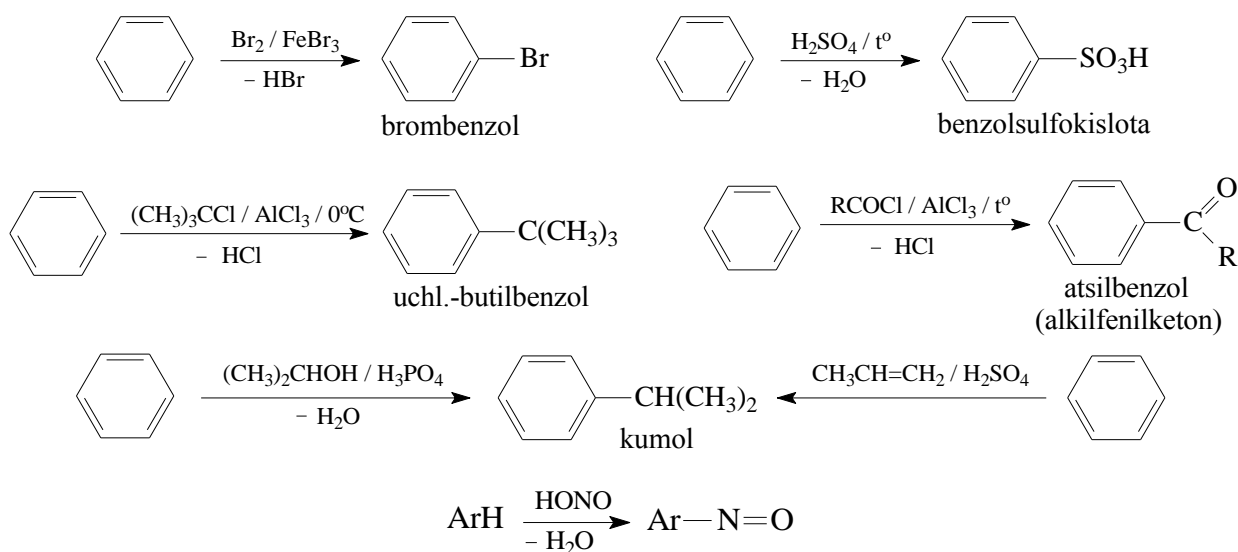
1. Almashinish reaksiyasining turlari

Benzol halqasida almashinish reagent tabiatiga ko'ra 3 xil bo'ladi:

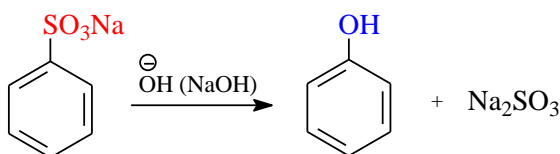
1. *Elektrofil almashinish* (электрофильное замещение; electrophilic substitution). Bunda reagent musbat zaryadga yoki qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Unga almashinayotgan vodorod esa proton H^+ holida ajraladi.



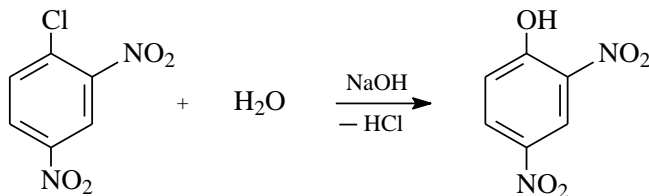
Benzol halqasidagi elektrofil almashinish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Aromatik halqadagi π -elektron bulutlarning mavjudligi elektrofil zarrachalar hujumiga moyillik tug'diradi. Misollar:



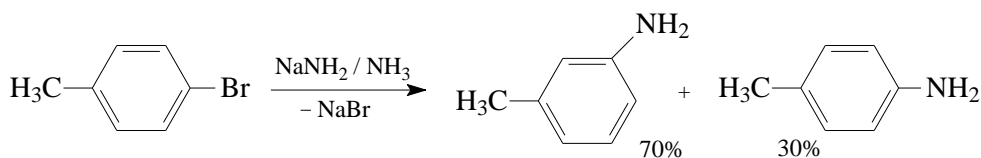
2. *Nukleofil almashinish*. Manfiy yoki qisman manfiy zaryadga ega bo'lgan hamda elektronga boy nukleofil zarracha ta'sirida aromatik halqadagi o'rinbosar juft elektron bilan birga ajraladi. Masalan, benzolsulfokislota natriyli tuziga ishqor ta'sirida sulfoguruhning $-OH$ ga nukleofil almashinishidan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



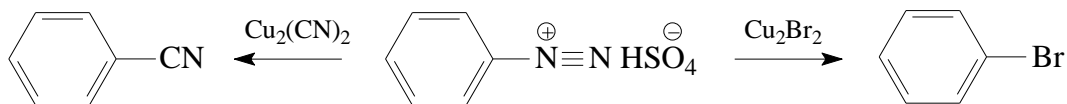
Bu reaksiya qiyin sharoit (yuqori harorat va bosim)da ketadi. Aromatik halqada nukleofil almashinish oddiy sharoitda va oson borishi uchun yadroda, almashinayotgan guruhga nisbatan o- va p-hoatlarda bir yoki bir nechta elektronaktseptor guruh (-NO₂, -SO₃H, -CF₃ kabi) bo'lishi kerak. Masalan:



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



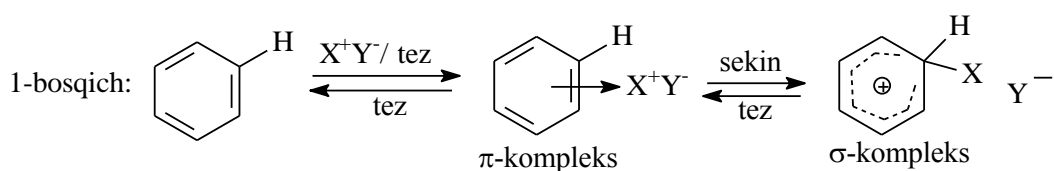
3. *Radikal almashinish.* Toq elektronli R[•] radikalning hujumi ta'sirida yadroga bog'langan H ham toq elektron bilan ajralib chiqadi. Bu radikal almashinish deb ataladi. Aromatik yadroda radikal almashinish kam uchraydi. Bunga Zandmeyer reaksiyasini misol keltirish mumkin:



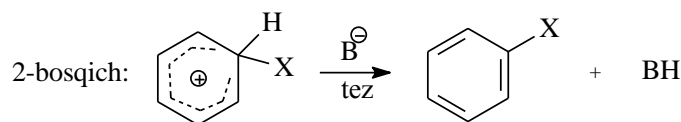
Oldingi bobda keltirilgan Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi ham radikal almashinishdir.

2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi

Yopiq π-elektronli sistemaga ega bo'lgan aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'ladi. Kinetik usuldagi tadqiqotlarda bunday reaksiyalarning ko'pchiligi ikki bosqichli mexanizmida borishi aniqlangan. *Birinchi*, sekin boruvchi bosqichda elektrofil zarracha aromatik yadroga bog'lanadi, bunda aromatik elektron sistemaga putur etadi va yadrodag hujumga uchragan S atomi orbitallari sp³-gibridlanish holatiga o'tadi:



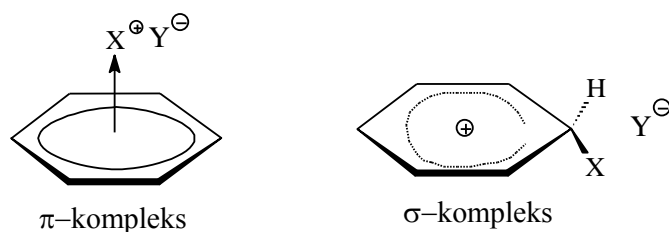
Aromatik sistema qayta tiklanishi va energiya yutug'i hisobiga *ikkinchi* bosqich oson va tez sodir bo'ladi:



Reaksiya tezligi $v = d[\text{ArE}] / d\tau = k_2 [\text{E}^+] [\text{ArH}]$ formula bilan ifodalanadi.

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

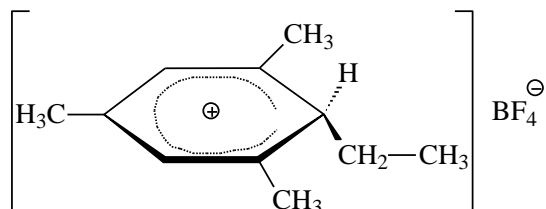
Elektrofil zarracha ta'sirlashuvchi moddaning aniq biror atomi bilan kovalent bog' hosil qilmagan π -komplekslar haqiqiy kimyoviy birikma emas. Benzol yadrosi hosil qilgan π -komplekslar katta hajmiy tuzilishga ega, chunki, aromatik birikmaning π -elektronlari zichligi eng katta bo'lgan qismi benzol halqasining har ikki tomonida joylashgan bo'ladi.



π -Komplekslar tuzilishi spektral usullarda o'rganilgan. π -Kompleksdan farqli ravishda haqiqiy kimyoviy birikma bo'lgan σ -kompleksda X^+ elektrofil zarracha benzol halqasining 2ta π -elektronlari bilan kovalent bog' hosil qiladi. Ya'ni σ -kompleksda elektrofil zarracha π -kompleksga nisbatan aromatik molekula tarkibiga chuqurroq kirib boradi. Bunda aromatik halqadagi C atomlaridan biri sp^3 -gibridlangan holatga o'tadi. Natijada benzol halqasidagi molekula simmetriyasi buziladi, X^+ va H atomi halqa tekisligidan tashqarida yotadi. Benzol halqasining

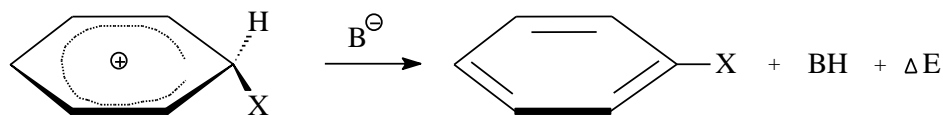
bog' hosil qilishda qatnashmagan 4ta π -elektroni 5ta C atomi bo'ylab tekis taqsimlanadi. Bunday tuzilish aromatik halqaga nisbatan ancha beqaror ($\sim 84\text{kJ/mol}$) hisoblanadi.

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



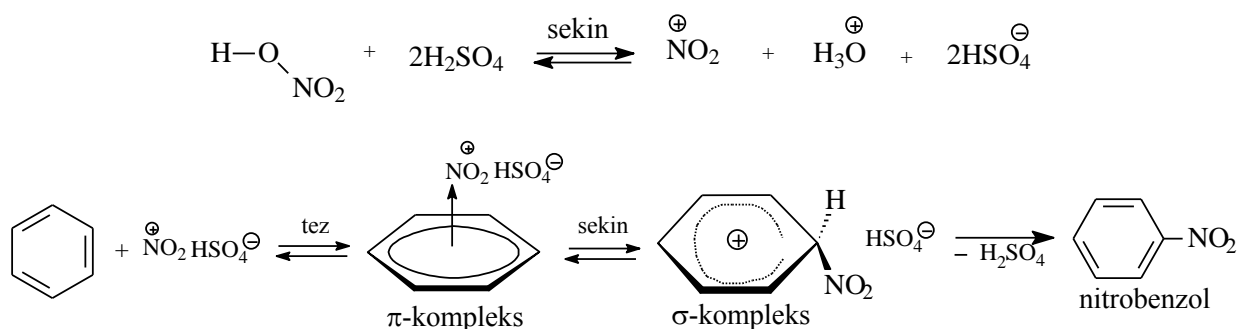
Elektrondonor guruhlar aromatik yadroning elektron zichligini, shuningdek, elektrofil almashinishdagi π - hamda σ -komplekslarning barqarorligini oshiradi.

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

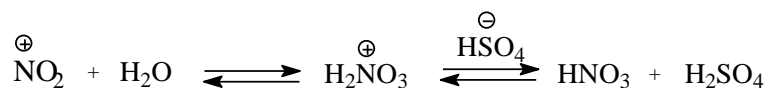


Elektrofil almashinish reaksiyalariga misol qilib nitrolash, nitrozolash, sulfolash, galogenlash, alkilash, atsillash, deyteriyash, xlorometillash, amino- va amidoalkilash, azobirikmalar olish, merkurlash va boshqa reaksiyalarni keltirish mumkin.

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

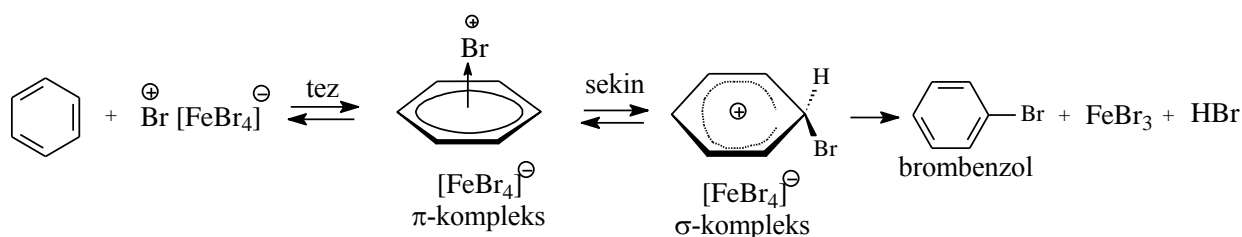


Reaksiyon aralashmada suv miqdorining ko'payishi nitroniy kationi konsentratsiyasini kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi ham kamayadi:



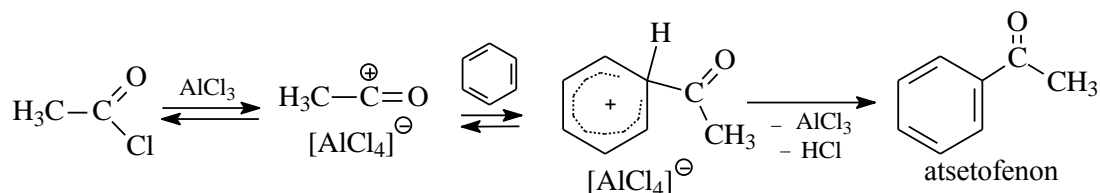
Nitrolovchi agentlar sifatida nitroniy tuzi $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, atsilnitratlar, kislotali katalizatorlar ishtirokida N_2O_5 , suyultirilgan nitrat kislota kabi birikmalar ham ishlatilishi mumkin.

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



Alkillash reaksiyasi haqida oldingi bobga qarang.

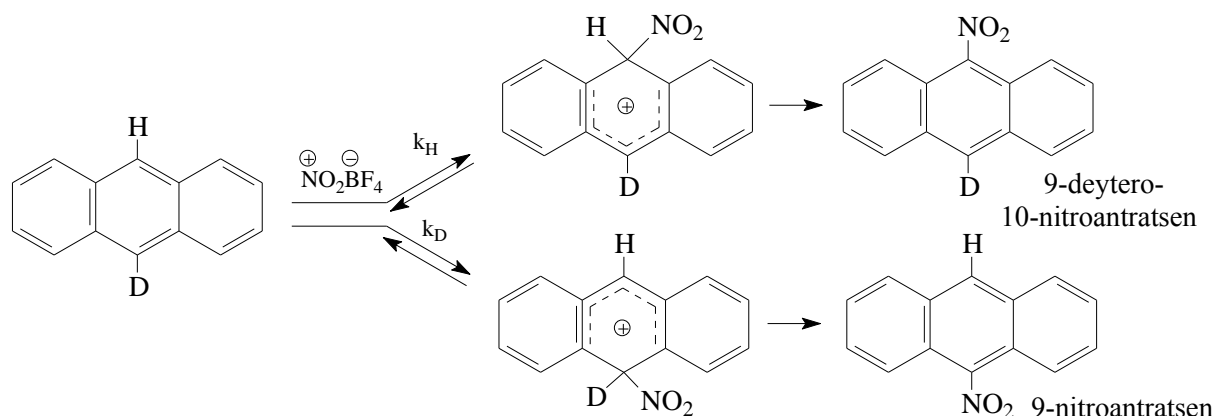
Atsillash – aromatik halqaga RCO- atsilguruhini kiritish jarayoni bo'lib, u odatda AlCl_3 katalizatorligida kislota galogenangidridlari va anhidridlari ta'sirida amalga oshiriladi:



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

Kinetik izotop effekti (KIE) odatdagi birikma qatnashgan reaksiya tezligi konstantasining (k_H) tarkibida boshqa izotop saqlagan o'xshash birikma reaksiya tezligi konstantasiga (k_D , k_T) nisbati sifatida o'lchanadi. Masalan: k_H/k_D , k_H/k_T , $k_{C(12)}/k_{C(14)}$. Tarkibida deyteriy (D) yoki tritiy (T) tutgan birikmalarning protiy (H) tutgan birikmalarga nisbatan reaksiya tezliklarida katta farqlar kuzatiladi. Chunki vodorod izotoplarining massalari bir-biridan katta farq qiladi. KIE k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 10-20 bo'lganida kuzatiladi. KIE mavjudligi C-H bog'ining uzilish bosqichi reaksiya tezligiga ta'sir qilishini bildiradi. k_H/k_D yoki k_H/k_T

qiymatlari 1 ga teng bo'lganida KIE kuzatilmaydi. Bunday reaksiyalarda σ -kompleks hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi. Aromatik qatordagi ko'pgina elektrofil almashinish reaksiyalarida KIE kuzatilmaydi. Ammo antratsenni ${}^+\text{NO}_2\text{BF}_4$ kompleksi bilan nitrolashda KIE kuzatiladi, uning qiymati erituvchiga bog'liq. DMSOda olib borilgan reaksiya uchun $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.6$, atsetonitrildagi reaksiya uchun esa $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.1$ bo'ladi. DMSO atsetonitrilga nisbatan kuchli asoslik xossalariga ega erituvchi bo'lib, protonning ajralish bosqichi tezligini oshiradi. Natijada KIE qiymati kichik (2.6) bo'ladi. Kuchsiz asoslik xossalariga ega bo'lgan atsetonitril σ -kompleksdan protonning ajralishini tezlashtira olmaydi. Bu esa ushbu bosqichning reaksiya tezligini belgilashda qatnashishiga olib keladi va KIE qiymati ortadi (6.1):



G.Ch. Xeveshi (1885-1966)

1943y Nobel mukofoti sohibi G.Ch. Xeveshi (Hevesy) gafniy kashfiyotchilaridan biri. Oltindan yasalgan medallarni zar suvida eritib, ularni fashistlardan himoya qilgan. Biologik sinovlar va kimyoviy jarayonlarda izotop indikatorlarini (nishonlangan atomlar) qo'llash usulini taklif etgan.



V.F. Libbi (1908-1980)

1960y Nobel mukofoti sohibi V.F. Libbi (Libby) C^{14} radiofaol izotopini arxeologik qazilmalar yoshini aniqlashda qo'llashni kashf etgan. Tritiydan foydalanib suv va vinoning muddatini aniqlagan. Tabiiy urandan U^{235} izotopini gaz-diffuziyasi usulida ajratishda qatnashgan.

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

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

3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksiyon qobiliyati.

Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya

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

Aromatik halqada bitta o'rinbosar bo'lganida uning ta'sirida aromatik halqa elektron zichligi qayta taqsimlanadi. O'rinbosar ta'siridagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi elektrofil almashinish reaksiyasi yo'nalishi (*orientatsiya*)ni belgilaydi. Elektron donor o'rinbosarlar elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi, elektronaktseptor o'rinbosarlar esa qiyinlashtiradi. Benzol halqasidagi π -elektron bulut simmetriyasi o'rinbosar ta'sirida buziladi, elektrofil zarracha elektron zichligi katta C atomiga hujum qiladi. O'rinbosarlarning tabiatiga qarab elektrofil almashinish reaksiyalarida *mono*-almashgan aromatik uglevodorodlarda *orto*-, *meta*-, *para*- holatlarda almashinish sodir bo'ladi.

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

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

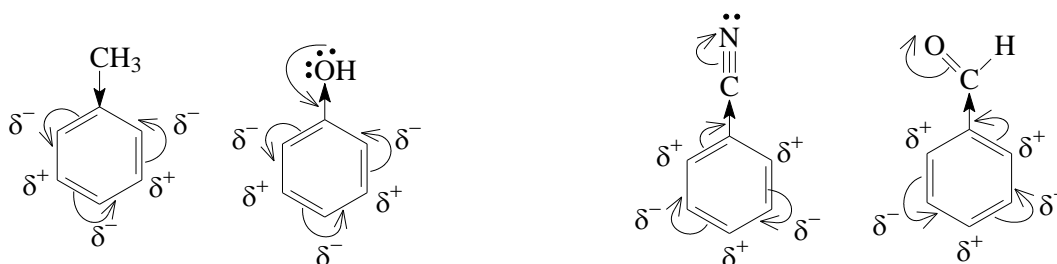
-OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -CH₃ (alkil guruhlar), -SH, -SR, -NHCOR, -Hal;

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

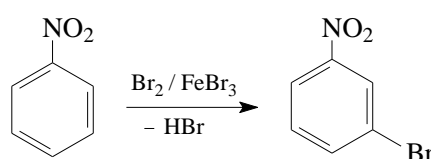
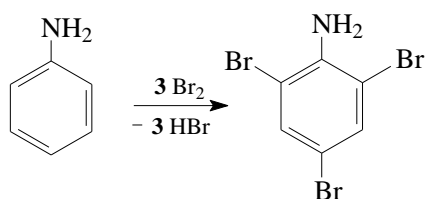
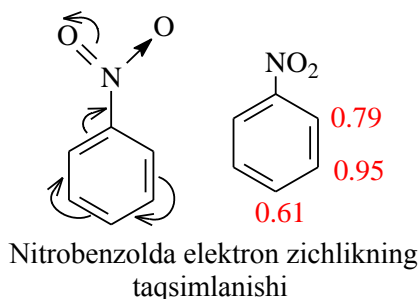
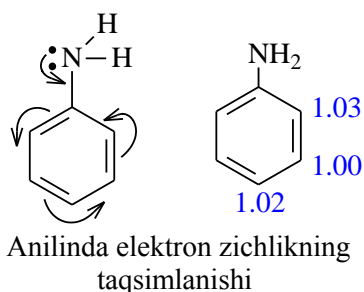
$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHAl}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$.

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

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

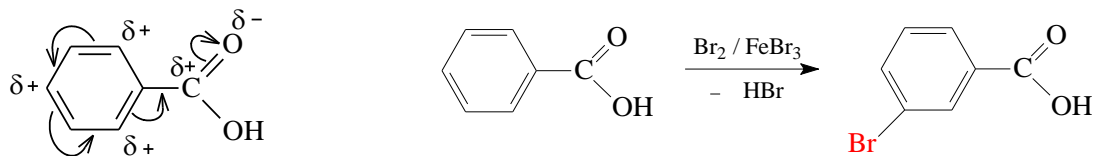


Molekularidagi elektron zichlikning taqsimlanishi anilinda elektrofil almashinish *orto*- va *para*- holatlarda, nitrobenzolda esa *meta*-holatga ketishini ko'rsatadi:



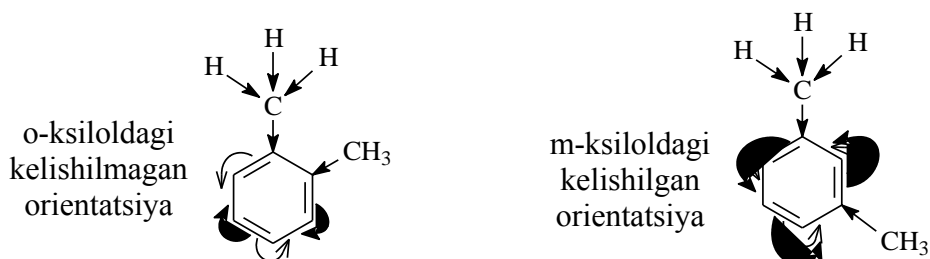
Har qanday o'rinbosar benzol yadrosi bilan ikki xil ta'sirlashadi: induktiv ta'sir ($\pm I$ -effekt) va mezomer ta'sir ($\pm M$ -effekt). Bu ta'sirlar natijasida benzol halqasida elektron zichlikning sezilarli darajada o'zgarishi (ortishi yoki kamayishi) kuzatiladi. Masalan, benzoy kislotaning karbonil guruhidagi qutblanish sababli uning yadroga bog'langan uglerod atomida elektron zichlik kamayadi ($\delta+$). Bu esa yadrodagi σ -bog' elektronlarining karboksil guruh tomon siljishiga ($-I$ ta'sir) va

yadroning nisbatan elektron “tanqisligiga” olib keladi. Shuningdek, mezomer ta’sir tufayli *orto*- va *para*- holatlarda elektron tanqisligi ko’proq bo’ladi. Karboksil guruh qo’sh bog’i elektronlarining yadrodagi π -elektronlar bilan tutashishi (mezomer ta’sir) quyidagicha ko’rsatilishi mumkin:

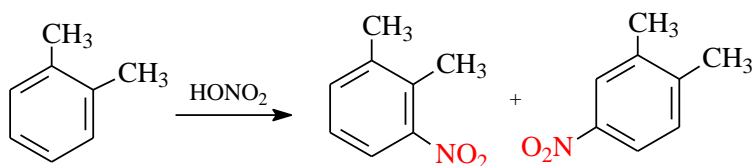


Karboksil guruh ta’sirida aromatik yadroning umumiy elektron zichligi kamaysa va elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinlashsa ham reaksiyaning *meta*- holatda ketishi kuzatiladi, chunki *m*-holatda elektron zichlik *o*- va *p*-holatlardagiga nisbatan ko’proq bo’ladi.

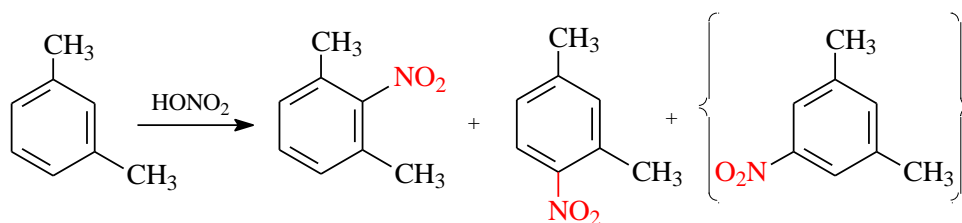
Aromatik halqada ikki va undan ortiq o’rinbosarlar bo’lganda ularning yadrodagi elektron zichlikka ta’siri o’zaro mos kelishi yoki mos kelmasligi mumkin. Benzol halqasida 2ta o’rinbosar bo’lganida kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya kelib chiqadi. Masalan, *o*- va *p*-ksilollarda har ikki metil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



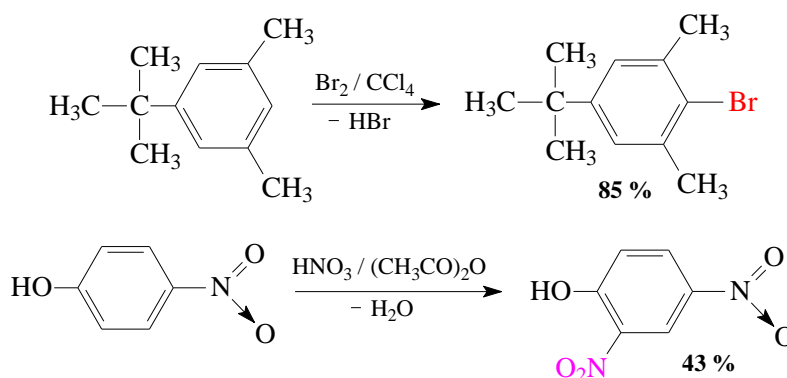
o-Ksilolning ekvimolyar nisbatdagi nitrolovchi agent bilan ta’siridan olinadigan ikki xil izomer *mono*-nitrohosilalarning miqdori *kelishilmagan orientatsiya* tufayli deyarli teng bo’ladi.



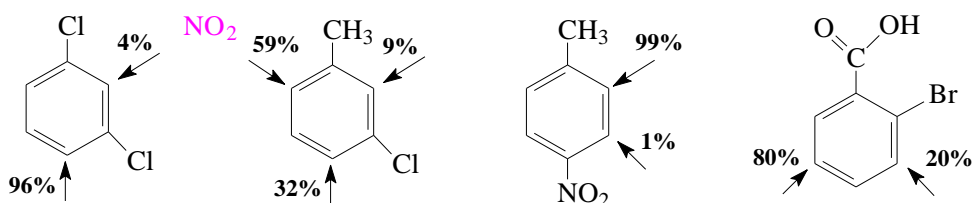
m-Ksilolni mononitrolashda esa *kelishilgan orientatsiya* tufayli 5-nitromahsulot deyarli hosil bo’lmaydi.



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



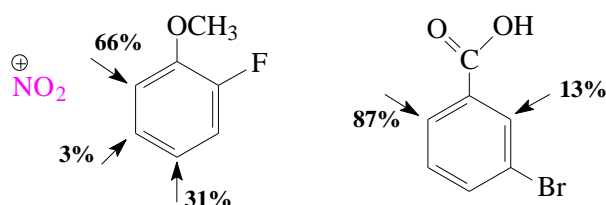
Quyida ikkita vodorodi almashgan benzolda nitrolash mahsulotlarining *kelishilgan orientatsiya* natijasida hosil bo'lish foizlari keltirilgan:



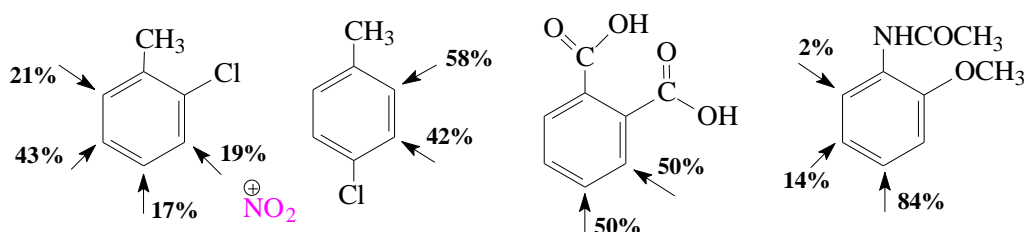
Agar 2ta o'rinbosar turli xil yo'naltiruvchi ta'sirga ega bo'lsa (*kelishilmagan orientatsiya*), ularni 3 turga bo'lish mumkin:

1. Kuchli faollashtiruvchi *orto-para-orientantlar* (NR₂, NHR, NH₂, OH, OR).
2. Alkil guruhlar va galogenlar.
3. Faollikni kamaytiruvchi *meta-orientantlar*.

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

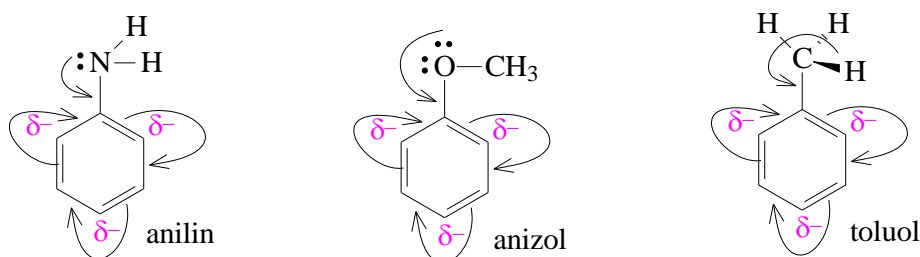


Kelishilmagan orientatsiyada bitta sinfga mansub 2ta o'rinbosar *orto-* va *para-*holatlarda qatnasha izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi:



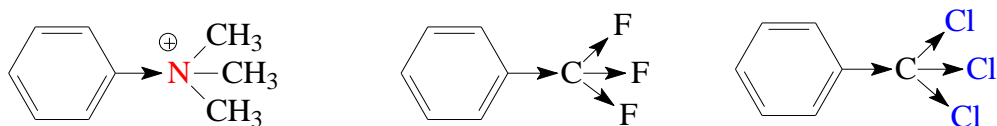
Oxirgi misol elektrondonor NHCOOCH_3 guruh metoksil (OCH_3) guruhga nisbatan kuchli yo'naltiruvchi ta'sirga ega ekanligini ko'rsatadi.

Orientatsiya dastlabki arenning o'z xossalarini namoyon qilishidir. Reaksiya qobiliyat qisman bo'lsada dastlabki reagentlarning elektron tuzilishida o'z aksini topadi. Bunday yondashuv beqaror intermediatlarni, masalan, arenoniy ionlarini o'rganishdan ko'ra dastlabki reagentlarni o'rganish qulayligidan kelib chiqadi. Almashgan benzollarda elektron zichlik notekis taqsimlangan. Boshqa omillarning ta'siri bo'lmaganda molekuladagi *statik elektron ta'sirlar* 2 xil bo'ladi. I-guruh o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlik ortadi, bu *orto-* va *para-*holatlarda p, π -tutashish (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 ($-\text{M}$)- va ($-\text{I}$)-ta'sirlari tufayli halqaning elektron zichligi kamayadi, bu ayniqsa, *orto-* va *para-*holatlarda kuzatiladi.

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



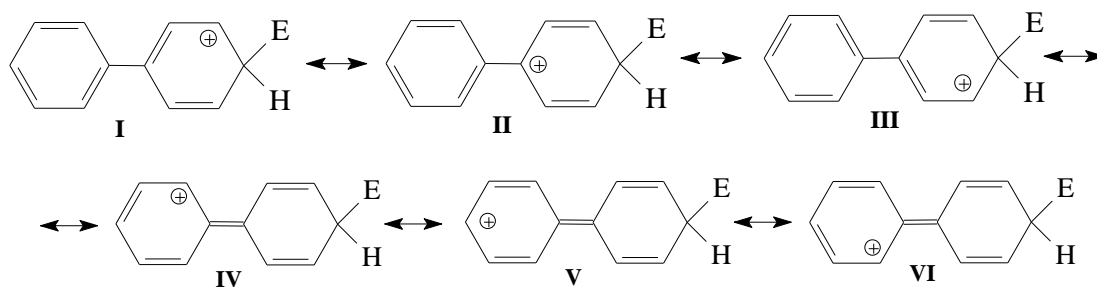
Bu birikmalardagi o'rinbosarlar benzol halqasiga faqat (-I)-ta'sir ko'rsatadi. Natijada *orto*-holatlarda musbat zaryadlar ko'proq to'planadi, *meta*-holatda kamroq, *para*-holatga esa ta'sir deyarli sezilmaydi. Ammo eksperimental ma'lumotlar bu guruhlarining *meta*-orientantligini ko'rsatgan, ya'ni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

Benzol halqalari o'zaro ajratilgan poliyadroli aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

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

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

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

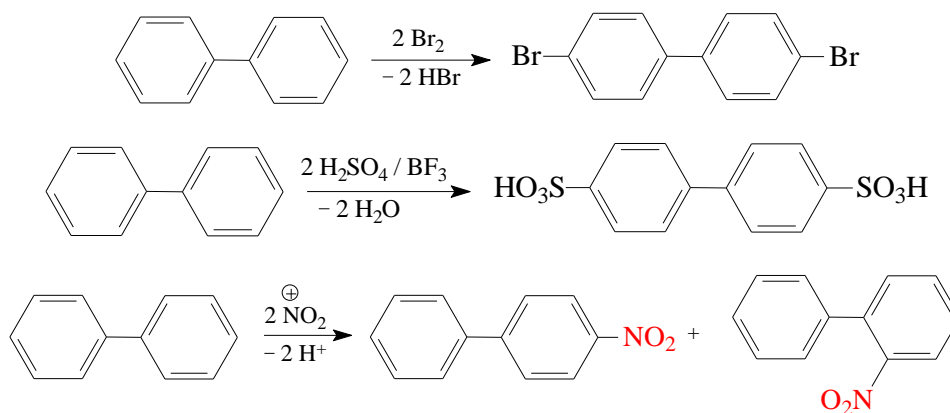


Quyidagi sabablarga ko'ra benzol halqalari o'zaro mezomer ta'sirda bo'lgan IV, V va VI rezonans shakllarning hosil bo'lishi qiyin:

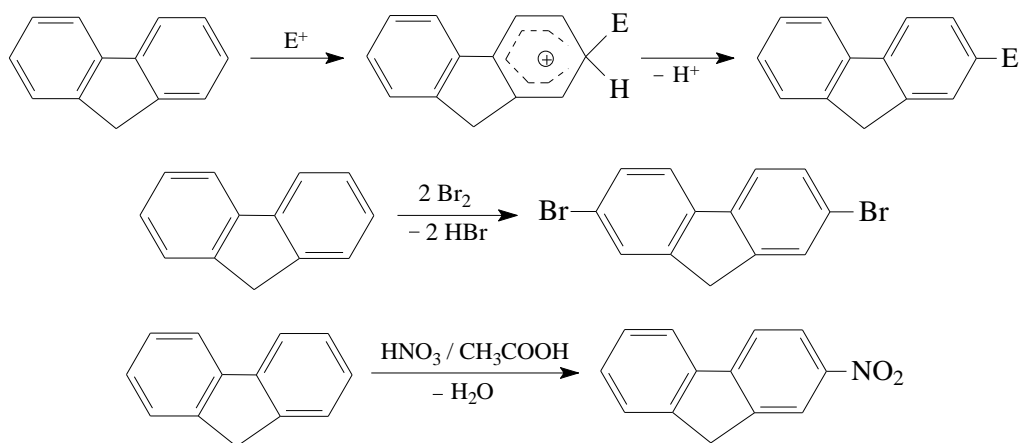
1. Ikki halqa o'zaro koplanar (bir tekislikda yotadigan) bo'la olmaydi, chunki *orto*-vodorod atomlari bir-biriga fazoviy ta'sir qiladi.

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

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



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



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

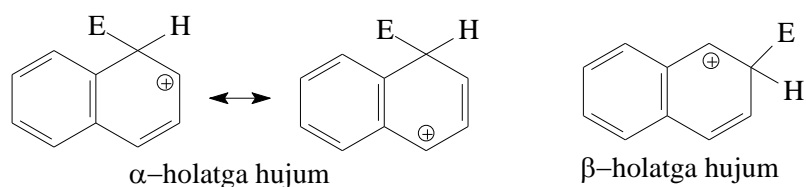
Kondensirlangan halqali aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

Bu turdagi elektrofil almashinish reaksiyalari ham σ -kompleks hosil bo'lish bosqichida aromatiklikning qisman buzilishi bilan boradi. Bunda *stabillanish energiyasining yo'qotishi* benzol yoki ajratilgan benzol halqali birikmalarnikidan sezilarli darajada kam bo'ladi. Stabillanish energiyasi (kJ/mol): benzolda 150, naftalinda 255, bifenilda 300, antratsenda 350, fenantren 385 ni tashkil etadi. σ -Kompleks hosil bo'lishi va aromatiklikning buzilishida stabillanish energiyasining yo'qotishi (kJ/mol): benzolda 150, bifenilda 150, naftalinda 105 ni tashkil etadi. Markaziy yadrolarda: antratsen 50, fenantren 50kJ/mol. Chetki (периферийные, peripheral) yadrolarda: antratsen 95, fenantren 130kJ/mol. Bu qiymatlarni quyidagicha hisoblanadi: masalan, fenantrenning stabillanish energiyasi 385kJ/mol ga teng, markaziy halqada aromatiklik buzilganidan keyin bifenilning aromatik sistemasi saqlanadi, uning stabillanish energiyasi 300kJ/mol. Demak, stabillanish energiyasining yo'qotishi bu holda $(385-300)=85$ kJ/molni tashkil etadi. Fenantrenning chetki halqasida aromatiklikning buzilishida naftalin aromatik sistemasi saqlanadi, uning stabillanish energiyasi 255kJ/mol. Stabillanish energiyasining yo'qotishi bu holda $(385-255)=130$ kJ/mol ga teng. Yuqoridagilardan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

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

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

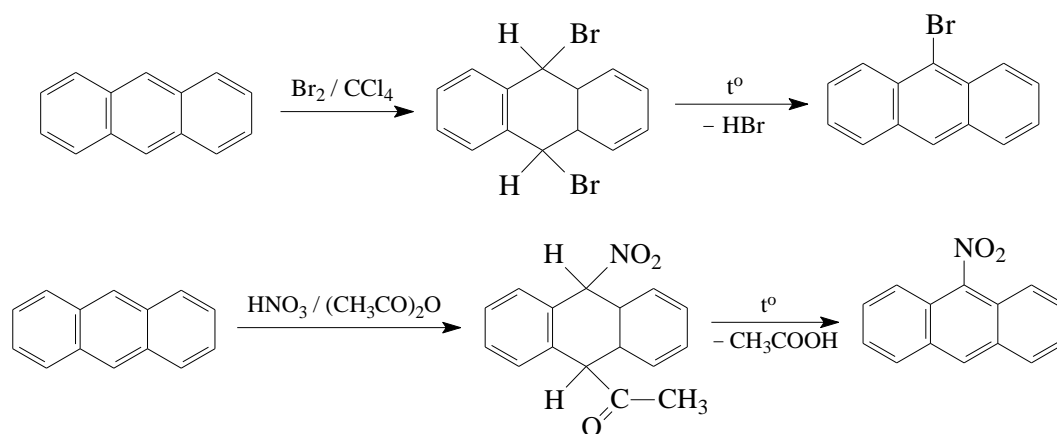
Naftalindagi elektrofil almashinish α - va β -ho'latlarda borganida σ -kompleks hosil bo'lish bosqichida bir xildagi energiya yo'qotishiga olib keladi. Reaksiyaning α - ho'latda oson sodir bo'lishini arenoniy ioni uchun 2 xil, β -ho'latda reaksiya ketganida esa faqat 1 ta rezonans tuzilishning hosil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



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

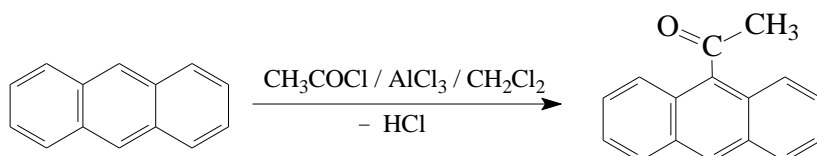
Kondensirlangan sistemalardagi elektrofil almashinish arenoniy ioni hosil bo'lishi bilan boradigan $S_E(\text{Ar})$ mexanizmida va birikish-ajralish ion mexanizmida borishi mumkin.

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



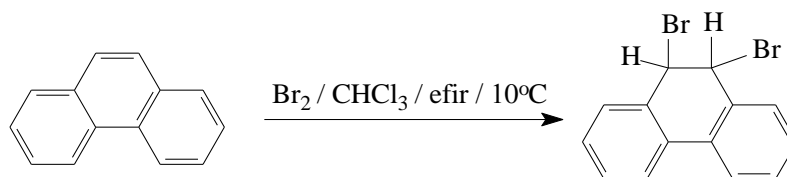
Yuqoridagi misollar antratsenning “dien” tabiatini ko'rsatadi, ya'ni u kon'yugirlangan dienlarga xos 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

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

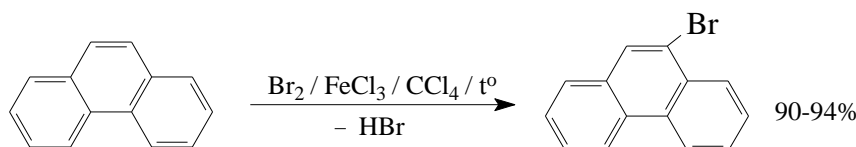


Fenantrendagi 9-10 holatlardagi C-C bog'i alkenlardagi C=C qo'sh bog' kabi xossalar namoyon qiladi (gidrogenlash, ozonoliz, galogenlash). Masalan,

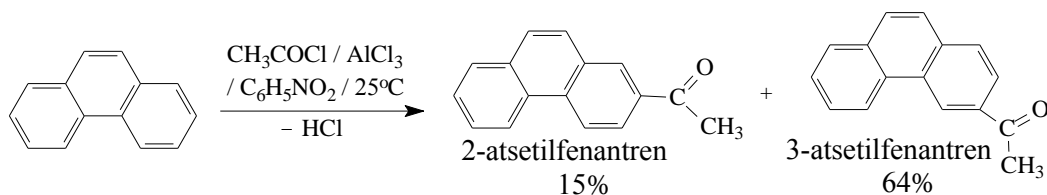
fenantrenni CCl_4 eritmasida past haroratda bromlashda asosan 9,10-birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



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



Eksperimental ma'lumotlar kondensirlangan sistemlardagi elektrofil almashinish reaksiyasi natijasini har doim ham oldindan aytib berish mumkin emasligini ko'rsatgan. Bunda yuqorida keltirilgan umumiy qonuniyatlardan tashqari har qaysi birikmaning xususiy xossalari ham namoyon bo'ladi. Masalan, fenantrenni nitrolash bir xil bormaydi, 9-nitrofenantren unumi 35%dan oshmaydi, reaksiyada 9,10-dinitrofenantren, 1-, 2-, 3- va 4-mononitrofenantrenlar ham hosil bo'ladi. Fenantrenni atsillashda 9-atsetilfenantren hosil bo'lmasdan reaksiya quyidagi yo'nalishda boradi:



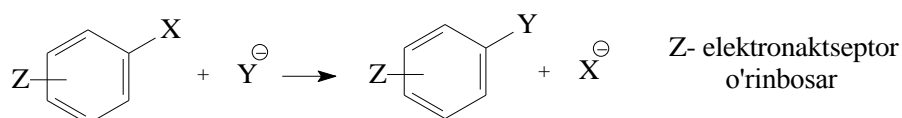
Bu sistemalarni sulfolash qaytar jarayon bo'lib, yanada murakkabdir. Chunki dastlab hosil bo'lgan mahsulotlar (kinetik nazorat mahsulotlari) reaksiya sharoitida termodinamik barqaror bo'lgan izomer mahsulotlarga o'tishi mumkin (termodinamik nazorat mahsulotlari).

4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi

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

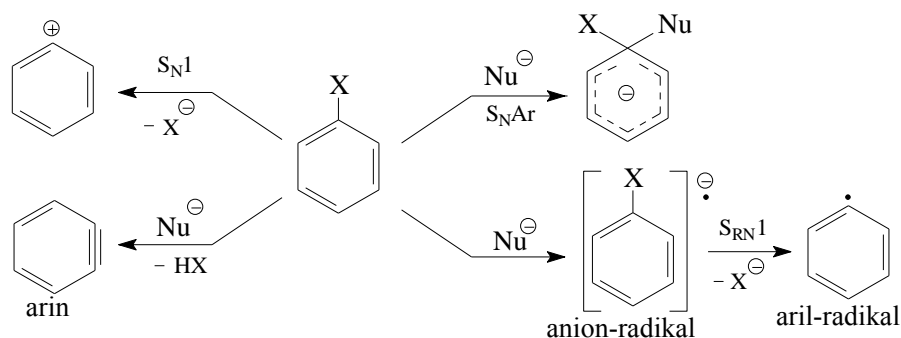
Almashmagan benzol yadrosiga nukleofilning hujumi elektrofilga nisbatan juda qiyin sodir bo'ladi. Chunki yaqinlashayotgan nukleofil va yadrodagi π -

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



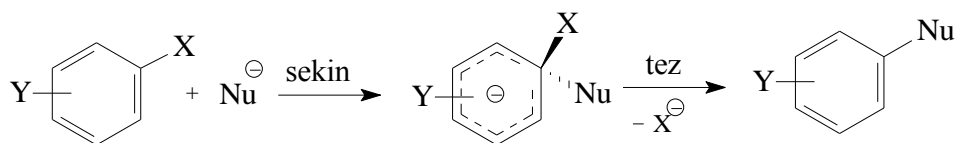
X - galogen (galogenid anioni), sulfoguruh (sulfit- yoki gidrosulfit-ion), diazoguruh bo'lishi mumkin. Vodород atomining (gidrid anioni) nukleofil almashinishi qiyin sodir bo'ladi. U reaksiya sharoitida H_2 ga oksidlanadi.

Aromatik nukleofil almashinishning asosiy mexanizmlari quyidagilardir:



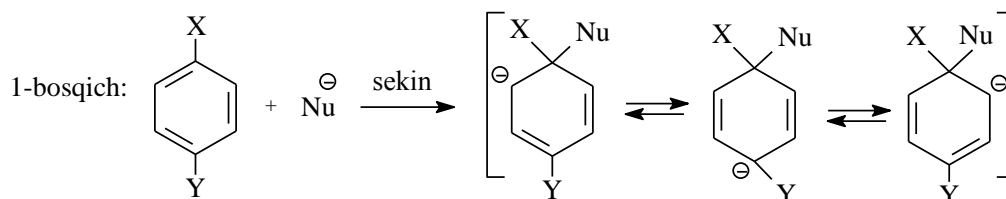
Faollangan aromatik birikmalardagi nukleofil aromatik almashinish ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ mexanizm)

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

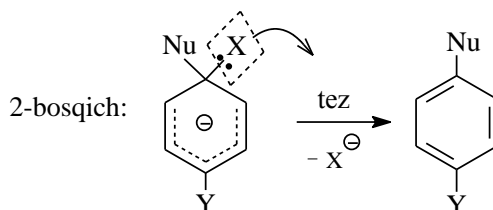


Bu erda Y -M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosar.

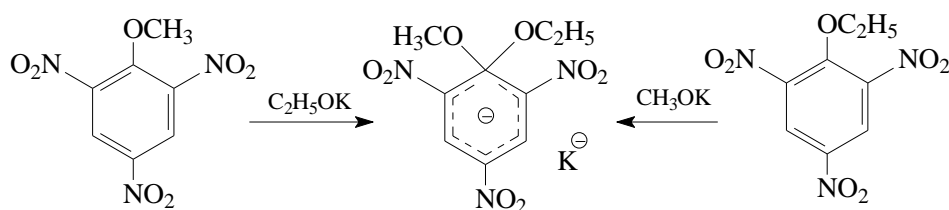
Almashinayotgan X guruhga nisbatan o- yoki p-holatda kuchli elektronaktseptor Y o'rinbosarlar (masalan, $-\text{NO}_2$) mavjud bo'lganda aromatik halqada nukleofil almashinish reaksiyalarini oson amalga oshirish mumkin. Reaksiyaning birinchi sekin boruvchi bosqichida nukleofil zarracha aromatik halqaga bog'lanadi, oraliq mahsulot – intermediat hosil bo'ladi, u delokallanish hisobiga barqarorlashadi:



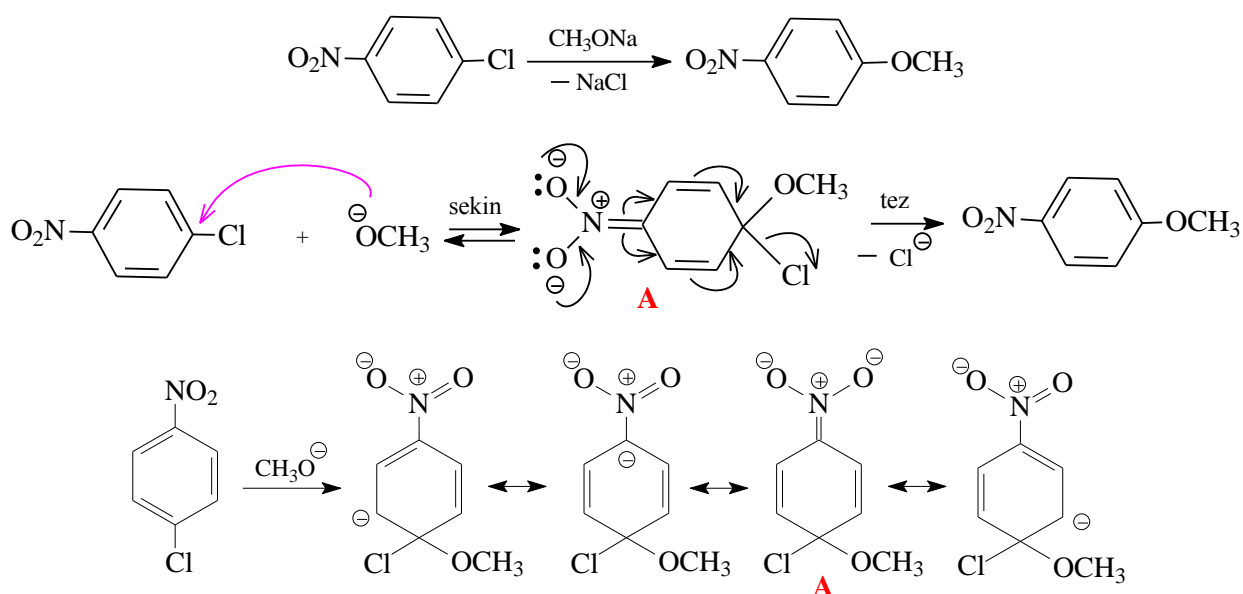
Ikkinchi bosqichda almashtirilayotgan nukleofil guruhning chiqib ketishi hisobiga almashinish mahsuloti hosil bo'ladi:



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

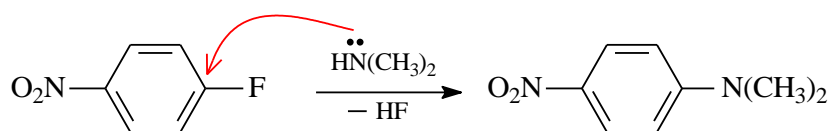


Manfiy zaryadning delokallanishida chiqib ketuvchi guruhga nisbatan *orto*- yoki *para*-holatdagi elektronaktseptor guruh bevosita ishtirok etadi. *Meta*-holatda joylashgan guruhda **A** ga o'xshash (pastdagi sxema) tuzilish mavjud bo'lmaydi. Demak, elektronoaktseptor guruhlar aromatik nukleofil almashinishda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

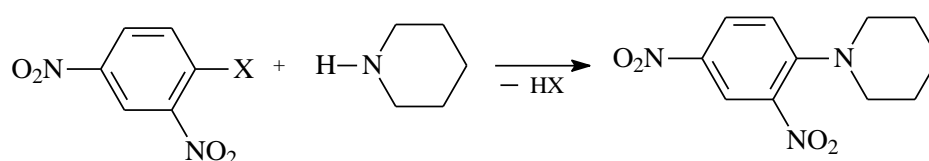


Arenlardagi galogen va alkoksi-guruhlar *orto*- va *para*-holatlarida elektronaktseptor guruhlar mavjud bo'lganida S_NAr mexanizmda nukleofil almashinishga uchraydi. 2- va 4-galogenpiridinlarda ham shunga o'xshash mexanizmda nukleofil almashinish sodir bo'ladi. Aytib o'tilgan reaksiyalar yumshoq sharoitlarda,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

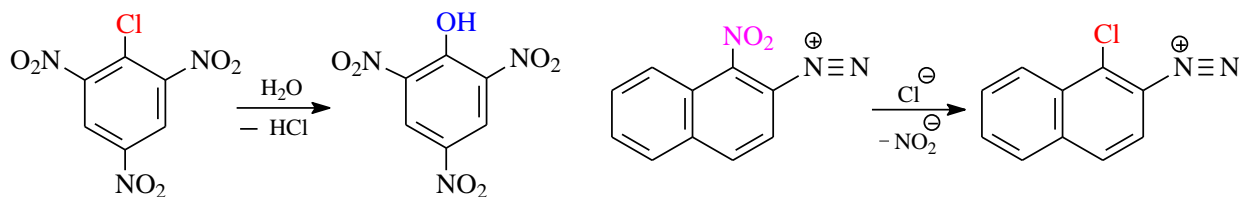
Aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyalarida galogenlardan F atomi oson chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi va bu holat bilan aromatik yadrodagi nukleofil almashinish to'yingan C atomidagi nukleofil almashinish reaksiyalaridan farq qilishini ko'rsatadi.



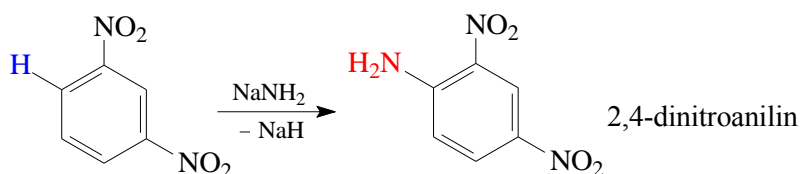
Nukleofil almashinish aromatik halqadagi elektronaktseptor o'rinbosarlar soni ortganda osonlashadi. Shuningdek, reaksiya tezligiga chiqib ketuvchi guruh tabiati keskin ta'sir qilmaydi. Masalan, quyidagi reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruhlar $X = Cl, Br, I, SPh, SO_2Ph, p-O_2N-C_6H_4-O-$ bo'lsa, reaksiya tezliklari 5 martadan ortiq farq qilmaydi.



