

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM
VAZIRLIGI

Samarqand davlat universiteti

Organik va biorganik kimyo kafedrası

ORGANIK KIMYO

fanidan

MA’RUZALAR MATNI

5140500-kimyo ta’lim yo‘nalishi uchun

Tuzuvchilar: k.f.n., dotst.Samarov Z.U.

Samarqand-2017

ORGANIC REAKSIYALARNING SINFLANISHI

Organik reaksiyalar kimyoviy o'zgarish yo'nalishi va mexanizmi bo'yicha sinflanadi.

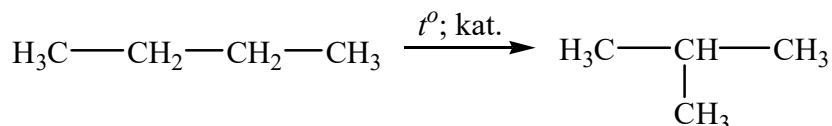
1. Reaksiya yo'nalishi va oxirgi natijasiga ko'ra quyidagicha sinflanadi:

A) birikish reaksiyalari (inglizcha *addition A*): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$;

B) parchalanish reaksiyalari (inglizcha *elimination E*): $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$;

V) o'rin olish reaksiyalari (inglizcha *substitution S*): $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$;

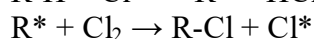
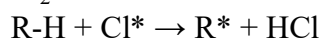
G) qayta gruppalanish:



Organik reaksiyalarda, asosan o'rin olish reaksiyalarida ishtirok etuvchi moddalar substratlar va reagentlarga bo'linadi. Lekin bu sinflash shartli. Masalan galogenalkanlar gidrolizlanish reaksiyalarida substrat, aromatik uglevodorodlarni alkillash reaksiyalarida reagent hisoblanadi.

2. Reagentlarning tabiati va kovalent bog'ning uzilish turiga qarab reaksiyalar quyidagicha sinflanadi:

A) Gomolitik (radikal) reaksiyalar-kovalent bog'lar uzilishi natijasida radikallar, ya'ni toq elektronli zarrachalar hosil bo'ladigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda yangi kovalent bog' ham reagentni, ham substratni radikali hisobiga hosil bo'ladi. Masalan alkanlarning xlorlanish reaksiyasi xlor molekulasini atomlarga (radikallarga) parchalanishi bilan boshlanadi.

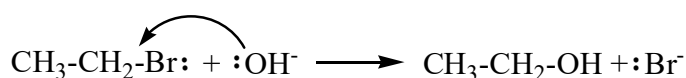


Gomolitik reaksiyalar gaz fazasida yoki qutbsiz erituvchi muhitida, yuqori temperatura yoki yuqori energiyali yorug'lik ta'sirida boradi.

B) Geterolitik (ionli) reaksiyalar-kovalent bog'ning qutblanishi natijasida ion juftlari hosil bo'lishi bilan boradi. Geterolitik reaksiyalar asosan qutbli erituvchilarda, mo'tadil temperaturalarda va ayrim holatlarda katalizator ishtirokida boradi.

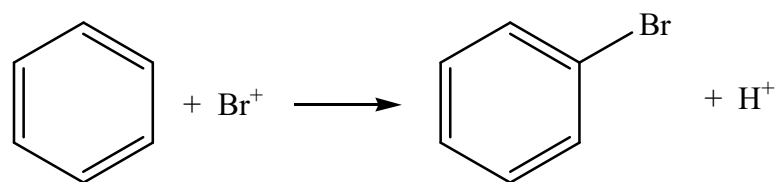
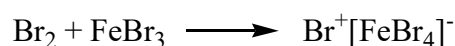
Geterolitik reaksiyalar reagentning tabiatiga ko'ra *nukleofil* va *elektrofil* reaksiyalarga bo'linadi.

Nukleofil reaksiyalarda yangi bog' reagent (nukleofil) ning elektron jufti hisobiga hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiya nukleofil o'rin olish reaksiyasiga misol bo'ladi. Nukleofil zarracha deb manfiy zaryadli ionlar (anionlar) va taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo'lgan neytral zarrachalarga aytiladi. Misol uchun NH_3 , RNH_2 , RR^1NH , $\text{RR}^1\text{R}^2\text{N}$, H_2O , ROH , ROR , H_2S , RSH , RSR kabi birikmalar neytral nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

Elektrofil reaksiyalarda reagent elektrofil zarracha hisoblanadi, yangi kimyoviy bog' substratning elektronlari hisobiga hosil bo'ladi.



Elektrofil reagentlar deb kationlar va tarkibida to'lmagan orbitallarga ega bo'lgan molekullarga aytiladi. H^+ , Br_2 , $AlCl_3$, $HOBr$ kabi zarrachalar va birikmalar elektrofil reagentlarga misol bo'ladi.

UGLEVODORODLAR

ALKANLAR

Uglevodorodlar eng sodda organik birikmalar bo'lib, faqat uglerod va vodorod atomlaridan iborat. Uglevodorodlar, uglerod atomlarining soni, oddiy, karrali bog'larning mavjudligi va uglerod atomlarining izchil zanjir yoki xalqa hosil qilib birikishi bilan bir-biridan farq qiladi.

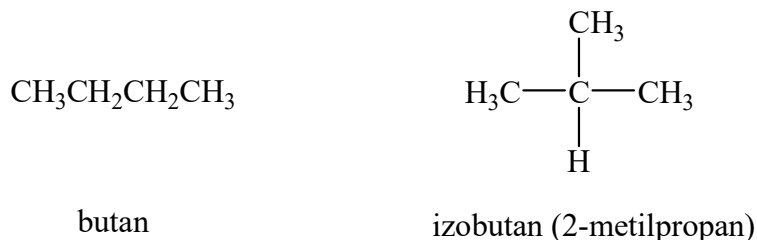
Ochiq zanjirli, oddiy kovalent bog'lar tutuvchi uglevodorodlar *to'yingan uglevodorodlar* yoki *parafinlar*, IYuPAK nomenklaturasi bo'yicha *alkanlar* deyiladi.

Eng sodda alkan metan – SN_4 hisoblanadi. Boshqa alkanlarni metan molekulasiga bitta yoki undan ortiq metilen - SN_2 guruhlarini qo'shib borish bilan hosil bo'lgan deb qarash mumkin. Ochiq zanjirli alkanlarning umumiy formulasi C_nH_{2n+2} .

Alkanlar tarmoqlanmagan yoki tarmoqlangan uglerod zanjiridan tarkib topish mumkin. Birinchi tur alkanlar normal alkanlar, ikkinchisi esa izoalkanlar deyiladi.

Agar normal alkanlarni bittadan - SN_2 ga ortib borish tartibida joylashtirib chiqilsa gomologik qator hisoblanadi. Alkanlarning nomlari yunoncha va lotincha sanoq sonlari bilan nomlanadi.

Butandan boshlab alkanlarda *izomeriya* kuzatiladi. Izomerlar deb bir xil molekulyar formulaga ega bulgan, lekin atomlarning bog'lanish tartibi yoki atomlarning fazoda joylashuvi bilan farq qiladigan birikmalarga aytiladi. Atomlarni molekulada joylashuv ketma-ketligi bilan farq qiladigan izomerlar *struktura izomerlar* deyiladi. Masalan:



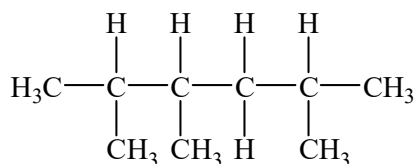
Uglerod atomlarining sonini ortib borishi bilan alkanlarning struktura izomerlari soni ham keskin ortadi. Masalan: pentan 3 ta izomer, heptan - 9 ta, oktan – 18 ta, dekan $C_{10}H_{22}$ – 76 ta, dodekan $C_{12}H_{26}$ – 385 ta, eykozan $C_{20}H_{42}$ – 366319 ta, gektan $C_{100}H_{202} \sim 5,921 \cdot 10^{40}$ ta izomerga ega.

Alkanlarning izomerlari soni stereoizomerlar hisobiga yana ortadi. Stereoizomerlar deb atomlarning, yoki atomlar guruhining fazoviy joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlarga aytiladi. Geptandan boshlab xiral molekullar hosil bo'lishi mumkin. Xiral molekullar deb o'zining oynadagi aksiga to'g'ri kelmaydigan molekullarga aytiladi. Xiral molekullar ikkiga enantiomer hosil qiladi. Masalan, gentanning 9 ta izomeridan 2 tasi xiral hisoblanadi.

IYuPAK nomenklaturasi bo'yiga tarmoqlangan alkanlar quyidagi qoidalar bo'yicha nomlanadi:

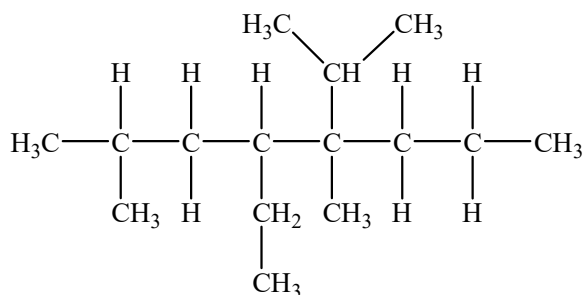
1) Eng uzun tarmoqlanmagan zanjir tanlanadi, uning nomi asos (o'zak) bo'lib xizmat qiladi.

2) Tarmoqlar o'rinbosar sifatida nomlanadi, bunda tarmoqlanmagan zanjirdagi uglerod atomlari eng kichik lokant prinsipida raqamlanadi.



2,3,5-trimetilgeksan

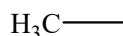
Agar alkaning molekulasida uglerod atomlarining soni va tarmoqlanish darajasi bilan farq qiladigan bir nechta o‘rinbosarlar bo‘lsa alkanni nomlashda o‘rinbosarlar alifbo tartibida keltiriladi.



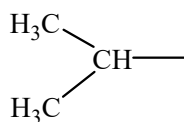
5-izopropil-2,5-dimetil-4-etilnonan

Biror uglerod atomi bevosita nechta boshqa uglerod atomlarini bilan bog‘langanligiga ko‘ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi uglerod atomlar deb yuritiladi

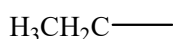
Alkan molekulasidan bitta vodorod atomi ajratib chiqarilsa alkil qoldig‘i hosil bo‘ladi. Bu qoldiq odatda *alkil guruh*, ba‘zan *alkil radikal* deyiladi. Lekin radikal deb nomlash unchalik to‘g‘ri emas. Alkil qoldiqlarining nomi tegishli alkan nomidagi *-an* suffiksi *-il* suffiksiga almashtirish bilan yasiladi.



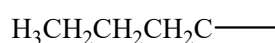
metil



izopropil



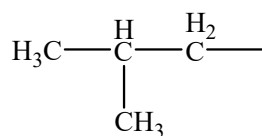
etil



butil

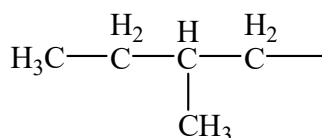


propil

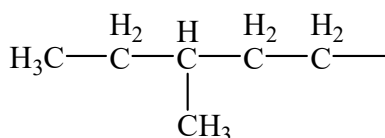


izobutil

Tarmoqlangan alkil guruhlarni nomlash uchun asosiy zanjir raqamlanishi ham mumkin.



2-metilbutil



3-metilpentil

Alkan molekulasidan vodorod atomi uch xil yo‘l bilan ajratilishi mumkin:

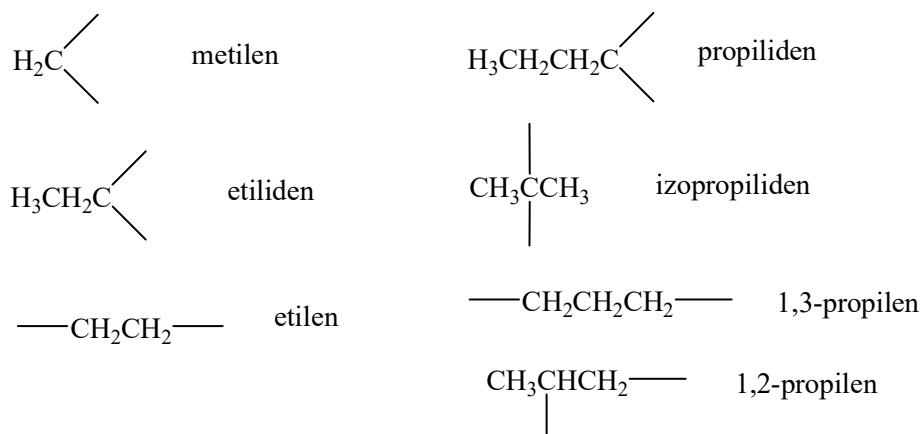
1) C-H bog‘ning gomolitik parchalanishidan juftlashmagan elektronga ega bo‘lgan zarracha-erkin alkil radikali hosil bo‘ladi.

2) C-H bog‘ining geterolitik parchalanishidan kation hosil bo‘lishi mumkin, vodorod esa gidrid-ion shaklida ajralib chiqadi. Alkil-kation karbokation hosil bo‘ladi.

3) C-H bog‘ining geterolitik parchalanishidan anion hosil bo‘lishi mumkin, vodorod esa proton shaklida ajralib chiqadi. Karbanion yoki alkanid-anion hosil bo‘ladi.

Alkin kationlar juda kuchli elektrofil zarrachalar, alkilanionlar juda kuchli nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

Alkan molekulasidan shartli ravshida ikkita vodorod ajratib olinsa ikki valentli qoldiqlar hosil bo‘ladi. Ularning nomi tegishli radikal nomiga *-en* yoki *-iden* (agar ikkala erkin bog‘ bitta uglerod atomiga tegishli bo‘lsa) qo‘shimchasi qo‘shish bilan yasaladi.



Shartli ravshida ikki valetli qoldiqlarga reaksiyalarda hosil bo‘ladigan faol zarrachalar-biradikallar ham kiradi. Agar ikkala toq elektron bitta uglerod atomiga tegishli bo‘lsa bunday biradikallar *karbenlar* deyiladi.

$:\text{CH}_2$ karben, metilen

$:\text{CHCH}_3$ metilkarben, etiliden

Olinish usullari

Alkanlarning asosiy manbalari neft va tabiiy gaz hisoblanadi. Tabiiy gaz asosan metandan iborat (90-99%). Neftni qayta ishlab alkanlar aralashmasi olinadi.

Benzin fraksiyasini fraksion xaydash yo‘li bilan aloxida alkanlar olish mumkin.

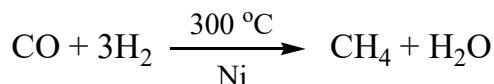
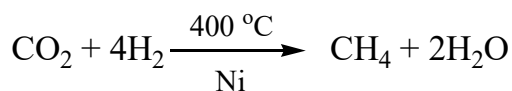
Neft xaydalab bir necha fraksiyalar olinadi: benzin fraksiyasi ($t_q = 40 \dots 180^\circ\text{C}$, $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$), kerosin fraksiyasi ($t_q = 180 \dots 230^\circ\text{C}$, $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$), dizel yoqilg‘isi ($t_q = 230 \dots 305^\circ\text{C}$, $\text{C}_{13} - \text{C}_{17}$). Qolgan qismi, ya‘ni mazutdan pasaytirilgan bosim ostida yoki suv bug‘i yordamidan solyar moyi ($\text{C}_{18} - \text{C}_{25}$), surkov moylari ($\text{C}_{28} - \text{C}_{38}$), vazelin, qattiq parafin olinadi.

Neftni xaydashdagi yuqori fraksiyalarini kreking qilib yuqori sifatli benzin olinadi. Bundan tashqari alkanlar bilan birgalikda kimyo sanoati uchun muhim xom-ashyo hisoblanadigan alkenlar-etilen, propen va butenlar hosil bo‘ladi.

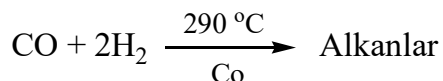
Toshko‘mir yoki qo‘ng‘ir ko‘mir $450 - 470^\circ\text{C}$ da molibden, volfram, nikel oksidlari va sulfidlari ishtirokida gidridlansa (vodorod bilan boyitilsa) xar xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Mazkur uglevodorodlar motor yoqilg‘ilari sifatida ishlatiladi.

Gidridlash jarayoni maxsus uskunalar-avtoklavlarda 30 MPa gacha bosim ostida o‘tkaziladi. Ko‘mir va katalizator mayda kukun holatiga keltiriladi va organik erituvchilarda (neftni qayta ishlash mahsulotlari) suspenziyaga aylantiriladi. Aralashma qizdiriladi va vodorod yuboriladi (F.Bergius, 1925). Bu jarayon *ko‘mirni suyultirishi metodi* ham deyiladi. Reaksiya natijasida motor yoqilg‘isi sifatida ishlatiladigan har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi.

CO_2 va CO katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa odatda metan hosil bo‘ladi. Katalizator sifatida Ni ishlatiladi (P.Sabate, I.Sanderan, 1902).

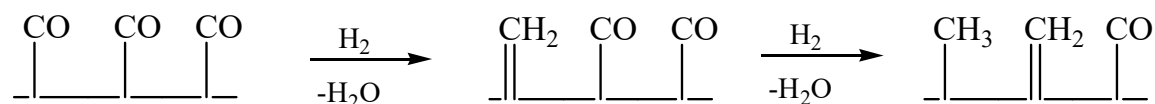


CO ni katalitik gidridlash reaksiyasi ishlatiladigan katalizator va temperaturaga bog'liq ravshida turlicha borishi mumkin: Co yoki Fe tutuvchi katalizator ishtirokida 180°-300°S da SO N₂ bilan ta'sirlashib asosan tarmoqlanmagan va kichik molekulyar massali alkanlar hosil qiladi (F.Fisher, X.Tropsh, 1913-1926).



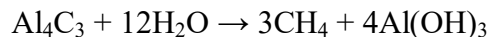
Keyinchalik mazkur usul takomillashtirilgan: katalizator, reaksiya temperaturasi va bosim o'zgartirilgan (F.Fisher, X.Pixler 1936-1941)

Xozirgi vaqtda Fisher - Tropsh metodi bilan ham motor yoqilg'ilari, ham alohida uglevodorodlar-alkanlar, sikloalkanlar, arenlar olinishi mumkin. Reaksiya mexanizmi murakkab. Reaksiya katalizator sirtiga CO ning sorbsiyasi bilan boshlanadi. Buning natijasida kobaltning karbonil birikmalari hosil bo'ladi. Vodorod sorbsiyalangan uglerod oksidiga birikib katalizator sirtiga bog'langan karben (:CH₂) va metil radikali hosil qiladi. Karben Co – CH₃ bog'i bo'yicha birikishi mumkin, natijada uglerod zanjiri uzayib boradi.



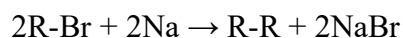
Yonaki moddalar sifatida kislorodli organik birikmalar-spirtlar, aldegidlar hosil bo'ladi.

Metall – uglerod bog'i tutuvchi birikmalar suv bilan oson ta'sirlashib uglevodorodlar hosil qiladi. Masalan:



CaC₂, SrC₂ va BaC₂ suv bilan ta'sirlashib atsetilen hosil qilsa, Fe₃C va Ni₃C kislotalar bilan ta'sirlashib uglevodorodlar aralashmasi hosil qiladi.

Galogenalkanlar natriy bilan, yanada oson kaliy bilan reaksiyaga kirishib simmetrik uglevodorod hosil qiladi (A.Vyurs, 1855).

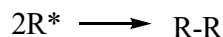


Karbon kislotalar tuzlarining eritmalari elektroliz qilinganda anodda CO₂ ajralib chiqadi va alkanlar hosil bo'ladi (A.Kolbe, 1849).

Bu reaksiyada karbon kislotaning anionidan anodda elektron ajraladi va erkin radikalga aylanadi. Radikal o'z navbatida CO₂ ga va alkil radikalga parchalanadi.



Alkil radikallari anodning sirtida dimerlanadi:



Karbon kislotalarning suvsiz tuzlari ishqorlar bilan qizdirilsa (250-300°S) parchalanish sodir bo'ladi va alkan ajralib chiqadi.



Karbon kislota molekulasidan SO_2 ajralib chikishi reaksiyasi dekarboksillanish deyiladi. Ushbu reaksiya odatda metan, etan olishda qo'llaniladi.

Alkenlar va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarni, galogenalkanlarni, karbonil birikmalarni vodorod bilan qaytarilganda xam alkanlar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiyalar tegishli mavzularda ko'rib chiqiladi.

Fizik xossalari va tuzilishi

Alkanlar odatdagi sharoitda rangsiz gazsimon yoki suyuq, yuqori alkanlar esa qattiq moddalardir. Ko'plab suyuq alkanlar o'ziga xos "benzin" xidiga ega, suvdan ancha yengil.

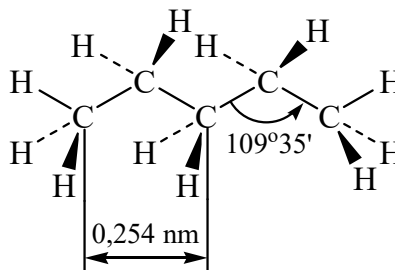
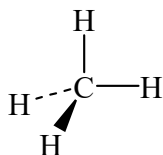
Jadval ma'lumotlaridan ko'rinadiki, tarmoqlangan alkanlar normal izomerlarga nisbatan pastroq qaynash t° sig'a ega. Aksincha kuchli tarmoqlangan, ayniqsa sharsimon strukturaga ega bo'lgan alkanlar nisbatan yuqori suyuqlanish t° sig'a ega.

1-jadval.

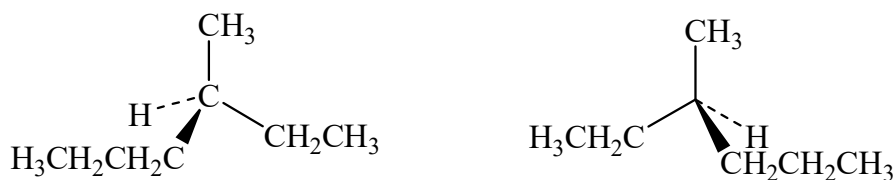
Ayrim alkanlarning fizik xossalari

Alkan	$T_s^\circ\text{C}$	$t_k^\circ\text{C}$	D_4^{20}
CH_4	-182,5	-161,6	0,436 (-170°C)
C_2H_6	-183,3	-88,6	0,561 (-100°C)
C_3H_8	-187,7	-42,1	0,501 (bos. Ost.)
$n - \text{C}_4\text{H}_{10}$	-138,4	-0,5	0,573 (-25°C)
$i - \text{C}_4\text{H}_{10}$	-159,6	-11,7	0,551 (-25°C)
$n - \text{C}_5\text{H}_{12}$	-129,7	36,1	0,626
$i - \text{C}_5\text{H}_{12}$	-159,9	27,8	0,620
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-16,6	9,5	0,591 (bos. ost.)
$n - \text{C}_6\text{H}_{14}$	-94,0	68,7	0,660
$n - \text{C}_8\text{H}_{16}$	-56,8	125,7	0,702
$n - \text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,7	174,0	0,730

Metan molekulasining fazoviy tuzilishi tetraedrik shaklga ega. Tetraedrning cho'qqilarida vodorod atomlari joylashgan. Bog'lar orasidagi burchaklar $109^\circ28'$ ga teng. Uglerod atomlari ko'proq bo'lgan normal alkanlarning molekulari zigzagsimon tuzilishga ega, bunda uglerod atomlari biroz chetlanish bilan bitta tekislikda joylashadi. S – S bog'ining uzunligi 0,154 nm, S – N bog'inin uzunligi 0,109 nm.

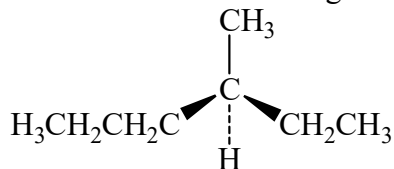


Yukorida metan va n-pentanning konfiguratsiyasi ko'rsatilgan. *Konfiguratsiya* deb ma'lum strukturali molekula atomlarining bitta yoki bir nechta oddiy bog'lar atrofida aylanishlardan so'ng yuzaga keladigan farqlarni hisobga olmagan xolatdagi fazoviy joylashuviga aytiladi. Alkanlar xiral bo'lishi mumkin. Masalan, 3-metilgeksan 4 xil o'rinbosar tutuvchi astimetriya atomga ega.

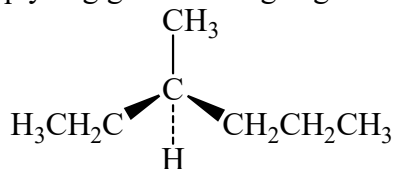


Enantiomerlar (ko'zgu izomerlari)

Ushbu birikma C – H bog'i bo'yicha ko'rilsa quyidagiga ko'rinishga ega bo'ladi:



S-3-metilgeksan



R-3-metilgeksan

Har bir enantiomer molekulasida o'zining *absolyut konfiguratsiyasiga*, ya'ni xiral element atrofida o'rinbosarlarning fazoviy joylashuviga ega. Enantiomerlarning absolyut konfiguratsiyasini belgilash uchun maxsus tizim- R,S - nomenklatura mavjud.

Bir nechta uglerod atomi tutuvchi alkanlarda C-C σ -bog'lari ham mavjud. C–C va C–H bog'larning o'zaro ta'siri minimal bo'lib, valent elektronlar ma'lum bog'larda lokallashgan. Lekin σ - bog'lar sonining ortishi alkanning xossalari baribir ta'sir ko'rsatadi. Elektron sistema xossalari eng ahamiyatli jihatlaridan biri ionlanish energiyasi (IE) dir. σ -bog'lar sonining ortishi alkanlarning elektronodonor xossasini kuchaytiradi (IE kamayadi).

Alkan	Metan	Etan	Butan	Geksan
IE, eV	12,5	11,6	10,5	10, 3

Alkanlar juda kuchsiz elektronodonor xossalari ega.

Alkanlarning molekulasida faqat σ -bog'lar mavjud, shuning uchun elektronni ajratib olish qiyin. Molekulaning qo'zg'olishi uchun ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tish) katta energiya talab qilinadi. Alkanlar faqat vakuum-UB sohada nur yutadi (125–140 nm), shuning uchun suyuq alkanlar har xil moddalarning yutilish yoki chiqarish elektron spektrlarini olishda qulay erituvchilar hisoblanadi.

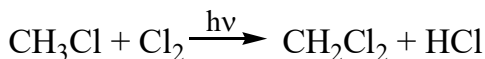
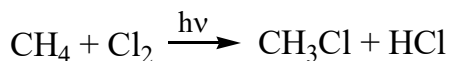
Tebranish spektrlarida (yutilishning IQ spektri va kombinatsiya yoyilish spektrlari) alkanlar 2800–2960 cm^{-1} (3,75 – 3,38 μ) (C–H bog'larning valent tebranishlari) va 1360–1480 cm^{-1} (7,35–6,75 μ) (CH_2 va CH_3 guruhlardagi deformatsion tebranishlar) sohalarida nur yutadi. Alkanlarning PMR-spektrlari murakkab va tahlil qilish qiyin, chunki har xil joylashgan protonlarning kimyoviy siljishlari bir-biriga yaqin qiymatlarga ega (0,5–2 m.u.).

Kimyoviy xossalari. Alkanlar odatdagi sharoitda nisbatan inert moddalar hisoblanadi, odatdagi kislotalar va ishqorlar, oksidlovchilar bilan ta'sirlashmaydi. Shundan ularning dastlabki nomi “parafinlar” (lotincha *parum* – kam, *affinis* – moyil xolatda bo'luvchi) kelib chiqqan. Lekin ma'lum sharoitlarda alkanlar inertligini yo'qotadi. Erkin radikallar bilan reaksiyalar, yuqori temperatura va katalizator ishtirokidagi o'zgarishlar oson kechadi.

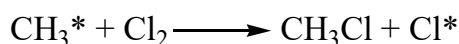
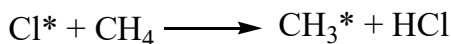
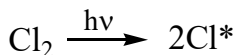
Alkanlarning faol erkin radikallar bilan boradigan vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari. Alkanlarning gomolitik reaksiyalari faol erkin radikallar tomonidan keltirib chiqariladi. Bu asosan fotokimyoviy, katalitik yoki termik yo'l bilan amalga oshiriladi.

Alkanlar fluor bilan juda shiddatli, xlor bilan yoritib turilganda, brom bilan esa faqat yoritib va qizdirib turganda reaksiyaga kirishadi. Iod bilan alkanlar to'g'ridan-to'g'ri ta'sirlashmaydi.

Alkanlar xlor bilan odatdagi temperaturada va qorong'uda ta'sirlashmaydi. Quyosh nuri bilan, yoki UB–nurlar bilan yoritib turilganda shiddatli, ba'zan portlash bilan tugaydigan reaksiya boshlanadi. Bunday reaksiya natijasida metandan xlormetanlar hosil bo'ladi.



Nur ta'sirida xlor molekulasini faollashadi va xlor radikaliga parchalandi. Xlor atomlarining elektronga moyilligi yuqori va ular alkan molekulasidan vodorod atomini tortib olishga qodirdir. Buning natijasida alkil–radikal hosil bo'ladi. Alkil–radikal o'z navbatida xlor molekulasini bilan ta'sirlashib bitta xlor atomni biriktirib oladi va xlor radikalini hosil qiladi.



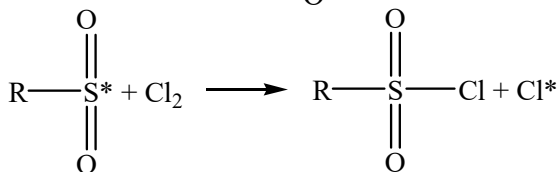
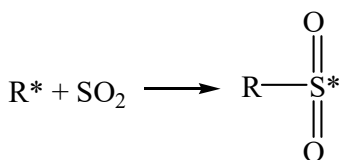
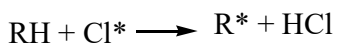
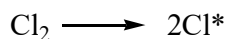
Reaksiyaning har bir stadiyasida erkin radikal vujudga kelib, bu radikal reaksiyaning davom etishtni ta'minlaydi. Bunday reaksiyalar *zanjir reaksiyalar* deyiladi. Reaksiya boshlangandan keyin zanjir jarayon vujudga keladi va bu jarayon barcha faol erkin radikallar yo'qolgandan keyin to'xtaydi. Zanjirlar erkin radikallarni rekombinatsiyasi (dimerizatsiyasi) natijasida "uziladi" ($\text{R}^* + \text{Cl}^* \rightarrow \text{R} - \text{Cl}$, $\text{R}^* + \text{R}^* \rightarrow \text{R} - \text{R}$).

Metanni xlor bilan reaksiyasida di-, tri -, tetraxlorometanlar ham hosil bo'ladi.

Bunday xlorlash reaksiyalari etan, propan, butan va boshqa alkanlar bilan ham sodir bo'ladi. Reaksiya natijasida izomer xlorkanlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

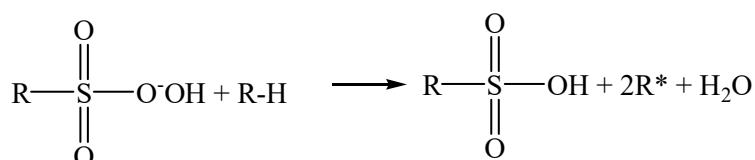
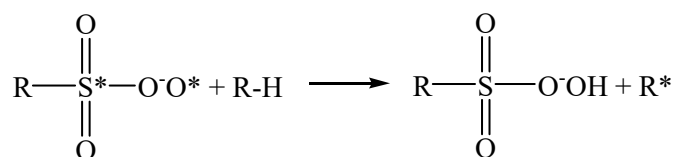
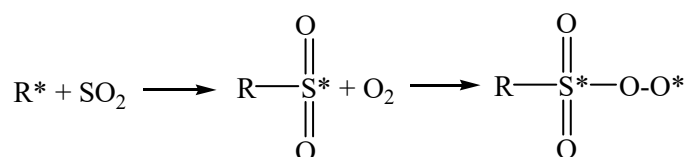
Shuki ta'kidlash kerakki, alkanlarining galogenlanish reaksiyalarida faolligi *n*-alkan zanjiridagi uglerod atomlarining sonini ortishi bilan kuchayadi.

Alkanlar SO_2 va Cl_2 bilan UB – nur ta'sirida reaksiyaga kirishadi, bunda alkansulfokislotalarning xlorangidridlari RSO_2Cl hosil bo'ladi. UB - nurlar ta'sirida xlor atomlari va erkin alkil–radikallar hosil bo'ladi. Alkil-radikallar SO_2 bilan ta'sirlashadi.

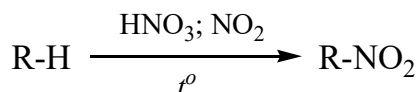


Alkansulfokislotalarning xlorangidridlari sintetik yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Alkanlar UB – nurlar ta'sirida SO_2 va O_2 bilan reaksiyaga kirishib alkansulfokislotalar $\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$ hosil qiladi. Reaksiyaning borishi uchun reaksiya idish tinimsiz yoritib turilishi kerak, chunki faqat shundagina alkanlardan erkin radikallar hosil bo'ladi. Keyin alkil-radikallar SO_2 va O_2 bilan ta'sirlashadi.



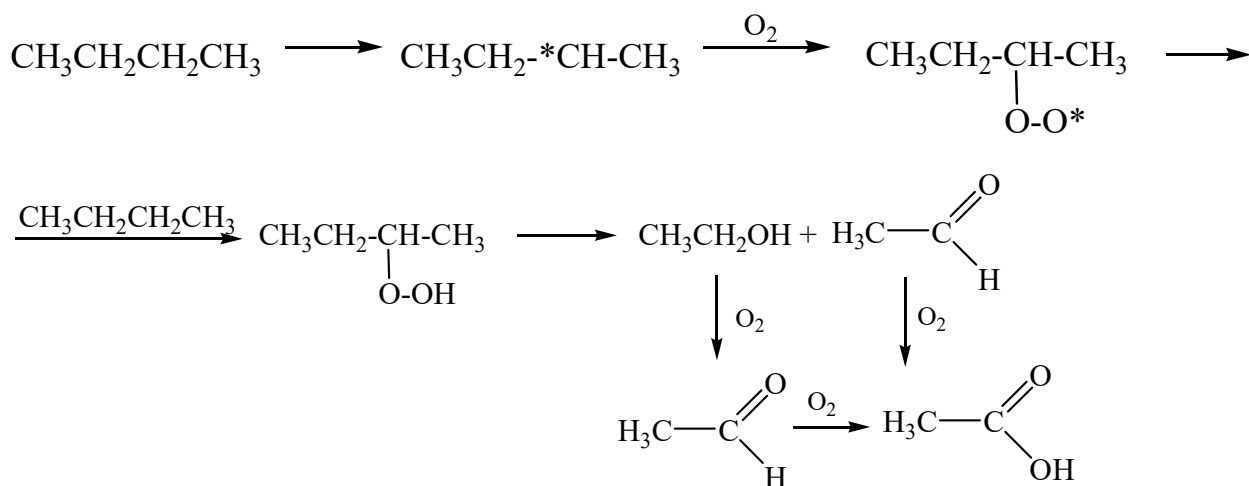
Alkanlarni suyultirilgan HNO_3 yoki azot oksidlari bilan ta'sirlashuvi natijasida alkan molekulasidagi vodorod atomlari nitroguruhga almashadi va nitroalkanlar hosil bo'ladi (Konovalov metodi).



Reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi.

Alkanlarning kislorod bilan aralashmasi oson yonib CO_2 va H_2O hosil qiladi. Bunda katta miqdorda energiya ajralib chiqadi (46000–50000 kJ/kg). Gazsimon alkanlarning havo yoki kislorod bilan aralashmalari portlash xavfiga ega.

Alkanlarni gaz yoki suyuq fazada havo yoki kislorod bilan katalizator ishtirokida oksidlab qisman oksidlanish mahsulotlarini, asosan karbon kislotalarni olish mumkin. Alkanlarni oksidlash reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida alkil-radikallar va peroksibirikmalar hosil bo'ladi. Masalan butanni CH_3COOH gacha oksidlanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Spirtlar va aldegidlar oraliq mahsulotlar hisoblanadi.

Boshqa alkanlar ($C_{10}-C_{20}$) oksidlanganda yuqori spirtlar va yukori kislotalar hosil bo'ladi.

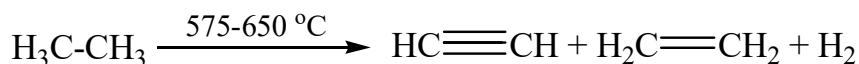
Bu reaksiya sanoatda qo'llaniladi.

500 °C dan yuqori t^o -da alkanlar beqaror bo'lib qoladi va vodorod ajralib chiqishi, hamda kichikroq molekulyar massali uglevodorod hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Katalizatorlar parchalanish temperaturasini kamaytiradi. Bunday reaksiyalarda S – S va S – N bog'larning

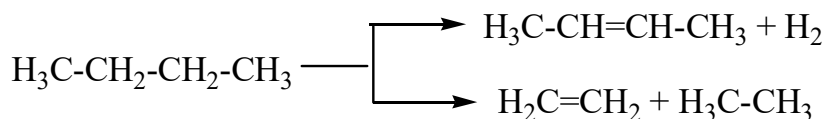
gomolitik uzilishi sodir bo'ladi. Alkanlarning termik o'zgarishi *kreking* deyiladi. Krekingning ikki turi, ya'ni termik va katalitik kreking mavjud va ular sanoat miqyosida keng qo'llaniladi. Metan nisbatan qiyin o'zgarishga uchraydi :



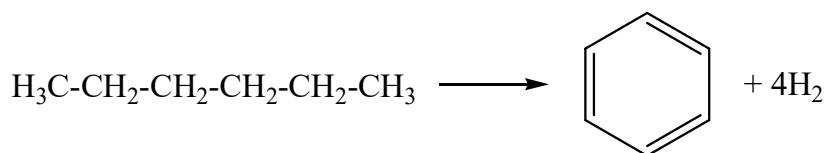
Etan pastroq temperaturalarda parchalanadi.



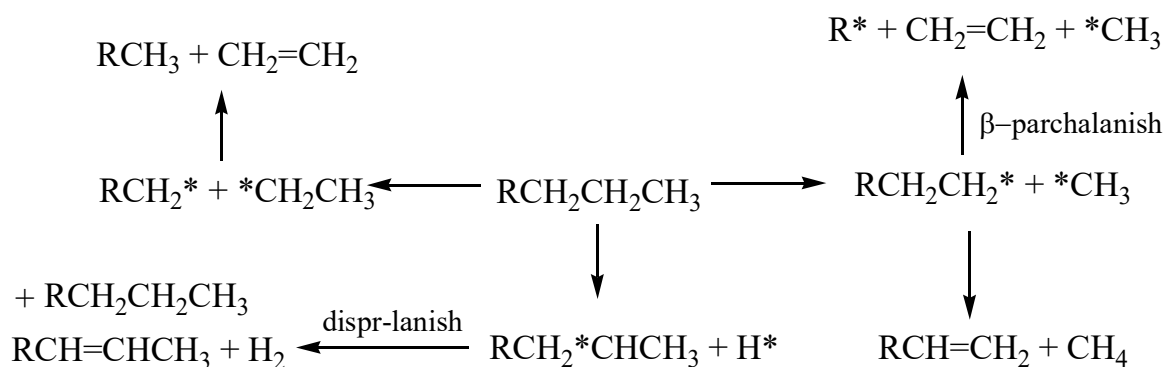
Uzunroq uglerod zanjirli alkanlar to'yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi yoki kichik molekulyar massali uglevodorodlarga parchalanadi. Masalan:



Oltita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar katalizatorlar ishtirokida siklik shaklga o'tadi va benzol va uning gomologlariga aylanadi.



Bu reaksiya alkanlarning *aromatizatsiyasi* yoki *degidrotsiklizatsiyasi* deb yuratiladi. Alkanlarning termik katalitik yoki nokatalitik o'zgarishlari erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Bunda ham C – C bog'larning, ham C – H bog'larning o'zilishi sodir bo'ladi va hosil bo'ladigan erkin alkil radikallar keyingi reaksiyalarda ishtirok etadi. Masalan,



Kuchli elektrofil reagentlar (Lyuis kislotalari) ta'sirida normal alkanlar qisman izoalkanlarga, izoalkanlar esa normal alkanlarga aylanadi. Normal alkan va izoalkan muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi.

Elektrofil reagent sifatida yuqori temperaturada AlCl_3 yoki AlBr_3 dan foydalanish mumkin. Juda kuchli kislotalardan ($\text{HF}+\text{BF}_3$, $\text{HF}+\text{SbF}_5$, $\text{SbF}_5+\text{FSO}_3\text{H}$) foydalanish istiqbolli hisoblanadi. Bunday kislotalar juda katta protonning faolligiga ega va alkanlarni odatdagi temperaturadayoq izomerlaydi.

Alkanlar butandan boshlab izomerlanadi. Alkan molekulasida uglerod atomlari sonining ortib borishi bilan izomerlanish shunchalik oson boradi. Bu hodisa shunday alkanlarning ionlanish energiyasini kamayishi bilan tumuntiriladi, ya'ni IE qanchalik kamaysa, elektrofil reagent bilan o'zaro ta'sirlashuv osonlashadi.

Alkanlarning protonga moyilligi kuchsiz, chunki ularning molekularida faqat to'yingan bog'lar (σ -bog'lar) mavjud, taqsimlanmagan elektron jufti tutuvchi atomlar yo'q.

Alkanlar juda kuchli kislota bilan ta'sirlashganda ichki molekulyar qayta guruhlanishga qodir bo'lgan karbonatnonlar hosil bo'ladi. Protonlangan alkan (alkanoniy ioni) birlamchi mahsulot hisoblanadi. Protonning qaerga birikishi noma'lum. Faraz qilinadiki, uglerod atomi va ikkita vodorod atomi uch markazli ikki elektronli bog' hosil qiladi. Alkanoniy ioni vodorod yoki metan molekulasini ajralib chiqishi va karbonotion hosil bo'lishi bilan parchalanadi.

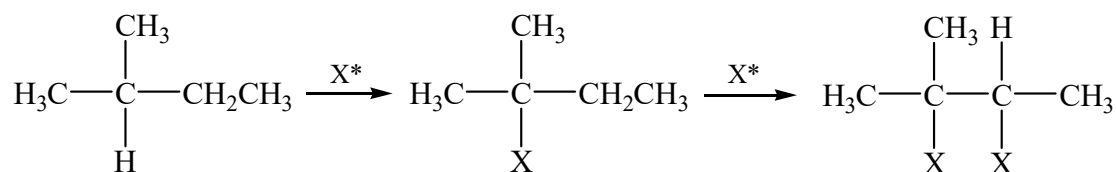
Uchlamchi karbonationlar barqarorligi yuqori bo'lganligi uchun qayta gruppalanish jarayoni asosan tarmoqlangan alkanlar hosil bo'lishi tomoniga yo'naladi.

Alkanlarni juda kuchli kislotalar ta'sirida izomerlanishi sanoat miqyosida yuqori sifatli motor yonilg'isi ishlab chiqarishga tatbiq etilishi mumkin.

Alkanlarning reaksiyon qobiliyati metandan boshlab tarmoqlanmagan alkanlarga, va ayniqsa tarmoqlangan alkanlarga tomon ortib boradi. Bu bir me'yorda radikal o'rin olish, degidridlash, krekinglash reaksiyalariga va juda kuchli kislotalar ishtirokidagi o'zgarishlarga tegishli. Ushbu hodisa σ -bog'lar sonining ortish bilan elektronodonor xossalarni qaydaydir darajada kuchayishiga, hamda zanjirning o'zayishi va tarmoqlanishi bilan C – C va C – H bog'larning dissotsiyanlash energiyasini kamayishga bog'liq.

Shunday qilib erkin radikal mexanizmlı reaksiyalar asosan uchlamchi uglerod atomida yoki ikkilamchi uglerod atomida borishi kerak, ya'ni reaksiyalar *regioselektiv* bo'lishi mumkin. Regioselektiv reaksiya deb molekulada reaksiya sodir bo'lishi mumkin bo'lgan bir necha holatdan asosan faqat bittasida kimyoviy o'zgarishlar boradigan reaksiyaga aytiladi.

Masalan regioselektiv reaksiya davomida o'rin olish ketma ketligiga quyidagicha bo'lishi kerak:



Alkanlarning reaksiyalarida bu qoidaga qat'iy rioya qilinmaydi. Regioselektivlik reagent faolligiga va reaksiya tezligiga bog'liq. Reagent qanchalik faol va reaksiya tezligi yuqori bo'lsa, regioselektivlik shunchalik kam bo'ladi. Masalan, bromlash reaksiyasining regioselektivligi xlrlash reaksiyasiga qaraganda kattaroq.

Alkanlar oddiy va nisbatan arzon yoqilg'i bo'lib qolmay, balki, yirik sanoat ishlab chiqarish jarayonlari uchun xom ashyo hisoblanadi. Masalan metandan xlormetanlar, nitrometan, rezina sanoati uchun qurum, sintez gazi, uglerod sulfid, formaldegid, sianid kislotasi va boshqa mahsulotlar olinadi.

Neftdan olinadigan alkanlar va boshqa uglevodorodlarning aralashmasi ichki yokuv dvigatellari va reaktiv dvigatellar uchun motor yoqilg'isi hisoblanadi.

Neftning yuqori fraksiyalari yuqori sifatli benzin olish uchun kreking qilinadi. Bunda alkanlardan tashqari kimyo sanoati uchun muhim bo'lgan alkenlar-etilen, propilen, butenlar ham hosil bo'ladi.

ALKENLAR

Alkenlar umumiy formulasi C_nH_{2n} formulaga to'g'ri keladigan uglevodorodlardir. Eng sodda alken SN_2 formulaga to'g'ri keladigan uglevodorod bo'lishi kerak. Lekin bunday tarkibli alkenni olish mumkin emas. Aniqlanishicha, mazkur birikma juda beqaror faol biradikal xossasiga ega. Keyinchalik u *karben* deb nomlandi.

Eng sodda alken etilen- S_2N_4 hisoblanadi. uning struktura formulasida uglerod atomlari orasiga qo'shbog' yoziladi $\text{N}_2\text{S}=\text{SN}_2$.

Alkenlar etilenning hosilalari sifatida qaraladi. Alkenlarning ilk tarixiy nomi *olefinlar*, ya'ni moy hosil qiluvchilardir. Chunki ular xlor va brom bilan ta'sirlashib moysimon suyuqliklar hosil qilganlar. Alkenlar birikish mahsulotlari hosil qilganliklari uchun to'yinmagan uglevodorodlar ham deyiladi.

Shuni ham unutmaslik kerakki, boshqacha xossalarga ega bo'lgan sikloalkanlarning tarkibi ham C_nH_{2n} formulaga to'g'ri keladi.

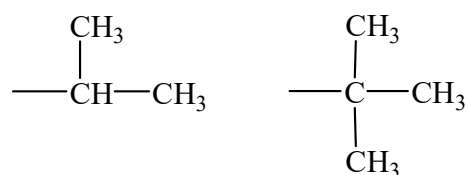
Nomlanishi va izomerlanishi

IYUPAK qoidalariga ko'ra C_nH_{2n} tarkibli to'yinmagan uglevodorodlar *alkenlar* deb yuritiladi. Alkenlarning nomlari tegishli alkan nomidagi *-an* qo'shimchasini *-en* qo'shimchasiga almashtirish bilan yasaladi. *-en* qo'shimchasi uglevodorod zanjirida qo'shbog' borligini bildiradi. Alkenni nomlash uchun uglevodorod zanjirining qo'shbog' joylashgan eng uzun qismi tanlanadi, uglerod atomlari qo'shbog' eng kichik raqamga ega bo'ladigan qilib raqamlanadi. Qo'shbog'ning raqami *-en* qo'shimchasidan keyin qo'yish qabul qilingan (asosiy zanjir nomining oldidan qo'yilishi ham mumkin).

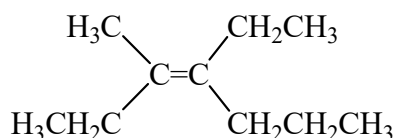
Alkenlarning struktura izomerlari soni alkanlardagiga qaraganda ko'proq, chunki alkenlar qo'shbog'ning holati bo'yicha ham izomerlanishi mumkin. Shuningdek alkenlarda fazoviy (geometrik) izomeriya ham kuzatiladi. Masalan buten-2 ikki xil izomer, ya'ni *sis-buten-2* va *trans-buten-2* hosil qiladi. Odatdagi sharoitlarda qo'shbog' atrofida molekulaning erkin aylanishi mumkin bo'lmagani uchun metil guruhlari qo'shbog'ning bir tomonida (*sis-izomer*) yoki qarama-qarshi tomonlarida (*trans-izomer*) joylashishi mumkin. Bunday fazoviy izomerlarni *sis-izomerlar* uchun *Z* (nemischa *zusammen*-birgalikda) harfi va *trans-izomerlar* uchun *E* (nemischa *entgegen*-qarama-qarshi) harfi bilan ham ifodalanadi.