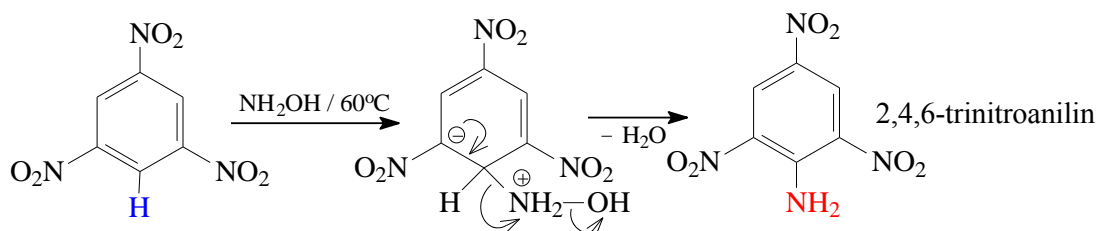
2,4,6-Trinitroxlörbenzoldagi xlor atomining nukleofil almashinishi yanada osonlashadi. Nitro –NO₂ guruh ham chiqib ketuvchi guruh bo'lishi mumkin:



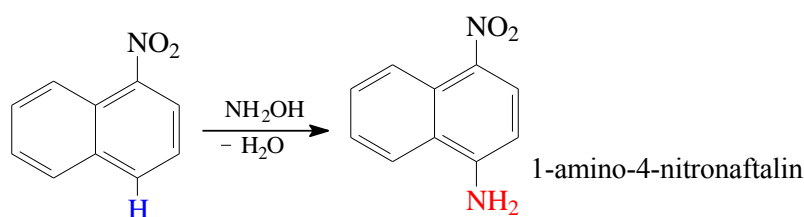
Aromatik halqadagi vodorod atomi ham nukleofil almashadi. Masalan:



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

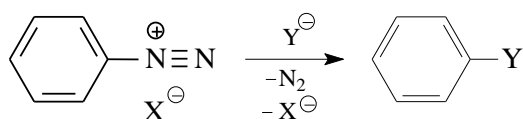


Shu usulda α-nitronaftalindan 1-amino-4-nitronaftalin sintez qilinadi:



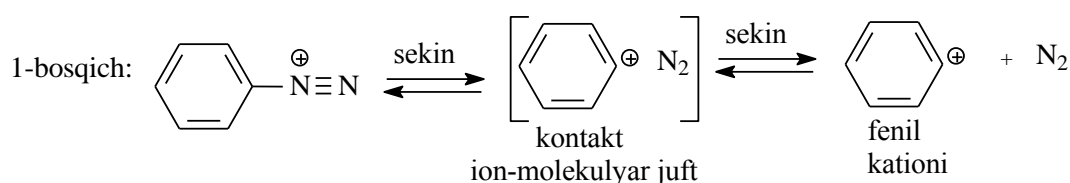
Diazoguruhning nukleofil almashinishi (mexanizm S_N1)

Diazoniy tuzlaridagi N₂ guruhning boshqa guruhlarga almashinish (Zandmeyer) reaksiyalari ko'p uchraydi:

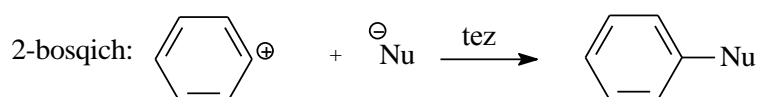


Reaksiya yumshoq sharoitlarda amalga oshadi, chunki kimyoviy inert, energiyasi kam bo'lgan N₂ molekulasi ajraladi. Reaksiya sharoitiga bog'liq holda kovalent C-

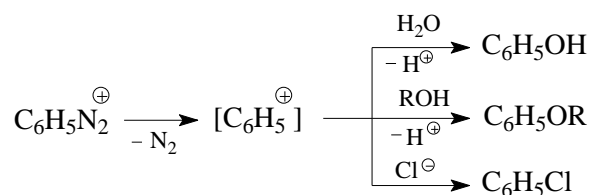
N (benzol halqa C atomi va diazoguruhning N atomi) bog'i *geterolitik* yoki *gomolitik* uzilishi mumkin. Birinchi holda elektron juft azot atomida qoladi – bu *diazoguruhning nukleofil almashinishidir*. Reaksiyada o'ta beqaror, reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan fenil-kationi hosil bo'ladi (sekin boruvchi bosqich), u tezda nukleofil reagent bilan ta'sirlashadi. Aromatik halqadagi diazoguruhning nukleofil almashinishi S_N1 mexanizmida boradi. Masalan, yuqori haroratda diazoni kationi geterolitik dissotsiatsiyalanishidan N_2 va musbat zaryadi aromatik halqa C atomida bo'lgan karboniy ioni (fenil yoki aril kationi) hosil bo'ladi:



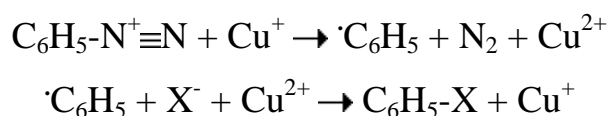
Hosil bo'lgan aril kationining reaksiyon muhitda mavjud bo'lgan nukleofil agent bilan ta'sirlashishi tez sodir bo'ladi:



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



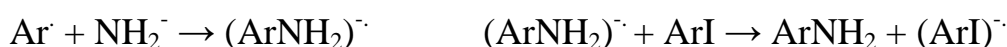
Diazoni tuzlaridagi C-N bog'ning gomolitik uzilishi odatda mis(I) tuzlari yoki Cu kukuni ishtirokida boradi. Bunda Cu(0) yoki Cu(I) elektron donori, Cu(II) oson qaytariladi (3d elektron pog'ona to'ladi). C-N bog'ning gomolitik uzilishida mis musbat zaryadlangan azotga elektron beradi. Reaksiya oxirida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



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

Aromatik S_{RN}1 nukleofil almashinish

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



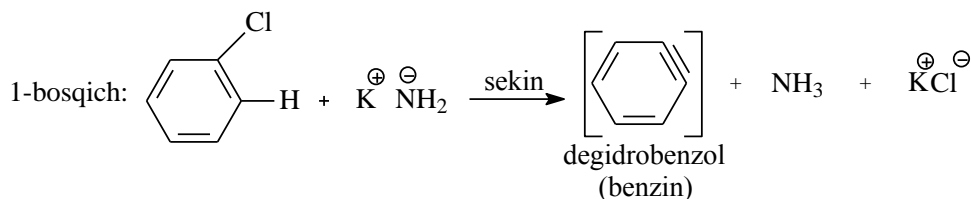
Erkin radikallarni "ushlaydigan" qo'shimcha moddalar (ingibitorlar) qo'shilishi bu turdagi reaksiyalarni yanada sekinlashtiradi. Kuchli elektronoaktseptor guruhlar (-NO₂, -CF₃) reaksiyalarning S_{RN}Ar mexanizmida borishini osonlashtirmasligi bu reaksiyalarning o'ziga xosligidir. Aminoguruh (elektron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

Faollanmagan aromatik birikmalardagi nukleofil almashinish

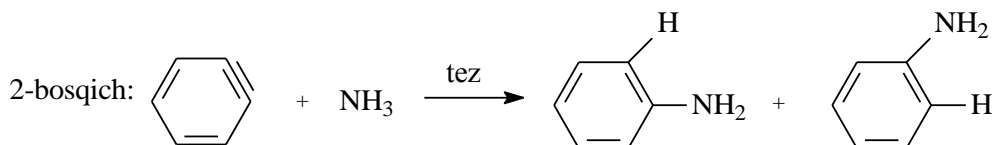
(arin mexanizmi)

Aromatik halqadagi galogen atomi -M yoki -I-ta'sirga ega o'rinbosarlar yordamida faollashgan bo'lmasa, odatda, -OH, -NH₂, -CN guruhlariga yumshoq sharoitlarda almashinmaydi. Masalan, xlorbenzolni 10-15%li NaOH eritmasida gidroliz qilish uchun 350°S gacha qizdirish zarur. Faollanmagan arenlarda almashinish reaksiyalari *tortib olinish-birikish mexanizmida - benzin (arin)*

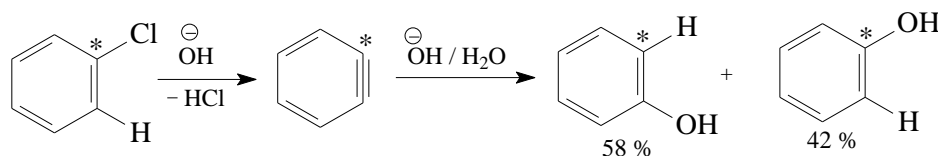
mexanizmida sodir bo'ladi. Dastlab HCl tortib olinganida benzolning 3 bog'li oraliq birikmasi – “degidrobenzol” (“arin”, “benzin”) hosil bo'ladi:



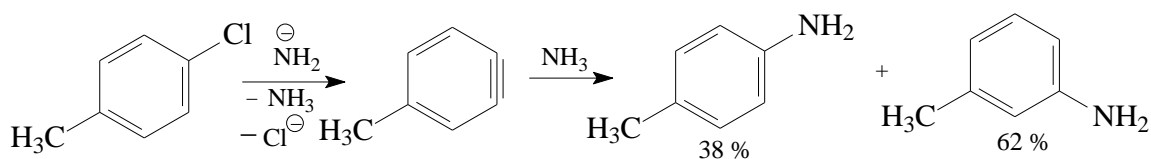
Unga nukleofil birikishi tez sodir bo'ladi:



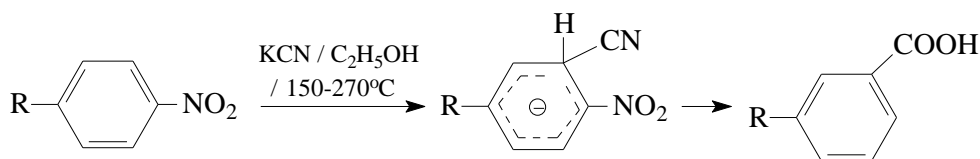
Bu mexanizmning o'ziga xos tomoni shundaki kirib keluvchi guruh chiqib ketuvchi guruhning o'rnini har doim ham egallamaydi. Bu ma'lumotlar C¹⁴ izotopli xlorbenzolning gidrolizi misolidagi tajribalarda isbotlangan.



Biror boshqa o'rinbosar tutgan galogenbenzollardagi galogenning nukleofil almashinishidan izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, p-xlortoluolning suyuq ammiakda NaNH₂ bilan o'zaro ta'siridan *para*- va *meta*-toluidinlar olinadi:

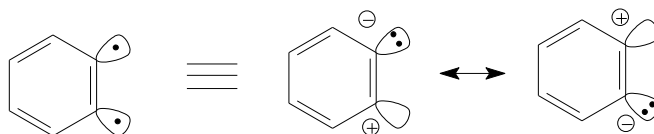


Yangi kirib kelgan guruhning aromatik yadrodagi chiqib ketuvchi guruhga nisbatan qo'shni holatni egallashi *kine-almashinish* deb ataladi. Kine-almashinish ko'pincha oraliq mahsulot sifatida anion σ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, Rixter reaksiyasi:

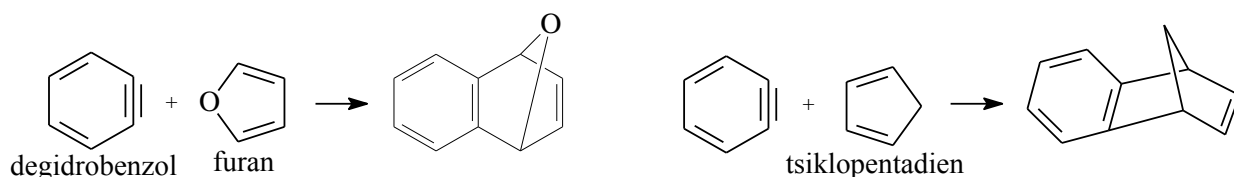


Degidrobenzoldagi uch bog' atsetilendagi uchbog'dan keskin farq qiladi. Aks holda benzol halqasidagi C atomlarining 180° burchak bilan joylashishi uchun juda

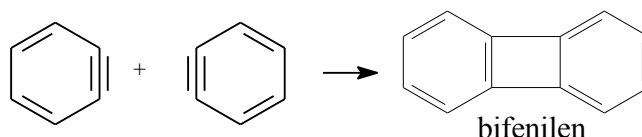
kuchli deformatsiyalanish zarur bo'lar edi. Degidrobenzol hosil bo'lishida aromatik halqaning delokallangan π -orbitallari ishtirok etmaydi, 2ta elektron dastlabki sp^2 -gibrid orbitallarda joylashadi:



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



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



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



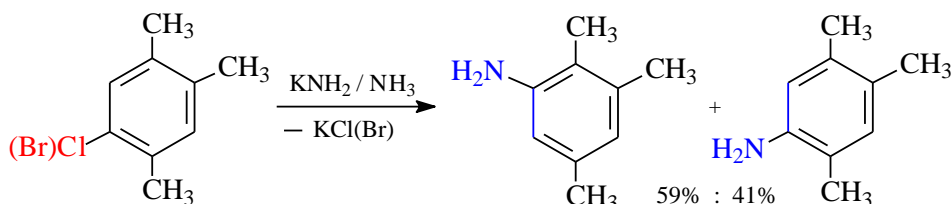
V.F. Jioq (1895-1982)

1949y Nobel mukofoti sohibi V.F. Jioq (Giauque) moddalarning xossalari absolyut nolga yaqin (-272.15°C) haroratlarda o'rgangan. Adiyabatik magnitlanish hisobiga past haroratlarga erishish usulini ishlab chiqqan. Termodinamikaning 3-qoquni, glitserin kristallari va shishaning nisbiy entropiyalari bilan qiziqqan. Kislorodning O^{17} va O^{18} izotoplari mavjudligini isbotlab bergan.

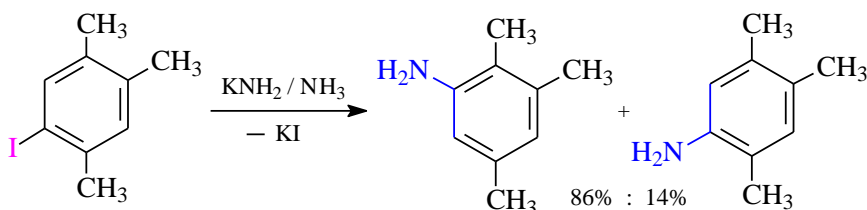
Aromatik halqadagi chiqib ketuvchi galogenga nisbatan *orto*-holatda elektrondonor o'rinbosar mavjud bo'lsa, galogenning almashinish reaksiyasi sodir bo'lmaydi yoki juda qiyin boradi.

Benzin mexanizmda boradigan reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruh bo'lgan galogenlarning reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda kamayadi: $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl} \gg \text{F}$. Bu esa reaksiya mexanizmining bimolekulyar mexanizmdan farq qilishini ko'rsatadi.

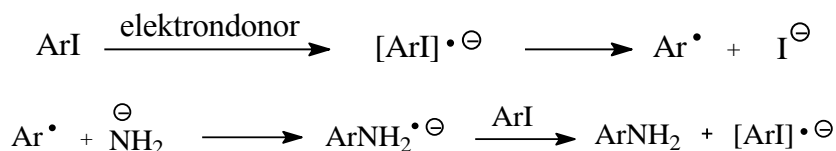
5-Brom- yoki 5-ylor-1,2,4-trimetilbenzollardagi galogenlarning almashinishi ham benzin mexanizmda borib, ikki xil almashinish mahsulotlarini beradi.



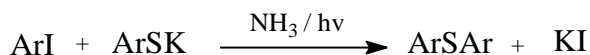
Ammo, yuqoridagilardan farqli o'laroq, 5-yod- va 6-yod-1,2,4-trimetilbenzollar bilan olib borilgan tajribalarda izomerlar nisbati keskin o'zgaradi.



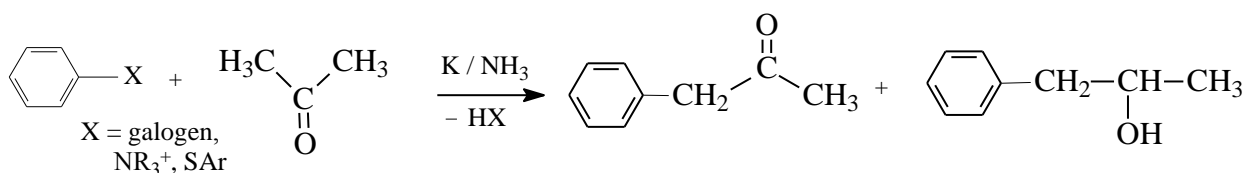
Shuning uchun yodli hosila reaksiyasiga *erkin radikalli* ($S_{\text{RN}}1$) mexanizm taklif etilgan:



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

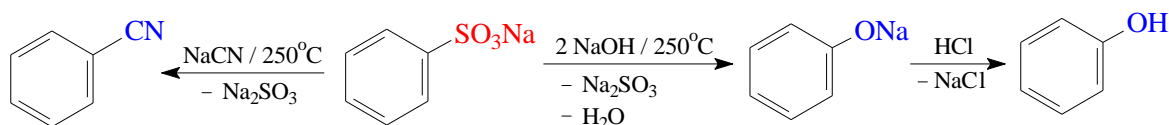


$S_{\text{RN}}1$ mexanizmda boradigan reaksiyalar yordamida faollashgan H atomiga ega birikmalarni C-arillash mumkin:

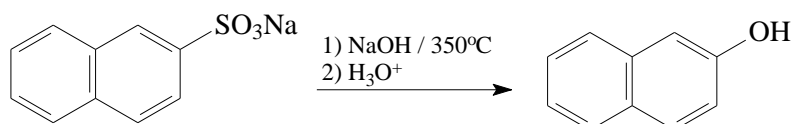


Faollashtiruvchi o'rinbosarlari bo'lmagan aromatik halqadagi elektronaktseptor

sulfoguruhning nukleofil almashinishi katta ahamiyatga ega. Sulfokislotalarning ishqoriy metall tuzlarini ishqorlar va NaCN (KCN) bilan suyuqlantirish orqali fenollar va arilsianidlar olinadi.

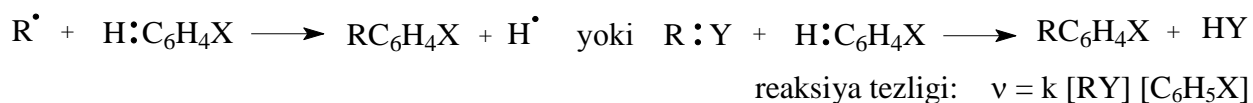


Shu usulda β -naftol ham sintez qilinadi:



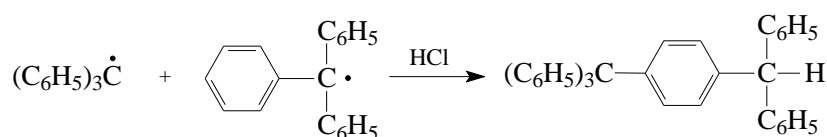
5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish

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:

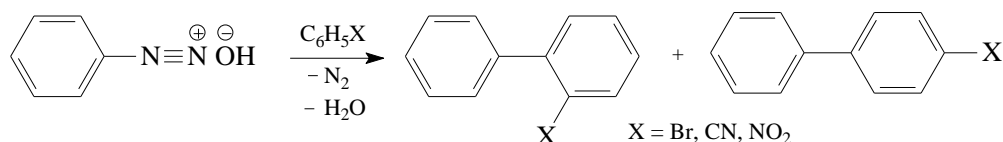


Radikal almashinishda benzol halqasiga neytral radikal hujum qiladi. Ushbu radikal reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi yoki radikal reaksiyaning o'tish bosqichidagina hosil bo'ladi.

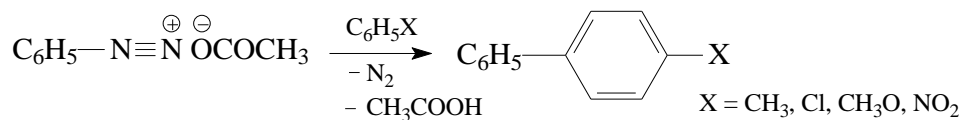
Erkin triarilmetil radikallarining HCl ta'siridagi *avtokatalitik* kondensatsiyasidan p-trifenilmetiltrifenilmetan olingan (Chichibabin):



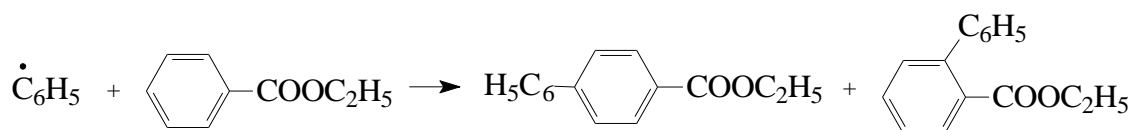
Aromatik radikal almashinish bifenillar sintezida muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin. Masalan, benzol hosilalarini arildiazogidratlar bilan arillashda (Gomberg) o'rinbosar tabiatidan qat'iy nazar o- va p-almashgan birikmalar olinadi:



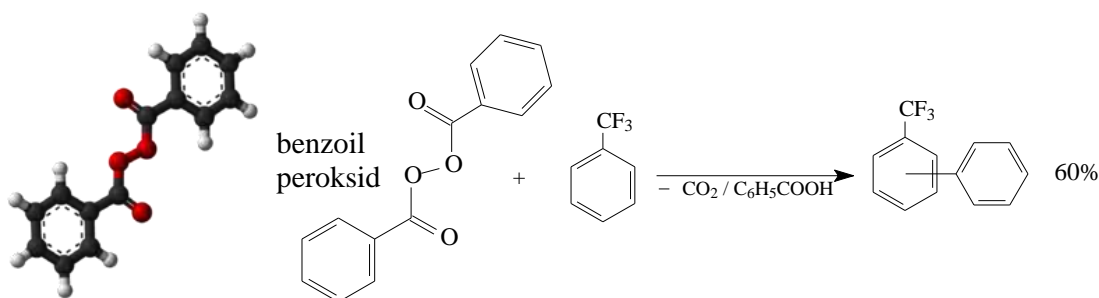
Fenildiazoatsetatning almashgan benzol muhitida parchalanishidan p-almashgan difenil hosil bo'ladi:



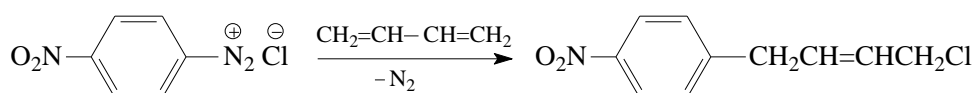
Etilbenzoat eritmasida Cu kukuni ta'sirida yodbenzoldan hosil bo'lgan fenil radikali erituvchi bilan difenil-2- va difenil-4-karbon kislotalarining efirlarini hosil qiladi:



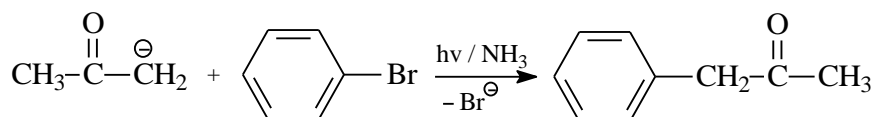
O'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri radikal almashinishda kam bo'ladi. Chunki ular o'tish holati barqarorligiga kam ta'sir qiladi. Aromatik radikal almashinishda odatda barcha mumkin bo'lgan izomerlar aralashmasi olinadi:



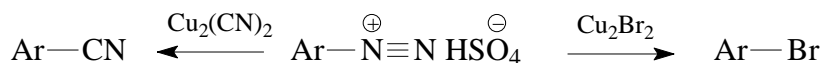
Alkenlarni arillash:



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 diazoniyl 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^+ ioni arilperoksidlar parchalanishini tezlashtirishi aniqlangan:

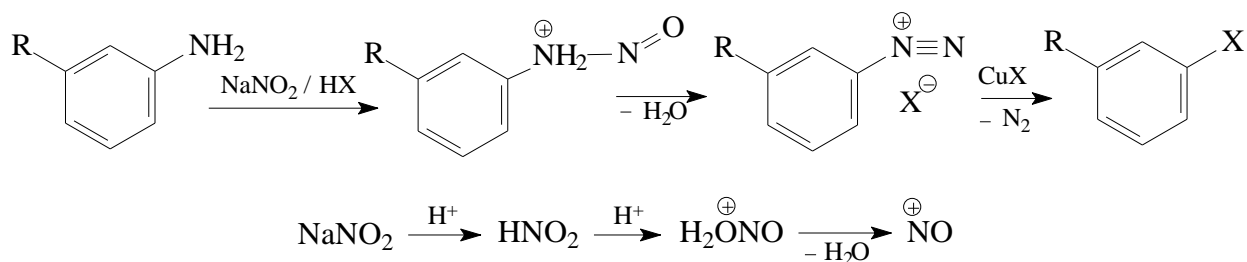


Arilperoksidlar termolizi va Zandmeyer reaksiyasida oraliq mahulot sifatida aril radikali hosil bo'ladi.



Birinchi bosqichda diazoniyl ioni mis(I) ioni bilan qaytariladi va aril radikali hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqichda bu radikal CuX_2 dan galogeni 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:



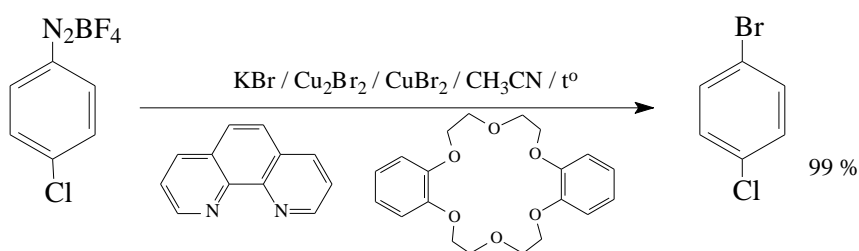
Reaksiyada $^{\oplus}\text{NO}$ kationi aminoguruhga hujum qiladi, so'ngra suv ajralib diazoniyl tuzi, undan azot ajralish natijasida arilgalogenid hosil bo'ladi.

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'rnida arildiazoniyl va simob qo'sh galogenidlarini $\text{Ar-N}^{\oplus} \equiv \text{N}^{\oplus}$ $[\text{HgHal}_3]^{-}$ termik parchalashdan foydalaniladi. Shiman reaksiyasida arildiazoniyl

tetraftorborat tuzlarini nokatalitik (mis tuzi ishlatmasdan) parchalash $\text{Ar-N}\equiv\text{N}^+$ BF_4^- orqali ftorarenlar sintez qilinadi.

Aromatik (yoki geterotsiklik) amin tezda nitrit kisloata tuzi bilan arildiazoniy tuzini hosil qiladi, u mis(I) tuzi ta'sirida arilgalogenidga o'tadi. Bu reaksiya aromatik radikal-nukleofil almashinishdir. Mis tsianidi ishlatilganda benzonitrillar olinadi. Mis tuzlarini tiollarga yoki suvga almashtirilganda tioefirlar yoki fenollar hosil bo'ladi.

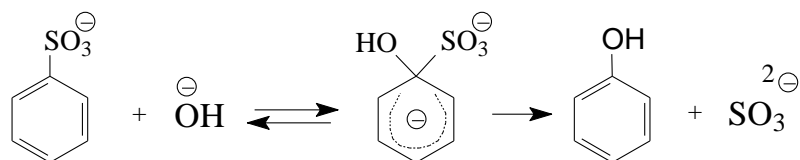
Quyidagi radikal bromlash reaksiyasida fenantrolin – bidentant ligandi va fazalararo katalizator sifatida dibenzo-18-kraun-6 ishlatilgan:



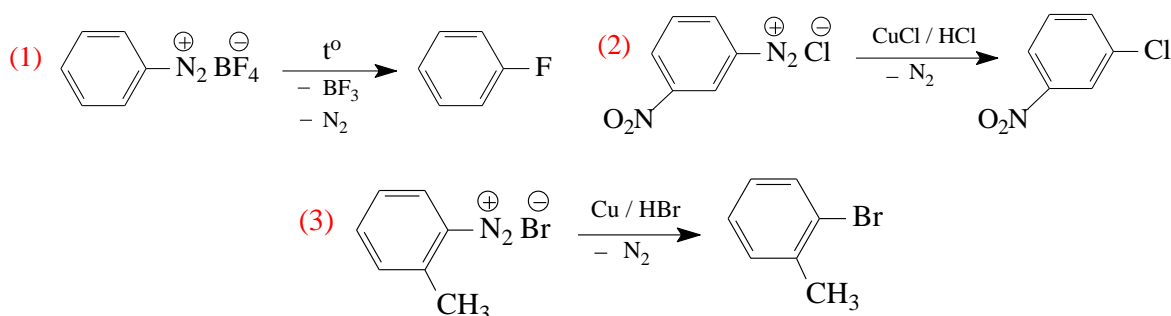
Zandmeyer reaksiyasida reagentlar sifatida amilnitritlar ishlatilishi mumkin. Alkil nitritning aromatik amin bilan galogenli erituvchidagi reaksiyasi aromatik radikal almashinish turiga kiradi, erituvchi tarkibidagi galogen reaksiyada qatnashadi. Arilyodidlar olishda CH_2I_2 , arilbromidlar olishda CHBr_3 erituvchi bo'ladi.

6. Ipso-almashinish

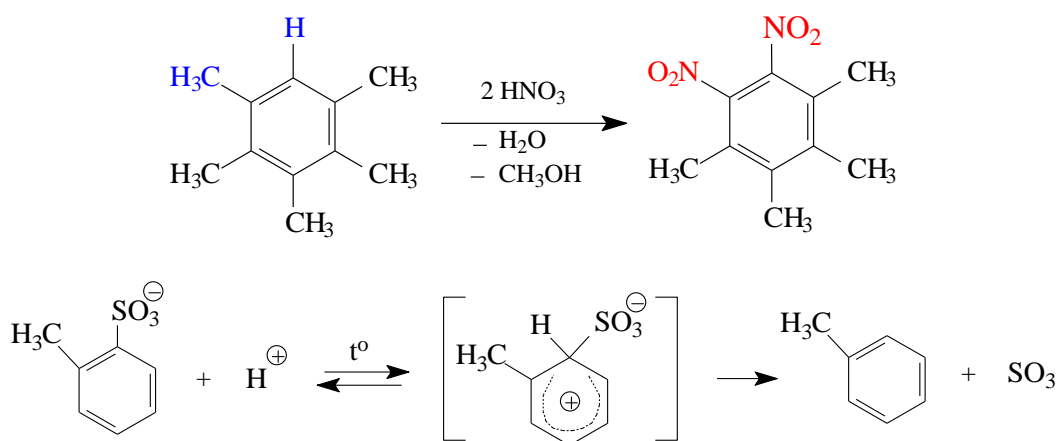
Ipso-almashinish (lot. ipse – o'zi) – aromatik qatordagi almashinishning bir turi bo'lib, bunda molekulada mavjud bo'lgan o'rinbosar boshqa guruhga almashinadi. Vodorod atomining almashinishi ipso-almashinish sifatida qaralmaydi. Ammo boshqa guruhning vodorodga almashinishi *ipso-almashinish*dir. Ipso-almashinish turli mexanizmlarda sodir bo'lishi mumkin. Ipso-almashinishning keng tarqalgan turi bu nukleofil almashinish bo'lib, odatda, reaksiya anion σ -kompleks oraliq mahsulotlari hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, benzolsulfokislotadan fenol sintez qilish yoki *Smayls qayta guruhlanishida* ipso-almashinish kuzatiladi:



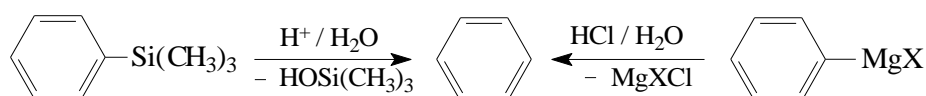
Ipso-almashinish oniy (diazoniy, galogenoniy va b.) guruhlarida oson sodir bo'ladi, chunki bunda chiqib ketuvchi guruh sifatida neytral molekula qatnashadi. Masalan, Balts-Shiman (1), Zandmeyer (2) va Gatterman (3) reaksiyalari:



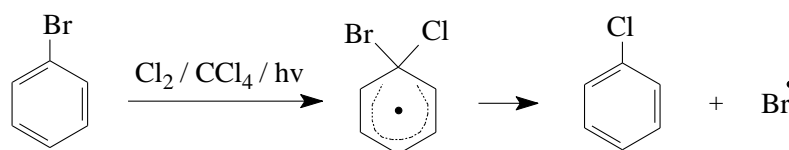
Ipso-almashinish ba'zan elektrofil almashinishda ham kuzatiladi, oraliq mahsulotlar sifatida kation σ -komplekslar hosil bo'ladi. Masalan, benzol hosilalarini nitrolash, arilsulfokislotalarni protodesulfolash:



Elementorganik birikmalar qatoridagi proton ishtirokida elementni chiqarib yuborishda (protodemetallash) ipso-almashinish sodir bo'ladi:

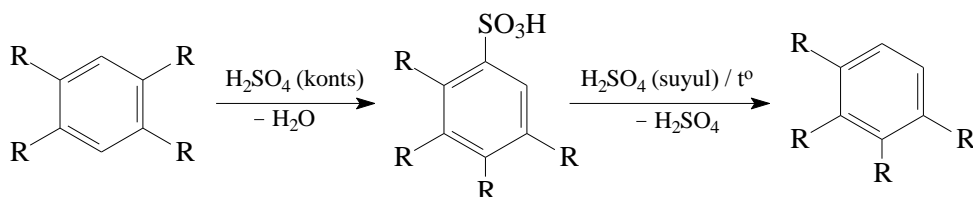


Aromatik birikmaga erkin radikallarning ta'siri ham ipso-almashinish bilan boradi:



Polialkil- yoki poligalogenbenzollarga H_2SO_4 ta'sirida aromatik halqa sulfolanadi va bir vaqtning o'zida qayta guruhlanish sodir bo'ladi (Yakobsen

reaksiyasi). Sulfoguruhni 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:



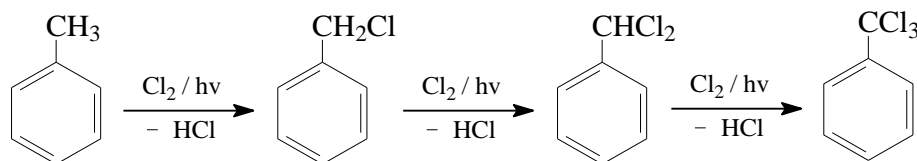
Reaksiyada sulfoguruh alkil- guruhlardan biriga ipso-almashinadi, ajralgan guruh boshqa holatga ko'chib o'tadi. Bunday reaksiyalarda 4tadan kam bo'lmagan o'rinbosar tutgan benzol hosilalari qatnashadi. Aromatik yadroda uzun zanjirli alkil o'rinbosarlari bo'lganda ularning olefinlar shaklida ajralishi sodir bo'ladi.

Ipso-almashinish geterotsiklik birikmalar qatorida ko'p uchraydi.

7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari

Benzol alkan va tsikloalkanlarga xos bo'lgan Cl_2 yoki Br_2 ta'siridagi radikal almashinishga uchramaydi. Benzolga xlorning radikal birikishi energetik jihatdan qulay hisoblanadi. Reaksiyada geksaxlortsiklogeksan hosil bo'ladi.

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

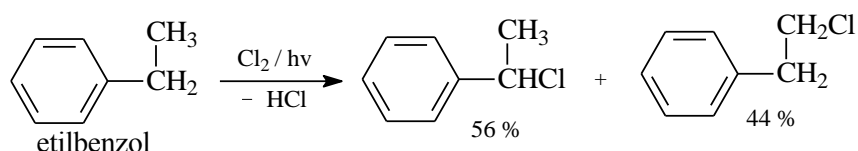


Benzol va toluolning reaksiyalaridagi keskin farq benzil $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$ radikalining fenil $^\bullet\text{C}_6\text{H}_5$ radikaliga nisbatan yuqori barqarorlikka ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Benzil radikalining p-orbitalidagi toq elektron benzol halqasidagi π -elektronlar bilan tutashishda qatnashadi. Benzil radikalining barqarorligi allil radikaliga o'xshash bo'ladi.

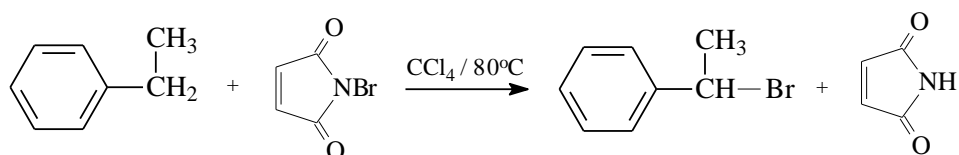
Yon zanjirda sodir bo'ladigan vodorodning almashinish reaksiyalari radikal almashinish reaksiyalari bo'lib, aromatik halqaga nisbatan α -C atomida oson amalga oshadi. Organik peroksidlar ishtirokida va UB-nur ta'sirida reaksiya tezligi

ortadi. Reaksiyaning keyingi bosqichlarida yon zanjirning α -holatidagi boshqa vodorod atomlari ham xlorga almashinishini amalga oshirish mumkin.

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



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

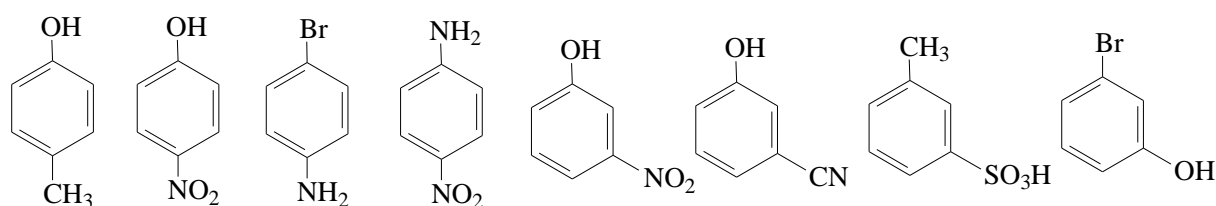


Xlorlash va bromlash selektivligining farqi atomar xlor va bromlarning reaksiyon qobiliyati har xilligi bilan tushuntiriladi.



Savol va topshiriqlar:

1. Quyidagi birikmalarni o'rinbosarlarining kelishilgan va kelishilmagan orientatsiyasiga asoslanib guruhlariga ajrating:



2. Toluolning AlCl_3 katalizatori ishtirokidagi etilxlorid va atsetilxlorid bilan reaksiyalarining mexanizmini taklif eting. Nima uchun birinchi reaksiyada di- va trietiltoluollar ham hosil bo'ladi, ikkinchi reaksiya esa monoatsetiltoluol hosil bo'lish bosqichida tugallanadi?

3. Etilbenzolni berilgan sharoitlarda nitrolash reaksiyalarining tenglamalarini yozing:

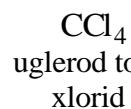
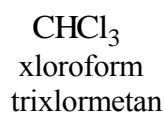
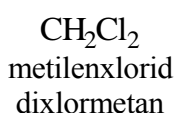
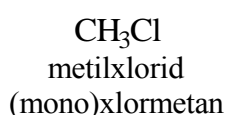
a) 63% $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (konts) b) 10% HNO_3 qizdirish, bosim. Ularning mexanizmlarini keltiring.

3-QISM. UGLEVODORODLARNING HOSILALARI

11 Bob. UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

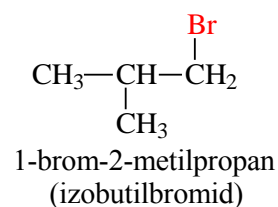
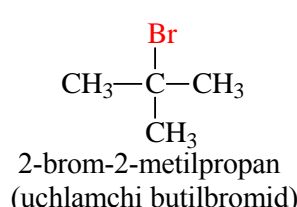
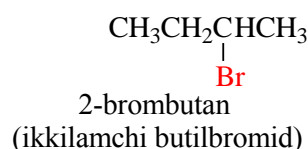
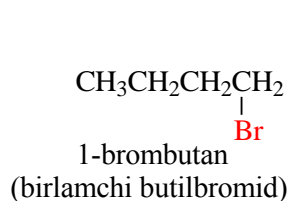
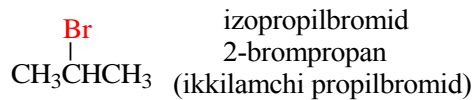
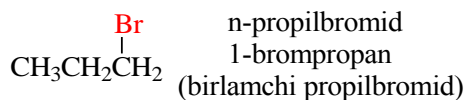
To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

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:

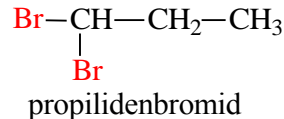
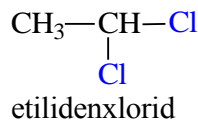
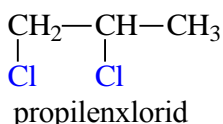
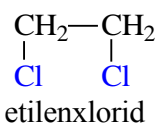
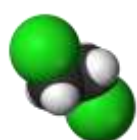


1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi

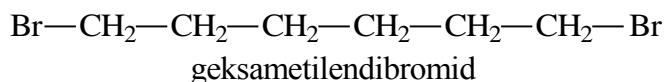
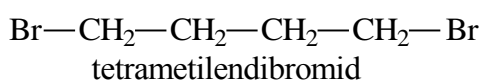
Monogalogenli to'yingan uglevodorod hosilalari *alkilgalogenidlar (galoidalkanlar, alkylhalides)* ham deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Alkilgalogenid gomologik qatorining uchinchi vakilidan boshlab izomeriya vujudga keladi. Ularga galogen atomining holati va uglerod skeleti izomeriyalari xos:



Vitsinal (qo'shni) uglerod atomlarida galogenlar bo'lgan II 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:

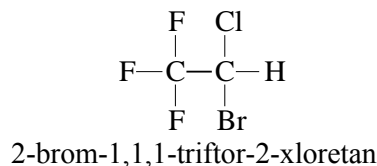
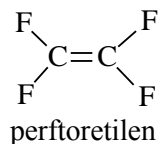
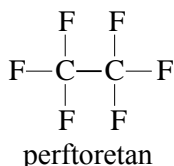


Metilen guruhlaridan iborat uglerod zanjirining oxirlarida galogenlar bo'lgan digalogenli hosilalarni nomlashda metilen guruhlar sonidan ham foydalaniladi:

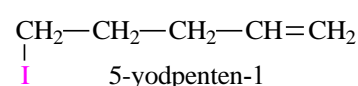
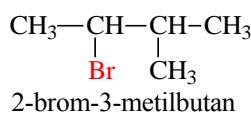
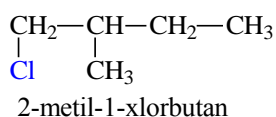
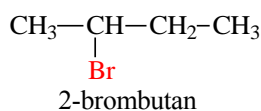


Barcha H atomlari galogenlarga almashgan uglevodorodlar

pergalogenosilalar deyiladi:

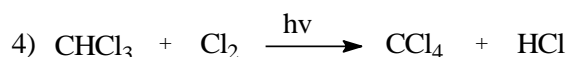
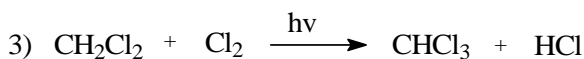
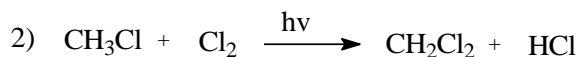
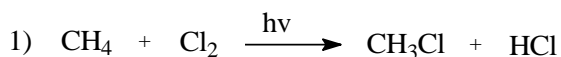


Sistematik nomenklaturaga ko'ra galogenli hosilalarni nomlashda uglevodorod nomi oldidan galogen va uning o'rnini keltiriladi. Uglevodorod tarkibida qo'sh bog' bo'lsa, asosiy zanjirni raqamlash qo'sh bog' yaqin tomondan boshlanadi:

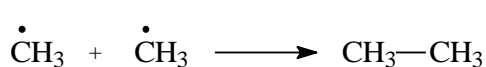


2. Olinish usullari

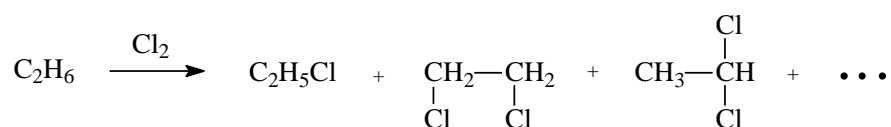
1. Yorug'lik nuri ta'sirida to'yingan uglevodorodlarning galogenlar bilan reaksiyasi. Reagentlar nisbatiga bog'liq holda bu reaksiya bir va bir necha bosqichlarda borishi mumkin.



Qo'shimcha reaksiyalarda zanjir uzilishi va hosil bo'lgan birikmaning xlorlanishi 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 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. Quyida metanni galogenlash bosqichlarining entalpiyalari keltirilgan:

Bosqich	Reaksiya	ΔH° , kkal/mol			
		F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
1. Zanjirning boshlanishi	$\text{Hal}_2 \longrightarrow 2 \text{Hal}^\bullet$	+37	+58	+46	+36
2. Zanjirning o'sishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HHal}$	-33	+1	+16	+33
	$\text{CH}_3^\bullet + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hal} + \text{Hal}^\bullet$	-71	-26	-24	-20
3. Zanjirning uzilishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{Hal}^\bullet \longrightarrow \text{Hal}_2$	-37	-58	-46	-36
Reaksiyaning umumiy entalpiyasi		-104	-25	-8	+13

“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 414kJ/mol, 339kJ/mol. Bunda jarayonning umumiy energetik effektini baholash kerak bo'ladi. Cl-Cl bog'ining gomolitik uzilish energiyasi 243kJ/molni tashkil qiladi,

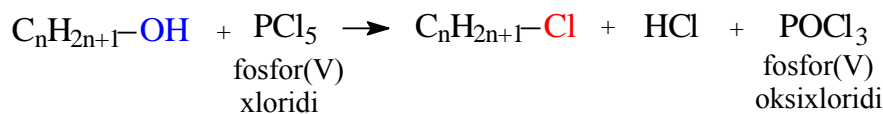


C-H bog'ning uzilish energiyasi 414kJ/mol, mahsulotlarda H-Cl va C-Cl bog'lari hosil bo'lish energiyalari 431 va 326kJ/mol. Reaksiyaning energetik effekti: $(431+326) - (243+414) = +100\text{kJ/mol}$. O'ngdagi reaksiya uchun bu qiymat:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{reaksiya}} &= \Delta E_{\text{mahsulot}} - \Delta E_{\text{dastlabki moddalar}} = (2E_{\text{C-Cl}}) - (E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{C-C}}) = \\ &= (2 \times 326) - (243 + 339) = 70\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Demak, energetik effekti yuqori bo'lgan chapdagi reaksiya amalga oshadi.

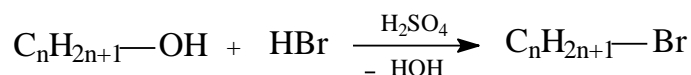
2. Galogenli hosilalarni spirtlarga fosfor yoki oltingugurt galogenidlari, vodorod galogenidlar ta'sirida ham olish mumkin:



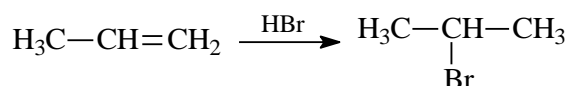
Hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalarning gaz holda bo'lishi va ularning reaksiya jarayonidan oson chiqib ketishi sababli spirtlarning tionilxlorid SOCl_2 bilan reaksiyasini olib borish qulaydir.



Spirtning vodorodgalogenid (yuqori konsentratsiyali) bilan ta'siri suv tortib oluvchi moddalar (ZnCl_2 yoki H_2SO_4) ishtirokida oson boradi.



3. Alkenlarga vodorodgalogenidlarning birikishi. Nosimmetrik alkenlarga birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi.



Alkenlarga HF ning birikish reaksiyasi amalda sodir bo'lmaydi, balki alkenning polimerlanishi kuzatiladi.

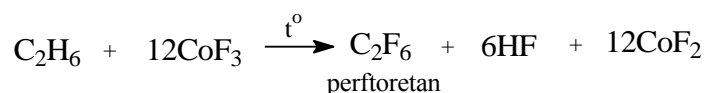
4. Alkilftoridlarni olishda yodli hosilalarga kumush ftorid ta'sir ettiriladi.



Sovutish moslamalarida ishlatiladigan xlordiftormetan (*freon*) va dixlordiftormetanlarni (*freon-12*) olish quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:



Perftoralkanlarni olishda CoF_3 dan foydalaniladi:



Ma'lumki alkilgalogenidlardan alkilftoridlarni odatdagi reaksiyalarda olishda qiyinchiliklar yuzaga keladi. Chunki ftorid ioni boshqa galogenid ionlariga nisbatan katta elektron zichlikka ega. Ammo katalizator sifatida SbF_5 ishlatib buni bartaraf etish mumkin. Bu kuchli elektrofil katalizator ftordan tashqari galogenlar bilan kuchli ta'sirlashadi.



Yuqoridagi printsipt asosida toluolsulfokislolaning alkil efirlariga ishqoriy metall ftoridlarining glikol (dielektrik doimiysi 41.2) eritmasidagi (150-200°C) ta'siridan laboratoriyada alkilftoridlar olinadi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

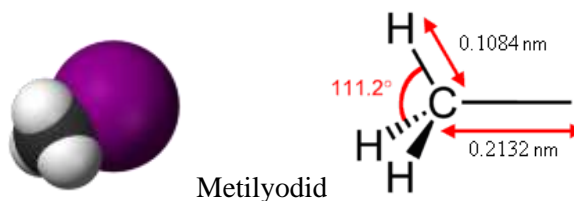
Molekulyar massasi kichik bo'lgan gomologik qatordagi dastlabki alkilgalogenidlar gaz moddalardir. Keyingi vakillari esa suyuq va qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Galogenli hosilalardagi galogenning atom massasi ortishi bilan ularning nisbiy zichligi ham ortadi. Organik birikmalar ichida zichligi eng katta bo'lganlari CH_2I_2 (3.325g/ml), CHI_3 , (4.008g/ml), CCl_4 (4.32g/ml) lardir. Uglerod 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 kislota ishtirokida bromid tuzlari ta'sirida yuqori unum bilan olinadi. Don omborlarida donni zararkunandalardan himoya qilishda ishlatiladi.

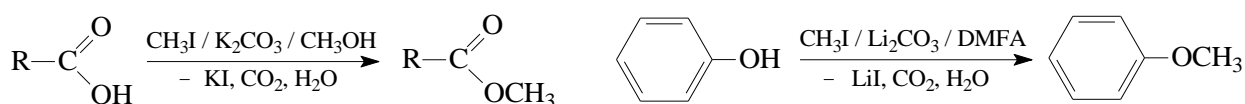
Metil yodid CH_3I (*yodmetan*) og'ir uchuvchan suyuqlik, uzoq saqlanganida yoki yorug'lik ta'sirida sarg'ayadi, I_2 ajraladi. Buning oldini olish uchun mis sim solingan qoramtir idishlarda saqlanadi. Organik sintezda metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi. Guruchning oz miqdorda metilyodid chiqarishi aniqlangan.



Metanolning PI_3 fosfortriyodid yoki HI bilan, dimetilsulfatning KI bilan CaCO_3 ishtirokidagi reaksiyasidan, metiltozilatga 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.

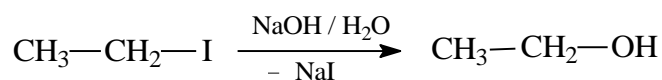


Yodidlar nukleofil reaksiyalarda "yumshoq" reagentdir. Ulardagi radikal yod bilan zaif bog'langan, C-I bog'i oson qutblanadi. Masalan, tiotsianatni CH_3I ta'sirida alkilash S atomiga ketib CH_3SCN hosil bo'ladi, bunda N atomining alkilash mahsuloti CH_3NCS hosil bo'lmaydi. 1,3-Dikarbonil birikmalarning enolyatlarini metillash zaryadning O atomida to'plangan bo'lishiga qaramasdan C atomida sodir bo'ladi. Metil yodid osonlik bilan metilmagniy yodidni hosil qiladi; CH_3I sezilarli kantserogen ta'sirga ega, u sichqon jigarida tezda S-metilglutationni hosil qiladi. CH_3I bilan nafas olish ayniqsa xavfli: o'pka, jigar, buyrak va markaziy nerv tizimi zararlanadi. Teriga davomiy tegishi natijasida uni kuydiradi.

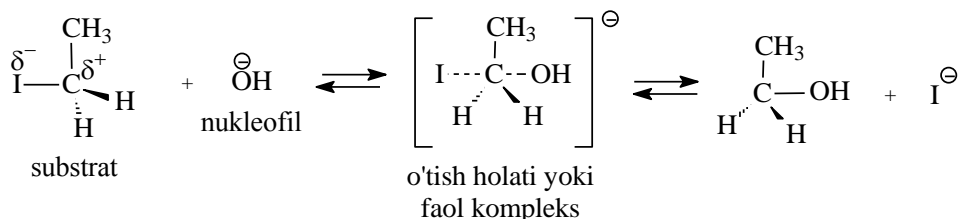
Galogen atomining $-\text{I}$ induktiv ta'siri natijasida alkilgalogenidagi uglerod atomining elektron zichligi kamayadi. Bu esa alkilgalogenidlarning reaksiya qobiliyatini belgilaydi. Alkilgalogenidlar odatda qutbli molekulalardir. Ma'lumki bog'ni hosil qilgan atomlarning o'lchami katta bo'lib, ularning elektron qavatlarini harakatchan bo'lsa, bog'ning qutblanuvchanligi yuqori bo'ladi. Ushbu C-F, C-Cl, C-Br, C-I bog'lardagi qutblilik farqi kam bo'lsada, C-I bog'i qutblanuvchanligi C-F niki bilan keskin farq qiladi. Shunga muqobil ravishda barcha nukleofil

almashinish reaksiyalarida yodli hosilalar faol bo'ladi, ftorli hosilalar esa amalda reaksiyaga kirishmaydi. Maxsus sharoitlar yuqorida aytib o'tildi.

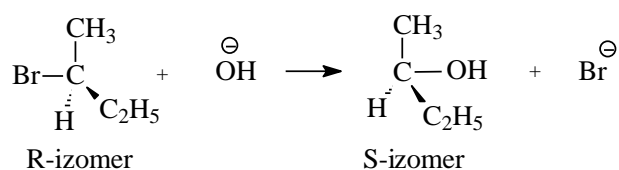
1. Ishqorli suv ta'sirida alkilgalogenidlarning gidrolizidan spirtlar hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlarda reaksiya *bimolekulyar nukleofil almashinish* (бимолекулярное нуклеофильное замещение, S_N2 Substitution Nucleophilic Bimolecular) mexanizmda boradi.



Manfiy zaryadlangan gidroksil guruh HO⁻ (nukleofil) qisman musbat zaryadlangan C atomiga chiqib ketuvchi yodga nisbatan qarama-qarshi tomondan hujum qiladi. Hujumga uchragan C atomi sp³ dan sp²-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 $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}][\text{OH}^-]$:

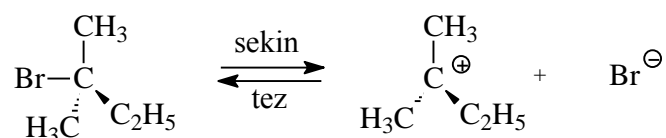


Reaksiyaning aynan shunday tarzda borishini stereokimyoviy (fazoviy) o'zgarish bilan isbotlanadi. Masalan, substrat sifatida optik faol R-fazoviy izomer galogenid olinsa, gidrolizdan keyin konfiguratsiyaning qarama-qarshisiga aylanishi (*Valden aylanishi*, *Вальденовское обращение*, *Valden inversion*) hisobiga S-fazoviy izomer spirt hosil bo'ladi:

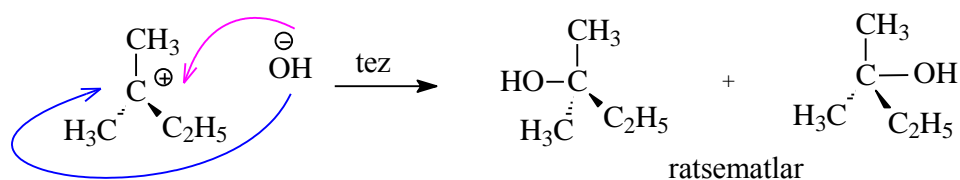


Uchlamchi alkilgalogenidlarda nukleofilning hujumiga o'lchami katta bo'lgan guruhlar to'sqinlik qiladi. Natijada jarayon boshqa mexanizmda boradi. Dastlab

uchlamchi galogenli hosila qisman, sekinlik bilan dissotsiatsiyalanadi. Hosil bo'lgan tekis butil-kationi nukleofil zarracha bilan tezda reaksiyaga kirishadi. Bu holda reaksiya tezligi faqat dissotsiatsiyalanish jarayoniga, ya'ni reaksiyon muhitdagi butil-kationning hosil bo'lish tezligiga bog'liq bo'ladi. Reaksiya *monomolekulyar nukleofil almashinish* (мономолекулярное нуклеофильное замещение, S_N1 Substitution Nucleophilic Monomolecular) mexanizmda boradi. Birinchi bosqich:



Ikkinchi bosqich:



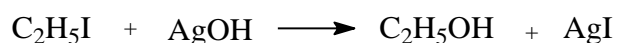
Xulosa: alkilgalogenidlarning S_N1 yoki S_N2 mexanizmda reaksiyaga kirishishi molekuladagi radikal tabiatiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liq. S_N2 reaksiya uchun tezlik ifodasi: $v = k \cdot [\text{substrat}] \cdot [\text{nukleofil}]$.

S_N2 reaksiya tezligi birlamchiR > ikkilamchiR > uchlamchiR qatorida kamayadi.

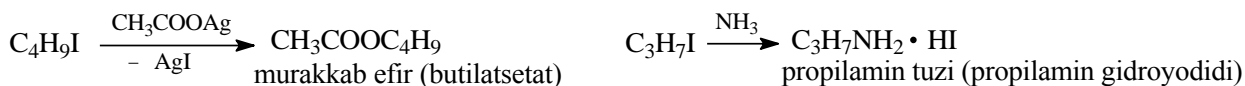
Nukleofilning kuchli bo'lishi va uning konsentratsiyasining yuqoriligi ham S_N2 mexanizmda reaksiya borishiga ijobiy ta'sir qiladi.

S_N1 reaksiya tezligi allil ≥ benzil > uchlamchiR > ikkilamchiR > birlamchiR 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: $v = k \cdot [\text{substrat}]$

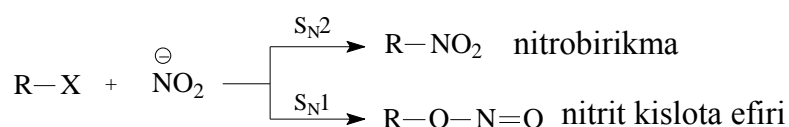
Alkilgalogenidlarga (RCl, RBr, RI) yangi tayyorlangan AgOH ta'sirida ham spirtlar hosil bo'ladi.



2. Alkilgalogenidlar boshqa nukleofillar bilan ham nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan:



Tsianid, 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 kislota efirlari olinadi:



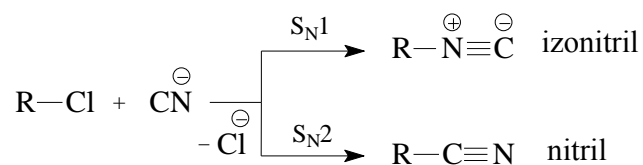
Kornblyum qoidasi: $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning elektron zichligi eng yuqori bo'lgan (elektromanfiyligi katta atom) reaksiyon markazi ta'sirlashadi. $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning nukleofilligi yuqori (qutblanuvchanligi 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 kislota efiri hosil bo'ladi. $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiya oson qutblanuvchan N atomida ketib RNO₂ nitrobirikma olinadi.

Demak, reaksiya mexanizmini o'zgartirgan holda 2ta reaksiyon markazning nisbiy reaksiyon qobiliyatini o'zgartirish mumkin bo'ladi.

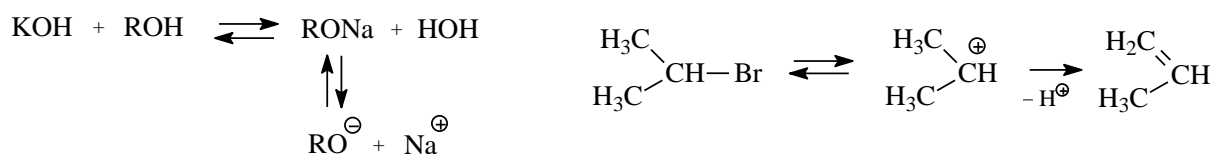
Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli alkilgalogenidlarning NaNO₂ bilan DMFA (DMSO) eritmasidagi reaksiyasida ($\text{S}_{\text{N}}2$) asosan nitrobirikma hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlarning AgNO₂ bilan protonli erituvchilardagi reaksiyasida ($\text{S}_{\text{N}}1$) asosan nitrit kislota efirlari 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 tsianid-anioni alkilxloridlar bilan nitril va izonitrillarni hosil qiladi:



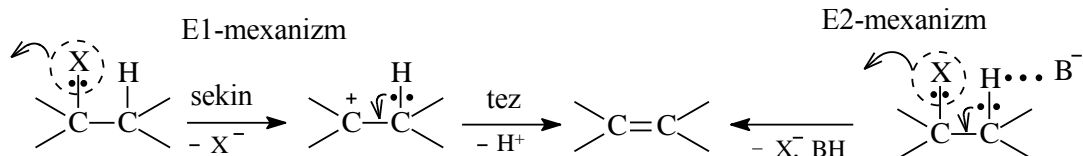
Bu anionning radiusi nisbatan katta bo'lgan uglerod atomida nukleofillik yuqori, elektromanfiyligi katta azot atomida esa elektron zichlik yuqori bo'ladi.

3. Ishqorlarning spirtli eritmaları 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:



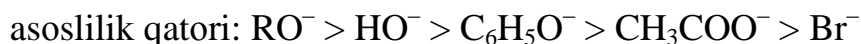
Karbokationlar barqarorligining kamayishi (uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi qatorida) bilan ularning E1-mexanizmdagi reaksiya qobiliyati ham kamayadi. E2-mexanizmdagi reaksiya esa bir bosqichda boradi. Bunda H^+ ning asos bilan ajralishi va chiqib ketuvchi X guruhning ajralishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

Birlamchi alkilgalogenid va spirtlar uchun almashinish, uchlamchilari uchun esa β -elimirlanish 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.

S_N1 , S_N2 , E1, E2 reaksiyalarning ketish sharoitlari quyidagicha:

S_N1	S_N2	E1	E2
Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid	Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid
Kuchsiz nukleofil	Kuchli nukleofil	Kuchsiz asos	Kuchli asos
Qutbli protonli erituvchi	Qutbsiz aproton erituvchi	Qutbli erituvchi	Qutbsiz erituvchi

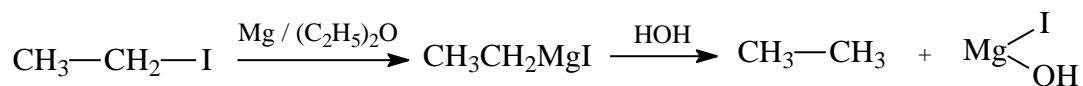
Asoslilik birikmaning protonni biriktirish qobiliyati, *nukleofillik* esa karbokationni biriktirish (juft elektronni berish) qobiliyatidir. Bu tushunchalar o'xshash bo'lsa ham aynan bitta tushuncha emas. Masalan:



Asoslilik elektron juftni H^+ ga berish bilan, *nukleofillik* esa elektron juftni boshqa atomga (ko'pincha C atomiga) berish bilan aniqlanadi. Asoslilik termodinamik, nukleofillik esa kinetik kattalikdir. Asoslilik fazoviy omillarga unchalik bog'liq emas, nukleofillik esa fazoviy omillarga nisbatan juda ta'sirchan bo'ladi.

5. Vyruts reaksiyasida dastlabki alkilgalogenidga Na ta'siri nisbatan 2 marta ko'p sondagi uglerod atomlariga ega alkan hosil bo'lishiga olib keladi.

6. Grinyar reaktivi (magniyorganik birikmalar) alkilgalogenidlarga absolyut etil efiri (yoki TGF) eritmasida Mg ta'sir ettirib olinadi. Metalorganik birikmalar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib, ko'pgina sintezlarda ishlatiladi. Masalan, ularni suv yoki faol vodorodli birikmalar bilan parchalanganda uglevodorodlar olinadi.



4. Galogenli hosilalarning tuzilishini aniqlash

Galogenli birikmalarga sifat reaksiyasi: rangsiz alanga beruvchi Cu sim (olovda cho'g'languncha qizdirib sovutilgan) yordamida modda olovga tutiladi, bunda alangada **yashil** rang paydo bo'lishi uning tarkibida galogen borligini

isbotlaydi (Beylshteyn reaksiyasi). Modda spirtli eritmada Na metalli 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.

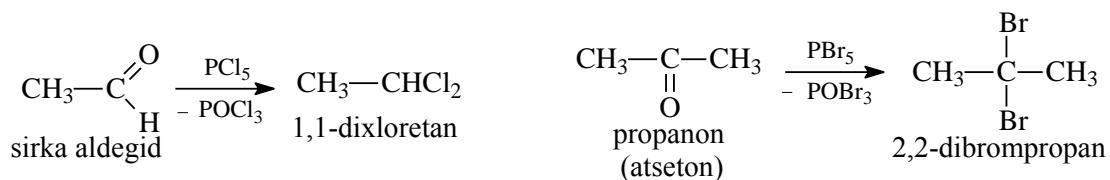
Xlorli hosilalar UB-spektrida 172nm , bromli hosilalar 204nm , yodli hosilalar esa 257nm sohalarida namoyon bo'ladi.

Galogenlarning *dezekranlovchi effekti* ta'sirida ayni uglerod atomidagi protonga tegishli k.s. ^1H YaMR-spektrida 3m.u. gacha kuchsiz maydon tomon siljiydi. 1-Yodpropandagi $\text{CH}_2\text{-I}$ guruhi protonlari 3.17m.u. (t., $J=6.8\text{Gts}$), markaziy CH_2 guruh protonlari 1.86m.u. (seksitet, $J=6.8\text{Gts}$), CH_3 guruh protonlari esa 1.02m.u. sohasida triplet shaklida kuzatiladi.

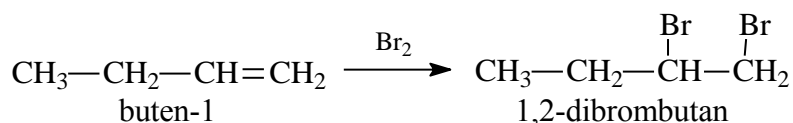
5. Di- va poligaloidli hosilalar

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 0.139nm , CHF_3 da 0.133nm ga teng. Bog' uzunligining qisqarishi sababli poligalogenli hosilalarning reaksiya qobiliyati alkilgalogenidlarga nisbatan kam bo'ladi. Ularning $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalariga kirishish qobiliyati ortadi.

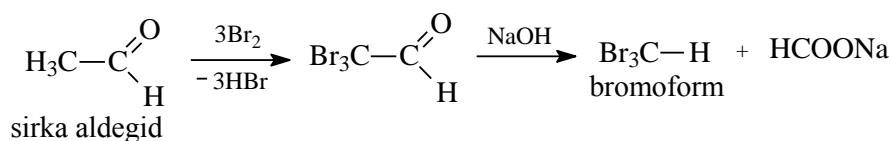
1. Bitta uglerod atomida 2ta galogen tutgan (*gem-*) digalogenli hosilalar sintez qilishning umumiy usuli aldegid yoki ketonlarga PCl_5 (yoki PBr_5) ta'sir ettirishdir. Bu reaksiyalar faolligi kam bo'lgan PCl_3 va PBr_3 lar bilan bormaydi:



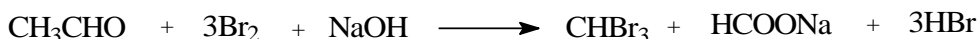
2. Alkenlarga galogenlar birikishidan vitsinal digalogenalkanlar hosil bo'ladi:



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. Perftoruglevodorodlar yuqori temperaturalarda (500°C gacha), kislotaga, ishqor va oksidlovchilarga ta'siriga nisbatan sezilarli darajada barqaror bo'ladi.

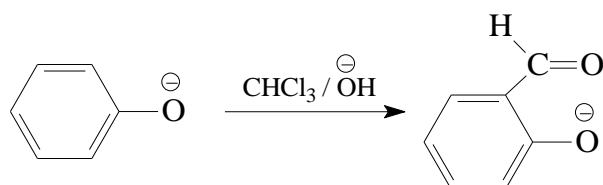
Metilencilorid (dixlorometan) CH_2Cl_2 yonmaydigan, oson uchuvchan suyuqlik, qayn.T. 40°C , suyuq.T. -96°C , erituvchi sifatida ishlatiladi, suvda erimaydi:



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:

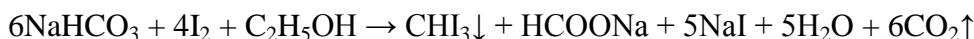


Xloroform organik birikmalar tarkibiga dixlorokarbon CCl_2 guruhini kiritishda (organik sintezda) ham ishlatiladi. Unga fazalararo kataliz sharoitida ishqorning suvli eritmasi ta'sir ettirilsa $:\text{CCl}_2$ hosil bo'ladi. U fenol (pirrol va indol)larni *orto*-formillashda qo'llaniladi. Reaksiya natijasida aromatik aldegidlar olinadi (Reymer-Timan reaksiyasi).

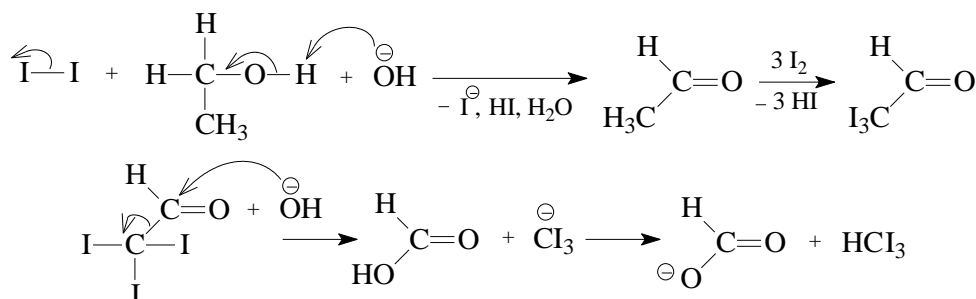


Shuningdek, dixlorkarbenning alkenlar bilan ta'siridan tsiklopropan hosilalarini sintez qilinadi (Karash birikishi). Dixlortsiklopropan hosilalari piretroidlar, insektitsidlar olishda keng qo'llaniladi.

Yodoform (triyodmetan) CHI_3 o'ziga xos o'tkir hidli, limon-sariq rangli kristall modda (suyuq.T. 116°C). Suvda eritmaydi, spirtda kam, xloroform va dietil efirda yaxshi eriydi. Qadimdan stomatologiyada antiseptik sifatida, shuningdek, yuqumli yaralar va jarohatlarda surkov moyi (maz) shaklida ishlatib kelinadi. Yodoform ham galoform reaksiyasida hosil bo'ladi:

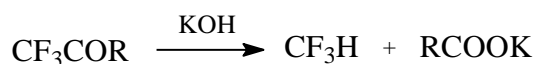


Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

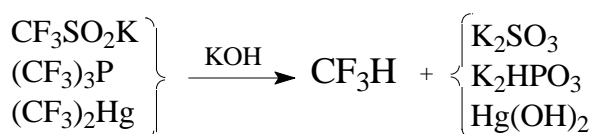


Yodoformni KI ning spirtli eritmasini elektroliz qilib ham olinadi.

Ftoroform CHF_3 (triftormetan, freon-23) organik inert birikma. Masalan, xloroformdan farq qilib, ishqorlar ta'sirida uning protoni ajralmaydi. U triftorsirka kislotasining dekarboksillanishida hosil bo'ladi. Ftoroform dastlab yodoformga AgF ta'sirida olingan (Meslans, 1894y). Ftoroform xloroformga $\text{SbF}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HF}$ ta'siridan, HgF_2 va CHBrF_2 reaksiyasidan, ishqorlarning triftormetil guruhi saqlagan karbonil birikmalarga ta'siridan ham olinishi mumkin:



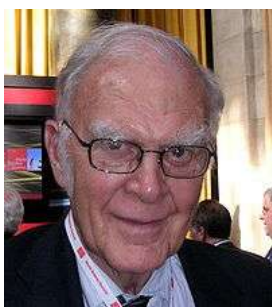
Ayrim triftormetil hosilalarga ishqorlar ta'siri:



ftoroform modeli

Ftoroform yuqori bosimda -100°C gacha bo'lgan sovuq hosil qilishda va o'ta katta integral sxemalar tayyorlashda, yarimo'tkazgichlar sanoatida SiO_2 va Si_3N_4 larga plazmali ishlov berishda, yuqori zichlik, kam zaharlilik va reaksiyon faol emasligi sababli o't o'chirishda (DuPont - FE-13) ishlatiladi. Shuningdek, CHF_3 uchun $\text{pK}_a = 25-28$ bo'lib, $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ olishda qo'llaniladi. CHF_3 kuchli parnik gazidir. Uning 1 tonnasi CO_2 ning 14800 tonnasi atmosferaga ko'rsatadigan zararli ta'siri bilan teng. Ftoroformning atmosferada "yashash davri" 270 yilni tashkil etadi. Rivojlangan mamlakatlarda CHF_3 ko'p miqdorda ishlab chiqariladi, uning zararli ta'sirlari elektrli plazma texnologiyasi yoki yuqori temperaturalarda yoqish orqali bartaraf etilishi mumkin.

Trixlorformetan CCl_3F (ftorixlorformetan, 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 (xladon). Molekulasida 3ta xlor atomi mavjudligi sababli ozon qatlamini emirish faolligi juda yuqori. Uning ishlab chiqarilishi va ishlatilishi cheklangan (Monreal qaydnomasi).



F.Sh. Rouland
(1927-2012)

1995y Nobel mukofoti sovrindori F.Sh. Rouland (Rowland) Yer atmosferasining ozon qatlami emirilishida gassimon galogenalkanlar (jumladan, CCl_3F) rolini o'rgangan. Inson tomonidan sintez qilingan organik gassimon birikmalar qushoy radiatsiyasi ta'sirida stratosferada Cl_2 va CO hosil qilib, ular O_3 molekulasini parchalashini nazariy jihatdan bashorat qilgan va so'ngra isbotlab bergan. Bu izlanishlar natijasida xlorfluoruglerodlarni aerosol sifatida ishlatish taqiqlandi. U tritiy-nishoni bo'lgan gyukozani sintez qilgan. Tadqiqotlarida C^{38} va F^{18} izotoplarini qo'llagan.



P.J. Krutzen (1933y.t.)

1995y Nobel mukofoti sovrindori P.J. Krutzen (Crutzen)ning asosiy ilmiy izlanishlari stratosfera va troposfera kimyosi, biogeokimyoviy tsikllar, iqlim shakllanishiga bag'ishlangan. U ommaviy isib ketish muammosi sohasida taniqli olimdir. "Yadro qishi" nazariyasining muallifi.



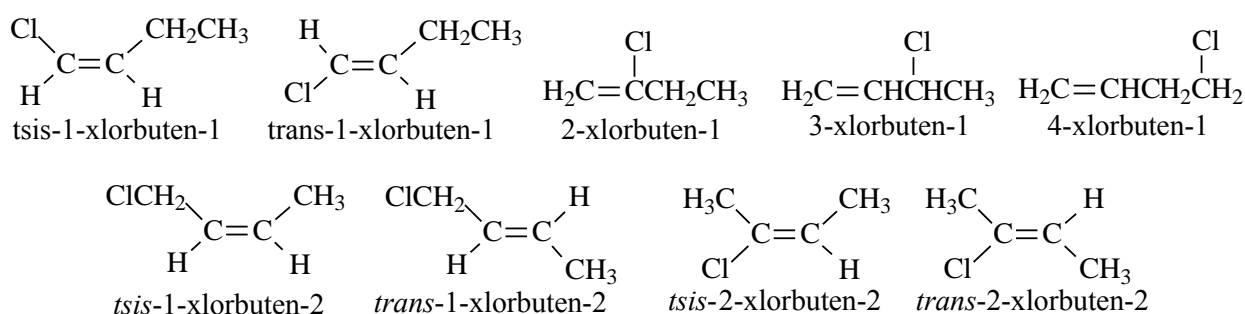
M. Molina (1943y.t.)

1995y Nobel mukofoti sovrindorlarining (M. Molina) erishgan yutuqlari natijasida ekologik kimyo va atmosfera kimyosi rivojlandi.

Tetraxlorometan CCl_4 (tetraxloruglerod, uglerod to'rt xlorid) – rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 77°C , suyuq.T. -23°C . Suvda eruvchanligi 0.08g (25°C). Xona haroratida metallarga ta'sir qilmaydi, suv ishtirokida qizdirilganda ularning korroziyasiga olib keladi. Yuqori temperaturada suv bilan ta'sirlashib 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 foscenga 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 tsiklik galoidli birikmalar

To'yinmagan monogaloidli birikmalar vakili xlorbutenning izomerlari quyidagilardir:



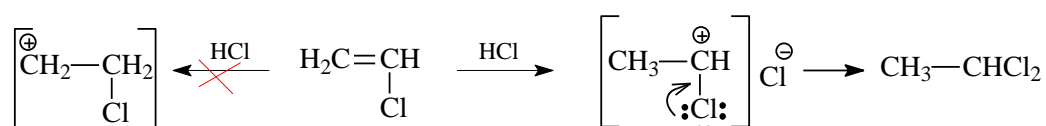
Birikma tarkibidagi galogen va qo'sh bog' etarlicha yiroq joylashgan bo'lsa, ularning kimyoviy xossalari bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda namoyon bo'ladi. Shuning uchun biz ularning o'zaro yaqin joylashganida reaksiyon qobiliyatlari qanday o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

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:

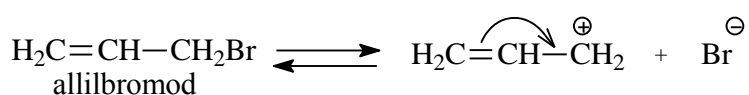


Bunday holda galogenning bog' hosil qilmagan elektron juftlari qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan tutashadi (+M ta'sir). Bu esa C-Cl bog'i uzunligining qisqarishiga (0.176nm dan 0.169nm gacha) va reaksiyon faolligining keskin

kamayishiga olib keladi. Qo'sh bog'li C atomidagi galogenlar amalda faollikka ega emas. Reaksiyon qobiliyatning kamayishi qo'sh bog'da kamroq darajada kuzatiladi. Masalan, vinilxlorid qo'sh bog'ining reaksiyon faolligi etilennikiga nisbatan kam. Vinilxloridga vodorodgalogenid birikishi ham Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, chunki musbat zaryadi markazda bo'ladigan kation chetki C atomida musbat zaryad bo'ladigan (terminal) kationga nisbatan barqaror bo'ladi.



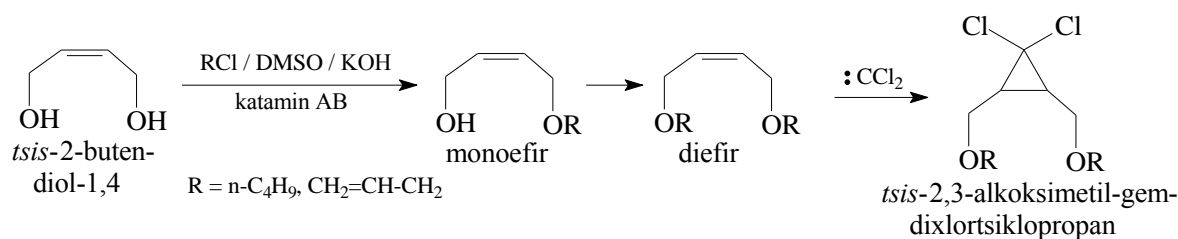
Nukleofil almashinish reaksiyasida allil holatidagi galogen atomining reaksiyon qobiliyati yuqori bo'ladi. Chunki bunday birikmalarning dissotsiatsiyalanish imkoniyati katta:



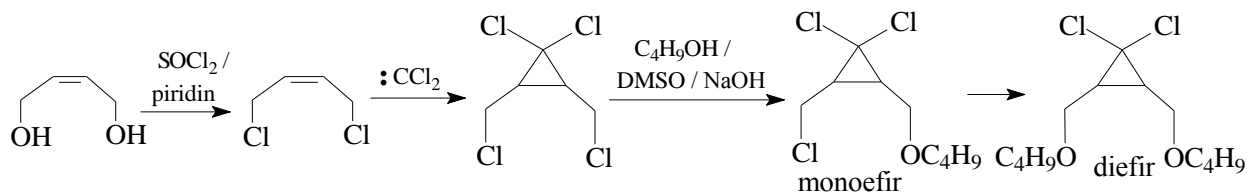
Hosil bo'lgan allil karbokationi π -bog' elektronlarining siljishi evaziga barqarorlashadi. Bunday kationning hosil bo'lishi alkilkationga nisbatan energetik qulaydir. Allilgalogenidning barcha almashinish reaksiyalari ko'pincha S_N1 mexanizmida borib, ularning tezligi alkilgalogenidlarnikiga nisbatan 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. Kantserogen 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 xom ashyo sifatida ishlatiladi.

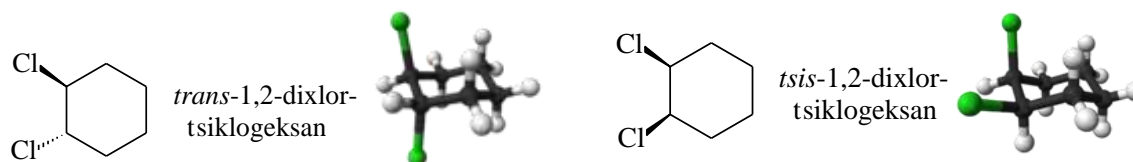
Tsis-2-butendiol-1,4 ga n-butil- va allilxloridlar ta'sirida oddiy mono- va diefirlar olingan. Ularni fazalararo katalizator (katamin AB) ishtirokida xlorkarbenlash natijasida *tsis-2,3-alkoksimetil-gem-dixlortsiklopropan* sintez qilingan:



Shu mahsulotlarni boshqa usulda olishda unum nisbatan kam bo'lgan:

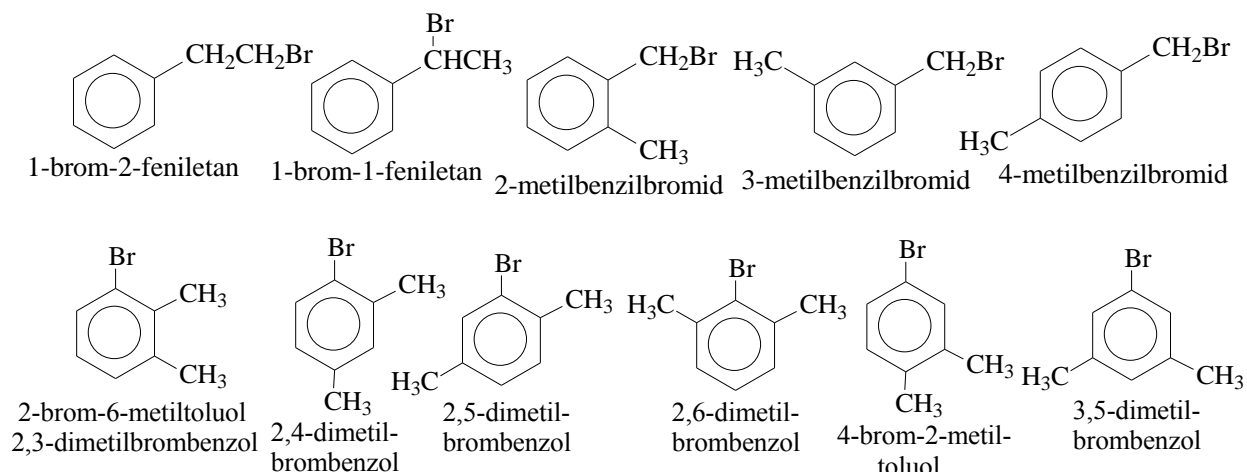


Alitsiklik 1,2-dixlortsiklogeksanda *trans-trans*- izomeriya kuzatiladi:

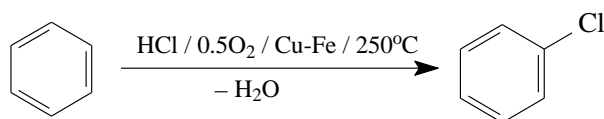


7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari

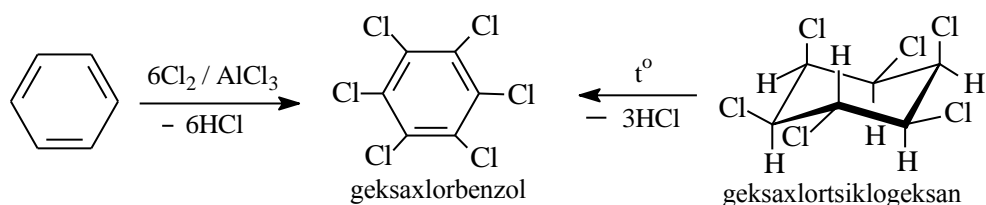
Tarkibi C₈H₉Br formulaga mos keluvchi monogaloidli aromatik birikmalarning izomerlari va ularning nomlanishi quyidagicha bo'ladi:



Benzolni HCl ishtirokida oksidlab xlorbenzol olinadi (Rashiga usuli):

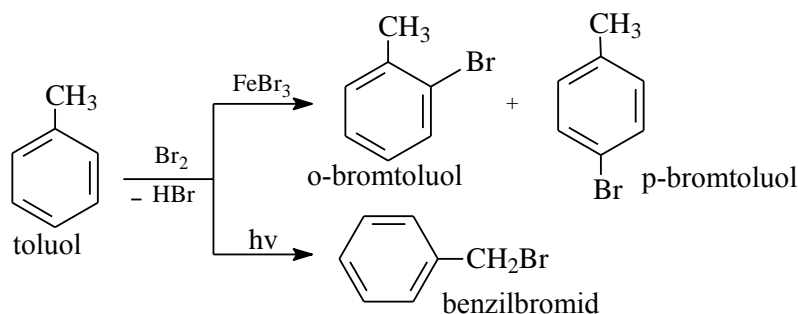


Benzolni to'la xlorlash yoki geksaxlortsiklogeksanni 300-400°C da qizdirish geksaxlorbenzolga olib keladi:



Benzolni fotokimyoviy xlorlash natijasida geksaxloran sintez qilinadi.

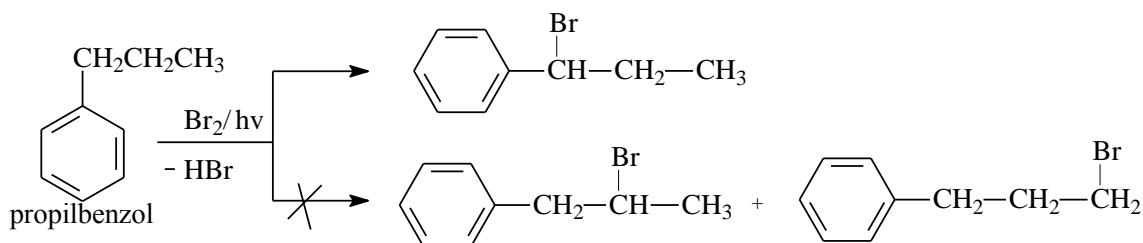
Alkilbenzollardagi H atomining galogenga almashinishi reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda aromatik yadroda yoki yon zanjirda sodir bo'lishi mumkin. Toluolning katalizatorlar (FeBr_3 , AlCl_3) ishtirokida, past haroratdagi brom bilan o'zaro ta'siridan aromatik yadroda almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Reaksiya elektrofil 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 mexanizmida borib, benzilbromid hosil bo'ladi.



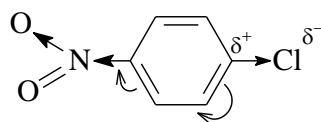
Yon zanjirni galogenlash har doim α -holatda sodir bo'ladi, chunki bu holda hosil bo'ladigan radikal eng barqaror hisoblanadi:



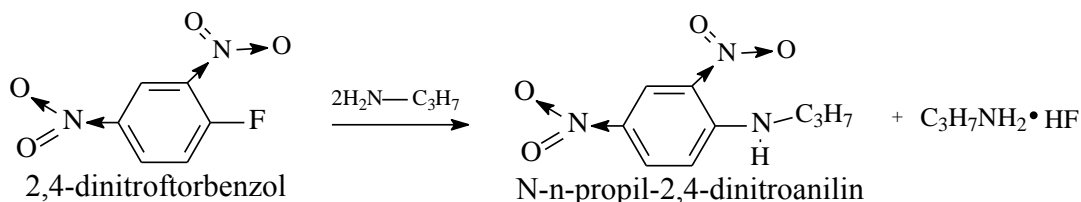
Benzol halqasiga bevosita bog'langan galogen atomi (vinilxloriddagi xlor singari) π -bog' elektronlari bilan tutashish evaziga kam reaksiyon faollikka ega, α -

holatdagi galogen esa allilgalogeniddagi galogen kabi nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

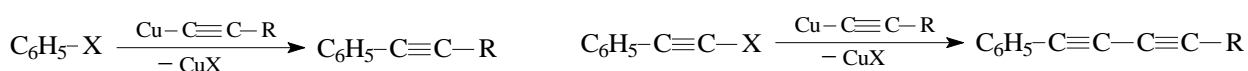
Benzol halqasida kuchli elektronaktseptor guruhlarning (asosan o- va p-holatlarda) mavjud bo'lishi yadroga bog'langan galogenning nukleofil almashinish reaksiyalaridagi faolligini sezilarli darajada oshiradi.



Elektronaktseptor guruh ta'sirida galogen bog'langan yadrodagi uglerod atomining δ^+ zaryadi ortadi. Elektron zichligi kamaygan ushbu C atomi nukleofil hujumiga oson uchraydi. Bu holda reaksiyon faollik namoyon qilmaydigan fluor 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, Castro - Stephens):



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 qipidlari 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 -xloroluol) - 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,

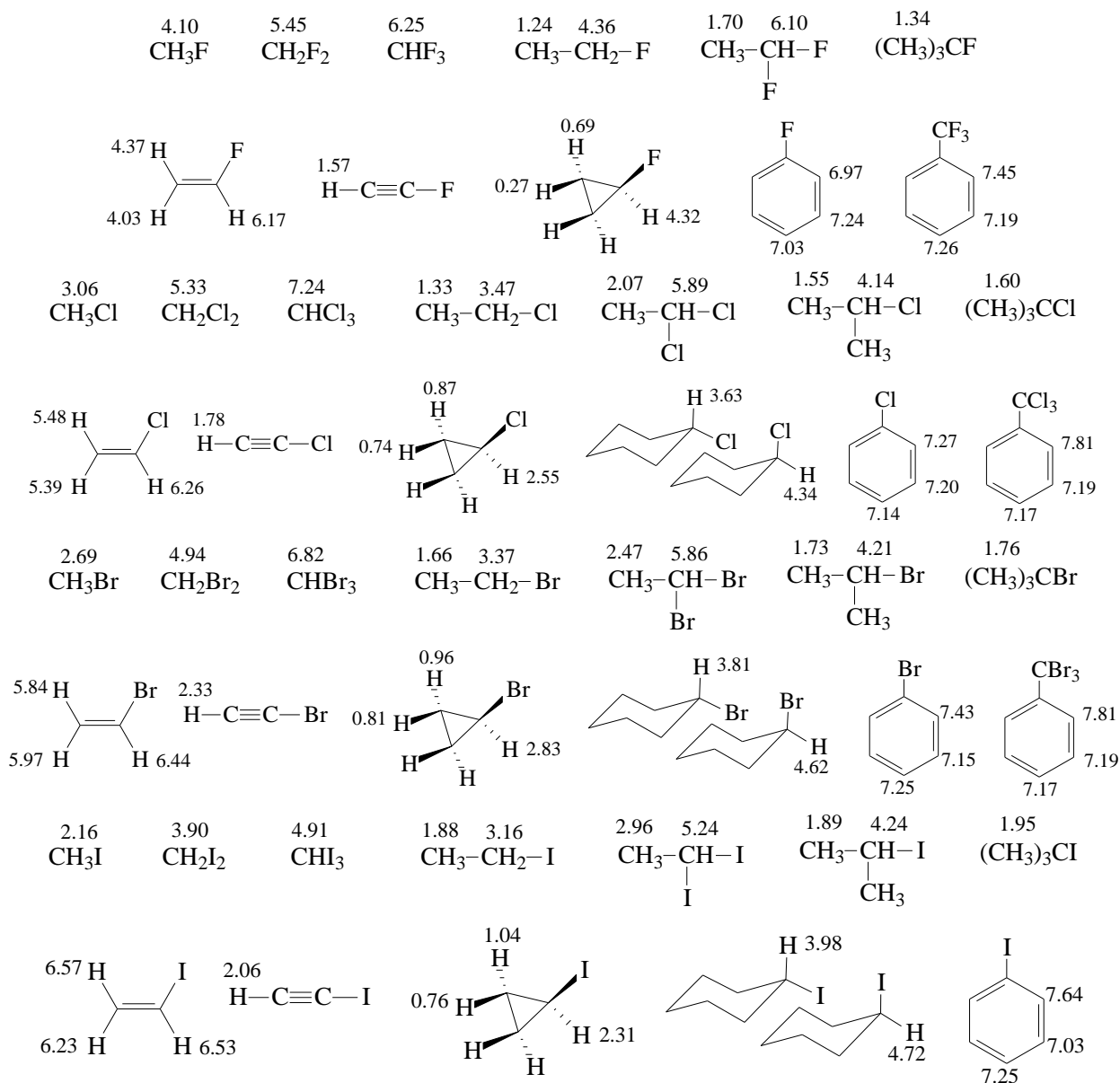
elektrizolyatsiyalovchi qoplamalar va laklar olishda ishlatiladi. Osonlik bilan Grinyar reaktivini hosil qiladi.



Xlorbenzol va benzilxloridlarning Styuart-Brigleb modellari



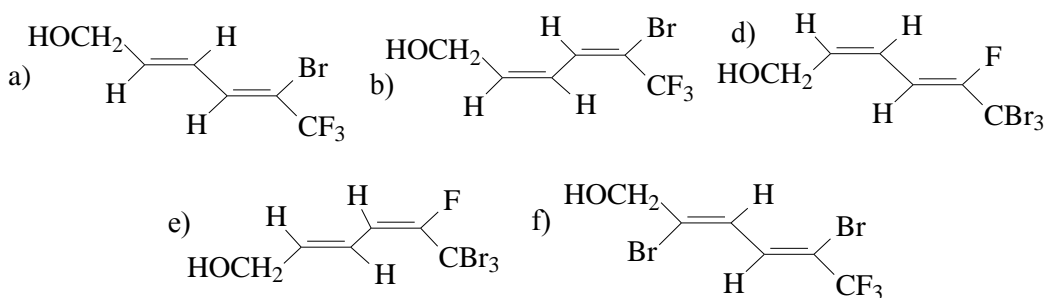
Uglevodorodlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlariga galogen atomlarining ta'siri quyida keltirilgan:





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 konts. H_2SO_4 ta'sirida etilen olish; i) benzilbromidga KCN ta'sirida bromning tsian guruhga almashinishi; j) KHS ning 2-brompropan bilan ta'siri; k) tiomochevinaning 2-brompropan bilan ta'siri; l) 2-brompropanga NaOH ta'sirida spirt olish; m) brometanga CH_3ONa ta'sirida efir hosil bo'lishi?

12 Bob. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR

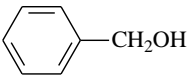
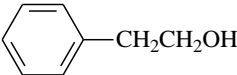
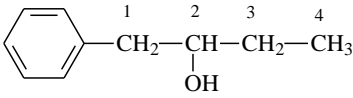
1. Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi

Tarkibida bir yoki bir necha gidroksil guruh (-OH) tutgan alifatik uglevodorod hosilalari *spirtlar* (alcohol) 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.

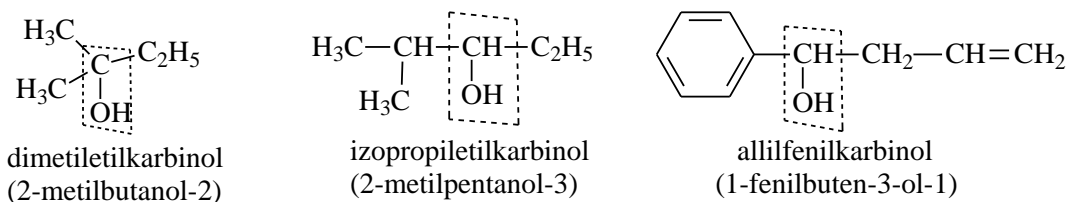
Bir atomli to'yingan spirt (*alkanol*)larning gomologik qatori $C_nH_{2n+1}OH$ umumiy formulaga ega. Gidroksil guruh bog'langan C atomi turiga ko'ra ular *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi spirtlarga* bo'linadi.

Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda mos uglevodorod nomiga *-ol* qo'shimcha qo'shiladi. Agar molekula tarkibida kattaroq funktsional 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 funktsional guruhlar bor bo'lsa, ular ham (imkon qadar) asosiy zanjirga kiritiladi. Asosiy zanjirni raqamlashda OH guruh galogen, qo'sh bog', alkil guruhlariga nisbatan ustun bo'lib, asosiy zanjir OH guruh yaqin tomondan raqamlanadi.

Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Ratsional nomenklaturadagi nomi
Metanol	CH_3-OH	Metil spirti Karbinol
Etanol	CH_3-CH_2-OH	Etil spirti Metilkarbinol
Propanol-1	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	n-Propil spirti Birlamchi propil spirti Etilkarbinol
Propanol-2	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Izopropil spirti Ikkilamchi propil spirti Dimetilkarbinol
Butanol-1	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	n-Butil spirti Birlamchi butil spirti Propilkarbinol
Butanol-2	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Ikkilamchi butil spirti Metiletilkarbinol
2-Metilpropanol-1	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Izobutil spirti Izopropilkarbinol

2-Metilpropanol-2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Uchlamchi butil spirti Trimetilkarbinol
Fenilmetanol		Benzil spirti Fenilkarbinol
2-Feniletanol-1		β -Feniletil spirti Benzilkarbinol
1-Fenilbutanol-2		Benziletilkarbinol
2-Xlormetilbutanol-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	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{OH} \end{array}$	
1-Brom-4-gidroksibutanon-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{Br} \end{array}$	

Ratsional nomenklaturada spirtlar *karbinol (metil spirti)* hosilalari sifatida qaraladi yoki alkil guruhi nomiga spirt so'zi qo'shiladi:

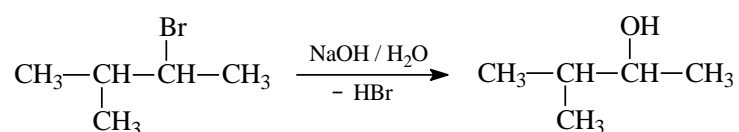


Metanol va etanolning shar-sterjenli va Styuart-Brigleb modellari

Butil spirtlarining ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) yuqoridagi jadvalda keltirilgan izomerlaridan tashqari optik izomeri (butanol-2 da) ham mavjud.

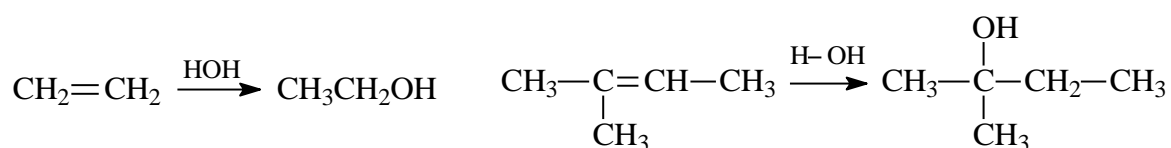
2. Spirtlarni olish usullari

1. Alkilgalogenidlarga ishqorning suvli eritmasi ta'sirida (ishqoriy sharoitdagi gidroliz) spirtlar olinadi. Bunda ishqor reaksiyaning tezligini oshiradi, hosil bo'lgan kislotani neytrallaydi, reaksiya muvozanatini o'ngga siljitadi.

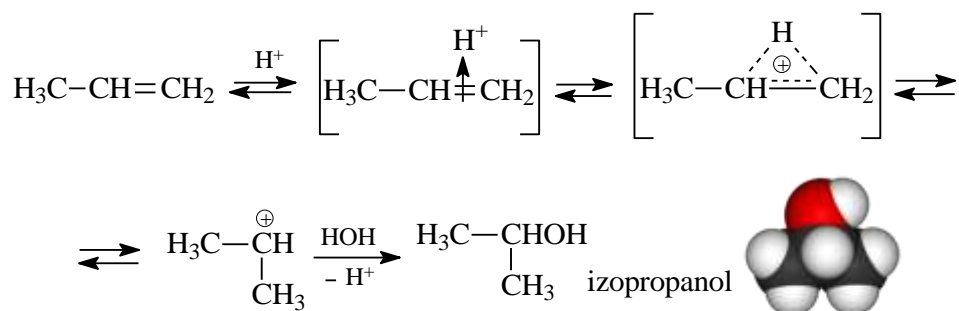


Ushbu nukleofil almashinish reaksiyasida uglerod skeleti o'zgarmaydi. Galogenli hosilalar suvda kam eriydi, gidroliz qizdirish bilan boradi. Gidroliz tezligi quyidagi qatorda kamayadi: $RI > RBr > RCl > RF$, ya'ni yodli hosilalar eng oson gidrolizga uchraydi. Shuningdek, uchlamchi uglerod atomiga bog'langan galogen S_N1 -mexanizmda, 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.

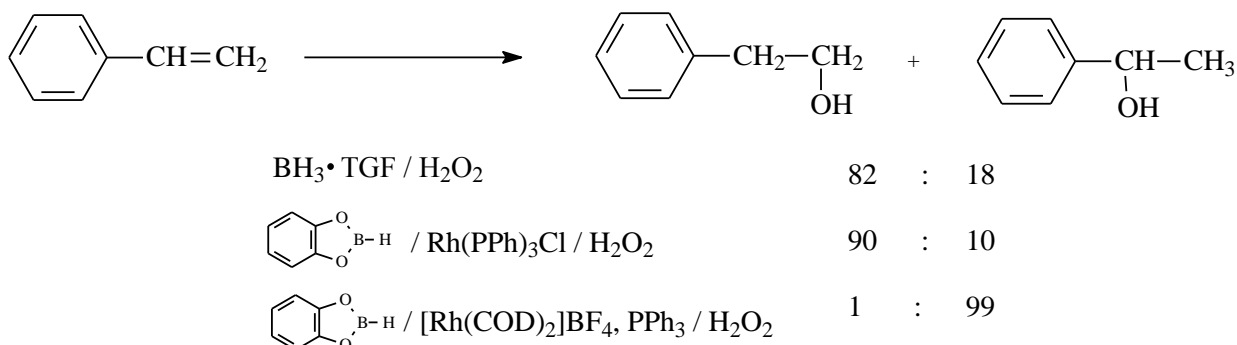
2. Etilen uglevodorodlarini *gidratlash* katalizatorlar (H_2SO_4 , $ZnCl_2$) ishtirokida qizdirilganda boradi.



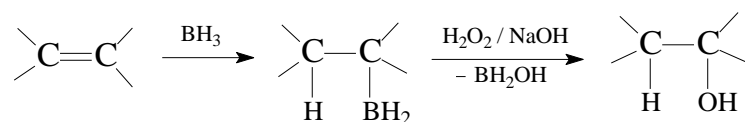
Proton katalizatorligida qo'sh bog' qutblanadi va nukleofilning hujumi osonlashadi. Elektrofil birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi:



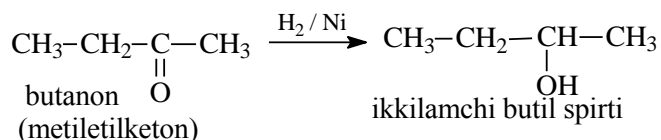
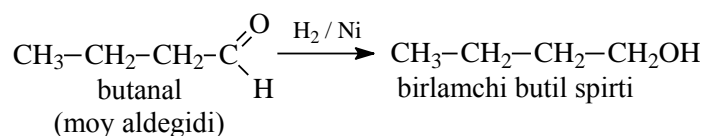
Zamonaviy organik sintezda spirtlarni olish uchun gidroborlash reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Masalan, stiroidan birlamchi va ikkilamchi spirtlar olishda katalizatorga bog'liq holda reaksiya yo'nalishi keskin o'zgaradi:



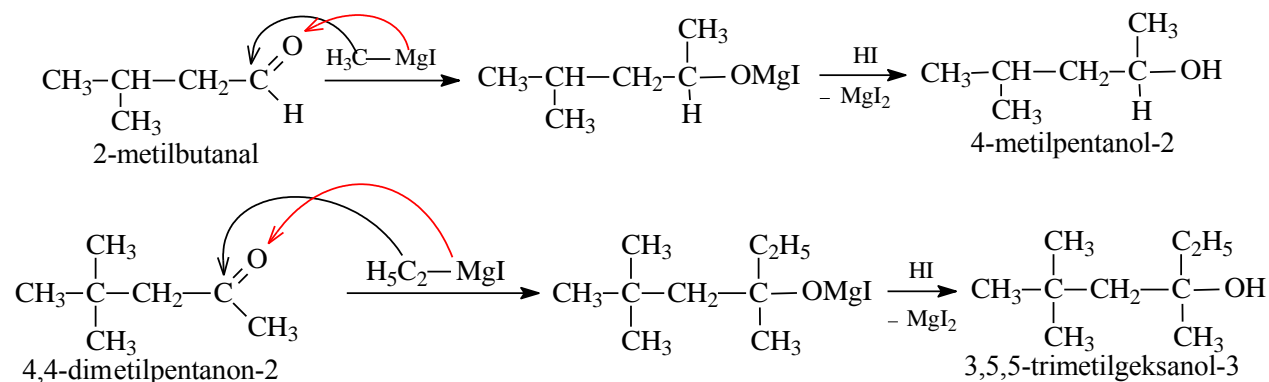
Boranning qo'sh bog'ga birikishidan hosil bo'lgan alkilboranlarni ishqor eritmasida H_2O_2 bilan parchalab tegishli spirtlar olinadi.



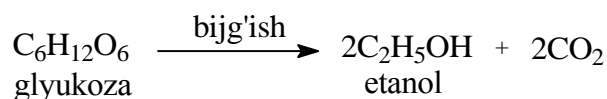
3. Aldegidlar qaytarilsa birlamchi spirt, ketonlar qaytarilganida ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:



4. Laboratoriya amaliyotida aldegid va ketonlardan Grinyar reaksiyasi orqali murakkabroq tuzilishdagi ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish muhim ahamiyatga ega.



5. Tarkibida kraxmal bo'lgan o'simlik xom-ashyosini (guruch, kartoshka, bug'doy) bijg'itib sanoatda etil spirti olinadi. O'rmon (yog'och) sanoati chiqindilari tarkibidagi tsellyulozaning 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 miqdorini oshirish mumkin.



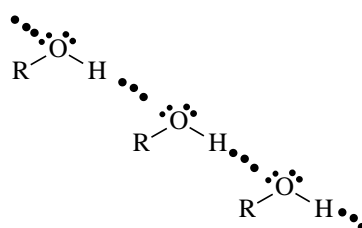
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

Spirtlarning dastlabki vakillarini molekulyar massasi yaqin bo'lgan uglevodorodlar bilan solishtirilganida ulardan keskin farq qilishi kuzatiladi. Spirtlarning uchuvchanligi tegishli uglevodorodlarga nisbatan kam, qaynash va suyuqlanish temperaturalari yuqori, suvda yaxshi eriydi.

Ayrim spirtlarning fizik xossalari

Spirt	Formula	Qayn.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	N ₃ S(SN ₂) ₄ ON	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.



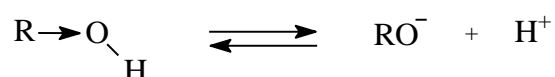
Alkilgalogenidlar va oddiy efirlarga nisbatan ham spirtlarning qaynash temperaturalari yuqori bo'ladi. Chunki vodorod bog'larni uzish uchun qo'shimcha energiya talab qilinadi. Vodorod bog' tufayli assotsiatsiyalangan (to'plangan) molekularning uchuvchanligi ham kamayadi.

Ikkilamchi spirtlar birlamchi spirtlarga 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 spirtlarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarnikiga yaqin bo'ladi.

Spirtlarda kislota yoki asoslik xossasi yorqin namoyon bo'lmaydi. Ular yoki ularning suvli eritmaları elektr tokini sezilarli o'tkazmaydi. Elektron donor alkil radikali ta'sirida O atomining elektron zichligi yanada ortadi, O-H bog'ining dissotsiatsiyalanishi esa suvga nisbatan kamayadi.

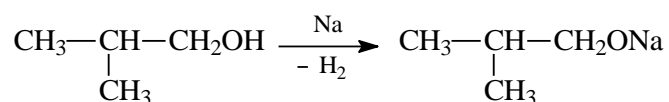


Suvli eritmada kislotali xossa $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ qatorida kamayadi, gaz fazada aksincha, ortadi. Bu holat solvatlanish ta'siri bilan tushuntiriladi. Masalan, suvning OH^- ionlari suv molekulari tomonidan yaxshi solvatlanadi. Katta hajmdagi $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ anioni esa kuchsiz solvatlanadi, chunki fazoviy to'sqinlik tufayli suv molekulari uning kislorod atomiga yaqinlasha olmaydi. Erituvchining solvatlovchi ta'siri bo'lmagan gaz fazada esa $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ suvga nisbatan kuchli kislotali xossa namoyon qiladi.

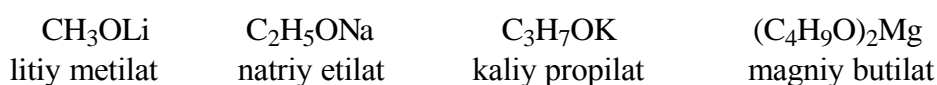
Spirtlarning kimyoviy reaksiyalarida -OH guruhdagi vodorodning almashinishi, -OH guruhning almashinishi yoki chiqib ketishi, shuningdek, OH guruh, unga qo'shni H va C-C bog'lar birgalikda qatnashishi mumkin.

1. *Gidroksil guruhdagi vodorod atomi qatnashadigan reaksiyalar:*

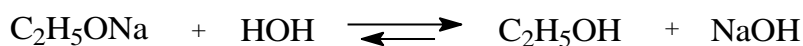
Spirtlarda -OH guruhdagi H atomi ma'lum darajada harakatchan bo'lib, almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, faol metallarning (odatda ishqoriy va ishqoriy-er metallari, Mg, Al) spirtga ta'siridan alkogolyatlar hosil bo'ladi va vodorod ajralib chiqadi.



Alkogolyatlar tegishli spirt nomiga mos holda nomlanadi:

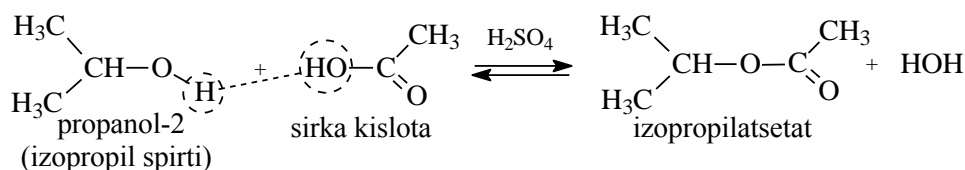


Ular qattiq moddalar bo'lib, spirtida yaxshi eriydi. Natriy alkogolyatlari beqaror bo'lib, ozgina namlik ta'sirida ham gidrolizlanadi.

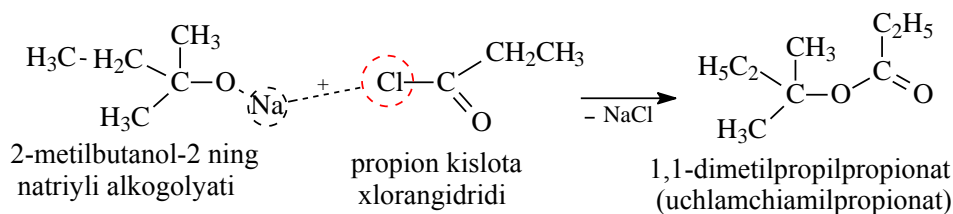


Metanol va etanol Na bilan shiddatli, keyingi spirtlar esa kuchsiz, yuqori molekulyar spirtlar faqat qizdirilganda reaksiyaga kirishadi. Alkogolyatlar hosil qilishda spirtlar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi.

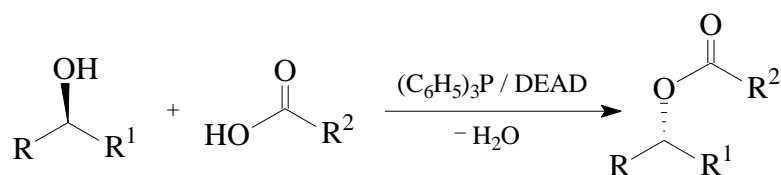
Eterifikatsiya – spirt va kislotadan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasida spirt molekulasining harakatchan vodorod atomi qatnashadi. Reaksiya oz miqdordagi kuchli kislota katalizatori ishtirokida yaxshi ketadi:



Kislotalarning galogenangidridlari bilan ham shu kabi reaksiya amalga oshadi. Bu reaksiyalarda odatda spirt o'rniga uning alkogolyati ishlatiladi:

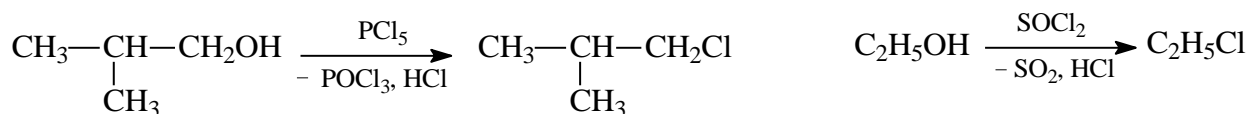


Trifenilfosfin va azodikarbon kislotasining dietil efiri ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CN}=\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, DEAD) ta'sirida spirtlarning OH guruhi turli funktsional guruhlariga aylanishi mumkin. Molekulalararo degidratlanish natijasida spirt konfiguratsiyasi o'zgaradi (Mitsunobi). Reaksiya zamonaviy organik sintezda katta ahamiyatga ega.

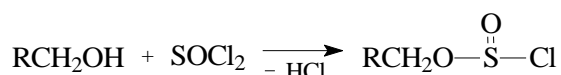


2. Spirtlardagi gidroksil guruhning almashinish reaksiyalari:

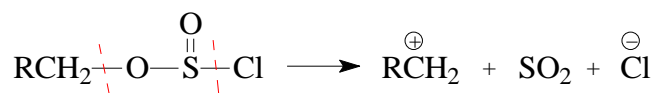
Spirtlarga fosfor, oltingugurt va vodorod galogenidlari ta'sir qilinganda -OH guruhning galogen atomiga almashinishi sodir bo'ladi.



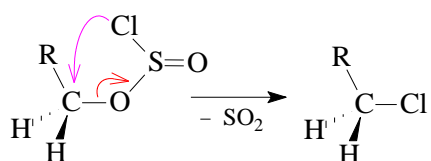
Tionilxloridning spirtlar bilan o'zaro ta'siri 2 xil mexanizmida borishi mumkin. Dastlab alkilxlorosulfit hosil bo'ladi:



a) So'ngra bog'ning geterolitik uzilishidan ionlar hosil bo'ladi:

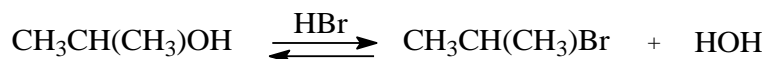


b) Ikkinchi mexanizm S_{Ni} (i – internal) *ichkimolekulyar nukleofil almashinishdir*.



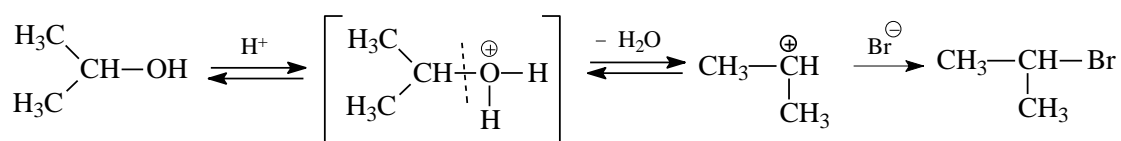
Reaksiya mexanizmini aniqlash uchun axial reagent xiral (optik faol) reagentga almashtiriladi. S_{Ni} mexanizmida asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi saqlanadi.

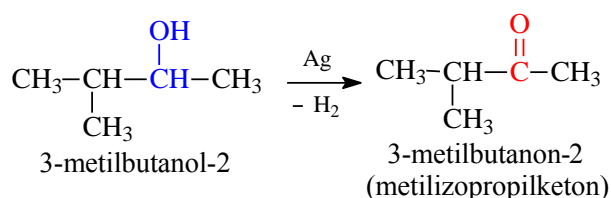
Spirtlarga vodorod galogenidlar ta'siri qaytar reaksiya bo'lib, reaksiyon muhitdan suv chiqarib yuborilganda muvozanat o'ng tomonga siljiydi, shuning uchun u suv tortib oluvchi moddalar (konts. H_2SO_4) ishtirokida olib boriladi:



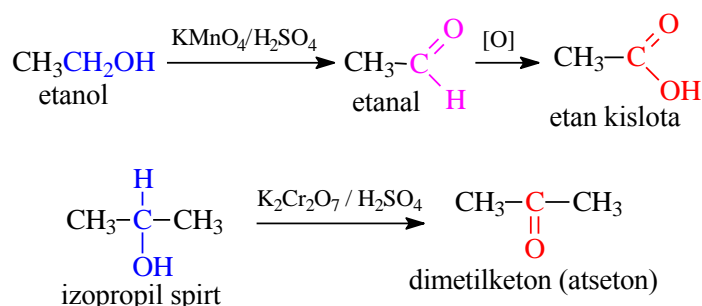
Suvsiz spirt orqali gaz holdagi vodorod galogenid o'tkazish bilan ham alkilgalogenidlar olish mumkin. Reaksiya unumiga salbiy ta'sir qiluvchi suvni kamaytirish maqsadida HX o'rniga uning tuzi va konts. H_2SO_4 lardan ham foydalaniladi. Hosil bo'ladigan engil qaynovchi alkilgalogenidlar reaksiyon muhitdan 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.

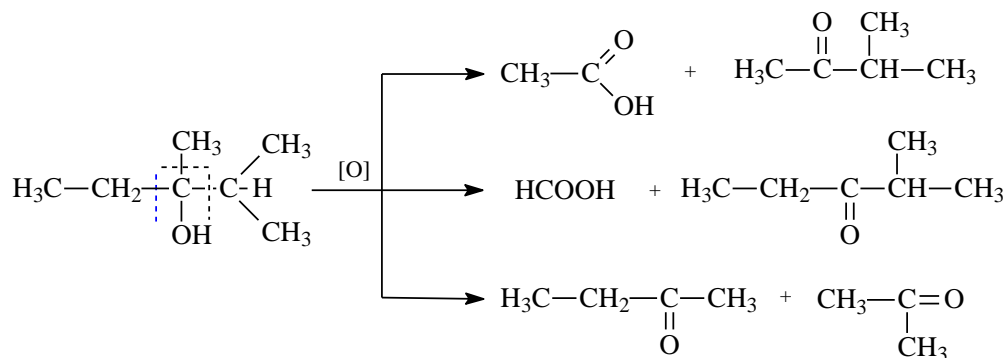




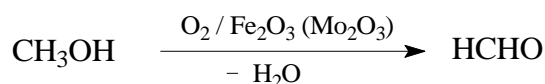
Birlamchi spirtlar kuchli oksidlovchilar ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) bilan oksidlanganda aldegidlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aldegidlar kislotalargacha oksidlanishi ham mumkin, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi spirtlarning oksidlanishi OH guruhga qo'shni C-C bog'larining uzilishi bilan borib, reaksiya natijasida dastlabki spirtidan kam sondagi uglerod tutgan kislot va ketonlar olinadi.

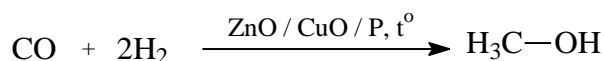


Metall oksidlari (Fe_2O_3 , Mo_2O_3) katalizatorligida metanolni formaldegidgacha oksidlash mumkin (Adkins-Peterson reaksiyasi):



4. Spirtlarning ayrim vakillari

Metanol (methanol, 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 (7MPa va 250°C) o'tkazib olinadi.

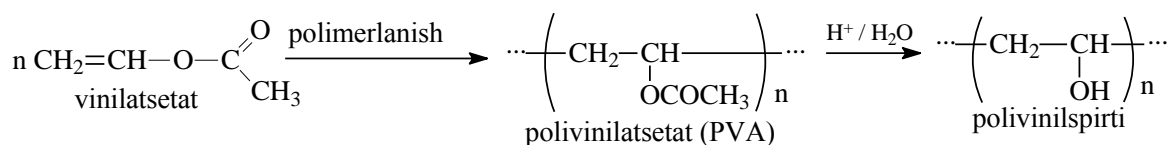


Etanol (etil spirit, ethanol) neftning yo'ldosh gazlari tarkibidagi yoki neftni qayta ishlashda olinadigan etilendan sintez qilinadi. Shuningdek, o'rmon xo'jaligi chiqindilaridan gidroliz spirti olinadi. Etanol shakar moddalarining bijg'ituvchi zamburug'lar ta'sirida (25-30°C) spirtli bijg'itish usuli 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.

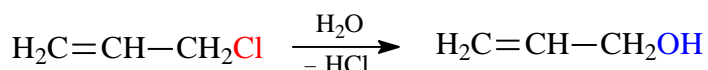
5. To'yinmagan spirtlar

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 birikmalar (*vinil spirtlar*) beqaror bo'lib, ular hosil bo'lish vaqtida karbonil birikmalarga aylanadi (Eltakov qoidasi). Vinil spirtlariga aldegid va ketonlarning enol shakllari sifatida qarash mumkin. MO AChK (atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi) usuli bo'yicha hisoblashlarga ko'ra to'yingan aldegid va ketonlar qatorida *keto*-shakl *enol*-shakldan ko'ra $\sim 70\text{kJ/mol}$ ga qulay hisoblanadi. Bu enollarning barqaror emasligini ko'rsatadi.

Vinil spirtlarining efirlari ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$, R=alkil, atsil) barqaror birikmalardir. Ular asosida olingan polimerlar muhim amaliy ahamiyatga ega. Ularni gidroliz qilib olinadigan polivinil spirti shaffof modda bo'lib, suvda eriydi:



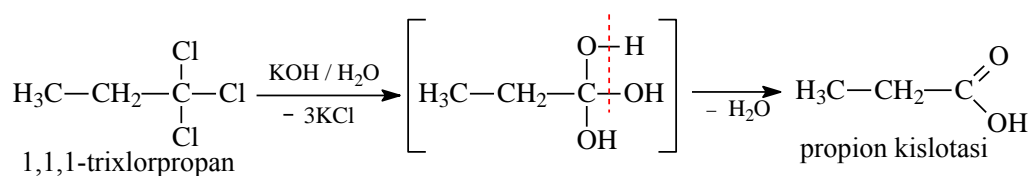
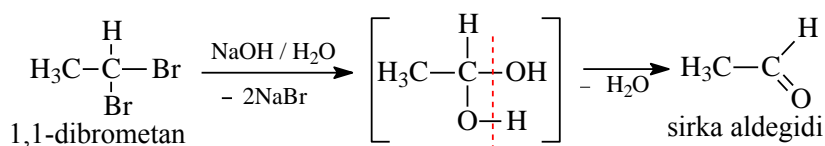
Qo'sh bog'i -OH guruhdan ajralgan birikmalar molekulasida bifunksional tabiatli bo'lib, bu guruhlar mustaqil ravishda reaksiyalarga kirishadi. Masalan, allilxlorid gidrolizidan allil spirt olinadi.