Agar qo'shbog' yonida uch yoki to'rt xil uglevodorod yoki boshqa o'rmbosar bo'lsa *sis-* yoki *trans-* izomerni belgilash uchun ikkita eng katta o'rmbosar tanlanadi. Uglevodorod o'rmbosarlarning kattaligi quyidagi tartibda ortib boradi:

$-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2R$

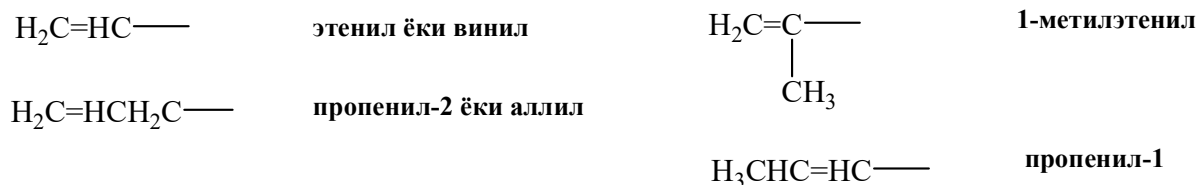


Izomerning tuzilishini belgilash uchun ikkita eng katta izomer anqlab olinadi. Agar ikkala izomer qo'shbog' joylashgan tekislikning bir tomonida joylashgan bo'lsa *Z-izomer* bo'ladi, aksincha bo'lsa *E-izomer* bo'ladi. Masalan,



Z-3-метил-4-этилгептен-3

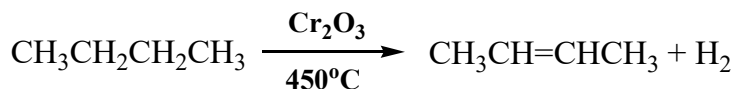
Alkenlar qoldiqlarining nomi tegishli alken nomiga *-il* qo'shimchasi qo'shib yasaladi. Ba'zi alken qoldiqlari trivial nomlarini saqlab qolgan.



Olinish usullari

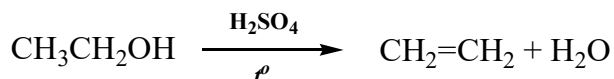
Alkenlar alkanlarni degidridlab, yoki boshqa organik birikmalardan atom guruhlarini ajratish yo'li bilan olinadi. Alkinlar, bir nechta qo'shbog' tutuvchi birikmalar ishtirok etuvchi, hamda kondensatsiya reaksiyalari kam qo'llaniladi.

1. Alkanlarni degidridlash va krekinglash. Ushbu metod sanoat metodi bo'lib, alkenlar alkanlar molekulasidan ikki atom vodorod ajratib olish orqali olinadi. Bunday reaksiyalar yuqori haroratlarda va katalizatorlar ishtirokida (har xil metallarning oksidlari) boradi:

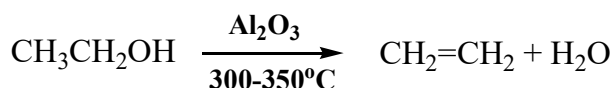


Taxminan 600 °S da reaksiya davom etadi va butadien-1,3 hosil bo'ladi. Yanada yuqori haroratlarda S-S bog'lari uzilib molekulyar massasi dastlabki alkanning molekulyar massasidan kichik bo'lgan alkanlar va alkenlar aralashmasi hosil bo'ladi (kreking).

2. Spirtlarni degidratlash. Spirtlarni degidratlash ikki xil yo'l bilan amalga oshiriladi. Birinchisida spirtlar kuchli kislotalar, asosan H₂SO₄ bilan qizdiriladi. Bu alkenlar olishning odatdagi laboratoriya usuli hisoblanadi

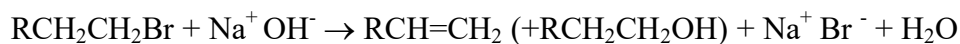


Ikkinchi usulida spirtlar qattiq katalizatorlar, odatda Al₂O₃ ishtirokida qizdiriladi.

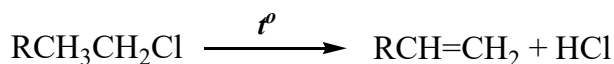


Ushbu metod sanoatda ham qo'llaniladi.

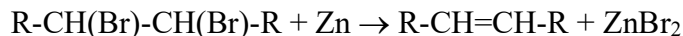
3. Galogenalkanlardan galogenvodorod yoki galogen ajratib chiqarish. Galogenalkanlarga ishqorlarning konsentrlangan eritmaları ta'sir ettirilganda alkenlar hosil bo'ladi. Qo'shimcha sifatida spirtlar hosil bo'ladi. Ishqorlarning suyultirilgan eritmaları ta'sirida esa asosan spirtlar hosil bo'ladi.



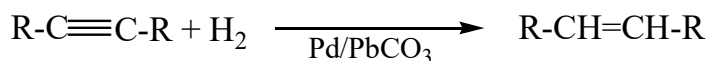
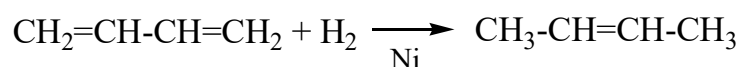
Galogenvodorod termik ajratilishi ham mumkin.



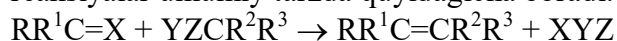
Vitsinal digalogenalkanlarga rux ta'sir ettirilganda ham alkellar hosil bo'ladi.



4. Dienlar va alkinlarni gidridlash. Selektiv gidridlash katalizatorlari ishtirokida dienlar va alkinlarni alkenlargacha qaytarish mumkin.



5. Kondensatsiya reaksiyalari. Alkenlar va ularning hosilalari faol guruhlar, masalan karbonil, metilen guruhlar tutuvchi ikkita birikmaning o‘zaro ta’siri natijasida ham hosil bo‘ladi. Bunday reaksiyalar umumiy tarzda quyidagicha boradi:



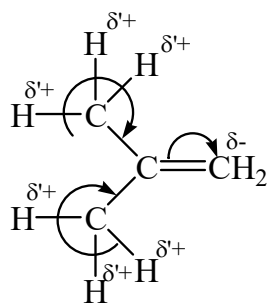
Fizik xossalari va tuzilishi

Alkenlarning dastlabki vakillari (S_2-S_4) odatdagi sharoitda gazsimon, keyingi vakillari esa rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Molekuladagi uglerod atomlari soni va tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan alkenlarning hidi o‘tkir, shilliq pardaga ta’sir etuvchi bo‘lib boradi.

Alkenlarning uglerod atomlari soni bir xil bo‘lgan alkanlarga qaraganda zichligi, yorug‘lik sindirish koeffitsienti va molekulyar refraksiyasi kattaroq. Molekulyar refraksiyaning yuqoriligi qo‘shbog‘ning qutblanuvchanligi kuchliroq ekanligidan darak beradi.

Qo‘shbog‘ning termokimyoviy energiyasi 615 kJ/mol (147 kkal/mol) ni tashkil qiladi. Bu oddiy bog‘ning energiyasidan ancha katta ($E_{S-S} = 344$ kJ/mol (82 kkal/mol)), lekin ikkita oddiy bog‘ energiyasi yig‘indisidan kam. Bu qo‘shbog‘dagi bog‘lardan biri oddiy bog‘ga qaraganda osonroq uzilishi mumkinligini ko‘rsatadi.

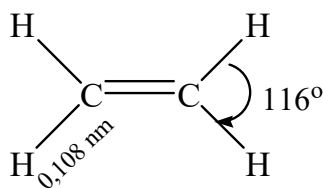
Etilenning dipol momenti 0 ga teng, lekin simmetrik almashingan alkenlar dipol momentiga ega, ya’ni ularning molekulasida qutblangan. Masalan, izobutilenning dipol momenti $\mu = 1,64 \cdot 10^{-30}$ Kl · m (0,49D) ga teng.



Demak, metil guruhlar qo‘shbog‘dagi elektron zichligini o‘zgartiradi. Metil guruhi elektronodonor sifatida ta’sir etadi va induktiv effektni namoyon qiladi (+I). Shuningdek S-N bog‘larining σ -elektronlari va qo‘shbog‘ning π -elektronlari bilan ta’sirlashishi mumkin (σ , π -bog‘lanish). Qo‘shbog‘ yonidagi alkil guruhlar alken molekulasining termodinamik barqarorligini orttiradi. Buni standart yonish entalpiyasi (issiqligi) va gidridlash issiqligi qiymatlaridan bilish mumkin. Bir xil tarkibli birikmalarning yonish issiqligi qanchalik kam bo‘lsa, birikma shunchalik barqaror bo‘ladi. Masalan buten-1 uchun $\Delta N_{yon} = -2719$ kJ/mol, trans-

buten-2 uchun esa $\Delta N_{yon} = -2707$ kJ/mol ni tashkil qiladi. Xuddi shunday tartibda gidridlash issiqligi ham kamayadi.

Elektronografik tekshirishlar natijalariga ko‘ra etilen molekulasining fazoviy (geometrik) shakli yassi, bog‘lar orasidagi burchaklar 120° ga yaqin (trigonal burchaklar), C=C bog‘ining uzunligi 0,133 nm ni tashkil qiladi.

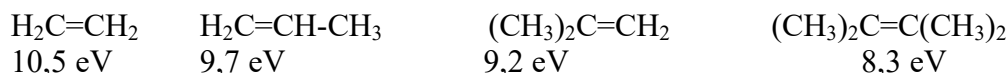


Etilen va boshqa alkenlarning tuzilishini uglerod atomining sp^2 -gibridlanishi haqidagi faraz bilan tushuntirish mumkin. Etilendagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan orbitallar hisobiga uchta σ -bog‘ va r -orbitallarni qoplanishi hisobiga bitta π -bog‘ hosil qiladi.

Molekulaning S=S bog‘i atrofida burilishi ancha qiyinlashgan. Burilish uchun energiya sarflanishi zarur. Shuning uchun barqaror sis- va trans- izomerlarning mavjud bo‘ladi. Bunday izomerlar faqat yuqori temperaturada yoki UB-nurlar ta’sirida bir-biriga o‘tishi mumkin.

Alkenlarda π -bog‘ning mavjudligi ularning yuqori refraksiyasi, bitta bog‘ energiyasining kam bo‘lishi, oson qutblanuvchanligi kabi xossalarni belgilaydi. π -orbital elektronlari atomlar yadrolaridan uzoqroq joylashganligi uchun harakatchanroq, π -orbitallar energiyasi σ -orbitallar energiyasidan kam. π -orbitaldan elektronni ajratib olish uchun σ -orbitaldan elektron ajratib

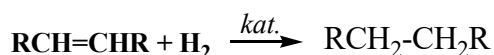
olishga qaraganda kamroq energiya sarf bo'ladi. Buni alkenlarning ionlanish energiyalari qiymatlaridan ham ko'rish mumkin.



Kimyoviy xossalari

Alkenlarning reaksiya qobiliyati elektronodonor ta'sirga ega bo'lgan, oson qutblanadigan qo'shbog'ning mavjudligi bilan belgilanadi. Qo'shbog' yonma-yon turgan S-N (allil holat) bog'larning faolligiga ham ta'sir qiladi. Alkenlar birikish, polimerlanish, oksidalanish, ba'zan allil holatda almashinish reaksiyalariga kirishadi.

1. Alkenlarning gidridlanishi. Alkenlar faqat katalizatorlar ishtirokida gidridlanadi.

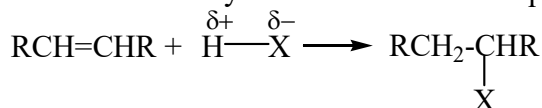


Katalizator sifatida nikel (P.Sabate, J.Sanderan, 1899) yoki platina (PtO_2 -Adams katalizatori) ishlatiladi.

Reaksiya natijasida issiqlik ajralib chiqadi, ya'ni ekzotermik reaksiya hisoblanadi. Bir xil tarkibli alkenlar gidridlanganda qo'shbog' yonida alkil guruhlar qanchalik ko'p bo'lsa gidridlanish issiqligi shunchalik kam bo'ladi. Masalan buten-1 gidridlanganda 126,8 kJ/mol, *trans*-buten-2 gidridlanganda 115,5 kJ/mol issiqlik ajralib chiqadi.

2. Alkenlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari. Alkenlar elektronodonor yoki nukleofil reagentlar hisoblanadi. Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda komplekslar va birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Ba'zi holatlarda oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari ham boradi. Alkenlar ayrim kuchli kislotalar, karbokationlar, galogenlar, borgidrid va metallarning ionlari bilan ta'sirlashadi.

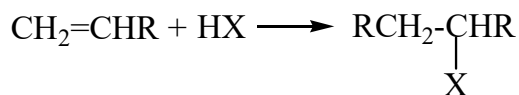
A) Alkenlarni kuchli kislotalar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishadi. Aksariyat holatlarda kislotalar qo'shbog'ga birikadi.



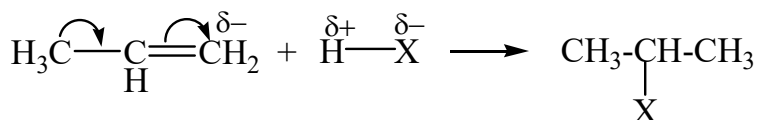
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OSO}_3\text{H}$ va boshqalar.

Gidrogalogenlash va sulfat kislotasining birikish reaksiyalari yaxshi o'rganilgan. Galogenvodorodlar gaz fazasida ham, eritmalarda ham reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligiga og'ir metallarning tuzlari sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

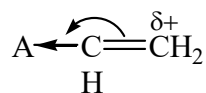
Galogenvodorodlar nosimmetrik alkenlarga ikki xil yo'nalishda birikishi mumkin. Aksariyat holatlarda reaksiya yo'nalishi alkenning tuzilishiga bog'liq. Proton uglevodorod o'rinbosarlari kamroq bo'lgan (ko'proq gidridlangan) uglerod atomiga birikadi (*Markovnikov qoidasi*. 1870).



Bu reaksiya klassik elektron nazariya bilan tushuntiriladi. Nosimmetrik almashingan molekulasiz qutblangan bo'lib, alkil guruhlar elektrondonor o'rinbosarlar sifatida protonning birikish mumkin bo'lgan yo'nalishini belgilaydi.



Alkil guruhlar kuchsiz donordlar bo'lganligi uchun reaksiya yo'nalishi reaksiya sharoitiga, erituvchiga konsentratsiya va haroratga bog'liq ravishda o'zgarishi mumkin. Erkin radikallar bilan boradigan reaksiyalar elektronoakseptor o'rinbosarlar tutuvchi alkenlardagi kabi Markovnikov qoidasiga "teskari" boradi.

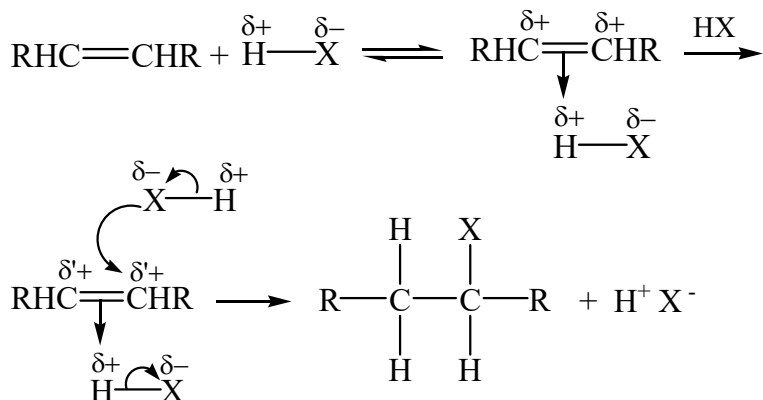


(A = CN, NO₂, COR)

Reaksiya ion mexanizmi bo'yicha boradi. Protonning birikishi natijasida karbokation hosil bo'lib, unga o'z navbatida anion birikadi.

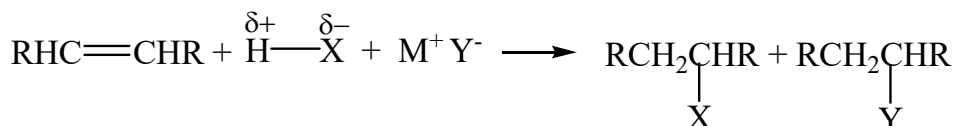
Biroq erkin karbokationlarning (tret-karbokationdan tashqari) hosil bo'lish ehtimoli juda kam, chunki ular juda faol zarrachalar hisoblanadi.

Birikishni trimolekulyar jarayon deb qarash mumkin, bunda kislotaning bitta molekulasini alken bilan ning π -kompleks hosil qilib π -elektronlarni qutblaydi, ikkinchisi esa anion hosil qiladi.

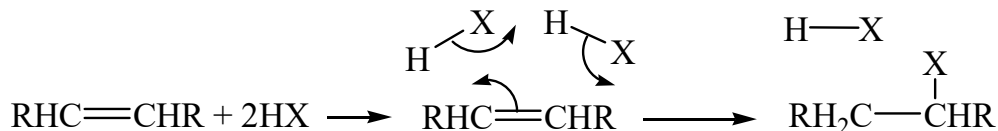


Shuningdek oraliq ion juftlari hosil bo'lishi ham mumkin.

Boshqa anionlar yoki nukleofil zarrachalar ishtirokida har xil mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi.

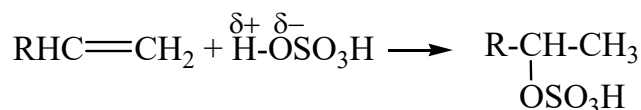


Gidrogalogenlash reaksiyalarda birikishning molekulyar mexanizmi bo'lishi mumkin bo'lib, ionlar hosil bo'lishi to'la istisno qilinadi va reaksiya siklik o'tish holat orqali boradi.

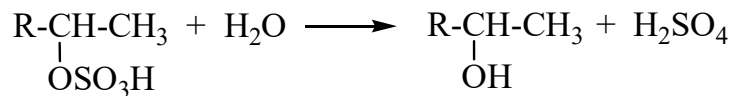


Reaksiya mexanizmi ko'plab omillarga, ayniqsa muhitning qutblanganligiga va alken strukturasiga bog'liq. Qutbli erituvchilar muhitida ion mexanizmlar, qutbsiz erituvchilarda va gaz fazasida molekulyar mexanizmlar kuzatiladi.

Alkenlarning sulfat kislotasi bilan reaksiyasi katta ahamiyatga ega. Bunda alkilsulfatlar hosil bo'ladi.



Alkilsulfatlar suv bilan ta'sirlashib alkanollarga aylanadi.



Shunday qilib sulfat kislotasi alkenlarga suvning birikishini ta'minlaydi. Alkenlarni gidratlash ham kislota katalizatorlar ishtirokida boradi. Ushbu reaksiyalar yordamida sanoatda alkenlardan spirtlar olinadi.

Uchlamchi karbokationlar hosil qiluvchi tarmoqlangan alkenlar kuchli kislotalar ta'sirida oligomerlanadi va polimerlanadi.

B) Alkenlarni S-elektrofillar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli S-elektrofillarni, masalan reaksiya muhitida ion juftlari ko'rinishida hosil bo'ladigan karbokationlarni biriktiradi.

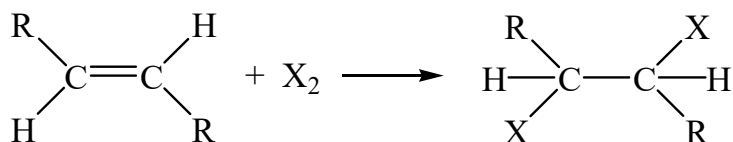
Reaksiya natijasida yangi karboktion hosil bo'lib, u o'z navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi. Mazkur jarayon alkenlarni karbokation mexanizmi bo'yicha polimerlanishiga asos bo'lgan.

V) Galogenlanish reaksiyalari. Galogenlar alkenlarga oson birikadi. Ftor juda tez, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishsa, iod sust reaksiyaga kirishadi. Buni galogenlarning elektronga moyilligi qiymatlaridan ham ko'rish mumkin:

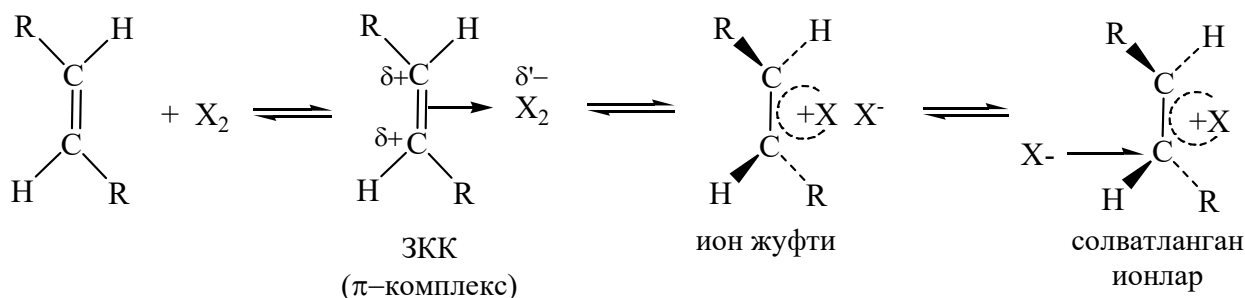
F_2	Cl_2	Br_2	I_2
3,1 eV	2,5 eV	2,5 eV	1,6 eV

C-F bog'i hosil bo'lishida 443 kJ/mol, C-Cl bog'i hosil bo'lishida 328 kJ/mol, C-Br bog'i hosil bo'lishida 279 kJ/mol, C-I bog'i hosil bo'lishida 240 kJ/mol energiya ajralib chiqadi.

Reaksiya natijasida digalogenalkanlar hosil bo'ladi. Aksariyat holatlarda birikish fazoviy tanlangan *-stereoselektiv* ravishda boradi. Bir nechta hosil bo'lishi mumkin bo'lgan fazoviy izomerlardan asosan bittasi hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar *stereoselektiv* reaksiyalar deyiladi. Galogen atomlari faqat *trans*- holatda birikadi.

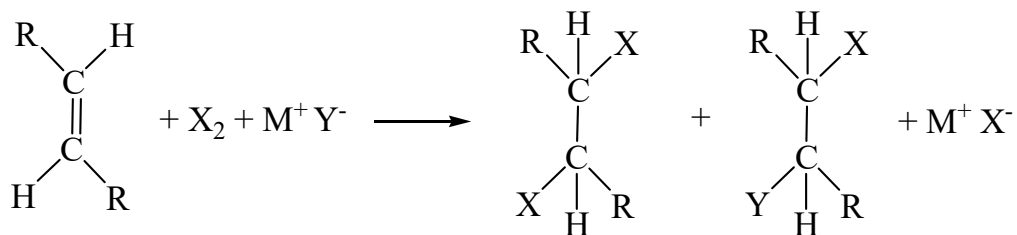


Reaksiyaning stereoselektivligi galogen molekulasining fazoviy ta'siri bilan tushuntiriladi. Alkenning galogen bilan o'zaro ta'siri natijasida qo'shbog' bo'yicha elektron zichligini taqsimlanishi o'zgargan π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi-ZKK) hosil bo'lishi aniqlangan. Taxmin qilinishicha, π -kompleks ionlanishi mumkin va shundan keyin qarama-qarshi tomondan galogen anioni nukleofil hujum qiladi.

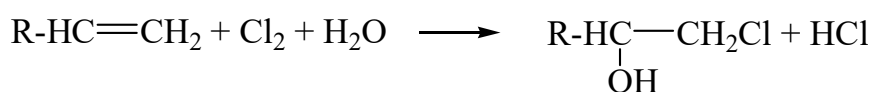


Agar reaksiya erkinradikal mexanizm bo'yicha boradigan bo'lsa, unda stereoselektivlik kuzatilmaydi, *sis*- va *trans*- izomerlar hosil bo'ladi. Radikal reaksiyalar yorug'lik ta'sirida, peroksidlar va boshqa radikal initsiatorlar ishtirokida boradi.

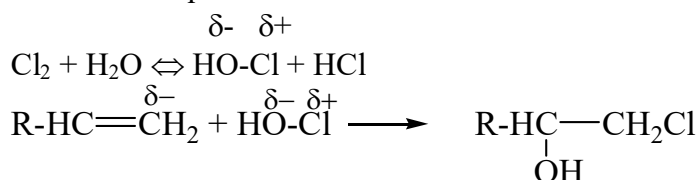
Alkenlarni boshqa anionlar yoki nukleofillar ishtirokida galogenlash natijasida digalogenli birikmalar, hamda aralash birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.



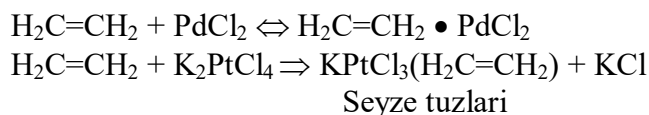
Masalan, alkenlar xlorli suv bilan xlorlanganda xlorgidrinlar (xloralkanollar) hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiya alkenga xlorning suvdagi eritmasida hosil bo'ladigan gipoxlorit kislotasini birikishi deb qaralishi mumkin.



G) Metall ionlari bilan o'zaro ta'siri. Alkenlar to'lmagan elektron orbitallarga ega bo'lgan metallarning ionlari bilan π -komplekslar hosil qiladi. Masalan,

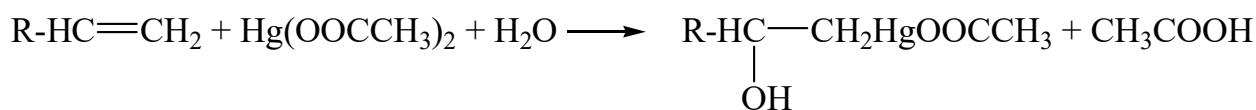


Bunday komplekslarning hosil bo'lishi donor-akseptor o'zaro ta'sir bilan tushuntiriladi. Elektronodonor sifatida alken, elektronoakseptor sifatida esa metall ioni qatnashadi. Ta'sirlashuv natijasida qo'shbog'ning tabiati o'zgaradi, uglerod atomlarida qisman musbat zaryad paydo bo'ladi.

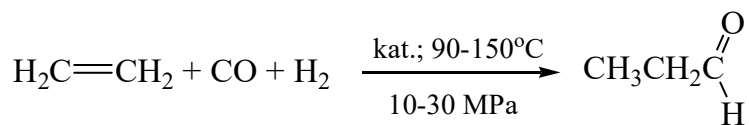
π -komplekslardagi bog'ning tabiati murakkab. Bunda qo'shimcha dativ bog' ham hosil bo'ladi. *Dativ bog'* yoki *metallning dativ effekti* deb elektronodonorning bo'shashtiruvchi orbitali bilan metall elektronlarining o'zaro ta'siri natijasida paydo bo'ladigan qo'shimcha bog'ga aytiladi.

Ionlar, hamda o'zgaruvchan metallar atomlari bilan π -komplekslar hosil bo'lishida alkenlar ikki elektronli ligand sifatida qatnashadi. Alkenlarning π -komplekslari ko'plab muhim reaksiyalarda orliq modda bo'lishi mumkin.

Simob tuzlari bilan boradigan reaksiyalar alohida o'rin tutadi. Suv ishtirokida o'ziga xos birikish mahsuloti- guruh tutuvchi simoborganik birikma hosil bo'ladi.



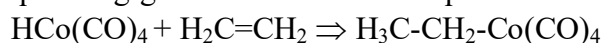
3. Alkenlarni gidroformillash (oksosintez). Alkenlar bosim ostida kobalt katalizatorlari ishtirokida is gazı va vodorod bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida aldegidlar, ba'zan ketonlar hosil bo'ladi.



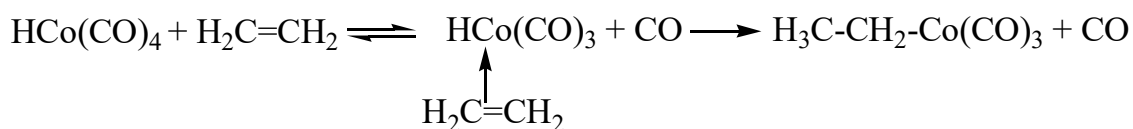
Reaksiya 1938 yilda O.Roelen tomonidan ochilgan bo'lib sanoat ahamiyatiga ega.

Oksosintez katalizatori sifatida odatda g'ovak tashuvchiga cho'ktirilgan kobalt yoki uning tuzlari ishlatiladi. Ta'sir etuvchi katalizator kobalt tetrakarbonilgidrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ekanligi aniqlangan. Mazkur birikma kislotaga tabiatiga ega bo'lib, kislotaliligi jihatdan nitrat va xlorid kislotalariga yaqin turadi.

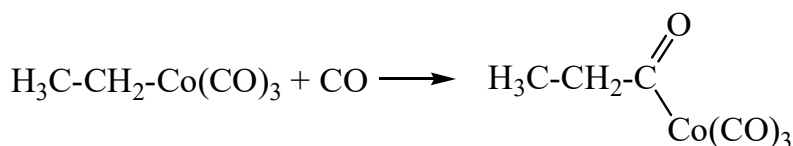
Gidroformillash reaksiyasining mexanizmi ancha murakkab. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ kuchli kislotaga sifatida qo'shbog'ga birikadi deb taxmin qilinadi.



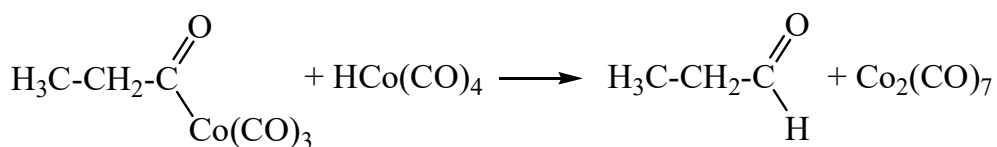
Reaksiya borishi mumkin bo'lgan ikkinchi yo'nalish $-\pi$ -kompleks hosil bo'lishi va alkenning N-So bog'i bo'yicha birikadi.



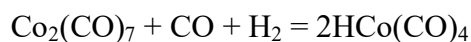
Hosil bo'lgan kobaltorganik birikmadagi C-Co bog'i bo'yicha is gazı birikishi mumkin.



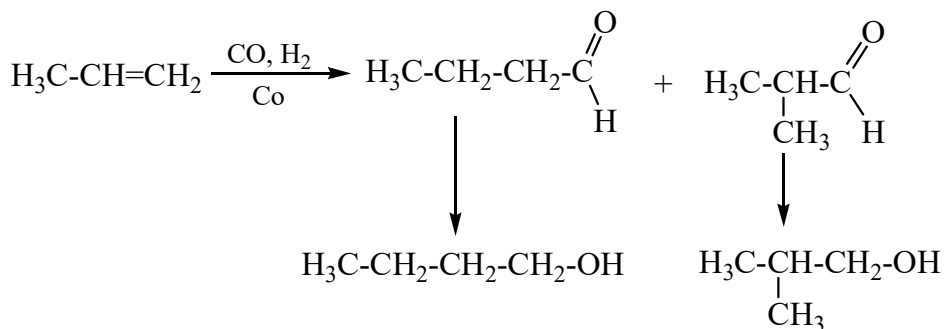
Ushbu birikma kobalt tetrakarbonilgidrid ta'sirida parchalanadi.



Reaksiya muhitida katalizator qayta tiklanadi.



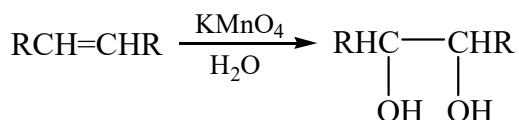
Gidroformillash reaksiyasi sanoatda aldegidlar, hamda birlamchi spirtlar olish uchun keng qo'llaniladi. Masalan, propendan moy va izmoy aldegidlar, ular qaytarilib tegishli spirtlar olinadi.



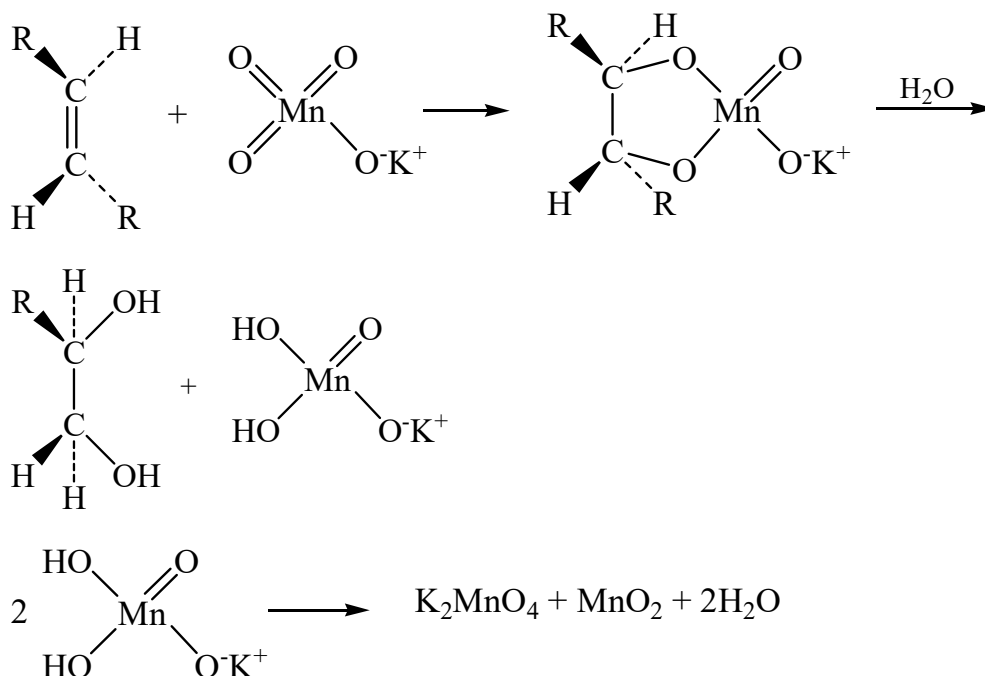
Reaksiya harorati orttirilsa aldegidlarni ajratib olmasdan spirtlar olish mumkin.

4. Alkenlarni oksidlash reaksiyalari. Alkenlar oson oksidlanadi. Reaksiya sharoiti va oksidlovchiga bog‘liq ravishda glikollar, epoksidlar, aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil bo‘lishi mumkin. Oksidlovchilar asosan qo‘shbog‘ga ta’sir etadi, ba’zida allil holat bo‘yicha ham reaksiya borishi mumkin.

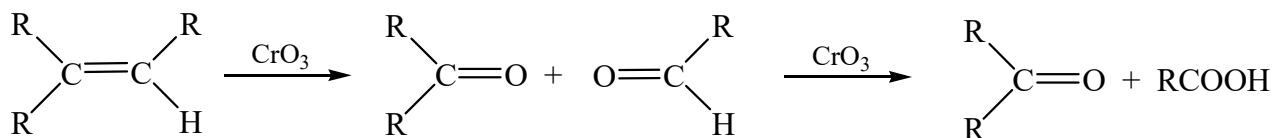
A) KMnO_4 va CrO_3 bilan oksidlash. Alkenlar kuchsiz ishqoriy muhitda KMnO_4 ning suvli eritmalari bilan oksidlanadi. Reaksiya natijasida glikollar hosil bo‘ladi. Mazkur reaksiya to‘yinmagan uglevodorodlarga sifat reaksiya hisoblanadi, ya’ni eritmaning binafsha rangi yo‘qoladi va MnO_2 cho‘kmaga tushadi.



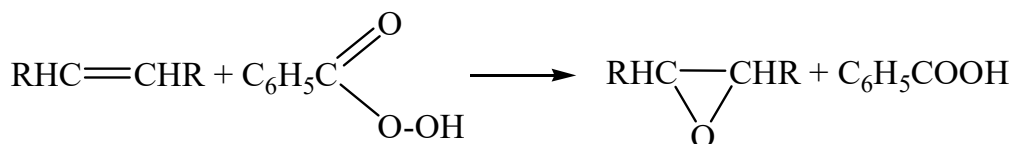
Reaksiya 1888 yilda Ye.Ye.Vagner tomonidan ochilgan. Reaksiya stereoselektiv bo‘lib ikkita ON-guruh *sis*- holatda birikadi.



Alkenlar CrO_3 bilan muz sirka kislota eritmasida oksidlanganda alken molekulasini qo‘shbog‘ turgan joydan parchalanadi va aldegidlarga, karbon kislotalariga oksidlanadi.



B) Peroksikislotalar va kislorod bilan oksidlash. Alkenlar peroksikislotalar ta’sirida oson oksidlanib epoksidlar hosil qiladi.

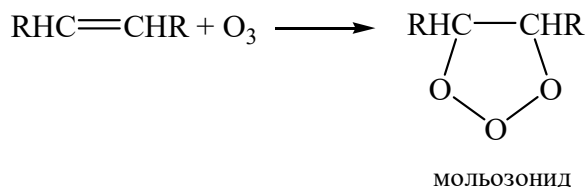


Reaksiya 1909 yilda N.A.Prilejaev tomonidan ochilgan. Peroksibenzoy kislotasi Prilejaev reaktivi ham deyiladi.

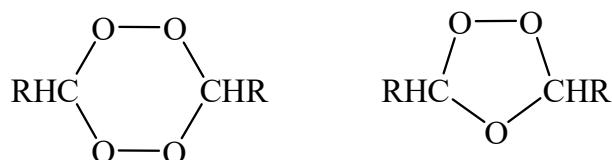
Epoksidlar alkenlarni kislorod yoki katalizator ishtirokida havo bilan oksidlash natijasida ham hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya asosida sanoat miqyosida etilenoksid olish metodi ishlab chiqilgan.

Oksidlovchilar sifatida katalizator ishtirokida gidroperoksidlar ham ishlatiladi.

V) Ozonlash. Alkenlar ozon oson ta'sirlashadi va portlovchi birikmalar-molozonidlar va ozonidlar hosil qiladi.



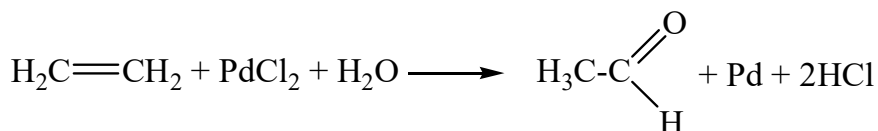
Molozonid C-C bog'ining uzilishi bilan qayta gruppalanib ozonidga aylanadi. O'rinbosarlarning turiga qarab ozonidlar besh yoki olti a'zoli sikllar hosil qilishi mumkin.



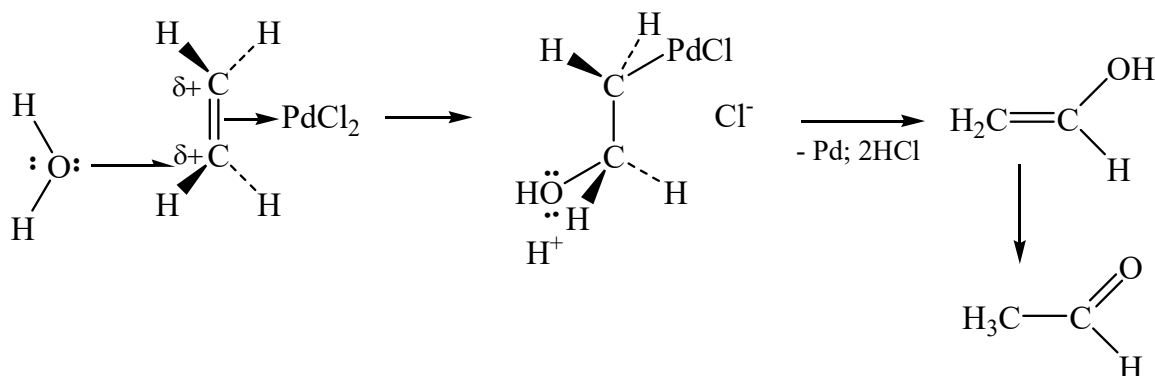
Ozonidlar gidrolizlanib karbonil birikmalar va vodorod peroksid hosil qiladi.

Ozonlash reaksiyasi alkenlarning tuzilishini aniqlash uchun qo'llaniladi, chunki ozon alken molekulasini qo'shbog' turgan joydan tanlab parchalaydi.

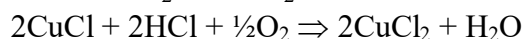
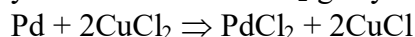
G) Palladiy tuzlari ishtirokida oksidlash reaksiyalari. Alkenlar palladiy tuzlari ishtirokida suv bilan ta'sirlashib karbonil birikmalar hosil qiladi. Palladiy metall holatga qaytariladi.



Aniqlanishicha, PdCl_2 etilen bilan π -kopleks hosil qilishi natijasida etilendagi qo'shbog'ning nukleofil reagentlarga nisbatan faolligi ortadi. Suvning birikishi va palladiyorganik birikma hosil bo'lishi ham mumkin. Ushbu birikma sirka aldegidga (vinil spirti orqali) va palladiyga parchalanadi.

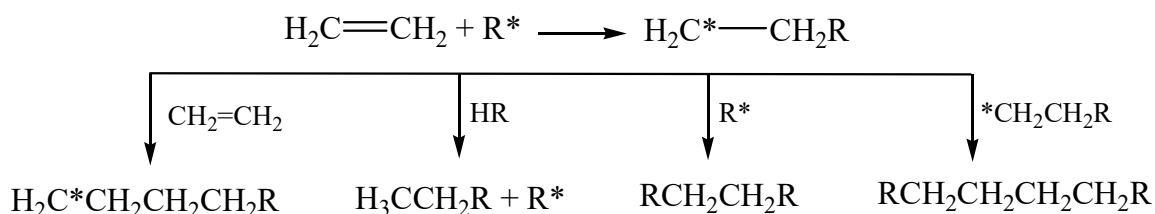


Ushbu reaksiya asosida sanoat miqyosida etilendan sirka aldegid olish metodi ishlab chiqilgan. Reaksiya aralashmaga CuCl_2 qo'shish bilan palladiy yana reaksiyaga qaytariladi. Havo yordamida CuCl CuCl_2 ga aylantiriladi.



Shunday qilib etilen suvli muhitda palladiy va mis tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlanadi.

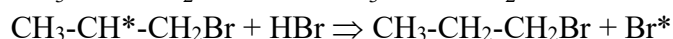
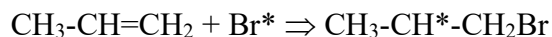
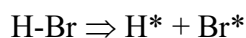
5. Alkenlarning erkin radikallar bilan reaksiyalari. Alkenlar erkin radikallarni biriktirib yangi erkin alkil radikallari hosil qiladi. Ular o'z navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi.



Radikallar rekombinatsiyasi, alkil radikalini alkenga birikishida boshqa molekulalardan vodorod atomini ajralishi sodir bo'lishi mumkin. Shunday qilib oligomerlanish, polimerlanish jarayonlari boshlanadi. Bundan tashqari alkil radikali disproporsiyalanishi ham mumkin:



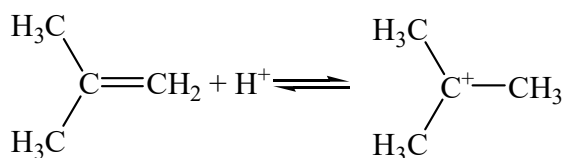
Nosimmetrik alken molekulasiga erkin radikalning birikish yo'nalishi yangi hosil bo'layotgan erkin alkil radikalning barqarorligiga bog'liq. Ko'proq tarmoqlangan alkil radikallar barqarorroq bo'ladi. Masalan propenga HBr ni radikal mexanizm bo'yicha birikishi quyidagicha:

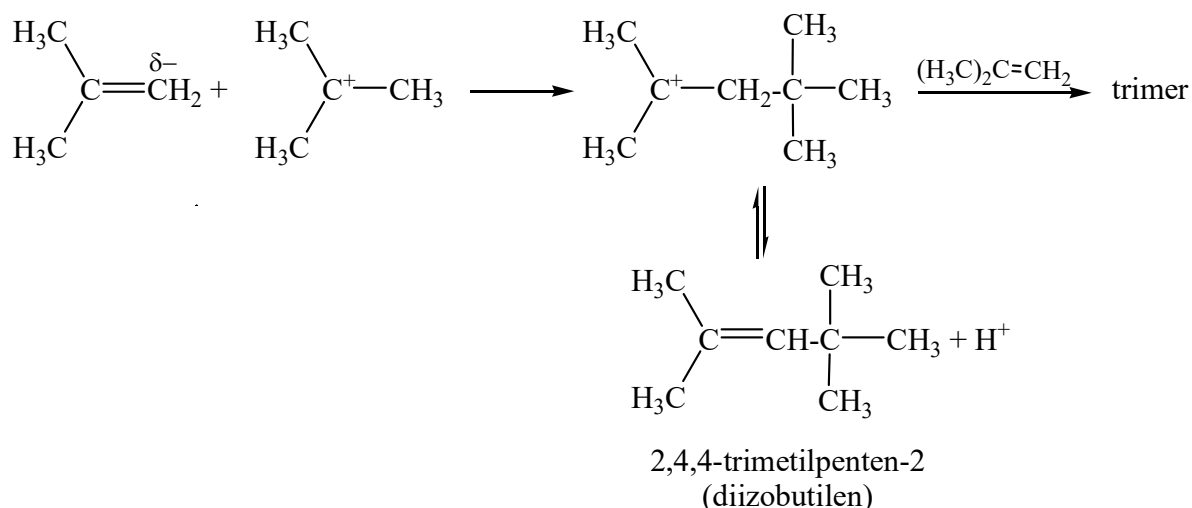


Birikish Markovnikov qoidasiga zid ravishda boradi.

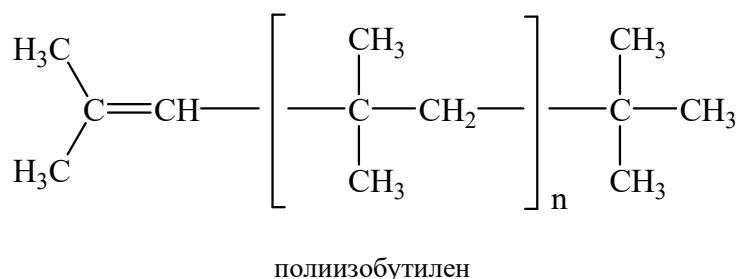
6. Alkenlarning oligomerlanishi va polimerlanishi. Alkenlar o'zaro birikib uzun uglerod zanjirli birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega. Bunday reaksiyalar faqat faol oraliq zarrachalar keltirib chiqaruvchi moddalar-initsiatorlar ishtirokida va maxsus sharoitlardagina boradi.

A) Kislotalar ishtirokida polimerlanish. Sulfat kislota ishtirokida faqat bir nechta donor alkil guruhlar tutuvchi alkenlarga oligomerlanishi yoki polimerlanishi mumkin. Izobutilenni sulfat kislota ishtirokida polimerlanishini birinchi marta A. Butlerov kuzatgan. Sulfat kislota miqdori va haroratga bog'liq ravishda dimer, trimer yoki polimer olish mumkin. Sulfat kislota ta'sirida izobutilendan tret-butilkation hosil bo'lib, u ikkinchi izobutilen molekulasiga birikadi.



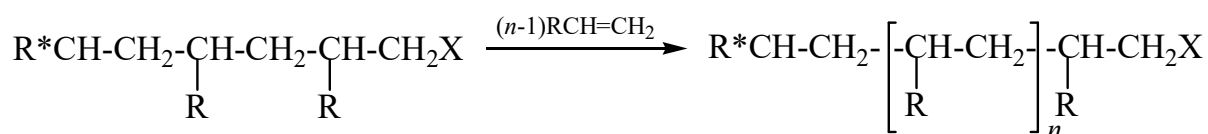
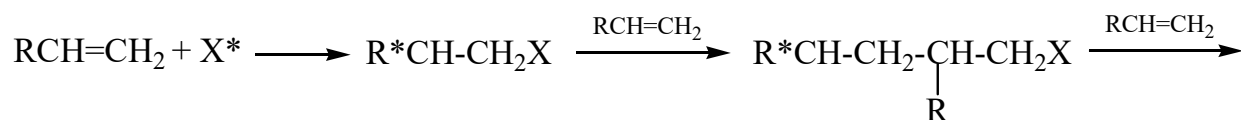


Reaksiya davom ettirilsa poliizobutilen hosil bo'ladi.