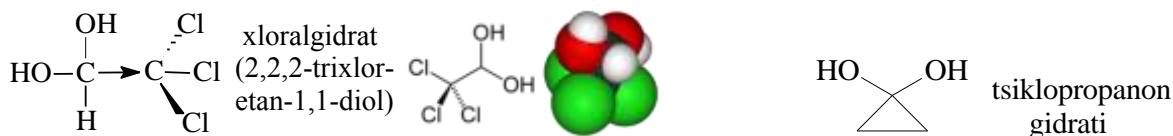
O'simliklarning efir moylaridan izoprenoid skeletiga ega bo'lgan allil spirtiga o'xshash to'yinmagan spirtlar ajratib olingan.

6. Ko'p atomli spirtlar

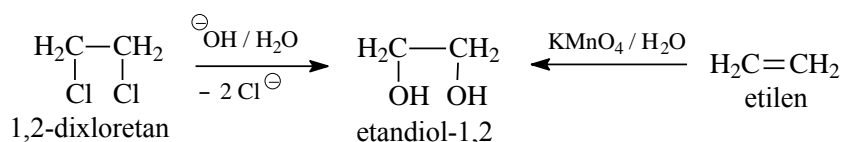
Ikki atomli spirtlar *diollar* deyiladi. Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq OH guruh tutgan birikmalar beqaror. Ular hosil bo'lish vaqtida aldegid, keton yoki karbon kislotalarga parchalanadi. Masalan:



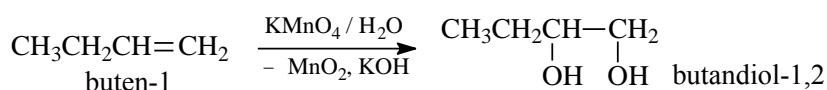
Elektronakseptor guruhlar ta'sirida 1ta C atomida 2ta OH guruh tutgan birikmalar barqaror bo'lishi mumkin. Masalan, xloralgidrat va tsiklopropanon gidrati:



Etilenglikol (etandiol-1,2) – vitsinal spirt (α -glikol)larning birinchi vakili. Uni dixloretanning gidrolizidan olish mumkin:

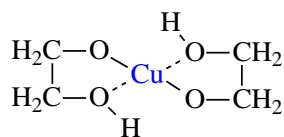


Alkenlarni KMnO_4 bilan neytral muhitda oksidlanganda ham α -glikollar hosil bo'ladi:



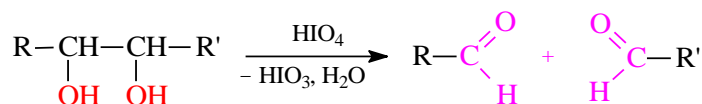
Glikollar bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi, bunda bir yoki ikkala -OH guruh reaksiyada qatnashadi. Ularning kislota xossasi ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{etilenglikol})=14.8$) bir atomli spirtlarnikidan yuqori bo'lib, -OH guruhlardagi H atomlari nisbatan oson metallarga 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:

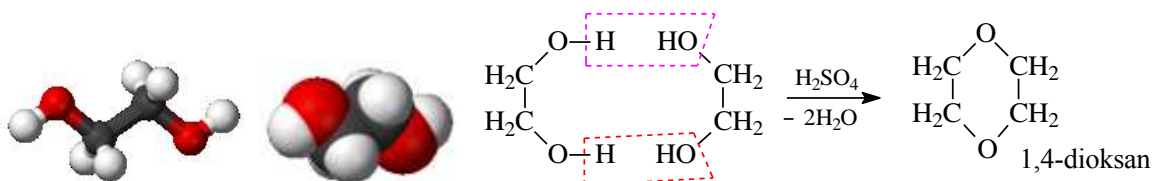


Odatda bunday birikmalarni erkin holda ajratish imkoni bo'lmasada, ular yorqin rangga ega bo'lganligi sababli glikollarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Glikollarga peryodat kislota (HIO_4) ta'sirida OH guruhlar tutgan C-C bog'i uzilib aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya α -glikol guruhi saqlovchi uglevodlar tuzilishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.

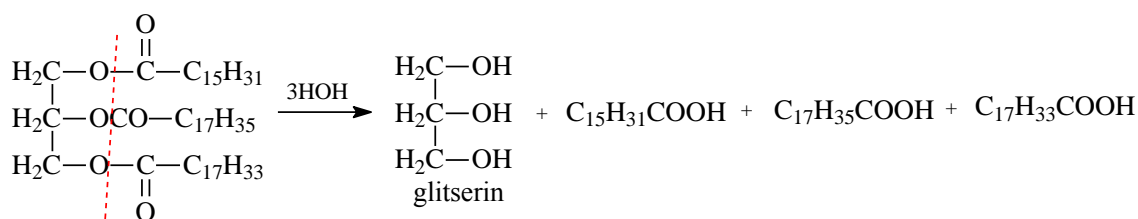


Etilenglikolni oz miqdordagi H_2SO_4 bilan qizdirilganda tsiklik oddiy efir – 1,4-dioksan hosil bo'ladi (Favorskiy reaksiyasi):

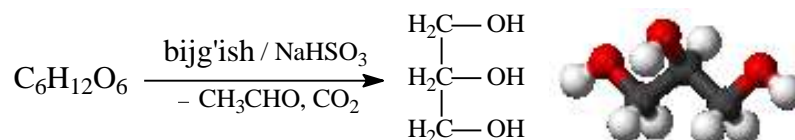


Etilenglikol (etandiol-1,2; ethyleneglycol) texnikada ko'p ishlatiladigan moysimon suyuqlik (qayn.T. 198°C , suyuq.T. -11.5°C , $d=1.109$). Turli konsentratsiyali suvdagi eritmaları ichki yonuv dvigatellarini sovitishda (*antifriz*) ishlatiladi. Shuningdek, u poliefirlarni (masalan, *lavsan*) olishda xom ashyo, uning efirlari esa lak ishlab chiqarishda erituvchi sifatida qo'llaniladi.

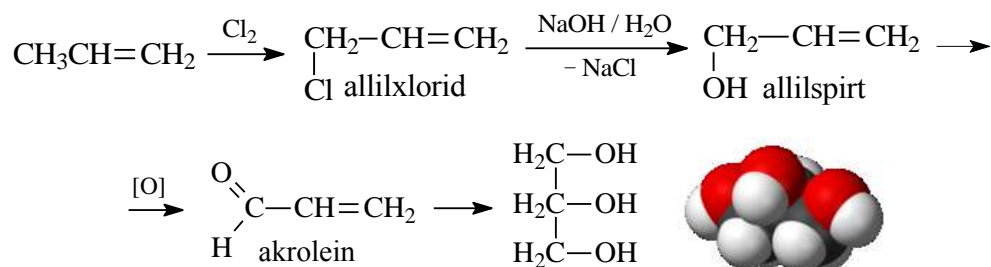
Uch atomli spirtlar tarkibida 3ta -OH guruh bo'lib, ular *triollar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili *glitserin* (1,2,3-propantriol, glyserine), qayn.T. 290°C (parchalanish), suyuq.T. 17°C . Uni yog'larning gidrolizidan olinadi. Glitserin 3 xil hosila - mono-, di- va triglitseridlar hosil qiladi:



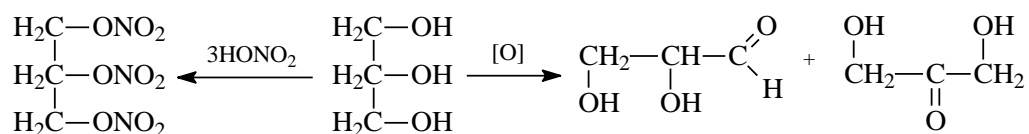
Uglevodlarni NaHSO₃ ishtirokida bijg'itishda ham glitserin hosil bo'ladi:



Glitserinni sintetik usulda olishda neft krekingida hosil bo'lgan propilen ishlatiladi:



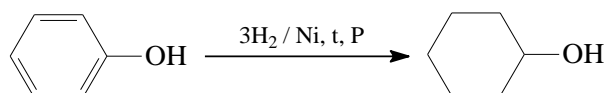
Glitserin HNO₃ ta'sirida murakkab efir – trinitroglitserin, ohista oksidlanganda esa glitserin aldegidi va dioksiatseton hosil qiladi.



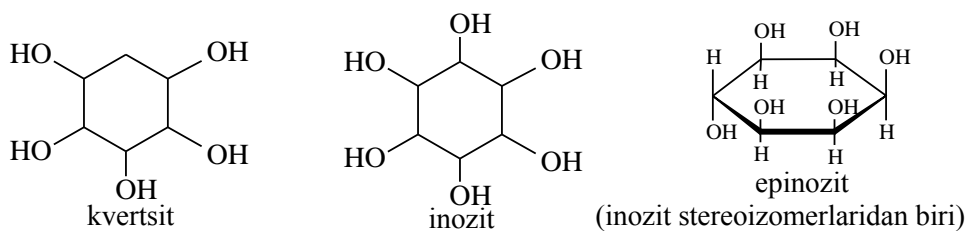
Glitserin parfyumeriya va qandolatchilikda, nitroglitserin tibbiyotda va tutunsiz porox olishda keng ishlatiladi. Glitserinning ko'p asosli karbon kislotalar bilan kondensatsiyasidan lak-bo'yoq sanoati uchun plenka hosil qiluvchi poliefir (alkid) polimer (smola)lari olinadi.

Ko'p atomli spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Ular odatda normal uglerod skeletiga ega bo'lib, uglevodlardan hosil bo'ladi. Hidroksil guruhlarini 4ta bo'lgan spirtlar – *eritritlar*, 5ta bo'lganlari – *pentitlar*, 6ta bo'lganlari – *geksitlar* deyiladi.

Tsiklogeksan qatori spirtlarining birinchi vakili tsiklogeksanol fenolni gidrogenlab olinadi.

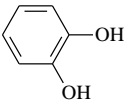
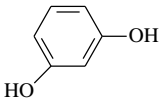
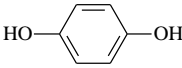
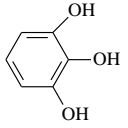
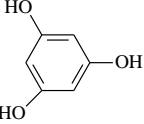


Bu qatordagi spirtlar ham o'simlik va hayvon organizmida (masalan, kvertsit, inozit va b.) ko'p uchraydi:

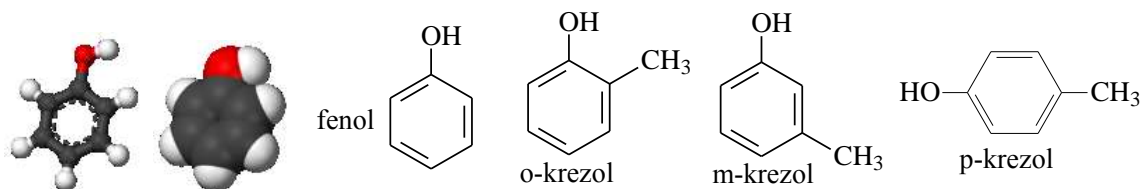


7. Fenollar

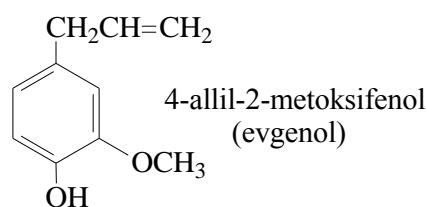
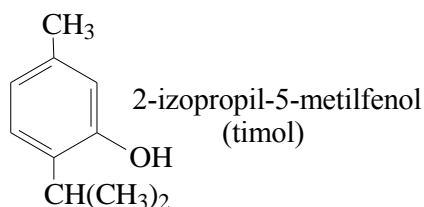
Aromatik halqaga -OH guruh to'g'ridan-to'g'ri bog'langan birikmalar *fenollar* deyiladi. Ayrim fenollarning fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

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	
Rezortsin		277	110	
Gidroxinon		286	171	1,3
Pirogallol		parchalanadi	133	
Flyuroglyutsin		parchalanadi	219	

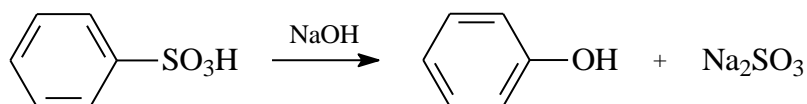
Fenol (oksibenzol) va uning metil- gomologlari (o-, m-, p-krezollar) toshko'mir smolasi tarkibida ko'p miqdorda bo'lib, undan olinadi:



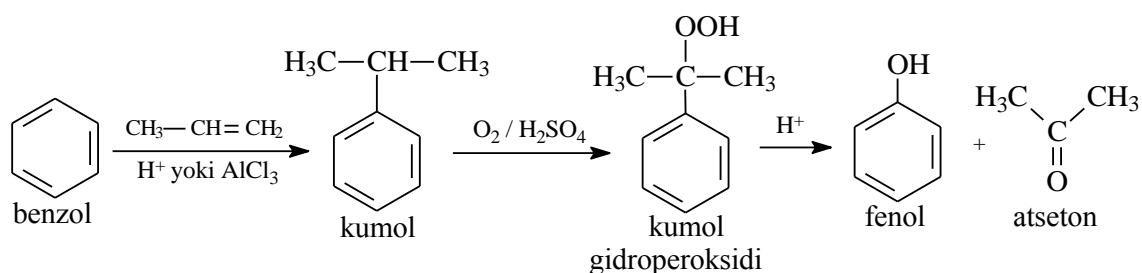
Fenol hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Masalan, *timol* antiseptik bo'lib, parfyumeriyada ishlatiladi. *Evgenol* turli efir moylari [masalan, chinnigul (гвоздика) moyi] tarkibiga kiradi:



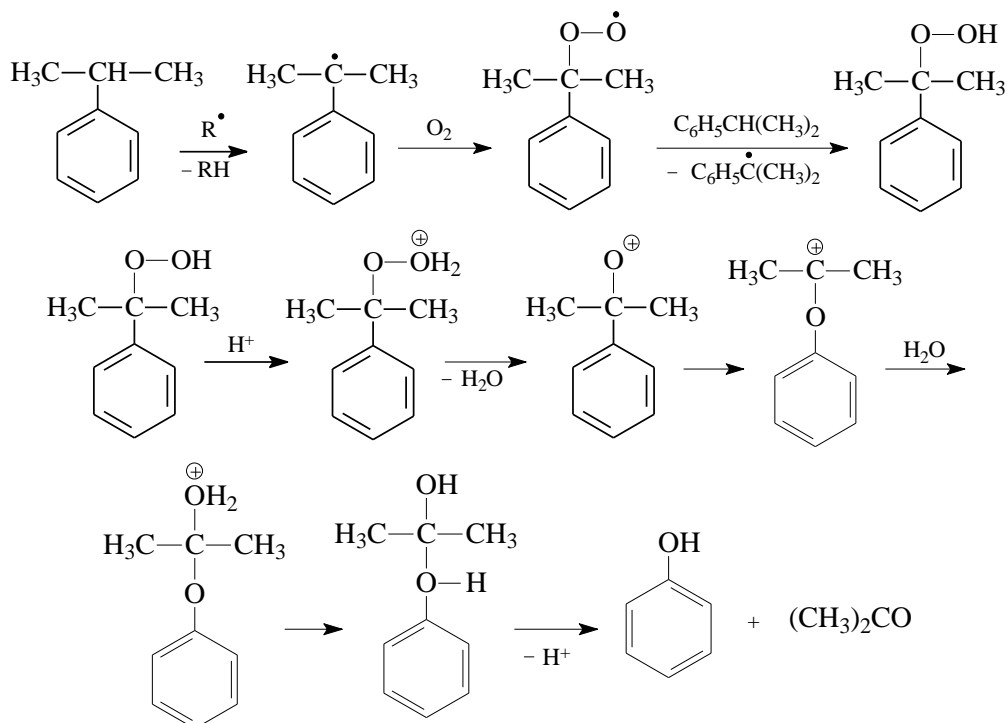
Benzolsulfokislotaning natriyli tuzi ishqor bilan suyuqlantirilganida nukleofil almashinish natijasida fenol hosil bo'ladi.



Benzoldan kumol orqali fenol olish sanoat miqyosida amalga oshiriladi:

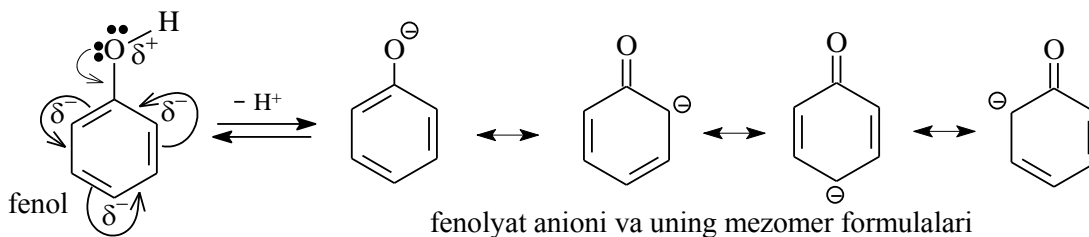


Bu usulda fenoldan tashqari atseton ham olinadi. Kumoldan fenol va atseton hosil bo'lishi dastlab radikal, so'ngra ion mexanizmda amalga oshadi:

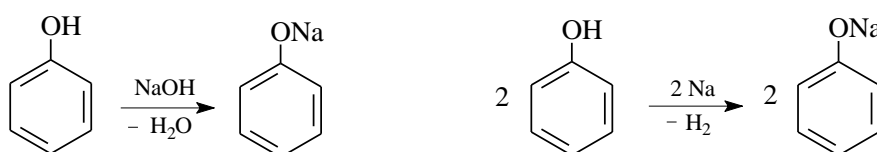


Alifatik spirtlardan (etanol $\text{pK}_a=18$) farq qilib, fenolda ($\text{pK}_a=9.8$) kuchsiz kislotalik xossasi namoyon bo'ladi. Fenol gidroksilidagi vodorod atomining

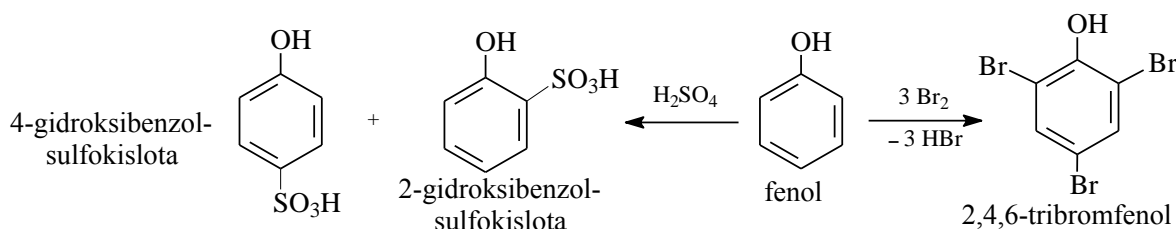
harakatchanligi O atomi bo'linmagan elektron juftlarining benzol halqasidagi π -elektronlar bilan tutashishi (+M ta'sir) bilan tushuntiriladi:



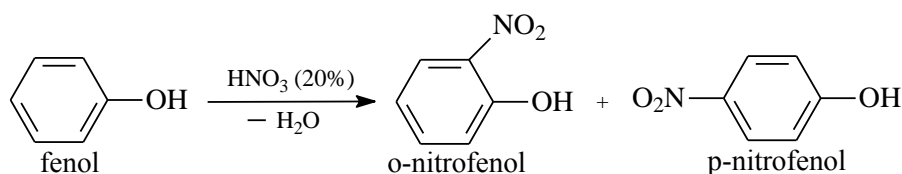
Spirtlardan farqli o'laroq, fenolga ishqorlar ta'sir ettirilganda fenolyatlar olinadi. Shuningdek, u ishqoriy metallar bilan ham tuz hosil qiladi. Ammo asosiligi kam bo'lgan NaHCO_3 bilan ta'sirlashmaydi.



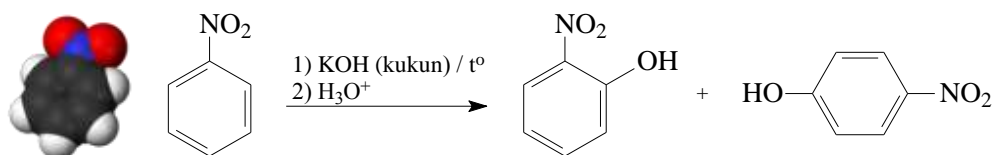
Gidroksil guruhning +M ta'sirida benzol halqasidagi *orto*- va *para*- holatlarda elektron zichlik ortadi, bu esa fenolning elektrofil almashinish reaksiyalariga boshqa aromatik birikmalarga nisbatan oson kirishishini taminlaydi:



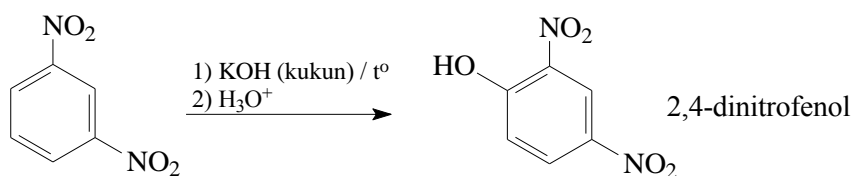
Suyultirilgan nitrat kislota ishlatib amaliy ahamiyatga ega bo'lgan mononitrofenollar olish mumkin:



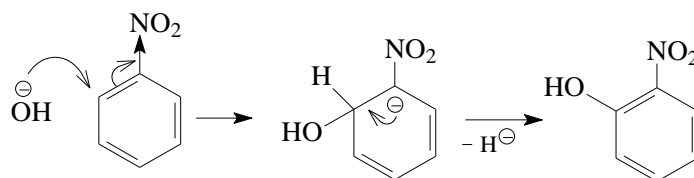
Nitrobenzolni KOH kukuni ishtirokida qizdirilganda o- va p-nitrofenollar aralashmasi hosil bo'ladi:



1,3-Dinitrobenzol molekulasiga OH guruh kiritish yanada oson sodir bo'ladi:

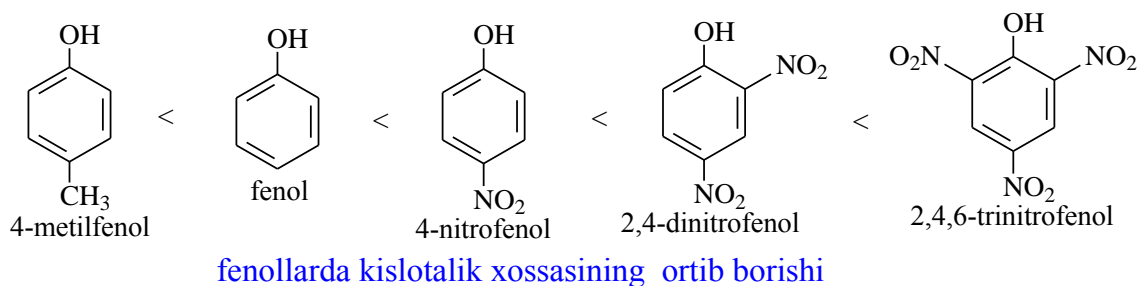


Oxirgi 2ta reaksiyada aromatik yadrodagi vodorodning OH guruhga nukleofil almashinishi kuzatiladi:

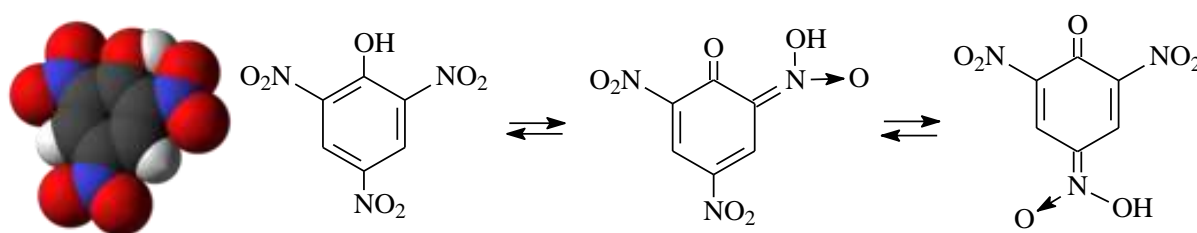


Chiqib ketuvchi gidrid-anioni ortiqcha nitrobenzol ta'sirida oksidlanadi.

Benzol halqasidagi elektrondonor guruhlar fenollarning kislotalik xossasini kamaytiradi, elektronaktseptor guruhlar esa oshiradi:



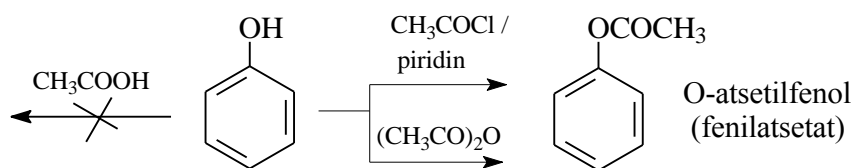
2,4,6-Trinitrofenol (*pikrin kislota*, picric acid, $pK_a=1.5$) kuchi hatto HCl ga yaqinlashadi. Uning molekulasida bir-biriga tez o'tib turuvchi (dinamik) va birini ikkinchisidan ajratib bo'lmaydigan izomerlar - *tautomerlar* mavjud.



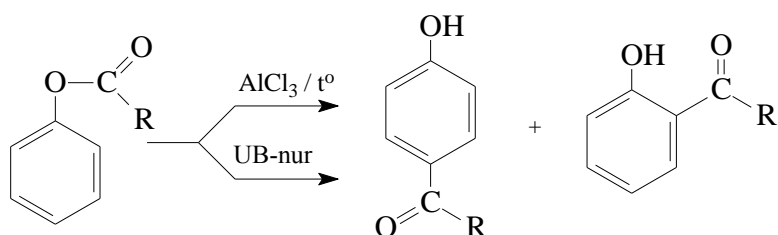
Ko'pchilik organik asoslar, shu jumladan alkaloidlar bilan yaxshi kristallanuvchi tuzlar hosil qilganligi sababli pikrin kislota ularni identifikatsiya qilishda ishlatiladi. U, ayniqsa, uning og'ir metall tuzlari polinitrobirikmalar kabi kuchli portlovchi moddalardir.

Fenollarda OH guruhidagi vodorod atomi harakatchan, ammo OH guruhining o'zi inertdir. Fenollarning xlorangidridlar (yoki angidridlar) 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:

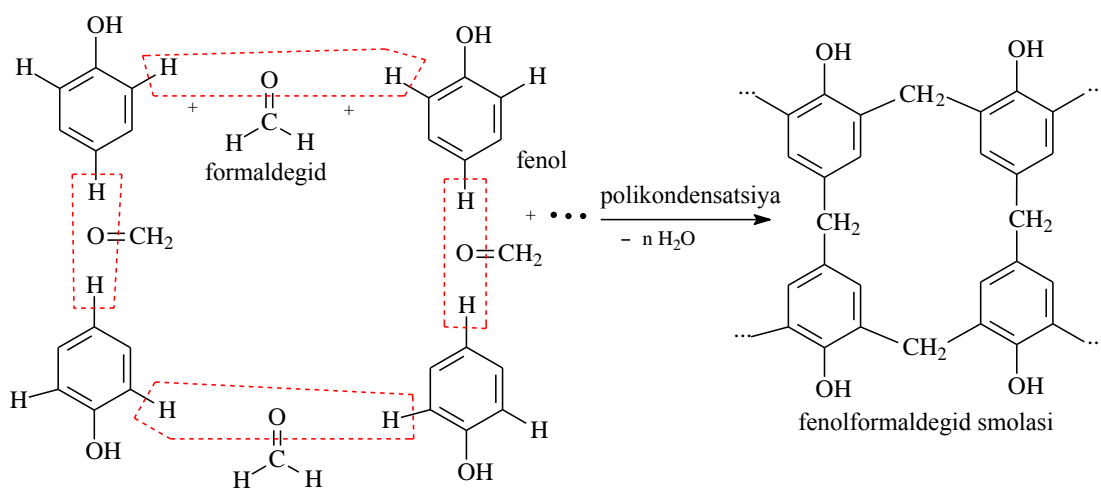


Fenollarning murakkab efirlari Lyuis kislotalari ishtirokida qizdirilganda *Fris qayta guruhlanishiga* uchraydi. Past haroratdagi reaksiyalarda *para*-atsilfenollar, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar (termodinamik barqaror) unumi yuqori bo'ladi.

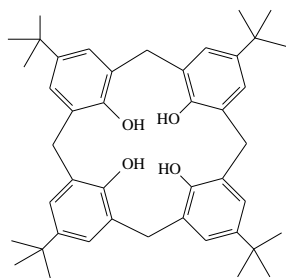


Fris qayta guruhlanishi UB-nur ta'sirida radikal mexanizmida katalizator ishtirokisiz ham sodir bo'ladi (*Fris fotoqayta guruhlanishi*).

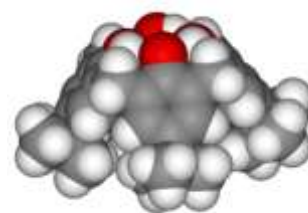
Fenollar alkillovchi reagentlar ta'sirida alkilfenollarni hosil qiladi. O'zMU organik kimyo kafedrasida professor A.R. Abdurasuleva rahbarligida tsikloalkil- va benzilfenollarni yuqori unum bilan olish usullari ishlab chiqilgan bo'lib, ular ishlab chiqarishga va o'quv jarayoniga joriy qilingan. Fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga juda faol bo'lganligi sababli kislotali eritmalarda 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 tsiklik oligomerlanishidan makrotsiklik birikmalar - *kaliksarenlar* (calixarene) olish mumkin (lot. “calix” piyola). Kaliksarenlar kimyosi Bayer tajribalari bilan boshlangan. U benzaldegidning pirogallol bilan reaksiyasini HCN ishtirokida olib borgan, ammo hosil boʻlgan polimer tuzilishini aniqlashga erishmagan. Bayer bu turdagi birikmalarni tekstil sanoatida boʻyoq sifatida ishlatishni taklif etgan. Bakelandning fenol va formaldegid kondensatsiyasidan bakelit olishi kaliksarenlar sohasidagi keyingi qadam boʻlgan. Fenolning *para*-holatidagi oʻrinbosar polimerning tarmoqlanishiga yoʻl qoʻymaydi. Masalan, *para*-uchl.-butilfenol va formaldegidning halqalanishi kation oʻlchami va haroratga bogʻliq boʻlib 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.

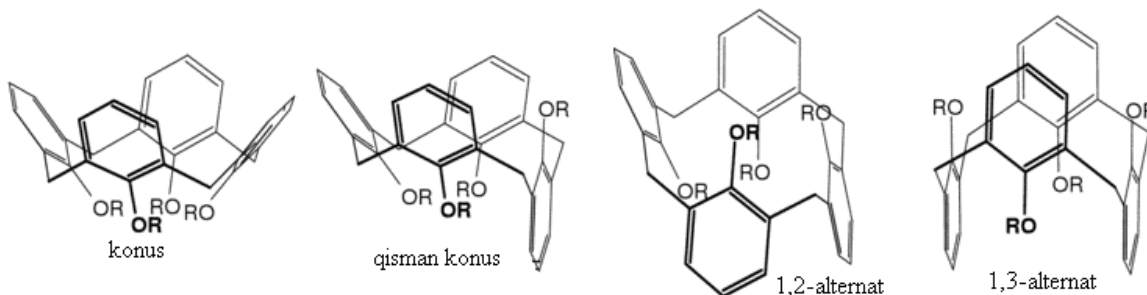


Para-uchl.butil-kaliks[4]aren tuzilishi va 3D tasviri



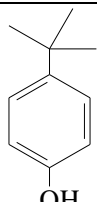
2-Brom-4-alkilmashgan fenollarning bisfenollarga bosqichli kondensatsiyasidan 3 va 4 fenol fragmentli chiziqli oligomerlar olingan (Xanter). Oxirgi bosqichda brom chiqib ketishidan ichkimolekulyar halqalanish natijasida tarkibida 4ta aromatik fragment saqlagan makrotsikl hosil boʻladi.

Kaliksarenlarni nomlashda tarixiy nomenklatura keng ishlatiladi. Kvadrat qavs ichidagi son makrotsikl oʻlchamini bildiradi (Gyutshe). Klassik kaliksarenlarda *para*-holatdagi hajmdor radikal yuqori gardishni, aromatik aren qismi markaziy halqali gardishni va pastki qismdagi -OH yoki -OR guruhlar quyi gardishlarni hosil qiladi. Ular yordamida kaliksarenning ichki yuzasi ($\sim 10\text{\AA}^3$) shakllanadi. Kaliks[4]aren va tiakaliks[4]arenlarning hosilalari 4ta asosiy konformatsiyada boʻladi: konus, qisman konus, 1,2-alternat va 1,3-alternat. Ular makrotsiklning asosiy tekisligiga nisbatan aromatik fragmentlarning joylashishi bilan farq qiladi.



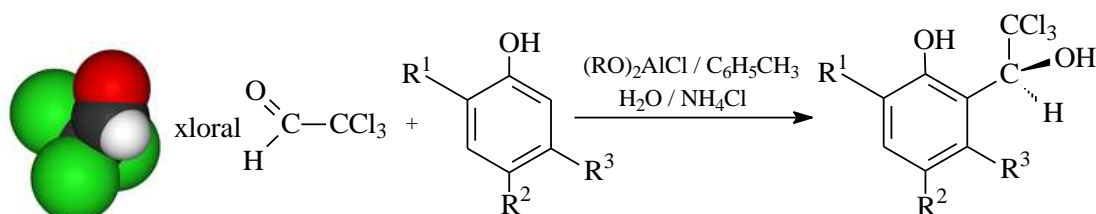
Konformatsion oʻzgaruvchan va konformatsion qattiq kaliksarenlari boʻladi. Eritmada kaliksaren konformerlari bir-biriga oʻtadi (inversiya). Kaliksarenlarda 2 xil inversiya [kislorod-markaziy

gardish orqali (oxygen-through-annulus) va *para*-o'rinbosar-markaziy gardish orqali (*para*-substituent-through-annulus)] kuzatiladi.

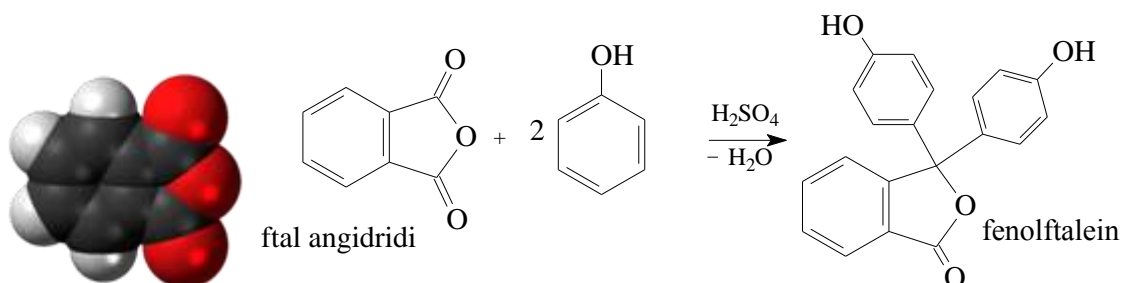
Kaliksarenlar va tiakaliksarenlar sintezi					
reagentlar	ishqor	erituvchi	temperatura	mahsulot	
	H ₂ CO	NaOH	difeniloksid	259°C	n=4
		KOH RbOH	ksilol	139°C	n=6
		NaOH	ksilol	139°C	n=8
S ₈	NaOH	HOCH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃	230°C	tia n=4	

Kaliksarenlar asosida metall ionlarini tanlab ajratuvchi organik retseptorlar sintez qilingan. Oltinugurt saqlagan kaliksarenlarning oltinli komplekslari zararli sulfidlarni katalitik oksidlashda ishlatiladi. Kaliksarenlar biokimyoda fermentlar analogi sifatida istiqbolga ega. Masalan, tetrametoksi(tia)kaliksaren akvaporin oqsili analogi sifatida hujayra membranasida suv tashilishini modellashtirishda ishlatilgan. Kaliksarenlar asosida olingan kristall absorbentlar vodorodli yonilg'irlarni CO₂ dan tozalashda ishlatilishi mumkin.

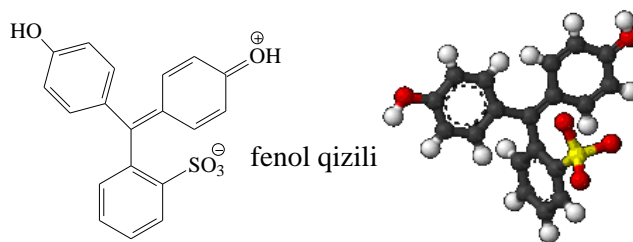
Fenol (va boshqa aromatik birikma)larning karbonil birikmalar bilan reaksiyalari organik kimyoda yangi C-C bog'larini hosil qilishda keng ishlatiladi. Masalan, katalizator sifatida stexiometrik nisbatdagi alkoksialyuminiy xlorid qo'llanilib, almashgan fenollarni trixloratsetaldegid (*xloral*) ta'sirida *orto*-holatga alkilash mumkin:



Fenolning ftal anhidridi bilan kondensatsiyasidan fenolftalein hosil bo'ladi:

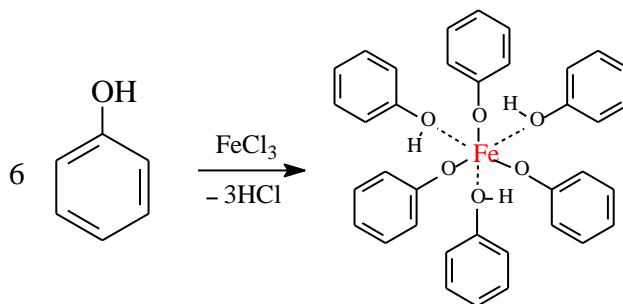


Fenol kristallariga 1:3 nisbatda ftal anhidridi, so'ngra H₂SO₄ qo'shib qizdirish va keyinchalik suv bilan ishlanganda **fenol qizili** cho'kmaga tushadi:

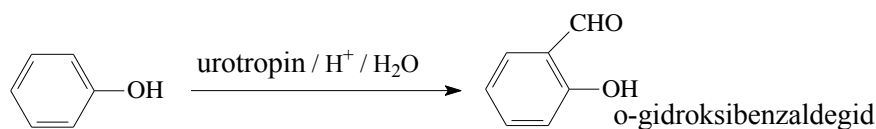


Fenol qizili (fenolsulfoftalein) – qoramtir-**qizil** rangli kukun, suvda erimaydi, spirt va atsetonda yaxshi eriydi. Kislota-asos indikator, rangi sariqdan (pH=6.8) qizilgacha (pH=8.4) o'zgaradi. U tibbiyotda buyrak funksiyalarini aniqlashda ishlatiladi.

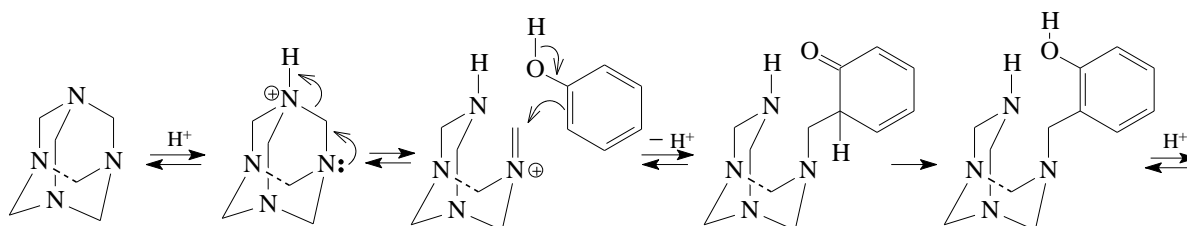
Ko'pchilik fenollar FeCl_3 eritmasi bilan rangli (**havorang**, **binafsha**, **yashil** yoki **qizil**) kompleks birikmalar hosil qiladi. Fenolning FeCl_3 bilan suvli eritmada hosil qilgan **ko'k-binafsha** rangli kompleksi quyidagi tuzilishga ega.

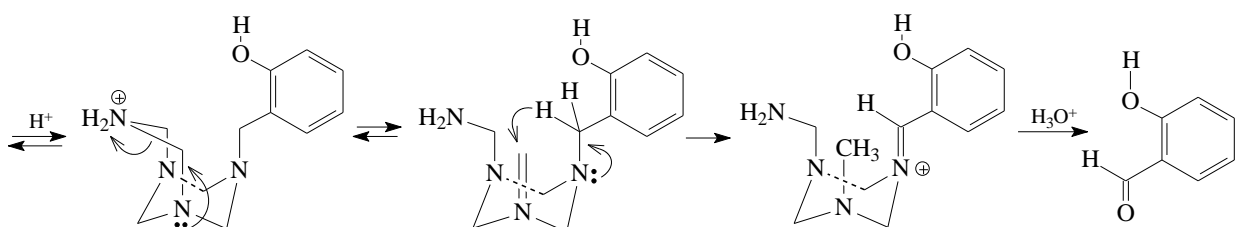


Fenollarga kislotali muhitda geksametilentetramin ta'sir qilinganda *orto*-holatga formillanish mahsulotlari (aldegidlar) hosil bo'ladi (Daff reaksiyasi):



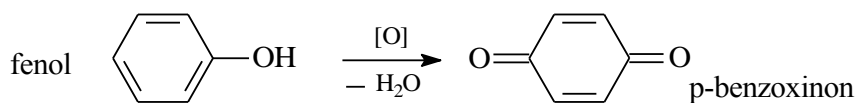
Ko'p bosqichli reaksiyada dastlab urotropinning protonlanishidan elektrofil metileniminy intermediyati hosil bo'ladi, so'ngra aromatik halqadagi proton elektrofil almashinadi. Reaksiyaning keyingi bosqichida hosil bo'lgan benzilamin urotropinning metileniminy fragmenti bilan oksidlanib shiff asosini hosil qiladi. U aldegidgacha gidrolizlanadi:



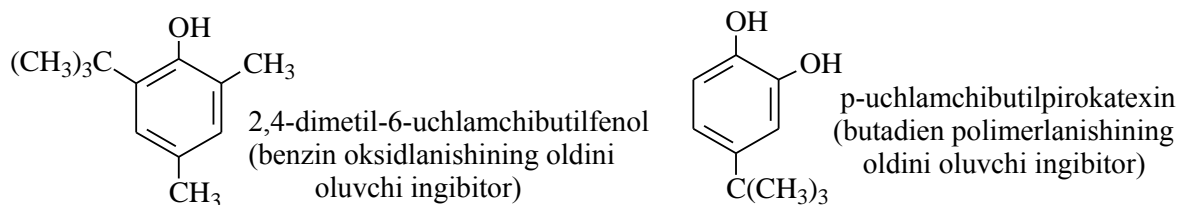


Reaksiyani aromatik aminlar va alkilarenlarga ham qo'llash mumkin.

Fenollar oksidlanishga moyil, uzoq saqlanganda oksidlanib **qo'ng'ir** rangga kiradi. Fenolni xromli aralashma yoki $K_2Cr_2O_7$ bilan oksidlanganda p-benzoxinon va uning oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:



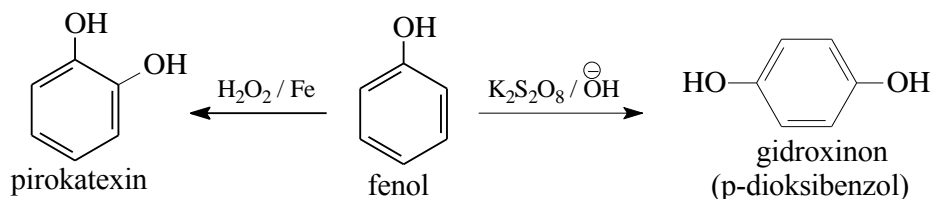
Fenol (phenol, karbol kislota) – rangsiz, havoda oksidlanib qo'ng'ir rangga kiradigan kristall, suyuq.T. $43^\circ C$, qayn.T. $182^\circ C$, $d=1.072$. Suvda oz eriydi. Fenol zaharli bo'lib, terini kuydiradi. U plastmassalar, pikrin kislota, salitsil kislota, bo'yoqlar, insektitsidlar olishda ishlatiladi. Fenollarning juda suyultirilgan eritmaları bakteritsid xususiyatga ega. Shuning uchun fenol va krezollar tibbiyot va veterinariyada dezinfektsiyalovchi vositalar sifatida ishlatiladi. Alkilfenollar oson oksidlanganligi bois antioksidant (yoki ingibitor) sifatida qo'llaniladi:



Tarkibida 2ta OH guruh tutgan fenollar *ikki atomli fenollar* yoki *dioksibenzollar* (masalan, pirokateksin, rezortsin, gidroksinon) deyiladi.

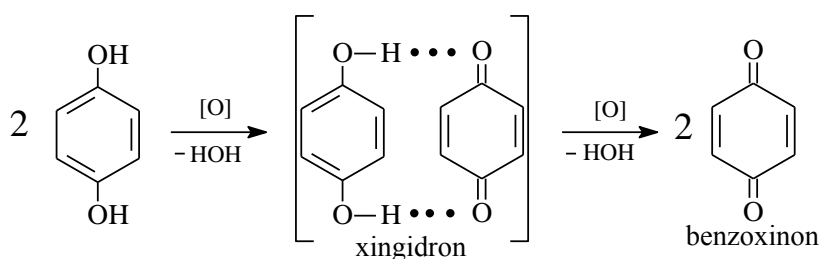


Fenolni Fe katalizatorligida H_2O_2 bilan oksidlab pirokateksin olish mumkin:

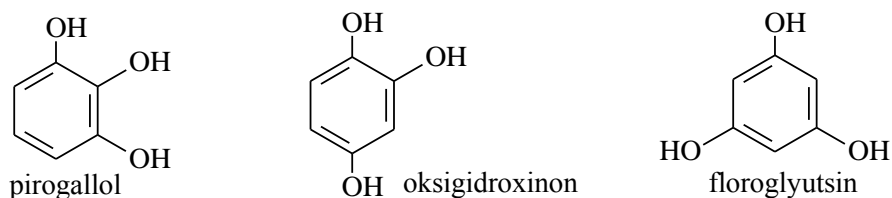


Bir atomli fenollarni ishqoriy muhitda kaliy persulfat bilan oksidlab 2 atomli fenollar olinadi (Elbs). Kumarinlar, flavonlar, kondensirlangan aromatik va azot tutgan geterotsiklik birikmalarning oksihosilari ham shunga o'xshash oksidlanadi. Elektron donor guruhlar ishtirokida reaksiya oson boradi. *Para*-holat 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 guruhlar soni ortib borishi bilan fenollarning oksidlovchilar ta'siriga barqarorligi kamayadi. Masalan, gidroxinon oksidlovchilar ta'sirida osonlik bilan benzoxinonga o'tadi:

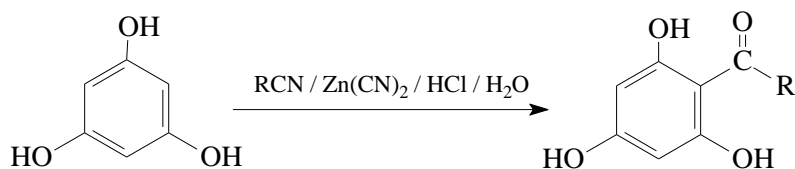


Uch atomli fenollarga *pirogallol* (1,2,3-trioksibenzol), *oksigidroxinon* va *floroglyutsin* (1,3,5-trioksibenzol)lar kiradi:

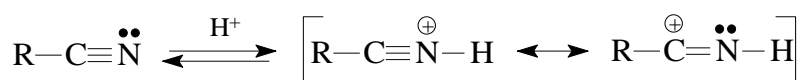


Pirogallol juda oson oksidlanganligidan uning ishqoriy eritmaları kislorod gazini miqdoriy jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Floroglyutsinni nitrillar ta'sirida atsillash mumkin. Reaksiya Gatterman-Adams reaksiyasiga o'xshash sodir bo'ladi.

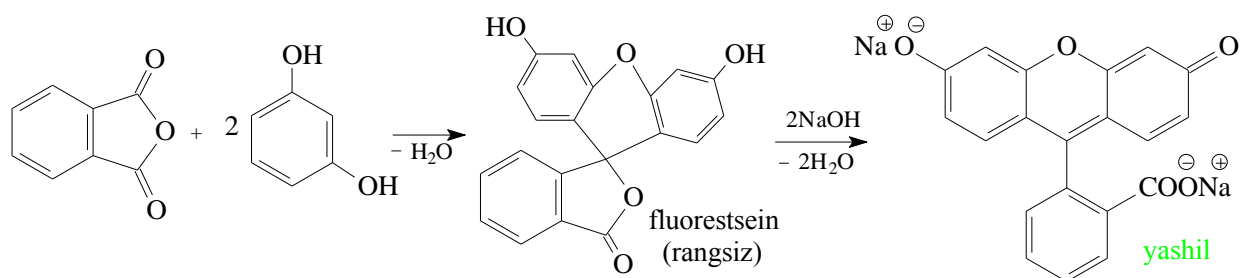


Reaksiyada nitrilning protonlanishidan elektrofil agent paydo bo'ladi:

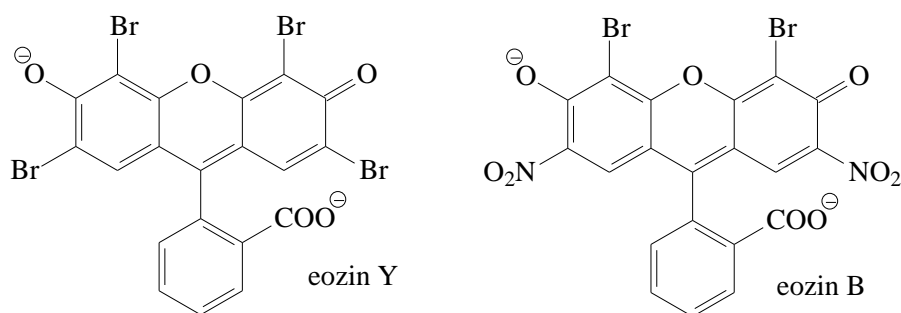


Pirokatexin- oq kristall modda, suvda yaxshi eriydi, qayn.T. 245°C, suyuq.T. 105°C. Bo'yoq ishlab chiqarishda, fotografiyada, dori vositalari olishda ishlatiladi.

Rezortsin - o'ziga xos hidli, rangsiz kristall (noto'g'ri saqlanganda oksidlanib **pushti** rangga kiradi), qayn.T. 277°C, suyuq.T. 110°C. Suv, etanol, dietilefiri, atsetonlarda yaxshi, xloroform, benzol, CS₂ da qiyin eriydi. Bug'i va changi teri, ko'zning shilliq pardalari va nafas yo'llariga ta'sir qiladi, yo'talga olib keladi. Ftal angidridining rezortsin bilan kondensatsiyasidan fluorestsein hosil bo'ladi:

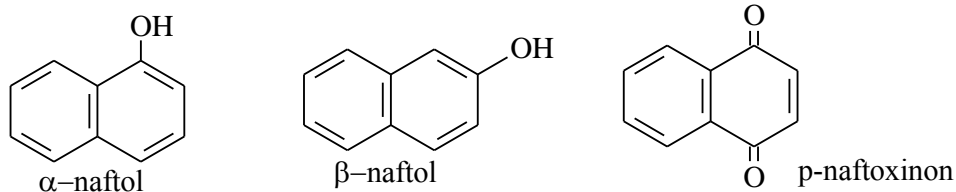


Barcha ftaleinlar kabi fluorestsein H⁺ ionining konsentratsiyasiga bog'liq holda o'z rangini o'zgartiradi. Ishqoriy muhitda u **yashil** fluorestsentsiya beradi. Fluorestseinni bromlanganda 1,3,6,8-tetrabromfluorestsein (*eozin*) **qizil** bo'yog'i olinadi. Fluorestsein va eozin suvda erimaydi, ishqorlar yoki NH₃ ishtirokida ular ravshan rangli tuz eritmalarini hosil qiladi. Fluorestsein materiallarni bo'yashda, er osti suvlari harakati yo'nalishini o'rganishda ishlatiladi. Eozin jun, ipak va qog'ozni bo'yash, siyoh va tush olishda, pardozi vositalari tayyorlashda, gistologiya va tsitologiyada qo'llaniladi.



Gidroxinon - qayn.T. 287°C, suyuq.T. 172°C. fotografiyada, organik bo'yoqlarni saqlashda ishlatiladi.

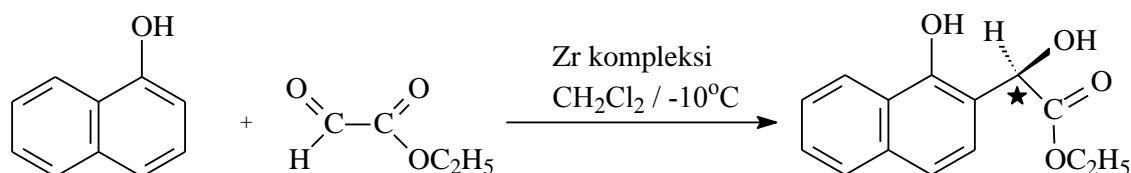
Naftalin hosilasi bo'lgan fenollar *naftollar* deyiladi:



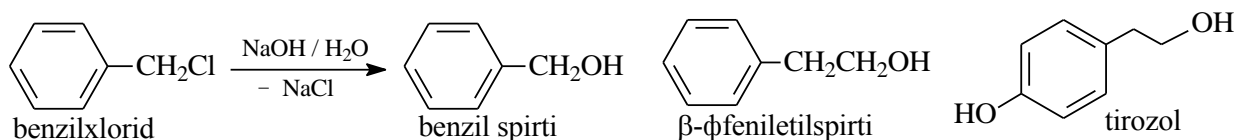
α -Naftol (1-gidroksinaftalin) – sariq kristall, suvda kam, spirt, dietilefiri, xloroform, benzolda yaxshi eriydi, suyuq.T. 122°C, qayn.T. 286°C. U naftolsulfokislotalar, galogen- va nitronaftollar, azobo'yoqlar olishda ishlatiladi.

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.

α -Naftolni karbonil birikmalar ta'sirida tsirkoniy(III) kompleksi (Zr-dibornatsiklopentadienil xlorid) katalizatorligida β -holatga alkillash mumkin:



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:



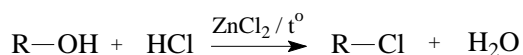
Ularning vakillaridan biri - *β -feniletil spirti* parfyumeriyada, xushbo'y efirlar olishda keng ishlatiladi.

Tirozol (tyrosol, 4-(2-gidroksietil)fenol) feniletilspirti hosilasi bo'lib, zaytun yog'i (olive oil) tarkibida murakkab efir holida 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* (konts.HCl va $ZnCl_2$) ta'sirida uglevodorodning galogenli hosilasiga o'tadi. Reaksiya jarayonida eritma tagida dastlabki spirdan 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 3 daqiqagacha loyqalanish sodir bo'ladi) o'zaro farqlash mumkin.



Lukas reaktiviga salbiy (chapda) va ijobiy (o'ngda) reaksiya

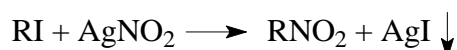
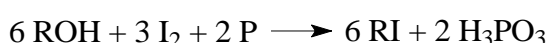
Ayrim birlamchi spirtlar ham (allil yoki benzil) Lukas reaktiviga ijobiy reaksiya beradi.

Iodoform namunasi $R-CH(OH)-CH_3$ tarkibli spirtlar va $R-C(O)-CH_3$ tarkibli ketonlarni aniqlashda ishlatiladi:



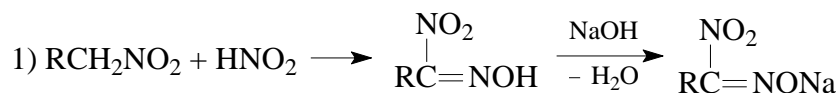
Funksional guruh o'rniga nisbatan $\alpha-CH_3$ guruh tutgan birikma (spirt va keton)larning ushbu reaksiyasida o'ziga xos hidli sariq iodoform cho'kmaga tushadi.

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:

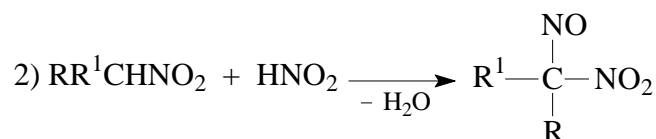


Nitroalkanlarning HNO_2 bilan o'zaro ta'siri 3 xil bo'ladi:

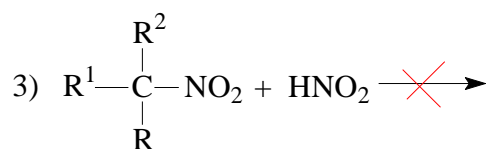
Eritma **qizil** rangga kiradi (nitrol kislotasining natriyli tuzi $RC(NO_2)=NONa$):



Eritma **ko'k** rangga kiradi:



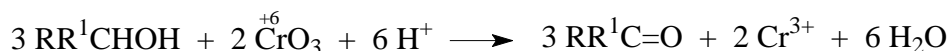
Eritmaning rangi o'zgarmaydi (reaksiya sodir bo'lmaydi):



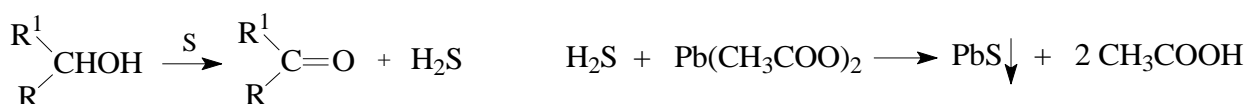
Tserat namunasi - spirtlarning HNO₃ dagi ammoniy tseriy(IV)geksanitratini (sariq) eritmasi bilan o'zaro ta'siri natijasida **qizil** rangli o'tish komplekslari hosil bo'ladi, so'ngra spirtning oksidlanishi va Ce(IV)ning Ce(III) anioniga qaytarilishi hisobiga rangsizlanadi. Suvda erimaydigan spirtlar dioksan yoki atsetonitrilda eritilib, ushbu reaksiya o'tkaziladi.



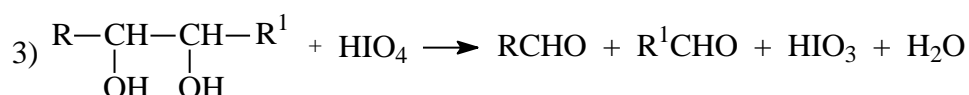
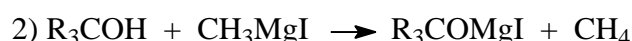
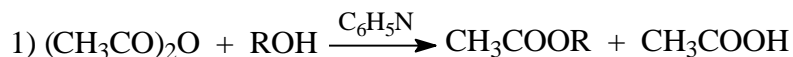
Oksidlanish namunasi - birlamchi va ikkilamchi spirtlar *Jons reaktivi* (CrO₃ ning H₂SO₄ dagi eritmasi, qovoq rang) bilan oksidlanishidan (karbon kislota yoki ketongacha) **yashil** yoki **ko'k** rang paydo bo'ladi (xrom(III)tuzlari). Namunaning o'ziga xosligi – 2 soniya davomida rang o'zgarishi kuzatiladi, keyingi o'zgarishlarga e'tibor berilmaydi.



Sulfid namunasi - ikkilamchi spirtlar oltingugurt bilan qizdirilganida H₂S hosil qiladi. U esa qo'rg'oshin atsetat bilan qora cho'kma beradi:

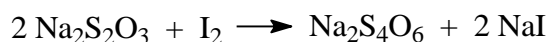
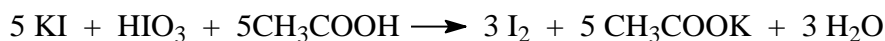


Spirtlarning miqdoriy analizi. Bunday usullardan biri eterifikatsiya (1) reaksiyasiga, boshqasi faol vodorodni aniqlashga (2) asoslangan. Glikollar uchun periyodat kislotasi bilan oksidlash (3) usuli ishlatiladi.

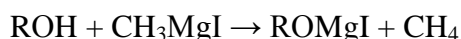


Eterifikatsiya usulida sirka yoki ftal anhidrididan foydalaniladi. Reaksiyada hosil bo'lgan kislotani NaOH yordamida titrlab dastlabki spirtning miqdori aniqlanadi.

Glikollarni aniqlashda esa HIO_4 ning qaytarilishidan hosil bo'lgan HIO_3 ning KI bilan o'zaro ta'siridan ajraladigan yodni titrlash usulidan foydalaniladi:

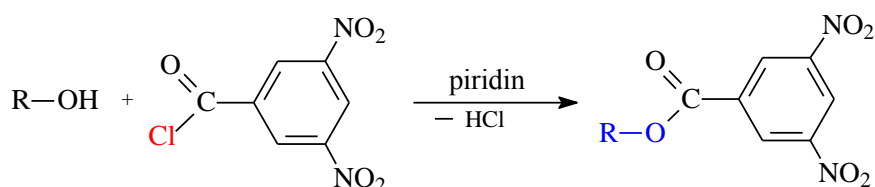


Faol vodorodni aniqlash usulida reaksiyada ajralayotgan metan aniqlanadi (Chugaev-Tserevitinov usuli). Birikmaning absolyut dietilefiri, diizoamilefiri, anizol yoki piridindagi eritmasi Grinyar reaktivi bilan aralashtirilganida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



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 CO_2 ta'sir ettirilganida ular erkin holda ajralib chiqadi. Bu bilan ular karbon kislotalardan ham farqlanadi.

Fenollarning FeCl_3 bilan sifat reaksiyasi yuqorida keltirilgan.

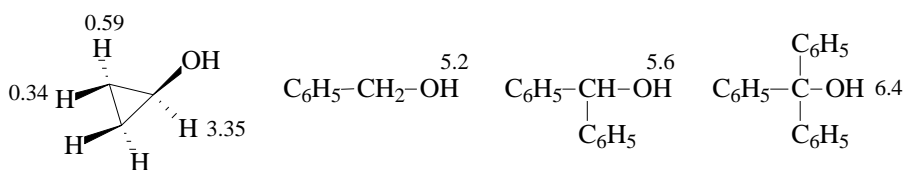
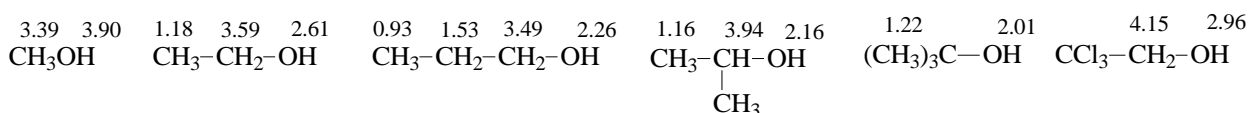
IQ-spektroskopiya. Spirtlar va fenollardagi OH guruhning valent tebranishlari $3650\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ sohasida keng kuchli tebranish chiziqlariga ega. Tor yutilish chiziqlari ularning faqat suyultirilgan eritmalaridagina kuzatiladi. Nisbatan yuqori konsentratsiyali eritmalarda esa vodorod bog'lar mavjudligi sababli bu yutilish chiziqlari past chastotali ($3400\text{-}3200\text{cm}^{-1}$) sohaga siljigan va qo'shilib ketgan

bo'ladi. Fenollardagi C-O valent tebranishlari (1230cm^{-1}) spirtlardagi shunday bog' tebranishlaridan ($1200-1050\text{cm}^{-1}$) 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-O guruhning valent tebranishlari C-F, C-N, N-O, P-O, C=S, S=O, P=O, Si-O, Si-H guruhlarining valent tebranishlariga mos kelishi mumkin.

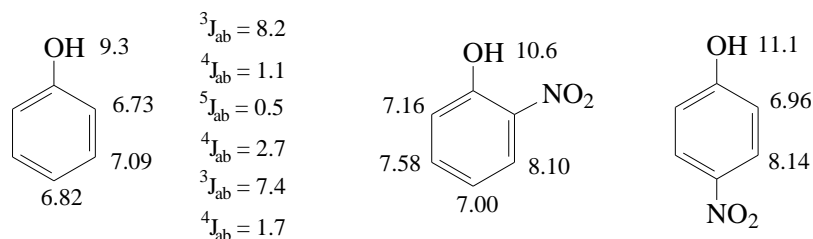
UB-spektroskopiya spirtlarning ($\sim 200\text{nm}$) identifikatsiyasida ishlatilmaydi. Fenollardagi aromatik halqa UB-spektrning $\sim 250\text{nm}$ sohasida yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

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. Hidroksil guruhi tutgan birikmalar uchun ^{17}O yadrolaridagi impulsli Fure-spektroskopiya usuli ham ishlatiladi. Birlamchi spirtlarda (etanol: $\delta=5.9\text{m.u.}$), ikkilamchi spirtlarda (izopropanol: $\delta=39.8\text{m.u.}$) va uchlamchi spirtlarda (uchl.-butanol: $\delta=62.3\text{m.u.}$) 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. Hidroksil guruhining protoni esa erituvchi, temperatura va konsentratsiyaga (vodorod bog'lar) bog'liq holda turli sohalarda kuzatiladi. U $\delta=4-7\text{m.u.}$ sohada keng chiziq hosil qiladi, vodorod bog'lari mavjud bo'lganida esa kuchsiz maydon tomon siljiydi ($\delta=6-12\text{m.u.}$). Ayrim spirtlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarga tegishli k.s. qiymatlari quyidagicha:



Fenol, o- va p-nitrofenollarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari:

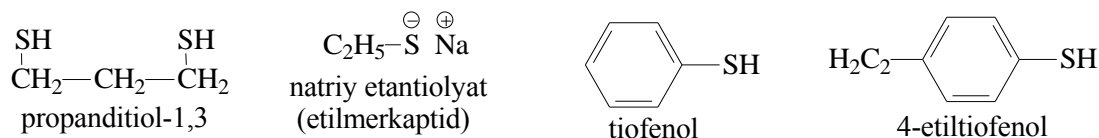


Mass-spektrometriya. Alifatik spirtlarning mass-spektrida kuchsiz molekulyar M^+ ion signallari bo'ladi. Yuqori molekulyar va ko'p tarmoqlangan spirtlarda molekulyar ion umuman bo'lmaydi. Shuning uchun alkanollarga oksoniy ionlari hosil qilib parchalanishlar yoki alkenlar hosil bo'ladigan tartib olinish reaksiyalari xarakterli bo'ladi. 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 $[\text{M}-46]^+$, $[\text{M}-74]^+$, $[\text{M}-102]^+$... ionlari xarakterli cho'qqilar hosil qiladi.

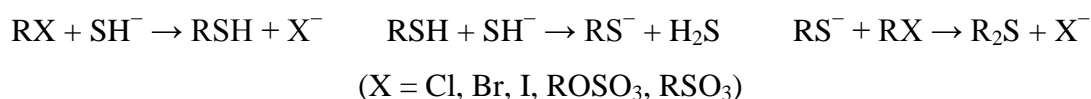
Fenollar gaz-suyuqlik xromatografiyasida (harakatsiz faza – karbopak G+0/1% SP-1000, kolonka temperaturasi 225°C): fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, o-etilfenol, m-etilfenol, p-etilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4+2,6-dimetilfenol, 2,3+3,5-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol ketma-ketligida ajraladi.

9. Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar

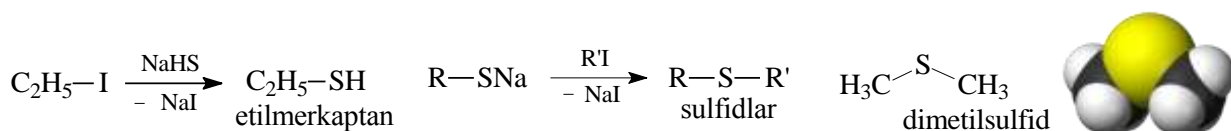
Merkaptanlar yoki tiollar (tiospirtlar) RSH – spirtlarning oltingugurtli analoglari (tioanaloglari) bo'lgan birikmalardir. Metantiol (etilmerkaptan) CH_3SH , etantiol (etilmerkaptan) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ shular jumlasidandir:



Tiollar ishqoriy metall gidrosulfidlarini birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlar bilan alkillash orqali olinadi. Alkillovchi agentlar sifatida alkilsulfatlar yoki alkilsulfonatlar ham ishlatiladi.

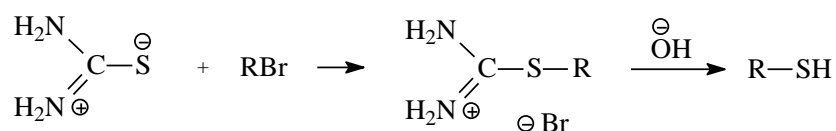


Reaksiya S_N2 mexanizmida sodir bo'ladi va odatda, spirt eritmalarida olib boriladi, chunki tiolyat ioni ham kuchli nukleofildir, ularning alkillanishidan (qo'shimcha reaksiya) sulfidlar hosil bo'ladi, tiollar unumi kamayadi; unumni oshirish uchun gidrosulfid ortiqcha miqdorda ishlatiladi. Masalan, etilmerkaptan etilyodidga NaHS ta'sirida olinadi:



Oddiy efirlarning oltingugurtli analoglari - *sulfidlar* deyiladi. Ularni tiolyatlarni alkillab olish mumkin.

Tiomochevinalarni alkillashda dastlab alkiltiuroniy tuzlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinganda tiollar olinadi:



Usul tiuroniy tuzlarini qayta kristallab tozalash va so'ngra tiollarni yuqori unumlar bilan sintez qilish imkonini beradi.

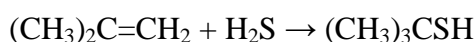
Ksantogenatlarni alkillab, so'ngra gidroliz qilish orqali tiollar olishda ham qo'shimcha mahsulot sifatida sulfidlar hosil bo'lmaydi:



Tioatsetatlarni alkillash ham shu yo'sinda boradi:

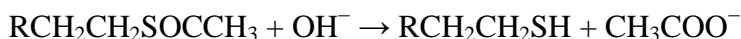


Kislota katalizatorligida H₂S ning alkenlarga birikishidan ham tiollar olinadi:

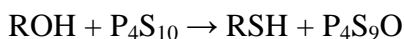


Tiosirka kislotaning alkenlarga birikishi va alkiltioatsetatlarni gidroliz qilish orqali ham tiollar sintez qilinadi:

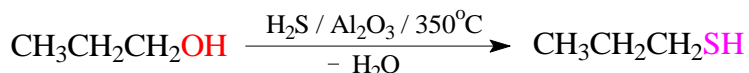




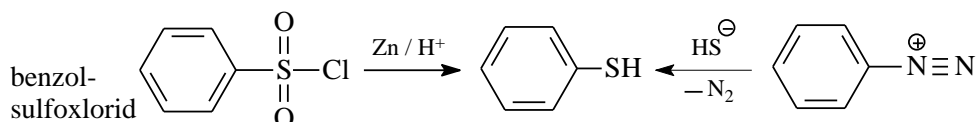
Preparativ usulda tiol olish uchun tegishli spirtlarga fosfor sulfidi ta'sir ettiriladi:



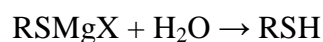
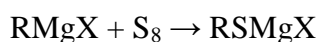
Birlamchi spirtlarga Al_2O_3 katalizatorligida H_2S ta'siridan tiospirtlar olish mumkin:



Aromatik tiollar (tiofenollar) aromatik sulfokislota hosilalarini qaytarib olinadi. Masalan, kislotali muhitda benzolsulfoxloridni Zn yordamida qaytarish natijasida tiofenol hosil bo'ladi. Aromatik tiollar arildiazoniy tuzlarining gidrosulfidlar bilan ta'sirlashishidan ham olinadi:



Alifatik va aromatik tiollarni olishning umumiy usuli Grinyar reaktivlarining S_8 bilan reaksiyasidir:

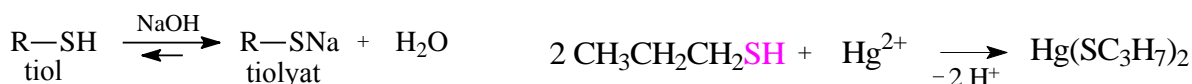


Merkaptanlar simob ionlarini bog'lashi sababli shu nomga ega bo'lgan. S-H bog'i qutbliligi O-H bog'i qutbliligidan sezilarli darajada kam. Shu sababli tiollardagi vodorod bog' ham spirtlarnikidan zaif, natijada ularning qayn.T. lari ham tegishli spirtlarnikidan past bo'ladi.

Tiol	qayn.T., °C	Spirt	qayn.T., °C
(H ₂ S)	- 61	(H ₂ O)	100
CH ₃ SH	6	CH ₃ OH	65
C ₂ H ₅ SH	37	C ₂ H ₅ OH	78
C ₆ H ₅ SH	168	C ₆ H ₅ OH	181

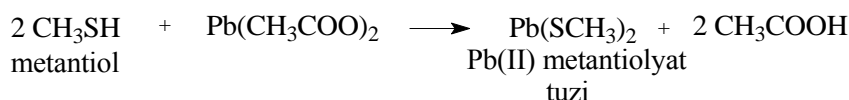
Tiollar suvda kam, etanol, efir va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Quyi molekulyar alifatik tiollar yoqimsiz (qo'lansa) hidli suyuqliklardir, ularning hidi juda past konsentratsiyalarda (10^{-7} – 10^{-8} mol/l) ham seziladi. Bundan tabiiy gazni hidlantirib (etantiol), binolarda gaz chiqishining oldini olishda foydalaniladi.

Tiollar kuchsiz kislota xossasiga ega. Ular ishqoriy metallardan tashqari og'ir metall ionlari bilan ham tiolyatlar (merkaptidlar) hosil qiladi. Ularning kislota xossasi tegishli spirtlarnikidan kuchli ifodalangan.



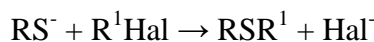
Tiol	Dissotsiatsiya konstantasi
C ₆ H ₅ SH	3.0×10 ⁻⁷
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	3.75×10 ⁻¹⁰
CH ₂ =CH-CH ₂ SH	1.1×10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₅ SH	2.5×10 ⁻¹¹
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	2.26×10 ⁻¹¹
<i>uchl</i> -C ₄ H ₉ SH	0.89×10 ⁻¹¹

Og'ir metallarning tuzlari - alkilsulfidlar suvda kam eriydi:

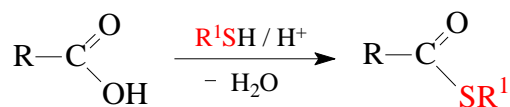


Tiollarning og'ir metall ionlarini bog'lashidan tibbiyotda foydalaniladi. Ikki funktsional guruh tutgan tiol hosilalari og'ir metallar (Hg, Pb, As, Cd, Sb va b.) bilan zaharlanishga qarshi antidot sifatida ishlatilgan. Bu birikmalar zaharli og'ir metall ionlari bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi.

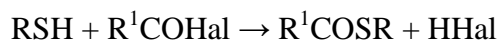
SH guruhidagi vodorodning almashinish reaksiyalarida ko'pincha tiolyatlar hosil bo'ladi. Tiolyat-anionlar kuchli nukleofil bo'lib, alkilgalogenidlar ta'sirida alkillanadi:



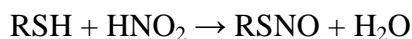
Tiollarning karbon kislotalari bilan o'zaro ta'siri kuchli kislotalar katalizatorligida tioefirlar hosil bo'lishiga olib keladi:



Tiollar asoslar (piridin, uchlamchi aminlar) ishtirokida atsillanganda S-atsilhosilalar olinadi:

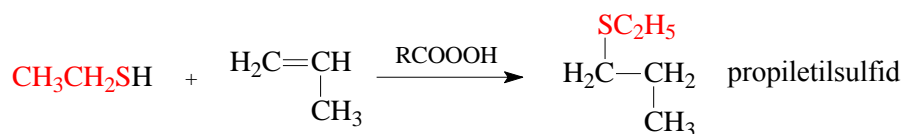


Tiollarni nitrit kislota yoki nitrozilxlorid bilan nitrozirlanganda beqaror, rangli nitroziltiollar (tionitritlar) hosil bo'lishi tiollarga sifat reaksiya sifatida ishlatiladi:

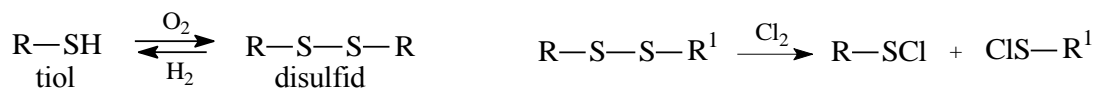


Tiollar etilen, atsetilen va allen uglevodorodlari bilan birikish reaksiyalariga kirishadi. Reaksiyalar nukleofil, elektrofil yoki radikal mexanizmlarda boradi.

Masalan, peroksidlar ishtirokida yoki UB-nur ta'sirida tiollar alkenlarga birikadi. Reaksiya A_R mexanizmda Markovnikov qoidasiga teskari birikish mahsulotlarini beradi:

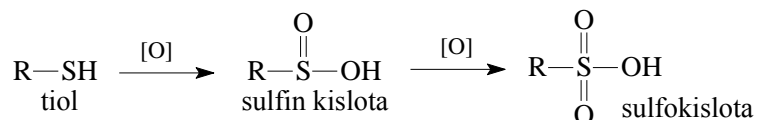


Tiollar turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishi mumkin. Kuchsiz oksidlovchilar (I_2 , alifatik sulfoksidlar, MnO_2 va b.) ta'sirida tiollardan disulfidlar hosil bo'ladi. Disulfidlar qaytaruvchilar ta'sirida osonlik bilan merkaptanlarga aylanadi. Bunday qaytar jarayon oqsil strukturalari hosil bo'lishida muhim ahamiyatga ega:

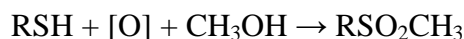


Disulfidlar o'z navbatida xlor bilan ta'sirlashib, tioxloridlar hosil qiladi.

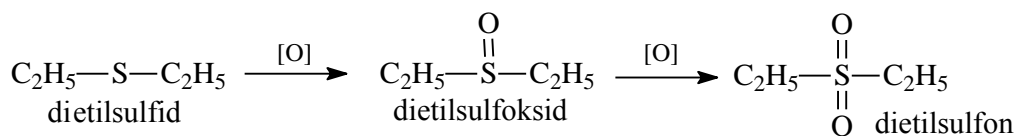
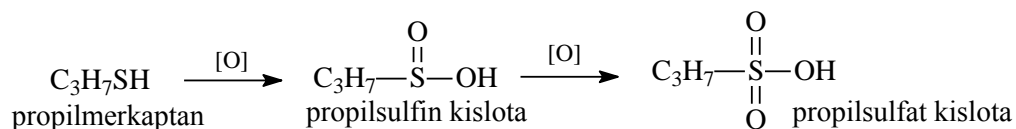
Kuchli oksidlovchilar (masalan KMnO_4 , HNO_3 , HOI) ta'sirida tiollardan dastlab sulfin kislotalari, so'ngra sulfokislotalar hosil bo'ladi:



Tiollar qo'rg'oshin tetraatsetat $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ bilan spirtlar ishtirokida oksidlanganda *sulfinatlar* – tegishli sulfin kislotalarining efirlari olinadi:



Merkaptan va sulfidlardagi II valentli oltingugurt atomi oksidlovchilar ta'sirida osonlik bilan IV va VI valentli holatga o'tishi mumkin:



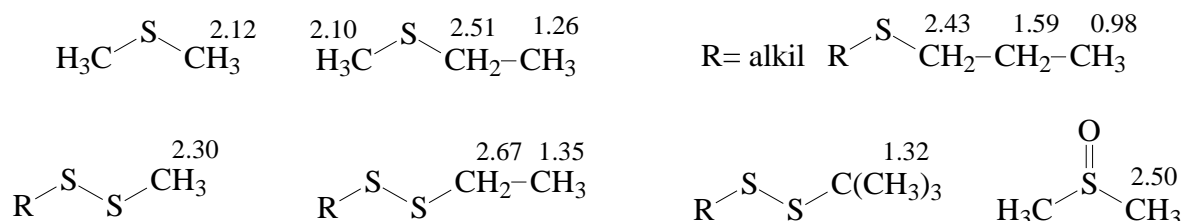
Spirtlardan farqli o'laroq tiollar oksidlanganda uglerod atomi emas, balki oltingugurt atomi oksidlanishga uchraydi. Tiollarni xlorli suv bilan oksidlab tegishli *sulfonilxloridlar* olish mumkin:



Tiollar oqsil mahsulotlarining aynishidan hosil bo'ladi. Tarkibida merkaptoguruh tutgan tsistein aminokislota $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ko'pgina oqsillar tarkibiga kiradi, uning disulfid ko'priklar hosil qilishi oqsillar uchlamchi strukturasi hosil bo'lishida muhimdir. Tiollarning metabolik nitrozirlanishi katta biologik ahamiyatga ega. Oqsillardagi glutation va tsistein qoldiqlari azot oksidlari fiziologik manba'i bo'lgan S-nitrozohosilalarni hosil qiladi.

Sulfoksidlar qatorida DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ katta ahamiyatga ega bo'lib, u *protonsiz dipolyar erituvchi* sifatida organik sintezda keng ishlatiladi.

Sulfid, disulfid va sulfoksidlarning ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



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. Kontsetrlangan xlorid kislota 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 tebranishlarniga mos keladi?

6. Fenollarning murakkab efirlari *Fris qayta guruhlanishiga* uchraganda past haroratda *para-*atsilfenollar unumi, yuqori haroratda *orto-*atsilfenollar unumi yuqori bo'lishini qanday izohlash mumkin?

7. Etilmerkaptan va etil spirtining tuzilishini taqqoslang. Etilmerkaptanning qaynash temperaturasi (37°C) etilspirti qaynash temperaturasidan (78°C) past ekanligini tushuntiring. Qaysi moddada kislotalik xossasi kuchliroq va nima uchun?

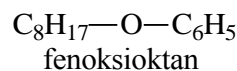
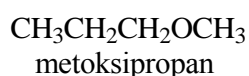
13 Bob. SPIRTLAR VA FENOLLARNING ODDIY EFIRLARI

Spirit yoki fenollardagi OH guruh vodorodining biror guruhga almashgan hosilalari *efirlar* deyiladi. Ushbu radikal tabiatiga bog'liq holda efirlar 3 xil bo'ladi: 1) uglevodorod radikali (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 - kabi) saqllovchi *oddiy efirlar* (простые эфиры, ethers); 2) *noorganik kislotalarning murakkab efirlarida* (эфиры минеральных кислот, esters of mineral acids) kislorodli noorganik kislota qoldig'i ($-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$) bo'ladi; 3) *karbon kislotalarning murakkab efirlarida* (сложные эфиры карбоновых кислот, esters) 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.

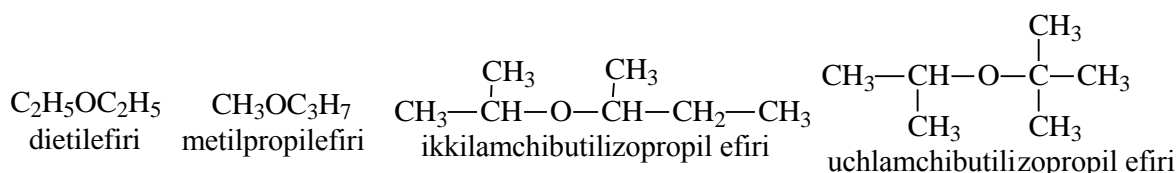
1. Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi

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:

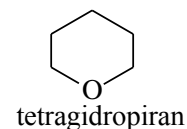
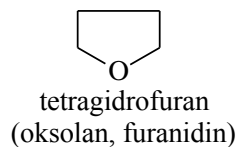
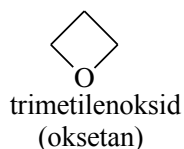
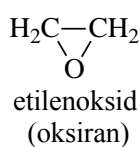


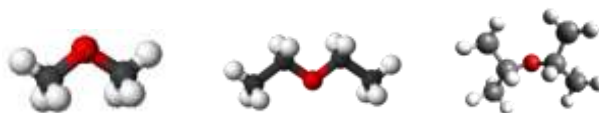
2) Radikallar nomi va efir so'zlaridan foydalanish orqali nomlanadi:



Oddiy efirlarda uglevodorod radikali tuzilishiga bog'liq bo'lgan odatdagi izomeriya (ikkilamchibutilizopropil efiri va uchlamchibutilizopropil 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 tsiklik oddiy efirlarning xossalari (etilenoksid bundan mustasno) alifatik oddiy efirlarga o'xshash bo'ladi:





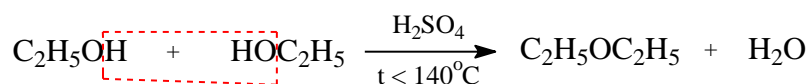
Dimetil-, dietil- va diizopropilefirlarining shar-sterjenli modellari

2. Oddiy efirlarning olinishi

Alkogolyatlarning alkilgalogenidlar bilan reaksiyasi oddiy efirlar olishning umumiy usulidir:

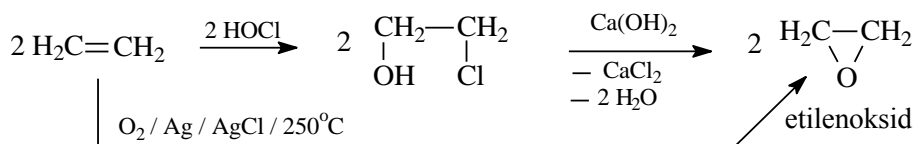


Etanolning molekulararo degidratlanishidan dietilefiri hosil bo'ladi.

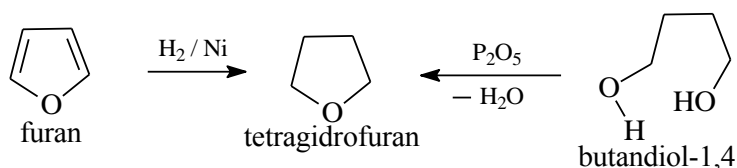


Reaksiya spirtning protonlanishidan oksoniy birikma, uning ikkinchi spirt molekulasini hujumidan C-O bog'i yuzaga kelishi va H⁺ ajralishi bosqichlaridan iborat. Shu usulda tegishli spirtlardan boshqa efirlarni ham olish mumkin.

Etilendan ikki usulda (suvli sharoitda xlor bilan va katalizator ishtirokida kislorod bilan oksidlash) etilenoksid sintez qilinadi:

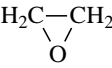

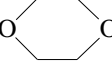
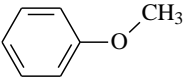


Tetragidrofuran furanni Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlash yoki 1,4-butandiolni degidratlash orqali olinadi:

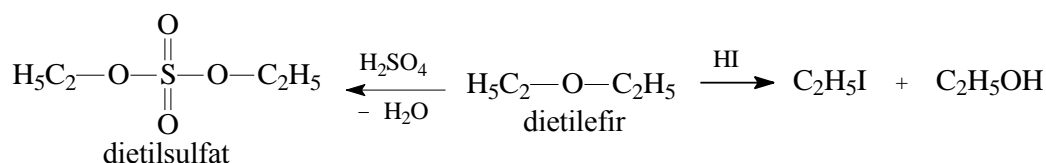


3. Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

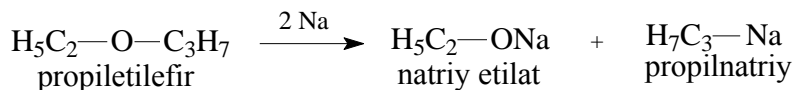
Oddiy efirlarning qaynash temperaturalari tegishli spirtlarga nisbatan ancha past, chunki ular tarkibida harakatchan vodorod atomi yo'q va vodorod bog'i hosil bo'lmaydi. Dimetilefiri va TGF suvda yaxshi eriydi, dietilefiri esa suvda oz eriydi (~6%).

Efir	Tuzilishi	Suyuq.T. °C	Qayn.T. °C	Zichligi, g/ml
Dimetilefiri	CH ₃ —O—CH ₃	- 137	- 24	0.668
Dietilefiri	C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅	- 116	35	0.7142
Diizopropilefiri	(CH ₃) ₂ CHOCH(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

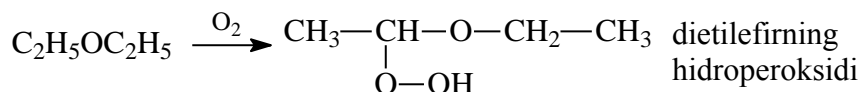
Efirlarning reaksiyon qobiliyatlari yuqori emas. Ular suv bilan qo'shib qizdirilganda, ishqor va suyultirilgan kislota eritmaları ta'sirida o'zgarishga uchramaydi (gidrolizlanmaydi). Oddiy sharoitda ularga Na metali ta'sir qilmaydi. Kontsentrlangan sulfat va yodid kislotalar oddiy efirlarni parchalaydi:



Qizdirilganda Na metali ham oddiy efirlarni parchalaydi:

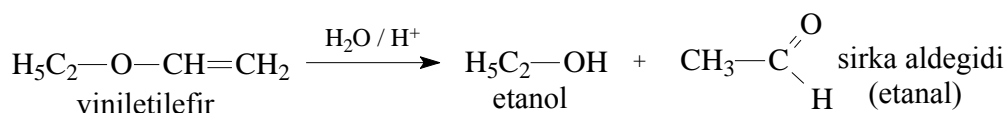


Oddiy efirlar uzoq saqlanganda, asosan, yorug'lik nuri ta'sirida havo kislorodi bilan sekin oksidlanib, portlovchi *gidroperoksidlar* hosil qiladi:

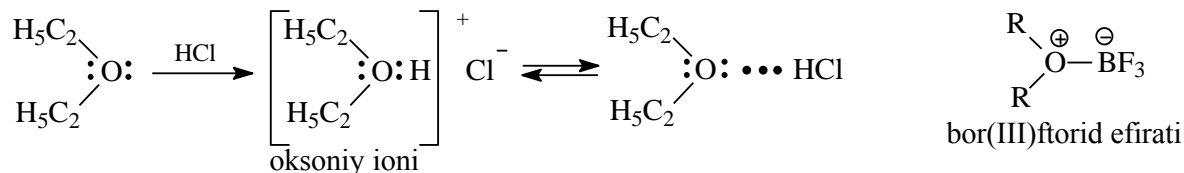


Efirni haydab tozalashdan oldin tekshiriladi. Bu maqsadda spirtga KI va kraxmal aralashmasi ta'sir qilinganda yod ajralishi va uning kraxmal bilan ko'k rang hosil qilishi peroksidlar borligini bildiradi. Haydash oldidan efirni ishqor bilan yuvib peroksidlar yo'qotiladi.

To'yinmagan oddiy efirlar kislotali sharoitda gidrolizga uchraydi:

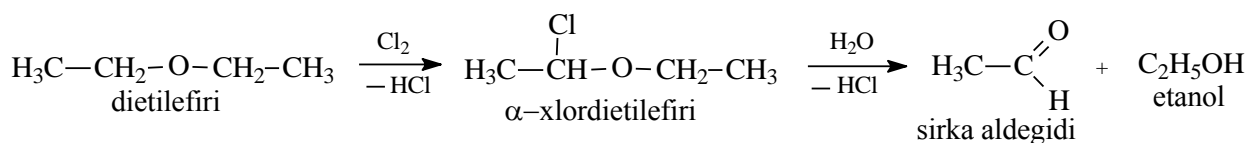


Oddiy efirlar kontsentrlangan protonli kislotalarda eriydi, bunda tuz tabiatli oksoniy birikmalari hosil bo'lib, issiqlik ajraladi. Efir molekulasida O atomidagi elektron jufti bilan H⁺ donor-aktseptor bog' hosil qiladi, bu bog' vodorod bog'i bilan muvozanatda bo'ladi:

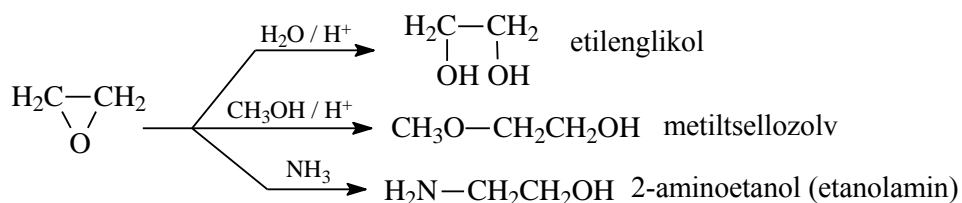


Lyuys kislotalari (BF₃) bilan hosil qilinadigan birikmalarda [bor(III)ftorid efirati] ham yangi bog' donor-aktseptor tabiatga ega bo'ladi.

Oddiy efirlarni galogenlash mumkin. Ularning galogenli hosilalari suv ta'sirida parchalanadi:

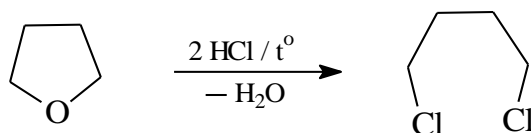


Atsiklik efirlardan farq qilib etilenoksid halqasidagi kuchlanish yuqori bo'lganligi sababli uning reaksiya qobiliyati yuqori bo'ladi. Nukleofil va elektrofil reagentlar ta'sirida etilenoksid halqasi oson uziladi:



Boshqa tsiklik 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.

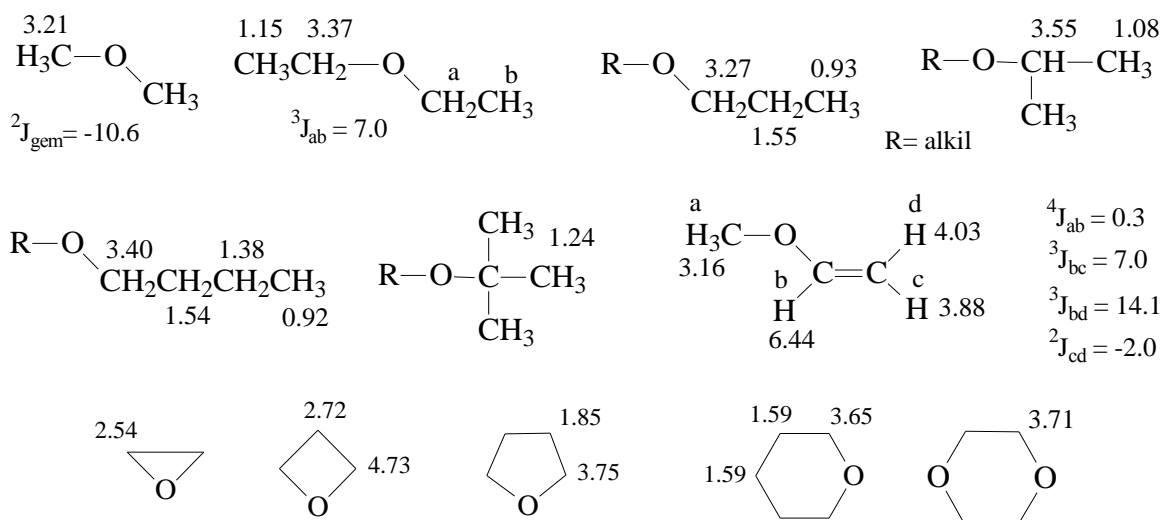
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash

Efirlardagi C-O-C bog'i mustahkamligi sababli ular kimyoviy jihatdan inert birikmalardir. Shunday bo'lsada ularni kimyoviy usulda identifikatsiya qilish mumkin. Buning uchun ularning HI bilan reaksiyasidan foydalaniladi.

IQ-spektrning $1150-1070\text{cm}^{-1}$ 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:



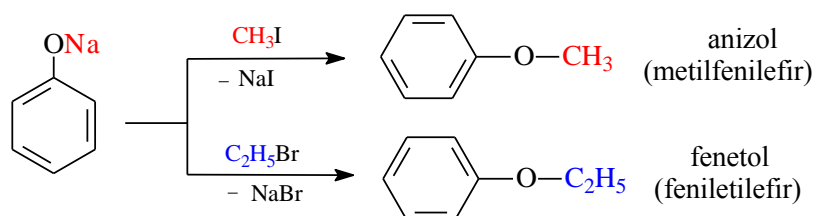
Dietilefiri (efir) – rangsiz, shaffof, oquvchan, uchuvchan, o'ziga xos hidli suyuqlik. Suvda eruvchanligi 6.5% (20°C) bo'lib, u bilan azeotrop aralashma hosil qiladi (98.74%li dietil efirining qayn.T. 34.15°C). Spirt, benzol, efir va moylar bilan aralashadi. U etanol va H_2SO_4 aralashmasini haydab ($140-150^\circ\text{C}$) sintez qilinadi. Yorug'lik, issiqlik, havo va nam ta'sirida zaharli, nafas yo'llarini yallig'lantiruvchi aldegid va ketonlar, peroksidlar hosil qiladi. Oson alangalanadi. Tibbiyotda umumiy og'riq qoldiruvchi, ingalyatsion narkoz sifatida va stomatologiyada ishlatiladi. Aerozollarning tez otilib chiqaruvchisi (hatto -48.3°C da ham), aviamodellarning kompression dvigatellarida yonilg'i qo'shimchasi sifatida qo'llaniladi.

Tetragidrofuran (tetrametilenoksid, furanidin, TGF; tetrahydrofurane, THF) C_4H_8O tsiklik oddiy efir, rangsiz, oson uchuvchan, “efir” hidli suyuqlik. Muhim aproton, yuqori qutbli erituvchi. Organik sintezda keng ishlatiladi. TGF sanoatda oʻn minglab tonnalarda ishlab chiqariladi. Sintez usullari: 1,4-butandiolning degidratlanishi, n-butanni malein angidridigacha oksidlash va mahsulotni gidrogenlash, allil spirtini gidroformillash va mahsulotni butandiolgacha qaytarish. Pentozadan olingan furanni gidrogenlash usulida oʻsimlik xom ashyosidan foydalaniladi. TGF polivinilxlorid, Grinyar reagentlari olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Uning gomo- va sopolimerlanishidan uretan kauchuklari olishda xom ashyo sifatida foydalaniladi. TGF aviatsiya va raketa yonilgʻilariga qoʻshiladi (kristallanishning oldini olish).

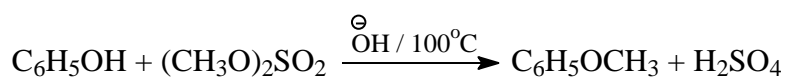
Dioksan (1,4-dioksan, dioxane) qutbliligi yuqori boʻlgan samarali erituvchi, ammo zaharliligi sababli kam ishlatiladi, qayn.T. $102^{\circ}C$, suyuq.T. $-12^{\circ}C$, $d=1.034$, suv va uglevodorodlar bilan yaxshi aralashadi.

5. Fenollarning oddiy efirlari

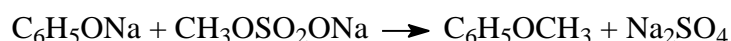
Fenollarning oddiy efirlari fenolyatlarni alkilash orqali oson olinadi:



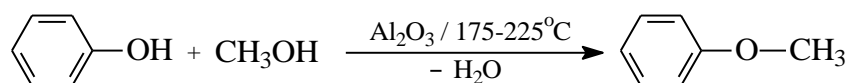
Anizol laboratoriyada fenolga ishqoriy muhitda dimetilsulfat taʼsir ettirib olinadi:



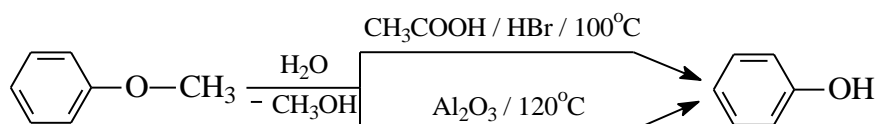
Sanoatda anizol olish natriy fenolyatning CH_3OSO_2ONa bilan taʼsiriga asoslanadi:



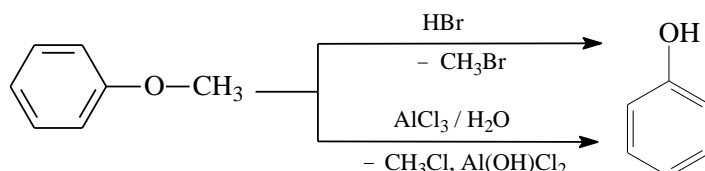
Uni fenol va metanoldan ham sintez qilish mumkin:



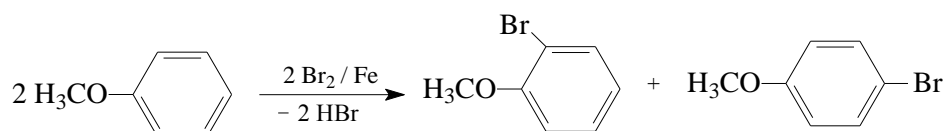
Barcha oddiy efirlar kabi anizol ham barqaror boʻlib, maxsus sharoitlardagina gidrolizga uchraydi:



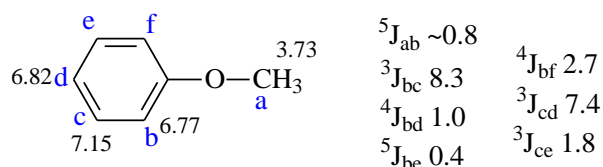
Fenollar oddiy efirlarining reaksiya qobiliyati spirtlarning oddiy efirlariningkiga o'xshash, lekin ulardagi C-O bog'i AlCl_3 yoki konsentrlangan HBr ta'sirida oson uziladi, benzol yadrosidagi vodorodlarning elektrofil almashinishi ham oson bo'ladi.



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:

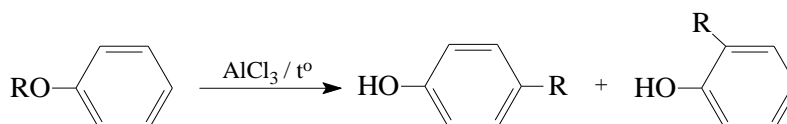


Anizol (metoksibenzol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ yoqimli hidli rangsiz suyuqlik. Etanol, efir va benzolda yaxshi eriydi. Suvda kam (0.15 g/100 g suv) eriydi. Anizolning ^1H YaMR spektri quyidagicha kimyoviy siljishlarga ega.



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 efirlari kislotali katalizatorlar ta'sirida qayta guruhlanishga (Fris) uchraydi.



O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi A.R. Abdurasulova (1912-1996)ning ilmiy ishlari fenollar va ularning efirlarini H_3PO_4 , $AlCl_3$ ishtirokida spirtlar bilan, kam miqdordagi metall xloridlari ishtirokida alkilxloridlar bilan (tsiklo)alkillash (jumladan, o-tsiklogeksilfenol olish), fenollarning benzyl, almashingan benzyl, furfural efirlarining kam miqdordagi $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ishtirokidagi izomerlanish reaksiyalarini o'rganishga bag'ishlangan. Bu ishlarning davomi sifatida gvoyakol (o-metoksifenol) allil efirining izomerizatsiyasi amalgam oshirilib, yuqori unum bilan tabiiy xushbo'y modda evgenol olishga erishilgan (H.S. Tojimuhamedov, 2001y).



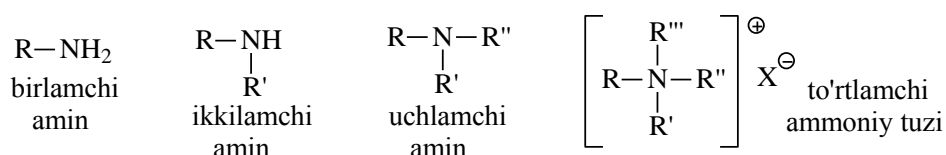
Savol va topshiriqlar:

1. Quyidagi birikmalarning 1H YaMR-spektrlaridagi protonlarning signallari qayd etiladigan soha va ularning shaklini aytib bering: anizol, fenetol, o-gidroksiatsetofenon, p-gidroksiatsetofenon.
2. Quyidagi moddalarni bir-biridan farqlash imkonini beradigan sodda kimyoviy usullarni bayon qiling: a) p-krezol, benzil spirti va anizol; b) brombenzol, anilin va fenol; d) fenilatsetat, p-gidroksiatsetofenon va benzoy kislot. Shu birikmalarning aralashmasini individual moddalarga kimyoviy usulda qanday ajratish mumkin?
3. Quyidagi ma'lumotlarni tushuntiring: a) fenetol HBr va HI ta'sir ettirilganda fenol va etilgalogenidlarga parchalanadi, difenilefir esa HI bilan $200^\circ C$ gacha qizdirilganida ham o'zgarishga uchramaydi; b) allilfenilefiri $200^\circ C$ da o-allilfenolga izomerlanadi, propilfenilefiri bu sharoitda o'zgarishga uchramaydi; d) natriy fenolyat atseton eritmasida allilxlorid bilan allilfenilefirini hosil qiladi, benzol eritmasida esa asosiy mahsulot o-allilfenol bo'ladi.
4. Anizolga konsentrlangan HBr bilan ishlov berilganda reaksiya aralashmada qaysi mahsulotlar hosil bo'ladi? a) brombenzol, b) metilbromid, d) fenol, e) metanol, f) benzol.
5. Propilenoksidning a) gazsimon HBr b) metilamin bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar olinadi?

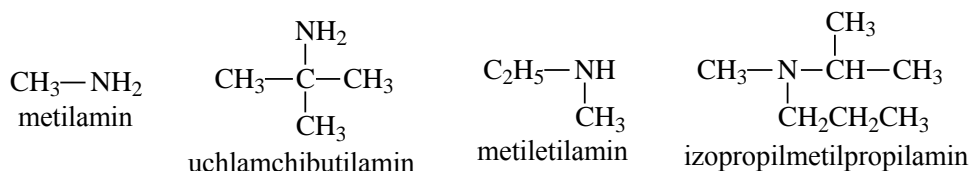
14 Bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR

1. Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi

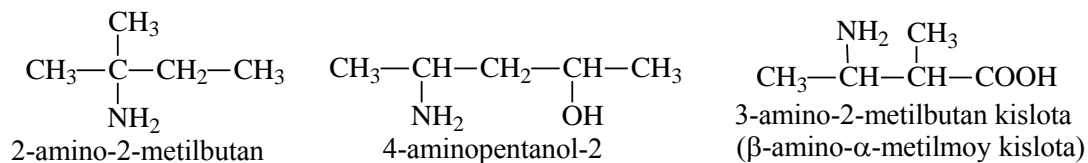
Ammiak molekulasidagi H atomlarining uglevodorod radikaliga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar *aminlar* (amines) deb ataladi. Vodorodlarning almashinish darajasiga ko'ra ular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar va to'rtlamchi ammoniy tuzlariga bo'linadi:



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:

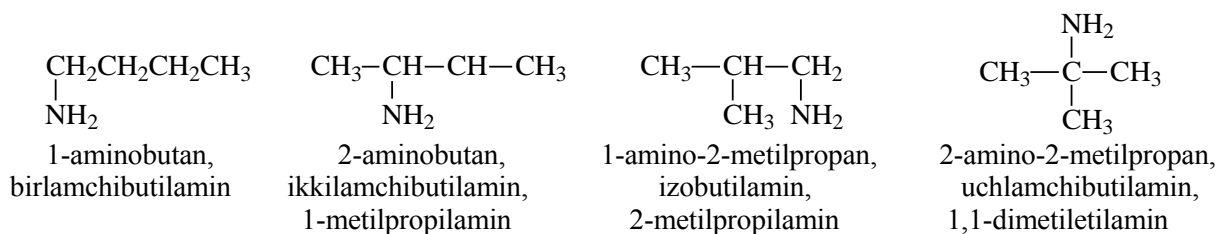


Sistematik nomenklaturasida asosiy zanjir oldiga *amino-* old-qo'shimchasi qo'yiladi:

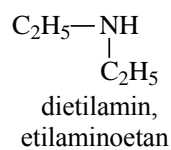
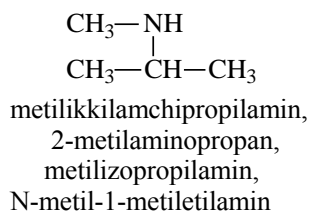
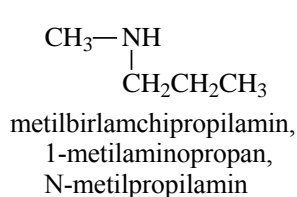


Tarkibi $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ bo'lgan aminning izomerlari quyidagicha nomlanadi:

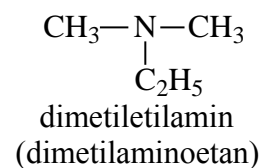
birlamchi aminlar:



ikkilamchi aminlar:

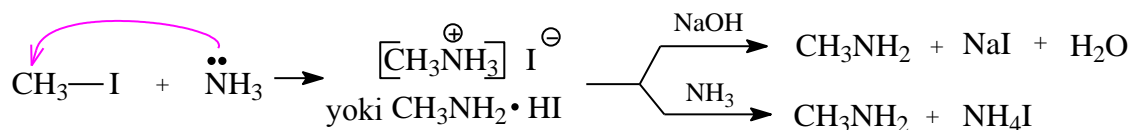


uchlamchi amin:

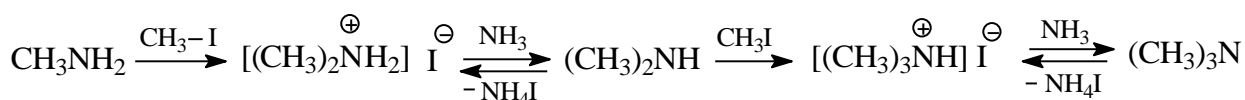


2. Olinish usullari

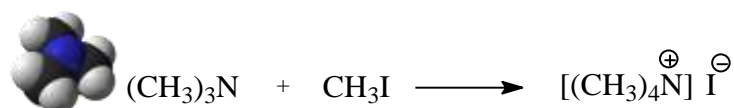
1. Alkilgalogenidlarga ammiak ta'siri (Gofman reaksiyasi) spirt eritmasida olib boriladi. Dastlabki bosqichda birlamchi amin olinadi.



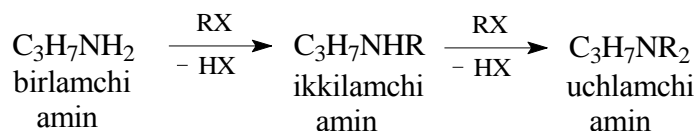
Hosil bo'lgan metilamin metilyodid ta'sirida dimetilammoniy yodid, so'ngra undan dimetilamin, keyinchalik esa trimetilamin hosil bo'ladi:



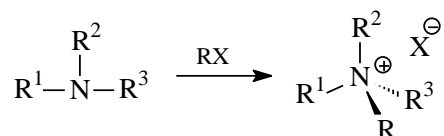
Trimetilamin metilyodid ta'sirida tetrametilammoniy yodidga o'tadi:



Bu reaksiyalarda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi, CH₃I dagi yod nukleofil almashinadi. Birlamchi (ikkilamchi) aminlarni alkillashda ikkilamchi (uchlamchi) aminlar olinadi (Gofman):



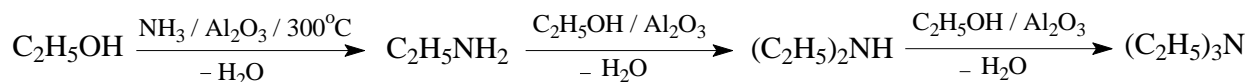
Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan alkillanganda to'rtlamchi ammoniy tuzlari hosil bo'ladi (Menshutkin, 1890y).



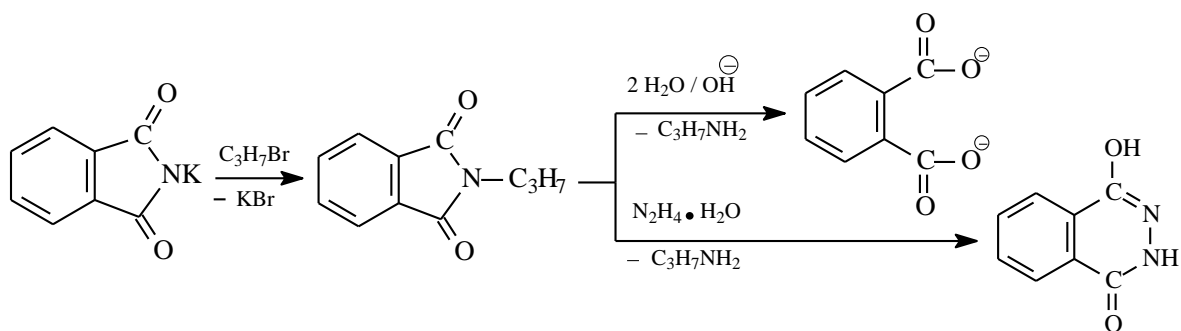
Reaksiya qutbli erituvchida (atsetonitril) olib boriladi. Reaksiya tezligi azot atomidagi o'rinbosar va galogen tabiatiga bog'liq. Masalan, trifetilamin alkillanmaydi. Radikal o'lchami ortishi bilan CH₃ > C₂H₅ > yuqori normal radikallar > izo-C₃H₇ va galogenlar I > Br > Cl > F qatorida reaksiya tezligi kamayadi. Alkillovchi agent sifatida elektronaktseptor o'rinbosarlar ta'sirida faollangan galogenarenlar (masalan, 2,4-dinitroxlорbenzol) qatnashishi mumkin.

Ushbu nukleofil almashinish alkilgalogenidlar bilan S_N2 mexanizmda, arilgalogenidlar bilan S_NAr mexanizmda sodir bo'ladi.

2. Ammiak yoki aminlarning yuqori haroratda ($250-300^\circ\text{C}$) Al_2O_3 , ThO_2 katalizatorlari ishtirokida spirtlar bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar aralashmasi sintez qilinadi:

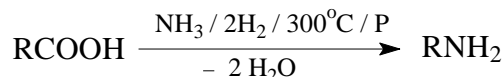


3. Ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmagan holda faqat birlamchi amin sintez qilish usullari ham mavjud. Masalan, kaliy ftalimidga alkilgalogenidlar ta'sirida alkil ftalimidlar hosil bo'ladi, ularning ishqoriy gidrolizidan yoki gidrazin bilan reaksiyasidan birlamchi amin olinadi. Quyida ushbu usul bilan n-propilamin olish keltirilgan.

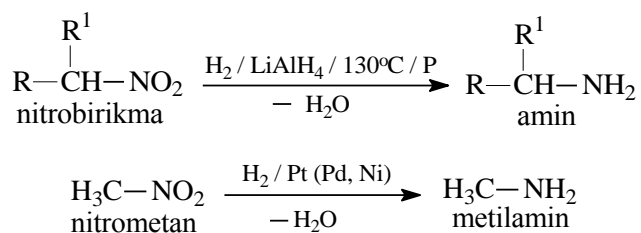


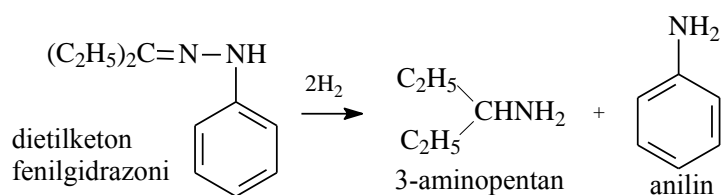
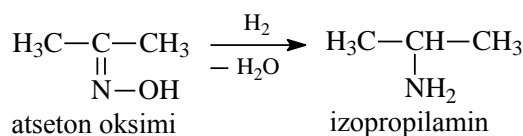
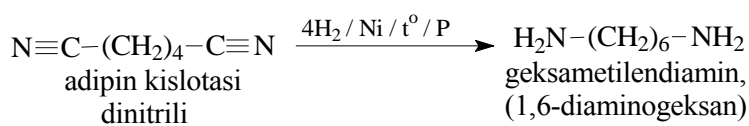
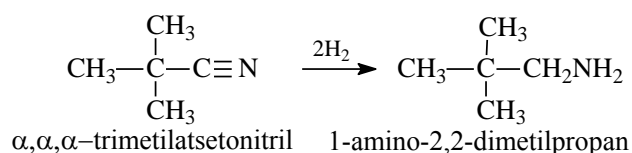
Alkil almashgan ftalimidni gidroliz qilish uchun gidrazingidrat ishlatilsa, kam eruvchan ftalazon hosil bo'ladi va cho'kmaga tushadi.

4. Alifatik aminlarni bir bosqichda kislotalarga ammiak va vodorod ta'sirida sintez qilish mumkin:

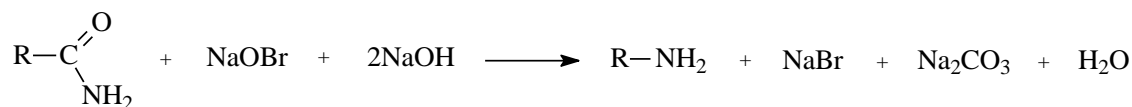


5. Nitrobirikmalar, nitrillar, oksim yoki gidrazonlarni qaytarish orqali ham aminlar olinadi:

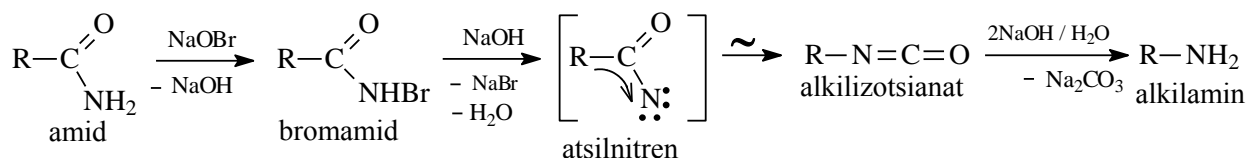




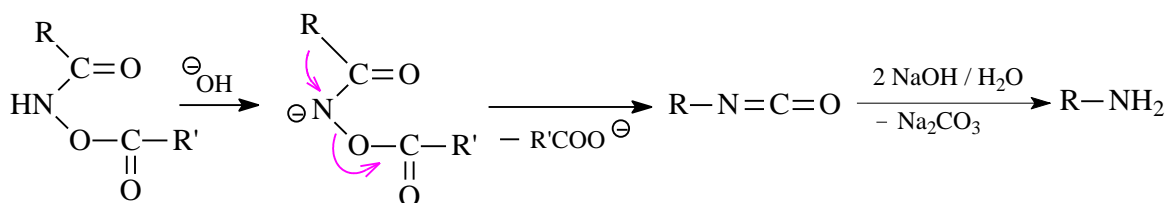
6. *Gofman qayta guruhlanishi* – kislota amidlarini gipobromid (yoki gipoxlorit) kislota tuzlari bilan ishqoriy sharoitda qizdirish natijasida aminlar olishdan iborat. Qayta guruhlanish natijasida aminoguruh uglevodorod radikali bilan to'g'ridan to'g'ri bog'lanadi, birlamchi amin hosil bo'ladi.



Reaksiya bosqichlari quyidagicha:



7. *Lossen qayta guruhlanishi* – gidroksam (RCONHOH) kislotali yoki uning O-atsil hosilalari ham kislotali yoki ishqoriy sharoitda izotsianatlarga o'tadi. Ularning gidrolizidan amin olinadi.

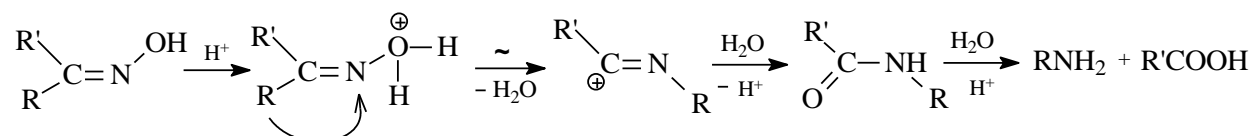


Dastlabki moddalar tarkibida R-elektrondonor, R¹-elektronaktseptor radikallar bo'lganida reaksiya oson sodir bo'ladi. Kurtsius va Shmidt qayta guruhlanish

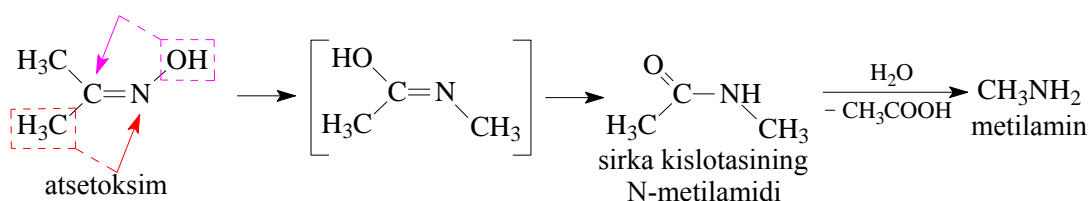
reaksiyalari ham yuqoridagi reaksiyalarga o'xshash nitren oraliq mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi:



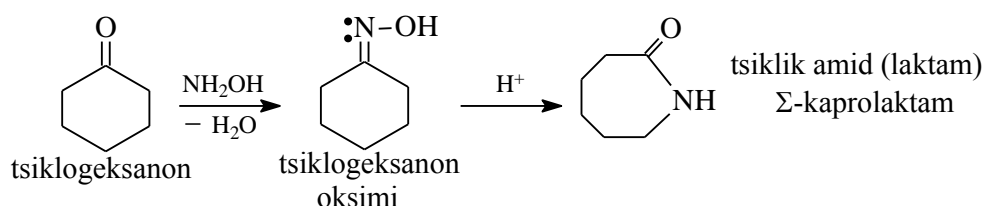
8. *Bekman qayta guruhlanishi* – ketonlarning oksimlariga kislotali katalizatorlar (PCl_5 , H_2SO_4 , POCl_3) ta'sirida oksim amidga qayta guruhlanish orqali o'tadi, amidning gidrolizidan esa birlamchi amin olinadi.