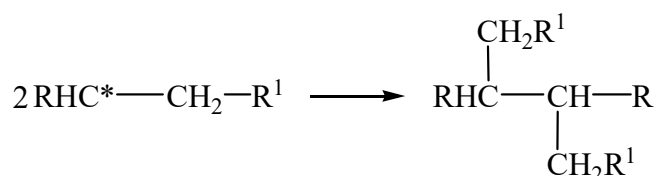


Uchlamchi karbokationlar uchta alkil guruhning elektronodonor ta'siri natijasida ikkilamchi va birlamchi karbokationlarga nisbatan barqaror. Shuning uchun ular reaksiya muhitida ko'proq miqdorda hosil bo'ladi.

B) Erkin radikallar ishtirokida polimerlanish reaksiyalari. Agar polimerlanish jarayonini davom etishi uchun zarur sharoit bo'lsa alkenlar faol erkin radikallar ishtirokida polimerlanadi.



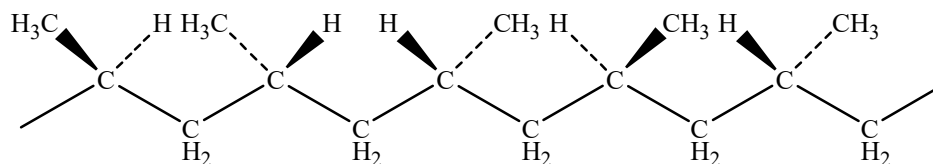
Agar erkin radikallar dimerlansa yoki disproporsiyalansa polimerlanish jarayoni to'xtaydi.



Etilen qiyin polimerlanadi. Polimerlanish reaksiyasi yuqori 150 MPa (1500 atm) bosim ostida biroz miqdor kislorod ishtirokida olib boriladi. Bunday sharoitda etilen suyuq holatda bo'ladi. Shu yo'l bilan molekulyar massasi 20000 ÷ 40000 bo'lgan yuqori bosimli polietilen olinadi.

Propenni Sigler-Natta katalizatori ishtirokida polimerlanishidan 160-170 °S da yumshaydigan polipropilen hosil bo‘ladi. Yuqori va past bosimli polipropilenlarning xossalari orasidagi keskin farq faqat molekulyar massaning ortishi bilangina emas, balki asosan polimer makromolekulasining fazoviy tuzilishi bilan tushuntiriladi.

Propenni yuqori bosim ostida polimerlanishi natijasida $-SN_3$ guruhlar fazoviy muntazam bo‘lmagan polipropilen (ataktik polimer) hosil bo‘ladi. Sigler-Natta katalizatorlarida polimerlanish jarayoni stereoregulyar tarzda boradi, ya’ni $-SN_3$ guruhlar uglerod zanjirining bir tomonida joylashadi (izotaktik polimer):

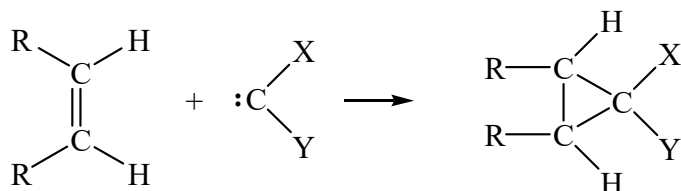


изотактик полипропилен

7. Birikish reaksiyalari. Alkenlar sikllar hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi, ya’ni siklobirikish sodir bo‘ladi.

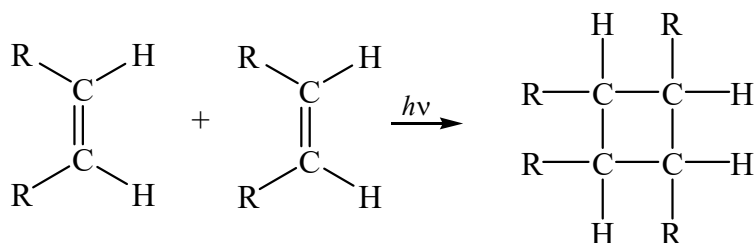
Sikllar hosil bo‘lishida qatnashadigan atomlar soniga ko‘ra reaksiyalar tabaqalanadi (raqamlar kvadrat qavslar ichiga yoziladi).

A) [2+1] siklobirikish. Bunday tipdagi reaksiyalarga alkenlarning karbenlar reaksiyalarini misol qilish mumkin. Reaksiya natijasida siklopropan hosilalari chiqadi:

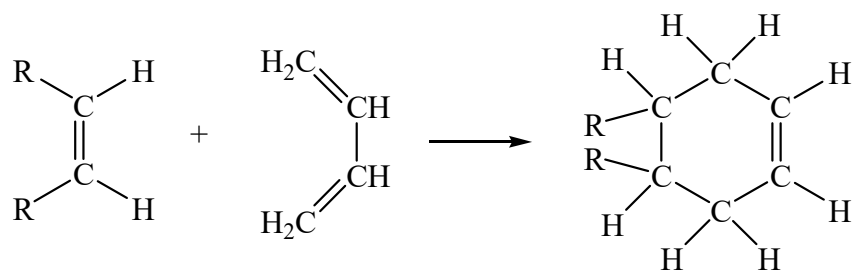


Epoksidlar hosil bo‘lish reaksiyalari ham qisman [2+1] siklobirikish reaksiyalariga kiradi.

B) [2+2] siklobirikish. Alkenlarni siklobutan hosilalariga aylanish reaksiyalari faqat UB nurlar ta’sirida boradi (fotokimyoviy reaksiya). Bunda qo‘zg‘olgan alken molekulasini qo‘zg‘olmagan boshqa molekulaga birikadi.

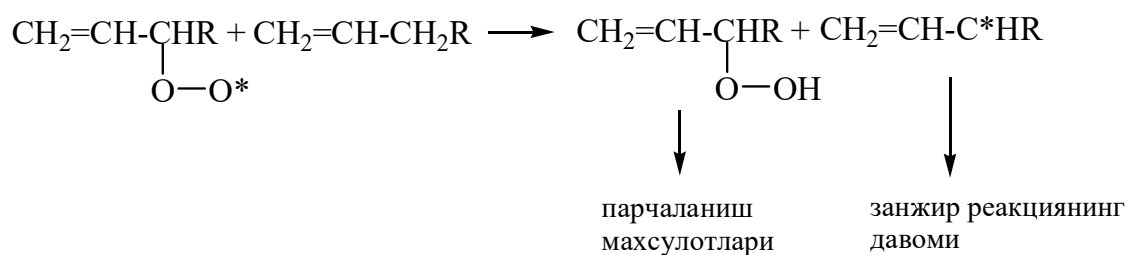
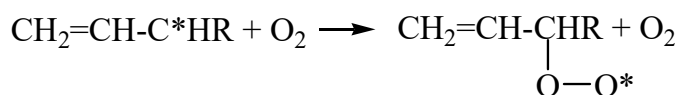
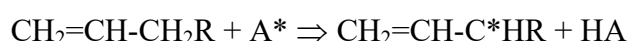


V) [2+4] siklobirikish. Alkenlar bog‘langan dienlar bilan o‘zaro ta’sirlashib siklogeksan hosilalarini hosil qilishi mumkin (dien sintezi):



8. Alkenlarning allil holatdagi reaksiyalari. Alkenlarning erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalari qo'shbog' yonidagi uglerod atomida (allil holatda) ham borishi mumkin.

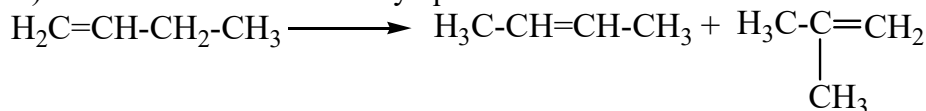
A) Avtooksidlanish. Alkenlarning havo kislorodi bilan zanjirli erkin radikal mexanizmi bo'yicha ta'sirlashib gidroperoksidlar va keyingi parchalanish mahsulotlariga aylanish reaksiyasi *avtooksidlanish* deyiladi. Reaksiya allil tipidagi erkin radikallar hosil bo'lishi bilan boshlanadi va ular yo'qolguncha davom etadi.



Erkin allil radikalining hosil bo'lishi birikish reaksiyasiga raqobatlashuvchi bo'lishi mumkin:

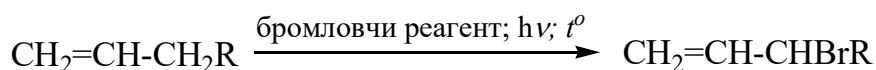


B) Izomerlanishi. 500 °C dan yuqori haroratda alkenlar izomerlanishi mumkin.

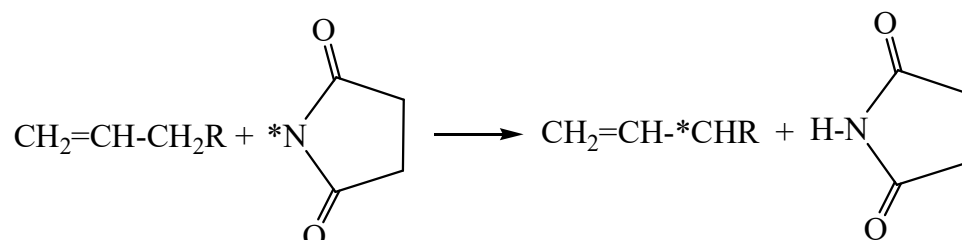
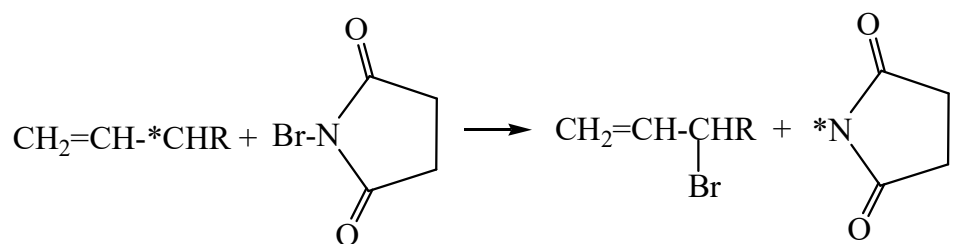
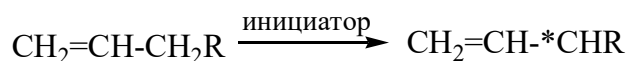


Ushbu reaksiyalarda qayta gruppalanish qobiliyatiga ega bo'lgan erkin radikallar hosil bo'ladi.

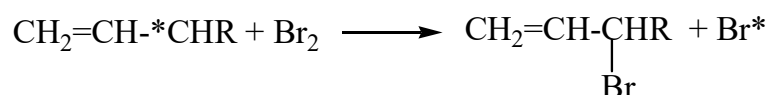
V) Allil galogenlanish. Maxsus bromlovch reagentlar va erkin radikal reaksiyalar initsiatorlari (UB-nurlar, harorat, peroksidlar) ishtirokida alkenlarni allil holat bo'yicha bromlash mumkin.



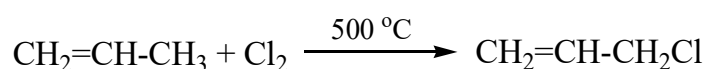
Allil bromlash reaksiyalarida odatda brom radikali hosil qila oladigan reagentlar, masalan N-bromsuksinimid ishlatiladi. Reaksiya initsiator ta'sirida allil radikali hosil bo'lishi bilan boshlanadi.



N-bromsuksinimidning parchalanishidan hosil bo'ladigan brom molekulasini ham bromlovchi reagent bo'lishi mumkin.

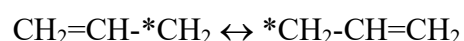


Yuqori haroratda xlor ta'sirida allil xlorlanish reaksiyasi sodir bo'ladi.

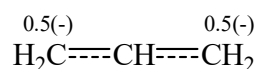


Allil radikallar oddiy alkil radikallarga qaraganda barqarorroq bo'lib, oson hosil bo'ladi va reaksiyalarga oson kirishadi.

Allil radikallarning barqarorligi toq elektronning qo'sh bog' bilan bog'lanishi orqali ta'minlanadi. Buni ikkita rezonans (mezomer) tuzilish bilan izohlash mumkin.



Bog'langan sistemalarni tasvirlash biroz qiyin. Buning uchun punktir chiziqlardan foydalaniladi va elektronlar zichligi qiymatlari ko'rsatiladi.

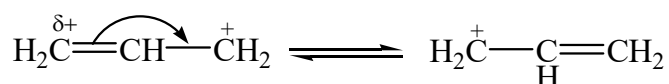


Ba'zan elektron zichligini siljishini ifodalovchi egri strelkalardan foydalaniladi.

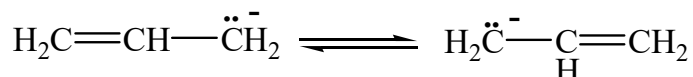


Yuqoridagi kabi tasvirlashni allil tipidagi boshqa oddiy bog'langan zarrachalar-allil-kationlar va allil-anionlar uchun ham qo'llash mumkin.

Allil-kation 2 ta π -elektron tutadi. Musbat zaryad birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashtirilgan.



Allil anion esa 4 ta π -elektron tutadi. Ulardan ikkitasi bog‘lamaydigan orbitallarda joylashgan bo‘lib, birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.



ALKINLAR

Uchbog‘ tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar *alkinlar* yoki *atsetilenlar* deb yuritiladi. Ularning umumiy formulasi alkadienlar kabi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ga to‘g‘ri keladi.

Alkinlarning nomlari alkan nomidagi *-an* qo‘shimchasini *-in* qo‘shimchasiga almashtirish bilan yasaladi. Alkinlarning birinchi vakili C_2H_2 tarixiy *atsetilen* nomini saqlab qolgan. Shuning uchun ba’zida atsetilenning gomologlari *atsetilenlar*, uchbog‘ esa *atsetilen bog‘i* deb ham yuritiladi.

Birikma	Nomenklatura	
	IYuPAK	Ratsional
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Etin	Atsetilen
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Propin	Metilatsetilan
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Butin-1	Etilatsetilan
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Butin-2	Dimetilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Pentin-1	Propilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Pentin-2	Metiletilatsetilan

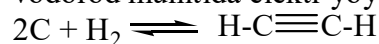
Alkinlarning qoldiqlari alkinil-qoldiqlar deyiladi. Ularning nomi alkin nomiga *-il* suffiksi qo‘shib yasaladi.

$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	Etinil
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$	Propinil-1
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Propinil-2 (propargil)

Olinish usullari

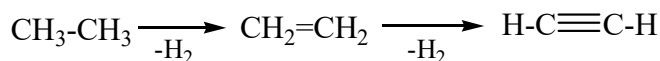
Alkinlar asosan parchalash reaksiyalari yordamida olinadi.

1. Atsetilen uglerod va vodoroddan olinishi mumkin. Reaksiya uglerod elektrodlarini vodorod muhitida elektr yoyida qizdirib o‘tkaziladi (M.Bertlo, 1860).



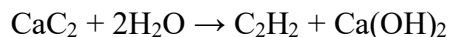
Muvozanat 3000 °C dan yuqori temperaturada o‘ng tomonga siljiydi. Reaksiya nazariy ahamiyatga ega.

2. Atsetilen metan va etanni piroliz qilib olinadi.

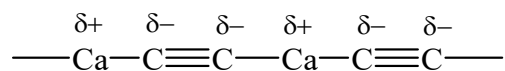


Metan 1500 °C gacha qizdirilsa atsetilen hosil bo‘ladi. Qizdirish juda qisqa vaqt davomida olib boriladi. Chunki bunday temperaturada atsetilen uglerod va vodorodga parchalanib ketadi. Shuning uchun piroliz mahsulotlari tezda sovutilishi kerak. Ushbu reaksiya asosida sanoatda atsetilen olinadi.

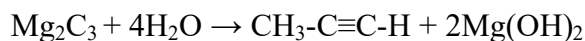
3. Metall karbidlari suv bilan ta’sirlashganda alkinlar hosil bo‘ladi. Kalsiy, stronsiy va bariy karbidlari atsetilen hosil qiladi.



Kalsiy karbid kuchli qutblangan uglerod-metall bog‘i tutuvchi metallorganik birikma hisoblanadi.

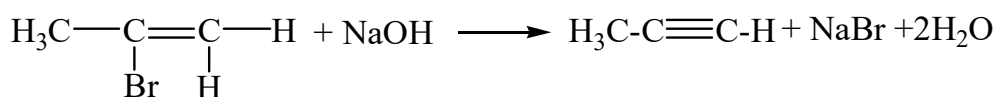
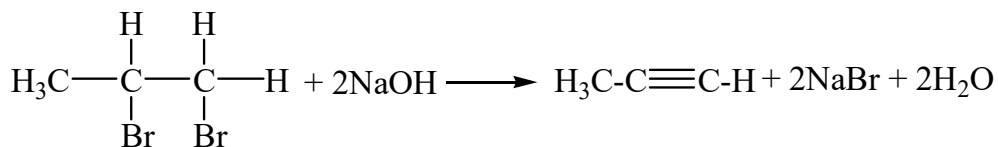


Magniy karbidi Mg_2C_3 suv bilan ta’sirlashib propin hosil qiladi.



Ushbu metod ham sanoat miqyosida qo‘llaniladi.

4. Galogenalkanlar va galegenalkenlardan galogen atomlarini ajratib olish reaksiyasi alkinlar olishning umumiy reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya konsentrlangan ishqor ta’sirida, yuqori temperaturada boradi.



Digalogenalkanlar alkenlarga galogen biriktirib olinadi.

4. Alkinlardagi vodorod atomini alkil guruhga almashtirish yo‘li bilan almashingan alkinlar olinadi. Bu reaksiya alkinlarning tuzlari orqali boradi.



Palladiy tuzlari ishtirokida alkinlarning galogenalkanlar bilan bevosita reaksiyasi ketadi.

Fizik xossalari

Alkinlar normal sharoitda rangsiz gaz yoki suyuq moddalardir. C_{17} dan boshlab alkinlar kristall holatda bo‘ladi.

Alkinlar qo‘shbog‘larning qutblanuvchanligi yuqori bo‘lganligi sababli alkenlarga qaraganda kattaroq molekulyar refraksiyaga ega ($R_{\text{C}=\text{C}}=4,17$, $R_{\text{C}\equiv\text{C}}=5,96$).

Alkin	T _s , °C	T _q °C	d ₄ ²⁰
H-C≡C-H	-80,8 (170kPa)	-83,8	0,6200 (-84 °C)
CH ₃ -C≡C-H	-101,5	-23,3	0,6785 (-27 °C)
CH ₃ CH ₂ -C≡C-H	-130	8,6	0,6680 (0 °C)
CH ₃ -C≡C-CH ₃	-32,3	27,2	0,6880 (25 °C)

Uchbog‘ning termokimyoviy energiyasi uchta oddiy bog‘ energiyasi yig‘indisidan kam.

Bog‘	Bog‘ energiyasi, kJ/M	Bitta bog‘ga nisbatan energiya, kJ/M
C-C	344	344
C=C	615	307,5
C≡C	812	270,7

Bu shundan dalolat qiladiki, uchbog‘ qo‘shbog‘ga nisbatan beqarorroq. Atsetilenning o‘zi termodinamik beqaror birikmadir. Suyuq atsetilen portlash bilan uglerod va vodorodga parchalanish xususiyatiga ega.

Atsetilenning ionlanish energiyasi etilenning ionlanish energiyasidan katta. Molekulaga alkil guruhlarining kiritilish bilan atsetilenning ionlanish energiyasi keskin kamayadi. Masalan atsetilenda IE 11,4 ga, propinda 10,4 ga teng.

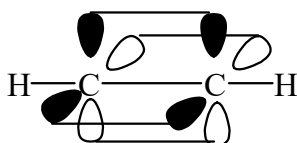
Atsetilen molekulasida qutbsiz, lekin bitta alkil guruh kiritilganda molekula qutblanib, dipol momenti paydo bo‘ladi.

Birikma	μ, Kl · m · 10 ³⁰	μ, D
CH ₃ -CH=CH ₂	1,17	0,35
CH ₃ -C≡C-H	2,51	0,75
(CH ₃) ₃ C-C≡C-H	2,17	0,65

Alkil guruhlar atsetilen molekulasini etilen molekulasiga qaraganda kuchliroq qutblaydi. Uchbog‘dagi uglerod atomi qo‘shbog‘dagi uglerod atomidan elektromanfiyligi kattaroq. Bu C-H bog‘ining dipol momentini ortishi bilan ham tasdiqlangan.

Birikma	μ, Kl · m · 10 ³⁰	μ, D
R ₃ C-H	1,0	0,3
R ₂ C=RC-H	2,10	0,63
R-C≡C-H	3,51	1,05

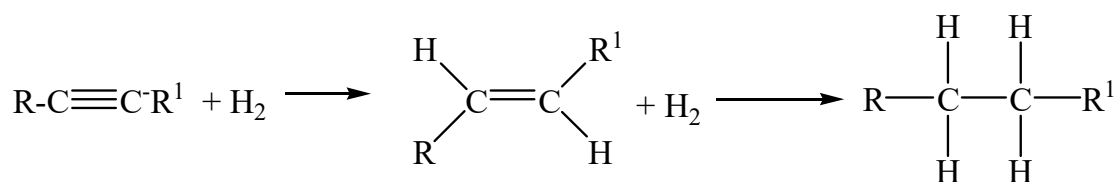
Atsetilen molekulasida chiziqli tuzilishga ega. Uchbog‘dagi uglerod atomlari sp gibridlangan. Uchbog‘ning uzunligi qo‘shbog‘ uzunligidan qisqaroq (0,121 nm).



Asetilen molekulasida π-bog‘larni hosil bo‘lishi

Alkinlar elektrofil va nukleofil reagentlar bilan birikish reaksiyalariga, jumladan dimerlanish, siklologimerlanish, polimerlanish, karbonillash va oksidlanish reaksiyalariga kirisha oladi. Alkenlardan farqli ravishda molekula oxirida uchbog‘ tutuvchi alkinlar chetki vodorod ishtirokida ham reaksiyaga kirisha oladi.

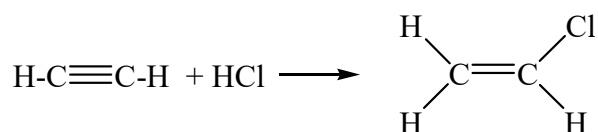
1. Alkinlar katalizator (Ni, Pt, Pd) ishtirokida gidridlanadi. Reaksiya bosqichma-bosqich boradi.



Reaksiya jarayonida ham *sis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'ladi.

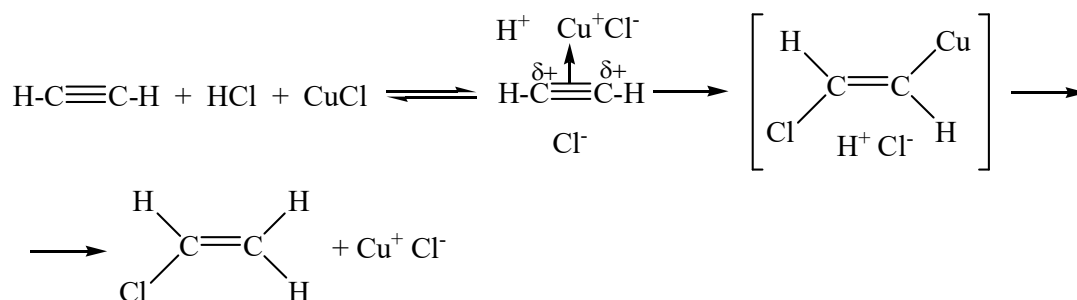
Alkinlar elektrofil reagentlar (kislotalar, galogenlar, metallarning ionlari va b.) bilan alkenlarga qaraganda sustroq reaksiyaga kirishadi. Atsetilen eng passiv alkin hisoblanadi. Almashingan alkinlarning aktivligi yuqoriroq. Bu alkinlarning IE qiymatlariga muvofiq keladi.

Masalan alkinlarning vodorod galogenidlar bilan reaksiyasi ancha sekin boradi.



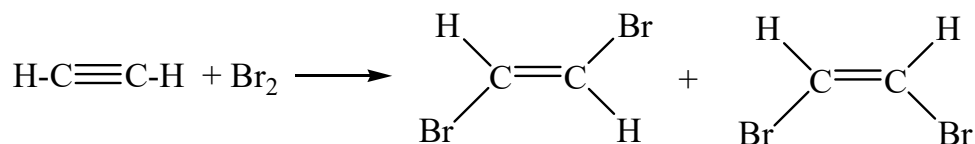
Alkilatsetilenlar osonroq va Markovnikov qoidasiga binoan reaksiyaga kirishadi. Odatda *trans*-izomer hosil bo'ladi.

Uchbog'ga galogenvodorodlarning birikishi bir valentli mis tuzlari ishtirokida keskin tezlashadi. Taxmin qilinishicha uchbog' π -kompleks hosil bo'lishi hisobiga faollashadi.



Amalda faollashgan uchbog'ga nukleofil birikish reaksiyasi ketadi. Shuning uchun metallarning ionlari ishtirokida boradigan ko'plab birikish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalari sifatida qaralishi mumkin. Masalan alkinlarning suv bilan reaksiyasi faqat simob tuzlari ishtirokida boradi.

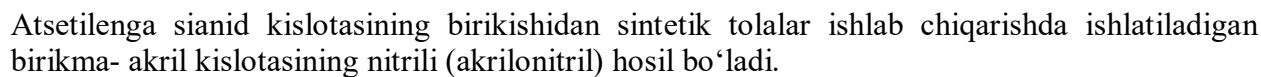
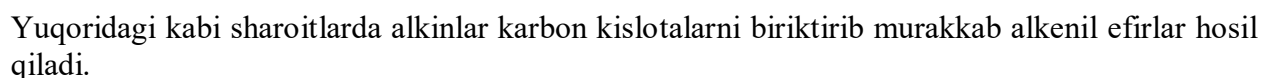
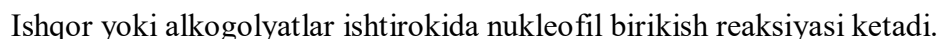
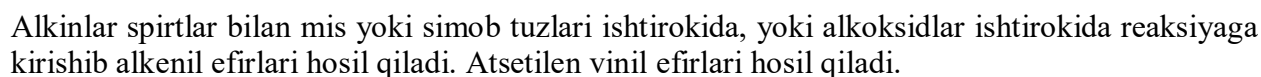
Alkinlarning galogenlar bilan reaksiyasi alkenlarga qaraganda sekinroq boradi. Reaksiya natijasida ham *sis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'lishi mumkin.



Reaksiya alkenlarga galogenlarning birikishi kabi ketadi deb taxmin qilingan.

Atsetilenlar suv, spirtlar, kislotalarning anionlari kabi nukleofil reagentlar bilan asosan mis va simob tuzlari ishtirokida birikish reaksiyalariga kirishadi. Ayrim holatlarda, masalan alkoksidlarning bilan boradigan reaksiyalar yuqori temperaturada katalizatorsiz ketadi.

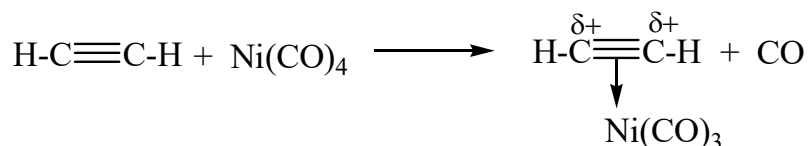
Alkinlar kislotali muhitda simob tuzlari ishtirokida suvni biriktiradi (M.Kucherov, 1881). Atsetilenga suv biriksa sirka aldegidi, boshqa alkinlar esa ketonlar hosil qiladi. Reaksiya davomida avval yenol hosil bo'lib, u tezda karbonil birikmaga qayta gruppalanadi. Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:



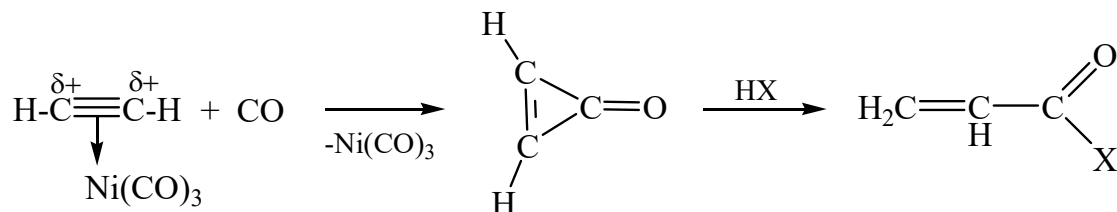
Alkinlar, asosan atsetilen nikelli katalizatorlar ishtirokida is gazii bilan reaksiyaga kirishadi (V.Reppe, 1944-49). Atsetilendan akril kislotasi yoki uning hosilalari hosil qiladi.



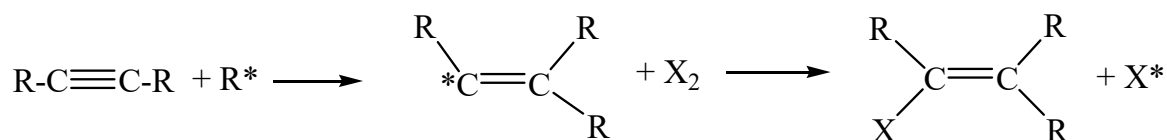
Nikel tetrakarbonil π -kompleks hosil bo'lishi bilan uchbog'ni aktivlab reaksiyani katalizlaydi.



Keyin is gazi birikadi. Oraliq mahsulot sifatida siklopropenon hosil bo‘lib, u reaksiya muhitidagi suv, spirtlar yoki ammiak bilan reaksiyaga kirishadi deb taxmin qilinadi.

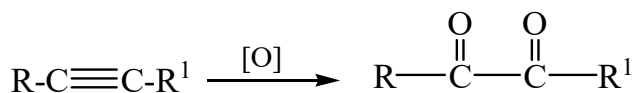


Erkin radikallar uchbog‘ga oson birikib yangi radikallar hosil qiladi. Ushbu yangi radikallar keyingi erkin radikal reaksiyalariga kirishadi.



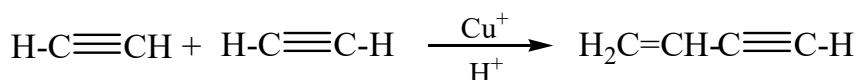
Ushbu reaksiyada alkenil-radikal oraliq mahsulot hisoblanadi. Undagi toq elektron sp^2 -gibridlangan orbitalda lokallashadi. Erkin radikalning birikishi natijasida ikki xil fazoviy tuzilishga ega bo‘lgan alkenil-radikal hosil bo‘ladi. Shuning uchun reaksiya natijasida *sis*- va *trans*- izomerlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Elektrofil birikishda esa faqat *trans*- izomer ko‘proq hosil bo‘ladi.

Kuchli oksidlovchilar ta’sirida alkinlar uchbog‘ turgan joydan parchalanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi. Ba’zan qisman oksidlanish mahsulotlari- α -diketonlarni ajratib olish mumkin.

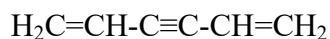


Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimerlar, siklik trimerlar va tetramerlar, chiziqli polimerlar hosil qiladi. Katalizator uchbog‘ni aktivlaydi va sikllanish reaksiyasida alkinlarning fazoviy orientatsiyasini ta’minlaydi.

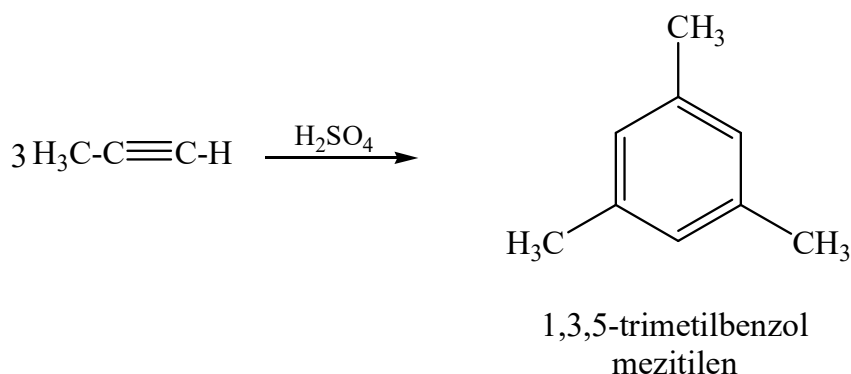
Atsetilen Cu^+ ishtirokida kislotali muhitda oson dimerlanib vinilatsetilenga aylanadi.



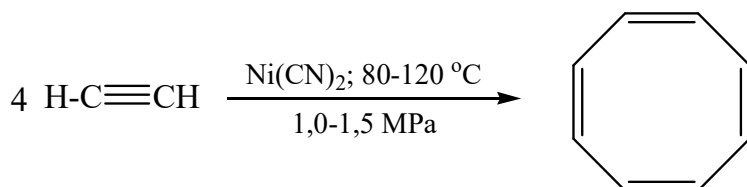
Mazkur reaksiya atsetilen molekulasini aktivlangan uchbog‘ga birikishidir. Shuningdek divinilatsetilen ham hosil bo‘ladi.



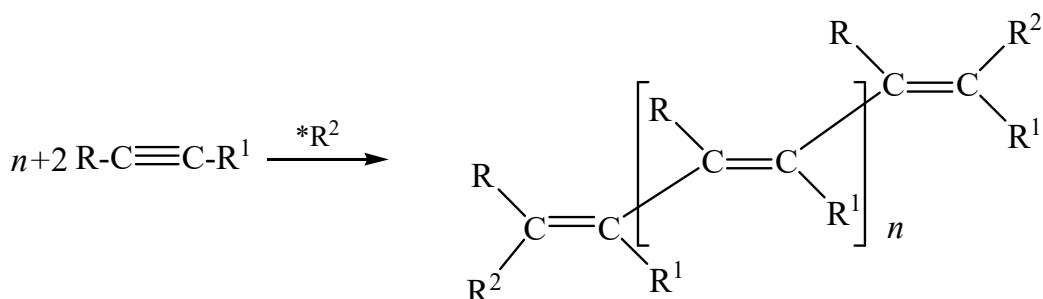
Alkinlar siklotrimerlanib benzol va uning gomologlariga aylanadi. Reaksiya yuqori temperaturada, konsentrlangan sulfat kislota yoki Cr, Ni, Co kabi metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida boradi. Atsetilen qiyinroq, almashingan atsetilenlar osonroq reaksiyaga kirishadi.



Atsetilen katalizator sirtida siklotetramerlansa siklooktatetraen, benzol yoki boshqa siklooligomerlar hosil bo'ladi (V.Reppe, 1949).

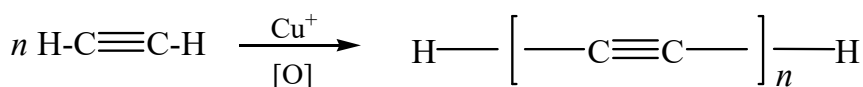


Alkinlar radikal initsiatorlar yoki osonroq maxsus metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadi. Reaksiya natijasida polienlar hosil bo'ladi.



Bunday polien sistemalar kukun yoki plyonka shaklida o'ziga xos elektrofizik xossaga, ya'ni yuqori elektr o'tkazuvchanlikka, yoritilganda elektr o'tkazuvchanlikni orttirish (fotoo'tkazuvchanlik) qobiliyatiga ega. bunday materiallar *organik yarimo'tkazuvchilar* deyiladi. Ularga xlor bug'lari yoki AsF₅ kabi kuchli elektronakseptor birikmalar bilan ishlov berilsa elektr o'tkazuvchanlik keskin ortadi va material ma'lum temperatura oralig'ida metall xossalariga ega bo'lib qoladi (organik yoki sintetik metallar).

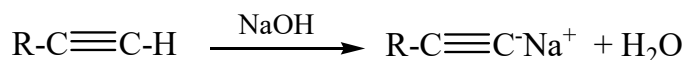
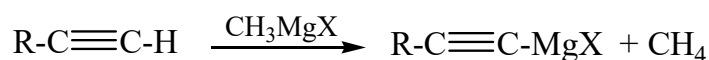
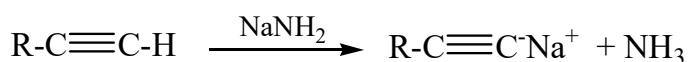
Atsetilen Cu⁺ va oksidlovchilar ishtirokida o'ziga xos polimerlanish reaksiyasiga kirishadi.



Polimer molekulasida deyarli sp-gibridlangan uglerod atomlaridan iborat. Polimer zanjirida kumulirlangan qo'shbog'lar mavjudligi aniqlangan: ...=C=C=C=C=C=... Ushbu polimer *karbin* deb ataladi va olmos va grafit kabi uglerodning allotrop shakli sifatida qaralishi mumkin.

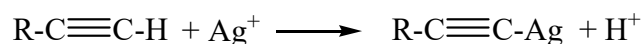
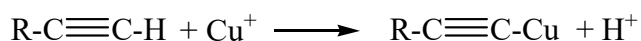
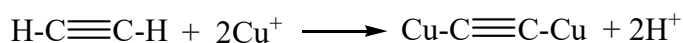
C-H bog'ining qutblangan bo'lganligi uchun kuchli asoslar ta'sirida atsetilenid-ion hosil bo'ladi.

Kuchli asos sifatida natriy amidi, metallorganik birikmalar, ba'zan ishqorlarning konsentrlangan eritmaları olinadi.



Ishqoriy muhitda atsetilenidlar juda oz miqdorda hosil bo'ladi. Alkinlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyasi 1902 yilda J.Iotsich tomonidan ochilgan.

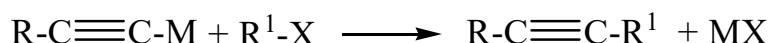
Og'ir metallar kam eruvchan atsetilenidlar hosil qiladi. Masalan Cu^+ eritmasidan atsetilen qo'ng'ir rangli cho'kma tushadi. Bir almashingan atsetilenlar sariq rangli mis atsetilenidlar hosil qiladi. Kumush atsetilenidlar rangsiz bo'ladi.



Mis va ayniqsa kumush atsetilenidlari termik beqaror birikmalardir. Atsetilen hosilalari portlovchi moddalardir.

Atsetilenidlarda uglerod-metall bog'i metallning tabiatiga ko'ra har xil qutblanishi mumkin. Natriy atsetilenidlarda ion bog', magniy atsetilenidlarda kuchli qutblangan bog', mis va kumush atsetilenidlarda kam qutblangan bog' mavjud. Shuning uchun ularning reaksiya qobiliyati kuchsiz va suvli eritmalaridagina hosil bo'ladi. Mis va kumush atsetilenidlarning kam eruvchanligiga molekulalararo donor-akseptor bog'larning hosil bo'lishiga ham bog'liq. Atsetilenidlar turli reaksiyalarda qo'llaniladi.

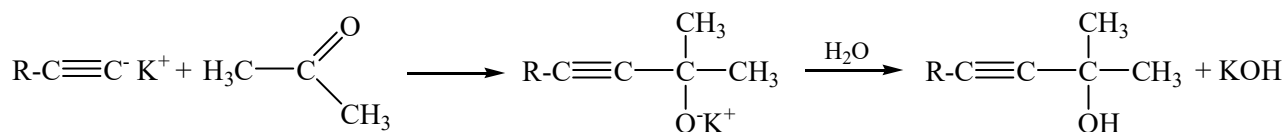
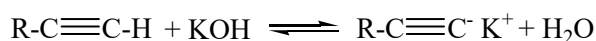
Atsetilenidlar galogenalkanlar bilan nukleofil reagentlar sifatida reaksiyaga kirishadi va almashingan atsetilenlarni hosil qiladi.



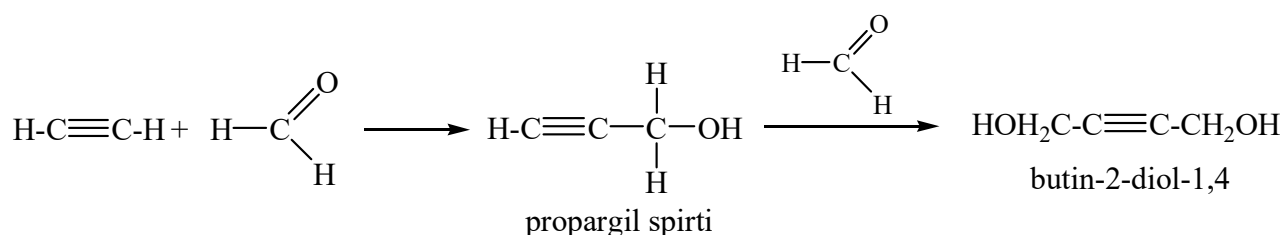
Reaksiya uchun, ayniqsa ioduglevodorodlar bilan boradigan reaksiyalarda mis atsetilenidlarini qo'llash mumkin. Iodarenlar faqat mis atsetilenidlar bilan reaksiyaga kirishadi. Pd tuzlari ishtirokida alkinlar galogenuglevodorodlar bilan bevosita reaksiyaga kirishadi.

$\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ tipidagi alkinlar ishqoriy muhitda galogenlansa $\text{R-C}\equiv\text{C-X}$ ko'rinishidagi birikmalar hosil bo'ladi.

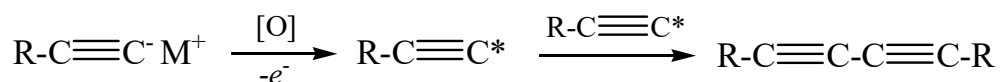
Atsetilen va biralmashingan atsetilenlar o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliy ishtirokida aldegidlar va ketonlarning karbonil guruhiga birikadi. Reaksiya natijasida to'yinmagan spirtlar hosil bo'ladi (A.Favorskiy).



Atsetilenning suvli muhitda mis atsetilenid ishtirokida bosim ostida formaldegid bilan reaksiyasi keng qo'llaniladi (V.Reppe).



Atsetilenid-ion oksidlanib alkinil radikaliga aylanadi. Dimerlanish natijasida *diinlar* hosil bo'ladi.



Amalda reaksiya havo kislorodi ta'sirida Cu^+ tuzlari ishtirokida boradi. Bunday turdagi reaksiyalarga atsetilendan karbin hosil bo'lish reaksiyasini misol qilish mumkin.

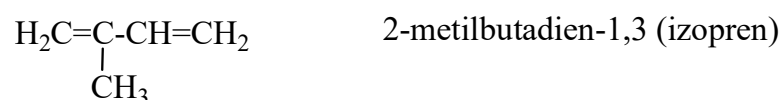
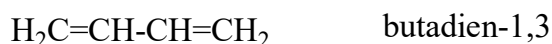
ALKADIENLAR

Ikkita qo'shbog' tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar alkadienlar deyiladi. Alkadienlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Ushbu formulaga alkinlar ham to'g'ri keladi.

Alkadienlar molekulasida qo'shbog'lar har xil joylashishi mumkin. Qo'shbog'lari bitta uglerod atomida yonma-yon joylashgan birikmalar alkadien-1,2 lar yoki allenlar deyiladi. Bunday joylashgan qo'shbog'lar *kumulirlangan bog'lar* deyiladi.



Alkadien molekulasidagi qo'shbog'lar o'rtasida bitta oddiy bog' bo'lishi mumkin:

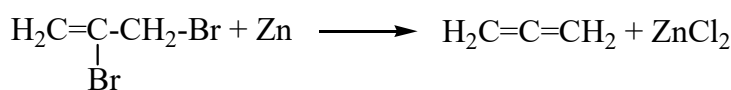


Bunday alkadienlar *bog'langan dienlar* deyiladi.

Qo'shbog'lar 1,4-, 1,5-, 1,6- va x.k. tartibda joylashgan dienlar ham ma'lum.

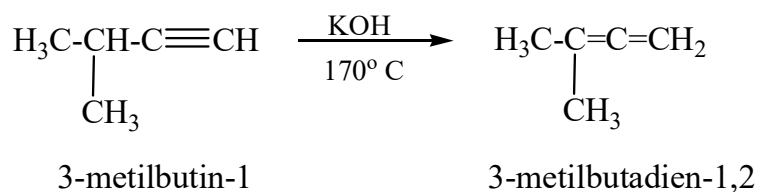


Allenlar digalogenalkenlarni rux metalli ishtirokida degalogenlab olinishi mumkin:



2,3-dibrompropen

Ba'zan allenlar alkinlarni ishqor ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo'ladi:

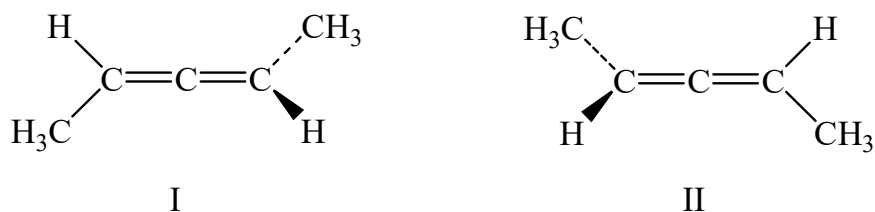


Allenlarning dastlabki ikkita vakili kuchsiz hidli rangsiz gazlar, yuqori vakillari esa suyuq moddalardir.

Allen molekulasidagi to'rtta vodorod atomi bitta tekislikda joylashmagan, balki o'zaro perpendikulyar tekisliklarda yotadi. Uglerod atomlaridan ikkitasi sp^2 , o'rtadagisi sp gibridlangan.

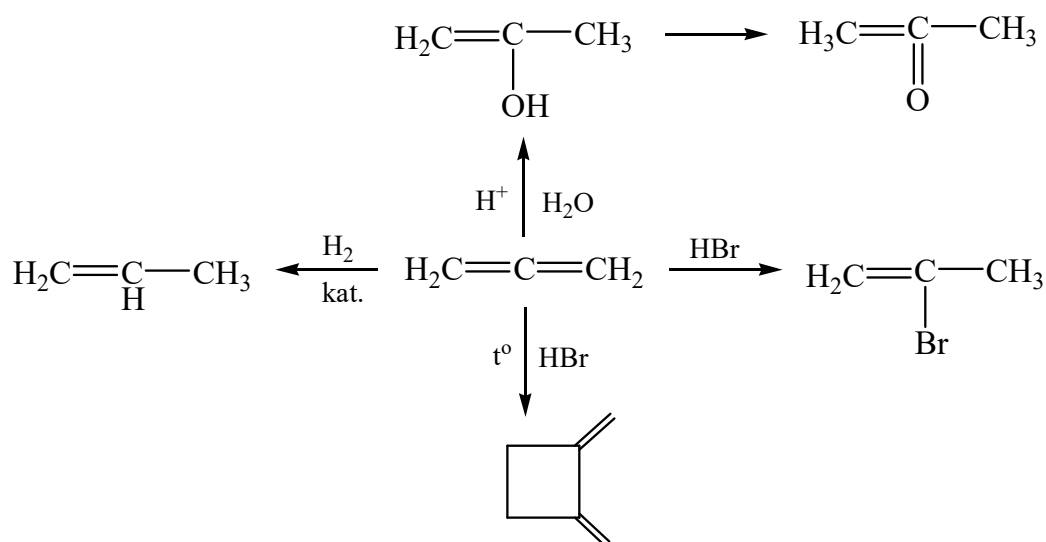


Ikki almashingan allenlar stereoizomerlar hosil qiladi:



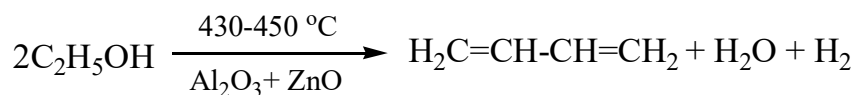
Birinchi struktura ikkinchisining ko'zgu aksi hisoblanadi. Ushbu molekularlar xiraldir.

Allenlar har xil kimyoviy reaksiyalarga, asosan birikish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu jihatdan alkenlarga o'xshaydi. sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari elektrofil markaz hisoblanadi.



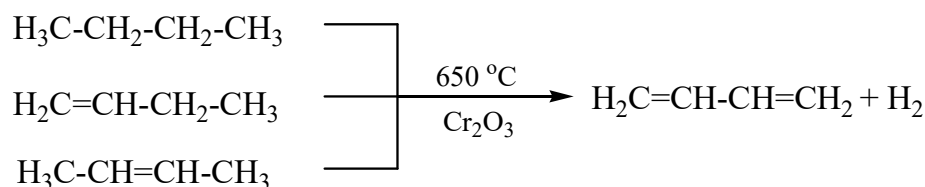
Qizdirilganda, ayniqsa ishqor ishtirokida allenlar atsetilenlarga qayta gruppalanishi mumkin. Yuzaga kelgan muvozanatning holati komponentlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Alkadien-1,3 lar alkanlardan, alkenlardan, galogenli hosilalardan, spirtlardan va glikollardan olinishi mumkin.

Butadien-1,3 ni olishning birinchi sanoat metodi etil spirtini gaz fazasida katalizator ishtirokida termik qayta ishlashga asoslangan (S.Lebedev, 1927 y.).