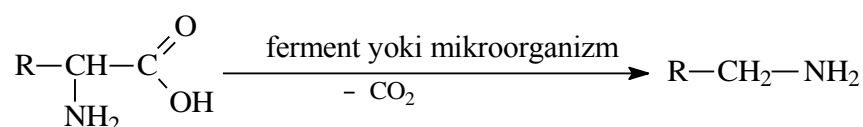
Bunda gidroksil (OH) guruhga nisbatan faqat anti-holatdagi R radikalning C atomidan N atomiga ko'chishi (R^1CONHR) sodir bo'ladi. Masalan, atsetoksimning qayta guruhlanishidan sirka kislotaning N-metil amidi, uning gidrolizidan metilamin sintez qilish mumkin:



Tsiklik (tsiklopentanon, tsiklogeksanon, tsiklogeptanon va b.) ketonlar oksimlarining qayta guruhlanishi halqaning kengayishi bilan boradi va tegishli laktamlarni hosil qiladi:



9. Oqsil tabiatli moddalar tarkibidagi aminokislotalarning dekarboksillanishidan ham aminlar hosil bo'ladi:

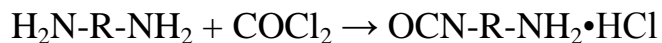


Izotsianatlar tarkibida $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ guruh tutgan organik birikmalardir. Ularni sintez qilishning (sanoatda) keng tarqalgan usuli – aminlarning fosgen bilan o'zaro

ta'siriga asoslanadi. Reaksiya inert erituvchida oraliq mahsulot sifatida karbamoilxloridlar hosil bo'lishi bilan boradi:



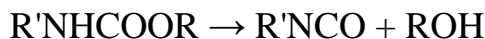
Fosgenlash 2 bosqichda amalga oshiriladi: 1. Past haroratda diaminni fosgenlash natijasida monoizotsianat sintezi:



2. Yuqori haroratda aminoizotsianatning gidroxloridini fosgenlash natijasida diizotsianat sintez qilish:



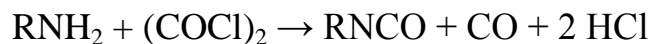
Sanoatda karbamatlarni termik parchalash usulida ham izotsianatlar sintez qilinadi:



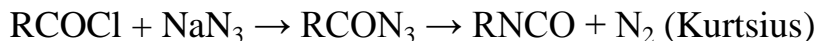
Karbamatlar tegishli aminning mochevina va spirt bilan o'zaro ta'siridan olinadi:



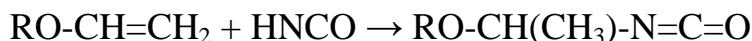
“Fosgenli” usulda alifatik izotsianatlar (masalan, geksametilendiizotsianat) ham sintez qilinadi. Laboratoriyada fosgen o'rnida oksalilxlorid ishlatish mumkin. Uning aminlar va amidlar bilan o'zaro ta'siri CO ajralishi bilan boradi va izotsianatlar hosil bo'lishiga olib keladi:



Atsilizotsianatlar va sulfonilizotsianatlarni ham shu usulda sintez qilinadi. Hidrolizlanganda (*in situ*) aminlarni hosil qiluvchi izotsianatlar oraliq mahsulot sifatida Gofman, Kurtsius va Lossen qayta guruhlanish reaksiyalarida ham hosil bo'ladi (oldinroqqa qarang), inert erituvchida reaksiya olib borilganda ularni ajratib olish mumkin:



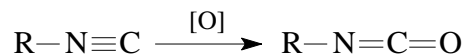
Izotsianatlar alkenlarga izotsian HNCO kislotasining birikishidan hosil bo'ladi. Chetki qo'sh bog'ga ega bo'lgan va qo'sh bog'i yonida elektrondonor guruhlar tutgan alkenlar (vinil efirlar) reaksiyaga oson kirishadi:



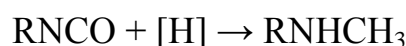
Stirol va uning gomologlari, izopren va boshqa alkenlarga HNCO ning ta'siri shu tarzda amalga oshadi. Faol bo'lmagan qo'sh bog'li alkenlar qiyin sharoitlarda va

katalizatorlar (bor trifloridi efirati, p-toluolsulfokislota) ishtirokida reaksiyaga kirishadi.

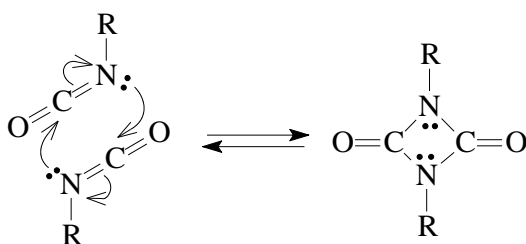
Izonitrillar turli oksidlovchilar (DMSO, HgO) ta'sirida izotsianatlargacha oksidlanishi mumkin:



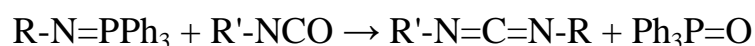
Geterokumulen tuzilishga ega bo'lgan izotsianatlar faol elektrofil hisoblanadi. Ular birlamchi va ikkilamchi aminlar bilan o'zaro reaksiyaga kirishib almashgan mochevinalarni, spirtlar bilan – *karbamat (uretan)*larni, gidrolizlanganda esa amin va karbonat kislotani hosil qiladi. Izotsianatlarni litiy alyumogidridi bilan qaytarilganda ikkilamchi aminlar olinadi:



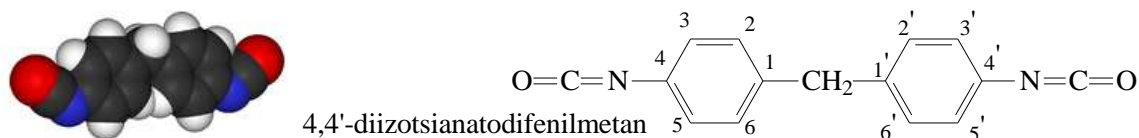
Izotsianatlarning alkenlarga 1,2-tsiklobirikishidan N-almashgan β -laktamlar sintez qilinadi. Bu turdagi laktamlar penitsillin qatori antibiotiklari tarkibiga kiradi. Almashmagan laktamlar olish uchun N-xlorsulfonilizotsianat ishlatiladi. Uning alkenlarga birikishi va xlorsulfonil guruhining chiqib ketishi oson bo'ladi. 1,3-Dienlar bilan N-xlorsulfonilizotsianatning o'zaro ta'siridan 1,4-tsiklobirikish mahsulotlarini ham olish mumkin. Izotsianatlarning trialkilfosfinlar, uchlamchi aminlar (piridin) katalizatorligida dimerlanishidan *uretdionlar* (1,2-azetid-2,4-dionlar) hosil bo'ladi. Uretdionlar qizdirilganda dastlabki izotsianatlarga parchalanadi:



Izotsianatlarning kuchsiz asoslar (CH_3COOK , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) katalizatorligida trimerlanishidan uch-N-almashgan tsianur kislotalari hosil bo'ladi. Iminofosforanlarning izotsianatlar bilan o'zaro ta'sirida karbodiimidlar sintez qilinadi:

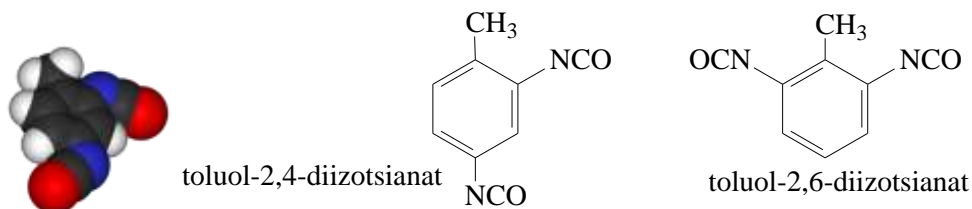


Metilendifenildiizotsianat [difenilmetandiizotsianat, 4,4'-diizotsianatodifenilmetan, metilen-bis-(4-fenilizotsianat)] – aromatik diizotsianat bo'lib 3ta izomerga ega: 2,2'-, 2,4'- va 4,4'-metilendifenildiizotsianatlar. Ulardan 4,4'-izomer ko'p qo'llaniladi. Metilendifenildiizotsianat poliollar bilan poliuretanlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. U 2011y 5.8 mln. tonna miqdorida sintez qilingan:



Metilendifenildiizotsianat och-sariq rangli qattiq modda, suyuq.T. 37-38°C. Texnik holda sariqdan **jigar** ranggacha bo'lgan suyuqlik. Metilendifenildiizotsianatlar tegishli difenilmetandiaminlarni fosgenlash yo'li bilan olinadi. Izotsianat guruhlarining holati reaksiya qobiliyatiga ta'sir qiladi. 4,4'-Metilendifenildiizotsianatda 2ta izotsianat guruhi ekvivalent, ammo 2,4'-izomerda ularning reaksiya qobiliyati turlicha. 4-Holatdagi guruh 2-holatdagi guruhdan 4 marta faoldir. Metilendifenildiizotsianat asosan qattiq *po'kaksimon poliuretanlar* olishda ishlatiladi.

Toluilendiizotsianat (toluoldiizotsianat)ning 2,4- va 2,6-izomerlari bo'ladi. U 2011yilda 2.6 mln.t. miqdorida ishlab chiqarilgan. Toluilendiizotsianat rangsiz yoki och-sariq suyuqlik, o'ziga xos o'tkir hidli, suyuq.T. 22°C. Uning sintezi toluolni nitrolash, dinitrotoluolni qaytarish (toluoldiamin), mahsulotni fosgenlash bosqichlaridan iborat. Toluilendiizotsianatni dinitrotoluoldan suyuq fazada o-dixlorbenzol eritmasida karbonillash usulida ham olish mumkin. Toluilendiizotsianatlar elastik po'kak-poliuretanlar olishda ishlatiladi.



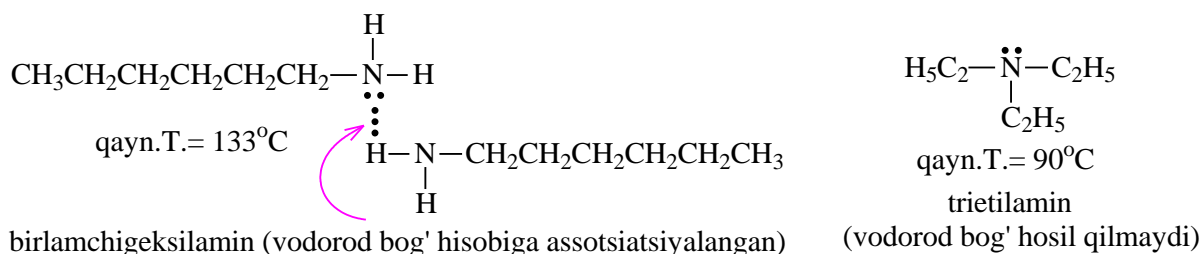
Metilendifenildiizotsianat va toluilendiizotsianatlar elektrofil bo'lib, nukleofil moddalar (suv, spirtlar, kislotalar, aminlar va b.) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Metilizotsianat pestitsidlar sintezida ishlatiladi. Izotsianatlar allergiya chaqirish va sensibilizator xossalarga ega.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alifatik to'yingan monoaminlarning dastlabki uch vakili ammiak hidiga ega gazlar, o'rta vakillari (C₄-C₁₂) – 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.

Aminlar spirtlardagiga nisbatan kuchsiz bo'lgan vodorod bog'lari evaziga assotsiatsiyalanadi:

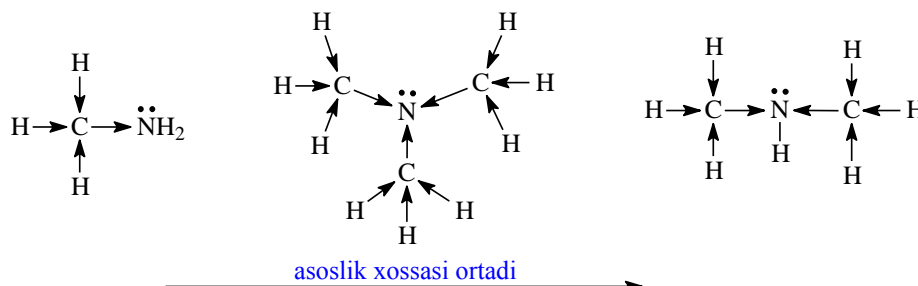


Ayrim aminlarning fizik xossalari quyida keltirilgan:

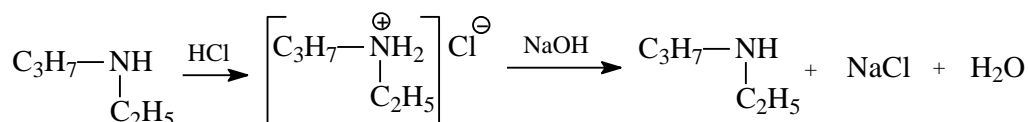
Amin	Formulasi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	RNH ₃ ⁺ uchun pK _a
Metilamin	CH ₃ —NH ₂	-92	-7	10.6
Dimetilamin	CH ₃ —NH—CH ₃	-96	7	10.8
Trimetilamin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-124	4	9.8
Etilamin	C ₂ H ₅ —NH ₂	-81	17	10.6
Dietilamin	C ₂ H ₅ —NH—C ₂ H ₅	-51	56	10.9
Trietilamin	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-115	90	10.8
Geksilamin	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-19	133	10.7
Etilendiamin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	8.5	116.5	10
Geksametilen-diamin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	42	204.5	10.9
2-Aminoetanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	-	171	9.5
Etilenimin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-	55	8.1

Aminlar azot atomidagi bo'linmagan elektron jufti hisobiga asoslilik xossasini namoyon qiladi. Suvli eritmada aminlar RNH_3^+ kationini hosil qilib, **lakmusni ko'k**, **fenolftaleinni malina** ranggiga kiritadi.

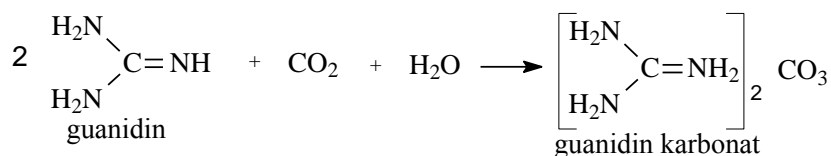
Metil guruhlar ta'sirida metilamindan dimetilamimga o'tishda asoslilik ortadi, ammo trimetilaminda CH_3 guruhlarining fazoviy to'sqinligi sababli asoslilik ikkilamchi aminga nisbatan kam bo'ladi:



1. Aminlar kislotalar ta'sirida tuz hosil qiladi. Bu tuz kuchli ishqor ta'sirida qaytadan aminga aylanadi.



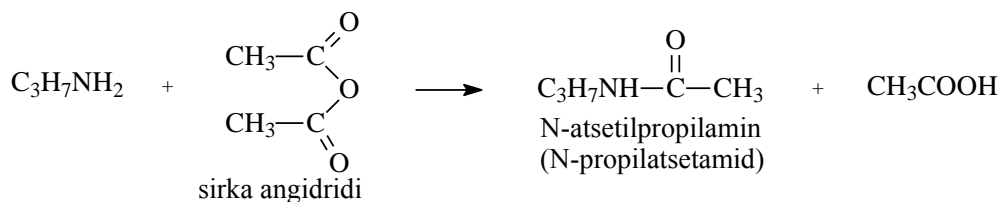
Aminlar hatto kuchsiz kislotalar bilan ham tuzlar hosil qilishi mumkin:

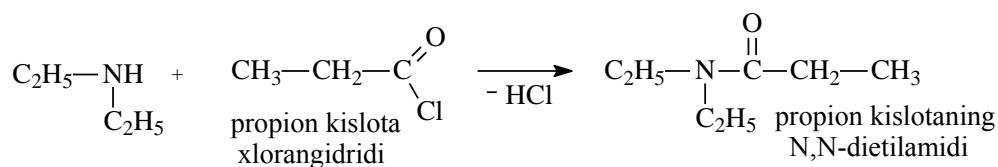


Aminlarning nitrat tuzlari ularga suyultirilgan HNO_3 eritmasi ta'sirida olinadi. Kontsentrlangan HNO_3 ta'sirida aminlar shiddatli oksidlanishi sababli reaksiyon aralashma alanganadi. Aminlarning oksidlovchilar ta'sirida alanganish xossasidan raketa yonilg'ileri tayyorlashda foydalaniladi.

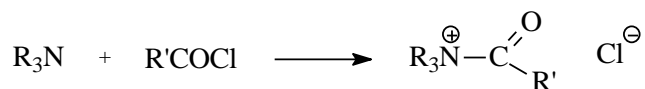
2. Aminlarni alkilash ularning olinishida keltirilgan.

3. Atsillash - birlamchi va ikkilamchi aminlar kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari ta'sirida amidlar hosil qiladi:



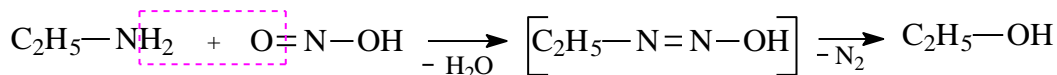


Uchlamchi aminlar kislota xlorangidridlari ta'sirida N-atsilammoniy tuzlarini hosil qiladi.

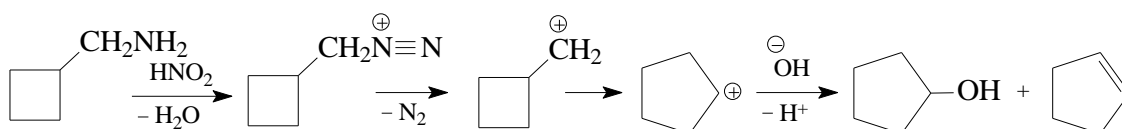


Dezoksivazitsinon (4-gidroksi-2,3-trimetilen-3,4-digidroksiazolin)ning kislota xlorangidridlari bilan komplekslari (N-atsilammoniy tuzlari) zamonaviy organik kimyoda aminlar, spirtlarni atsillovchi agentlar sifatida qo'llanilgan.

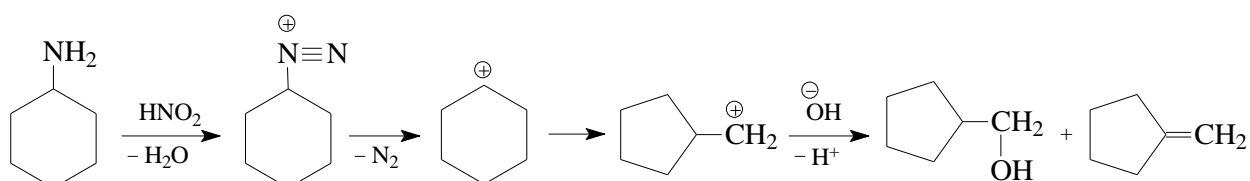
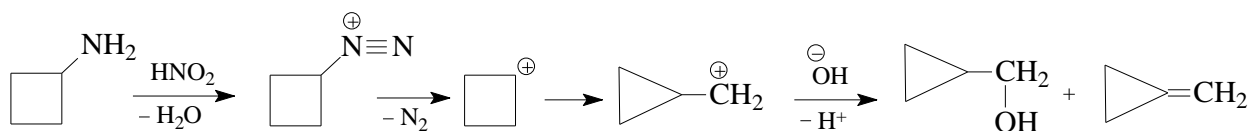
4. Birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa ($\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) spirt va erkin azot hosil bo'ladi (metilamin va aromatik aminlar bundan mustasno).



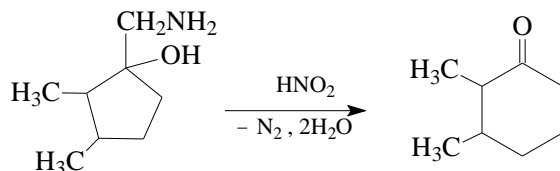
Karbotsiklik va ayrim geterotsiklik birlamchi aminlarning dezaminlanishi jarayonida halqasining 1ta uglerodga kattalashishi kuzatiladi (Demyanov qayta guruhlanishi). Masalan, aminni HNO_2 ta'sirida diazotirlashda beqaror diazoniy tuzi, undan azot ajralishidan karboniy ioni hosil bo'ladi. Bu ion qayta guruhlanish hisobiga barqarorlashadi va OH guruhni biriktiradi yoki H^+ ajratadi.



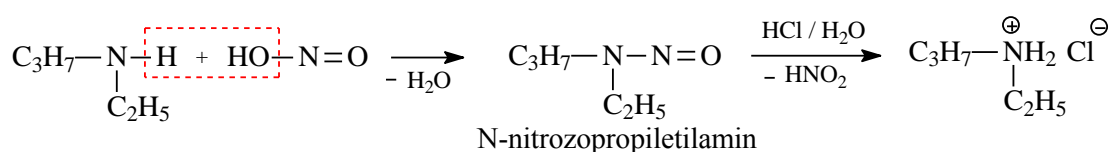
4- va 6-a'zoli karbotsiklik aminlarga HNO_2 ta'sirida halqaning 1ta uglerod atomiga kichrayishi kuzatiladi:



1-Aminometiltsikloalkanol-1 lar HNO_2 ta'sirida halqa kengayishi bilan tsikloalkanonlar hosil qiladi (Tiffeno, Tiffeneau Reaction (Ring Enlargement)). Demyanov reaksiyasidan farqli ravishda reaksiya unumi yuqori va qo'shimcha reaksiyada olefinlar emas, balki glikollar olinadi.

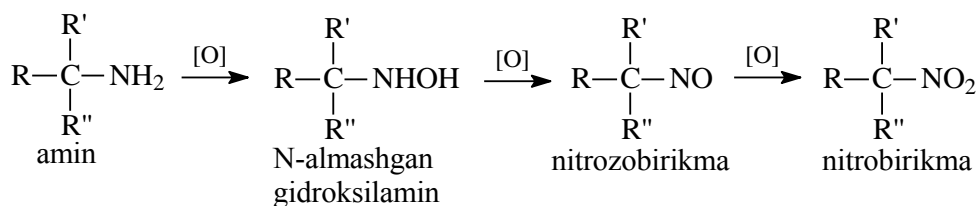


Ikkilamchi aminlar HNO_2 ta'sirida suvda kam eriydigan sariq rangli suyuqliklar – nitrozoaminlarni hosil qiladi. Ular toksinlar - kuchli zaharlardir:

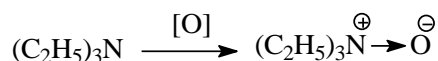


Nitrozoaminlarni qaytarib gidrazinlar olish mumkin. Kontsentrangan HCl ta'sirida nitrozoaminlar qaytadan aminlarga o'tadi. Uchlamchi aminlar esa HNO_2 ta'sirida faqat tuz hosil qiladi. Ushbu reaksiyalar bilan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni farqlash mumkin.

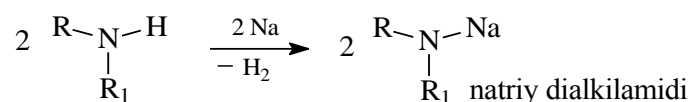
5. Aminlar oson oksidlanadi. Uchlamchi uglerod atomida aminoguruh bo'lgan aminlarning oksidlanishidan turli mahsulotlar hosil bo'ladi:



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.

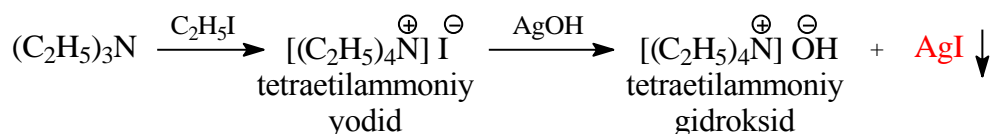


6. Birlamchi va ikkilamchi aminlardagi vodorod atomi ishqoriy metallarga almashinishi mumkin. Bunda amin kislotaga xossa namoyon qiladi va metall amidlari hosil bo'ladi:



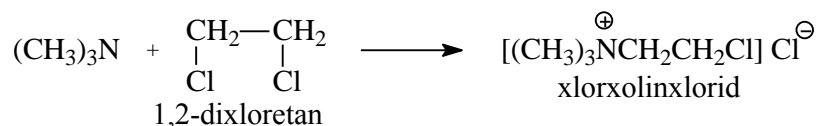
4. To'rtlamchi ammoniy asoslari

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.

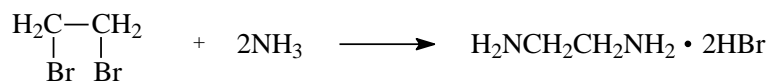
Qishloq xo'jaligida suvda yaxshi eruvchan va kam zaharli to'rtlamchi tuz xlorxolinxlorid (CCC, trimetil-β-xloretilammoniy xlorid) boshqoli o'simliklar poyasi yotib qolishining oldini olish uchun keng ishlatiladi. U trimetilaminning 1,2-dixloretilan bilan ta'sirlashishidan hosil bo'ladi:



5. Diaminlar

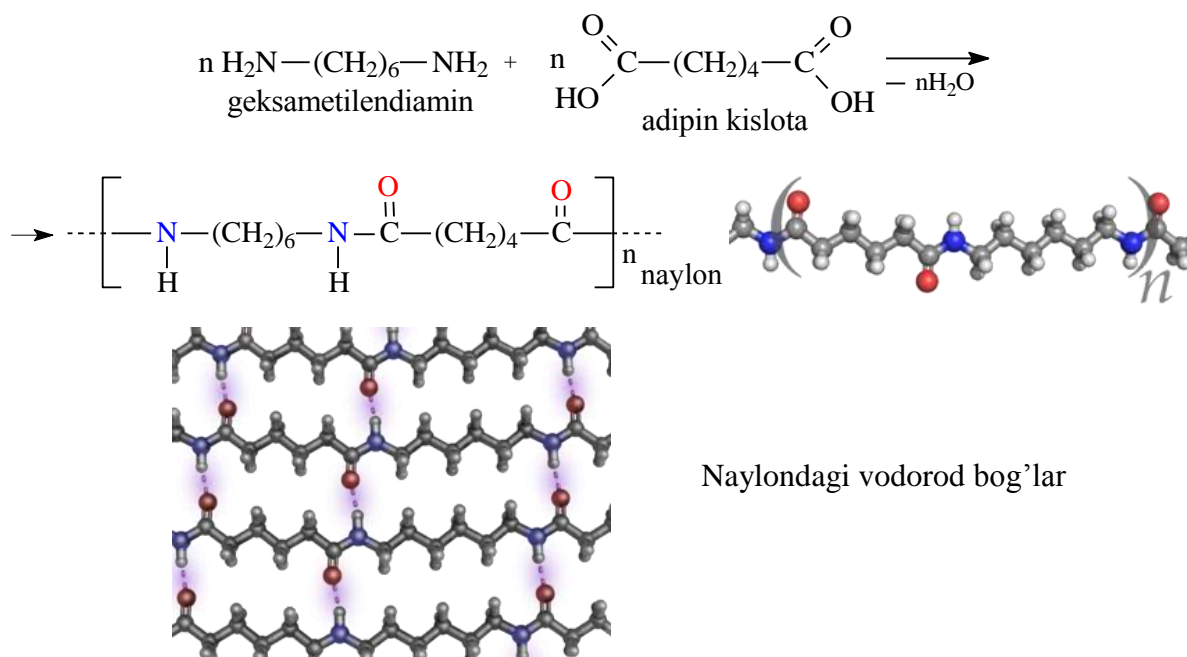
Bitta uglerod atomida 2ta aminoguruh saqlagan birikmalar faqat ba'zi holatlardagina mavjud (masalan, mochevina). Metilendiamin mavjud emas. Organik modda molekulasi tarkibidagi har xil uglerod atomlarida 2ta aminoguruh bo'lgan birikmalar *diaminlar* deyiladi. Ular biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega, odatda suvda yaxshi eriydi, o'ziga xos hidli, kuchli ishqoriy xossaga ega, havodagi CO₂ bilan reaksiyaga kirishadi. Di- va poliaminlarda asoslik 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 NH_3 ta'sir ettirib olinadi.



Oqsil moddalarining parchalanish mahsulotlari tarkibida *1,4-tetrametilendiamin* ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) va *1,5-pentametilendiaminlar* ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$) bo'lishi aniqlangan. Ular mikroorganizmlar (masalan, xolera qo'zg'atuvchilar) va zamburug'lar faoliyati natijasida hosil bo'ladi. Diaminlar bitta yoki ikkita aminoguruh hisobiga monoaminlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

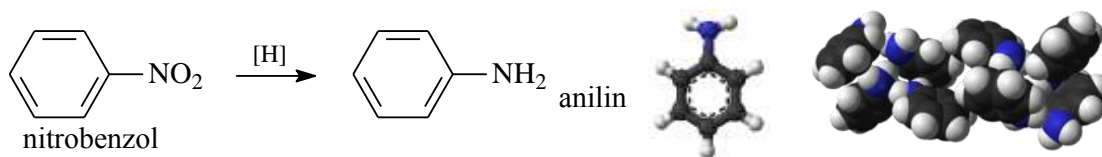
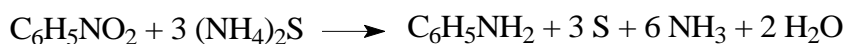
Diaminlarning dikarbon kislotalari, ularning efirlari yoki xlorangidridlari bilan polikondensatsiyasidan poliamidlar hosil bo'ladi. Ulardan poliamid tolalar va plastmassalar olinadi. Masalan, *geksametilendiaminning* (1,6-diaminogeksan, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) adipin kislota bilan polikondensatsiyasidan sintetik tola – *naylon* (anid, nylon) olinadi:



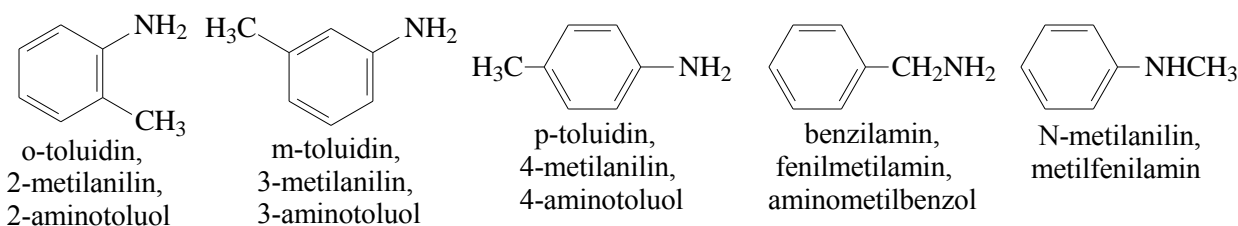
6. Aromatik aminlar

Aminoguruh aromatik halqaga bevosita bog'langan birikmalar *aromatik aminlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili – *anilin* (fenilamin, aminobenzol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ dastlab nitrobenzolni $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yordamida qaytarishda olingan (Zinin

reaksiyasi). Qaytaruvchilar sifatida kislotali sharoitda metallar (Fe, Sn, Zn) yoki vodorod (H_2/Ni , H_2/Pd) ishlatish mumkin:

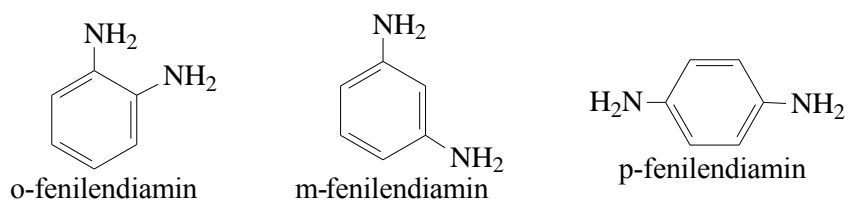


Tarkibi C_7H_9N formulaga mos keluvchi benzol halqasi tutgan aminlarning quyidagi izomerlari bo'radi. Dastlabki 3ta izomer *toluidinlar* deb ataladi:

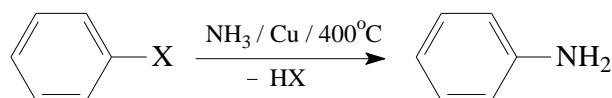


Benzilamin alifatik amin hisoblanadi.

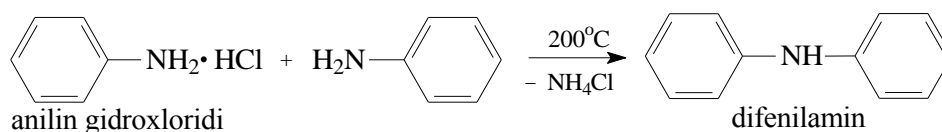
Aromatik aminlar ham azot atomidagi vodorodlarning uglevodorod radikaliga almashinish darajasiga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'radi. Benzol halqasida bir necha aminoguruh tutgan aromatik aminlar ham bor. Masalan, *fenilendiaminlarda* 2ta aminoguruh bo'radi:



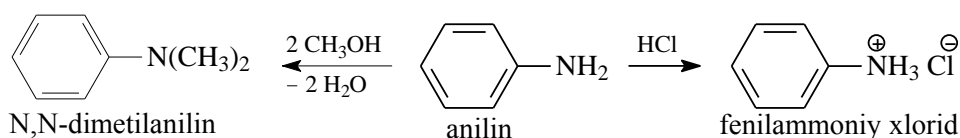
Aromatik yadroga galogen atomini aminoguruhga almashtirish orqali aromatik amin sintez qilinadi:



Faqat aromatik radikallarga ega bo'lgan aminlarni olishda amin o'zining tuzi bilan qo'shib qizdiriladi:

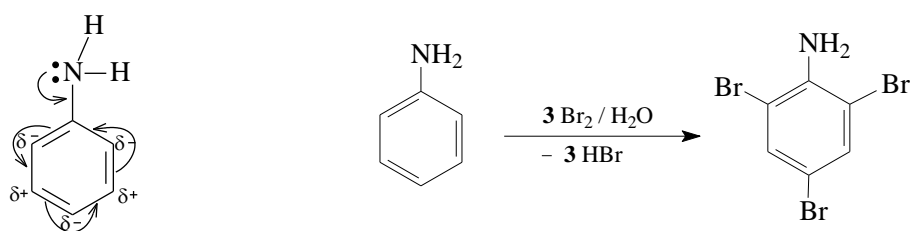


Uchlamchi aromatik aminlar birlamchi yoki ikkilamchi aminlarni alkilash yordamida olinadi:

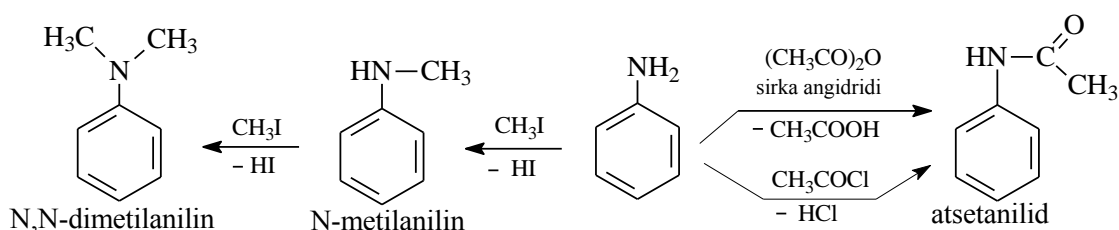


Anilinni sanoatda yuqori haroratda spirtlar ta'sir ettirib alkilalanadi. Bu reaksiya yordamida N-metil- va N,N-dimetilanilinlar (ikkilamchi va uchlamchi aminlar) aralashmasi olinadi. Aromatik aminlarning asoslilik xossasi alifatik aminlarga nisbatan kam bo'ladi, ular lakmus yoki fenolftalein eritmalari 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 asoslik 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'ladi.

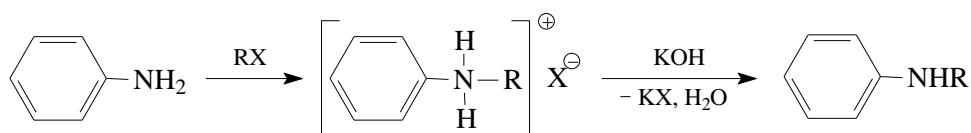


Anilinni alkilash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) hosilalar olinadi:

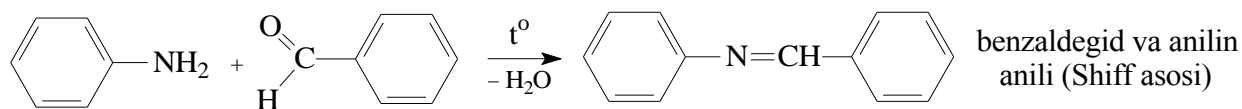


Atsilovchi agentlar sifatida karbon kislotalar, ularning angidrid va xlorangidridlari, murakkab efirlari ishlatiladi. Xlorangidridlar bilan atsillashda ajraladigan HCl ni bog'lovchi sifatida asos ishlatiladi. Atsillangan aminlarning asoslilik xossasi kamayadi.

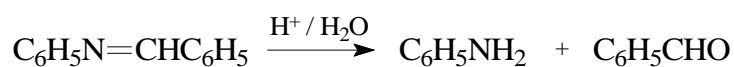
Anilinga alkilgalojenidlar ta'sirida dastlab alkilovchi agent tuz hosil qilib birikadi, uning ishqor bilan o'zaro ta'siridan tegishli aminni ajratib olish mumkin:



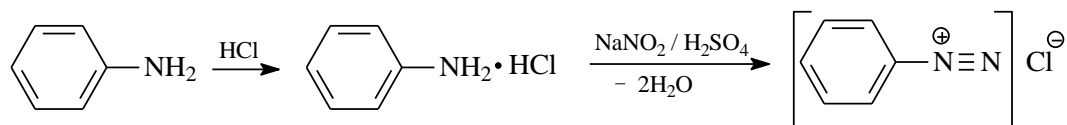
Birlamchi aromatik aminlarni aromatik aldegidlar bilan qo'shib qizdirilganda *Shiff asoslari (azometinlar)* hosil bo'ladi:



Shiff asoslariga kislotalarning suyultirilgan eritmalari ta'sir qilinganda ular aldegid va aminga parchalanadi:

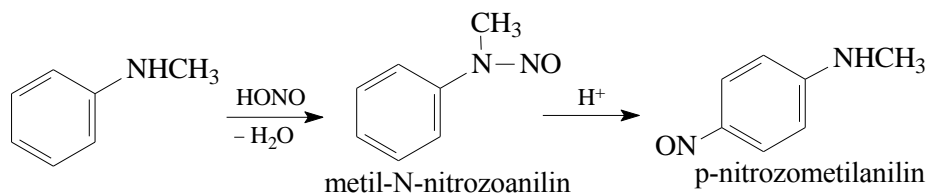


Anilin va boshqa birlamchi aromatik aminlarga past haroratda HNO_2 ta'sir qilinsa *diazoniy tuzlari* hosil bo'ladi (alifatik aminlarda bunday reaksiyada spirt hosil bo'ladi). Bu tuzlar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib, azobo'yoqlar olishda keng ishlatiladi.



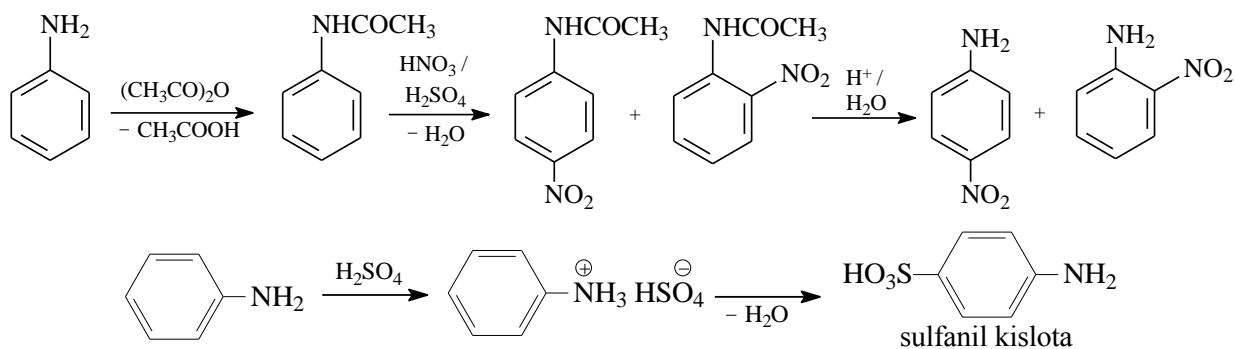
Diazoniy tuzlari organik kimyoda muhim ahamiyatga ega (keyinroqqa qarang).

Ikkilamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinsa dastlab nitrozoaminlar hosil bo'ladi. Nitrozoaminlar mineral kislotalar ta'sirida qayta guruhlanadi:



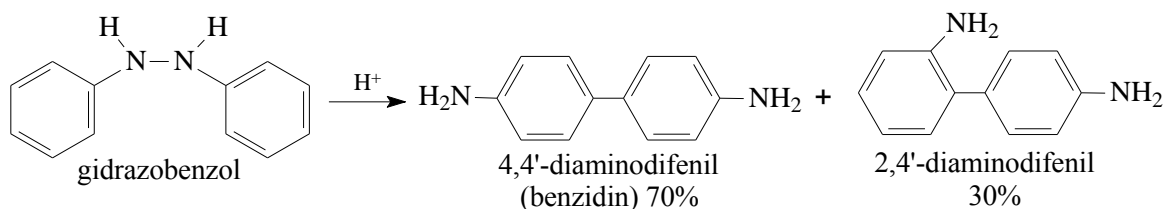
Uchlamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinganda p-nitrozohosilalar olinadi.

Aromatik aminlarning yadrosidagi almashinish reaksiyalari: Aminoguruhning halqaga kuchli elektrondonor ta'siri tufayli nitrolovchi reagentlar ($\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ va b.) ta'sirida amin molekulasida oksidlanadi va parchalanadi. Shuning uchun odatda aminoguruh atsillash bilan himoya qilinadi:



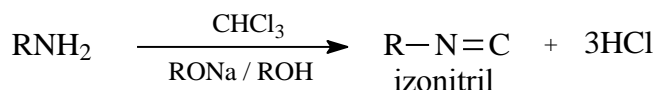
Kuchli elektronaktseptor guruhlarning yadroga kiritilishi natijasida anilinning asosiligi yanada kamayadi va elektrofil reaksiyalarga kirishishi qiyinlashadi.

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 fenolftalein 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 efirdagi eritmaları orqali HCl gazi o'tkazilganda ularning gidroksloridlari kristall tuz holida cho'kmaga tushadi.

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

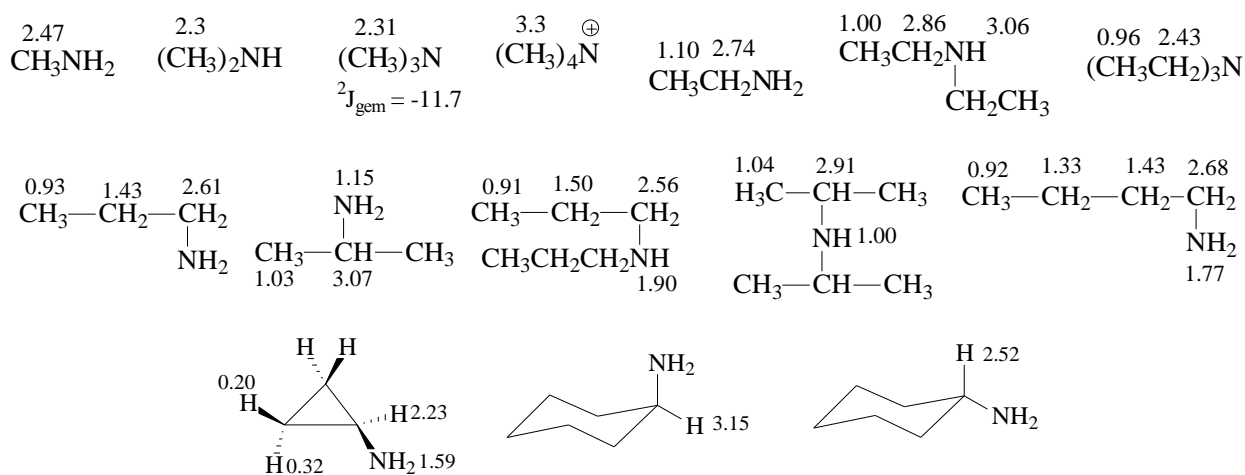
3500-3300cm⁻¹ sohada kuzatiladi. Alifatik va aromatik ikkilamchi aminlar 3360-3310cm⁻¹ va 3500-3300cm⁻¹ da yutilish sohaslariga ega. Bunda birlamchi aminlarda 2ta, ikkilamchi aminlarda bitta yutilish chiziqlari bo'ladi. Vodorod bog'i ta'sirida aminlarga xos yutilish chiziqlari past chastotalar tomon siljiydi. Uchlamchi aminlar IQ-sohada yutilish hosil qilmaydi.

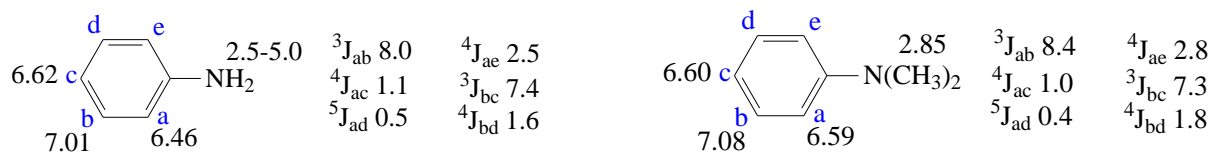
Aromatik aminlar 1300cm⁻¹ sohada (ν_{C-N}) yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Oddiy to'yingan aminlar qisqa to'lqin uzunlikdagi (~230nm) sohada UB-nurni yutadi. Bu yutilishlar azot atomi juft elektronlarining $n \rightarrow \sigma^*$ o'tishi bilan tushuntiriladi. Aromatik aminlar UB-spektrida 2ta 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 0.5-5.0m.u sohada kuzatiladi. Masalan, *dietilamin*ning ¹H YaMR spektrida (J=7Gts) CH₃ guruhlar protonlariga mos 1.00m.u. (6ta H intensivligi), CH₂ guruhlar protonlariga tegishli 2.86m.u. (4ta H intensivligi) signallari bo'ladi. N-H protoni esa 3.06m.u. sohada kuzatiladi.

Aminlarning ¹H YaMR spektrida aminoguruh ta'sirida qo'shni CH₃, CH₂, CH guruhlar protonlari kislorod yoki galogen ta'siriga nisbatan kamroq kuchsiz maydon tomon siljiydi, NH₂ yoki NH guruhlarining protonlari xuddi OH protoni kabi erituvchi, harorat va konsentratsiyaga bog'lik holda turli sohalarda qayd etiladi. Ammoniy protonlari esa 6-9m.u. sohada namoyon bo'ladi.



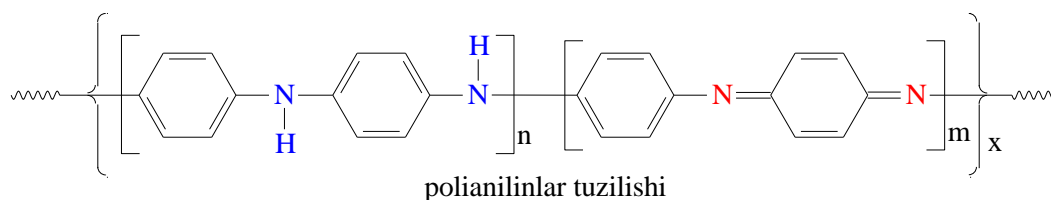


8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari

Dastlabki alifatik (metil-, dimetil- dietil-) aminlar, diaminlar dori vositalari, pestitsidlar, erituvchilar, bo'yoqlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Shuningdek ulardan rangli va qora metallurgiyada (C₇-C₁₈) 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, CH₃NH₂) – gaz, dori vositalari, bo'yoqlar, insektitsidlar, sirt faol moddalar, raketa yonilg'isi olishda ishlatiladi.

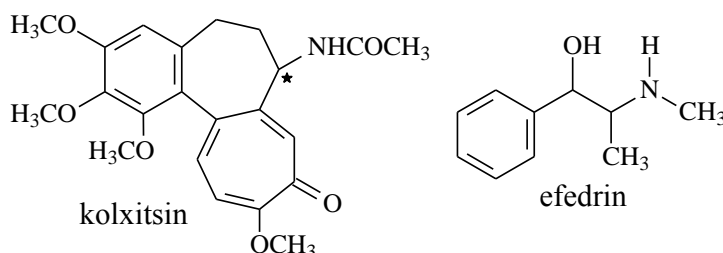
Anilin (fenilamin, C₆H₅NH₂) – rangsiz, saqlanganida oksidlanish tufayli qorayadigan (polianilinlar) suyuqlik, suyuq.T. -6°C, qayn.T. 184°C, d = 4.6g/ml.



Anilin suv bug'i bilan haydab tozalanadi. Dori moddalar, bo'yoqlar olishda ishlatiladi.

p-Toluidin (4-metilanilin) – kristall modda, suyuq.T. 45°C. Toluidinning boshqa izomerlari suyuqlik. Anilin kabi ishlatilish sohalariga ega.

Turli xil aminoguruh tutgan birikmalar qatoriga alkaloidlar va antibiotiklar ham kiradi. Masalan, geterohalqa tutmagan alkaloidlar vakili *kolxitsin* podagrani davolashda ishlatiladi, kuchli zahar. U o'simliklar selektsiyasida yoppasiga urug'lantirishga (poliplodie) olib keluvchi kuchli mutant sifatida keng qo'llaniladi:



Yon zanjirida azot atomi saqlagan alkaloidlarga *efedrin* misol bo'ladi. Efedrin *amfetaminlar* - amfetamin (α -metilfeniletamin) va uning hosilalari sinfiga mansub bo'lib, ular asabni faollashtiruvchi va narkotik ta'sirga ega. Metamfetamin, katinon, metkatinon, 3,4-metilendioksi-, 3,4-metilendioksimet-, 2,5-dimetoksi-4-bromamfetaminlar, feniletaminlar amfetaminlarga misol bo'ladi. Amfetaminning optik izmerlari:



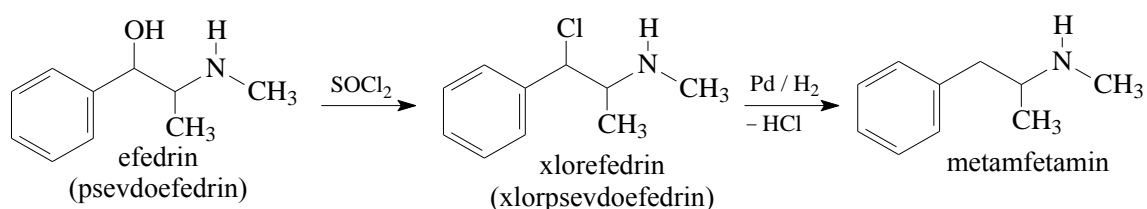
Efedra 5000 yil oldin Xitoyda dorivor o'simlik sifatida ishlatilgan. Uning faol komponentlari *efedrin*, *psevdoefedrin*, *norefedrin* (*fenilpropanolamin*) va *norpsevdoefedrin* (*katin*) alkaloidlaridir. Yaman va Efiopiyada stimullovchi ta'siri sababli *kata* barglari chaynaladi. Uning ta'sir qiluvchi moddalari katinon va katinlardir. Amfetamin narkolepsiyada, ortiqcha vazni yo'qotishda, epilepsiya, parkinsonizm, alkogolizm va migrenlarni davolashda ishlatilgan. 1970yil AQShning "Nazorat qilinuvchi moddalar dalolatnomasi"da amfetaminlarni tibbiyotdan tashqari ishlatish cheklab qo'yilgan, 1985 yilda ularni ishlatish butunlay ta'qiqlangan. Amfetaminlar asabni stimullovchi, gallyutsinogen va empatogen ta'sir ko'rsatadi. Ularning stimullovchi ta'siri organizmda katexolaminlarning (noradrenalin va dofamin) ajralishi ortishi bilan bog'liq. Erkin asos holida amfetaminlar beqaror suyuqliklardir. Shuning uchun ular tuz (sulfat, fosfat va gidrokloridlari) shaklida qo'llanilgan.



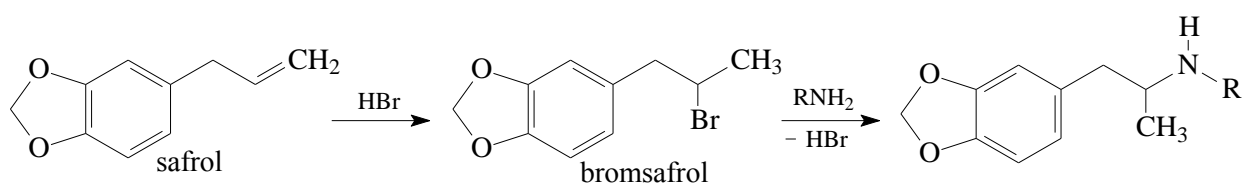
Amfetamin sulfat kapsulalari (chapda), metamfetamin gidrokloridi kristallari ("muz") (o'ngda).



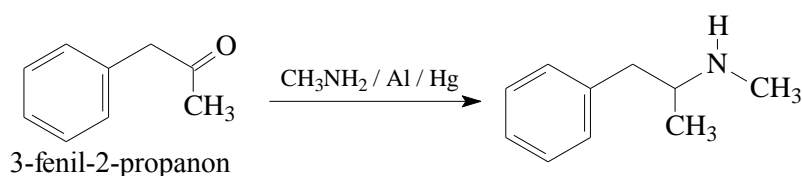
Efedrinni qaytarib metamfetamin olish mumkin. Masalan, efedrin tionilxlorid (SOCl_2) ta'sirida xlorefedringa o'tadi, so'ngra Pt yoki Pd ishtirokida gidrogenlanadi:



Qaytarish qizil fosfor ishtirokida HI ta'sirida ham boradi. Shunga o'xshash usulda norefedrin (fenilpropanolamin)dan amfetamin olish mumkin. Efedrinni KMnO_4 bilan sirka kislota ishtirokida oksidlab *metkatinon* (efedron), norefedrindan *katinon* olinadi. *Safrol* – sassafra efir moyining asosiy komponenti bo'lib, undan amfetamin hosilalarini sintez qilish mumkin:

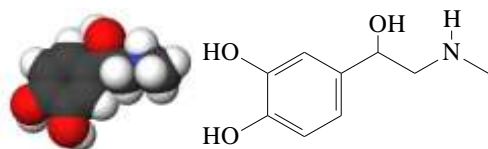


Fenilsirka kislotasining sirka anhidridi bilan o'zaro ta'siridan olingan fenil-2-propanonning Al amalgamasi ishtirokida metilamin bilan reaksiyasidan metamfetamin hosil bo'ladi:



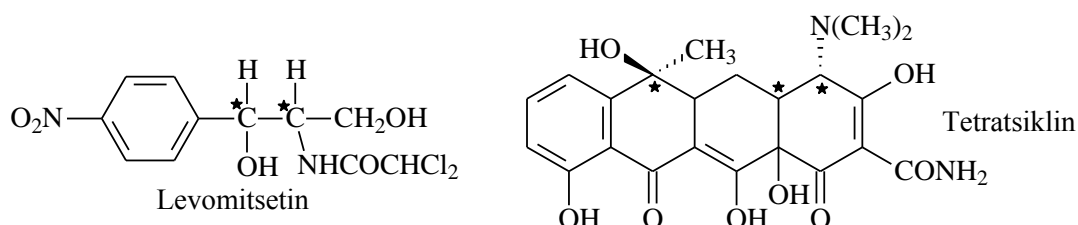
Benzaldegid va uning almashgan hosilalarining nitroetan bilan amin ishtirokidagi kondensatsiyasi, so'ngra mahsulotni qaytarish orqali amfetaminlar olish mumkin.

Tibbiyotda amfetamin, dekstroamfetamin, metamfetamin va metilfenidat (ritalin) narkolepsiya, e'tibor tanqisligi sindromi va giperfaollikni davolashda cheklangan miqdorlarda ishlatiladi.



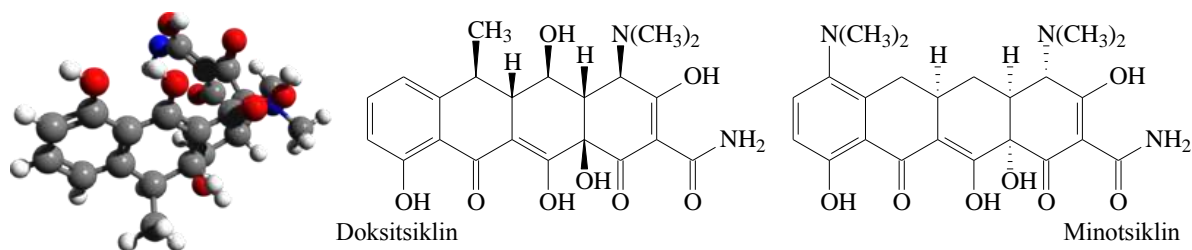
Adrenalin (R)-4-[1-gidroksi-2-(metilamino)etil]-1,2-digidroksibenzol (gidroxlorid yoki tartrat tuzi) – katexolamin tuzilishiga ega gormon, neyromediator.

Feniletilamin hosilasi bo'lgan *levomitsetin* (*xloromitsetin*) brutsellezni davolashda, tif, paratif turlari, dizenteriya va boshqa kasalliklarga qarshi qo'llaniladigan antibiotikdir.



Tetratsiklinlar (aureomitsin, tetratsiklin, terramitsin) molekulasi 4ta olti a'zoli karbotsikllarning chiziqli kondensirlanishidan iborat bo'lgan, birlamchi va uchlamchi aminoguruh saqlagan birikmalardir.

Doksitsiklin antibiotigi - 6-dezoksi-5-oksitetratsiklin yoki 4S-(4 α ,4a- α ,5 α ,5a- α ,6 α ,12a- α)-4-(dimetilamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-oktagidro-3,5,10,12,12a-pentagidroksi-6-metil-1,11-diokso-2-naftatsenkarboksamid (gidrokslorid yoki monogidrat holdida). *Minotsiklin* (4S,4aS,5aR,12aR)-4,7-bis(dimetilamino)-1,10,11,12a-tetragidroksi-3,12-diokso-4a,5,5a,6-tetragidro-4H-tetratsen-2-karboksamid:



Tetratsiklinlar keng qamrovli antimikrob ta'sirga ega bo'lib, yuqumli (virusli) kasalliklarni davolashda qo'llaniladi. Terramitsin (5-oksitetratsiklin) va aureomitsinlar (biomitsin, 7- α -lortetratsiklin) kavsh qaytarmaydigan qishloq xo'jaligi hayvon va qushlari ozuqasiga mikroqo'shimcha sifatida ham keng ishlatiladi. Antibiotiklar sut, pishloq, sharbatlar, meva va sabzavotlarning konservantlari sifatida ham keng qo'llaniladi.

Aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatsiyasi, tarkibida N, O, S saqlagan plastmassalar olish, polimer pardalar va linoliumlarni ishlab chiqarishga joriy etish bilan akademik M.A. Asqarov (1931y) shug'ullangan. U polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida izlanishlar olib borgan.

9. Shiff asoslari

Dastlabki *azometin* X. Shiff (Schiff) tomonidan 1864y aromatik aminlarning aldegidlar bilan kondensatsiyasidan sintez qilingan. 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 ($1690-1640\text{cm}^{-1}$) da kuzatiladi.