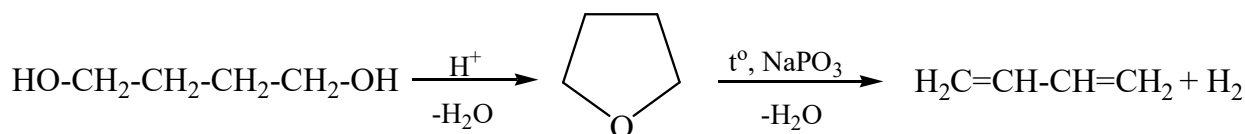
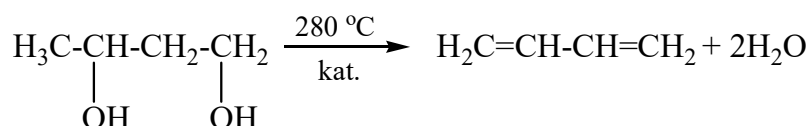


Reaksiya unumi unchalik katta emas. Taxmin qilinishicha katalizator sirtida etil spirti degidridlanib sirka aldegidga aylanadi, u o'z navbatida aldol kondensatsiyasiga uchraydi va hosil bo'lgan aldol keyingi o'zgarishlarga uchraydi.

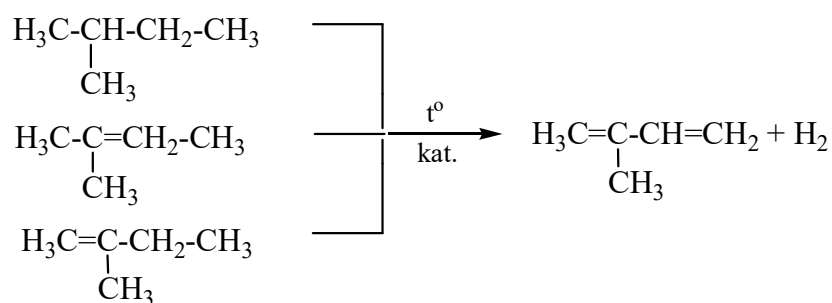
Butadien-1,3 olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan butan-buten fraksiyasini degidridlash qo'llaniladi:



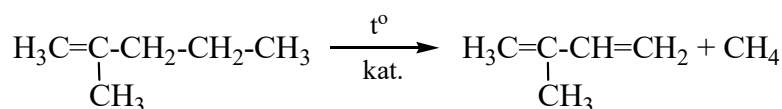
Butadien-1,3 olish uchun glikollardan, masalan butandiol-1,3 yoki butandiol-1,4 dan foydalanish mumkin (V.Reppe).



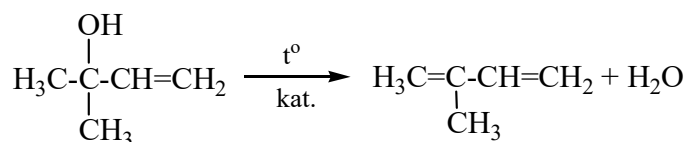
Izopren olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan izopentan-izopenten fraksiyasini degidrogenlanadi:



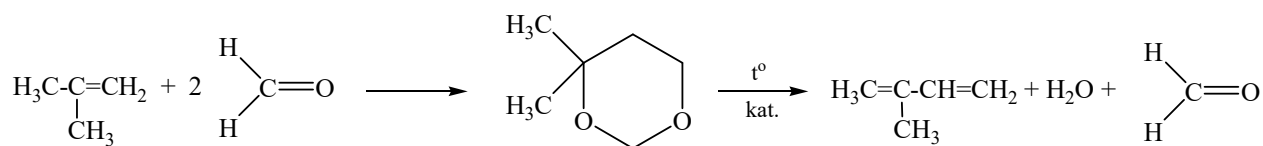
Izopren 2-metilpenten-1 (propenning dimeri) ni katalitik parchalab olish ham mumkin:



Izopren tuo'yinmagan spirtni, masalan 2-metilbuten-3-ol-2 ni degidratlanishidan oson hosil bo'ladi:

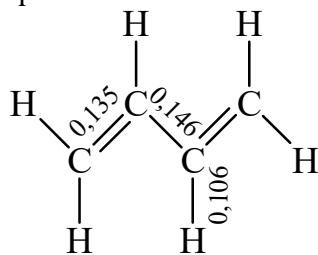


Izopren olishning sanoat metodalaridan biri izobutilen va foramaldegiddan olinadigan geterotsiklik birikma – 4,4-dimetil-1,3-dioksanni katalitik parchalashga asoslangan:



Alkadien-1,3 lar rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir. Alkadien-1,3 lar yuqori molekulyar refraksiyaga ega. Masalan izopren uchun $R_{\text{exp}}=25,22$ ga teng. Bu kattalik hisoblab topilganda $R_{\text{naz.}}=8R_{\text{C-H}} + 2R_{\text{C=C}} + 2R_{\text{C-C}}=20,89$ chiqadi, ya'ni refraksiyaning ekzaltatsiyasi kuzatiladi: $R_{\text{exp}} - R_{\text{naz}} = 4,33$. refraksiya ekzaltatsiyasi elektron sistema qutblanuvchanligining ortishi bilan bog'liq bo'lib, bu bog'langan qo'shbog'lar sistemasi uchun xarakterlidir.

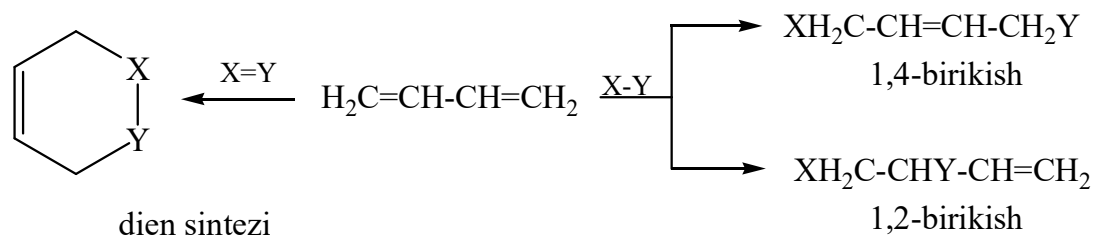
Alkadien-1,3 lar molekulasining hosil bo'lish energiyalarini eksperimental qiymatlari bilan bog'lar termokimyoviy energiyalarining yig'indisi taqqoslanganda eksperimental qiymatlar 13-16 kJ/ mol ko'proq chiqadi. Energiyalar orasidagi bu farq bog'langan sistemaning hosil bo'lishida bog'lanmagan sistema hosil bo'lishiga qaraganda ko'proq energiya ajralib chiqishini ko'rsatadi, ya'ni bog'langan sistemalar barqarorroq ekanligi kelib chiqadi. Bunday energiya *bog'langanlik (delokallanish, rezonans) energiyasi* deyiladi. Butadien-1,3 molekulasidagi barcha atomlar bitta tekislikda yotadi. Qo'shbog'lar oddiy bog'ga nisbatan asosan *trans*-holatda joylashadi. C-C bog'larining uzunligi etilen va etandagi shunday bog'larning uzunligidan farq qiladi.

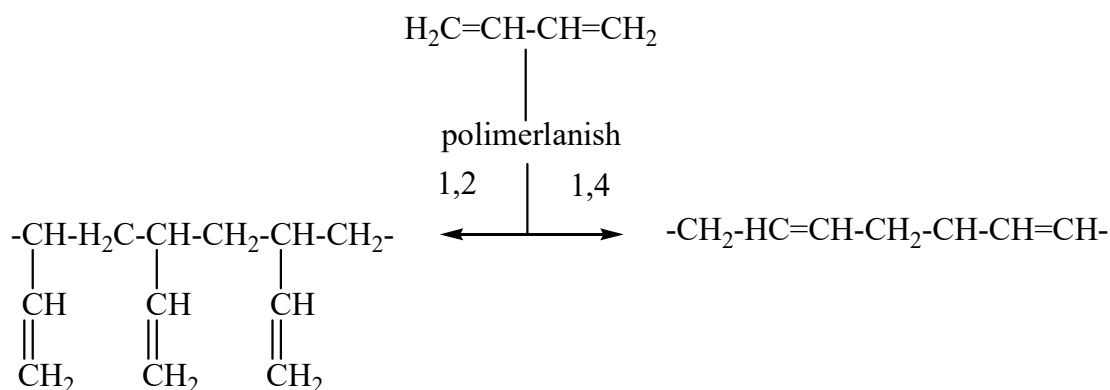


Butadien-1,3 molekulasida elektron zichliklar chetki uglerod atomlarida yuqoriroq. Shuning uchun elektrofil yoki nukleofil reagentlar birinchi navbatda 1- yoki 4-uglerod atomlariga hujum qiladi. Har bir atomdagi π -elektron zichligi yig'indisi birga teng, π -bog' tartibi birdan kichik, oddiy bog'niki esa noldan ancha katta. Bog' tartibi butadien sistemasidagi bog'larning sezilarli darajada tenglashishidan dalolat beradi.

Butadien-1,3 ning ionlanish energiyasi (9,1 eV) etilenning ionlanish energiyasi (10,5 eV) dan kam.

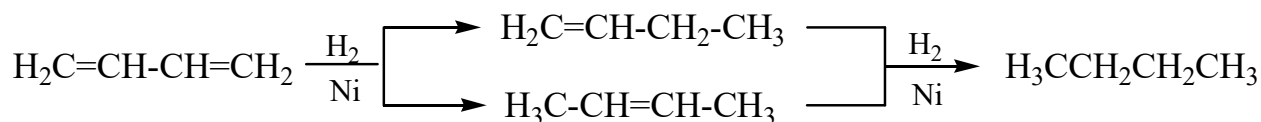
Alkadien-1,3 lar asosan birikish reaksiyalariga, jumladan polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.



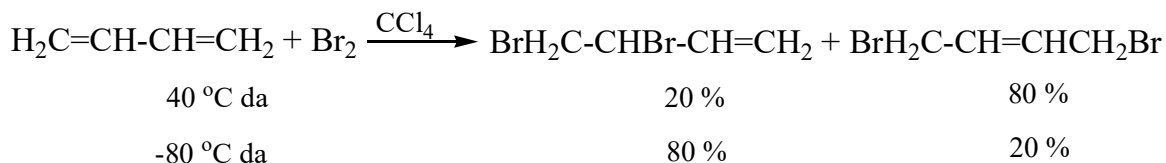


Alkadien-1,3 larning o'ziga xos xususiyati shundaki, birikish reaksiyasi 1,2- yoki 1,4- tarzida borishi mumkin. Hosil bo'ladigan izomerlarning nisbati reaksiya temperaturasi, erituvchi va reagent tabiatiga bog'liq.

Alkadien-1,3 lar katalitik gidridlanganda alkenlar, keyin alkanlar hosil bo'ladi:

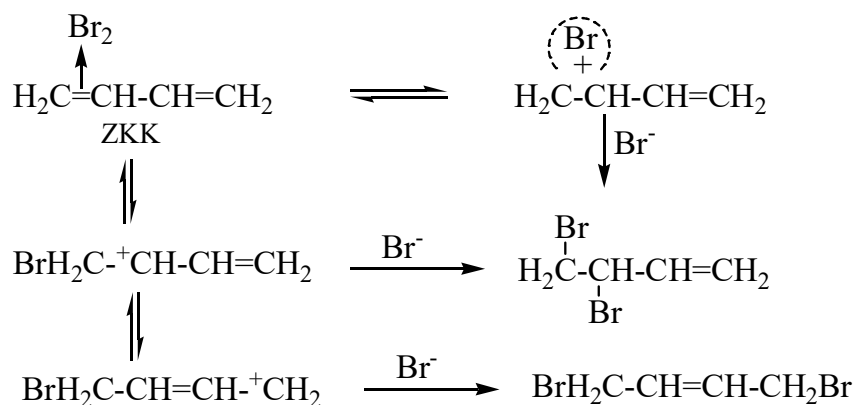


Alkadien-1,3 larga galogenvodorodlar, galogenlar va boshqa elektrofil reagentlar birikishi mumkin. Bunday reaksiyalar odatda yonaki jarayon polimerlanish reaksiyalari bilan boradi. Birikish reaksiyasi natijasida ham 1,2-, ham 1,4- birikmalar hosil bo'ladi. Masalan butadien-1,3 bromlanganda 3,4-dibrombuten-1 va 1,4-dibrombuten-2 aralashmasi hosil bo'ladi. Ularning nisbati reaksiya temperaturasiga bog'liq.



Past temperaturalarda hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning kinetik nazorat qilinadigan mahsuloti). Yuqori temperaturalarda termodinamik barqarorroq bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning termodinamik nazorat qilinadigan mahsuloti).

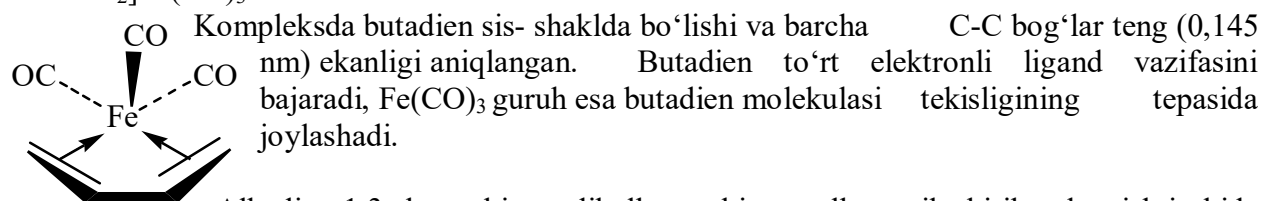
“Kinetik nazorat” tushunchasi reaksiya mahsulotlarining nisbati ularni hosil bo'lishga olib boradigan parallel reaksiyalarning nisbiy tezligiga bog'liqligini ko'rsatadi. “Termodinamik nazorat” tushunchasi esa reaksiya mahsulotlarining nisbati ularning o'zaro bir-biriga aylanishi yoki oraliq mahsulotlarning o'zaro bir-biriga aylanishi muvozanat konstantasi bilan belgilanadi. Birikish reaksiyasi zaryad ko'chirish kompleksi (ZKK) hosil bo'lishi orqali boradi. Ushbu kompleks alkenlar kabi oxirgi mahsulotga aylanishi mumkin. Bunday holatda faqat 1,2-birikish mahsulotgina hosil bo'ladi. ZKK barqarorlashgan karbokationga aylanishi ham mumkin. Bunda 1,2- va 1,4- birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Yuqori temperaturada va qutbli erituvchilarda oraliq karbokationning hosil bo'lish ehtimoli ko'proq:



Alkadien-1,3 lar tuzlar va metallarning karbonillari bilan oson komplekslar hosil qiladi. Masalan butadienning platina tuzlari bilan π -kompleksi oson hosil bo'ladi: $\text{K}_2[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$.

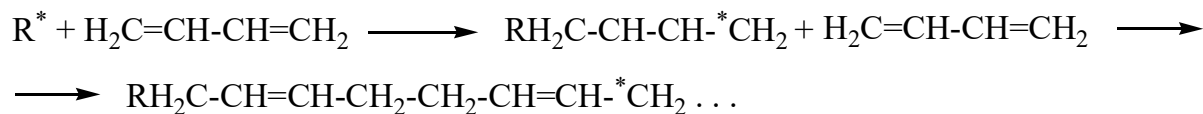
Mis (I) xloridning butadien bilan hosil $((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_2)$ qilgan kompleksi katta amaliy ahamiyatga ega. Ushbu birikma gaz aralashmalaridan butadienni ajratib olish uchun qo'llaniladi. Kompleks parchalanganda toza butadien hosil bo'ladi. Izopren ham shunga o'xshash kompleks hosil qiladi. Yuqoridagi komplekslarda butadien ikki atom metall bilan bog'lanadi.

Butadien temir karbonillari bilan barqaror π -komplekslar hosil qiladi: $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]\text{Fe}(\text{CO})_3$.



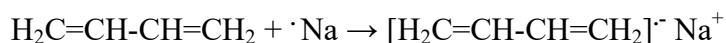
Alkadien-1,3 lar erkin radikallar yoki metallorganik birikmalar ishtirokida polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Polimerlanish erkinradikal yoki anion mexanizmi bo'yicha boradi. Ishqoriy metallar ishtirokida anion-radikal mexanizm bo'yicha boradi. Polimerlanish reaksiyasi kation mexanizm bo'yicha borishi ham mumkin.

Polimerlanish reaksiyasida faol erkin radikal alkadien-1,3 molekulasiga birikib allil tipidagi yangi radikalni hosil qiladi. U o'z navbatida alkadienning boshqa molekulasini birlashtirishi mumkin. Shunday qilib polimerlanish zanjiri paydo bo'ladi:



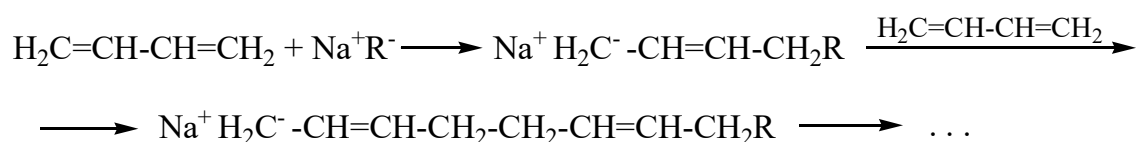
Orada hosil bo'ladigan erkin radikalda toq elektron delokallashadi.

Erkin radikallar dimerlanish yoki disproporsiyalanish natijasida reaksiya muhitidan yo'qoladi. Erkin radikallar peroksidlarni parchalab hosil qilinadi. Natriy metalli ishtirokida reaksiya anion-radikal mexanizm bo'yicha boradi. Butadienning anion-radikali natriyning butadien bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi, natriy kuchli elektronodonor sifatida ishtirok etadi.



Toq elektron butadienning erkin molekulyar orbitali hisobiga delokallashadi. Birinchi va to'rtinchi uglerod atomlarida elektron zichlik yuqori bo'ladi. Anion-radikal boshqa butadien molekulasiga birikadi va radikal mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyasiga sabab bo'ladi. Polimerlanish reaksiyasi odatda metall sirtida ketadi.

Polimerlanish reaksiyasini metallorganik birikmalar ham boshlab beradi. Masalan, natriy- yoki litiyorganik birikmalar karbanion mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyasini initsirlyadi.



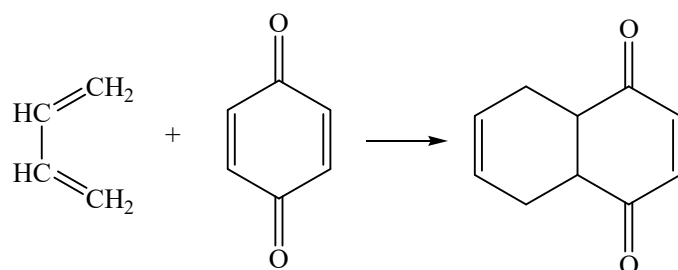
Karbanion allil tipidagi bog‘langan zarracha hisoblanadi. Karbanion mexanizm bo‘yicha polimerlanish reaksiyalari alkadien-1,3 larga nukleofil birikish reaksiyalariga kiradi.

Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida alkadien-1,3 lar oson polimerlanadi va stereoregulyar polimerlarga aylanadi. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida asosan *sis*-polialkadianlar hosil bo‘ladi.

Erkin radikal mexanizm bo‘yicha polimerlanish jarayonida noregulyar strukturali polimerlar hosil bo‘ladi.

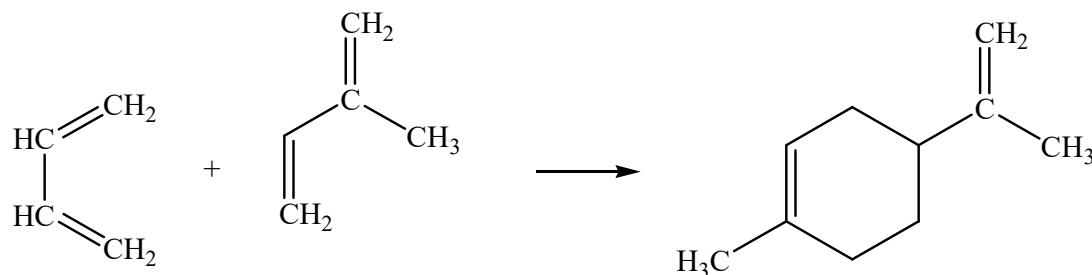
Alkadien-1,3 lar alkenlarning hosilalari bilan birgalikda polimerlanganda *sopolimerlanish* reaksiyasi boradi va aralash zanjirli polimerlar –*sopolimerlar* hosil bo‘ladi.

Alkadien-1,3 lar qo‘shbog‘ yoki uchbog‘ga birikishi mumkin. Reaksiya natijasida siklik birikma hosil bo‘ladi ([2+4] siklobirikish). Reaksiya ayniqsa faollangan qo‘shbog‘li (donor yoki akseptor o‘ribosar tutuvchi) birikmalar bilan oson ketadi. Bunday reaksiya birinchi marta 1928 yilda O.Dils va K.Alder tomonidan butadienni *p*-benzoxinon va malein angidridi bilan o‘zaro ta’sir etishi jarayonida kuzatilgan.



Reaksiya *dien sintezi* yoki *Dils-Alder reaksiyasi* deb yuritiladi.

Ikki xil alkadien-1,3 o‘rtasida dien sintezi reaksiyasini amalga oshirish ham mumkin. Masalan izopren siklik dimer-dipenten hosil qiladi.



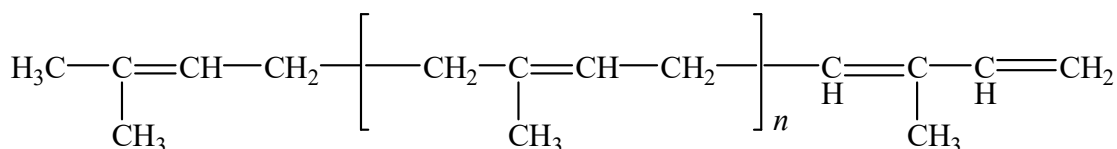
Ba’zan dien sintezi qaytar bo‘lishi mumkin (retrodien sintezi). Birikish mahsuloti qizdirilganda parchalanadi.

KAUCHUK

Tabiiy kauchuk past temperaturalarda elastik, yuqoriroq temperaturalada plastik massa ko‘rinishida bo‘ladi. Uni braziliya geveyasining (*Hevea brasiliensis*) lateksining sutsimon sharbatidan olinadi. Ushbu sharbat tarkibida kauchuk emulsiya ko‘rinishida uchraydi. Emulsiyani qizdirib kauchuk xom-ashyosi olinadi. Geveyadan kauchuk olish qadimdan mahalliy hindularga ma’lum bo‘lgan. Kauchukning xossalarini birinchi marta fransuz tadqiqotchisi Sh.Kondamin batafsil tavsiflab bergan (1735). 1823 yilda K.Makintosh kauchukdan amalda foydalanish yo‘lini topgan. U gazlamalarga kauchuk eritmasini shimdirib suv o‘tmaydigan material olishga muvaffaq bo‘lgan. Ch.Gudirning kashfiyoti katta ahamiyatga ega bo‘lgan. U

kauchukka oltingugurt va oltingugurt birikmalari bilan ishlov berilganda juda yaxshi mexanik xossalarga ega bo'lgan material-*rezina* hosil bo'lishini aniqlagan (1839). Kauchukdan rezina olish jarayoni *vulqonlash* (*vulkanizatsiya*) deb atalgan.

Kauchukning tuzilishini aniqlash va sintetik kauchuk olish metodlarini ishlab chiqish uchun 100 yildan ortiq vaqt ketgan. 1826 yilda M.Faradey kauchuk faqat uglerod va vodoroddan iborat ekanligini aniqlagan. 1860 yilda G.Vilyams kauchukni quruq haydab izopren olgan. Kauchukning to'liq tuzilishi 1924 yilda nemis kimyogari G.Shtaudinger aniqlagan. Kauchuk izoprenning polimeri bo'lib chiqqan.



$n=1500\ldots 2200$ (mol. massasi 100000...150000)

Tabiiy kauchuk har xil molekulyar massali poliizopren molekulalari aralashmasidan iborat. Rentgenostruktura analizi asosida tabiiy kauchuk *sis*-poliizopren tuzilishiga ega ekanligi aniqlangan. Tabiatda *guttapercha* deb ataladigan *trans*-poliizopren ham uchraydi. Guttaperchanning mexanik xususiyatlari kauchuknikidan ko'ra yomonroq.

1878 yildan boshlab sintetik kauchuk olish maqsadida alkadien-1,3 larni polimerlash reaksiyalari o'rganila boshlangan. Chunki o'sha vaqtda kauchuk yuqori molekulyar to'yinmagan uglevodorod ekanligi ma'lum edi. 1916 yilgacha Na va K ishtirokida, hamda erkin radikallar ishtirokida suyultirilmagan alkadien-1,3 lar uchun va suvli emulsiyalari uchun polimerlash reaksiyalarining turli xil usullari ishlab chiqilgan. Lekin sanoat miqyosida sintetik kauchuk ishlab chiqarish uchun sanoat miqyosida alkadien-1,3 lar olish metodlarini ishlab chiqish kerak edi.

1916 yilda Germaniyada 2,3-dimetilbutadiendan sintetik kauchuk olishning sanoat metodi ishlab chiqilgan. Lekin olingan kauchukning xossalari yaxshi chiqmaganligi uchun hozirda ishlab chiqarilmaydi.

Butadien kauchuk olishning birinchi sanoat metodi 1927 yilda sobiq SSSR da S.Lebedev tomonidan ishlab chiqilgan. Butadien etil spirtidan olingan, polimerlash reaksiyasi Na ishtirokida o'tkazilgan. 1931 yilda tajriba namunasi tayyorlangan, 1932 yilda esa sanoat miqyosida ishlab chiqarish boshlangan. Germaniyada asosan butadienni stirol bilan sopolimeri olingan.

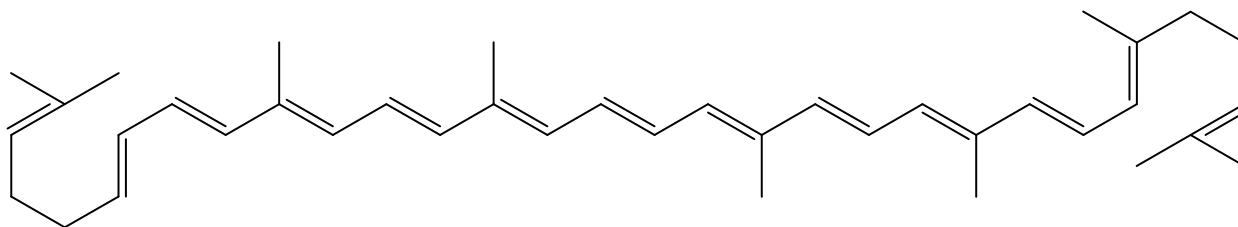
1950 yildan boshlab stereoregulyar kauchuk olish metodlari o'rganila boshlangan. Birinchi marta izoprenni Li ishtirokida stereoregulyar polimerlanishini rus olimi A.Korotkov o'rgangan. Keyingi yillarda Sigler-Natta katalizatorlari yordamida stereoregulyar poliizopren olishning sanoat metodi ishlab chiqilgan.

Hozirgi paytda izopren va butadien kauchuklaridan tashqari xlorpren, ftorpren kauchuklari, butadien-stirol, butadien-nitril va boshqa sopolimer kauchuklar ham olinadi.

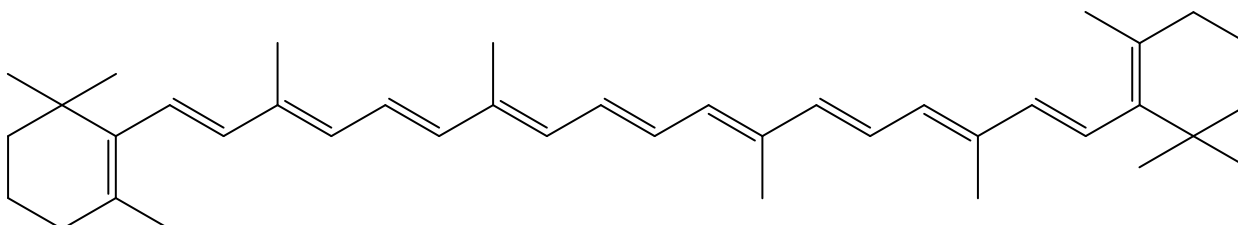
POLIENLAR

Bir nechta qo'shbog' tutuvchi uglevodorodlar *polienlar* deyiladi. Ajratilgan qo'shbog'li polienlarga kauchuk makromolekulasini misol qilish mumkin. Ko'plab polienlar va ularning hosilalari tabiiy mahsulotlar tarkibida uchraydi.

Pomidor tarkibida polien birikma-*likopin* ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) uchraydi. U pomidor mevasiga qizil rang beradi. Likopin boshqa tabiiy mahsulotlar tarkibida ham topilgan. Likopinning tuzilishi 1931 yilda P.Karrer tomonidan aniqlangan.



Tabiatda ko'p uchraydigan polienlardan biri β -karotin ($C_{40}H_{56}$) hisoblanadi. Uning tuzilishini ham P.Karrer aniqlagan (1931).



Organizmida β -karotindan muhim biologik faol modda-A vitamini (retinol) hosil bo'ladi. Bog'langan qo'shbog'li polien molekulasidagi π -elektronli sistema harakatchan bo'lganligi uchun molekulaning ionlanish energiyasi va qo'zg'olish energiyasi kamayadi. Shuning uchun ko'plab polienlar rangli moddalar hisoblanadi. Bog'langan qo'shbog'li polienlar har xil reagentlarning ta'siriga chidamli bo'ladi. Ular polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi. Kimyoviy o'zgarishlar faqat molekulaning chetki qismlarida boradi.

UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI.

Galogenuglevodorodlarni uglerod-galogen bog'idagi uglerod atomining gibridlanish turiga qarab shartli ravishda uch guruhga bo'lish mumkin:

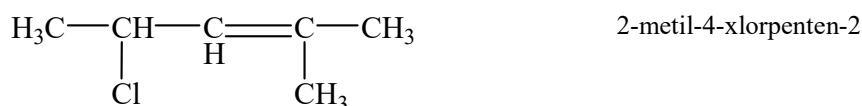
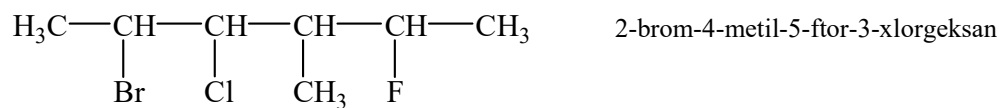
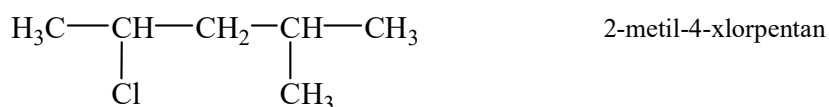
sp^3 -uglerod-galogen bog'i tutuvchi birikmalar;

sp^2 -uglerod-galogen bog'i tutuvchi birikmalar;

sp -uglerod-galogen bog'i tutuvchi birikmalar;

Bunday sinflash galogenuglevodorodlarning xossalari to'g'ri keladi.

sp^3 -Uglerod-galogen bog'i tutuvchi birikmalar. Bunday turdagi birikmalarga galogenalkanlar, alkil guruhida galogen atomi tutuvchi galogenalkanlar, galogenalkinlar, galogenarenlar kiradi. Galogenuglevodorodlar umumiy qoida bo'yicha nomlanadi. Masalan,



Sodda galogenuglevodorodlar uglevodorod qoldig'i asosida nomlanadi. Masalan,

CH_3F	Metilflorid
CH_3Cl	Metilxlorid
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Etilbromid
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	Etiliodid
CH_2Cl_2	Metilensexlorid
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	Benzilxlorid
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	Benzilidenxlorid

Ayrim galogenuglevodorodlar ko'proq tarixiy nomi bilan nomlanadi. Masalan,

CHCl_3	Xloroform
CHBr_3	Bromoform
CHI_3	Iodoform

To'la almashingan galogenuglevodorodlarni nomlash uchun uglevodorod nomiga *per-* old qo'shimchasi qo'shiladi. Masalan,

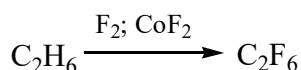
C_2F_6	Perftoretan
C_3Cl_8	Perxlorpropan

Galogenuglevodorodlar uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenidlar yoki galogenlar biriktirib, kislorodli birikmalarni galogenlab olinishi mumkin.

Uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlash yo'li bilan sanoatda fluor-, xlor- va bromuglevodorodlar olinadi. To'g'ridan-to'g'ri iodlash reaksiyasi ma'lum emas.

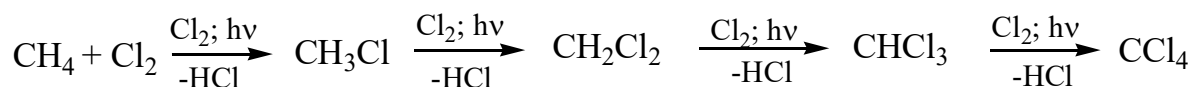
Fluor alkanlar bilan juda shiddatli, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishadi. Chunki reaksiya natijasida katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Shuning uchun alkanlarni fluorlash uchun fluor azot bilan suyultiriladi, reaksiya ajralib chiqayotgan issiqlikni kamaytirish uchun mis to'r bilan jihozlangan maxsus reaktorda o'tkaziladi.

Fluor tashuvchi moddalar sifatida CoF_2 , AgF , MnF_2 kabi fluoridlardan foydalaniladi. Fluor ta'sirida alkanlarni fluorlovchi CoF_3 , AgF_2 , MnF_4 hosil bo'ladi. Shunday yo'l bilan perfluoralkanlar olinadi.



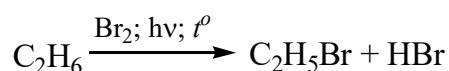
Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi.

Alkanlar UB-nur yoki temperatura ta'sirida xlorlanadi. Metan va xlorning ekvimolyar aralashmasi portlashi mumkin. Shuning uchun xlorlash reaksiyasi UB lampali reaktorda, mo'l miqdordagi alkan bilan o'tkaziladi. Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha bosqichma bosqich boradi.

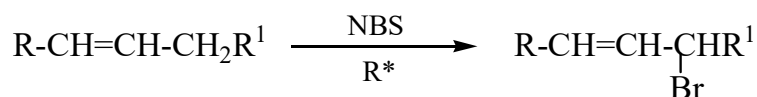


Uchlamchi uglerod atomidagi vodorod osonroq, ikkilamchi uglerod atomidagi vodorod qiyinroq almashadi. Alkenlar xlorlanganda xlor qo'shbog'ga birikadi. Alkilarenlar xlorlanganda xloralkilarenlar hosil bo'ladi.

Alkanlarni bromlash reaksiyasi UB-nur va temperatura ta'sirida boradi.



Almashigan alkenlar maxsus bromlovchi reagentlar ta'sirida erkin radikal initsiatorlar ishtirokida allilbromidlar hosil qiladi.

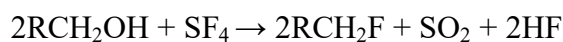


Alkilarenlar bromlanganda yon zanjir bromlanib, bromalkilarenlar hosil bo'ladi.

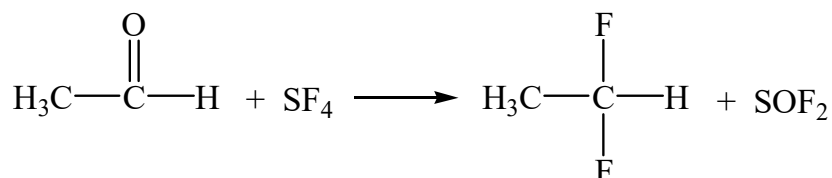
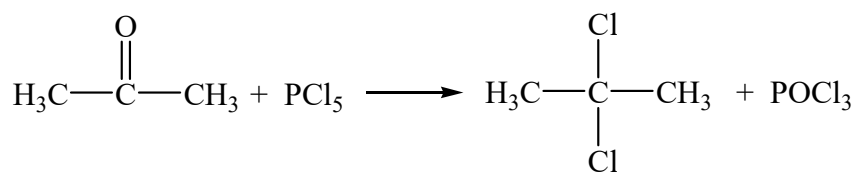
Alkenlar va alkinlarga galogen biriktirilganda har xil birikish mahsulotlari chiqadi. HCl, HBr, HI, Cl₂, Br₂ bilan reaksiya oson ketadi. I₂ bilan reaksiya sekin boradi. Odatdagi sharoitda HF bilan boradigan reaksiya yaxshi natija bermaydi. Suvsiz HF ishlatilganda reaksiya yaxshi unum bilan boradi.

Har xil galogenlovchi reagentlar ta'sirida karbonil birikmalardagi kislorod atomini, spirtlardagi OH guruhini galogenga almashtirish mumkin.

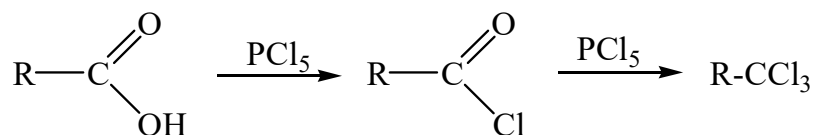
Spirtlardagi OH guruhini galogenga almashtirish uchun galogenvodorodlar yoki fosfor va oltingugurt galogenidlari, masalan PCl₃, PCl₅, POCl₃, PBr₃, PBr₅, PI₃, SOCl₂, SF₄ ta'sir ettiriladi.



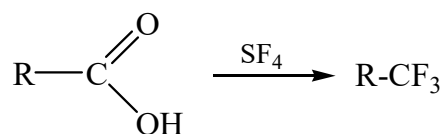
Aldegidlar va ketonlarni galogenlash PCl₅, PBr₅ va SF₄ ta'sirida qizdirish bilan olib boriladi.



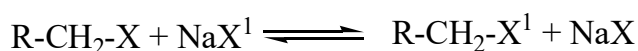
Karbon kislotalar PCl₅ ta'sirida xlorangidridlarga hosil qiladi. Ular faqat yuqori temperaturada va bosim ostida trixloruglevodorodlarga aylanadi.



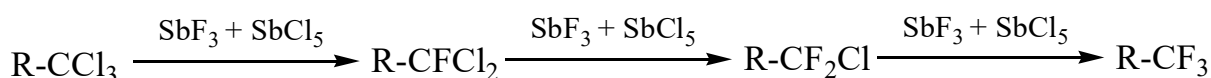
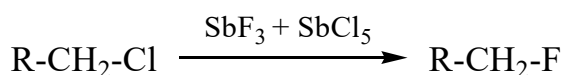
Karbon kislotalar bosim ostida va yuqori temperaturada SF_4 bilan reaksiyaga kirishib trifloruglevodorodlarni hosil qiladi.



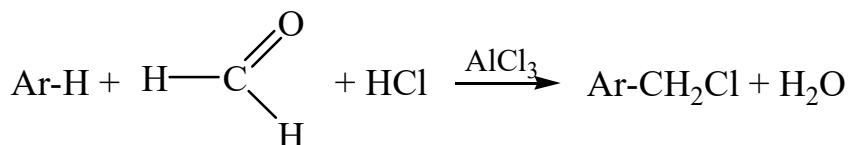
Galogenuglevodorodlarning metall galogenidlari bilan ta'sirlashuv natijasida bitta galogen atomi ikkinchisiga almashadi. Reaksiya qaytar bo'lib galogenid-ionning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan muvozanat ham o'zgarishi mumkin.



Ushbu reaksiya asosan fluor- va iodbirikmalar olish uchun qo'llaniladi. Ftorhosilalar olish uchun surma florididan foydalaniladi. Ko'pincha SbF_3 va SbCl_5 aralashmasi ishlatiladi.



Arenlar formaldegid va vodorod galogenidlar (HCl , HBr) bilan katalizatorlar (AlCl_3 , ZnCl_2) ishtirokida reaksiya kirishib galogenmetilarenlar hosil qiladi.



Arenlarni galogenmetillash aromatik xalqada boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyasiga misol bo'ladi. Bu reaksiyada gidroksimetil-kation elektrofil zarracha hisoblanadi.

Galogenuglevodorodlar odatdagi sharoitda rangsiz, o'ziga xos hidli gazsimon moddalar yoki suyuqliklardir. Suvda deyarli erimaydi. Aksariyat suyuq galogenuglevodorodlar suvdan og'ir. Ayrim poligalogenidlar rangsiz kristall moddalar, poliodbirikmalar esa sarg'ish rangga ega.

Ayrim galogenalkanlarning fizik kattaliklari

Birikma	T_s °C	T_Q °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3F	-141,8	-78,6	0,877 (-79 °C)	
CH_3Cl	-141,8	-24,2	0,991 (-25 °C)	
CH_3Br	-93,6	3,6	1,732 (0 °C)	
CH_3I	-66,1	42,5	2,279	1,5293
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	-143,2	-37,7	0,816 (-37 °C)	1,3057 (-40 °C)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	-138,7	12,2	0,921 (0 °C)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	-119	38,2	1,430	1,4239
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	-108,5	72,2	1,993	1,5222

CHCl ₃	-63,5	61,3	1,488	1,4455
CF ₄	-184	-128	1,96 (-184 °C)	1,4237
CCl ₄	-22,8	76,8	1,595	1,4603
C ₂ H ₄ Cl ₂	-35,6	83,5	1,26 (<i>d</i> ₄ ¹⁵)	1,4476 (<i>n</i> _D ²⁵)

Galogenuglevodorodlarning qaynash temperaturasi uglerod va galogen atomi sonining ko‘payishi bilan ortib boradi (polifloralkanlardan tashqari). Galogen atomi radiusining ortishi bilan yorug‘likni sindirish ko‘rsatkichi ham ortadi. Bu galogenuglevodorodlarning qutblanuvchanligini ortib borishidan dalolat qiladi.

Uglerod-galogen bog‘ining energiyasi asosan galogen tipiga bog‘liq. Eng mustahkam bog‘ C-F bog‘i hisoblanadi.

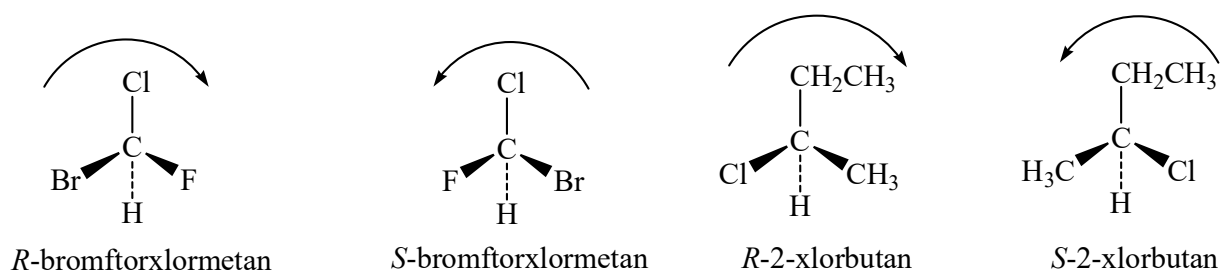
Bog‘	Bog‘ energiyasi kJ/mol	CH ₃ -X uchun dipol momenti μ		Bog‘ uzunligi, nm	Galogen atomining kovalent radiusi, nm	Bog‘lar refraksiyasi <i>R</i>
		Kl·m·10 ³⁰	<i>D</i>			
C-F	443	6,05	1,81	0,141	0,060	1,44
C-Cl	328	6,11	1,83	0,176	0,099	6,51
C-Br	279	5,98	1,79	0,191	0,114	9,38
C-I	240	5,34	1,60	0,210	0,136	14,61

Monogalogenli hosilalar sezilarli dipol momentiga ega. Galogen atomining elektromanfiyligi uglerodning elektromanfiyligidan katta bo‘lganligi uchun elektron zichligi galogen atomi tomonga siljiydi. Buning natijasida effektiv zaryadlar paydo bo‘ladi.

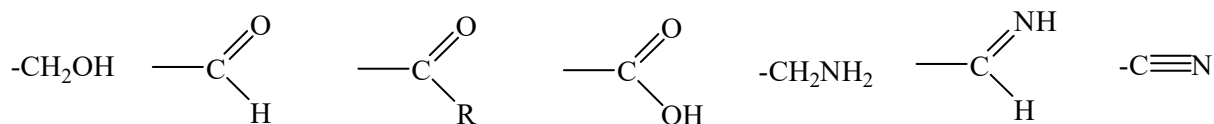


Galogen atomida taqsimlanmagan elektronlar mavjudligi uchun molekula kuchsiz elektronodonor xossalarga ega bo‘ladi. Masalan, R-Br uchun IE 10,5 eVga, R-I uchun IE 8,5 eVga teng.

Galogenalkanlar molekulasida asimmetrik uglerod atomi bo‘lishi mumkin. Masalan,



Asimmetrik uglerod atomidagi o‘rinbosarlarning joylashuvini aniq tasvirlash uchun IYUPAK qoidalariga kiritilgan *R,S*-nomenklatura qo‘llaniladi. Ushbu nomenklaturaga binoan atomlarning kattalik qatori tatbiq qilingan. Kattalik qatori elementlarning tartib nomeriga asoslangan. Vodorod eng kichik atom va o‘rinbosar hisoblanadi. Undan keyin litiy, berilliy, bor va h.k. agar asimmetrik atomdagi o‘rinbosarlar bir xil atomlar bo‘lib qolsa o‘rinbosarning kattaligi “ikkinchi qavat” bo‘yicha aniqlanadi. Masalan, -CH₃<-CH₂CH₃<-CH(CH₃)₂<-CH₂NH₂<-CH₂OH<-CH₂F. Har xil tipdagi bog‘lar tutuvchi guruhlarida kattalik qatori quyidagicha bo‘lishi mumkin:

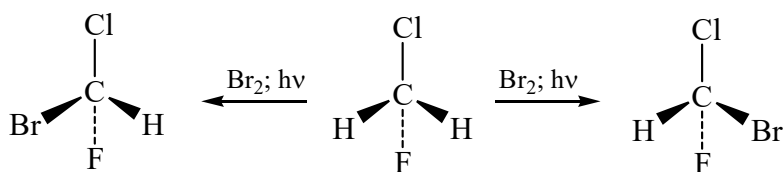


R,S-nomenklaturani qo'llash uchun molekula fazoda ma'lum shaklda joylashishi kerak. Molekulaga uglerod-kichik o'rinbosar o'qi bo'yicha uchta o'rinbosar kattadan kichikka tomon qanday tartibda joylashganligiga qaraladi. Agar o'rinbosarlarning kattaligi soat strelkasiga muvofiq kamayib borsa molekula *R*(*rectus*)-konfiguratsiyaga, agar soat strelkasiga teskari tarzda kamayib borsa *S*(*sinister*)-konfiguratsiyaga ega bo'ladi.

Alohida enantiomerlar optik faol bo'ladi. Qutblangan yorug'likni burish burchagi o'ng (+) yoki chap (-) tomonga bo'lishi mumkin. Bu qiymat molekulaning *R*-yoki *S*-konfiguratsiyaga bog'liq emas. U eksperimental yo'l bilan aniqlanadi. Teng miqdordagi enantiomerlar aralashmasi optik faol bo'lmaydi va *ratsemat* deb ataladi.

Enantiomerlar deb ko'zgudagi aksiga muvofiq kelmaydigan fazoviy izomerlarga aytiladi. Masalan yuqorida keltirilgan *R*-2-xlorbutan va *S*-2-xlorbutanlarning konfiguratsiyasi ustma-ust tushmaydi va ular enantiomerlar hisoblanadi.

Agar sintez jarayonida asimmetrik uglerod atomi paydo bo'lsa, odatda enantiomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiya davomida xiral bo'lib qoladigan molekula *proxiral* molekula deyiladi. Bittasidan xiral markaz hosil bo'ladigan ikkita bir xil atom *enantiotop* atomlar deyiladi. Masalan, ftorxlormetan molekulasi *proxiral* bo'lib, vodorod atomlari *enantiotop* atomlardir. Ftorxlormetan bromlanganda xiral markaz paydo bo'ladi, lekin *R*- va *S*-bromftorxlormetanlarning optik faol bo'lmagan aralashmasi-*ratsemat* hosil bo'ladi.

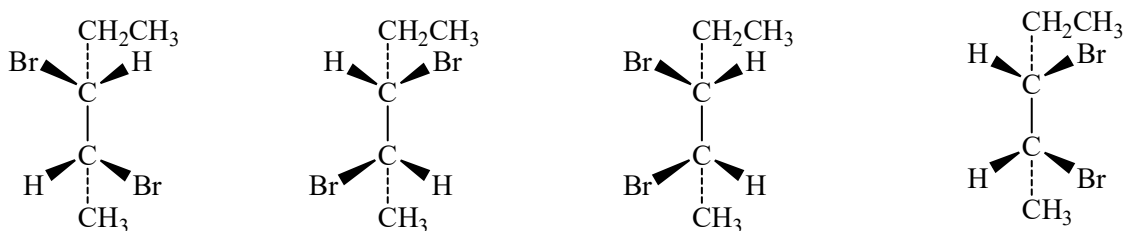


S-bromftorxlormetan

R-bromftorxlormetan

Optik faol *R*- va *S*-bromftorxlormetanlarni olish uchun *ratsemat* optik antipodlarga ajratilishi kerak.