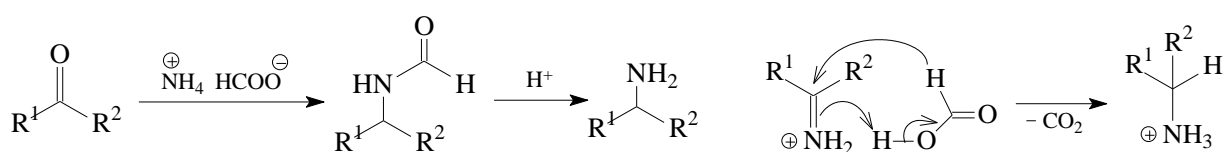
Shiff asoslari birlamchi aminlarning aldegid va ketonlar bilan ($\text{pH}=4$) kondensatsiyasidan olinadi. Alifatik aldegid va ketonlardan (masalan, CH_2O , CH_3CHO) olingan Shiff asoslari beqaror bo'lib, oson polimerlanadi. Bu polimerlanish aldol kondensatsiyasi turiga kiradi.

Shiff asoslaridagi $-C=N-$ bog' qutbliligi sababli 2ta reaksiyon markaz (nukleofil va elektrofil) vujudga keladi. Elektrofil reagentlar Shiff asoslaridagi N atomiga hujum qiladi. Shiff asoslari kuchli kislotalar va alkilgalogenidlar bilan iminiy tuzlarini hosil qiladi. Reaksiya mahsuloti gidrolizlanishining oldini olish maqsadida reaksiya suvsiz muhitda olib boriladi. Shiff asoslari kislota anhidrid va xloranidridlari bilan birikadi. Birikish mahsulotlari trietilamin ishtirokida azetidionlarni hosil qiladi.

Nukleofil reagentlar azometinlarning C atomiga hujum qiladi. Suyultirilgan kislota eritmalari 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.

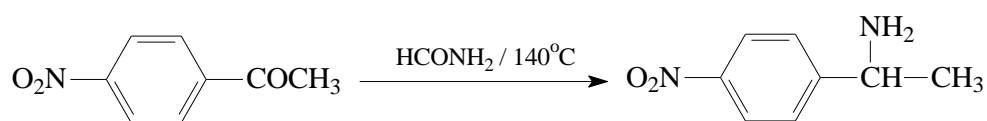
Shiff asoslariga tsiklobirikish reaksiyasi xarakterli. Masalan, ular karbenlar bilan aziridinlar, ketenlar bilan laktamlar, fosfor ilidlari bilan alken va iminofosforanlar, 1,3-dipolyar birikmalar bilan 5 a'zoli tsiklik mahsulotlar hosil qiladi. Shiff asoslarining oksidlanishidan karbonil birikmalar hosil bo'ladi, oksidlash past haroratda olib borilganda oksaziridinlar sintez qilish mumkin. Shiff

asoslarini HCOOH ta'sirida aminlargacha 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.

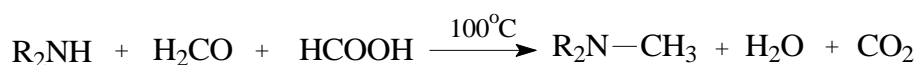


Reaksiya karbonil birikma va aminning o'zaro ta'siridan imin tuzi hosil bo'lishi bilan boradi. Kislotali muhitda formamid ishlatilganda chumoli kislotasi bilan qaytariladi. Reaksiyada birlamchi yoki ikkilamchi amin ortiqcha chumoli kislotasi ta'sirida formillanadi. Reaksiyada alkil- va arilformamidlar 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 imkonini 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):

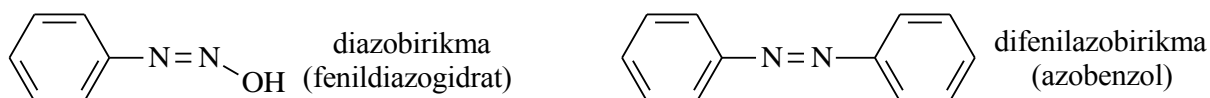


Leyxart reaksiyasida qo'shimcha aldol kondensatsiyasi (masalan, α,β -to'yinmagan aldegid va ketonlarda) sodir bo'ladi. Shiff asoslari organik sintezda asosan

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.

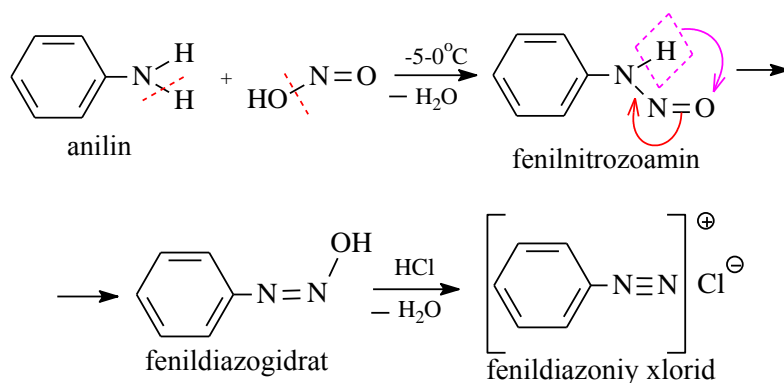
10. Diazobirikmalar

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.

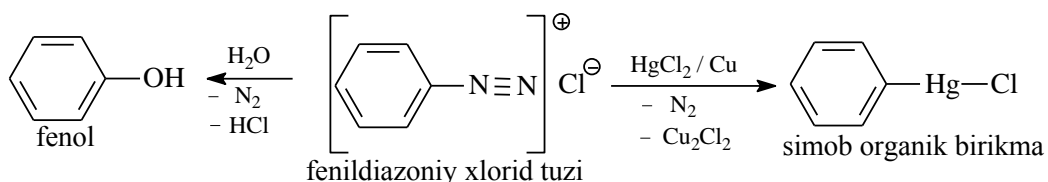
Diazobirikmalar *diazotirlash* reaksiyasi bilan olinadi. Buning uchun birlamchi aromatik aminga past haroratda nitrit kislota ($NaNO_2 + H^+$) ta'sir qilinadi:



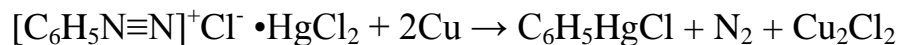
Diazoniy tuzlarining reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, reaksiyalar azot ajralishi bilan va azot ajralmasdan borishi mumkin.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

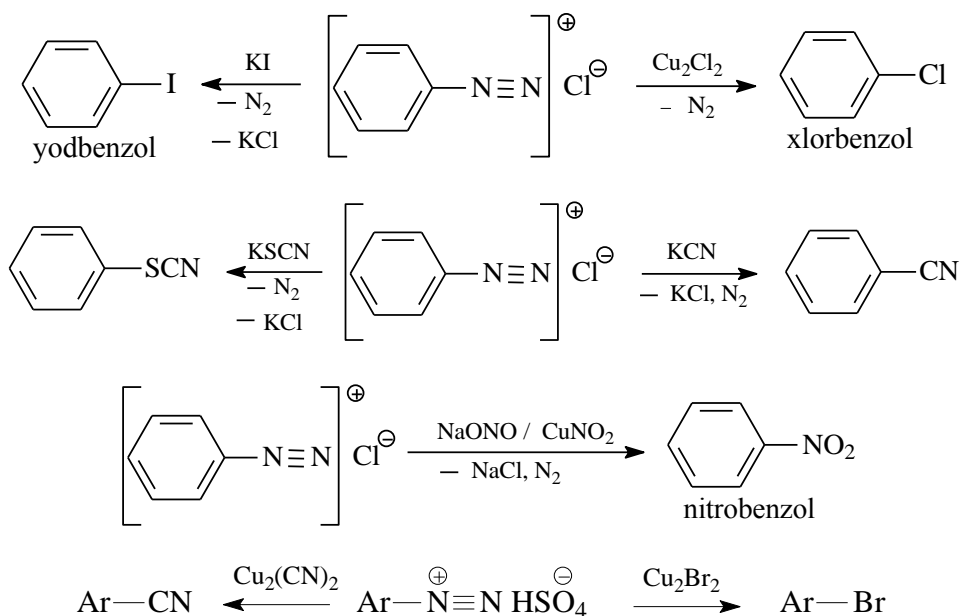
1. Diazobirikmalarning suvli eritmasi qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:



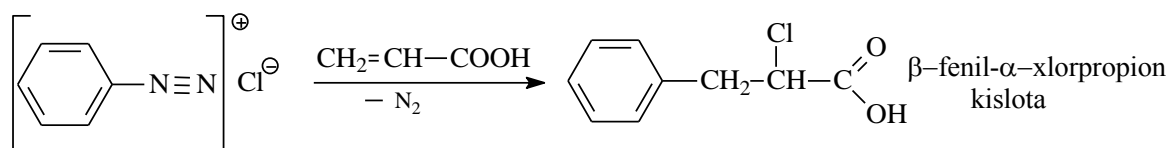
2. Ulardan metall organik birikmalar olinadi (Nesmeyanov reaksiyasi).



3. Xlorid kislotada muhitida katalizatorlar (Cu(I) tuzlari) ishtirokida diazoguruh galogenlar, CN, SCN, NO₂ va boshqa guruhlarga nukleofil almashinadi (Gatterman-Zandmeyer reaksiyasi):

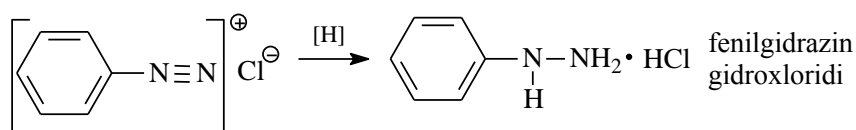


4. Diazoniy tuzlari kon'yugirlangan qo'sh bog'li birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi (Meerveyn reaksiyasi):

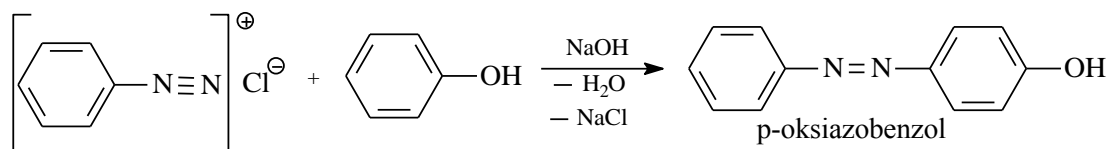


Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

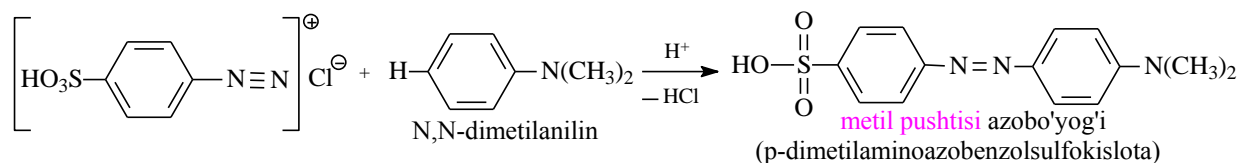
1. Diazoniy tuzlari qaytarilganda fenilgidrazin hosil bo'ladi. Sanoatda fenilgidrazin shu usulda olinadi:



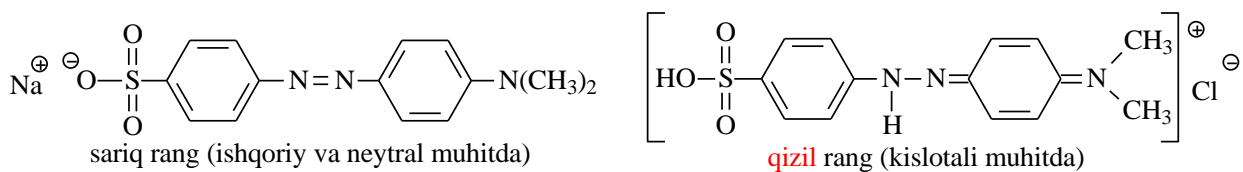
2. Diazoniy tuzlari kuchsiz ishqoriy muhitda fenollar bilan *azobirikish reaksiyasiga* kirishadi:



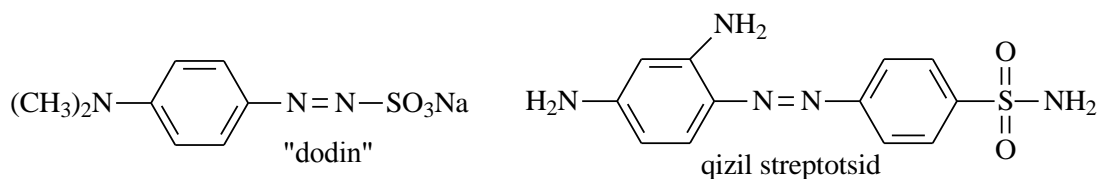
Shuningdek, ular kuchsiz kislotali muhitda aromatik aminlar bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi. Azobirikish elektrofil almashinish mexanizmidan boradi:



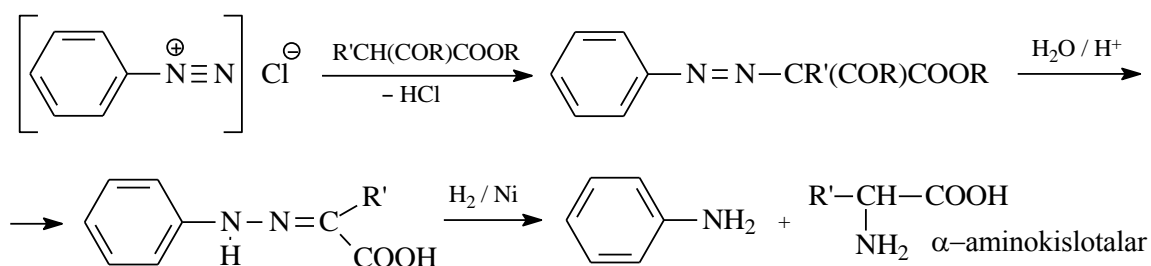
Birikish *para-*, u band bo'lganda esa *orto-*holat bo'yicha boradi. Azobirikish reaksiyasi azobo'yoqlar olish imkonini beradi. *Metil pushtisi* ishqoriy muhitda sariq, kislotali muhitda esa **qizil** rang beradigan indikatordir:



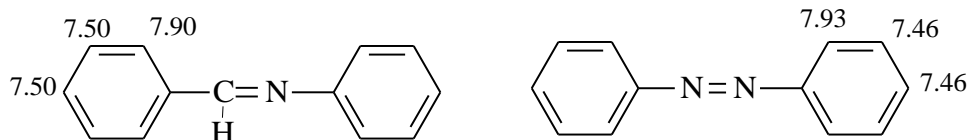
Azo- va diazobirikmalar sezilarli biologik faollikka ega. Masalan, "dodin" qishloq xo'jaligida fungitsid sifatida ishlatiladi. Ular orasida dori vositalari ham mavjud (**qizil** streptotsid):



3. Harakatchan H atomi tutgan birikmalar (masalan, β -ketokislota efirlari) kuchsiz ishqoriy sharoitda diazoniy 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:



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 kislotasi 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 diazoniyl tuzini kuchsiz ishqoriy muhitda etil spirti bilan qizdirilganida m-nitrofenolga o'tadi. Reaksiyalarning sxemalarini keltiring.
2. Nitrit kislotasi ta'sir ettirilganda va so'ngra CuBr bilan qizdirilganida p-brombenzil spirtini hosil qiluvchi $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ birikmasining tuzilishini aniqlang.
3. Dezaminlash reaksiyasiga ta'rif bering. U qanday sharoitlarda amalga oshadi? Reaksiyaning mexanizmini 2,4-dixlorfenildiazoniyl gidrosulfati misolida ko'rib chiqing.

15 Bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR

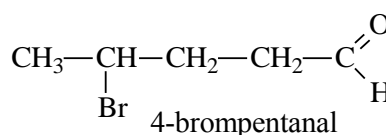
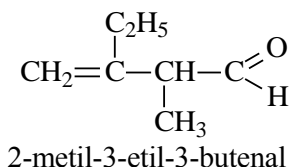
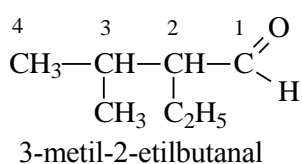
Tarkibida karbonil (okso-) guruh ($>\text{C}=\text{O}$) tutgan organik birikmalar *oksobirikmalar* deyiladi. Karbonil guruhning bitta radikal bilan bog'lanishidan aldegidlar (RCHO), ikkita radikal bilan bog'lanishidan esa ketonlar (R_2CO) hosil bo'ladi. Aldegid va ketonlar *karbonil birikmalar* (carbonyl compounds) ham deyiladi. To'yingan karbonil birikmalarning gomologik qatori $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ umumiy formulaga ega.

1. To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi va olinish usullari

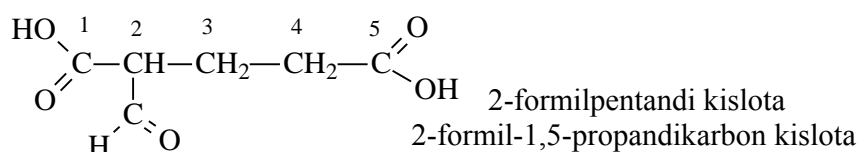
Aldegidlarni tarixiy nomlash keng tarqalgan, bu ularning oksidlanishidan hosil bo'ladigan kislotalar nomiga mos keladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli uglevodorod nomiga aldegid guruh uchun *-al (al)* qo'shimcha qo'shiladi.

Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Tarixiy nomenklaturadagi nomi
Metanal	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	Chumoli aldegid (formaldegid)
Etanal	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	Sirka aldegid (atsetaldegid)
Propanal	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	Propion aldegid
Butanal	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	Moy aldegid
Pentanal	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	Valerian aldegid

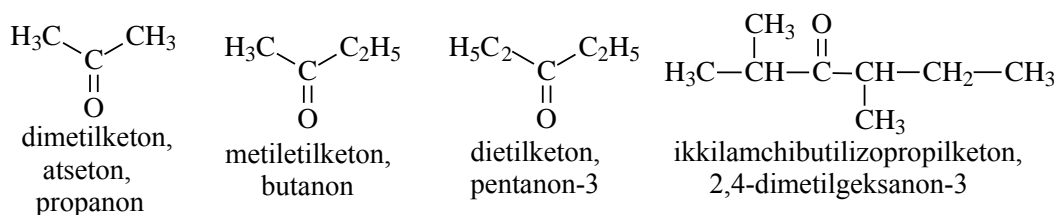
Bunda aldegid guruhning C atomi asosiy zanjirda birinchi raqamga ega bo'ladi:



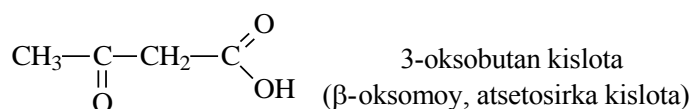
Asosiy zanjirga kirmagan hollarda aldegid guruh *formil* deb ataladi:



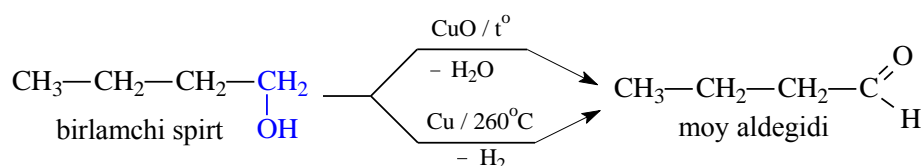
Ketonlarning dastlabki vakillarini nomlashda karbonil guruhga bog'langan radikallar nomidan foydalaniladi. O'rinbosarli nomenklaturada esa karbonil guruh uchun *-on* qo'shimcha ishlatiladi:



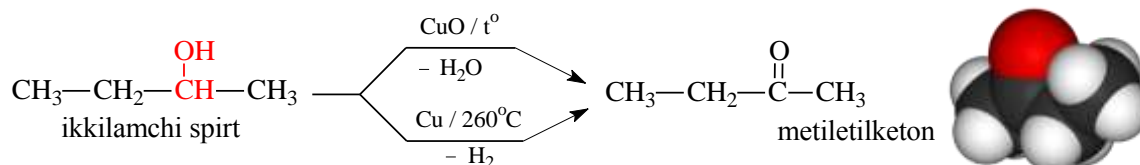
Katta guruhlar mavjud bo'lganida karbonil guruh *okso-* old qo'shimcha oladi:



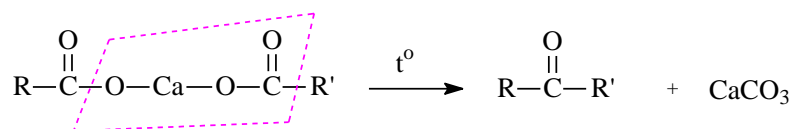
1. Degidrogenlash va oksidlash natijasida birlamchi spirtlardan aldegidlar, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



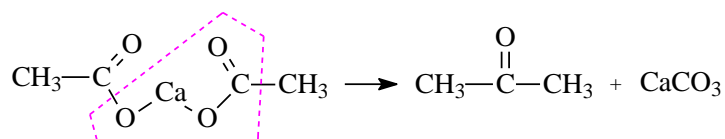
Aldegid tezda reaksiyon aralashmadan ajratiladi, aks holda u yana oksidlanishga uchraydi:



2. Karbon kislotalarning ikki valentli metall (Ca, Ba, Mn, Fe, Th) tuzlarini piroliz qilish orqali ham oksobirikmalar olinadi.

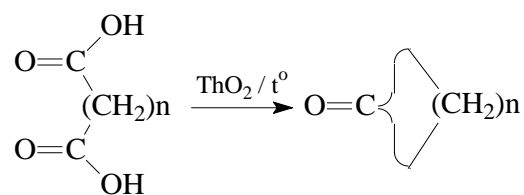


Masalan, kaltsiy atsetat pirolizidan atseton hosil bo'ladi:



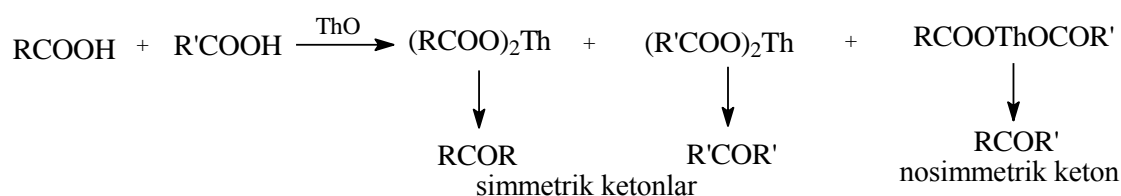
Bu usul bilan tuz tarkibidagi radikal tuzilishiga bog'liq holda simmetrik va nosimmetrik ketonlar, chumoli kislota qoldig'i bo'lganda esa aldegidlar ham olish

mumkin. Dikarbon kislotalarini ThO₂ ishtirokida piroliz qilinganda tsiklik ketonlar hosil bo'ladi (Rujichka reaksiyasi):

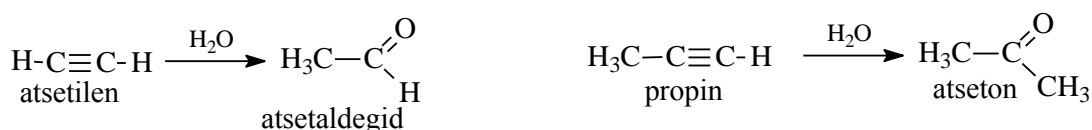


Reaksiyaning oraliq mahsulotlarini o'rganish asosida uning radikal mexanizmda borishi taklif etilgan.

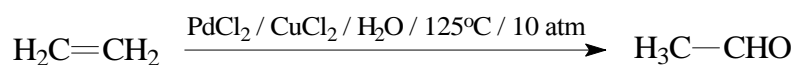
Kislotalar aralashmasidan tuz hosil qilib, so'ngra ular parchalanganda 3 xil oksobirikma aralashmasi olinadi:



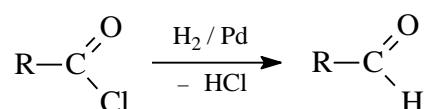
3. Kucherov usulida gidratlash orqali atsetilendan sirka aldegid, boshqa alkinlardan esa ketonlar olinadi:



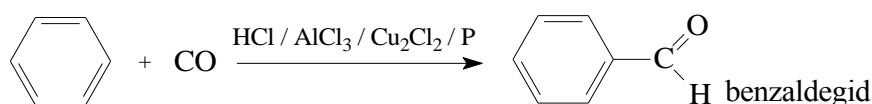
Zamonaviy organik kimyoda Kucherov usulida sirka aldegid olish o'rnini *Vaker-jarayoni* egallagan. Bunda etilen va kislorod aralashmasi 10 atm. bosimda HCl, PdCl₂, CuCl₂ tutgan eritma orqali o'tkaziladi:



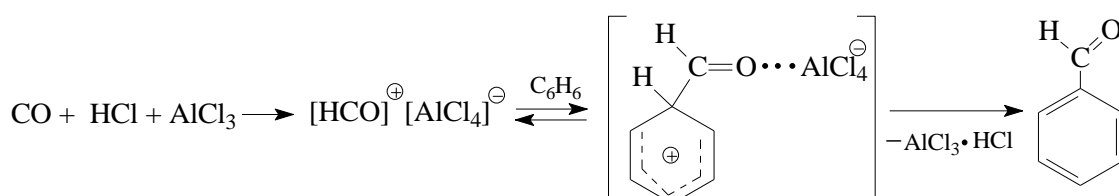
4. Kislota xlorangidridlarini Rozenmund usuli bilan qaytarilganda aldegidlar hosil bo'ladi.



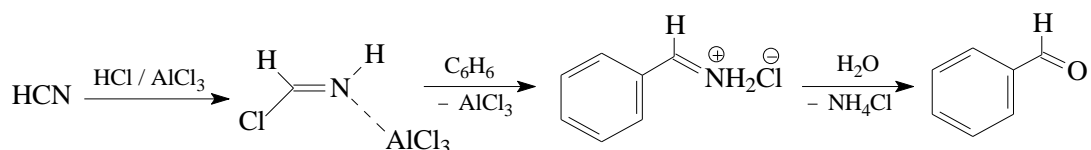
5. Aromatik uglevodorodlarga bosim ostida CO va HCl ta'sir ettirib (Gatterman-Kox reaksiyasi) aromatik aldegidlar sintez qilinadi:



Reaksiyada Lyuis kislotalari (AlCl_3) katalizator, promotorlar sifatida CuCl_2 , NiCl_2 yoki TlCl_4 qatnashadi. Benzoldan tashqari 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 disproportsiyalanishi mumkin. Formilftoridning BF_3 ga to'g'ridan-to'g'ri ta'siri alkilbenzollarni xona haroratida formillash imkonini beradi. Gatterman-Kox reaksiyasi (1897y) Fridel-Krafts reaksiyasining xususiy holi bo'lib, aromatik aldegidlarni (benzaldegid, p-xlorbenzaldegid, alkilbenzaldegidlar) sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkonini beradi.

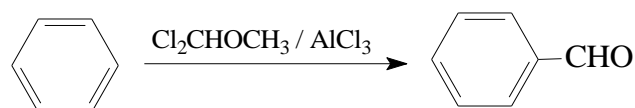


Fenollar va ularning efirlarini HCN va HCl ta'sirida Lyuis kislotalari ishtirokida formillashda (Gatterman reaksiyasi, 1898y.) formil guruhi $-\text{OH}$ yoki $-\text{OR}$ guruhning *para*-holatiga, u band bo'lganida *orto*-holatiga boradi. Reaksiya dietil efiri, xlorbenzol, o-dixlorbenzol yoki tetraxloretilen eritmasida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar (benzol, anratsen va b.) va ayrim geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen va b.) ham Gatterman reaksiyasiga kirishadi.

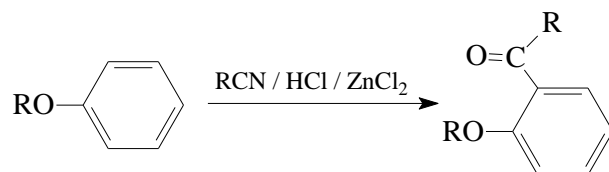


Zaharli HCN ni Adams $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ga almashtirgan. Xinkel reaksiyada $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ kompleksini xlorbenzol yoki dixloretilen eritmasida qo'llashni kiritgan. Bu ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar (masalan, fenantren)ni formillash imkonini beradi. Tsianidlar o'rnida simmetrik 1,3,5-triazin ishlatib alkilbenzollar, fenollar, fenollarning efirlari, kondensirlangan uglevodorodlar va geterotsiklik birikmalarni formillash orqali yuqori unumlarda aldegidlar olish mumkin.

Aromatik birikmalar metildixlormetilefiri $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ 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, C₃-C₆ tarkibli aldegidlar esa noxush hidga ega. Yuqori molekulyar aldegidlarning hidi gullarnikiga o'xshash bo'lib, ular attorlik (parfyumeriya)da ham ishlatiladi.

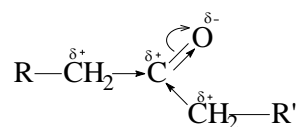
Aldegid va ketonlar molekulasida harakatchan vodorod atomi yo'q va ular spirt molekulalari kabi assotsiatsiyalanmaydi, shu sababli ularning qaynash temperaturalari tegishli spirtlarnikidan ancha past.

Aldegid nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C
Chumoli aldegidi	H ₂ CO	-21	-92
Sirka aldegidi	CH ₃ CHO	21	-124
Propion aldegidi	C ₂ H ₅ CHO	49	-81
Moy aldegidi	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	76	-99
Izomoy aldegidi	(CH ₃) ₂ CHCHO	62	-66
Valerian aldegidi	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	103	-92
Akrolein, propenal	CH ₂ =CHCHO	52	-87
Benzaldegid	C ₆ H ₅ CHO	180	-26
Glioksal	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \end{array}$	50	15

Ketonlarning qaynash temperaturalari 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 erituvchilarda (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

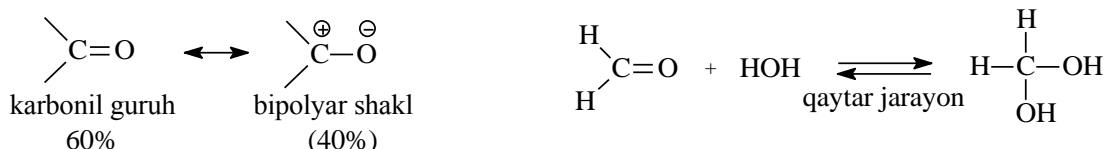
sabab bo'ladi. Demak, aldegid va ketonlar qutbli (dipol momentlari $\sim 8 \cdot 10^{-30}$ Kl·m yoki $\sim 2.5D$) molekulalardir.



Ularning reaksiyon qobiliyati molekuladagi elektron zichlikning mana shunday taqsimlanishi bilan bog'liq.

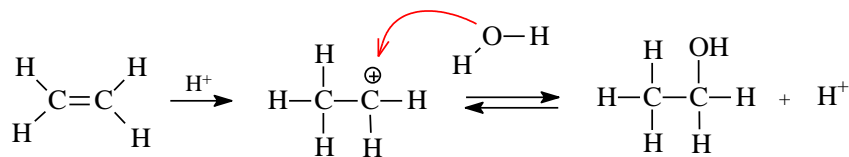
Keton nomi	Formulasi	Qayn.T. °C	Suyuq.T. °C
Dimetilketon (atseton)	CH ₃ COCH ₃	56	-95
Metiletilketon	CH ₃ COC ₂ H ₅	80	-86
Metilpropilketon	CH ₃ COC ₃ H ₇	102	-79
Dietilketon	(C ₂ H ₅) ₂ CO	103	-42
4-Metilpenten-3-on-2 (mezitil oksidi)		129	-59
Metilfenilketon (atsetofenon)	CH ₃ COC ₆ H ₅	202	20
Difenilketon (benzofenon)	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	306	49
Diatsetil (butandion)		88	-
Atsetilatseton (pentandion-2,4)		137	-23
Tsiklogeksanon		-	-

Karbonil guruhning qo'sh C=O bog'ida mustahkamlik va reaksiyon qobiliyat C=C qo'sh bog'ga nisbatan yuqori. Bog' energiyasi C=O uchun 750kJ/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 612kJ/mol bo'lib, ikkita C-C bog'lari energiyasidan kichik ($339 \times 2 = 678$ kJ/mol). Shuningdek, C=O bog'ning reaksiyon 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:



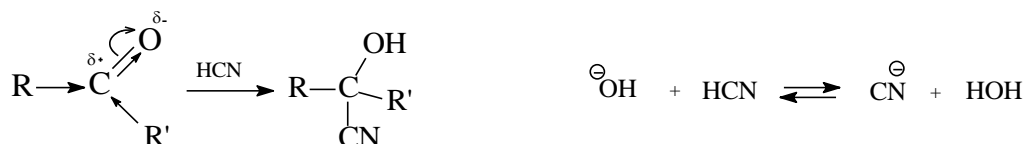
Karbonil bog'dagi qutblanishning yuqoriligi sababli unga qutbli molekula yoki ionlarning birikishi osonlashadi. Masalan, metanalga osonlik bilan suv birikadi va u eritmada 99.99% gidratlangan shaklda bo'ladi. Etilenning qo'sh bog'iga suvning

birikishi esa faqat kuchli kislotalar katalizatorligida amalga oshadi. Bunda kislota protoni qutbli bog'ni hosil qiladi, so'ngra u nukleofil zarracha (suv)ni biriktiradi.

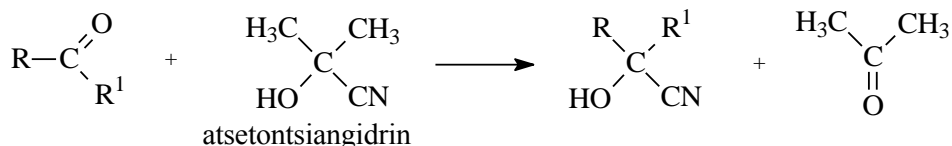


Karbonil birikmalarning reaksiyon qobiliyati yuqori, shuning uchun ularning reaksiyalari ham turli tuman. Masalan, karbonil guruhining kuchli qutblanganligi va qutbli zarrachalar ta'sirida oson C-O oddiy bog'i hosil qilishi sababli ular birikish reaksiyalariga kirishadi.

1. Aldegid va ketonlar ishqor katalizatorligida tsianid kislotani biriktiradi, bunda oksinitrillar (*tsiangidrinlar*) hosil bo'ladi.

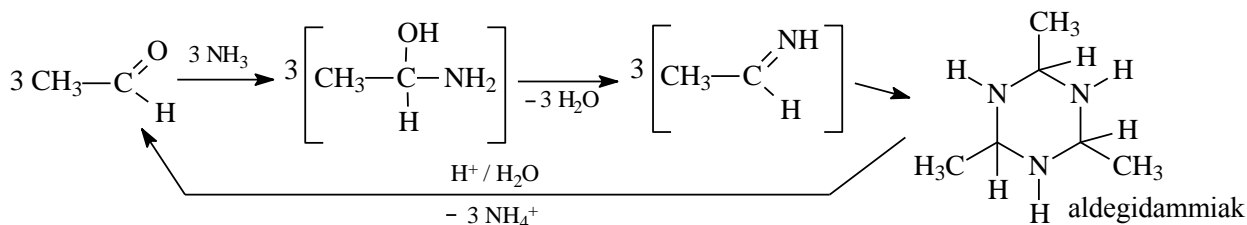


Ishqor ta'sirida CN⁻ konsentratsiyasi oshadi va u karbonil guruhga hujum qiladi. Tsiangidrinlar aldegid va ketonlarning nisbatan kam zaharli atsetontsiangidrin bilan reaksiyasida ham hosil bo'ladi:



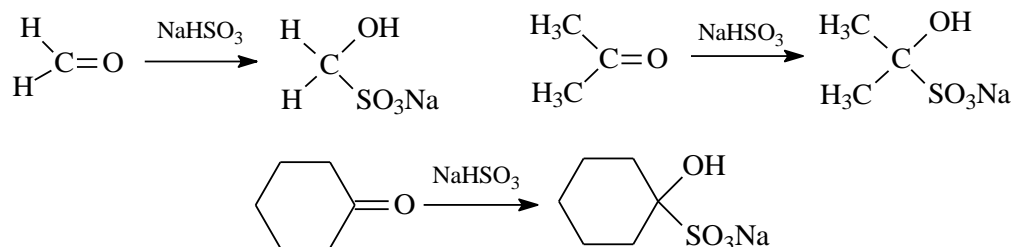
Oksinitrillardan α-oksi- va α-aminokislotalar olinadi.

2. Aldegidlar NH₃ ta'sirida kristall birikmalar – *aldegidammiaklar* hosil qiladi, mahsulotlar kislota eritmalarini ta'sirida yana dastlabki aldegidga o'tadi:



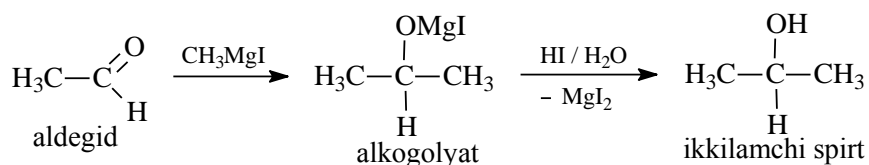
Ammiakning chumoli aldegidi bilan reaksiyasidan *urotropin* (*geksametilentetramin*) hosil bo'ladi. Ketonlarning ammiak bilan ta'siri qiyin sharoitlarda borib, murakkab mahsulotlar hosil qiladi.

3. Aldegidlar, tsiklik ketonlar (tsiklopentanon, tsiklogeksanon) va karbonil guruh bilan bog'langan metil guruhiga (CH₃CO-) ega boshqa ketonlar ham natriy gidrosulfitni biriktiradi. Hosil bo'lgan gidrosulfitlarda uglerod bevosita S bilan bog'langan. Reaksiya konsentrlangan NaHSO₃ eritmasi bilan olib boriladi.

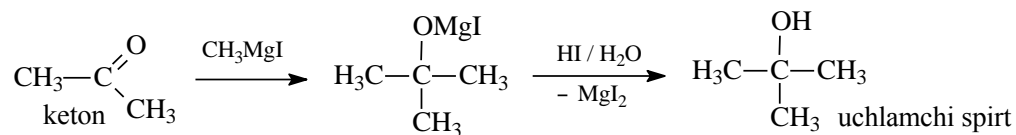


Gidrosulfitlar kristall birikmalar bo'lib, aldegid va ketonlarni boshqa moddalar aralashmasidan ajratish va ularni toza holda olish uchun ishlatiladi. Ular Na₂CO₃ eritmasi yoki suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda dastlabki aldegid va ketonlarga parchalanadi.

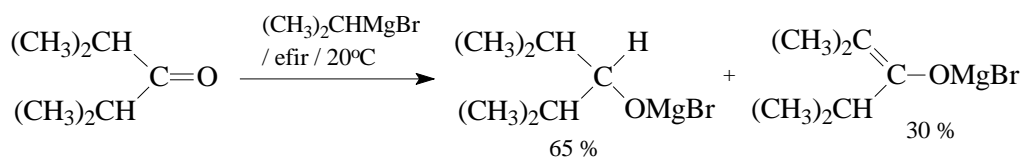
4. Aldegid va ketonlar magniyorganik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishib, alkogolyatlar hosil qiladi. Bunda magniyorganik birikma tarkibidagi radikal karbonil guruhning C atomiga, magniy esa O atomiga bog'lanadi. Alkogolyatlarni kislotaning suvli eritmasi bilan parchalab spirtlar sintez qilinadi:



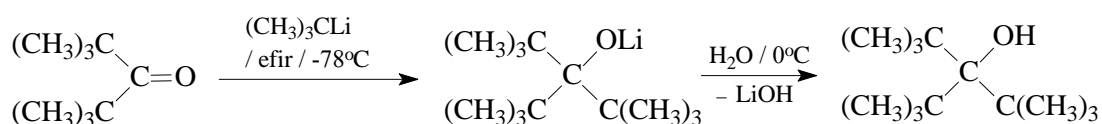
Keltirilgan usul bilan aldegidlardan tarkibidagi uglerod atomlari soni bittaga ortiq bo'lgan ikkilamchi spirtlar sintez qilinadi. Reaksiyaga chumoli aldegidi olinganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Ketonlardan esa uchlamchi spirtlar olinadi:



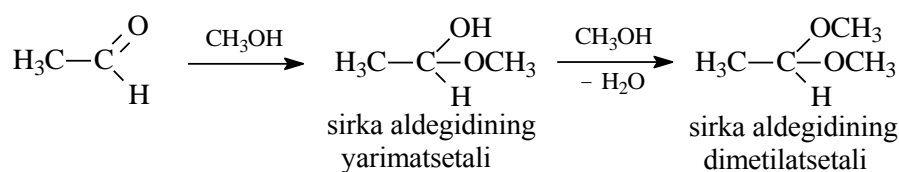
Magniyorganik birikmalarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan foydalanib ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish jarayonida enollanish va CO guruhning qaytarilishi kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi.



Magniyorganik birikmalar o'rnida litiy organik birikmalar qo'llanilganda qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu usul hajmi katta alkil radikali tutgan uchlamchi spirtlarni sintez qilish imkonini ham beradi.

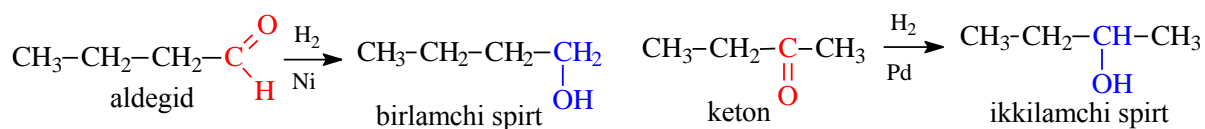


5. Aldegidlar suvsiz kuchli kislotalar katalizatorligida spirtlarni biriktiradi, bunda atsetallar hosil bo'ladi:



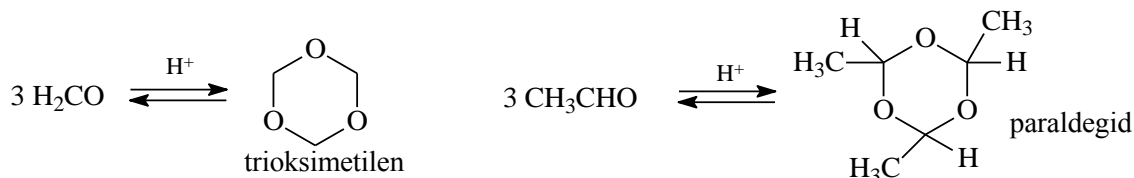
Ketonlar bilan ushbu reaksiyaning borishi qiyin kechadi.

6. Aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlar qaytarilganda esa ikkilamchi spirtlar olinadi:



Qaytaruvchilar sifatida Li/NH₃, LiAlH₄ ishlatish mumkin (keyinroqqa qarang).

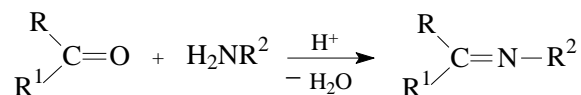
7. Aldegidlar trimerlanishidan 6 a'zoli geterohalqali birikmalar - trioksanlar hosil bo'ladi. Trioksanlar kislotalar katalizatorligida qizdirilganda qaytadan aldegidlarga parchalanadi:



Shu kabi aldegidlarning tetramerlanish mahsulotlarini ham olish mumkin. Masalan, atsetaldegid tetramerlanganda metaldegid (tetramer) hosil qiladi. Paraldegid kam zaharli uyqu chaqiruvchi, metaldegid esa shilliqqurtlarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

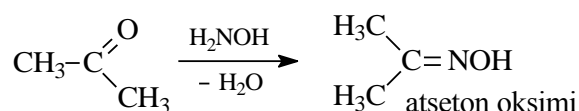
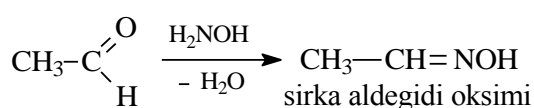
Karbonil guruhdagi O atomining almashinish reaksiyalari

1. Birlamchi amin (-NH₂) guruhi saqlagan birikmalar kuchsiz kislotali muhitda karbonil birikmalar bilan kondensatsiyaga kirishadi va Shiff asoslari (iminlar, imines) hosil bo'ladi.

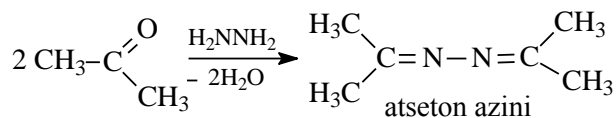
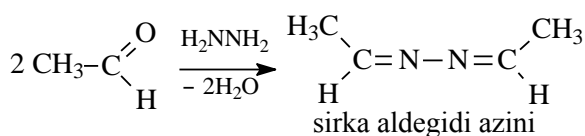
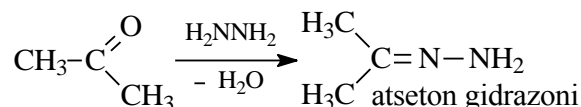
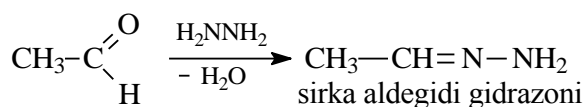
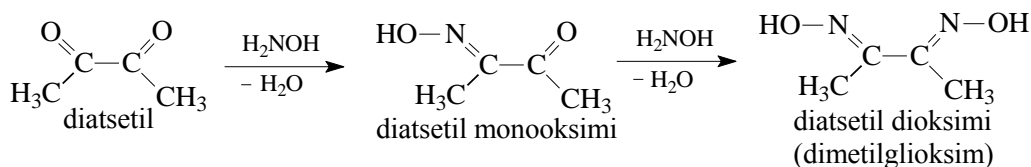
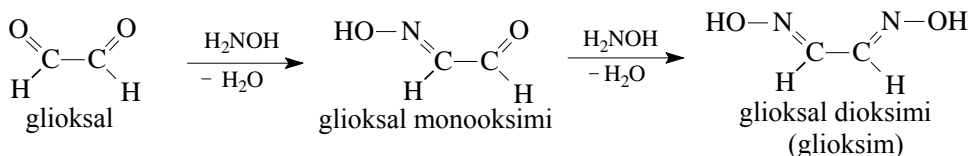


Ko'pgina almashmagan (R²=H) iminlar beqaror birikmalar bo'lib polimerlanishga uchraydi.

Aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan oksimlar, gidrazin ta'sirida esa gidrazonlar va azinlar hosil qiladi:

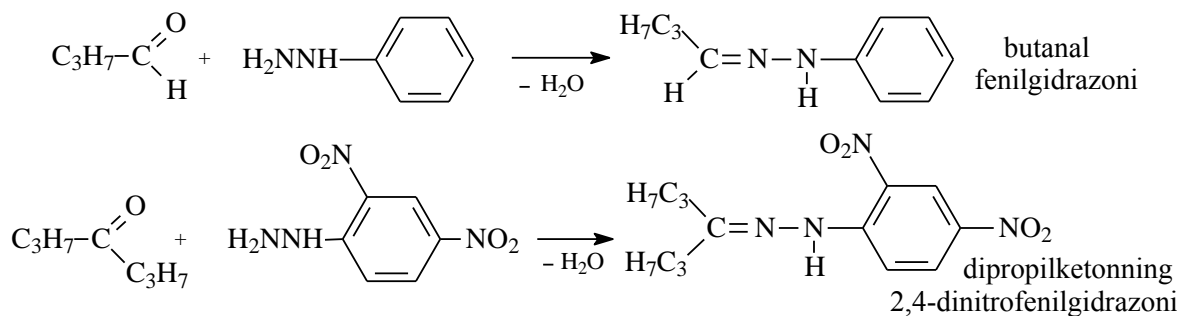


Dialdegidlar (glioksal) va diketonlar (diatsetil)dan reagentlar nisbatiga bog'liq holda mono- va dioksimlar sintez qilish mumkin:

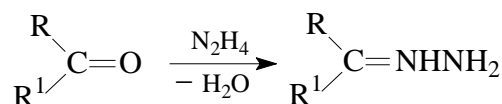


Reaksiya CO guruh qo'sh bog'iga nukleofil birikish bilan borib, so'ngra suv ajraladi. Karbonil guruhning qutblanishini oshiruvchi kuchsiz kislotali muhitda reaksiya yaxshi ketadi, ammo kuchli kislotali muhitda protonlanish hisobiga aminning (nukleofil) kontsentratsiyasi kamayadi, reaksiya ketishi qiyinlashadi.

Mos ravishda fenilgidrazinlar ham oksobirikmalar bilan fenilgidrazonlar hosil qiladi:

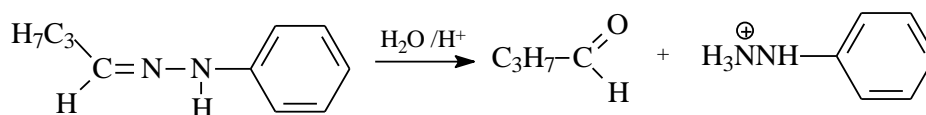


Gidrazonlar (gidrazin va keton) – umumiy formulasi $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NNR}^3\text{R}^4$, bo'lib karbonil birikma va gidrazinning kondensatsiya mahsulotidir. α -Dikarbonil birikmalarning bis-gidrazonlari $\text{RNHN}=\text{CR}^1\text{CR}^2=\text{NNHR}$ ozazonlar deyiladi. Hidrazonlar mono- va asimmetrik almashgan gidrazinlarning karbonil birikmalar bilan kondensatsiyasidan olinadi:

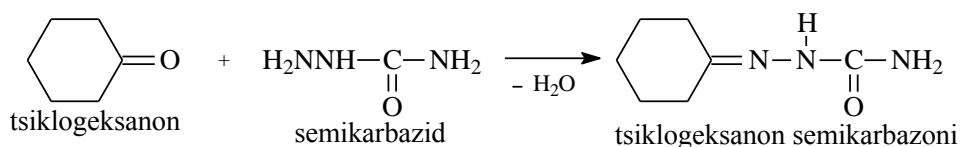


α -Gidroksikarbonil birikmalar (jumladan, aldoza va ketozalar ham) arilgidrazinlar bilan reaksiyada ozazonlar hosil qiladi. Hidrazon guruhidagi C atomi elektrofil, N atomi nukleofildir. Hidrazonlar rangli qattiq moddalar bo'lib, oksobirikmalarni identifikatsiya qilish va ajratib olishda keng qo'llaniladi.

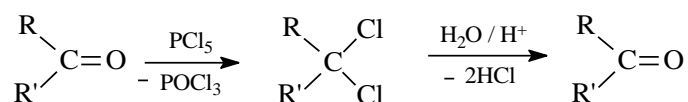
Oksim va gidrazonlar kislota eritmasi ta'sirida gidrolizga uchraydi, bunda dastlabki aldegid va ketonlar hosil bo'ladi.



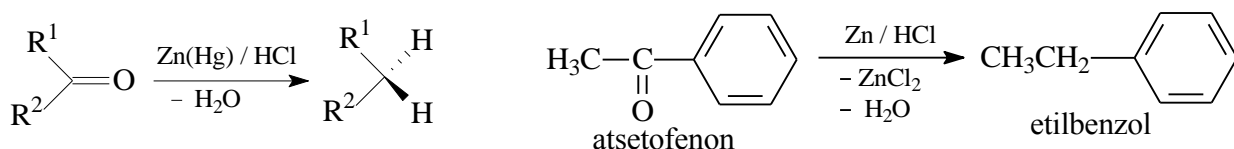
Oksimlar ham o'ziga xos aniqlikdagi suyuqlanish temperaturalariga ega bo'lgan kristall moddalar bo'lib, ular aldegid va ketonlarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi. Bu maqsadda semikarbaziddan ham foydalaniladi:



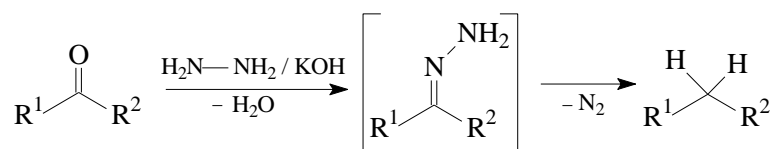
2. Karbonil birikmalarga PCl_5 (yoki PBr_5) ta'sir qilinganda geminal digaloidalkanlar hosil bo'ladi. Ularning kislotali gidrolizidan dastlabki aldegid va ketonlarni olish mumkin.



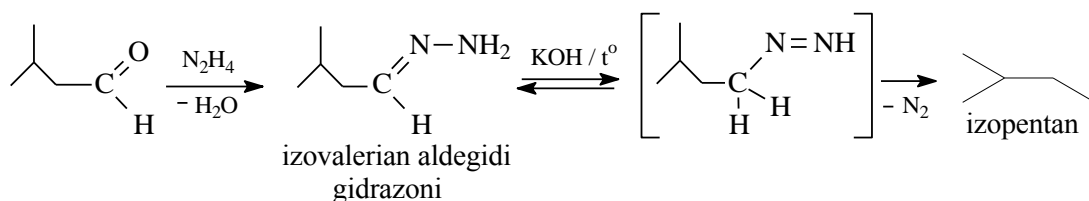
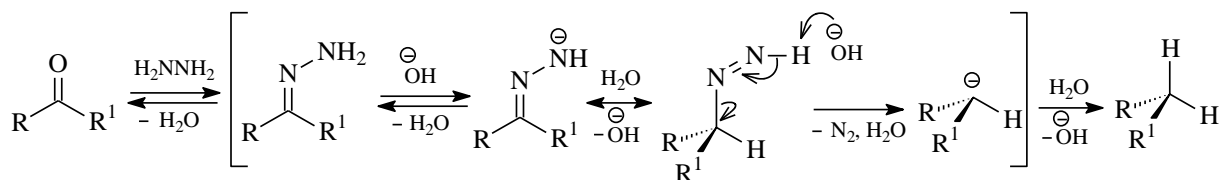
3. Karbonil birikmalar uglevodorodlarga ham qaytariladi. Klemmensen (Clemmensen) reaksiyasi aromatik ketonlardagi karbonil guruhini rux amalgamasi va HCl ishtirokida qaytarish bo'lib, birlamchi alkil guruhiga ega alkilbenzollar olish imkonini beradi. Aytish joizki, shu turdagi alkilbenzollarni Fridel-Krafts usulida olib bo'lmaydi:



Gidrazin va kuchli asos yordamida keton guruhini to'liq qaytarish (Kijner-Volf reaksiyasi) mumkin:

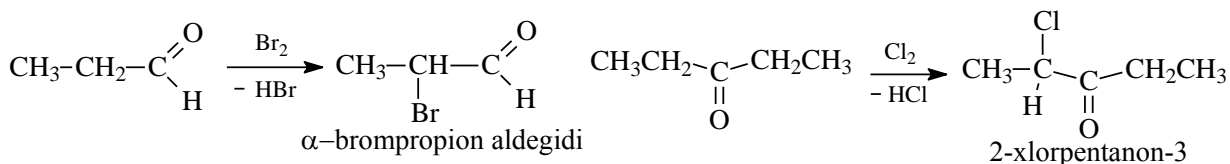


Reaksiyada erituvchi sifatida dietilenglikol ishlatiladi. Reaksiyaning oxirgi bosqichida karboniy anioni ajraladi:



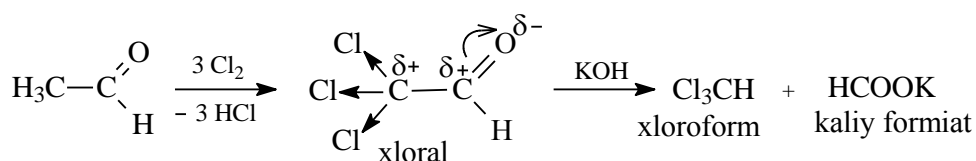
α-Metilen guruhi saqlovchi karbonil birikmalarning α-C-H atomi qatnashadigan reaksiyalar

Karbonil birikmalardagi kuchli qutblangan C=O guruh ta'sirida unga qo'shni C atomida elektron zichlik kamayadi, bu esa uning H atomlari reaksiya qobiliyatini oshiradi. Masalan, α-C atomidagi vodorodlar galogenlarga oson almashinadi:



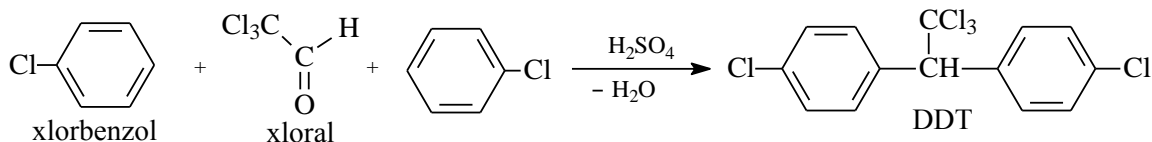
Karbonil guruhga nisbatan α -holatda joylashgan galogen atomlarining ham reaksiya qobiliyatlari yuqori bo'ladi. α -Galogenaldegid va ketonlarning bug'lari burun va ko'z shilliq pardalariga kuchli achishtiruvchi (*lakrimatorlik*) ta'sirga ega.

Sirka aldegidi va metilketonlarning ortiqcha miqdordagi galogen bilan reaksiyasida metil guruhning barcha H atomlari galogenaga almashinadi. Trigaloid hosilaning C-C bog'i kuchli qutblangan bo'lib, ishqor ta'sirida oson uziladi:



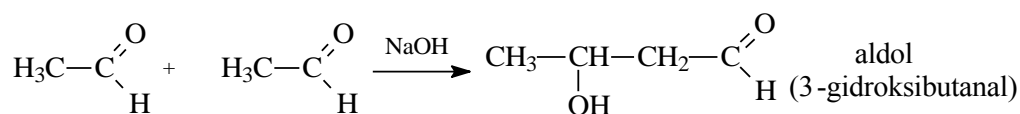
Bu reaksiya galoformlar (xloroform, bromoform, yodoform) sintezi va organik birikma tarkibidagi $\text{CH}_3\text{CO-}$ va $\text{CH}_3\text{CH(OH)-}$ guruhlarni aniqlashda ishlatiladi.

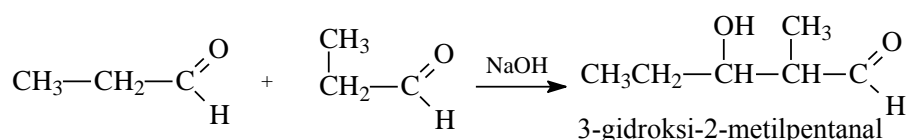
Xloralning xlorbenzol bilan o'zaro ta'siridan muhim insektitsid - DDT (4,4'-dixlorodifeniltrixlormetilmetan) olinadi:



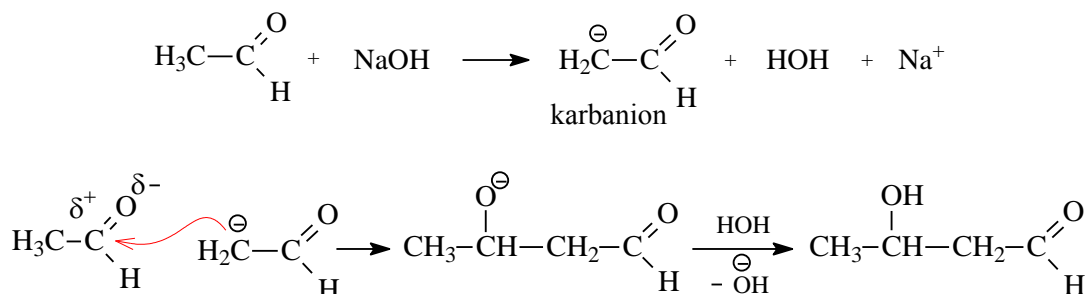
Bitta uglerod atomida 2 va undan ortiq -OH guruh saqlagan birikmalar beqarorligi ma'lum. Ammo xloralga suv birikishi mahsuloti - xloralgidrat $\text{Cl}_3\text{CCH(OH)}_2$ (kristall modda) xlor atomlarining -I ta'sirlari hisobiga barqaror birikma bo'ladi.