Organik birikma molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lishi ham mumkin. Bunda fazoviy izomerlar soni to'rttaga yetadi. Masalan,



R,R-2,3-dibrompentan

S,S-2,3-dibrompentan

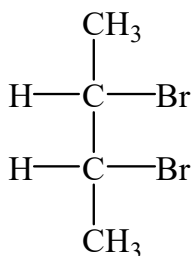
R,S-2,3-dibrompentan

S,R-2,3-dibrompentan

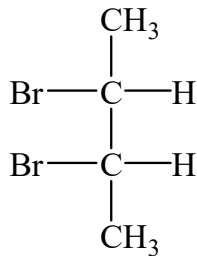
R,R- va *S,S*-, *S,R*- va *R,S*- izomerlar bir-biriga nisbatan optik antipodlar (ko'zgu izomerlari) hisoblanadi. Lekin, *R,R*- va *R,S*- izomerlar yoki *S,S*- va *S,R*-izomerlar optik antipodlar emas, balki *diastereomerlar* deyiladi. Diastereomerlar fizik xossalari va qisman kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Agar molekulada yangi asimmetrik uglerod atomi paydo bo'lsa diastereomerlar hosil bo'ladi. Almashinish reaksiyasi natijasida qo'shimcha asimmetrik markazga aylanib qoladigan atom *diastereotop* atom deyiladi. Masalan, 2-brompentan molekulasida metilen guruhidagi uglerod atomi *diastereotop* bo'ladi.

Diastereomerlar ba'zan *eritro*- va *treo*-izomerlar ham deyiladi. Bunday izomerlarni Fisherning proektsion formulalaridan foydalanib oson aniqlashm mumkin. Ikkita bir xil o'rinbosar proektsion formulada bir tomonda joylashgan bo'lsa eritro-izomer, qarama-qarshi joylashgan bo'lsa treo-izomer deyiladi.

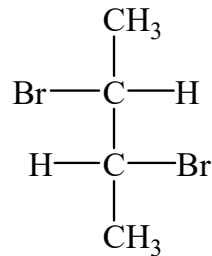
Agar ikkita asimmetrik atomda bir xil o'rinbosarlar bo'lsa, molekula simmetrik bo'lganligi uchun stereoizomerlar bittaga kamayadi. Masalan, 2,3-dibrombutan uchta stereoizomer hosil qiladi: optik faollikka ega R,R-2,3-dibrombutan va S,S-2,3-dibrombutan va optik faol bo'lmagan mezo-shaklga ega bo'lgan R,S-2,3-dibrombutan.



S,S-2,3-dibrombutan



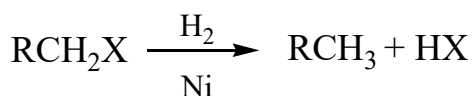
R,R-2,3-dibrombutan



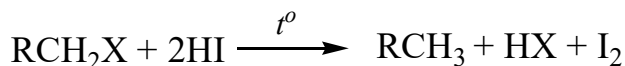
R,S-2,3-dibrombutan

Galogenli hosilalar yuqori reaksiya qobiliyatga ega birikmalardir. Ushbu birikmalar metallar va boshqa nukleofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi va almashinish, parchalanish mahsulotlariga aylanadi.

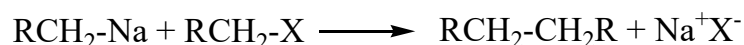
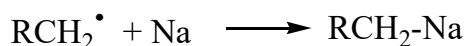
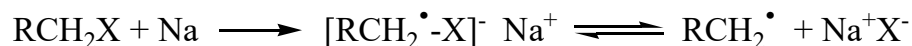
Galogenuglevodorodlar katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan uglevodorodlarga qaytariladi.



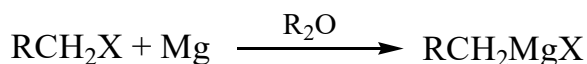
Qaytarish uchun galogenuglevodorod vodorod iodid bilan qizdirish ham mumkin. Bunda iodid-ion molekulyar iodgacha oksidlanadi.



Galogenuglevodorodlar metallar bilan oson reaksiyaga kirishadi. natriy bilan reaksiyaga kirishganda uglevodorod qoldiqlari o'zaro birikib yangi alkan hosil bo'ladi, galogen atomi tuz holatida ajralib chiqadi (A.Vyurs, 1855 y). Reaksiya natriy atomidan galogenuglevodorodga elektronni ko'chishi bilan boshlanadi. Oraliq mahsulotlar sifatida erkin radikallar va natriyorganik birikmalar hosil bo'ladi.



Galogenuglevodorodlar dialkil efirlar muhitida magniy bilan reaksiyaga kirishib alkilmagniygalogenidlar hosil qiladi (Grinyar, 1901-03 y.).



Nukleofil reagentlar ta'sirida galogenuglevodorodlar o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.

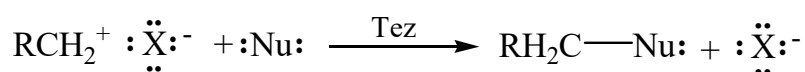
Bunday turdagi reaksiyalar to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyasi deb yuritiladi va S_N simvoli bilan ifodalanadi (inglizcha substitution-o'rin olish). O'rin olish bilan birga parchalanish reaksiyasi ham ketishi mumkin.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalari ikki xil bo'lishi aniqlangan. Birinchi tur o'rin olish reaksiyalarida reaksiya tezligi nukleofil reagent konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi (1-tartibli reaksiya).

Birinchi tartibli reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda galogenuglevodorodning qutblanishi sodir bo'ladi. Ushbu bosqich sekin boradi. Qutblanish natijasida ion juftlari (zich yoki solvatlangan) hosil bo'lishi mumkin.



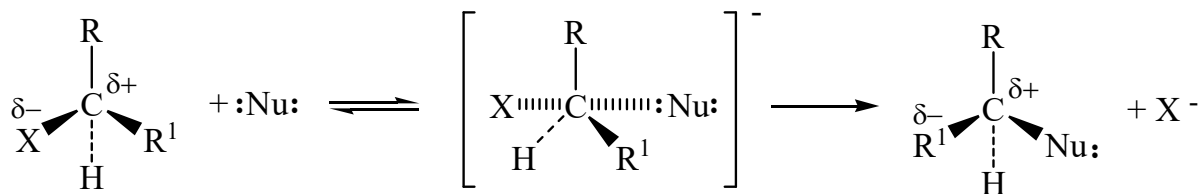
Ikkinchi bosqichda nukleofil reagent bilan o'zaro reaksiya ketadi. Bu bosqich tez amalga oshadi.



Reaksiyaning umumiy tezligi sekin boradigan bosqich- qutblanish bosqichiga bog'liq. Shuning uchun reaksiya tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga va turiga bog'liq emas. Bunday reaksiyalar monomolekulyar reaksiyalar deyiladi va S_N1 simvoli bilan belgilanadi.

Aksariyat nukleofil o'rin olish reaksiyalarining tezligi galogenuglevodorod-ning va nukleofil reagentning konsentratsiyalariga bog'liq (2-tartibli reaksiya).

Ikkinchi tartibli reaksiyalarda galogenuglevodorod va nukleofil reagent bir vaqtda reaksiyaga kirishadi.



Reaksiyaning tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga va turiga, hamda galogenuglevodorodning konsentratsiyasiga bog'liq. Bunday reaksiyalar bimolekulyar deyiladi va S_N2 simvoli bilan belgilanadi.

S_N2 reaksiyalar sinxron reaksiyalar qatoriga kiradi. Nukleofil reagent substratga C-X bog'ining qarama-qarshi tomonidan yaqinlashadi. Bir vaqtning o'zida C-X bog'i uziladi va yangi C-Nu bog'i hosil bo'ladi. S_N2 reaksiyalarda uglerod atomining konfiguratsiyasi o'zgaradi. Masalan *R*-2-brombutan ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa *S*-butanol-2 hosil bo'ladi va aksincha *S*-brombutandan *R*-butanol-2 hosil bo'ladi. S_N2 reaksiyalar *stereospetsifik* reaksiyalar jumlasiga kiradi. Agar boshlang'ich moddalar faqat fazoviy tuzilishi bilan farq qilsa va reaksiya natijasida fazoviy tuzilishi har xil bo'lgan mahsulotlarga aylansa bunday reaksiya *stereospetsifik* reaksiya deyiladi.

Optik faol 2-iodbutan NaI bilan reaksiyaga kirishganda ratsemat hosil bo'ladi. Chunki *R*-2-iodbutan iodid-ion bilan ta'sirlashib *S*-2-iodbutanga aylanadi, *S*-2-iodbutan esa o'z navbatida muvozanat qaror topmaguncha, ya'ni ikkala izomer teng miqdorda bo'lmaguncha *R*-2-iodbutanga aylanadi.

Muayyan reaksiyalarda nukleofil o'rin olish ikkala mexanizm bo'yicha boradi. Lekin ularning tezligi bir-biridan keskin farq qilishi mumkin. Ayrim holatlarda reaksiyaning tartibi birinchi ham ikkinchi bo'lmaydi. Bunday holatlarda reaksiya tartibi alohida hisoblab topiladi.

Ayrim bromalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi tezlik konstantalari

Birikma	S_N1 reaksiyaning tezlik konstantasi	S_N2 reaksiyaning tezlik konstantasi
CH_3Br	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$\sim 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	~ 1	-

S_N reaksiyalarning mexanizmiga quyidagi omillar ta'sir ko'rsatadi: reagentning nukleofilligi, erituvchi va reagentning solvatlanishi, erituvchining qutblovlilik qobiliyati, nukleofugning (chiqib ketuvchi zarracha) tabiati, birikmaning fazoviy tuzilishi.

Reagentning qutblanuvchanligi, anionning o'lchamlari ortishi bilan nukleofillik ortadi. Atseton, dimetilformamid, dimetilsulfoksid kabi nukleofil bilan vodorod bog'lar hosil qilmaydigan qutbli erituvchilar reaksiyaning borishiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Kuchsiz asoslar eng yaxshi nukleofuglar hisoblanadi. Galogenid-ionlar ichida asoslik xossalari fluorid-iondan iodid-ionga tomon kamayib boradi.

S_N2 reaksiyaga fazoviy omillar kuchli ta'sir ko'rsatadi. Reaksiya markazidagi alkil guruhlar nukleofilning yaqin kelishiga halaqit beradi. Shuning uchun uchlamchi galogenalkanlar S_N2 mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishmaydi.

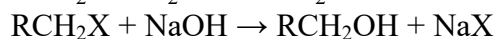
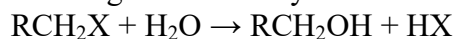
Uchlamchi galogenalkanlar, allilgalogenidlar, benzilgalogenidlar kabi barqaror karbokation hosil qiluvchi birikmalar asosan S_N1 mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Buni fenilmetanlar misolida yaqqol ko'rish mumkin. Agar benzilxloridni S_N1 bo'yicha gidrolizlanish tezligi shartli ravishda 1 ga teng deb olinsa, difenilxlorometanda bu qiymat 2 000 ga, trifenilxlorometanda 30 000 000 ga teng bo'ladi.

S_N1 reaksiyalar karbokation hosil bo'lishi orqali borganligi va unga nukleofil har tomondan ta'sir etishi mumkin bo'lganligi uchun ko'pincha stereospetsifiklik kuzatilmaydi. Bunday holatda optik faol moddadan ratsemat hosil bo'ladi.

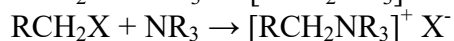
Galogenalkanlar ko'plab nukleofil o'rin olish reaksiyalarida asosiy modda sifatida ishlatiladi.

Ushbu reaksiyalarni quyidagicha sinflash mumkin:

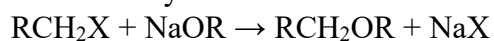
- gidroliz reaksiyalari



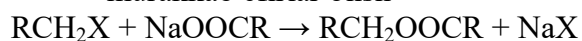
- ammonoliz reaksiyalari



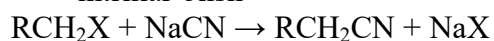
- oddiy efirlar olish



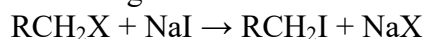
- murakkab efirlar olish



- nitrillar olish

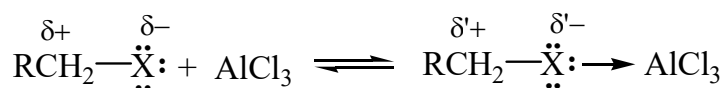


- ioduglevodorodlar olish



Amalda barcha nukleofil o'rin olish reaksiyalari biror molekulaga alkil, alkenil, alkinil, arilalkil guruhlarini kiritish reaksiyalari hisoblanadi. Shuning uchun galogenuglevodorodlar alkillovchi reagentlar deyiladi.

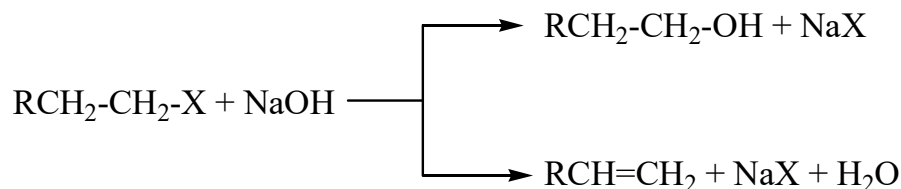
Avval ta'kidlanganidek galogenuglevodorodlarning reaksiya qobiliyati ko'p jihatdan C-X bog'ining qutblanganligiga bog'liq. C-X bog'ining qutblanishi turli elektronoakseptor birikmalar yordamida orttirilishi mumkin. Buning uchun Lyuis kislotalaridan foydalaniladi.



Shunday qilib arenlar kabi kuchsiz nukleofilarni alkillash mumkin.

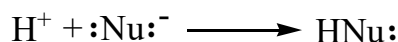
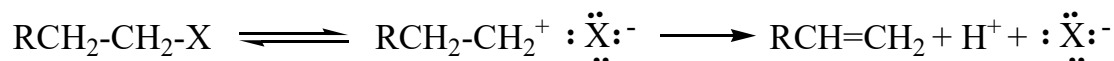
Past temperaturalarda erkin karbokationlar hosil qilish uchun fluoroglevodorodlar va BF_3 , SbF_5 , PF_5 kabi Lyuis kislotalaridan foydalanish qulay ekanligi aniqlangan.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalariga raqobatlashuvchi reaksiya sifatida ajralish reaksiyasi ham kuzatiladi. Ajralish reaksiyasi natijasida alken hosil bo'ladi.

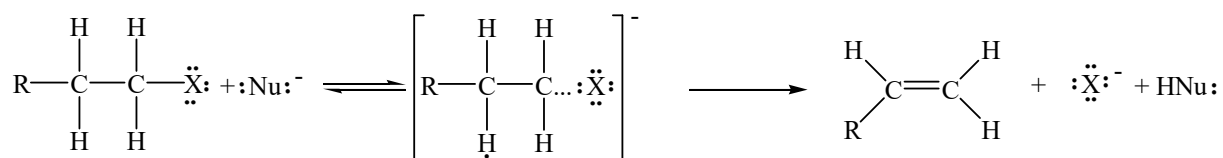


Ajralish reaksiyasi E_N simvoli bilan belgilanadi (E-eliminirlanish).

Eliminirlanish reaksiyalari ham o'rin olish reaksiyalari kabi monomolekulyar E_N1 va bimolekulyar E_N2 bo'lishi mumkin. E_N1 da qutblanish bosqichi ustunlik qiladi va reaksiya tezligini belgilaydi. Hosil bo'lgan karbokation tezda alken va protonga parchalanadi. Proton nukleofilga birikadi.



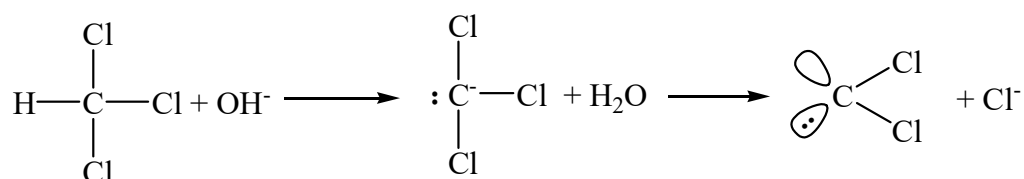
E_N2 reaksiyaning tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga bog'liq. Reaksiya davomida dastlab oraliq birikma hosil bo'ladi. Ushbu oraliq birikmada nukleofil zarracha taxminan β -holatdagi vodorod atomiga birikadi.



Nukleofil reagentning β -holatdagi vodorod atomiga ta'sir etishi galogen atomining induktiv effekti bilan tushuntiriladi. Galogen atomi ta'sirida C-H bog'ining qutblanishi kuchayadi. Umuman olganda nukleofil zarracha α -holatdagi vodorod atomiga ham ta'sir etishi mumkin.

Nukleofil eliminirlanish reaksiyalari kuchli asoslarning konsentrlangan eritmaları yoki ishqorlarning spirtidagi eritmaları ta'sirida olib boriladi. Agar reaksiya natijasida izomer alkanlar hosil bo'lsa, asosan qo'shbog'da almashingan izomer ko'proq hosil bo'ladi (Zaysev qoidasi). Masalan 2-metil-3-xlorbutandan 2-metilbuten-1 emas, balki ko'proq 2-metilbuten-2 hosil bo'ladi.

Agar kuchli asos ta'sirida galogenuglevodorod molekulasidan α -vodorod atomi ajralib chiqsa karben hosil bo'lishi mumkin. Masalan xloroformdan dixlorkarben hosil bo'lishi aniqlangan:



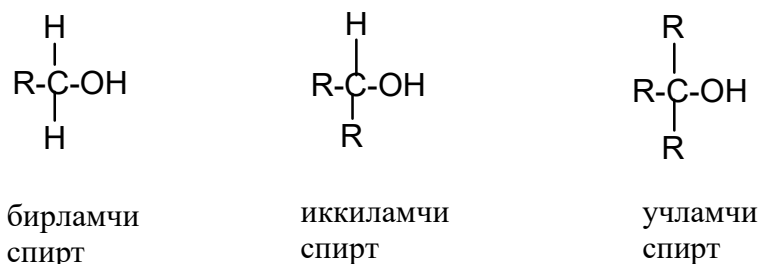
Dixlorkarbenning hosil bo'lishi keyingi reaksiyalar bilan tasdiqlangan.

SPIRTLAR.

Uglevodorodlarning molekulasidagi vodorod atomlarini bitta yoki bir nechta gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar *spirtlar* deb ataladi. Spirtlar uglevodorod qoldig'ining tuzilishiga ko'ra alkanollar, arilalkanollar, alkenollarga, gidroksil guruh soniga ko'ra bir atomli, ikki atomli (diollar) va ko'p atomli spirtlar (poliollar) ga bo'linadi.

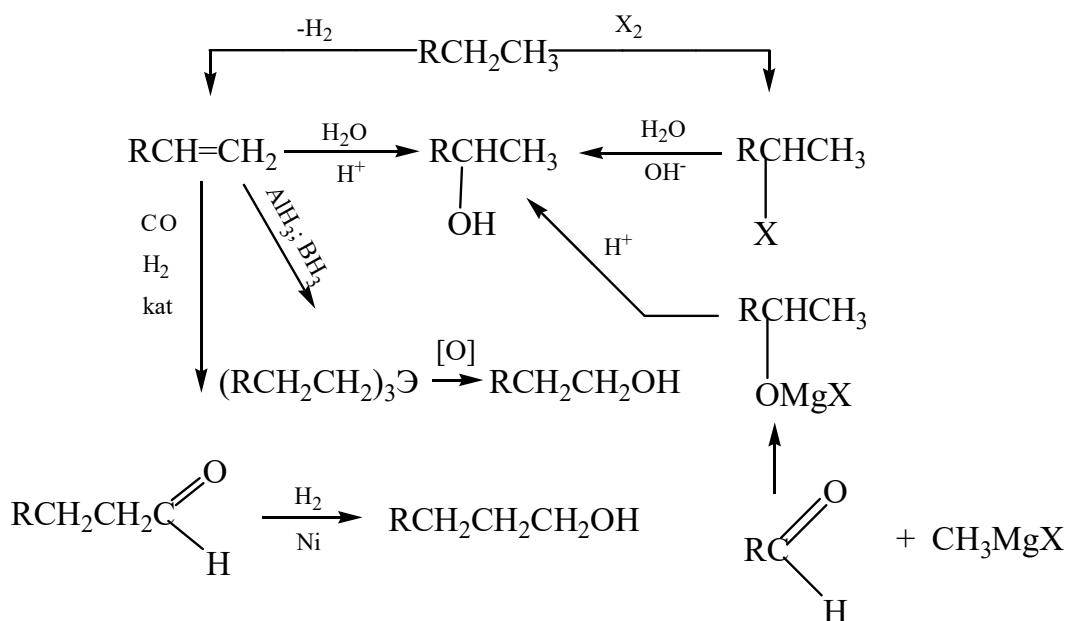
Alkanollar.

Alkanollar alkanlarning hosilalari hisoblanadi. Gidroksil guruh uglevodorod zanjirida har xil joylashishi mumkin. Bunga ko'ra alkanollar quyidagicha sinflanadi:

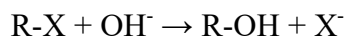


Alkanollarni nomlash uchun o'rinbosar va radikal-funksional nomenklaturadan foydalaniladi. Zanjirdagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik lkant bilan belgilanadigan qilib raqamlanadi. Gidroksil guruh katta xarakteristik guruh sifatida **-ol** suffiksi bilan belgilanadi. Agar molekulada boshqa kattaroq guruhlar bo'lsa yoki molekula murakkab tuzilishga ega bo'lsa gidroksil guruh **gidroksi-** yoki **oksi-** prefiksi bilan belgilanadi. Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha alkanollar **spirtlar** deb yuritiladi.

Alkanollarni olish uchun galogenalkanlar, alkenlar, karbonil birikmalar, elementorganik birikmalar, is gazidan foydalaniladi. Alkenlarga suv biriktirish, is gazini va karbonil birikmalarni gidridlash va uglevodlarni fermentativ parchalash asosiy sanoat metodlari hisoblanadi.

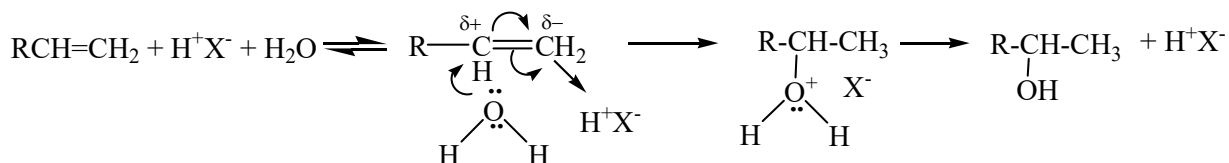


Galogenalkanlar suv yoki ishqor bilan reaksiya kirishib alkanollarga aylanadi.



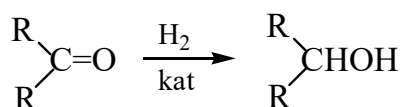
Alkenlarga suvni birikish reaksiyasi kislota katalizatorlari ishtirokida boradi (sulfat kislota, fosfat kislota, kislota bilan qayta ishlangan alyuminiy oksidi yoki boshqa tashuvchi).

Kislotalardan ajralib chiqqan protonning alkenga birikishi natijasida suvning birikishi osonlashadi:



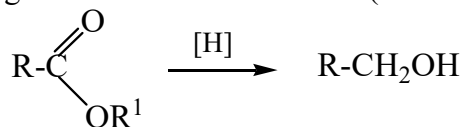
Sanoatda suvning birikishi gaz fazasida katalizator sirtida boradi.

Karbonil birikmalar katalitik gidridlanganda alkanollar hosil bo'lishi mumkin.

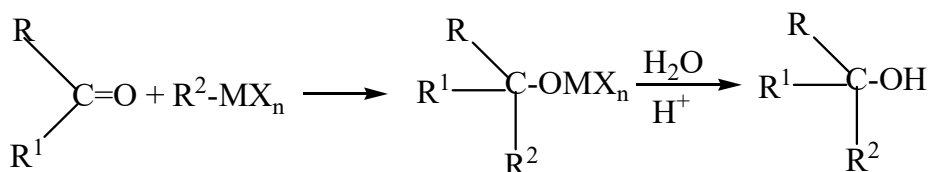


Metallarning kompleks gidridlari, masalan, natriy alyumogidrid, litiy borgidrid yumshoq (unchalik kuchli emas) reagentlar hisoblanadi.

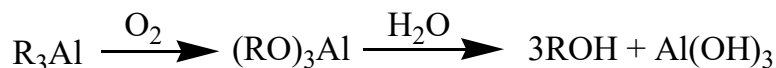
Karbon kislotalarning murakkab efirlari gidridlanganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Reaksiya katalizator ishtirokida vodorod bilan, yoki natriyni spirtda eritilgan vaqtda ajralib chiqayotgan vodorod bilan, yoki kompleks gidridlar bilan olib boriladi. (Buvo-Blan metodi, 1903 y.).



Metallorganik birikmalarning aldegidlar va ketonlarga birikishi oson boradi:

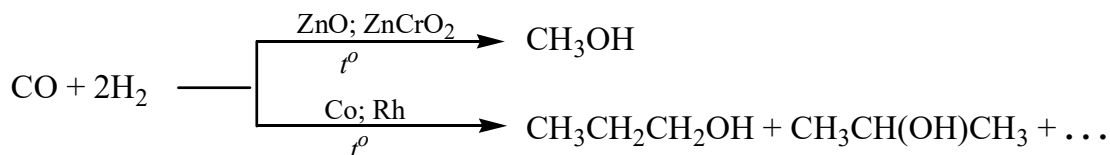


Metallorganik birikmalar qo'llaniladigan ikkinchi metod ularni oksidlash reaksiyasiga asoslangan. Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlash qo'llaniladi (K.Sigler).



Shuningdek, bororganik birikmalarni oksidlashdan ham foydalaniladi.

Uglerod oksidi va vodorod ishlatilayotgan katalizator, temperatura va reagentlar nisbatiga qarab har xil reaksiya mahsulotlari, metanol, har xil spirtlar aralashmasi (sintol), metan, uglevodorodlar aralashmasi hosil qilishi mumkin:



Oksosintezda alkenlardan aldegidlar olinadi, ular esa spirtlargacha qaytariladi.

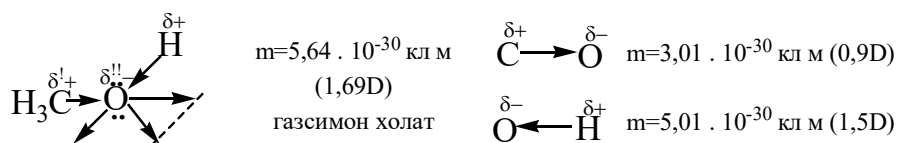
Ayrim oddiy alkanollar uglevodlarning fermentativ parchalanishi-bijg'ish jarayonida hosil bo'ladi. Shu usul bilan sanoatda katta miqdorda etanol olinadi. Boshlang'ich modda va qo'llanilayotgan mikroorganizm turiga qarab bijg'ish jarayonida ozroq miqdor propanol, butanol va 2-metilbutanol-1 ham hosil bo'ladi.

Fizik xossalari.

Alkanollar o'ziga xos hidli rangsiz suyulilik yoki kristall moddalardir. Alkanollarning dastlabki uchta vakili yoqimli hidga ega. Butanollar va pentanollarning hidi yoqimsiz bo'ladi. Katta molekulyar massali alkanollar xushbo'y hidga ega.

Alkanollarning qaynash temperaturalari tegishli ioddalkanlarga nisbatan yuqori (nima uchun?).

Alkanollar qutbli birikmalardir. Ularning molekulasida ikkita qutblit bog' mavjud: S-O va O-N. Mazkur bog'larning dipollari kislorod atomi tomonga yo'nalgan. Alkanollarning dipol momenti yig'indisi $5.3-6.0 \cdot 10^{-30}$ (1.6-1.8 D) ga teng. Dipol momenti yig'indisiga kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti ham ta'sir ko'rsatadi.

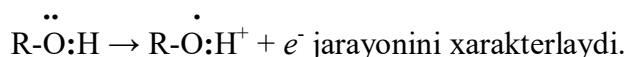


Bog'larning dipol momenti S-O bog'larning qutbliligi O-N bog'larining qutbliligidan ancha katta ekanligini ko'rsatadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti alkanollarning kuchsiz elektronodonor xossasini ta'minlaydi. Buni ionlanish energiyalaridan ko'rish mumkin:

Birikma	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
IE, eV	12.6	10.8	10.6

Alkanollarning ionlanish energiyalari suvning ionlanish energiyasidan kam. Buning sababi alkil guruhning elektronodonor ta'siridir (+I-effekt). Ionlanish energiyasi

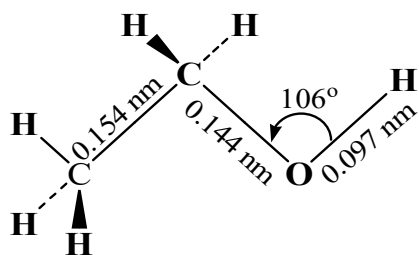


O-N bog'ining qutbliligi va kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar molekulyar assotsiatsiya imkoniyatini vujudga keltiradi. Assotsiatsiya asosan elektrostatik tortishuv hisobiga, qisman kislorod atomidagi elektron jufti bilan vodorod atomining orbitalini o'zaro qoplanishi hisobiga amalga oshadi. Bunday o'zaro ta'sir **vodorod bog'** deb yuritiladi (V.Latimer, V.Rodebush, 1920).

Vodorod bog'ning energiyasi oddiy kimyoviy bog'larning energiyasidan ancha kam.

Bog'	S-N	S-O	O-N	O...N
E, kJ/mol	415	350	463	25-26

Rentgenografik va elektronografik ma'lumotlarning ko'rsatishicha alkanollar molekulasidagi S-S va S-N bog'larning uzunligi va bog'lar orasidagi burchaklar kattaligi odatdagicha saqlanib qolgan.



Uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda, kislorod atomining gibridlanish turini aniqlash biroz murakkab. Bunda mumkin bo'lgan ikkita holat bo'lishi mumkin, ya'ni haqiqiy sp^3 -gibridlanish (ikkala elektron jufti bir xil orbitallarda joylashgan; ROH burchagi $109^\circ 28'$) gibridlanishsiz holat (bitta elektron jufti r-orbitalda, ikkinchisi s-orbitalda joylashgan, R-O-H burchagi 90° ga teng).



Yuqoridagi holatlardan birortasini bevosita tasdiqlovchi dalillar mavjud emas, balki valent bog'lar kattaligi, kristalda molekulaning joylashuvi kabi bilvosita ma'lumotlar bor xolos. Kislorod atomidagi elektron juftlarining tabiati alkil guruhning tabiatiga, agregat holatga va molekulalararo t'sirga bog'liq deb taxmin qilish mumkin.

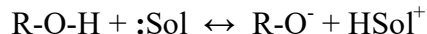
Alkanollar yutilish elektron spektrlarida "shaffof"dir. Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlarning $n \rightarrow \sigma$ ko'chishi bilan bog'liq kuchsiz yutilish faqat uzoq UB-sohada (170-180 nm) kuzatiladi.

IQ spektrlarda uglevodorodlar va galogenuglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarida O-N bog'ining valent tebranishlari $3580-3650 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Konsentrlangan eritmalarda esa molekulalararo vodorod bog'lar hosil bo'lganligi uchun O-H bog'ining valent tebranishlari $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

Kimyoviy xossalari.

1. Kislorod atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar O-N bog'ining qutbliligi bilan bog'liq.

Alkanollar juda kuchsiz OH-kislotalar hisoblanadi.



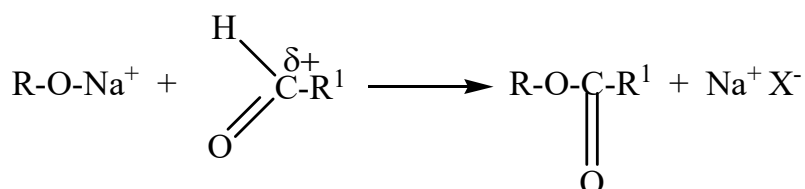
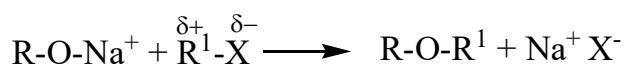
Alkanol anioni (alkogolyat- yoki alkoksid-ion) kuchli asos hisoblanadi. Alkanollarning kislotaliligi unchalik katta emas.

Alkanol	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
rK_a (suvli eritma)	15,2	15,8	16,9	19,2

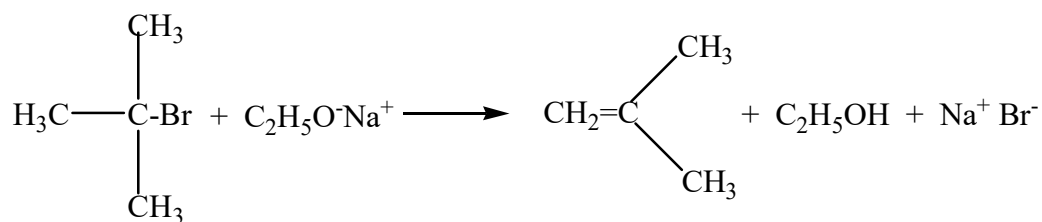
Metanol nisbatan kuchli, uchlamchi spirtlar ancha kuchsiz kislota hisoblanadi. Bu yerda kislorod atomida elektron zichligini orttiruvchi alkil guruhlarining donor effekti yaqqol ko'rinadi (+I effekt). Uchlamchi spirtlarning anionlari nisbatan kuchli asoslardir.

Suvli eritmalarda alkanollarning kislota xossasi kamroq ko'rinadi. Faqat ishqorlarning $rN > 14$ dan katta bo'lgan konsentrlangan eritmalarida alkanollar qisman ionlanadi (masalan, KON ning suvdagi 15% li eritmasi rN i taxminan 15 ga teng).

Odatda alkanolyatlar olish uchun aktiv suvsiz alkanollarga metallar ta'sir ettirish reaksiyalaridan foydalaniladi. Ular oson alkallanib oddiy efirlar (Vilyamson reaksiyasi), atsillanib murakkab efirlar hosil qiladi.

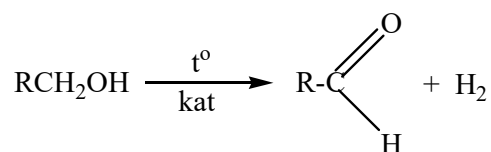


Alkanolyatlar kuchli asoslar sifatida kondensatsiya reaksiyalarida karbanionlar va boshqa anionlarni hosil qilish uchun, hamda galogenvodorodlar ajratish orqali qo'shbog'lar va uchbog'lar hosil qilish uchun ishlatiladi. Masalan,



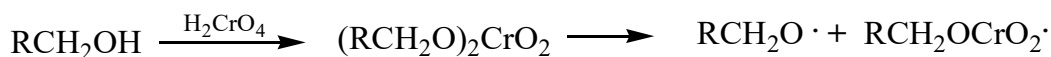
Bu yerda S_N reaksiyaga fazoviy omillar halaqit beradi va alkanolyat nukleofil sifatida emas, balki metil guruhdan proton tortib oluvchi asos sifatida ishtirok etadi.

Birlamchi va ikkilamchi spirtlar oksidlanib aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil qiladi. Oksidlash katalizatorlar (Cu, CuO) ishtirokida kislorod, yoki har xil noorganik oksidlovchilar (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 va boshqa) bilan olib boriladi. Bundan tashqari alkanollarni Su, Pt, Pd ishtirokida kislorodsiz katalitik degidridlash ham mumkin:



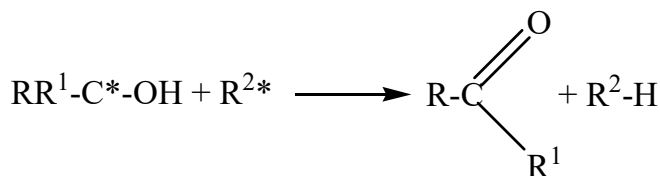
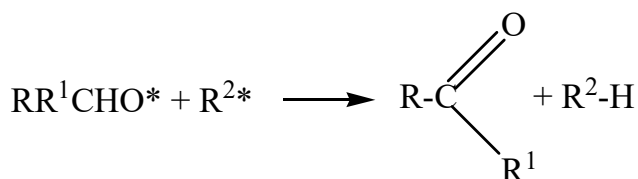
Oksidlanish gomolitik jarayon bo'lib, erkin radikallar hosil bo'lishi orqali boradi.

Taxmin qilinishicha, permanganat yoki xromatlar bilan kislotali muhitda oksidlanganda oraliq mahsulot sifatida oson gomolitik parchalanuvchi va zanjirli jarayonni boshlab beruvchi murakkab efirlar hosil bo'ladi.



$\text{RCH}_2\text{O}^\cdot$ –alkoksil radikal oraliq mahsulot bo'lib, u $\text{RC}^\cdot\text{HOH}$ -gidroksialkil radikalga qayta gruppalanishi mumkin.

Erkin radikallar boshqa erkin radikallar bilan ta'sirlashib karbonil birikmalarga aylanadi.



$\text{R}^2 = \text{MnO}_3^\cdot$, $\text{RR}^1\text{CHOCrO}_2^\cdot$, $\text{RR}^1\text{CHO}^\cdot$, $\text{RR}^1\text{C}^\cdot\text{-OH}$ va boshqa.

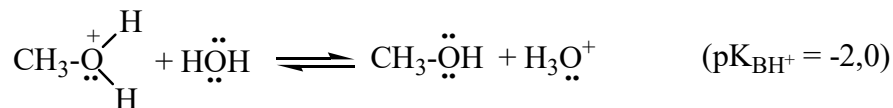
Uchlamchi spirtlar faqat kislotali muhitda yanada kattiqroq sharoitda oksidlanadi. Uchlamchi spirt dan alken hosil bo'lib, u o'z navbatida oson oksidlanadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti elektrofil reagentlar bilan donor-akseptor bog' (semipolyar bog') hosil bo'lishi bilan ta'sirlashadi. Bunda kislorod atomi musbat zaryadlanib qoladi va *oksoniy birikmalari* hosil bo'ladi.

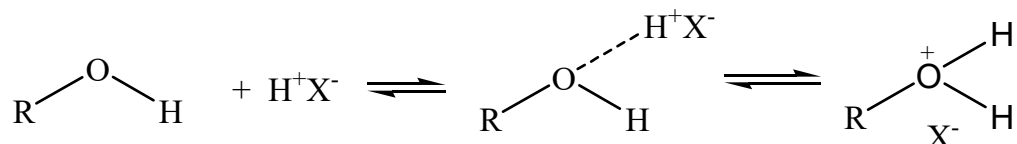


Ye = BF₃, AlCl₃, PCl₃, SOCl₂, TiCl₄, SnCl₄, H⁺, NO₂⁺ va boshqa Lyuis kislotalari.

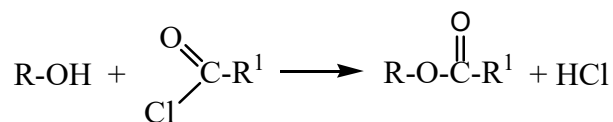
Alkanollar kuchsiz asoslar hisoblanadi. Protonning birikishi natijasida alkil-oksoniy kationi hosil bo'ladi. Alkanollarning asosiligi alkoksioniy-kationining kislotaliligi bilan aniqlanadi.



Alkiloksoniy kationlari juda kuchli kislotalar hisoblanadi, ular faqat kuchli kislotalar ishtirokida hosil bo'lishi mumkin. Masalan, 20 % li sulfat kislota eritmasining rN i -1 ga teng, bunday eritmada taxminan 10 % metanol metiloksoniy kationiga aylanadi. Kislotalarning kuchsiz eritmalarida alkoksioniy kationi faqat foiz ulushlari miqdorida hosil bo'ladi. Alkanol molekulalarining aksariyati bunday sharoitlarda vodorod bog'lar hosil qiladi.

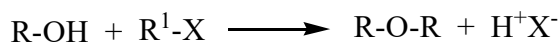


Ko'pincha alkanollarning elektrofillar bilan reaksiyasi keyingi reaksiyalarga olib boradi. Masalan, atsilxloridlar bilan reaksiyasi natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi.

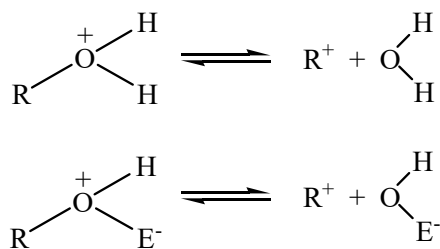


Alkanollarni kuchli kislotalar ishtirokida karbon kislotalar bilan o'zaro ta'siri natijasida ham murakkab efirlar hosil bo'ladi.

Karbokationlar bilan ta'sirlashib oddiy efirlar hosil qiladi.



Aksariyat holatlarda alkanollarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi mahsulotlari karbokationlarning manbai bo'ladi. Buning natijasida gidroksil guruhning ajralishi, gidroksil guruhning boshqa atomlarga yoki guruhlarga almashinishi sodir bo'ladi.



2. Gidroksil guruhning ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

Bunday reaksiyalar natijasida alkanlarning turli hosilalari yoki alkenlar hosil bo'ladi. Bularni ichida uglerod oksidi bilan reaksiyasi-karbonillash alohida o'rin tutadi.

Alkanollarni galogenvodorodlar bilan reaksiyasi natijasida galogenalkanlar hosil bo'ladi.

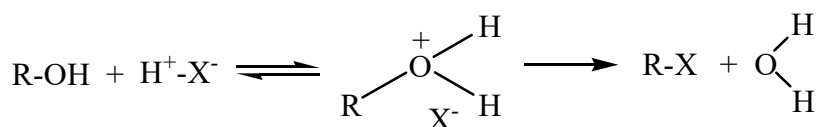


(X= Cl, Br, I).

Parallel ravishda parchalanish reaksiyasi ham boradi.

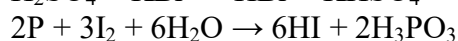
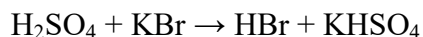
Vodorod floridning kislotalliligi kam bo'lganligi uchun (HI, HBr, HCl, HF ning suvli eritmalari uchun rK_a -10; -9,5; -7,4 va 3,2 ga teng) ko'zlangan reaksiya mahsulotlari chiqmaydi.

Bu reaksiyani protonlangan gidroksil guruhni nukleofil almashinishi deb hisoblash mumkin.



Reaksiya alkil guruhning tuzilishi va galogenning tabiatiga ko'ra (Cl, Br yoki I) S_N1 yoki S_N2 mexanizm bo'yicha borishi mumkin. Iodid-ion eng aktiv hisoblanadi.

Reaksiyalarda ko'pincha galogenvodorodlar yoki galogenvodorod kislotalari emas, balki ularni hosil qiluvchi reagentlar ishlatiladi.

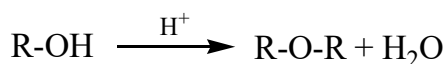


Qizil

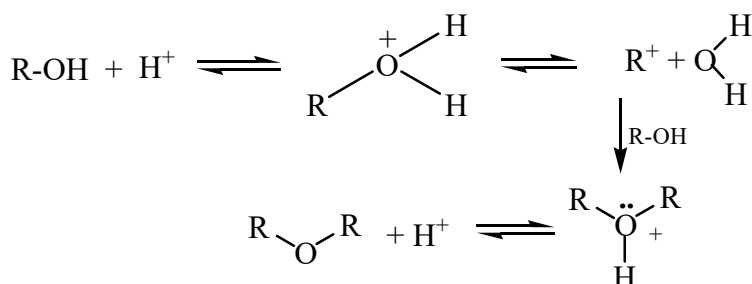
fosfor

Alkanollar kislorod tutuvchi noorganik kislotalar bilan ta'sirlashib ushbu kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi. Kuchsiz kislotalar sulfat kislotasi ishtirokida reaksiyaga kirishadi.

Alkanollar kuchli kislotalar ishtirokida dialkil efirlar hosil qiladi.



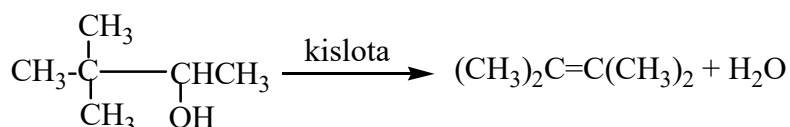
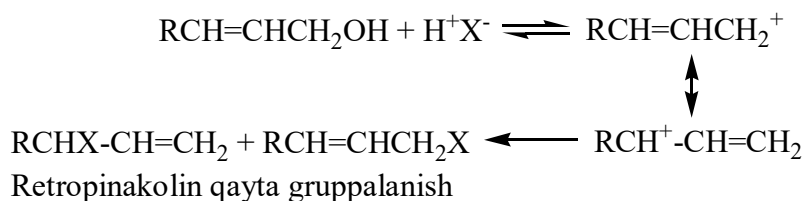
Efirlar kislota mo'l miqdorda olinmaganda va reaksiya temperaturasi ancha past bo'lganda hosil bo'ladi. Aks holda alken hosil bo'ladi. Efirlarning hosil bo'lishi alkanolni o'sha (yoki boshqa) alkanoldan hosil bo'lgan alkillovchi reagent ta'sirida boradi. Protonlangan alkanol yoki undan hosil bo'lgan karbokation alkillovchi reagent hisoblanadi.



Birlamchi spirtlar bilan boradigan reaksiyalarning unumi yuqori bo'ladi. Ikkilamchi va uchlamchi spirtlarning bunday reaksiyalarida esa alkenlar ko'proq hosil bo'ladi.

Alkanollar kuchli kislotalar, shu jumladan Lyuis kislotalari ishtirokida karbokation hosil qila oluvchi elektrofil reagentlarga aylanadi. Masalan:

Uchlamchi spirtlar nisbatan oson reaksiyaga kirishadi, chunki ular barqarorroq karbokationlar hosil qiladi. Katalitik degidratlash uchun odatda Al_2O_3 qo'llaniladi. Karbokation orqali $\text{Y}_{\text{E}1}$ mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarda qo'shbog'larning ko'chishi (allil qayta gruppalanish) va uglerod o'zagi (skeleti) ning o'zgarishi (skelet qayta gruppalanishi) kuzatiladi. Qayta gruppalanishlar bog'langan karbokationlar hosil bo'lishi va karbokationda vodorod atomlarining yoki alkil guruhlarining migratsiyasi bilan bog'liq. Allil qayta gruppalanish



DIOLLAR

Diollar yoki glikollar uglevodorodlarning ikkita gidroksil guruh tutuvchi hosilalaridir. Diollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Diollar ba'zan glikollar ham deyiladi. Asosiy diollar alohida ko'rib chiqiladi, chunki har bir diolning o'ziga xos xususiyatlari mavjud.

Glikol (Etandiol-1,2). Etilen glikol olish uchun boshlang'ich modda hisoblanadi.

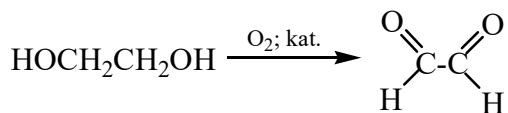
Glikol-rangsiz biroz quyuqroq shirin ta'mli suyuqlik, 197,6 °S da qaynaydi. Zichligi 1,113 g/ml. Suv bilan yaxshi aralashadi.

Glikolning kimyoviy xossalari asosan alkanollarga o'xshaydi. Glikollar ham glikolyatlar hosil qiladi. Monoalkanolyatlar ishqorning suvli eritmasidayoq hosil bo'ladi, chunki ikkinchi gidroksil guruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida (-I effekt) glikolning kislota xossasi etanolga nisbatan ortadi.



Odatda glikolyatlar suvsiz glikolga metall (Na, K, Mg, Al) ta'sir ettirib olinadi.

Glikol har xil noorganik oksidlovchilar bilan oson oksidlanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbonat angidrid va suvdur. Lekin ba'zan oraliq mahsulotlarni, masalan, glikol kislotasini, okslat kislotasini ajratib olish mumkin. Glikolni gliksalgacha katalitik oksidlash metodi mavjud:

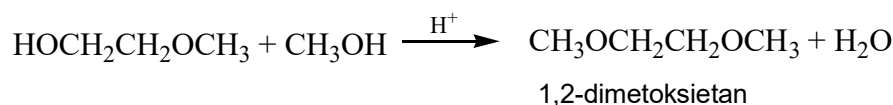
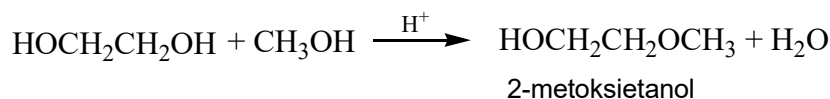


Qo'rg'oshin tetraatsetat va periodatlar 1,2-diollarning spetsifik oksidlovchilari bo'lib, S-S bog'ini parchalaydi va karbonil birikmalar hosil qiladi.