2. Aldegid va ketonlarning ishqoriy yoki kislotali muhitda boradigan kondensatsiya reaksiyalari - *aldol kondensatsiyasi* deb ataladi, u faqat CO guruhga nisbatan α -C atomida vodorod mavjud bo'lganida amalga oshadi. Masalan, sirka aldegidining past haroratdagi suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligidagi kondensatsiyadan aldol hosil bo'ladi:

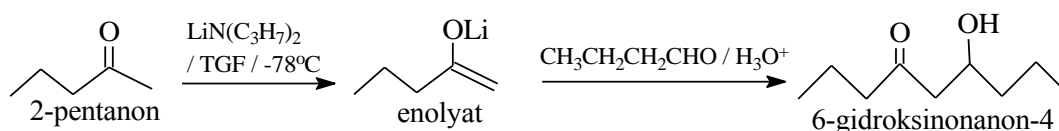




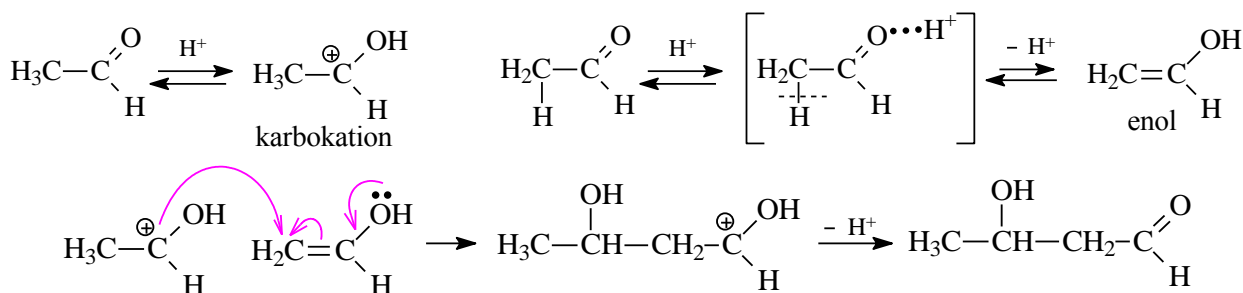
Bunda ishqor ta'sirida hosil bo'lgan karbanion ikkinchi aldegid molekulasiga hujum qiladi:



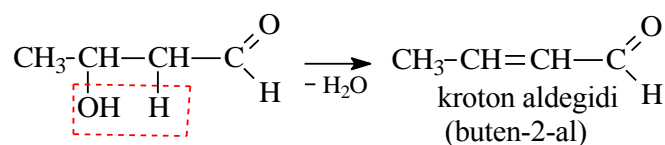
Quyidagi misolda 2-pentanon litiy diizopropilamidi ($\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$) ta'sirida deprotonlanadi va hosil bo'lgan enolyat butanal bilan reaksiyaga kirishadi:

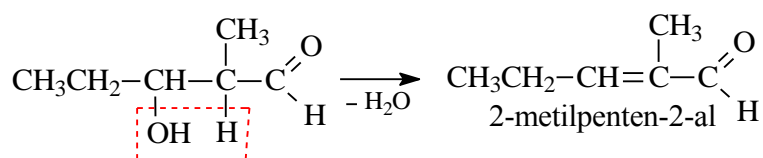


Kislota katalizatorligida boradigan reaksiyada oksobirikma proton (H^+) ta'sirida karbokation va enol shakllarga o'tadi. Karbokationning enolga hujumidan esa aldol hosil bo'ladi:

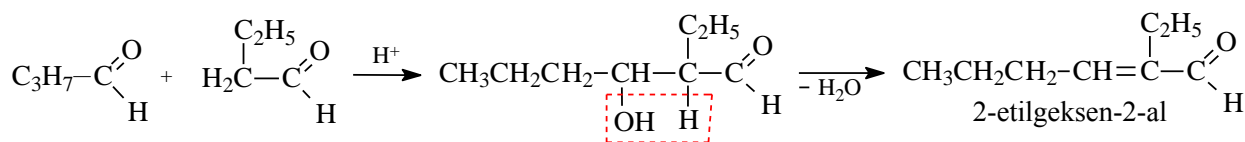


Tarkibida bir vaqtning o'zida aldegid va spirt guruhlari tutgan aldollar suv bilan aralashadigan suyuqliklar bo'lib, ularni past bosim (vakuum)da haydab olish mumkin. Ular beqaror birikmalar hisoblanadi, suv ajralishi natijasida α,β -to'yinmagan karbonil birikmalarga o'tadi:



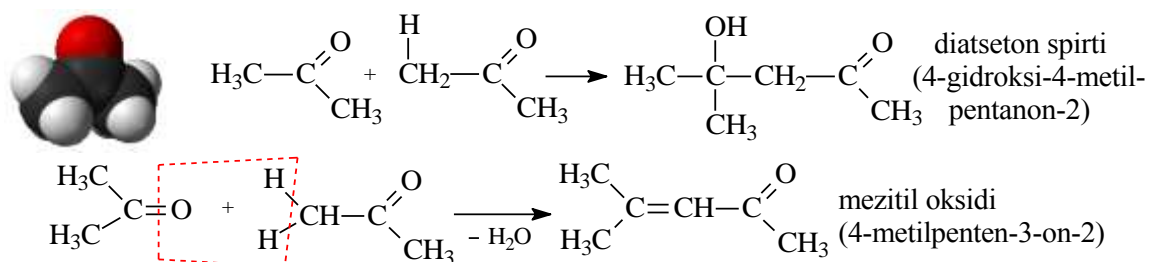


α -Holatda metilen guruhi tutgan aldegidlarning α,β -to'yinmagan karbonil birikma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyasi *kroton kondensatsiyasi* deb ataladi:

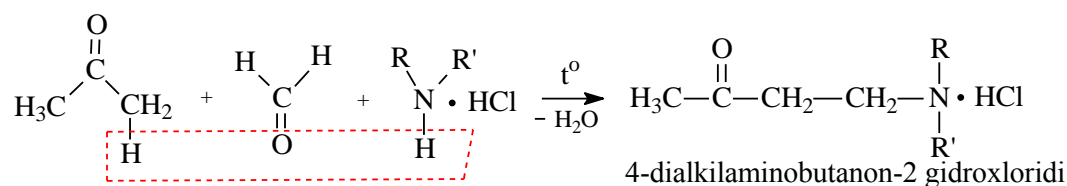


Kuchli ishqorlar ta'sirida aldegidlarning kondensatsiyasi shiddatli boradi, bunda smolasimon (quyqa) yuqori molekulyar birikmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bunga sabab kondensatsiya mahsulotlari tarkibida aldegid guruh saqlanib qoladi, ular orasida o'zaro aldol va kroton kondensatsiyalari davom etadi. Ketonlarda bunday jarayonlarning sodir bo'lishi qiyin.

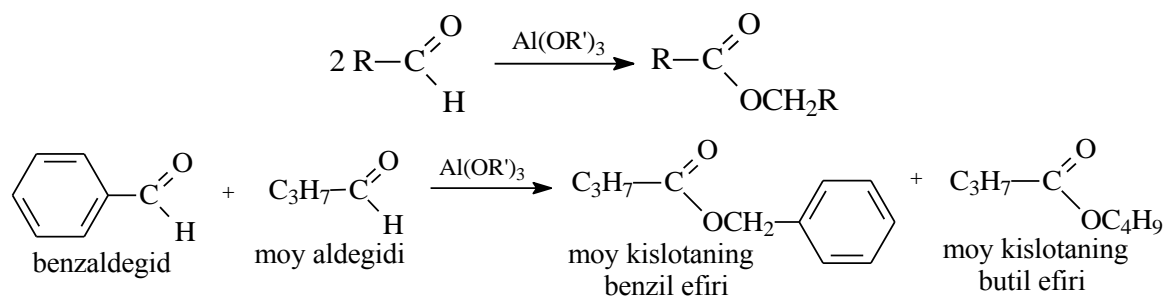
Yangi C-C bog'lari hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar *kondensatsiya reaksiyalari* deb ataladi. Reaksiya kichik molekulyar birikmalar (suv, ammiak) ajralmasligi (*aldol kondensatsiyasi*) yoki ularning ajralishi bilan (*kroton kondensatsiyasi*) sodir bo'ladi. Masalan, atsetonning aldol kondensatsiyasidan *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:



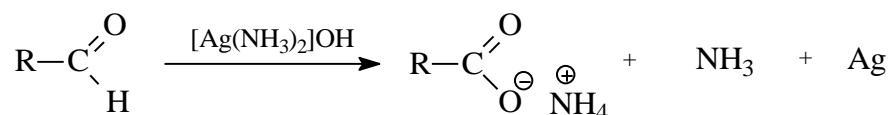
4. Aldegidlar Al alkagolyatlari ta'sirida disproportsiyalanadi va murakkab efirlar hosil qiladi (Tishenko reaksiyasi):



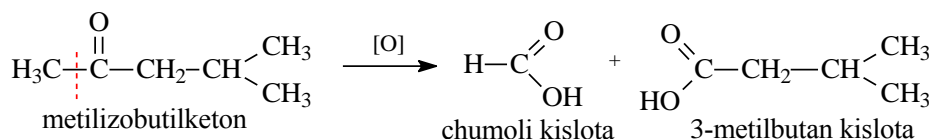
Reaksiyada alifatik, aromatik va ayrim geterotsiklik aldegidlar qatnashadi. Aromatik aldegidlarning reaksiyalari Na va K alkogolyatlari katalizatorligida ham boradi. Reaksiya odatda erituvchisiz (ba'zan inert erituvchida) xona temperaturasida sodir bo'ladi. Tishenko reaksiyasi mexanizmi to'liq o'rganilmagan. Ammo reaksiyaning asosiy bosqichida, Kannitstsaro reaksiyasidagi kabi, gidrid ionining molekulararo ko'chishi bilan borishi aniqlangan.

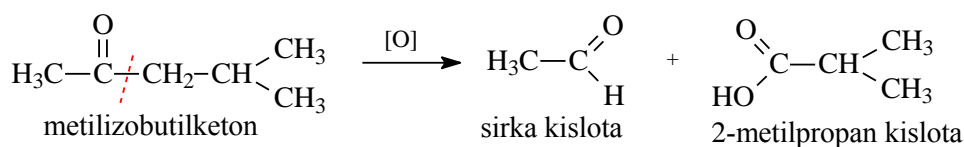
Aldegid va ketonlarni oksidlash

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 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 – 4 xil kislota hosil bo'ladi (*Popov qoidasi*):



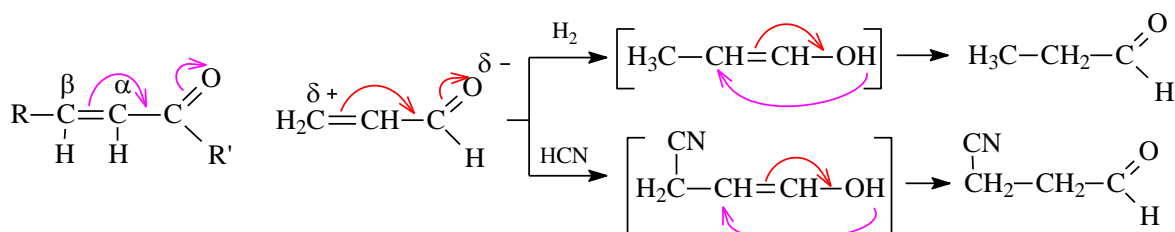


Oksidlanish mahsulotlarini o'rganish orqali dastlabki keton tuzilishi aniqlanadi.

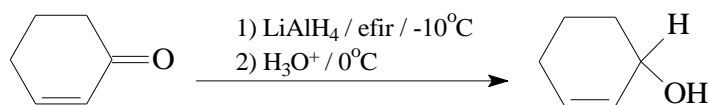
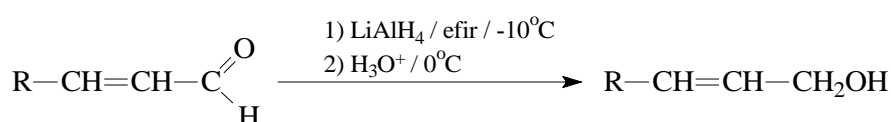
3. To'yinmagan aldegid va ketonlar

Qo'sh C=C bog'i CO guruhdan bittadan ortiq oddiy bog' bilan ajralgan to'yinmagan oksobirikmalarda bu guruhlarining 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.

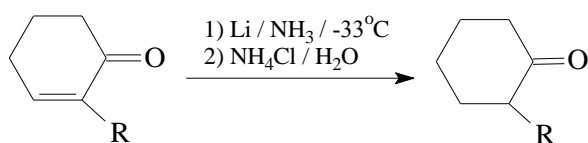
α,β -To'yinmagan karbonil birikmalar odatda kon'yugirlangan qo'sh bog'li dienlar kabi 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.



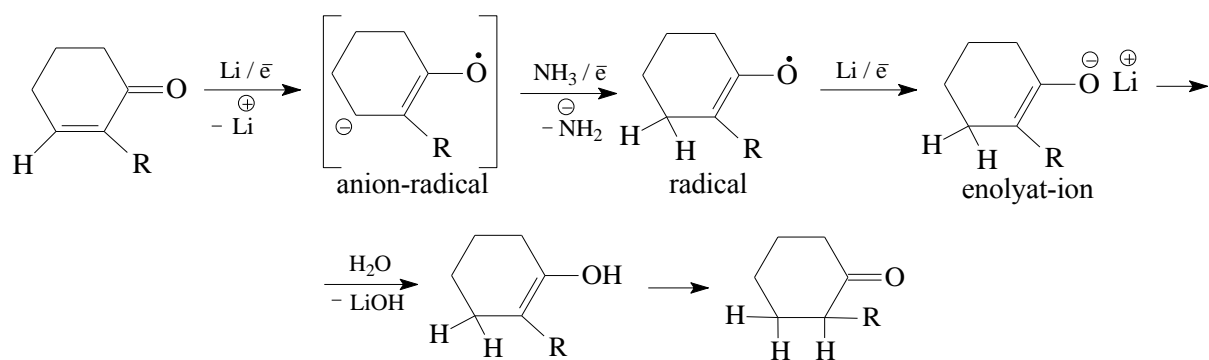
Karbonil birikmalarni LiAlH_4 (NaBH_4) ta'sirida qaytarish gidrid ionining (H^-) karbonil guruhiga nukleofil birikishi orqali boradi:



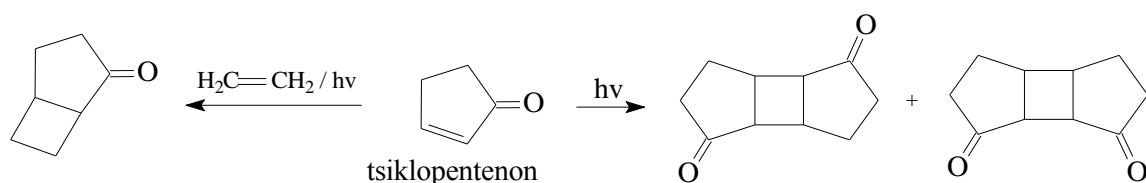
To'yinmagan aldegid va ketonlardagi CO guruh o'zgarishsiz qolgani holda α,β -holatdagi C=C qo'sh bog'ni qaytarish mumkin. Qaytaruvchi sifatida suyuq ammiakdagi Li ishlatiladi:



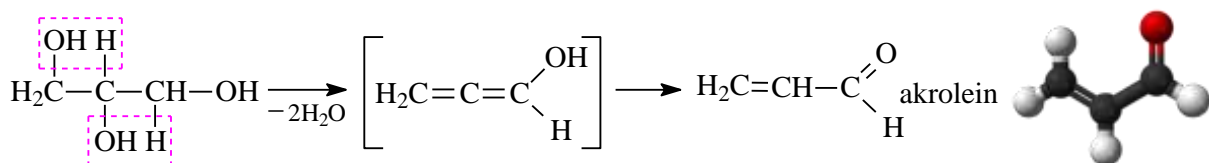
Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Tsiklopentenon yorug'lik nuri ta'sirida fotodimerlanadi. Shu sharoitda u etilen bilan birikadi:



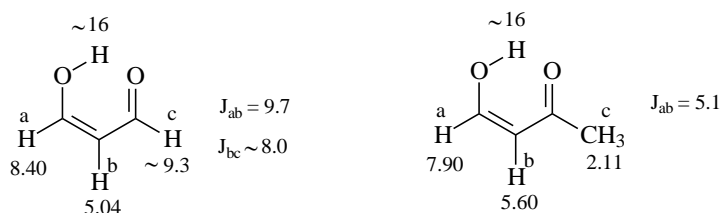
To'yinmagan aldegidlarning dastlabki vakili *akrolein* (propenal) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ (qayn.T. 52°C) rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik. Moy va yog'lar 300°C dan yuqori haroratda qizdirilganda (dog'langanida) chiqadigan hid akroleinning oz miqdorda hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Suv tortib oluvchi moddalar ta'sirida glitserindan akrolein olinadi:



Sintetik glitserin ishlab chiqarishda akrolein oraliq mahsulot hisoblanadi. Texnikada u propilenni katalitik oksidlab olinadi. Akroleinning gomologlari krotan kondensatsiyasida hosil bo'ladi.

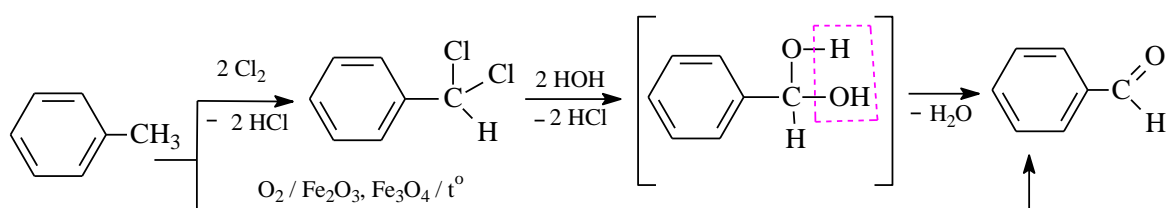
Yoqimli tsitrus hidli to'yinmagan aldegid *tsitral* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ efir moylari (limon) tarkibida tabiiy holda uchraydi, uni propilendan sintez qilish mumkin.

Aldegid va keton guruhi saqlagan enollarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

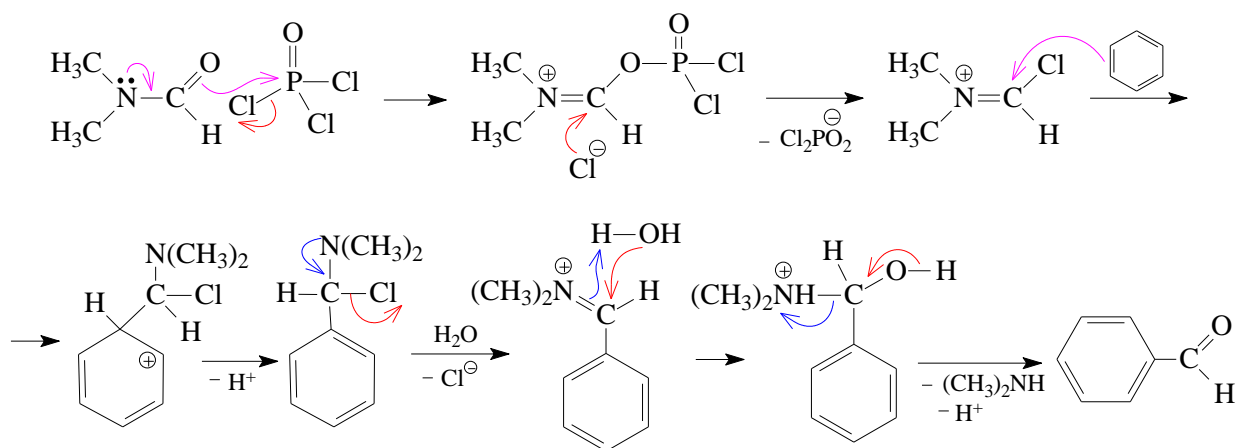


4. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegidlarning dastlabki vakili benzoy aldegid (benzaldegid) C_6H_5CHO sanoatda toluoldan 2 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.



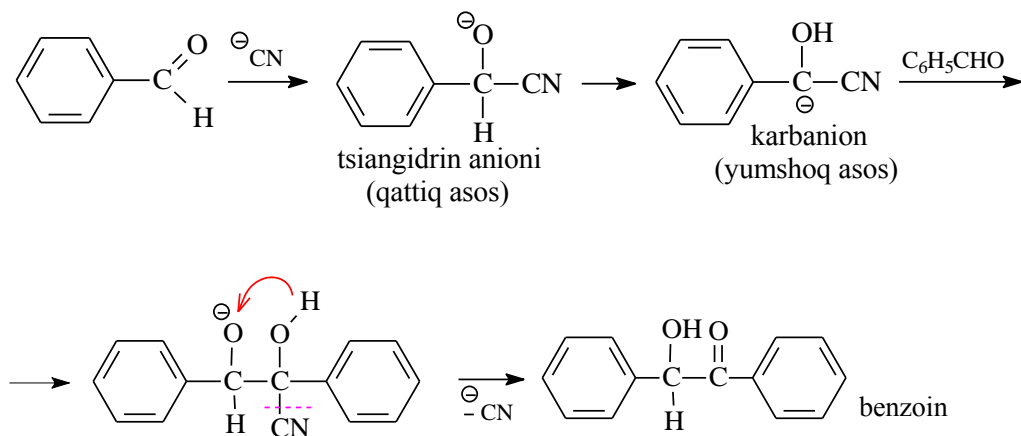
Aromatik halqaga karbonil guruhini kiritish usullaridan biri Vilsmeyer-Xaak (Vilsmeier-Haak) reaksiyasi bo'lib, u 2 bosqichdan iborat: Vilsmeyer-Xaak reagentining hosil bo'lishi va uning halqaga birikishi. Reagent kuchsiz elektrofil bo'lganligi sababli reaksiya elektronlarga boy karbo- va geterotsiklik 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.

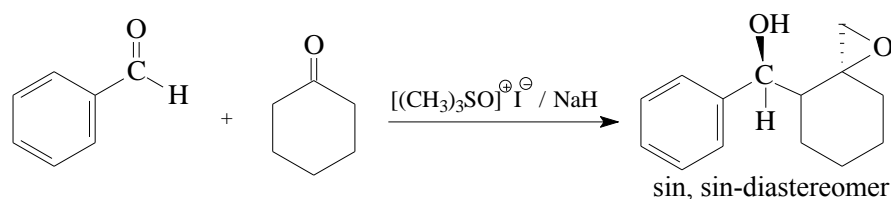
Aromatik aldegidlarning o'ziga xos reaksiyasi *benzoin kondensatsiyasi* hisoblanadi. Bunda aldegidga tsianid ioni birikishidan tsiangidrin anioni hosil

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 printsipli asosidagi o'zaro ta'sir quyidagi sxema bo'yicha boradi:



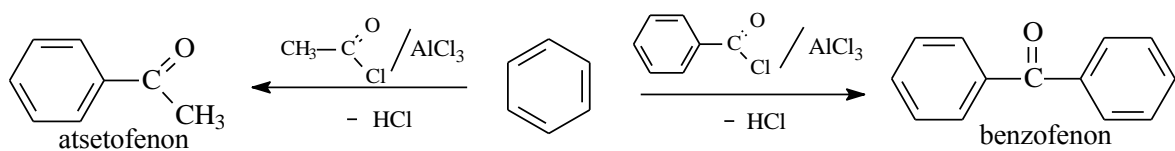
Halqasida turli o'rinbosarlar saqlagan benzaldegidlar va geterotsiklik aldegidlar ham ushbu reaksiyaga kirishadi. Benzoin kondensatsiyasi ikki xil aromatik aldegidlar bilan olib borilganda nosimmetrik benzoinlar hosil bo'ladi. Turli benzoinlarni aldegidlardan atsetontsiangidrin va K_2CO_3 ishtirokida sintez qilish usuli ham mavjud.

Benzaldegidning tsiklogeksanon bilan aldol kondensatsiyasi va epoksidlash reaksiyalari birgalikda Kori-Chaykovskiy reagenti ishtirokida olib borilganda 4ta mumkin bo'lgan epoksispirtlardan faqat bitta diastereomer sintez qilingan:



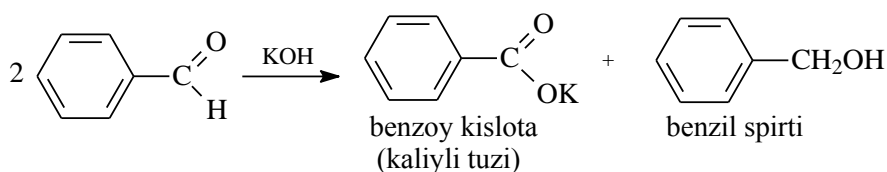
Aromatik aldegidlarning aromatik aminlar bilan kondensatsiyasida Shiff asoslari (anillar) hosil bo'ladi (oldingi bobga qarang).

Aromatik ketonlarning dastlabki vakili atsetofenon benzolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha atsillab olinadi. Atsillash uchun benzoy kislota xlorangidridi ishlatilganda benzofenon hosil bo'ladi:



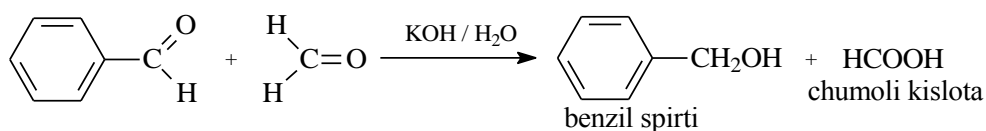
Alifatik va aromatik aldegidlar uchun ko'pgina o'xshash reaksiyalar xarakterli bo'lib, odatda bu reaksiyalarda alifatik aldegidlar faolroq qatnashadi. Karbonil guruhi elektronlarining benzol halqasi elektronlari bilan tutashishi esa aromatik aldegidlarning reaksiya qobiliyatini biroz kamaytiradi.

Kannitsaro reaksiyasida ishqorning suvli yoki suvli-spirтли eritmasi ta'sirida aromatik aldegidlar teng mol miqdordagi spirt va kislota hosil qiladi. Masalan:

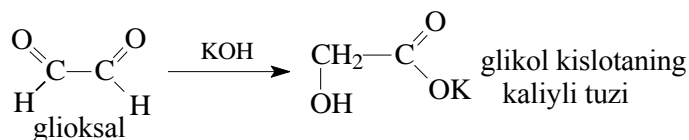


Ushbu reaksiya aromatik va geterotsiklik aldegidlarga xos oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir. Aldegid guruhiga bog'langan C atomida (α -C) vodorod bo'lmagan alifatik aldegidlar ham shunday reaksiyaga kirishadi.

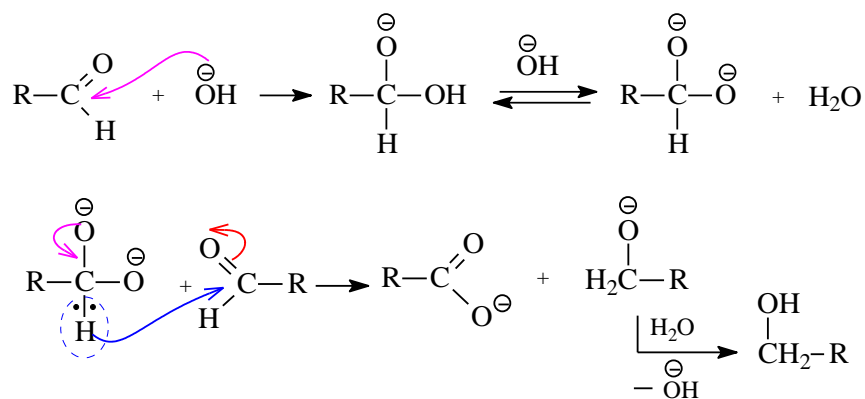
Ikki xil aldegid ham Kannitsaro reaksiyasiga kirishishi mumkin. Masalan, benzaldegid va formaldegidning o'zaro ta'sirlashishidan benzil spirti va chumoli kislotasi hosil bo'ladi:



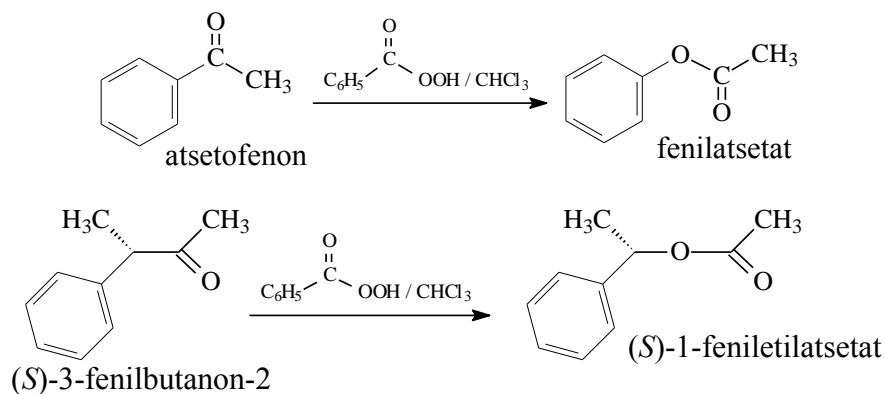
Kannitsaro reaksiyasi sharoitida glioksal ichkimolekulyar oksidlanish qaytarilishga uchraydi:



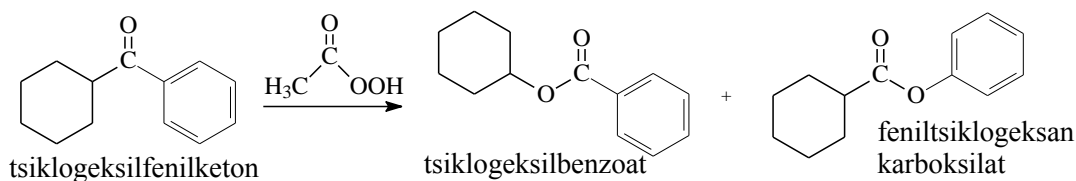
Kannitsaro reaksiyasi gidrid ioni (H^-) ko'chib o'tishi bilan boradi. Ishqor katalizatorligida boradigan ushbu reaksiyada bir molekula aldegidning qaytarilishi hisobiga ikkinchisi oksidlanadi:



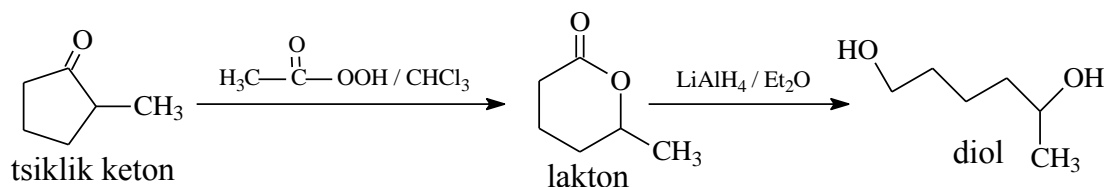
Ketonlarni kislota gidroperoksidlari bilan oksidlanganda murakkab efirlar olingan (Bayer-Villiger reaksiyalari). Reaksiya ichkimolekulyar qayta guruhlanish bilan boradi. Bunda optik faol birikmalarning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi:



Tsiklogeksilfenilketonni peroksisirka kislota bilan oksidlanganda ikki xil mahsulot olingan:

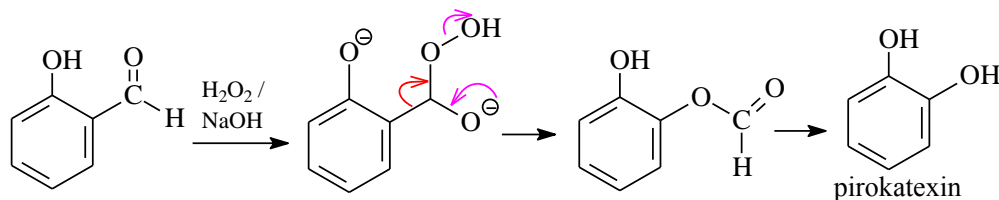


Tsiklik ketonlar shunday oksidlanganda *laktonlar*, ularning litiyalyuminiygidrid ishtirokida qaytarilishidan diollar hosil bo'ladi:



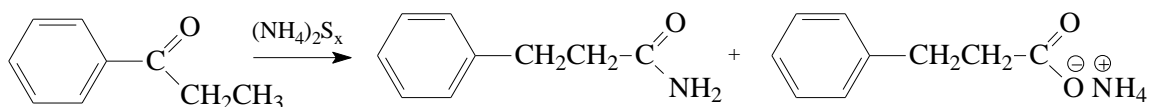
Aldegidlarni kislota peroksidlari bilan oksidlash karbon kislotalar yoki formiatlar hosil bo'lishi bilan borsada, ketonlarni oksidlash kabi sintetik jihatdan qulay emas. Ammo, *orto*- va *para*-gidroksibenzaldegid yoki atsetofenonlarni

ishqoriy muhitda H_2O_2 bilan oksidlash katexol 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-dimetilatsetofenondan esa 3,4-dimetilpirokateksin hosil bo'ladi:



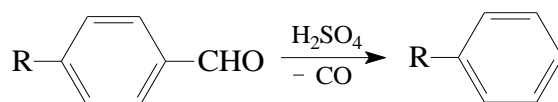
Benzofenonlarning oksihosilalari materiallarni UB-nurning salbiy ta'siridan himoyalashda ishlatiladi. Bunda modda molekulasida nur kvantlarini yutib qo'zg'algan holatga o'tadi, so'ngra energiyani yuqori to'lqin uzunlikdagi fluorestsent nurlanish shaklida ajratadi. Ularni fotokimyoviy jarayonlarda sensibilizatorlar sifatida ishlatish yuqoridagi xossalarga asoslanadi.

Arilalkilketonlarni ammoniy polisulfid bilan qizdirilganda tegishli kislotaning 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:

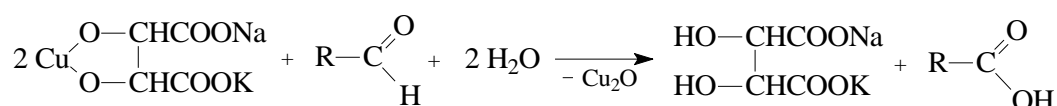
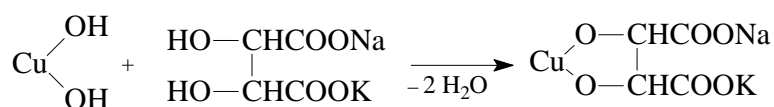
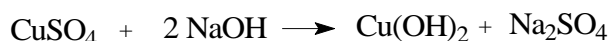


5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish

Ikki sinf vakillari (aldegid va ketonlar) ham H_2 , HCN , RMgX larni birlashtirishi, oksim va fenilgidrazonlar hosil qilishi, karbonil kislorodini 2ta galogenga almashtirishi mumkin.

Ammo aldegid va ketonlar orasida keskin faqr ham mavjud. Tarkibida karbonil guruhga qo'shni metil yoki 2ta metilen guruhga ega bo'lgan ketonlarga NaHSO₃ bilan reaksiyaga kirishadi.

Aldegidlarni ketonlardan farqlash uchun kumush ko'zgu reaksiyasi, mis(II)gidroksid ta'sirida (Feling eritmasi) aldegidlardan qizil cho'kma tushishi (Cu₂O) va ularning fuksinsulfit kislota eritmasini qizil rangga kiritishi kabi reaksiyalardan foydalaniladi.



Qizil rangli fuksin bo'yog'i eritmasi SO₂ ta'sirida rangsizlanadi. Bu rangsiz eritma aldegidlar ta'sirida yana qizil bo'yoqni 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 kislota eritmasini qizil rangga bo'yamaydi. Ketonlarni oksidlash (zanjir uzilishi) va ularning kondensatsiya reaksiyalari aldegidlarga nisbatan qiyin sodir bo'ladi.

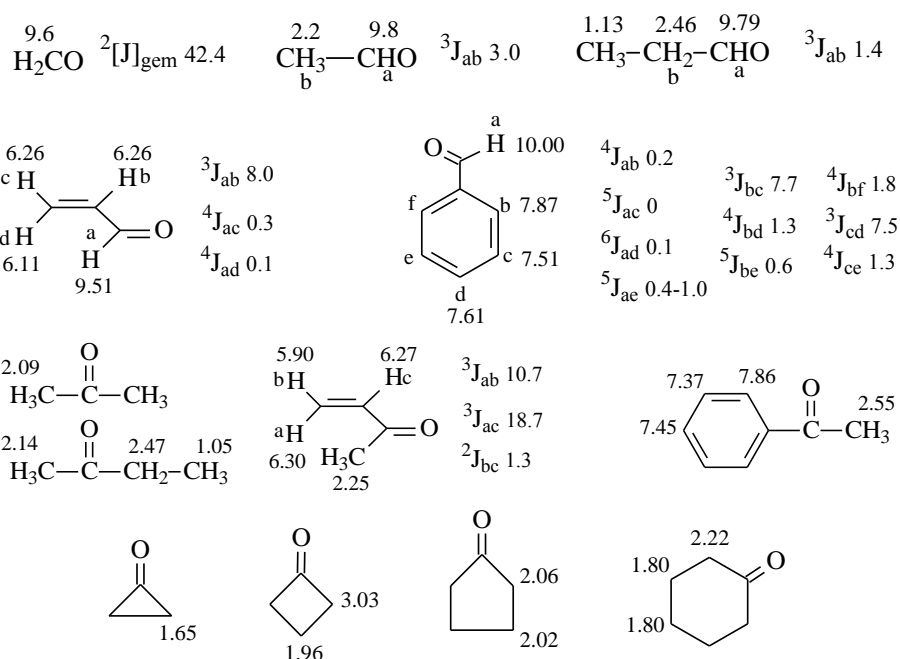
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash

Modda tarkibida karbonil guruh mavjudligi gidroksilamin yoki 2,4-dinitrofenilgidrazin yordamida tegishli oksim yoki 2,4-dinitrofenilgidrazonlar olish bilan oson aniqlanadi.

Karbonil birikmalardagi CO guruh IQ-spektrning 1650-1750cm⁻¹ sohasida kuchli yutilish chiziqlarini beradi. Karbonil guruh elektronlari molekulaning boshqa qismlari elektronlari bilan tutashgan bo'lsa yutilish chiziqlari past chastotali soha tomon 30-40cm⁻¹ ga siljiydi.

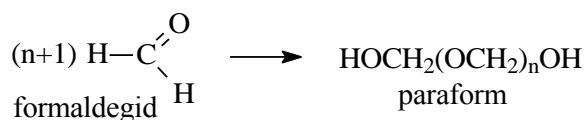
UB-spektrda karbonil guruh $\sim 270\text{nm}$ sohadagi yutilish chiziqlariga ega. Intensivligi kam bo'lgan ($\epsilon \approx 15-80$) bunday yutilish kislorod atomidagi bo'linmagan juft elektronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishi bilan bog'liq.

^1H YaMR-spektrida aldegidlardagi $-\text{CHO}$ guruh protoni juda kuchsiz maydonda ($\sim 9\text{m.u.}$) kuzatiladi. Karbonil guruh ta'sirida qo'shni H atomlari ham kuchsiz maydon tomon 1-1.2m.u. ga siljiydi. Masalan, atsetaldegidning ^1H YaMR spektri: 9.8m.u. ($-\text{CHO}$, k., $J=3.0\text{Gts}$), (2.2m.u. (CH_3 , d., $J=3.0\text{Gts}$). Dietilketon spektri: 1.04m.u. ($-\text{CH}_3$, t., $J=6.9\text{Gts}$), 2.42m.u. (CH_2 , k., $J=6.9\text{Gts}$).

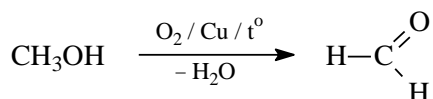


7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari

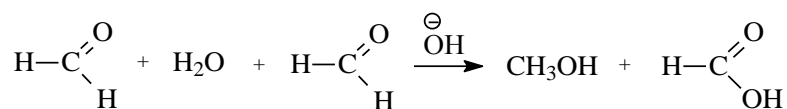
Chumoli aldegid (formaldegid) o'tkir hidli gaz. Uning suvdagi 30-40% li eritmasi - *formalin* zaharli, dezinfektsiyalovchi vosita bo'lib, o'simlik urug'iga ishlov berishda, anatomik preparatlarni saqlashda ishlatiladi. Formalin uzoq vaqt saqlanganda yoki bug'latilganda tarkibidagi formaldegidning polimerlanishidan paraform hosil bo'ladi:



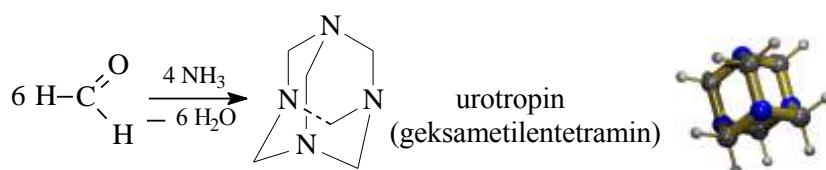
Sanoatda formaldegid metil spirtini havo kislorodi ta'sirida oksidlab olinadi.



Formaldegidning kimyoviy xossalari boshqa aldegidlardan keskin farq qiladi. Masalan, u ishqoriy muhitda kondensatsiyaga kirishmasdan, disproportsiyalanish natijasida spirt va kislota hosil qiladi.



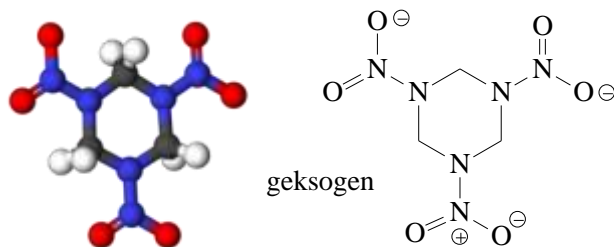
Uning fenol va mochevina bilan kondensatsiyasidan mos ravishda fenolformaldegid va mochevina-formaldegid (karbamid) smolalar olinadi. Suvli eritmadagi NH_3 bilan kondensatsiyasidan urotropin hosil bo'ladi (A.M. Butlerov, 1859y):



Geksametilentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ yoki $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 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 1.27g/ml (25°C). Suv, spirt, xloroformda yaxshi, efrida kam eriydi. Kuchli gigroskopik, spirtidan qayta kristallanadi. Tuzilishi adamantanga o'xshash. U toza holda (antiseptik) va dorilar kombinatsiyasi shaklida tibbiyotda ishlatiladi (masalan, *kaltseks* - urotropinning CaCl_2 bilan kompleksi - gripnga qarshi vosita). Uning ta'sir mexanizmi ozod formaldegid chiqarib bakteriyalar oqsilini denaturatsiya qilishiga asoslanadi. U peshobning kislotali muhitida parchalanadi va siydik yo'lidagi bakteriyalarga ta'sir qiladi. Urotropin kislotali muhitda gidrolizlanib formaldegid va NH_3 hosil qiladi. Sulfat kislota bilan qizdirilganida formaldegid hidi, ishqorlar bilan qizdirilganida NH_3 hidini beradi. Kuchsiz kislotalar bilan beqaror tuzlar hosil qiladi, kuchli kislotalar ta'sirida ularning ammoniy tuzlari va formaldegidga parchalanadi. Nitrat kislotaning spirtidagi eritmasi bilan mononitrat, suvdagi 60% li eritmasi bilan esa dinitrat cho'kmasini hosil qiladi. Urotropin kuchsiz nukleofil (benzil-, allil- va fenatsilgalogenid)lar ta'sirida monoalmashgan geksaimin tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlar alkagoliz qilinganda birlamchi aminlarga o'tadi (Delepin reaksiyasi), kislotali gidrolizda esa aldegidlar (Somle reaksiyasi) hosil qiladi. Urotropinning sirka kislotadagi eritmasi yumshoq oksidlovchi agent bo'lib, aminlarni aldegid va ketonlargacha oksidlashda ishlatiladi. Urotropin bilan fenolni formillash mumkin (Daff reaksiyasi). Urotropinni tutovchi nitrat kislota bilan ammoniy nitrat va sirka angidridi ishtirokida qizdirish orqali geksogen olinadi.



Geksogen (tsiklotrimetilentritramin) $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ portlovchi modda. Geksogen oq kristall kukun, hidsiz, ta'amsiz, kuchli zahar. Zichligi 1.82g/ml. Suyuq.T. 204°C (parchalanish). Suvda erimaydi, spirt, efir, benzol, toluol va xloroformda kam, atseton, DMFA, konts. HNO_3 va CH_3COOH kislotalarda yaxshi eriydi:

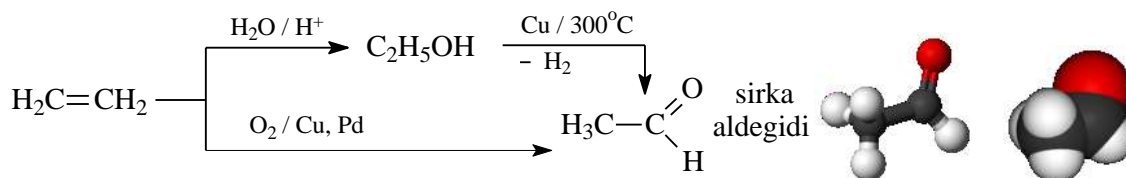


Sulfat kislota, ishqorlar ta'sirida va qizdirilganda parchalanadi.

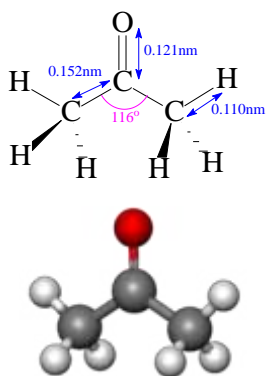
Urotropin pishloq ishlab chiqarishda, ikrani konservalashda, fenol-formaldegid smolalarining qotiruvchisi, korroziya ingibitori sifatida qo'llaniladi. U fungitsid, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda reagent bo'lib xizmat qiladi. "Quruq yonilg'i", "quruq spirt" nomlari bilan savdoga chiqariladi.

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 (Mn^{2+}) ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanib sirka kislotani hosil qiladi. Sanoatda etilendan 2 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.



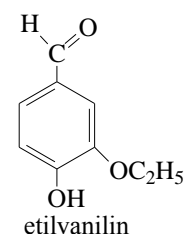
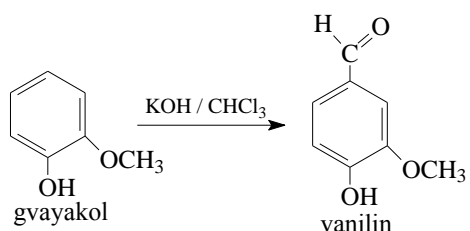
Glioksal (etandial) sariq kristall modda.



Atseton (dimetilketon, propanon-2) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ va boshqa ketonlar organik birikmalar uchun yaxshi erituvchilar bo'lib, kimyo sanoatida keng ishlatiladi. Atseton nitrotsellyulozani yaxshi eritadi. Sirka kislotaning Ca li tuzini parchalab yoki sintetik izopropil spirtini oksidlab atseton sintez qilinadi. Kumoldan fenol olish jarayonida ham hosil bo'ladi.

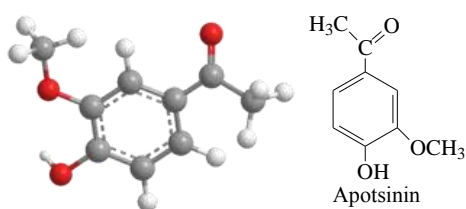
Diatsetil (butandion-2,3) sariq rangli suyuqlik.

Vanilin (vanilal) $C_8H_8O_3$ rangsiz ignasimon kristall modda. Uning tarkibida aldegid, oddiy efir va fenol funksional guruhleri mavjud. Vanilin *vanili* o'simligida glikozid holida uchraydi. Asosan oziq-ovqat (muzqaymoq, shokolad), parfumeriya va farmatsevtika sanoatida aromatizator sifatida sintetik vanilin ishlatiladi. Valilindagi metoksi (-OCH₃) guruh o'rnida etoksi (-O-CH₂CH₃) guruh bo'lgan etilvanilin yanada kuchli hidga ega. Vanilin sintezi dastlab evgenoldan (atirgul moyidan ajratiladi) amalga oshirilgan. Hozirda vanilin *gvayakol* (o-metoksifenol), glioksil kislotasi (HCO-COOH) va lignindan sintez qilinadi. Lignin asosida olingan vanilinda apotsinin qo'shimchasi borligi sababli xushbo'y hidi yanada o'tkir bo'ladi:



Vanili o'simligi va uning ekstrakti

Apotsinin (*atsetovanilon*) o'simlikda uchraydigan aromatik birikma bo'lib, fermentlarni ingibirlovchi farmakologik xossaga ega. *Apotsinin* sovuq suvda kam, qaynoq suvda, shuningdek, spirt, benzol, xloroform va efirda eriydi. Suvdan qayta kristallanganda ignasimon kristallar hosil qiladi. Kuchsiz vanil hidiga ega.

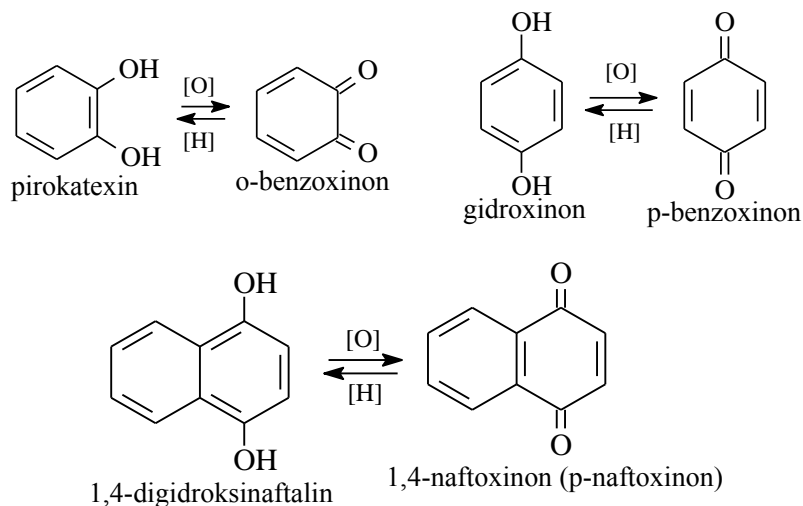


Apotsinin saqlovchi o'simlik (*Apocynum cannabinum*)

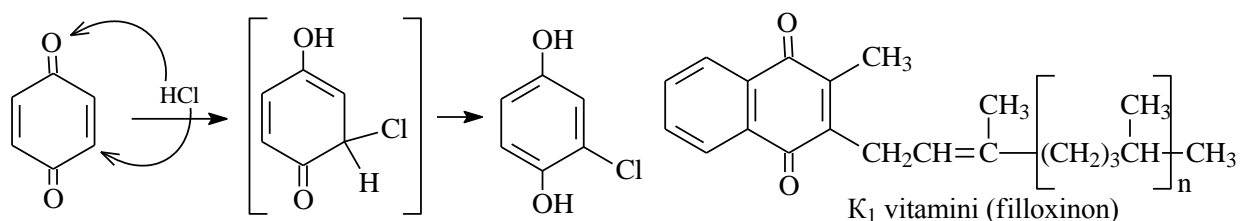
Apotsinin jigar va yurak xastaliklarida ishlatiladigan *Apocynum cannabinum*, *Picrorhiza kurroa* o'simliklaridan ajratib olingan. Uning shamollashga qarshi ta'siri organizmda kislorodning faol shakllari hosil bo'lishini bartaraf etishi bilan bog'liq. *Vanilin* kam miqdorlarda zaytun yog'i, sariyog', malina va lichi mevalari tarkibida bo'ladi. Tabiiy vanilin *Vanilla planifolia* o'simligidan olinadi. Ferul kislotasidan mikroorganizmlar ta'sirida biosintetik usulda ham vanilin olingan. Hozirda vanilin neftkimyo xom ashyosidan sintez qilinadi. Vanilin YuQXda reaksiyon aralashma komponentlarining ko'rinishini yaxshilovchi bo'yoq sifatida ishlatilishi mumkin.

8. Xinonlar

Kon'yugirlangan qo'sh bog'lar sistemasiga ega bo'lgan *xinonlar orto-* va *para-*holatlarida gidroksil yoki aminoguruh tutgan aromatik birikmalarni (fenollar, anilinlar) oksidlash natijasida hosil bo'ladi:



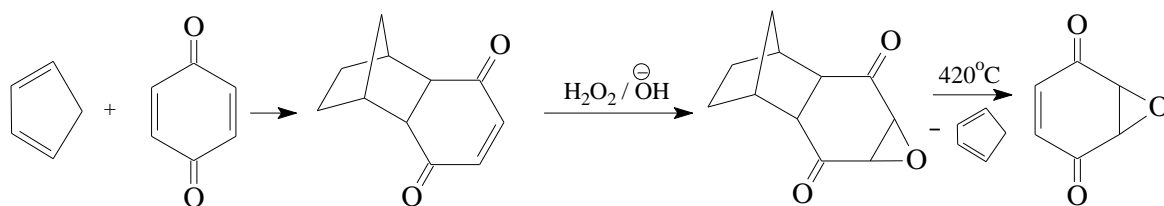
Reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan xinonlarning barchasi rangli birikmalardir. Ular osonlik bilan fenollargacha qaytariladi. Masalan, p-benzoxinon askorbin kislotasi ta'sirida gidroxinongacha qaytariladi. Shuningdek, α, β -to'yinmagan ketonlar kabi turli moddalar (spirtlar, aminlar, organik va noorganik kislotalar) bilan 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi:



Qon quyilishining oldini olish xususiyatiga ega bo'lgan K guruhi vitaminlari xinonlar 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 angidridi epoksidi hosil bo'ladi. Ammo tsiklopentadienning p-benzoxinon

bilan adduktini epoksidlash va mahsulotning retro-dien parchalanishi natijasida benzoxinon epoksidini olish mumkin.



p-Benzoxinonning ^1H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljishi 6.78m.u. sohasida kuzatiladi.



Savol va topshiriqlar:

1. p-Benzoxinonning askorbin kislotasi ta'sirida gidroxinonga qaytarilish reaksiyasining tenglamasini yozing.
2. Tsiklogeksen-2-ondan tsiklogeksanon olish uchun qaysi reagentni ishlatish lozim? a) Litiy alyumogidridi, b) natriy borgidridi, d) Pd dagi vodorod, e) suyuq ammiakdagi litiy.
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari galoform reaksiyasiga kirishadi? a) Pentanon-2, b) pentanon-3, d) trimetilsirka aldegid, e) butanol-2.
4. Quyidagi birikmalarni enollanishga moyilligi ortib borish tartibida joylashtiring: a) tsiklogeksanon; b) tsiklogeksandion-1,3; d) dixlorsirka aldegid.

MUNDARIJA

So'zboshi	3
1-QISM. KIRISH	6
1. Organik kimyo fani	6
2. Organik kimyoning rivojlanish tarixi va dastlabki nazariyalar	6
3. Tuzilish nazariyasi	12
4. Organik birikmalarning tabiiy va ikkilamchi manbalari	13
5. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari	13
6. Miqdoriy element analizining asosiy printsiplari	15
7. Organik molekullarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar	16
8. Organik birikmalarning nomlanishi	16
9. Organik birikmalarning klassifikatsiyasi	17
1 Bob. KIMYOVIY BOG'	20
1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi	20
2. Ion, kovalent va vodorod bog'lar	21
3. Bog'ning xususiyatlari	24
4. Kovalent bog'ning fizik tabiati. Atom va molekulyar orbitallar. Gibridlanish	25
Savol va topshiriqlar	30
2 Bob. ORGANIK BIRIKMA REAKSION QOBILIYATINING ASOSIY PRINTSIPLARI	31
1. Organik reaksiyalar borishining o'ziga xos xususiyatlari	31
2. Organik reaksiyalarning turlari	32
3. Molekulada atomlarning o'zaro ta'siri. Induksion va mezomer ta'sirlar	37
4. Fazoviy ta'sir	39
5. Molekulararo tortishish kuchlari	39
6. Organik reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq zarrachalar: anionlar, kationlar va erkin radikallar	40
7. Organik reaksiyalarning mexanizmlari	44
8. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosiligi nazariyalari	53
Savol va topshiriqlar	61
3 Bob. ORGANIK BIRIKMALAR TUZILISHINI ANIQLASHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI	62
1. Optik spektroskopiya va uning umumiy tavsifi	62
1.1. Infraqizil spektroskopiya	63
1.2. Ultabinafsha va ko'rinadigan nur sohasi spektroskopiyalari	65
2. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyalari	68
3. Mass-spektrometriya	73
4. Rentgen tuzilish tahlili	75
5. Xromatografiya usullari	77
6. Moddalarning rangi	86
Savol va topshiriqlar	87
2-QISM UGLEVODORODLAR ALIFATIK QATOR UGLEVODORODLARI	88
4 Bob. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)	88
1. Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi	88
2. Olinish usullari	95
3. Fizikaviy xossalari	97
4. Kimyoviy xossalari	100
5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari	107
6. Neft va gazni qayta ishlash.	109
7. Konformatsiya va konfiguratsiya	115
8. Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasi	117

Savol va topshiriqlar	118
5 Bob. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR	119
1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi	120
2. Olinish usullari	122
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	129
4. Qo'sh bog'ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari	149
5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi	150
Savol va topshiriqlar	154
6 Bob. ALKINLAR	155
1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari	155
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	160
3. Alkinlar tuzilishini aniqlash	171
4. Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi	172
Savol va topshiriqlar	174
7 Bob. DIENLAR	175
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi	175
2. Dienlarning olinishi	178
3. Kimyoviy xossalari	181
4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari	191
5. Allenlar	193
6. Kauchuklar	203
7. Plastmassalar	205
Savol va topshiriqlar	206
ALITSIKLIK QATOR UGLEVODORODLARI	
8 Bob. ALITSIKLIK UGLEVODORODLAR (TSIKLOALKANLAR)	208
1. Tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi. Konformatsion analiz asoslari	208
2. Olinish usullari	213
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	215
4. Tsikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari	216
5. Ko'pyoqli halqaga ega bo'lgan alkanlar	217
6. Izoprenoidlarning turlari va tabiiy manbalari	222
6.1. Oddiy terpenlar va terpenoidlar	225
6.2. Karotinoidlar	230
6.3. Poliizoprenoidlar. Poliprenollar	233
7. Steroidlar	235
Savol va topshiriqlar	239
AROMATIK QATOR UGLEVODORODLARI	
9 Bob. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR)	240
1. Aromatiklik	240
2. Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi	246
3. Olinish usullari	247
4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	250
5. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar	256
6. Arenlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari	263
7. Aralash halqali uglevodorodlar	269
Savol va topshiriqlar	271
10. Bob. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI	272
1. Almashinish reaksiyasining turlari	272
2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi	273
3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksiya qobiliyati.	
Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya	278
4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi	287

5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish	297
6. Ipso-almashinish	300
7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari	302
Savol va topshiriqlar	303
3-QISM. UGLEVODORODLARNING HOSILALARI	
11 Bob. UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI	304
1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi	304
2. Olinish usullari	305
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	308
4. Galogenli hosilalarning tuzilishini aniqlash	314
5. Di- va poligaloidli hosilalar	315
6. To'ynmagan va tsiklik galoidli birikmalar	319
7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari	321
Savol va topshiriqlar	325
12 Bob. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR	326
1. Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi	326
2. Spirtlarni olish usullari	327
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari	330
4. Spirtlarning ayrim vakillari	335
5. To'ynmagan spirtlar	336
6. Ko'p atomli spirtlar	337
7. Fenollar	340
8. Spirtlar va fenollar tuzilishini aniqlash	351
9. Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar	356
Savol va topshiriqlar	361
13 Bob. SPIRTLAR VA FENOLLARNING ODDIY EFIRLARI	363
1. Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi	363
2. Oddiy efirlarning olinishi	364
3. Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari	364
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash	367
5. Fenollarning oddiy efirlari	368
Savol va topshiriqlar	370
14 Bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR	371
1. Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi	371
2. Olinish usullari	372
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	379
4. To'rtlamchi ammoniy asoslari	383
5. Diaminlar	383
6. Aromatik aminlar	384
7. Aminlarning tuzilishini aniqlash	388
8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari	390
9. Shiff asoslari	394
10. Diazobirikmalar	396
Savol va topshiriqlar	399
15 Bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR	400
1. To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi va olinish usullari	400
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	404
3. To'ynmagan aldegid va ketonlar	416
4. Aromatik aldegid va ketonlar	418
5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish	422
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash	423
7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari	424

8. Xionlar
Savol va topshiriqlar

428
429