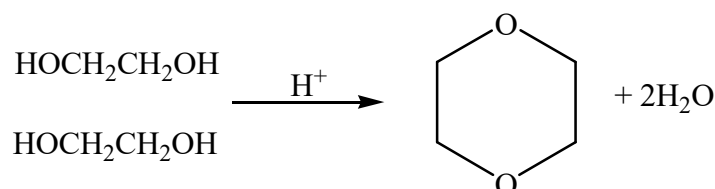
Gidroksil guruhlar galogen atomlariga almashinishi mumkin:



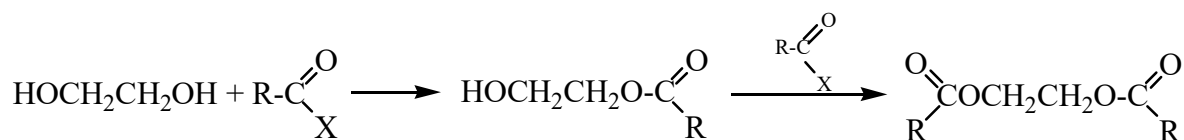
Glikolning oddiy efirlari alkanollar bilan kuchli kislota ishtirokida reaksiyasi natijasida oson hosil bo'ladi:



Kislotalar bilan qizidirilganda glikol siklik efir-dioksan hosil qiladi:



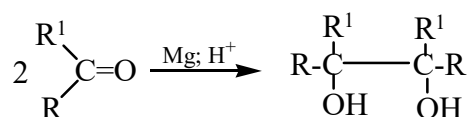
Organik kislotalar yoki ularning hosilalari bilan glikol murakkab efirlar hosil qiladi.



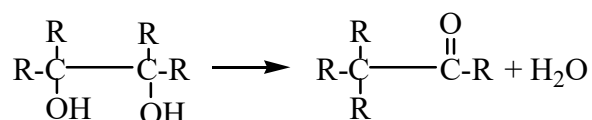
Dikarbon kislotalar yoki ularning hosilalari bilan yuqori molekulyar birikmalar –poliefirlar hosil qiladi.

Glikol sanoat miqyosida olinadi, asosan polimerlar olish uchun ishlatiladi. Glikolning katta qismi erituvchi olish uchun sarflanadi. Glikolning suv bilan aralashmalari past temperaturada (-75 °S gacha) muzlaydi. Shuning uchun ularni avtomobil va traktorlarning dvigatellarini sovutish uchun ishlatiladi.

Pinakonlar. Ikkita gidroksil guruh uchlamchi uglerod atomlarida joylashgan diollar pinakonlar ham deyiladi. Pinakonlar ketonlarni metallar bilan qaytarib olinadi:

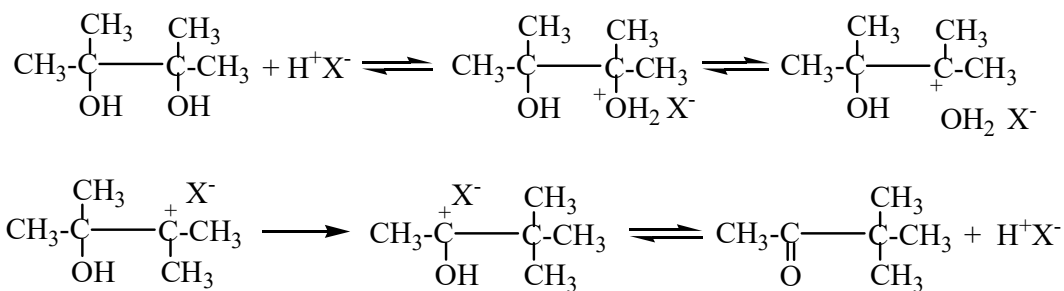


Pinakonlar glikollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Bundan tashqari kuchli kislotalar ta'sirida pinakonlar ketonlarga aylanadi:

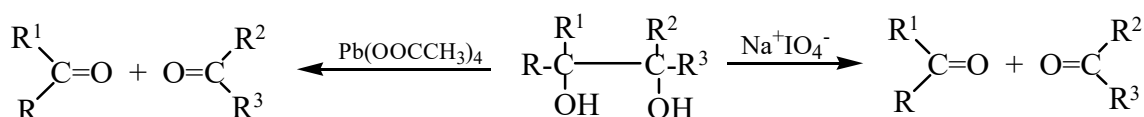


Bu reaksiya *pinakolin qayta gruppalanishi* deyiladi, chunki shu yo'l bilan olingan keton (R=CH₃) pinakolin deb atalgan.

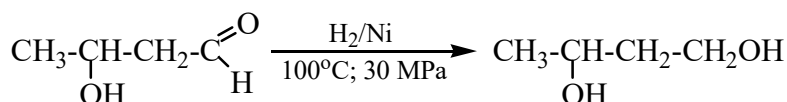
Pinakolin qayta gruppalanishi karbokationlarning tipik qayta gruppalanish reaksiyasi bo'lib, ularni pinakonlarni protonlanishidan hosil bo'ladi.



Pinakolin qayta gruppalanish faqat uchlamchi emas, ikkilamchi va birlamchi ON guruhlar tutuvchi 1,2-diollarda ham kuzatiladi. Alkil guruhdan ko'ra vodorod atomi oson ko'chadi. Qo'rg'oshin tetraatsetat va periodatlar bilan oksidlanganda S-S bog'i uziladi.



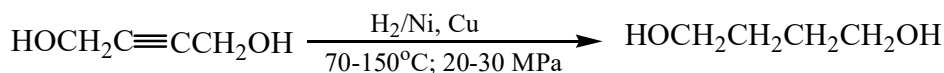
Butandiol-1,3 aldolni gidridlab olinadi:



Butandiol-1,3 rangsiz, 207,5 °C da qaynaydigan suyuqlik. Butandiol-1,3 xiral birikma bo'lib, (+) va (-) izomerlari va optik faol bo'lmagan ratsemi mavjud.

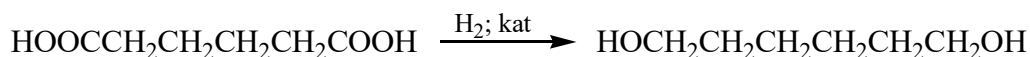
Butandiol-1,3 sanoatda poliefirlar va butadien-1,3 olish uchun ishlatiladi.

Butandiol-1,4 to'yinmagan glikollarni gidridlab olinadi:



Butandiol-1,4 20,9 °C da suyuqlanadigan, 203 °S da qaynaydigan rangsiz modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

Geksandiol-1,6 sanoatda adipin kislotasini gidridlab olinadi.



Geksandiol-1,6 42 °S da suyuqlanadigan, 250 °S da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

TRIOLLAR

Triollar uglevodorodlarning uchta gidroksil guruh tutuvchi hosilalaridir. Triollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Shuningdek trivial nomlash ham qo'llaniladi.

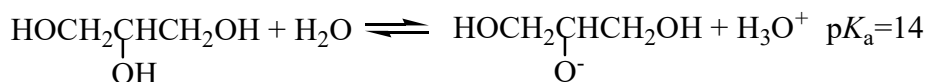
Glitserin. Birinchi marta 1779 yilda K. Sheele tomonidan yog'larni ishqor bilan qo'rg'oshin oksidi ishtirokida qayta ishlab olingan. Yog'lar yuqori yog' kislotalari (C₁₆-C₁₈) va glitserinning murakkab efirlari hisoblanadi. ishqoriy muhitda murakkab efir gidrolizga uchraydi; yog' kislotalarining qo'rg'oshinli tuzlari cho'kmaga tushadi, eritmada glitserin qoladi.

Xozirgi vaqtda sanoatda glitserinning bir qismi yog'lardan, katta qismi sintetik yo'l bilan allilxloriddan yoki allil spirtidan olinadi:

Glitserin-yopishqoq, shirin ta'mli suyuqlik, 17,9 °S da suyuqlanadi, 290 °S da qaynaydi. Glitserin o'ta sovutilgan suyuqlikka aylanib, juda qiyin kristallanadi. Qaynash temperaturasida asta sekin parchalanadi, shuning uchun vakuum ostida haydaladi. Suv bilan juda yaxshi aralashadi, suvsiz glitserin gigroskopikdir.

Glitserin alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Glitserinning molekulasida uchta ON guruhning mavjudligi uning reakzion qobiliyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Ishqorlarning suvli eritmalarida monoalkanolyatlar oson hosil bo'ladi. Glitserin kislotalik jihatda glikoldan ustun turadi. Taxmin qilinishicha, chetki kislorod atomlarining induktiv effekti ta'sirida ikkinchi gidroksil guruh ionlanadi:



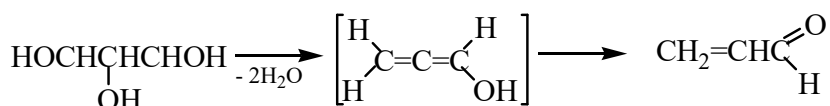
Og'ir metallarning, masalan misning glitserati juda oson hosil bo'ladi. Bunday birikmalarda metall ioni ichki kompleks ko'rinishida bog'langan bo'ladi, shuning uchun ishqor ta'sirida cho'kmaga tushmaydi.

Glitserin oksidlanganda bir qator mahsulotlar hosil bo'ladi. Mo''tadil sharoitlarda oksidlanganda digidroksiatseton va glitserin aldegid aralashmasi hosil bo'ladi.

Glitserinning murakkab efirlari katta amaliy ahamiyatga ega. Nitrolovchi aralashma ta'sirida nitrat kislotasining murakkab efiri-trinitroglitserin hosil bo'ladi. Trinitroglitserin portlovchi modda, hamda dorivor vosita hisoblanadi.

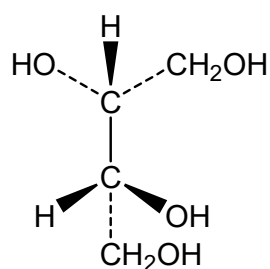
Organik kislotalar va ularning hosilalari bilan glitserinning murakkab efirlari hosil bo'ladi. Dikarbon kislotalar va ularning anhidridlari asosida poliefirlar olinadi.

Glitserinni yuqori temperaturada kuchsiz kislota katalizatorlari ishtirokida qizidirilsa ikki molekula suv ajralib chiqib to'yinmagan aldegid –akrolein hosil bo'ladi.

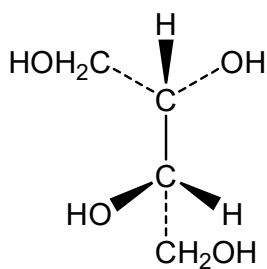


Glitserin portlovchi moddalar (nitroglitserin, dinamit) va sintetik polimerlar ishlab chiqarish uchun, to'qimachilik va teri mahsulotlari ishlab chiqarish sanoatida yumshatuvchi vosita, hamda kosmetik preparatlarga qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

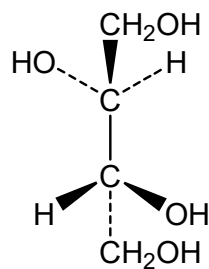
Butantetraol eritrit ham deyiladi. Uning molekulasida bir xil o'rmbosar tutuvchi ikkita asimmetrik uglerod atomi mavjud, shuning uchun uchta stereoizomer hosil qiladi.



R,R-(-)-эритрит



S,S-(+)-эритрит

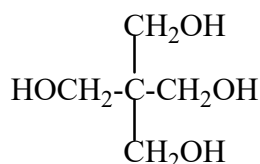


мезоэритрит

R- yoki S- konfiguratsiyani aniqlash uchun o'rmbosarlarning kattaligi kamayib borishi ON, SN(ON)SN₂ON, SN₂ON tartibida joylashtirilishi kerak.

Eritritlar tabiiy o'simlik mahsulotlari tarkibida uchraydi.

Pentaeritrit (2,2-bis-gidroksimetilpropandiol-1,3) formaldegid va atsetaldegidning o'zaro reaksiyasidan olinadi. 263,5 °S da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda.



Pentaeritrit parchalanish reaksiyasidan tashqari alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

TO‘YINMAGAN SPIRTLAR (alkenollar va alkinollar).

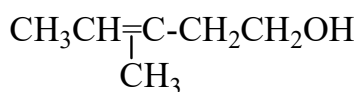
To‘yinmagan spirtlarni tuzilishiga ko‘ra ikki guruhga ajratish mumkin:

1. Ajratilgan gidroksil guruh va karrali bog‘ tutuvchi to‘yinmagan spirtlar (alkenollar va alkinollar).
2. Qo‘shbog‘dagi uglerod atomida gidroksil guruh tutuvchi alkenollar (enollar).

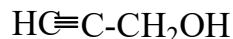
Alkenollar va alkinollarni nomlash uchun qo‘shbog‘ yoki uchbog‘ va gidroksil guruh tutuvchi eng uzun uglevodorod zanjiri tanlanadi. Uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh joylashgan tomondan boshlanadi. Masalan:



пропен-2-ол-1;
аллил спирти

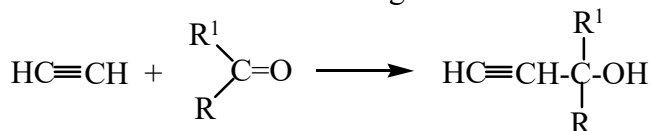


3-метилпентен-3-ол-1;

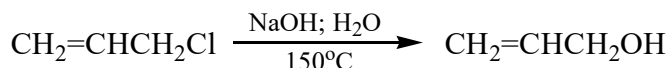


пропин-2-ол-1;
пропаргил спирти

Alkenollar va alkinollar olish uchun alkanollarni olish usullaridan foydalaniladi. Ayrim alkinollar karbonil birikmalarga atsetilen biriktirib olinadi:



Alkenollarning birinchi vakili *allil spirti* 96,9 °S da qaynaydigan o‘tkir hidli rangsiz suyuqlik. Sanoatda allilxloriddan olinadi:



Allil spirti sintetik glitserin, karbon kislotalarning allil efirlarini olish uchun ishlatiladi.

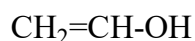
Alkinollarning birinchi vakili *propargil spirti* 115 °S da qaynaydigan xushbo‘y (geran) hidli rangsiz suyuqlik, suv bilan aralashadi. Atsetilen va formaldegidning o‘zaro reaksiyasi yordamida olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

Ayrim to‘yinmagan spirtlar tabiiy efir moylarida uchraydi. Masalan geraniol (3,7-dimetiloktadien-2,6-ol-1) va linalool (3,7-dimetiloktadien-1,6-ol-3) xushbo‘y hidli moddalar bo‘lib, ayrim o‘simliklarning efir moylaridan olinadi va parfyumeriyada ishlatiladi.

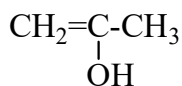
Alkenollar va alkinollarning kimyoviy tabiati gidroksil guruh, qo‘shbog‘ va uchbog‘ning mavjudligi bilan bog‘liq. Mazkur birikmalar alkanollarning odatdagi xossalarini namoyon qiladi, karrali bog‘larning mavjudligi unchalik ahamiyatga ega emas. Biroq kuchli elektrofil reagentlar ta’sirida gidroksil guruh bilan birgalikda karrali bog‘lar ham to‘yinmagan uglevodorodlar kabi reaksiyalarga kirishadi.

YENOLLAR

Yenollarni nomlash uchun tegishli alken nomiga –ol qo‘shimchasi qo‘shiladi. Masalan,



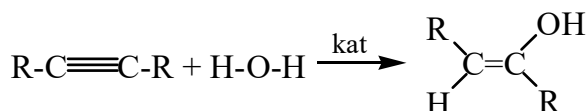
этенол
(винил спирти)



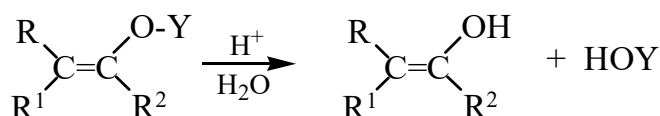
пропен-1-ол-2

Molekuladagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik tartib raqami oladigan qilib raqamlanadi.

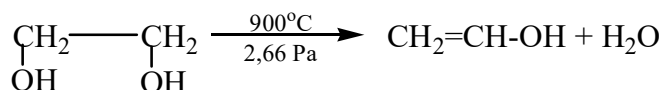
Yenollar alkinlarga suv birikishi reaksiyalari natijasida hosil bo'ladi:



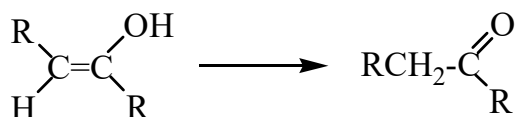
Yenollarning murakkab efirlari kislotali gidroliz qilinganda ham yenollar hosil bo'lishi mumkin:



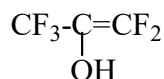
Yenollar shuningdek ba'zi moddalarni fotokimyoviy va termik parchalanishida, masalan glikolni degidratlanish reaksiyasida ham hosil bo'ladi.



Yenollarni reaksiyon aralashmadan ajratib olib bo'lmaydi (*Eltekov-Erlenmeyer qoidasi*), chunki ular darhol karbonil birikmalarga qayta gruppalanadi:

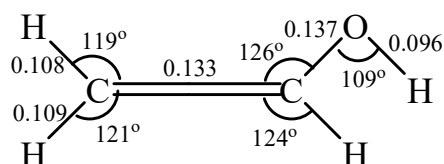


Lekin ayrim holatlarda spektroskopik metodlar yordamida reaksiyon aralashmada yenol mavjudligi qayd etish va uni karbonil birikmaga aylanish vaqtini o'lchash mumkin. Yenollarning mavjud bo'lish (yarim o'zgarish) vaqti erituvchi, temperatura va yenolning tuzilishiga qarab 10 sekunddan 30 minutgacha davom etishi mumkin. Bir qator barqaror yenollar ham olingan. Masalan,



пентафтор-
пропен-1-ол-2

Mikroto'qinli spektroskopiya metodi yordamida vinil spirtidagi bog'lar uzunligi aniqlangan. C-C, C-H va O-H bog'lari odatdagi uzunlikka ega, S-O bog'ining uzunligi esa biroz qisqargan.



Yenollar va tegishli karbonil birikmalar vodorod atomi va qo'shbog'ning joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlardir. Yenolning karbonil birikmaga aylanishi gidroksil guruhdagi vodorod atomining migratsiyasi bilan bog'liq. Shu bilan birgalikda karbonil birikma ham yenolga o'tishi mumkin (*enollanish*). Bunday hodisa *dinamik izomeriya* yoki *tautomeriya* deyiladi.

Karbonil birikma-enol tautomer sistemasi tautomer muvozanat konstantasi K_T bilan yoki yenolning foiz miqdori bilan xarakterlanadi: $K_T = [E]/[K]$. Bu joyda Ye –enolning konsentratsiyasi, K-karbonil birikmaning konsentratsiyasi.

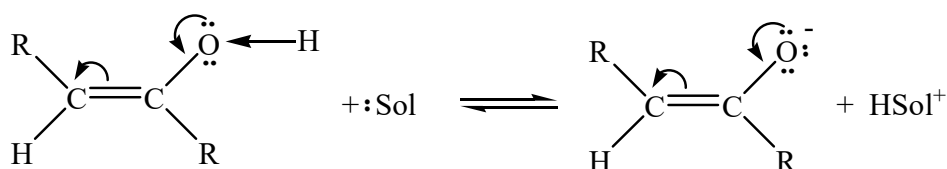
Struktura va erituvchiga bog'liq ravishda $K_T = 10^{-4}-10^{-8}$, ya'ni yenolning miqdori 10^{-2} dan 10^{-6} % gacha bo'ladi. Ushbu ma'lumotlar faqat termodinamik muvozanatdagi sistemalarga tegishli.

Ko'plab reaksiyalarda yenollar ancha ko'p miqdorda hosil bo'ladi va karbonil birikmalar bilan muvozanat sekin qaror topadi.

Muvozanat holati yenol va karbonil birikmaning nisbiy termodinamik barqarorligi bilan, ya'ni birikmalarning hosil bo'lish issiqliklari bilan aniqlanadi. Odatda karbonil birikmalarning termodinamik barqarorligi yenollarga qaraganda yuqoriroq bo'ladi.

Yenol-karbonil birikma tautomer o'zgarish protonning ko'chishi (*prototropiya*) va anion hosil bo'lishi orqali boradi.

Yenollar alkanollar kabi kuchsiz ON-kislotalar bo'lib, kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlari va qo'shbog'dagi π -elektronlarning o'zaro ta'sir effekti natijasida ularning kislota xossasi alkanollarga qaraganda yuqoriroq.



Hosil bo'lgan yenolyat-ion alkoksid-iondan farqli ravishda taqsimlanmagan r-elektronlar va qo'shbog'dagi π -elektronlardan iborat bog'langan sistemaga ega. - ON guruh, ayniqsa - O⁻ ioni kuchli elektronodonor sifatida ta'sir etadi.

Yenolyat-ionda manfiy zaryad kislorod va vodorod atomlari orasida taqsimlangan.

Yenolyat-ion ikkita reaksiyon markazga ega (ambident-ion). Proton ikki xil yo'nalishda kislorod yoki uglerod atomiga birikishi mumkin.

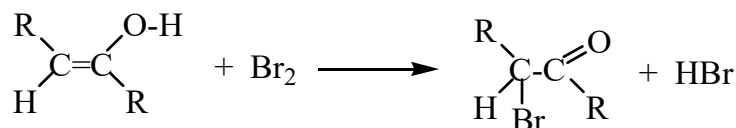
Yenollarning kislota konstantasi (rK_a) taxminan 11-12 ga teng. Bundan kelib chiqadiki, yenollar alkanollarga nisbatan, ayniqsa qutbli erituvchilarda oson dissotsiyalanadi va protonni uglerod atomiga biriktirib boshqa turdagi karbonil birikma hosil qiladigan anionga aylanadi (SN-kislota). Yenol-karbonil birikma sistemasi nisbatan kuchli ON-kislota va kuchsiz SN-kislotalardan iborat muvozanat sistemadan iborat bo'lib, ularning rK_a si bir-biridan 5-8 birlikka farq qiladi. Ikkala kislota ham ionlanganda ambident yenolyat-ion hosil qiladi.

Muvozanat aralashmada kislotaliligi kamroq tautomerning miqdori ko'proq bo'ladi. Karbonil birikma va yenolning kislota konstantalari tautomer muvozanat konstantasi bilan quyidagicha bog'liq: $pK_T = pK_K - pK_E$.

Yenollarning hosilalari bo'lgan oddiy va murakkab efirlar harakatchan vodorod atomi tutmaydi, shuning uchun odatdagi sharoitlarda karbonil birikmalarning hosilalariga qayta gruppalanmaydi.



Yenollar kuchli elektronodonor o'rinbosarli qutblangan qo'shbog' tutganligi uchun elektrofil reagentlar, masalan brom bilan ta'sirlashadi:



Yenollar oz miqdorda aldegidlar va ketonlarda tautomer shaklida mavjud bo‘ladi. β -dikarbonil birikmalar barqaror yenollar hosil qiladi.

ODDIY EFIRLAR

Oddiy efirlar spirtlar, yenollar va fenollarning hosilalari bo‘lib, gidroksil guruhdagi vodorod atomi uglevodorod qoldig‘iga almashgan.

Oddiy efirlarni ikki sinfga bo‘lish mumkin:

1. Dialkil efirlar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O- C}_m\text{H}_{2m+1}$.
2. Siklik efirlar.

Bundan tashqari oddiy efirlarning to‘yinmagan vakillari ham mavjud bo‘lib, ular quyidagilar:

Alkilalkenil (vinil) efirlar;

Alkilaril efirlar;

Diaroil efirlar;

Alkilalkinil efirlar.

Dialkil efirlar.

Oddiy efirlarni nomlash uchun kislorod atomidagi ikkala o‘rinbosar nomiga efir so‘zi qo‘shiladi yoki efir uglevodorodning hosilasi sifatida qaraladi. Eng uzun uglevodorod zanjiri asos qilib olinadi.

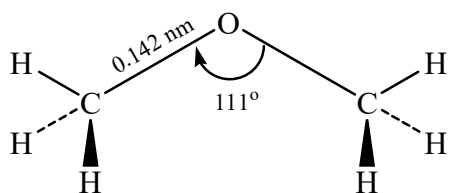
Dialkil efirlar alkanollarni yoki alkoksidlarni alkillash reaksiyalari asosida olinadi.

Alkanollarni alkillash uchun sanoatda kislotalar ishtirokida alkenlar ta’sir ettiriladi.

Oddiy efirlar odatdagi sharoitda o‘ziga xos efir hidli, qaynash temperaturasi past bo‘lgan rangsiz suyuq moddalar (dimetil efiridan tashqari)dir.

Birikma	T. s., °S	T. q., °S	d_4^{20}
Dimetil efiri	-138,5	-23,7	
Dietil efiri	-116,3	34,6	0,714
Diizopropil efiri	-60	67,5	0,726
Metiluchlamchi butil efiri		54	0,758
2-metoksietanol		124,3	0,966
2-etoksietanol		135,1	0,931
1.2-dimetoksietan	-58	84,5	0,863

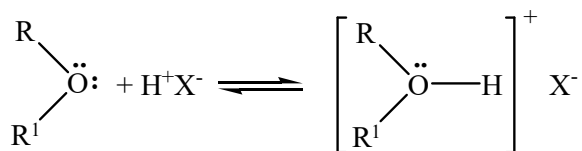
Oddiy efirlarning dipol momenti alkanollarning dipol momentiga nisbatan kamroq ($\mu=4\bullet 10^{-30} \dots 4\bullet 10^{-30}$ yoki 1,2-1,3 D), lekin elektronodonor xossalari kuchliroq. Buni oddiy efirlarning ionlanish energiyasining qiymatidan ko‘rish mumkin, masalan dietil efirining IE si 9.6 ga teng. Elektronodonor xossalarning kuchayishiga ikkita alkil guruhning elektronodonor ta’siri sabab bo‘ladi. COC valent burchagining kattaligi 109-112° atrofida bo‘ladi, ya’ni tetraedrik burchak kattaligiga o‘xshaydi.



Oddiy efirlarning reaksiyalarini uch guruhga bo'lish mumkin: kislorod atomida boradigan reaksiyalar, α -uglerod atomida boradigan reaksiyalar va S-O bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar.

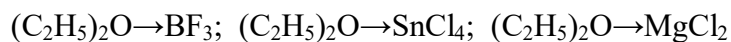
Oddiy efirlar kislotalar, jumladan Lyuis kislotalari bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Vodorod bog'i orqali birikish mahsulotlari ham ma'lum.

Kuchli kislotalar ta'sirida oddiy efirlar protonlanib dialkiloksoniy kationiga aylanadi:



Oddiy efirlar juda kuchsiz asoslar hisoblanadi, ya'ni dialkiloksoniy kationlari kuchli ON-kislotalardir. Masalan, dietil efiri uchun $rK_{\text{VN}+}$ -3,6 ga teng. Bu shunga dalolat qiladiki, dietil efiri 30-50 % li sulfat kislota eritmasidagina sezilarli darajada protonlana boshlaydi.

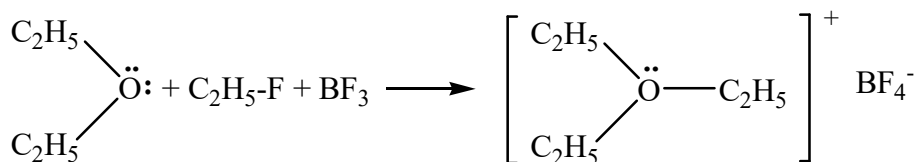
Lyuis kislotalari bilan ancha barqaror birikish mahsulotlari-efirlar hosil qiladi:



Mazkur birikmalarda kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga donor-akseptor (koordinatsion) bog' hosil bo'ladi.

Oddiy efirlarni metallarning kationlari bilan ta'sirlashuvi (kationlarni solvatlashi) dialkil efirlar va TGF eritmalarida metallorganik birikmalar olishda katta ahamiyatga ega.

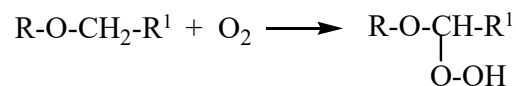
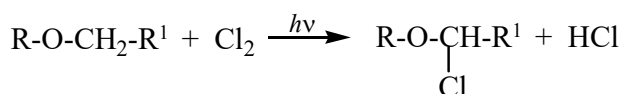
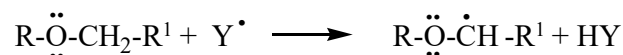
Maxsus sharoitlarda kislorod atomiga karbokation biriktirish mumkin. Buning natijasida trialkiloksoniy tuzlari hosil bo'ladi:



Trietiloksoniy tetraftorborat

Trialkiloksoniy tuzlari rangsiz kristall moddalaridir. Havodagi suv bilan ta'sirlashib suyuqlanadi va parchalanadi. Ushbu tuzlar kuchli alkillovchi reagentlardan hisoblanadi. Kuchsiz nukleofillar bilan ham oson ta'sirlasha oladi.

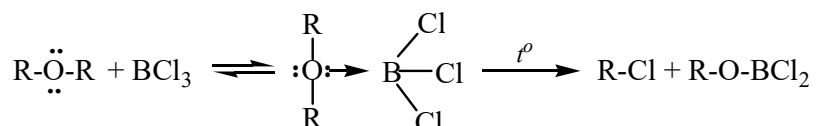
Oddiy efirlar erkin radikalli xlorlanish va avtooksidlanish reaksiyalariga kirisha oladi, odatda reaksiya α -uglerod atomi bo'yicha boradi. Erkin alkoksil radikallar juftlashmagan elektronni kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti bilan o'zaro ta'siri natijasida alkil radikallarga nisbatan barqaror bo'ladi.



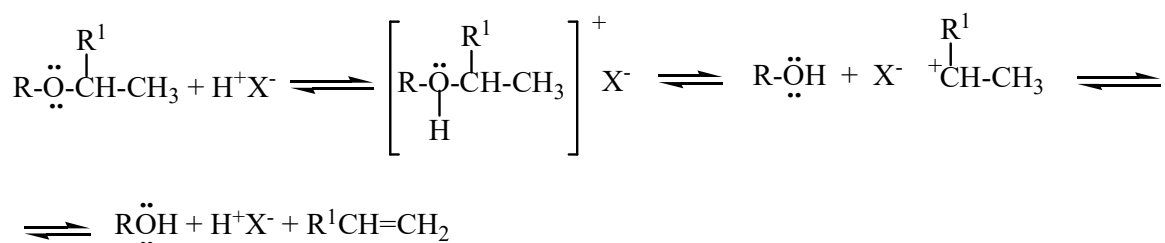
Oksidlanish natijasida beqaror portlovchi moddalar-gidroperoksidlar hosil bo‘ladi. Dialkil efirlar havo kiradigan joyda, ayniqsa quyosh nuri tushadigan shaffof idishlarda saqlansa doimo peroksid qo‘shimchalar hosil bo‘ladi.

Oddiy efirlardagi C-O bog‘ini parchalash oson kechmaydi. Buning uchun kuchli kislota yoki asos va yuqori temperatura talab qilinadi.

HI, Lyuis kislotalari ishtirokida qizdirib parchalash reaksiyalari amaliy ahamiyatga ega. BCl_3 va SiCl_4 (SiCl_4 va NaI aralashmasi) eng faol reagentlar hisoblanadi. BCl_3 bilan boradigan reaksiyaning birinchi bosqichida efirat hosil bo‘ladi va ichkimolekulyar nukleofil o‘rin olish sodir bo‘ladi:



O‘ta kuchli kislotalarning eritmalarida past temperaturalarda karbokationlar paydo bo‘lib, ular yuqori temperaturalarda har xil qayta gruppalanishlarga va alkenlarga parchalanishga uchraydi.



Tarmoqlangan guruhlar tutuvchi oddiy efirlar oson parchalanadi.

Muhim vakillari.

Dietil efir etanoldan konsentrlangan H_2SO_4 ishtirokida 140-145 °C da kizdirib yoki spirtni 300 °C da Al_2O_3 ustida degidratlab olinadi. (370-400 °C da etilen hosil bo‘ladi).

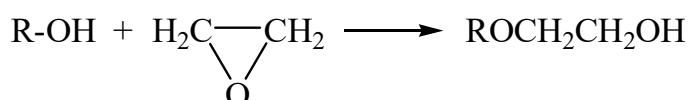
Dietil efir o‘ziga xos xidli rangsiz suyuqlik bo‘lib, oson uchuvchan, uning bug‘lari havodan og‘ir. Efirli eritmalar ehtiyotsizlik bilan bug‘latilsa, efir bug‘lari laborotoriya stoli ustida yoki polda yig‘iladi va havo bilan oson yonuvchi-portlovchi xavfli aralashma hosil qiladi.

Dietil efiri suvda yomon eriydi (20 °C da 6 % gacha), suv esa dietil efirda yomon eriydi (1,2 %gacha). Agar suvsiz efir zarur bo‘lsa, efir avval suvsiz CaCl_2 bilan, keyin Na metali bilan quritiladi.

Dietil efir har xil organik moddalarni yaxshi eritadi, shuning uchun ekstraksiya qilishda va metallorganik sintezda erituvchi sifatida keng qo‘llaniladi. Tibbiyotda dietil efiri umumiy narkoz uchun ishlatiladi.

Diizopropil efiri izopropil spirtini BF_3 ishtirokida propan bilan alkillab olinadi. Texnikada antidetonator sifatida ishlatiladi.

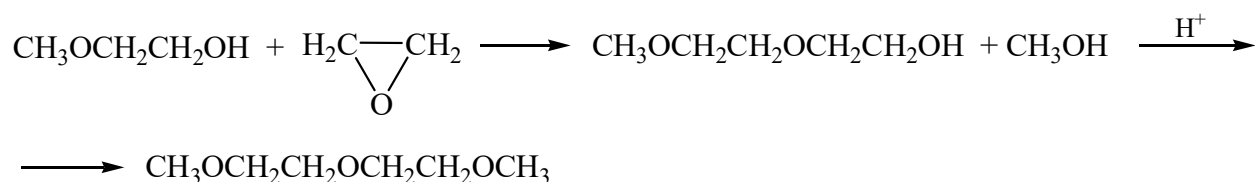
Sellozolvlar glikolning monoefirlari (2-alkoksietanol) bo‘lib, etilen oksidlardan va alkanolardan olinadi.



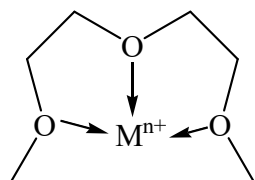
($\text{R}=\text{CH}_3$ bo‘lsa metilsellozolv, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ bo‘lsa etilsellozolv)

Sellozolvlar yaxshi erituvchilar bo‘lib, ayniksa sellyulozaning murakkab efirlarini yaxshi eritadi.

Diglim (dietilenglikolning dimetil efiri, 2,2’-dimetoksidietyl efir) metilsellyuzolv va etilenoksiddan olinadi.

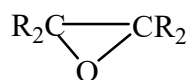


Diglim yaxshi erituvchi bo'lib, metall ionlarini kuchli solvatlaydi (uchta kislorod atomining bir vaqtdagi donor effekti).

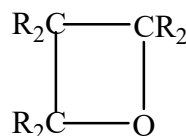


SIKLIK EFIRLAR

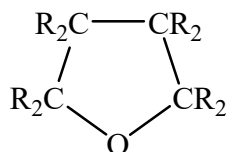
Siklik efirlar diollarning hosilalari bo'lib, ulardagi efir bog'i molekula ichida hosil bo'ladi. Siklik efirlar xalqaning kattaligi va kislorod atomlari soniga qarab bir necha guruhga bo'linadi. Ularni ko'pincha oksidlar ham deyiladi. Ba'zi siklik efirlar geterotsiklik birikmalar kabi nomlanadi. Masalan:



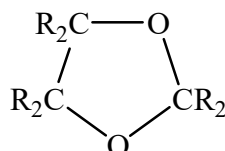
эпоксидлар
(этиленоксидлар, оксиранлар)



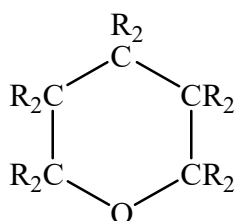
триметиленоксидлар
(оксетанлар)



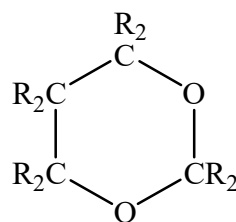
тетраметиленоксидлар
(терагидрофуранлар, оксоланлар)



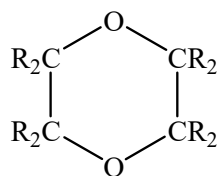
диоксоланлар



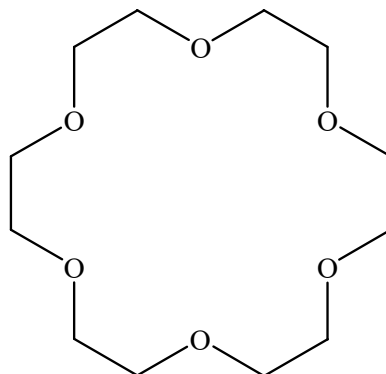
пентаметиленоксидлар
(тетрагидропиранлар)



1,3-диоксанлар



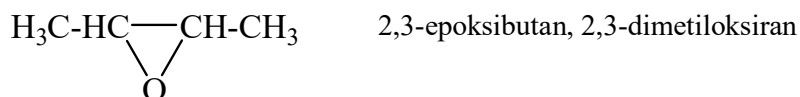
1,4-диоксанлар



[18]-краун-6

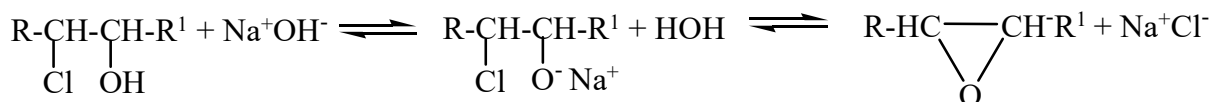
EPOKSIDLAR.

Epoksidlarni nomlashda tegishli uglevodorod nomi asos qilib olinadi, kislorod ko'pirigi esa – **epoksi** qo'shimchasi bilan belgilanadi. Eng sodda vakillari uchun *etilenoksidlar*, *propilenoksidlar* nomlari qo'llaniladi. Shuningdek geterotsiklik birikmalarni nomlashdagi oksiranlar iborasi ham qo'llaniladi. Masalan,

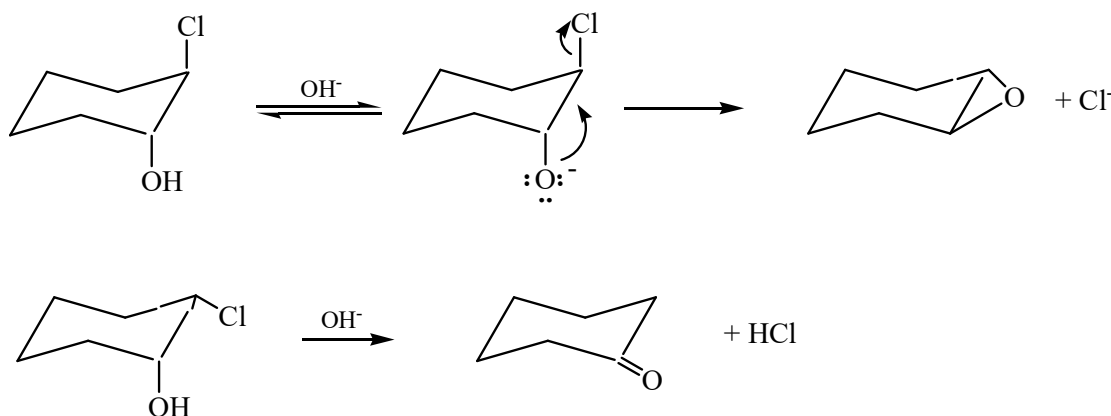


Epoksidlar galogenalkanollarni ichki molekulyar alkillash metodi bilan va alkenlarni to'g'ridan to'g'ri oksidlash yo'li bilan olinadi.

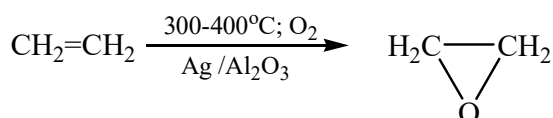
Galogenalkanollar (galogengidrinlar) kuchli asoslar ishtirokida epoksidlarga aylanadi:



Epoksidlar galogen va kislorod atomlari trans holatda joylashgandagina hosil bo'ladi. Masalan 2-xlorsiklogeksanol quyidagicha o'zgarishga uchraydi:

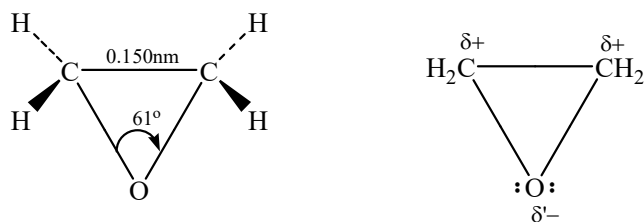


Alkenlar peroksikislotalar va boshqa organik oksidlovchilar bilan oksidlanadi. Ba'zan katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan ham oksidlanadi. Masalan,



Epoksidlar kuchsiz hidli, rangsiz gaz (etilenoksid) yoki suyuq moddalardir.

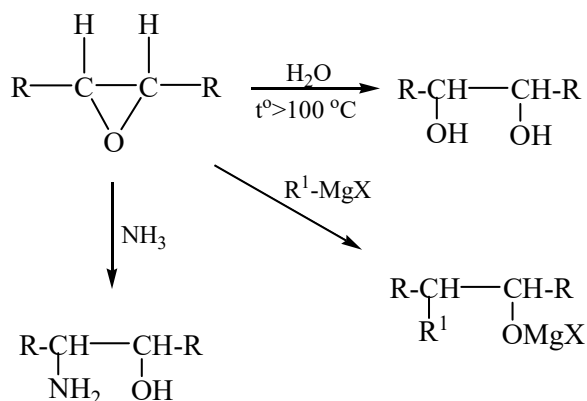
Epoksid xalqasi sezilarli darajada deformatsiyalangan valent burchakli deyarli teng burchakli uchburchak shakliga ega. Shuning uchun atom orbitallari qisman qoplanadi va bog'larning energiyasi kamayadi.



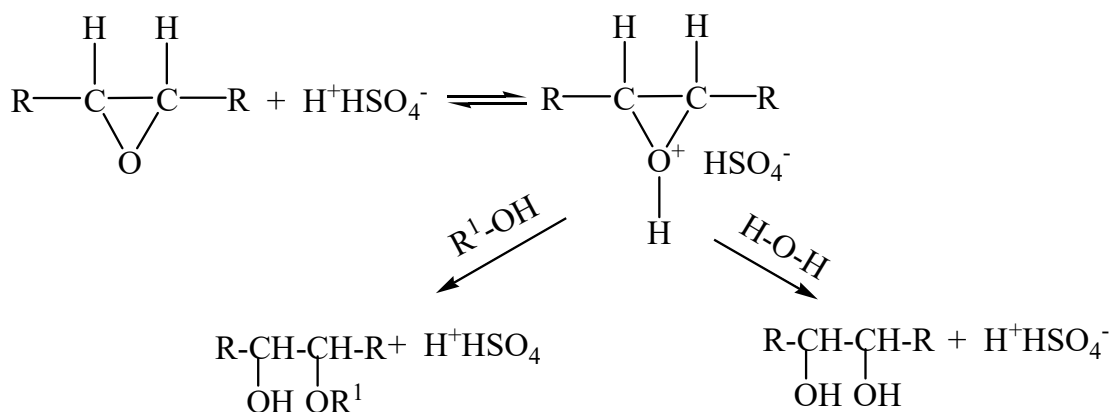
Epoksid guruh qutbli, etilenoksidning dipol momenti $\mu = 6,28 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (1,88 D) ga teng. Bunga sabab S-O bog'ining qutbliligi va SOS burchagining kichikligidir.

Epoksidlarning kimyoviy reaksiyalari umuman olganda oddiy efirlarning ko'plab reaksiyalariga o'xshash, faqat epoksidlar juda oson reaksiyaga kirishadi. Epoksidlardagi S-O bog'i ayniqsa kislotalar katalizatorlari ishtirokida oson uziladi.

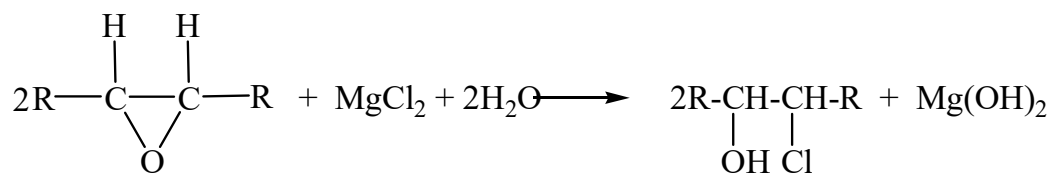
Kuchsiz nukleofillar, masalan suv bilan katalizatorsiz reaksiya yuqori temperaturada bosim ostida boradi. Kuchli nukleofillar, masalan ammiak, aminlar, metallorganik birikmalar oson ta'sirlashadi:



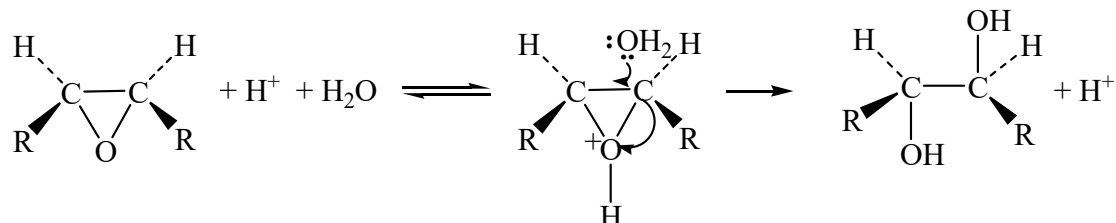
Kislotali muhitda C-O bog'ining qutblanishi hisobiga epoksidlarning reaksiya qobiliyati yanada ortadi. Sulfat yoki fosfat kislotalar ishtirokida suv va alkanollar oson birikadi:



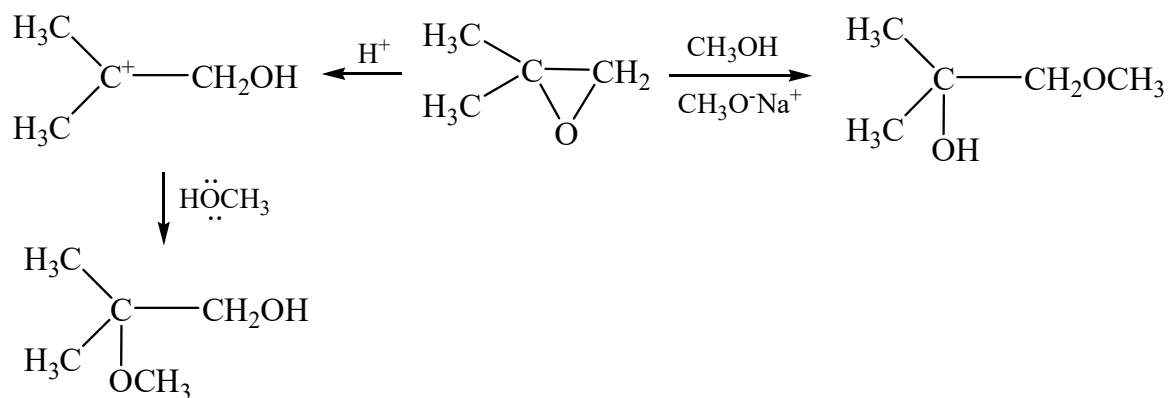
Katalizator sifatida metallarning ionlari ham bo'lishi mumkin. Masalan, epoksidlar MgCl₂ning suvli eritmalar bilan oson reaksiyaga kirishadi, bunda Mg(OH)₂ cho'kmaga tushadi va xloralkanol hosil bo'ladi (bu reaksiyada xlor ioni nukleofil hisoblanadi, magniy ioni esa epoksiddagi kislorod atomiga koordinatsiyalanadi).



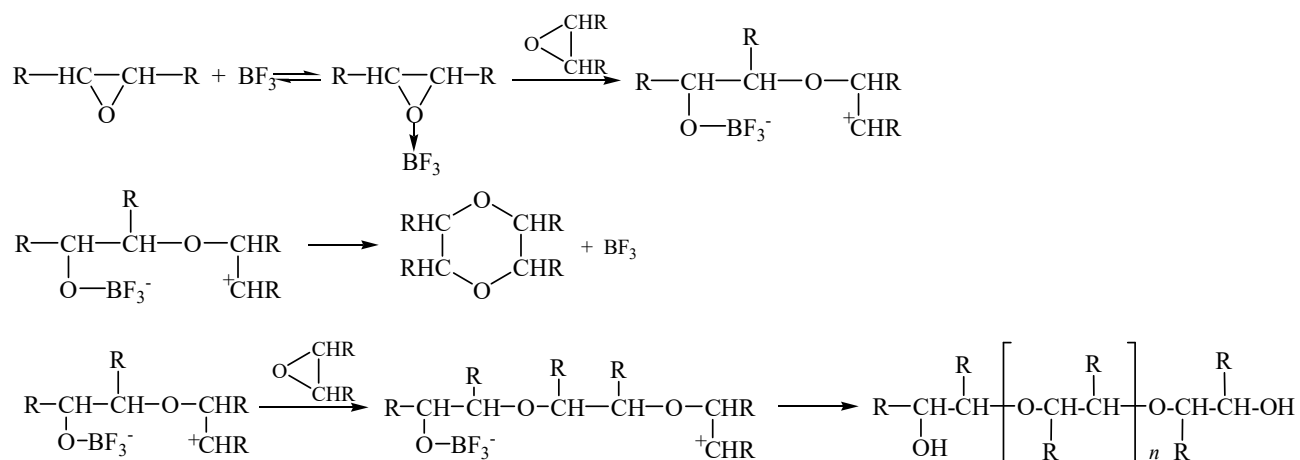
Stereokimyoviy tadqiqotlar natijasida *trans*-birikish sodir bo'lishi aniqlangan.

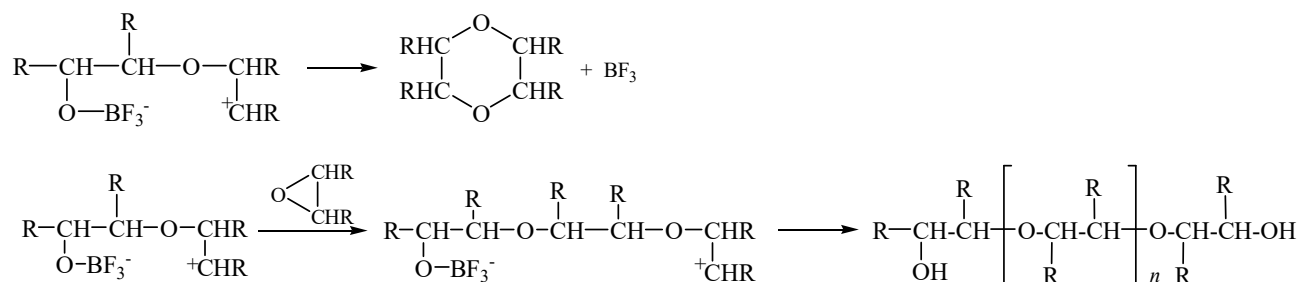


Nosimmetrik almashingan epoksidlarda epoksid xalqasining parchalanishi yo'nalishi har xil bo'lishi mumkin. Agar reaksiya $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizm bo'yicha boradigan bo'lsa nukleofil zarracha karoq ekranlangan (almashingan) uglerod atomiga hujum qiladi. Agar kislotalar ishtirokida stabillashgan karbokation hosil bo'lsa, $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiya mexanizm bo'yicha boradi va nukleofil karbokation markazga birikadi.



Suvsiz muhitda Lyuis kislotalari ishtirokida dimerizatsiya, oligomerizatsiya va polimerizatsiya reaksiyalari oson boradi.

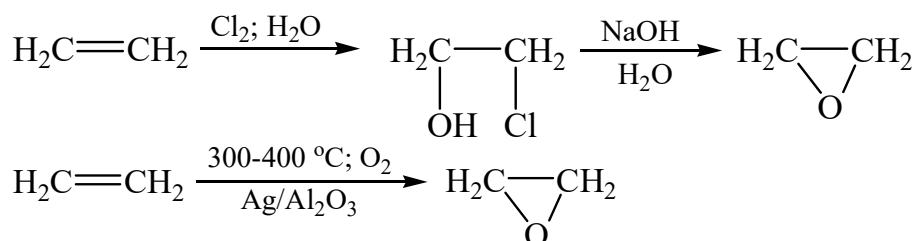




Muhim vakillari

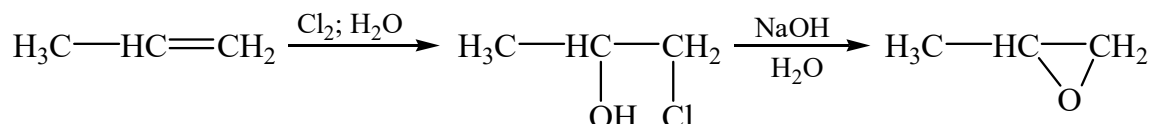
Etilenoksid-efir hidli rangsiz gaz, 10,7 °C da qaynaydi, $d_4^{20} = 0,8909$. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Etilenoksid sanoat uchun muhim mahsulotlardan biridir. Dunyo miqyosida yiliga bir necha million tonni miqdorda ishlab chiqariladi. Sanoatda xlorgidrindan va etilenni oksidlab olinadi.



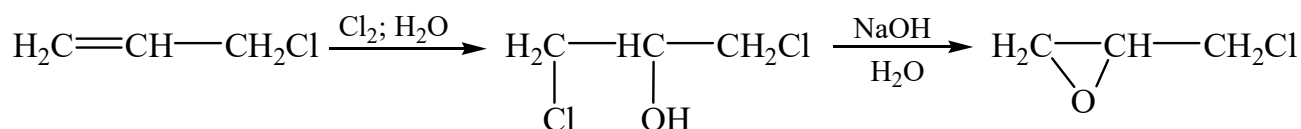
Etilenoksid organik sintezda turli xil birikmalarni olishda, jumladan erituvchilar, sintetik tolalar va sirt faol moddalar olishda keng qo'llaniladi.

Propilenoksid-rangsiz suyuqlik, 34,5 °C da qaynaydi, $d_4^{20} = 0,859$. Propilenoksid molekulasida xiral, bir juft enantiomeri va ratsemati mavjud. Propendan xlorgidrin usuli bilan olinadi.

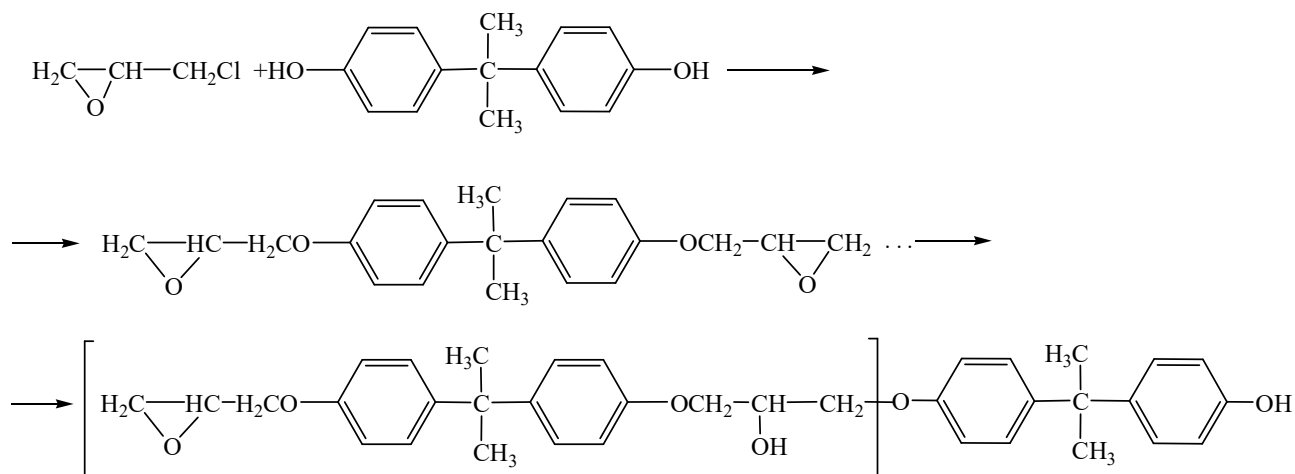


Propenni havo kislorodi bilan katalitik oksidlash natijasida kutilgan natija chiqmaganligi uchun molibdenning π -komplekslari ishtirokida gidroperoksidlar bilan oksidlash metodi ishlab chiqilgan. propilenoksid ham ko'p miqdorda ishlab chiqariladi.

Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksipropan)- xloroform hidli rangsiz suyuqlik, 110 °C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1,1807$. Allilxloriddan xlorgidrin metodi bo'yicha olinadi.

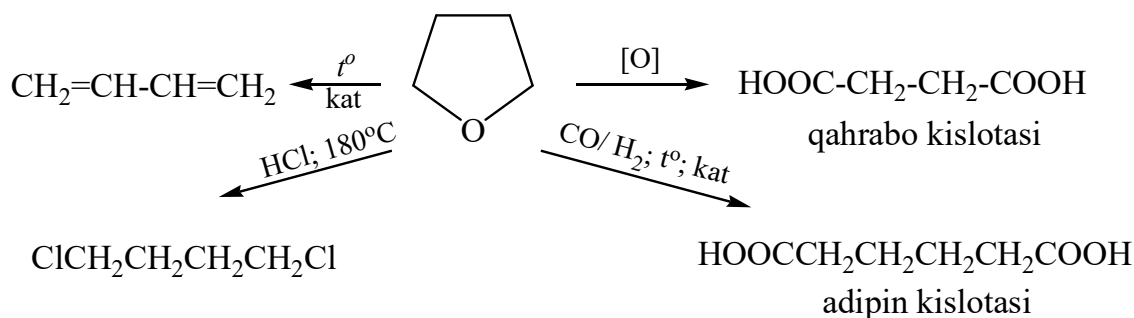


Epixlorgidrin molekulasida epoksid va uglerod-xlor faol bg'lari mavjud. Epixlorgidrin glitserin sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi. Epixlorgidrin epoksid smolalar olishda keng qo'llaniladi. Dastlab bis-fenollar bilan ta'sirlashuv natijasida faol monomerlar hosil bo'ladi. Monomer boshqa bis-fenol molekulasida bilan reaksiyaga kirishib oligomer va polimerga aylanadi.



Ushbu polimer faol epoksid guruhlar tutadi, shuning uchun diaminlar kabi reagentlar bilan reaksiyaga kirishib to'rsimon polimerlar hosil bo'ladi, ya'ni chiziqli makromolekulalar tikiladi (qotish jarayoni). Buning natijasida polimer materialning termik va mexanik pishiqligi ortadi.

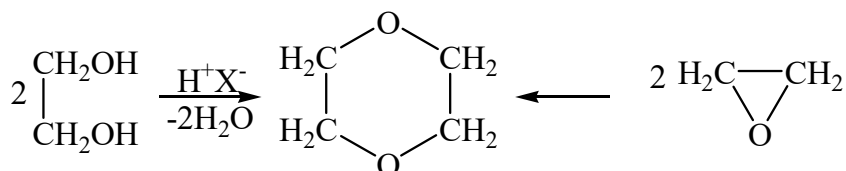
Tetragidrofuran-110 °C da qaynaydigan, efir hidli rangsiz suyuqlik, $d_4^{20} = 0,8892$. Suvda va organik erituvchilarda eriydi, suv bilan 64 °C da qaynaydigan 6 % suv tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi.



Tetragidrofuran butindiol-1,4 dan yoki furanni katalitik gidridlab olinadi. Teragidrofuran har xil metallarning ionlarini yaxshi solvatlaydi va metallorganik birikmalar hosil bo'lishini osonlashtiradi. U erituvchi sifatida va ba'zi monomerlarni olishda keng qo'llaniladi.

Dioksan-suyuqlanish temperaturasi 11,8 °C bo'lgan, 101,3 °C da qaynaydigan o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Suv bilan 87,8 °C da qaynaydigan 18,4 % suv tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi.

Dioksan etilenoksiddan yoki katalizator ishtirokida etilenglikoldan olinadi.

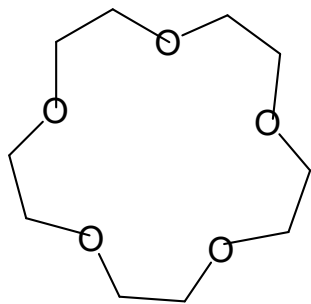


Dioksan bir qator noorganik birikmalar (Br_2 , SO_3 , ICl va boshqa) kristall holdagi donor-akseptor komplekslari hosil qiladi. Bunday komplekslar juda yaxshi bromlovchi va sulfolovchi reagentlar hisoblanadi. Dioksan $\rightarrow \text{ICl}$ kompleksi iodlash reaksiyalari uchun ishlatiladi.

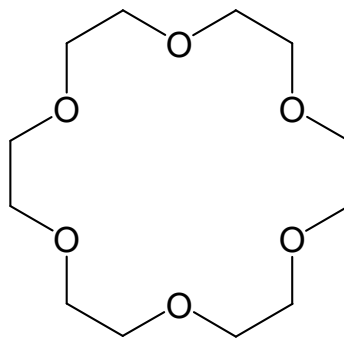
KRAUN-EFIRLAR.

Kraun-efirlar deb xalqada to'rtta va undan ortiq kislorod atomi tutuvchi makrotsiklik poliefirlarga aytiladi. Aksariyat holatlarda kraun-efirlar etilenglikolning hosilalari hisoblanadi.

Birikmaning nomida makrotsikldagi atomlar soni kvadrat qavs ichida ko'rsatiladi, ikkinchi raqam kislorod atomlari sonini bildiradi.



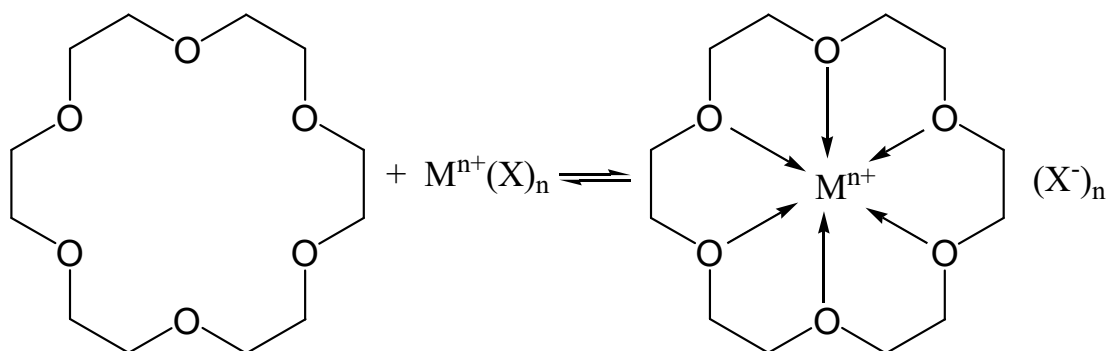
[15]к라운-5



[18]к라운-6

Kraun-efirlar etilenglikolni, dietilenglikolni, trietilenglikolni muvofiq keluvchi reagentlar, masalan, 2,2°-dixlordietil efiri bilan alkillab olinadi. Eng sodda kraun-efirlar rangsiz quyuq suyuqliklar yoki kristall moddalar bo'lib, ugleodorodlarda va suvda eriydi.

Kraun-efirlarning eng muhim xossasi ularning metallarning ionlari bilan kompleks hosil qilishidir.

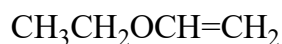


Metall ioni makrotsikl bo'shlig'ida joylashadi va donor-akseptor bog'lar hisobiga mustahkam ushlab turiladi. Makrotsikldagi bo'shliqning diametri kraun-efirning strukturasiga bog'liq. Masalan [15]kraun-5 ning diametri 0,17-0,22 nm, [18]kraun-6 ning diametri 0,26-0,32 nm, [21]kraun-7 ning diametri 0,36-0,43 nm ga teng. Shuning uchun har xil kraun efirlar metallarning ionlari bilan har xil barqarorlik konstantasiga ega bo'lgan komplekslar hosil qiladi. Metall ionining diametri makrotsikl bo'shlig'ining diametriga qanchalik yaqin bo'lsa, kompleks ham shunchalik yuqori bo'ladi. Masalan [15]kraun-5 ga natriy ioni, [18]kraun-6 ga kaliy ioni to'g'ri keladi.

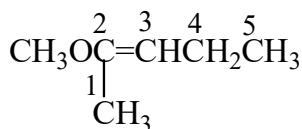
Kraun-efirlar noorganik tuzlarni organik erituvchilarda eruvchanligini yaxshilash uchun, fazalararo katalizator sifatida, hamda organik erituvchilarda solvatlanmagan anionlar hosil qilish uchun ishlatiladi. Masalan, [18]kraun-6 yordamida KON ni benzolda eritish mumkin, bunda ON ionining faolligi suvli yoki metanoldagi eritmalarga qaraganda kuchliroq bo'ladi. Kraun-efir tipidagi birikmalar biologik sistemalarda katta ahamiyatga ega. Ular ionlarni biologik membranalar orqali o'tkazilishini ta'minlaydi.

VINIL EFIRLARI.

Vinil efirlar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Masalan,

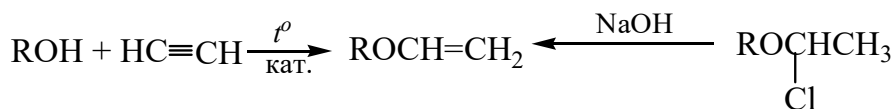


ЭТОКСИЭТИЛЕН

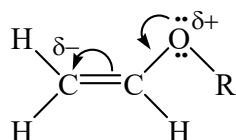


2-метоксипентен-2

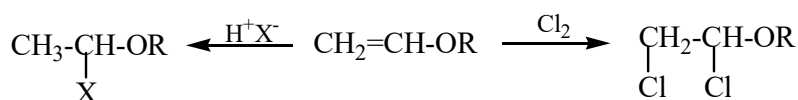
Vinil efirlar asosan alkinlarga alkanollarni biriktirib olinadi. Shuningdek galogendialkil efirlardan ham foydalanish mumkin:



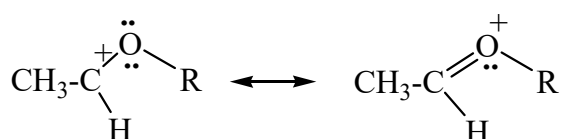
Vinil efirlari rangsiz, biroz qitiqlovchi hidli suyuq moddalardir. Dialkil efirlardan farqli ravishda vinil efirlarning molekulasida taqsimlanmagan r-elektronlar va π -elektronlardan iborat bog'langan sistema mavjud.



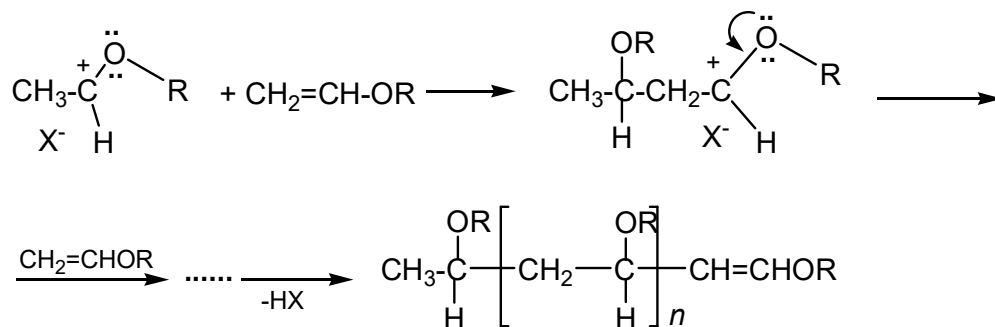
Vinil efirlarning reaksiyalari asosan qutblangan qo'shbo'g'ning mavjudligi bilan belgilanadi. Vinil efirlari qo'shbo'g' bo'yicha elektrofil regentlarni birikishi va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Alkoksigruphning elektronodonor ta'siri natijasida birikish reaksiyasi oson boradi.



Kislotalarning birikish reaksiyalarida oraliq zarracha sifatida alkoksikarbokation hosil bo'lishi mumkin, bu kation musbat zaryadning kislorod atomi ishtirokida delokallanishi natijasida stabilashadi:

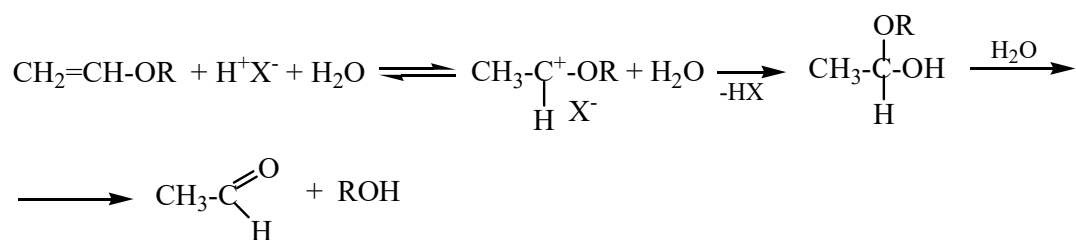


Kam nukleofil anionli kislotalar va lyuis kislotalari bilan ta'sirlashganda karbokation mexanizmi bo'yicha polimerlanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



Polivinil efirlar polimer materiallar sanoatida ishlatiladi.

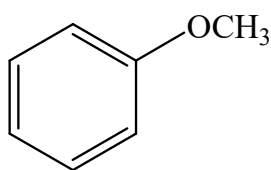
Vinil efirlari kislotalarning suvli eritmalarida gidrolizlanib yarimatsetallar orqali aldegidlargacha parchalanadi:



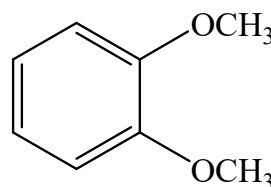
Alkanollarning eritmalarida atsetallar hosil bo'ladi.

ALKILARIL EFIRLAR

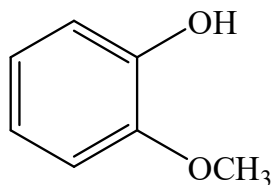
Alkilaril efirlar arenlarning hosilalari hisoblanadi (alkoksiarenlar).



metoksibenzol, metilfenil efiri, anizol



1,2-dimetoksibenzol, pirokatexinning dimetil efiri, veratrol



o-metoksifenol, pirokatexinning monometil efiri, gваяkol

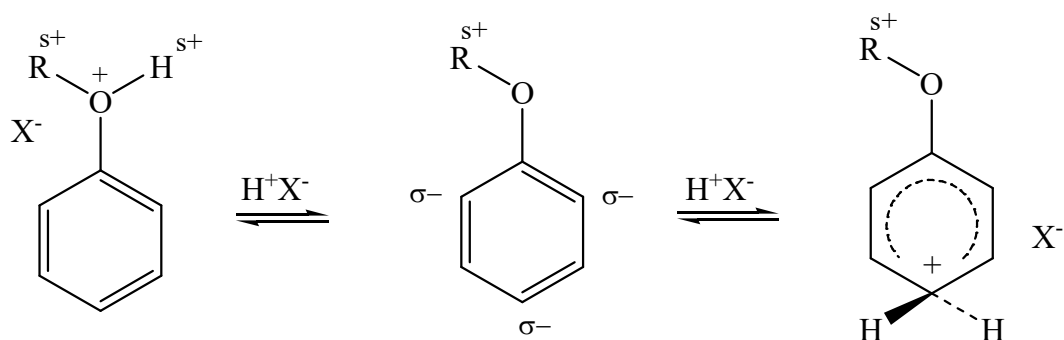
Alkilaril efirlar asosan fenollarni asoslar ishtirokida alkillab olinadi. Fenollarni kislotali muhitda alkanollar yoki alkenlar bilan alkillash ham mumkin, lekin bunday sharoitda qo'shimcha sifatida benzol xalqasi bo'yicha alkillash mahsulotlari ham chiqadi.

Alkilaril efirlar yoqimli hidli rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir.

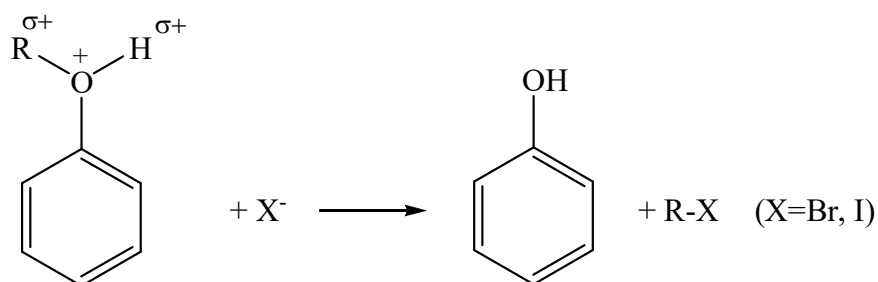
Alkilaril efirlar fenollar kabi elektronodonor xossalarga ega. Bog'larning qutblanganligi, dipol momentining yo'nalishi ham fenollarga o'xshash.

Alkilaril efirlarda O-R bog'ining qutblanganligi yuqori bo'lganligi uchun efir bog'i oson uziladi. Benzol xalqasidagi elektron zichligi katta bo'lganligi sabab elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson ketadi.

Dialkil efirlarga qaraganda arilalkil efirlarning asos xossalari kuchsiz ($\text{pK}_{\text{BH}^+} \approx -6 \dots -7$). Faqat 60-70 % li sulfat kislotalariga protonlanishni boshlaydi. Proton kislorod atomiga va benzol xalqasiga birikishi mumkin.



Protonlangan holatda O-R bog‘i yanada qutbliroq bo‘lib qoladi va uning geterolitik parchalanishi osonlashadi:



Alkilaril efirlar HBr, HI kislotalari, Lyuis kislotalari bilan qizdirilganda oson parchalanadi. Alkilaril efirlar benzol xalqasi bo‘yicha juda oson alkillaadi, atsillanadi, galogenlanadi, nitrolanadi, sulfolanadi.

Muhim vakillari

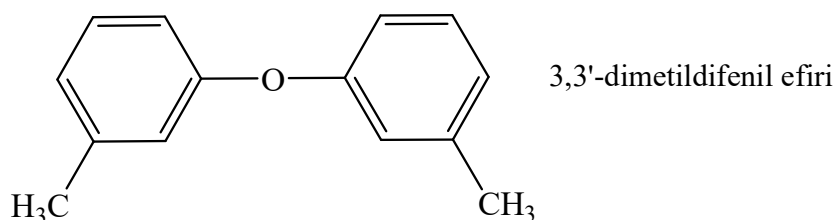
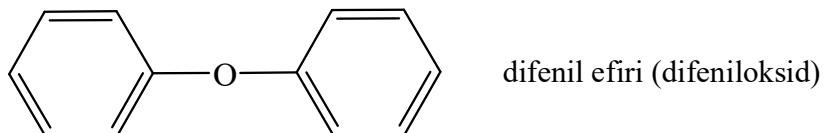
Anizol (metilfenil efiri) – 155 °C da qaynaydigan, yoqimli hidli rangsiz suyuqlik, $d_4^{20} = 0,994$, suvda erimaydi. Fenolni ishqoriy muhitda dimetilsulfat bilan metillab olinadi. Anizol organik sintezda erituvchi sifatida ishlatiladi.

Gvayakol (*o*-metoksifenol, pirokatexinning monometil efiri)- 98,4 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Pirokatexinni metillab olinadi. Gvayakol xushbo‘y moddalar, masalan vanilin va dorivor moddalar olishda ishlatiladi.

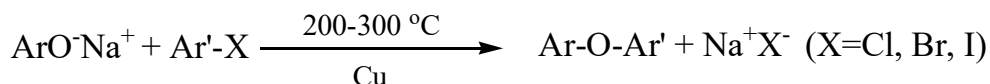
Veratrol (pirokatexinning dimetil efiri)- 22,5 °C da suyuqlanadigan, 206,5 °C da qaynaydigan rangsiz modda. Pirokatexinni metillab olinadi. Veratrol xushbo‘y moddalar sintez qilishda ishlatiladi.

DIARIL EFIRLAR

Diaril efirlar umumiy qoida bo‘yicha nomlanadi. Ba‘zan ular *diariloksidlar* ham deyiladi.



Diaril efirlar fenolyatlarga galogenarenlar ta'sir ettirib olinadi. reaksiya 200-300 °C da boradi. Mis va bir valentli mis tuzlari ishtirokida reaksiya tezlashadi (F.Ulman).



Iodarenlar oson raksiyaga kirishadi. Diaril efirlar galoganarenlar va ishqordan fenollar olishda qo'shimcha sifatida hosil bo'ladi.

Diaril efirlar biroz yoqimli hidli, rangsiz kristall moddalardir. Suvda erimaydi. Termik barqaror. Masalan difenil efiri 400 °C da ham o'zgarmaydi.

Diaril efirlarning molekularida kislorod atomining taqsimlanmagan elektron juftlari benzol xalqasidagi π -elektronlar sistemalari bilan o'zaro ta'sirlashadi.

Diaril efirlar amalda protonlanmaydi, C-O bog'ini parchalab bo'lmaydi. Faqat 220 °C dan yuqori temperaturada AlCl_3 bilan bilan ta'sirlashganda parchalanadi. Diaril efirlar ham alkilaril efirlar kabi alkillanadi, atsillanadi, galogenlanadi, nitrolanadi, sulfolanadi.

Difenil efir- 26 °C da suyuqlanadigan, 259 °C da qaynaydigan geran hidli kristall modda. 400 °C gacha qizdirilganda ham o'zgarmaydi. Sanoatda bifenil bilan aralashmasi (*dauterm*) issiqlik tashuvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

KARBONIL BIRIKMALAR

Karbonil birikmalar bitta uglerod atomidagi ikkita vodorod atomi (geminal atomlar) kislorod atomiga almashgan uglevodorodlarning hosilalaridir. Shunday qilib S=O guruhi hosil bo'ladi. Bunday guruh *karbonil guruh* yoki *oksoguruh* deb yuritiladi.

Agar karbonil guruh bitta vodorod atomi (eng oddiysi ikkita vodorod atomi) va bitta uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma *aldegid* deyiladi, karbonil guruh esa *aldegid guruh* deb yuritiladi.

Agar karbonil guruh ikkita uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma keton deyiladi, karbonil guruh esa *ketoguruh* deb yuritiladi.

Karbonil birikmalar karbonil guruhlar soniga ko'ra va molekulada boshqa funksional guruhlar mavjudligiga asosan sinflanadi. Bundan kelib chiqib karbonil birikmalarni uch guruhga bo'lish mumkin:

- monokarbonil birikmalar;
- dikarbonil birikmalar;
- boshqa funksional guruhlar tutuvchi karbonil birikmalar.

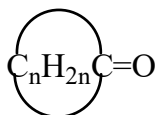
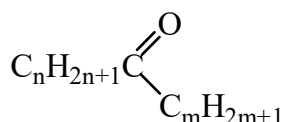
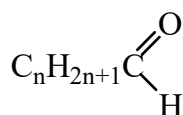
Har bir guruh karbonil guruhga birikkan uglerod atomi tipiga va boshqa funksional guruhlar tabiatiga ko'ra (galogenkarbonil, gidroksikarbonil, aminokarbonil va boshqa) quyi guruhlarga bo'linadi.

Shuningdek, karbonil birikmalarga xalqada ikkita karbonil guruh va ikkita qo'shbo'g' tutuvchi olti a'zoli siklik birikmalar-*xinonlar* ham kiradi.

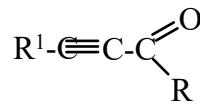
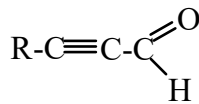
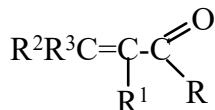
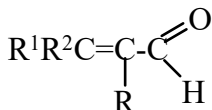
MONOKARBONIL BIRIKMALAR.

Monokarbonil birikmalar karbonil guruhga birikkan uglerod atomining gibridlanish turiga qarab sinflanadi.

1. To'yingan karbonil birikmalar:



2. To'yinmagan bog'langan (α, β -to'yinmagan) karbonil birikmalar:

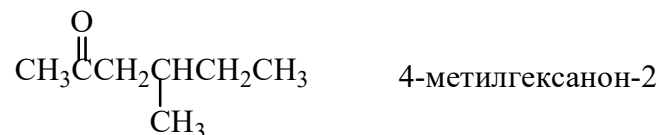
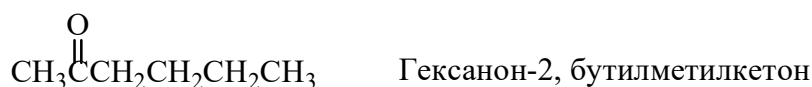


Karbonil birikmalarning nomlanishi xilma xildir. Ularni nomlash uchun ham tarixiy, ham sistematik nomlash qo'llaniladi. Shuning uchun aksariyat karbonil birikmalar bir necha nomlarga ega.

Aldegid guruhi sistematik nomenklatura bo'yicha *-al*, *karbaldegid* suffikslari bilan yoki *okso-*, *formil-* prefikslari bilan belgilanadi. Agar aldegid guruh katta xarakteristik guruh bo'lsa u suffiks bilan belgilanadi. Agar aldegid guruhning uglerod atomi asosiy struktura tarkibiga kirs *-al* suffiksi, boshqa hollarda *karbaldegid* suffiksi qo'llaniladi. *Okso-* va *formil-* prefikslari molekulada kattaroq guruhlar, masalan, karboksil-, sulfo- guruhlar mavjud bo'lganda qo'llaniladi. Aldegid guruh nomenklatura bo'yicha keton guruhdan katta hisoblanadi.

Ko'plab aldegidlar trivial nomga ega. Ularning nomlari aldegidlarni oksidlanishidan hosil bo'lgan tegishli karbon kislotalar nomidan keltirib chiqariladi va aldegid so'zi qo'shiladi.

Keton guruhi o'rinbosar nomenklatura bo'yicha *-on* suffiksi yoki *okso-* prefiksi bilan belgilanadi. *Okso-* prefiksi molekulada kattaroq guruhlar mavjud bo'lganda qo'llaniladi. Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha keton nomi alifbo tartibida uglevodorod qolidiqlari nomlaridan va *keton* prefiksidan yasaladi. Ayrim ketonlar, masalan atseton, xalkonlar, fenonlar trivial nomlarini saqlab qolgan.

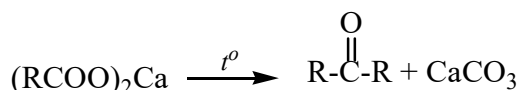


To'yingan karbonil birikmalar.

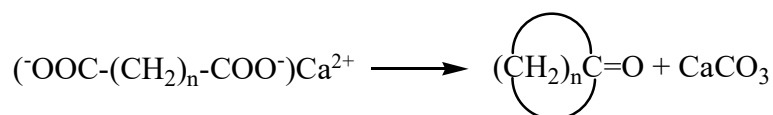
Aldegidlar va ketonlar har xil usullar bilan olinadi.

Alkenlar va alkanollarni oksidlash, digalogenalkanlarni gidroliz qilish, alkinlarga suv biriktirish reaksiyalari yordamida karbonil birikmalar olish metodlari avvalgi boblarda ko'rildi. Bularga qo'shimcha qilib karbon kislotalarning tuzlarini termik parchalash va Udris-Sergeev reaksiyalarini keltirish mumkin.

Karbon kislotalarining kalsiyli quruq tuzlari 200°S dan yuqori temperaturada qizdirilsa ketonlar hosil bo'ladi.

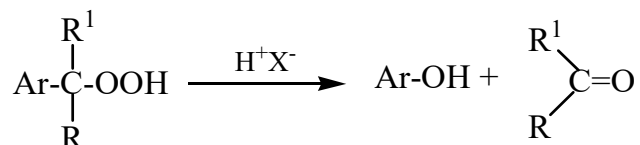


Shunday usul bilan sikloalkanonlarni ham olish mumkin:



Toriy tuzlari ishtirokida yaxshi unum bilan makrotsiklik ketonlar ($n=7$ va undan yuqori, Rujichka reaksiyasi, 1926 y.) ham olish mumkin.

Udris-Sergeev reaksiyasida aromatik gidroperoksidlar kislotalar ta'sirida parchalanganda ketonlar hosil bo'ladi.



To'yingan aldegidlar va ketonlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuq (formaldegiddan tashqari) moddalardir. Karbonil birikmalarning qaynash temperaturalari tegishli alkanollarga qaraganda past (nima uchun?).

Karbonil guruh kuchli qutblangan guruh hisoblanadi. Aldegidlarning dipol momenti $8,3 \cdot 10^{-30} \dots 8,7 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$ ($2,5 \dots 2,6 \text{ D}$) ga, ketonlarning dipol momenti $9,0 \cdot 10^{-30} \dots 9,4 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$ ($2,7 \dots 2,8 \text{ D}$) ga teng. Shuningdek karbonil birikmalar qutblanuvchanlik xossasiga ham ega. Buni bog'larning molekulyar refraksiyasi qiymatlari bilan ham izohlash mumkin. S-O bog'i uchun $R=1,5$ bo'lsa, C=O uchun $R=3,3 \dots 3,5$ ga teng, ya'ni karbonil guruhdagi atomlardagi effektiv zaryadlar tashqi omillar (hujum qiluvchi reagentlar) ta'sirida ko'payadi.

Karbonil birikmalarning qutbliligi va qutblanuvchanligi karbonil guruhning tuzilishiga bog'liq. Karbonil guruh elektromanfiyligi bir-biridan keskin farq qiladigan ikkita atomdan tashkil topgan. Bog' hosil bo'lishida har qaysi atomning ikkitadan orbitali qatnashadi va bittadan σ - va π -bog' hosil bo'ladi. Karbonil guruhdagi elektron surilishi S-O bog'idagiga qaraganda ko'proq. C=O bog'i C-O bog'idan qisqaroq ($0,12 \text{ nm}$, C-O $0,144 \text{ nm}$).

Karbonil guruhidagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi. Kislorod atomining gibridlanish holati aniq emas. Bunda ikki hil ehtimol bo'lishi mumkin:

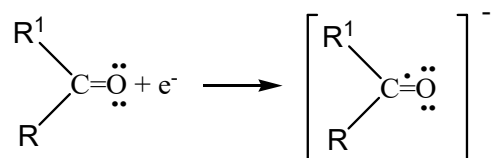
A) sp^2 -gibridlanish va ikkala elektron jufti teng qiymatli (I):



B) kislorod atomi gibridlanmagan, bitti elektron jufti r -orbitalda, ikkinchisi esa s -orbitalda joylashgan (II).

Keyingi paytda ikkinchi holatning bo'lish ehtimoli ko'proq deb qaralmoqda.

Karbonil birikmalar kuchsiz elektronodonor hisoblanadi. Shuningdek elektronodonor xossalariga ham ega. Buni elektronni birikishi misolida ko'rish mumkin:



Protonning birikishi natijasida anion-radikal hosil bo'ladi, toq elektron bo'shashtiruvchi quyi erkin molekulyar orbitalga joylashadi. Shuning uchun anion-radikaldagi π -bog'ning tartibi o'zgaradi va ko'pincha anion-radikal kuchli lokallashgan toq elektronli zarracha ko'rinishida tasvirlanadi.



Karbonil birikmalarning anion-radikali kuchli qaytaruvchilar masalan Na, Zn bilan bordigan reaksiyalarda hosil bo'ladi.

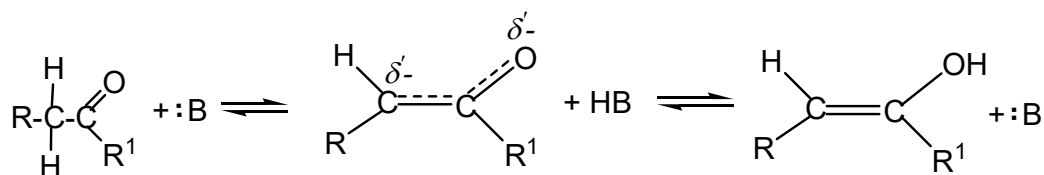
Elektron zichligining taqsimlanishi va karbonil guruhning boshqa o'ziga xos jihatlarini Xyukkelning MO metodi bo'yicha yaqinlashtirilgan holda tavsiflash mumkin.

Etilenning molekulyar orbitalidan farqli ravishda karbonil guruhda YuBMO ning energiyasi kislorod atomining elektronodonor ta'siri natijasida o'zgargan. Taqsimlanmagan elektron jufti o'zining orbitalini (n) egallagan. Effektiv zaryadlarning qiymatlari uglerod atomida katta elektron yetishmovchiligi mavjudligini ko'rsatadi. Mana shu atom karbonil guruhdagi elektrofil markaz hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari.

Karbonil birikmalarning kimyoviy reaksiyalari asosan qutblangan elektronoakseptor karbonil guruhi bo'yicha boradi. Bundan tashqari α -holatdagi vodorod atomining almashinishi bilan ham o'zgarishlarga uchraydi. Ba'zi karbonil birikmalar, masalan formaldegid α -vodorod atomi tutmaydi. Shuni ham yodda tutish kerakki, aldegidlar ketonlarga qaraganda reaksiya qobiliyati yuqoridir.

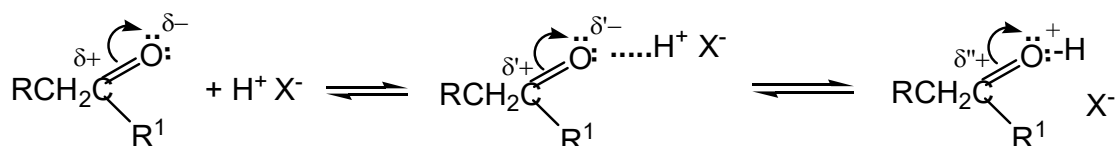
α -holatda vodorod atomi tutuvchi karbonil birikmalar kuchsiz SN-kislotalar bo'lib, bog'langan ambident -ion va yenol hosil qilishi mumkin:



Yenollanuvchi karbonil birikmalar tautomer sistemalar bo'lib, yenolning miqdori juda kam, ya'ni 10^{-2} - 10^{-6} % atrofida bo'ladi. Shuning o'zi ham ba'zi reaksiyalarni yenol orqali borishiga yetadi.

Karbonil birikmlar juda kuchsiz CH-kislotalar hisoblanadi. Suvli eritmalarida asos katalizatorlar ishtirokida (r_N 12-13) anionning konsentratsiyasi ionlanmagan modda miqdoriga nisbatan 10^{-1} - 10^{-5} % ga yetishi mumkin. Alkanollarning eritmalarida alkanolyatlar ishtirokida bu ko'rsatkich 1-10 % ga yetadi.

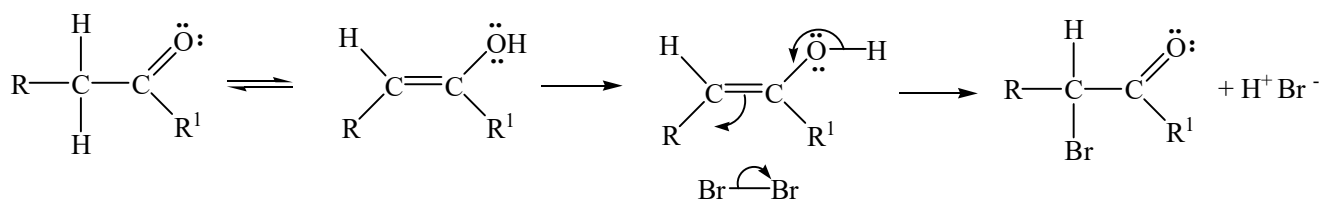
Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga karbonil birikmalar kuchsiz asos sifatida kislotalar bilan ta'sirlasha oladi. Proton kislotalar bilan ta'sirlashganda kislotalilik konstantasi va kislota konsentratsiyasiga bog'liq ravishda proton karbonil guruhga vodorod bog'i orqali yoki kovalent bog' bilan bog'lanadi. Buning natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomining elektrofilligi ortadi.



Lyuis kislotalari bilan donor-akseptor bog'langan birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Aldegidlar va ketonlar juda kuchsiz asoslardir ($r_{KN} \approx -6 \dots -8$). Protonlangan karbonil birikmaning miqdori faqat 60-80 % li sulfat kislota dagina 0,1-1 % ga yetadi. Shuni nazarda tutish kerakki, vodorod

bog'ining hosil bo'lishi ham karbonil birikmalarning kuchsiz nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

α -uglerod atomidagi reaksiyalar odatda yenol yoki anion ishtirokida boradi. Masalan brom bilan reaksiya quyidagicha boradi:

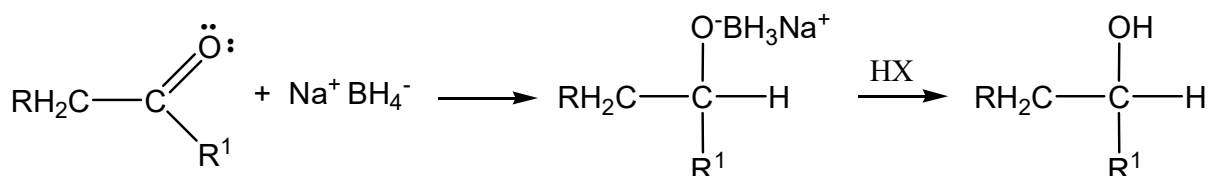


Ushbu reaksiya sekin boradigan jarayon bo'lib, uning tezligi yenollanish tezligiga bog'liq.

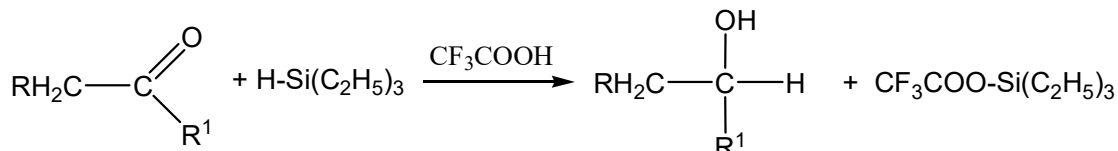
Harakatchan α -vodorod atomi tutuvchi boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Mazkur reaksiyalarni yenol shakl yoki karbonil birikmaning anioni orqali boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyalari deb qarash mumkin. Misol qilib karbonil birikmalarni nitrozolash, nitrolash, aldol kondensatsiyasi reaksiyalarini ko'rsatish mumkin.

Karbonil guruhga nukleofil reagentlarning birikishi oson boradi. Ionlar bilan bir qatorda neytral nukleofillar ham birikadi.

A) N-nukleofillarning birikishiga gidrid-ionlar, masalan borgidridlar, alyumogidridlar ta'sirida gidridlash reaksiyalari kiradi.

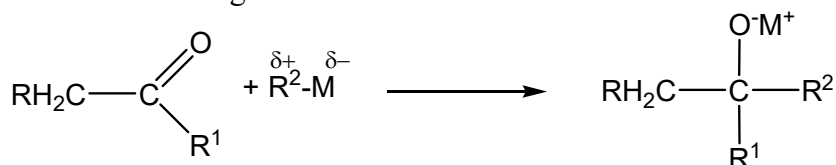


Gidrid-ionlar donori sifatida kuchli kislotada ishtirokida trialkilsilanlardan foydalanish ham mumkin:



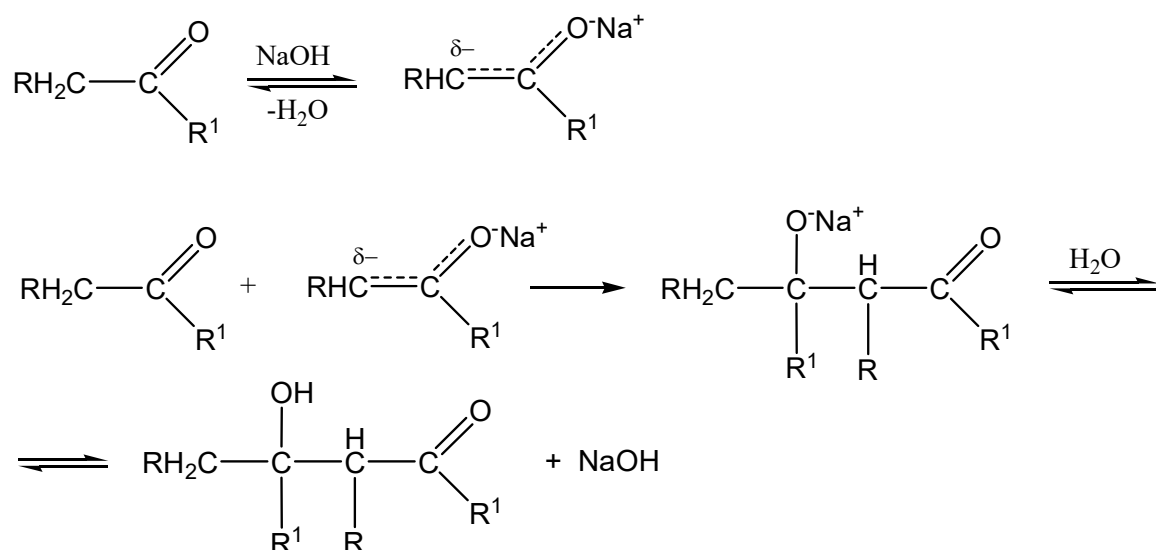
Mazkur reaksiyada avvalo karbonil birikmaning protonlanadi, keyin gidrid-ion musbat zaryadlangan uglerod atomiga o'tkaziladi (*ionli gidridlash metodi*). Ionli gidridlashning ayrim holatlarida karbonil birikmalar uglevodorodlarga aylanadi.

Karbonil guruhga C-nukleofillarning tabiatiga muvofiq ko'plab birikish reaksiyalar mavjud. Karbanion tabiatiga ega bo'lgan bir qator nukleofillar ma'lum. Bularga asosan S-M bog' tutuvchi metallorganik birikmalar kiradi.

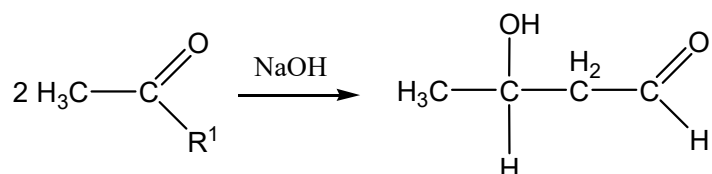


R^2 -uglevodorod qoldig'i alkil, alkenil, alkinil, aril tipida bo'lishi mumkin.

Birikish reaksiyasi natijasida alkanollarning hosilalari, alkanolyatlar hosil bo'ladi. Bu spirtlar olishning muhim metodi hisoblanadi. Karbonil birikmalarning muhim reaksiyalaridan biri - *aldol kondensatsiyasi* (yoki *aldol birikish*) aldegid yoki ketondan hosil qilingan karbanionni karbonil guruhga birikishiga asoslangan.



Aldol birikish reaksiyasida β -gidroksikarbonil birikmalar hosil bo'ladi. Atsetaldegidan aldol hosil bo'lishini birinchi marta 1872 yilda rus kimyogari va kompozitori A.Borodin va fransuz kimyogari Sh.Vyurs bir-biridan mustaqil tarzda o'rganganlar.

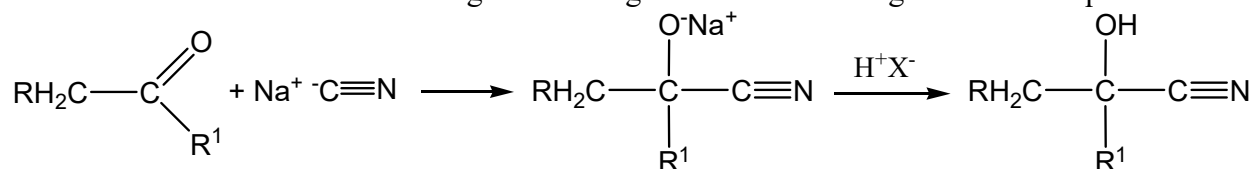


Ayrim holatlarda aldol birikish reaksiyalari kislota katalizatorlari ishtirokida boradi. Bunda neytral va kuchsiz C-nukleofil –enol- faollashgan karbonil guruhga birikadi.

Aldol birikish reaksiyalari mahsulotlaridan suv molekulasini oson ajralib to'yinmagan aldegidlar hosil bo'ladi (kroton kondensatsiyasi).

Karbonil birikmalarga nitroalkanlarning birikishi ham aldol kondensatsiyasi kabi tarzda boradi.

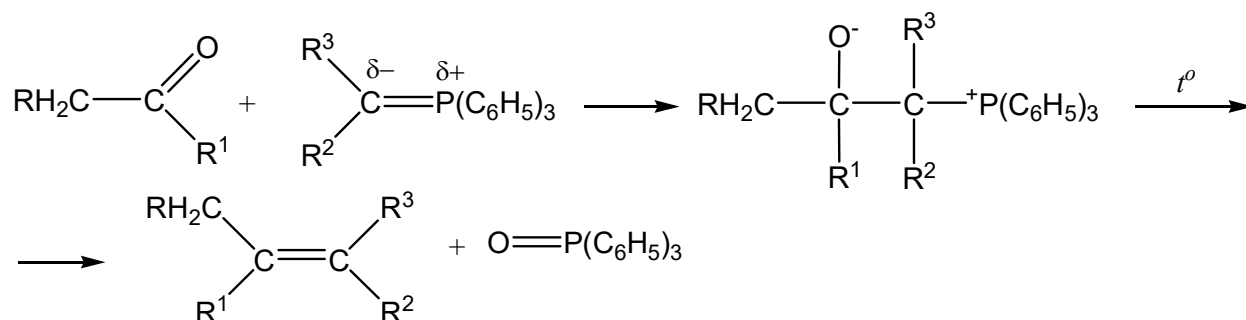
Vodorod siyanid karbonil birikmalarga birikib α -gidroksinitrillar-siangidrinlar hosil qiladi:

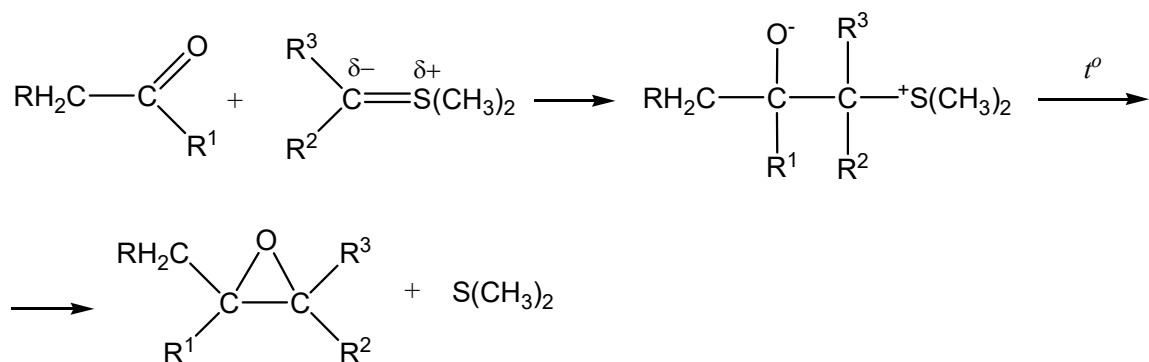


Reaksiya qaytar bo'lib, ishqoriy muhitda siangidrinlar siannid tuzga va karbonil birikmaga parchalanadi.

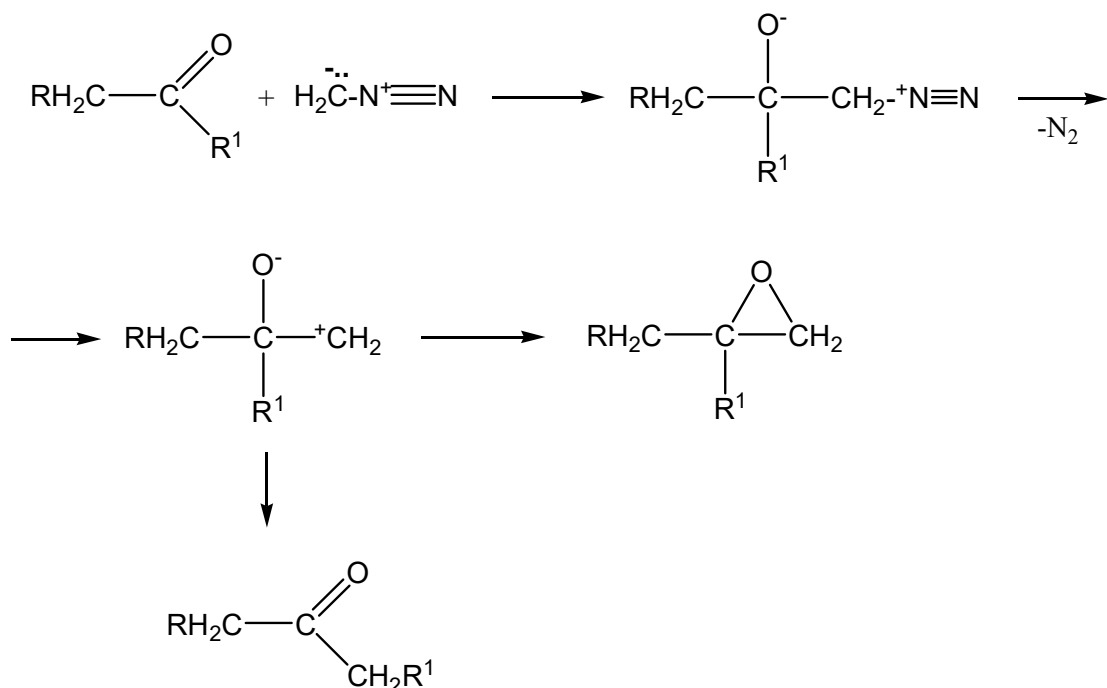
Neytral S-nukleofilarga ayrim fosfoniyl va sulfoniyl ichki tuzlari (ilidlar) va diazoalkanlar ham kiradi.

Fosfoniylidlar karbonil birikmalar bilan ta'sirlashib alkenlar (Vittig reaksiyasi), sulfoniylidlar esa epoksidlar hosil qiladi:





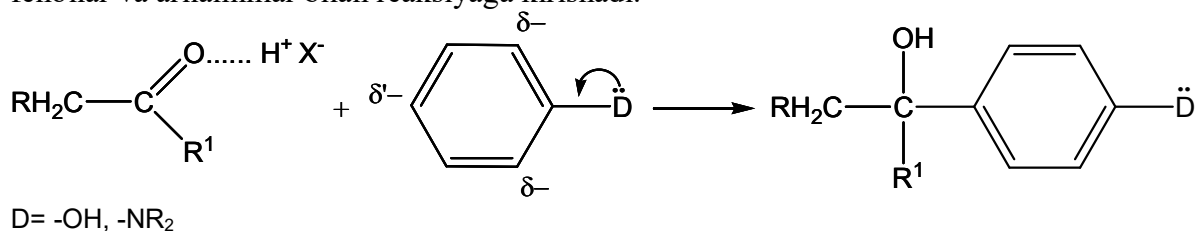
Diazometan va boshqa diazoalkanlar karbonil birikmalarga birikadi. Birikish mahsuloti azot ajralib chiqishi bilan parchalanib epoksidga aylanadi, yoki izomerlanib ketonga aylanadi:



Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.

Alkenlar va elektronodonor guruhlar tutuvchi arenlar (enollar, yenaminlar, fenollar, arilaminlar, ba'zi holatlarda alkil o'rinbosar tutuvchi alkenlar) neytral S-nukleofillar hisoblanadi. Yenollar va yenaminlar ikkitadan, ya'ni C va O, C va N atomlarida reaksiya markaziga ega bo'lgan nukleofillardir. Fenollar va arilaminlar *o*- va *p*- holatlardagi uglerod atomlarida va O- yoki N-atomlarida reaksiya markazlariga ega.

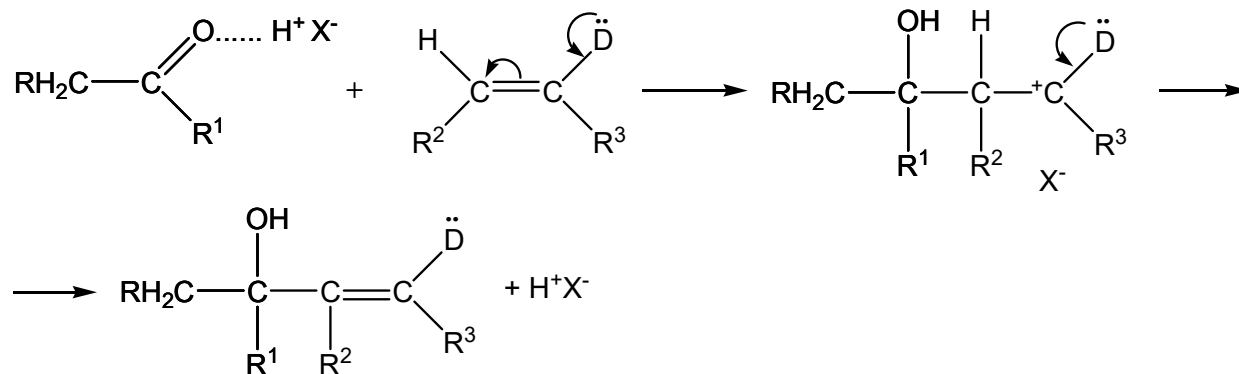
Karbonil birikmalarni neytral S-nukleofillar bilan reaksiyasini amalga oshirish uchun karbonil guruhni protonlab faollashtirish zarur. Kislota katalizatori ishtirokida karbonil birikmalar fenollar va arilaminlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Agar D birlamchi yoki ikkilamchi aminoguruh bo'lsa azot atomida parallel reaksiya ketadi.

Fenollar va arilaminlar bilan boradigan reaksiya birinchi bosqichda to'xtab qolmaydi va nukleofilning ikkinchi molekulasini bilan reaksiya davom etadi.

Karbonil birikmalarni nukleofil alkenlar bilan reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

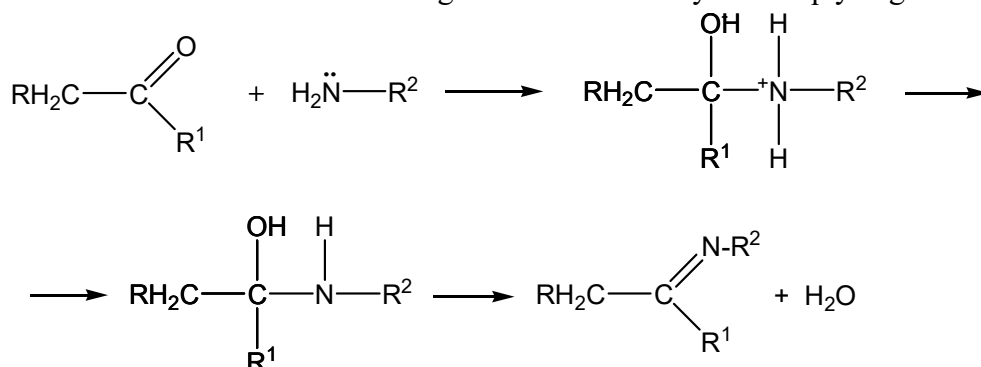


D = -OH, -NR₂

Agar D = Alk yoki S₆N₅ bo'lsa reaksiya yanada murakkabroq boradi va 1,3-dioksanlar hosil bo'ladi. Bu ayniqsa formaldegid uchun xarakterlidir (Prins reaksiyasi).

Karbonil guruhlariga N-nukleofilarning birikish reaksiyalariga ammiakni, birlamchi va ikkilamchi aminlarni, gidrazin va uning hosilalarini, gidroksilaminni birikish reaksiyalarini misol qilish mumkin.

Ammiak va birlamchi aminlarning birikishini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



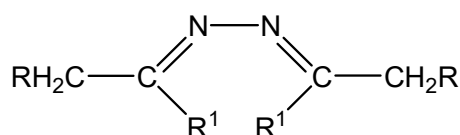
Reaksiya deyarli doimo bir molekula suv ajralib chiqishi va S=N bog'ining hosil bo'lishi bilan tugaydi. Ayrim holatlardagina keyingi o'zgarishlar-oligomerlanish, geterotsiklik birikmalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Karbonil guruhning azot tutuvchi hosilalari quyidagicha nomlanadi:

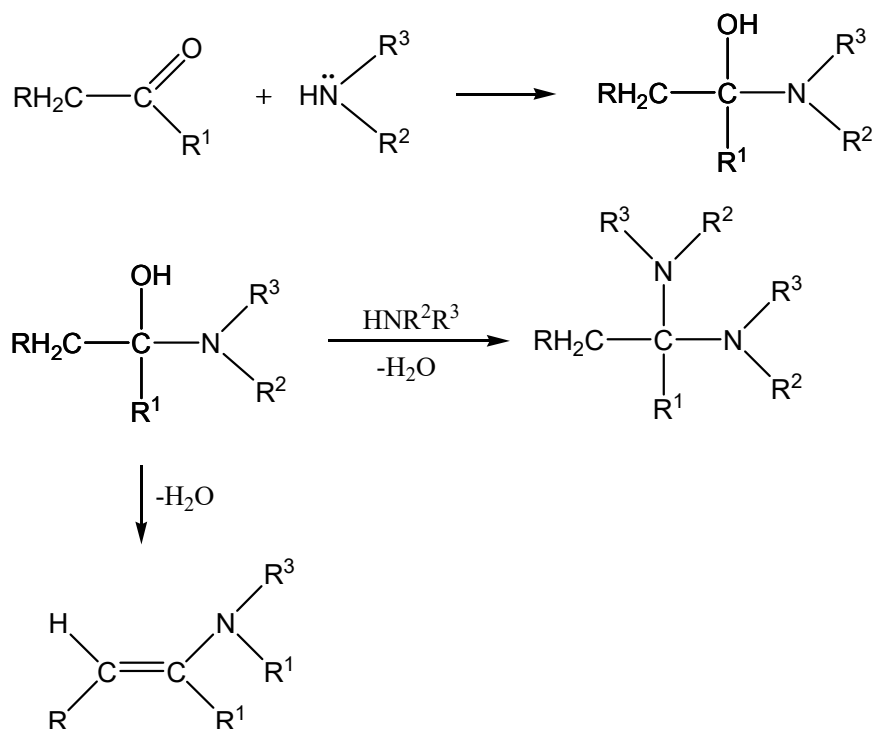
R ²	Hosila
H, Alk, Ar	Azometin (imin)
OH	Oksim
NH ₂	Gidrazon
NHC ₆ H ₅	Fenilgidrazon
NHCONH ₂	Semikarbazon

Ushbu hosilalarning aksariyati karbonil birikmalarni suyuqlanish temperaturasi bo'yicha identifikatsiya qilishda qo'llaniladi.

Gidrazinni ikki molekula karbonil birikma bilan o'zaro ta'siri natijasida azinlar hosil bo'ladi:

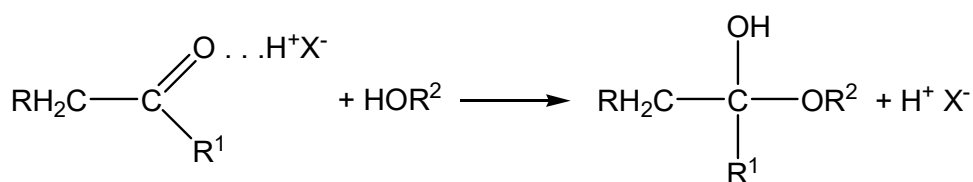


Ikkilamchi aminlar reaksiya boshqacha ketadi. Bunda C=N bog‘i hosil bo‘lmaydi, balki bir molekula suv, ayniqsa kislota katalizatorlari ishtirokida, ajralib chiqib yenaminlar hosil bo‘ladi. Aminlar mo‘l miqdorda olingan bo‘lsa diaminlar (aminallar) hosil bo‘ladi:



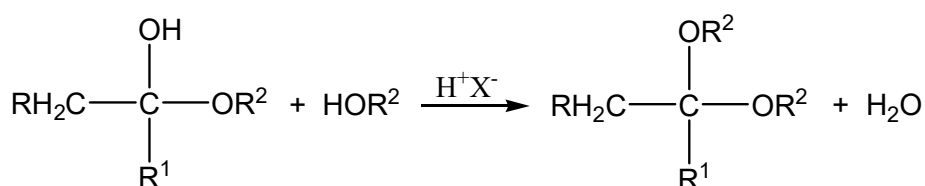
O-nukleofilarni karbonil guruhlarga birikishi bir qator reaksiyalarni, jumladan suv, alkanollar, peroksikislotalar, oligomerlanish va polymerlanish reaksiyalarini o‘z ichiga oladi. Anion O-nukleofillar (gidroksidlar, alkanolyatlar) bilan boradigan reaksiyalar natijasida boshqa o‘zgarishlar sodir bo‘ladi (aldol birikish, disproporsiyalanish).

Suv va alkanollar kuchsiz nukleofillar hisoblanadi. Shuning uchun reaksiya faqat juda faol (formaldegid, galogenalmashingan aldegidlar va ketonlar) yoki kislota katalizatorlari bilan faollangan karbonil birikmalar bilangina boradi. Bunday reaksiyalarni quyidagicha tasvirlash mumkin:

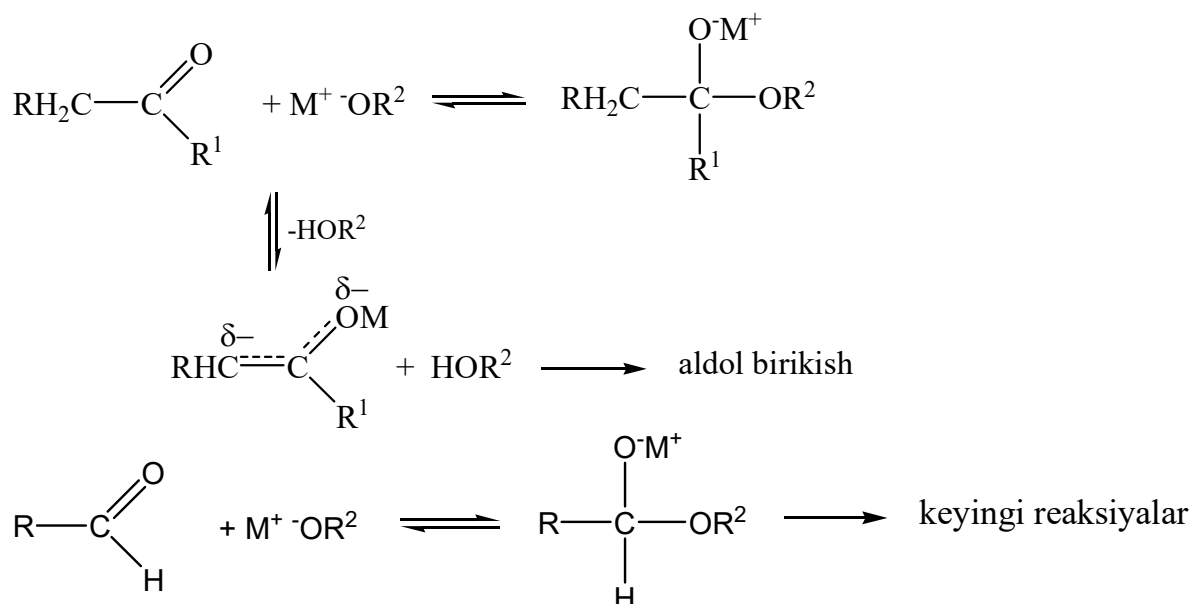


$\text{R}^2=\text{H}$, alk.

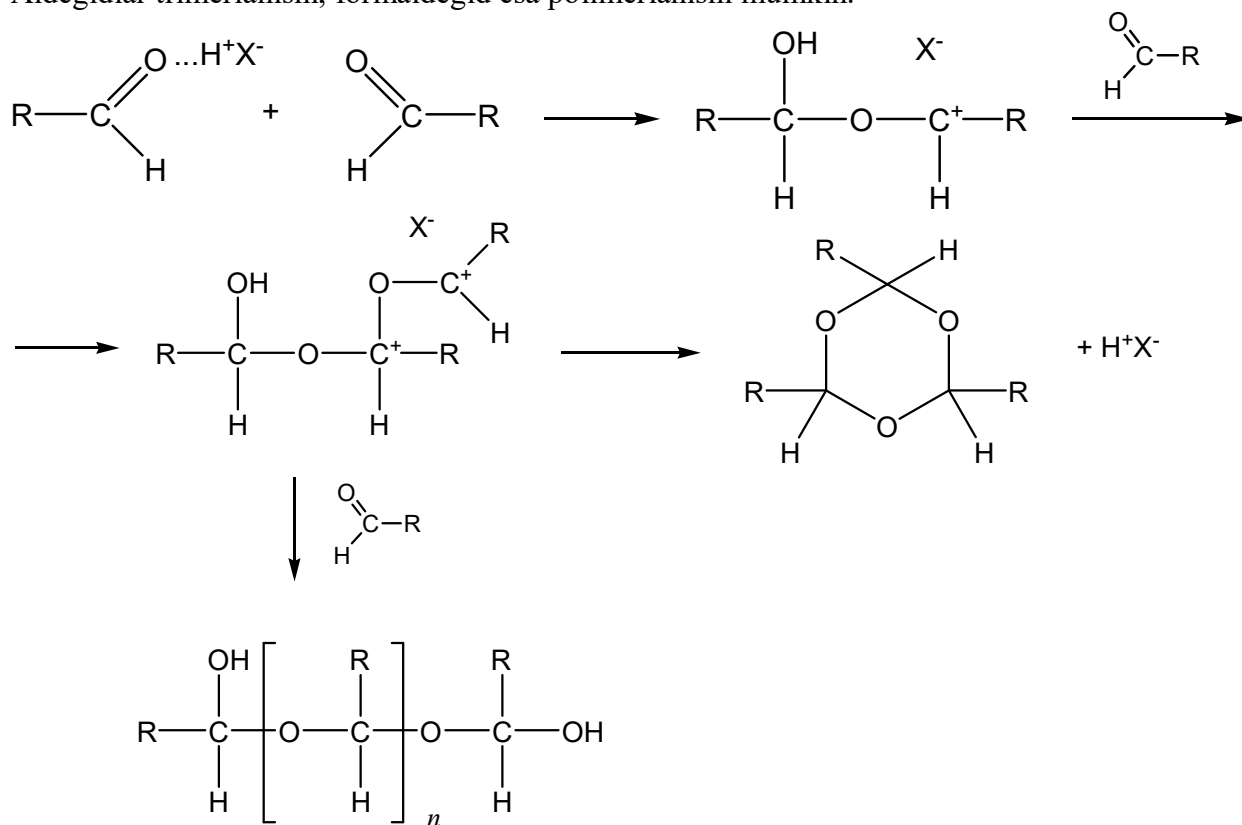
Alkanollar bilan reaksiya natijasida *yarimatsetallar*, alkanollar mo‘l miqdorda olinsa *atsetallar* hosil bo‘ladi:



Gidroksidlar va alkanolyatlar bilan boradigan reaksiyalar natijasida birikish mahsulotlari hosil bo‘ladi, lekin yenollanadigan karbonil birikmalarda bir vaqtda aldol birikish reaksiyasi, yenollanmaydigan aldegidlarda esa disproporsiyalanish reaksiyasi boradi.

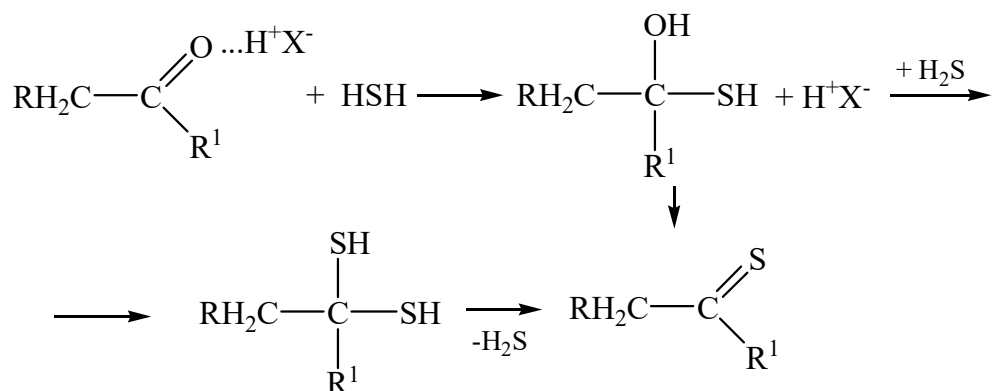


Aldegidlar trimerlanishi, formaldegid esa polimerlanishi mumkin.



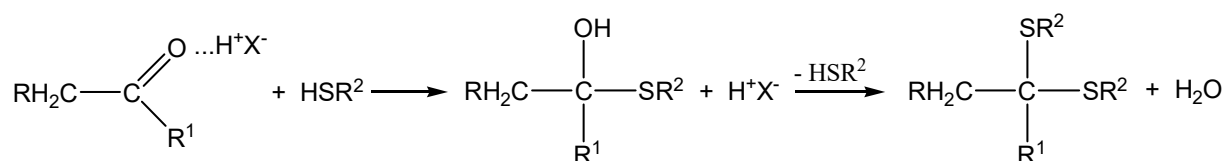
S-nukleofilarni karbonil guruhga birikish reaksiyalariga vodorod sulfid, tiollar (merkaptanlar), gidrosulfitlarni birikish reaksiyalari kiradi.

Vodorod sulfid va tiollar bilan boradigan reaksiyalar karbonil guruhni faollash uchun kislota katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Vodorod sulfid ta'sirida tiokarbonil birikmalar yoki boshqa mahsulotlar (oligomerlar) hosil bo'ladi:

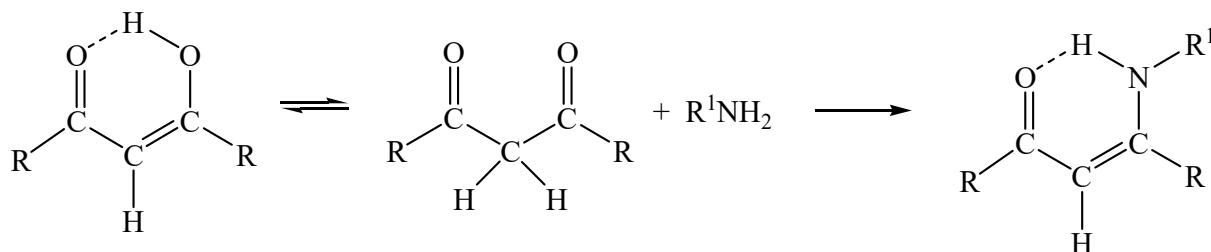


Karbonil birikmalarni tiokarbonil birikmalarga aylantirish uchun P_2S_5 yaxshi reagent hisoblanadi.

Tiollar karbonil birikmalar bilan ta'sirlashib tioatsetallar (merkaptallar) hosil qiladi:



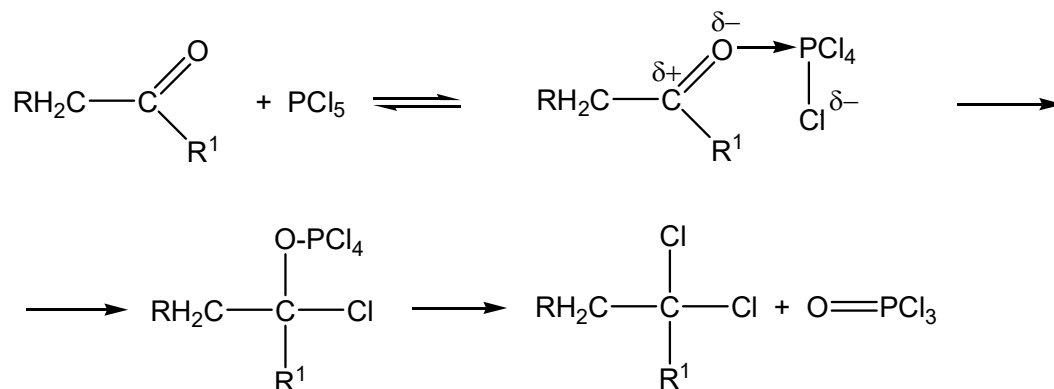
Gidrosulfit-anioni o'ziga xos S-nukleofil hisoblanadi. Hidrosulfitlar karbonil birikmalarga birikib bisulfit birikmalar- α -gidroksisulfon kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:



Mazkur birikmalar yaxshi kristallangani uchun karbonil birikmalarni tozalashda qo'llaniladi. Kuchsiz ishqoriy muhitda ular yana karbonil birikmaga va sulfitga parchalanadi.

Karbonil guruhga galogen-nukleofilarni birikishi karbonil birikmalarning fosfor, oltingugurt va boshqa elementlarning galogenidlari bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Karbonil birikmalar galogenid-ionlar bilan bevosita ta'sirlashmaydi.

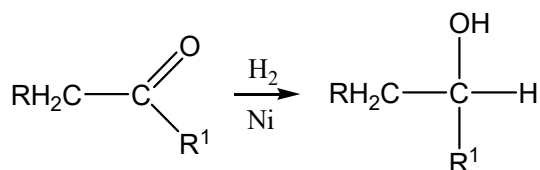
Fosfor va oltingugurt galogenidlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida dastlab karbonil guruhning faollanishi, keyin galogenid-ion bilan reaksiya kuzatiladi:



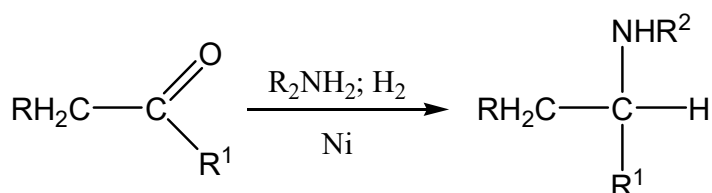
SF_4 bilan ham shunday reaksiya ketadi.

Karbonil birikmalarni qaytarilishi. Karbonil birikmalar tegishli spirtlar yoki uglevodorodlargacha qaytarilishi mumkin. Kompleks gidridlar va silanlar bilan qaytarish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalar sifatida yuqorida ko‘rib o‘tildi.

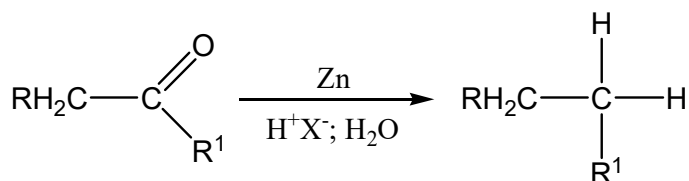
Katalitik gidridlash reaksiyalarida spirtalar hosil bo‘ladi:



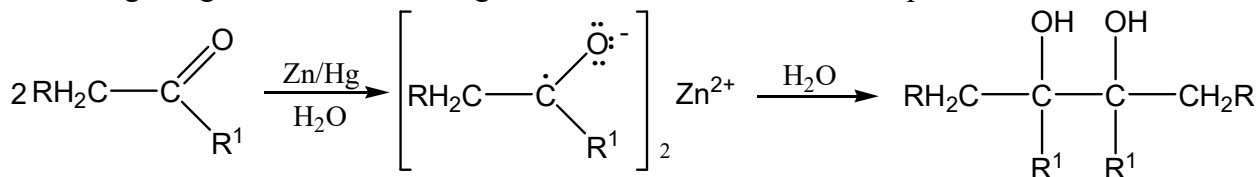
Ammiak yoki aminlar ishtirokida qaytarish natijasida tegishli alkilaminlar hosil bo‘ladi (karbonil birikmalarni qaytarib aminlash yoki ammiak yoki aminlarni qaytarib alkillash).



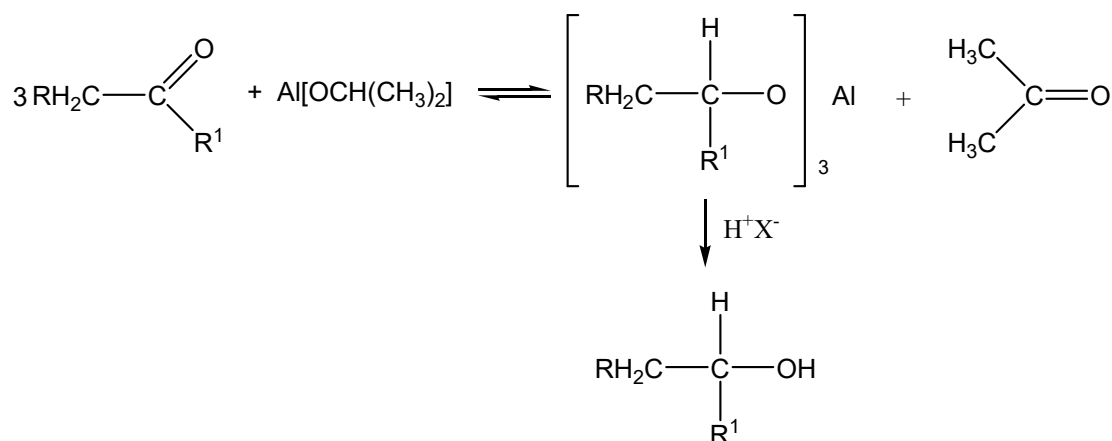
Karbonil birikmalarning qaytarilishi suv muhitida faol metallar ta‘sirida ham boradi. Masalan kislotali muhitda rux bilan qaytarish natijasida asosan uglevodorodlar hosil bo‘ladi (Klemensen reaksiyasi).



Amalgamlangan rux yoki magniy bilan neytral suvli muhitda qaytarish reaksiyasi o‘ziga xos boradi. Reaksiya natijasida pinakonlar hosil bo‘ladi. Reaksiyaning birinchi bosqichida elektron karbonil guruhga birikadi, hosil bo‘lgan anion-radikal dimerlanadi va protonlanadi.

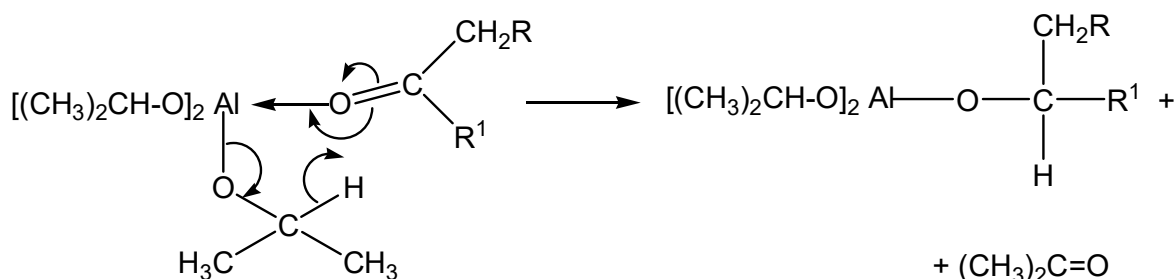


Karbonil birikmalarni spirtlargacha qaytarish alyuminiyning alkanolyatlari (alkoksidlar) bilan, ikkilamchi spirtlar (propanol-2, siklogeksanol) ning hosilalari bilan o‘zaro ta‘siri natijasida ham kuzatiladi. Ushbu reaksiyani X.Meerveyn va A.Pondorf 1929 yilda, ulardan mustaqil tarzda V.Pondorf 1926 yilda aniqlaganlar:

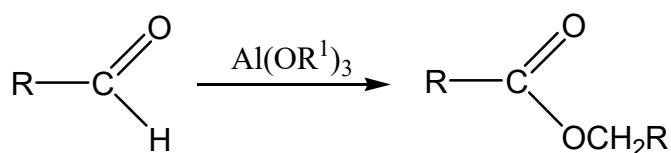


Reaksiya qaytardir. Shuning uchun reaksiya mahsuloti-atsetonni reaksiyon muhitdan ajratib olib turilishi kerak. Bu haydash bilan amalga oshiriladi.

Meerveyn-Pondorf-Verley reaksiyasida vodorod atomini ikkilamchi spirt dan karbonil birikmaga ko'chishi sodir bo'ladi. Bu siklik kompleksda amalga oshadi. Vodorod atomi gidrid-ion ko'rinishida ko'chiriladi deb taxmin qilinadi:



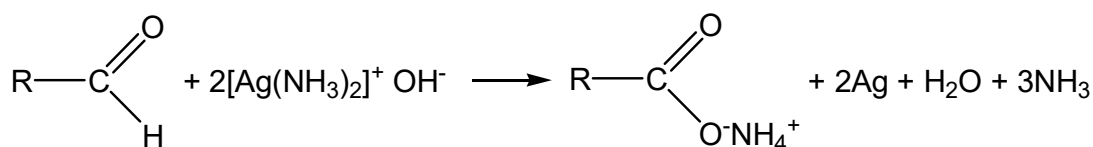
Reaksiyaning borishi uchun mo'l miqdorda alyuminiy alkanolyat talab qilinadi. Alyuminiy alkanolyatning miqdori kamroq bo'lsa qaytarilish reaksiyasi bormaydi. Bunday sharoitda aldegidlar murakkab efirlarga disproporsiyalanadi. Bir molekula aldegid ikkinchi molekula hisobiga qaytariladi, ikkinchi aldegid molekulasini oksidlanadi (V.Tishenko, 1906 y.):



Reaksiyon kompleksda vodorod atomining bir aldegid molekulasidan ikkinchisiga ko'chishi sodir bo'ladi. Reaksiya mexanizmi arenkarbaldegidlarning disproporsiyalanish reaksiyalari mexanizmiga o'xshab ketadi (Kannitsaro va Klyayzen reaksiyalari).

Karbonil birikalarning oksidlanishi. Aldegidlar har xil oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanadi. Oksidlanish natijasida karbon kislotalar hosil bo'ladi.

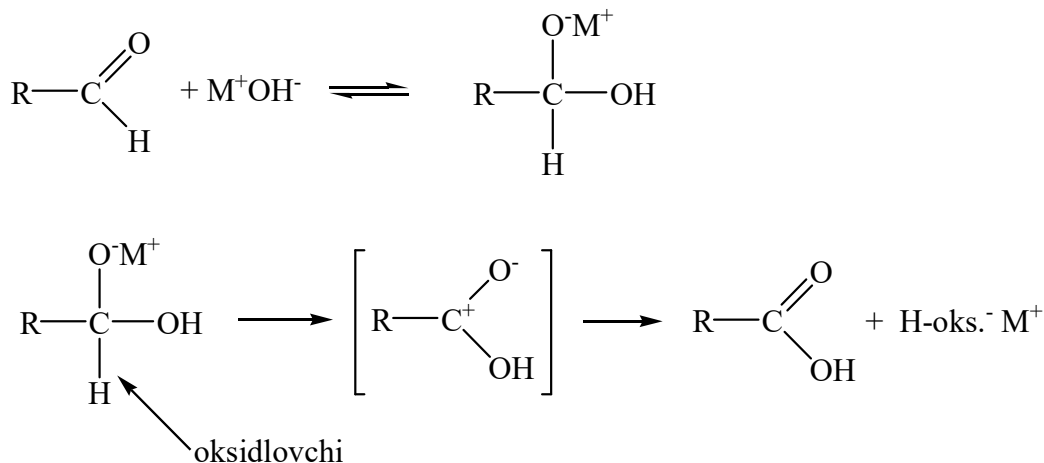
Aldegidlar bir qator noorganik oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi, ya'ni reaksiyada qaytaruvchi sifatida ishtirok etadi. Masalan, kuchsiz ishqoriy muhitda aldegidlar kumush ionini kumush metalligacha qaytaradi, ya'ni "kumush ko'zgu" reaksiyasi kuzatiladi. Reaksiya ammiak ishtirokida boradi, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ -kompleks ioni (Tollens reaktivi) oksidlovchi reagent hisoblanadi.



Ishqoriy muhit va ammiakning mavjudligi yonaki reaksiyalarga ham sabab bo‘ladi (aldol birikish, iminlar va ularning oligomerlari hosil bo‘lishi).

Ayrim aldegidlar ishqoriy muhitda qizdirilganda Feling reaktivini ham qaytaradi. Reaksiya natijasida qizil rangli Cu_2O ajralib chiqadi. Reaksiyaning imkoniyati cheklangan, masalan atsetaldegid va arenkarbaldegidlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

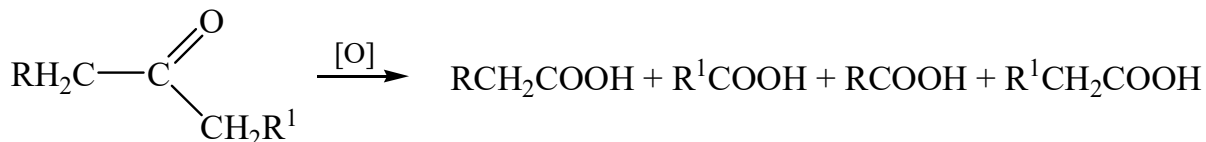
Aldegidlarni karbon kislotalariga aylanishi ikkita elektron va vodorod atomini ajralishi bilan bog‘liq. Reaksiya gidroksil guruhning birikishi bilan osonlashadi. Umuman olganda ushbu jarayon oksidlovchi tomonidan gidrid-ionni ajratib olinishi sifatida izohlash mumkin:



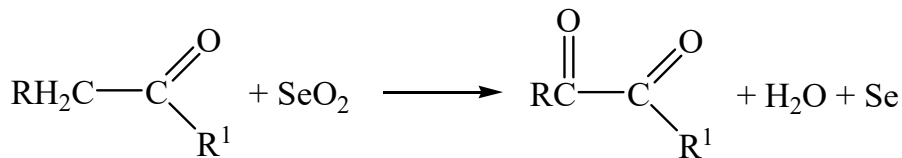
Amalda jarayon bundan ham murakkab tarzda borishi mumkin.

“Kumush ko‘zgu” reaksiyasiga va Feling reaksiyasiga ishqoriy muhitda oksidlanadigan boshqa organik birikmalar, masalan, α -gidroksiketonlar ham kirishadi.

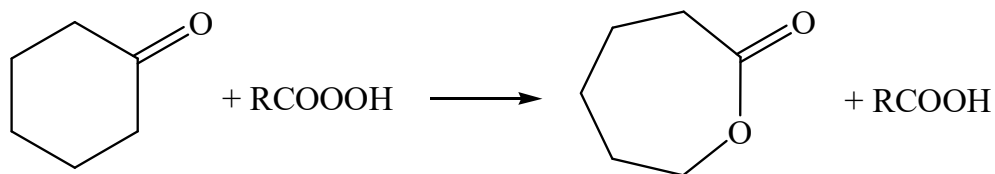
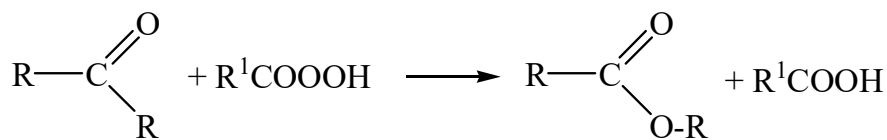
Ketonlar oksidlovchilar ta’siriga chidamli, faqat kuchli oksidlovchilar ta’sirida qizdirilganda oksidlanadi. Reaksiya natijasida uglerod-uglerod bog‘i karbonil guruhning ikkala tomonidan uziladi va to‘rt xil karbon kislotaning aralashmasi hosil bo‘ladi.



Ayrim oksidlovchilar, masalan SeO_2 ta’sirida karbonil birkmalardagi α -metilen guruhi karbonil guruhga aylanadi.



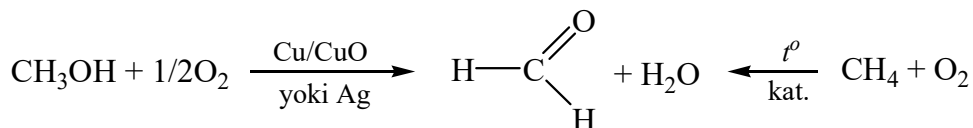
Ketonlar peroksidlar va peroksikislotalar ta’sirida o‘ziga xos oksidlanadi. Masalan peroksikislotalar bilan oksidlanganda murakkab efirlar yoki laktonlar hosil bo‘ladi:



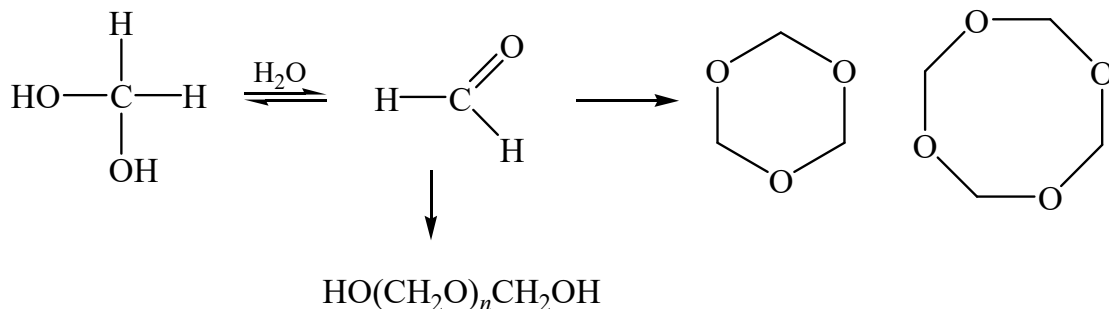
Muhim vakillari.

Formaldegid. O'tkir hidli, rangsiz gaz. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Stabillash uchun 5-15 % metil spirti qo'shilgan 35-37 % li suvli eritmasi *formalin* deyiladi.

Formaldegid sanoat miqyosida ko'p miqdorda olinadi. Asosan metanolni katalitik oksidlab olinadi. Shuningdek metanni katalitik oksidlash ham qo'llaniladi:



Formaldegid suvli eritmalarda suvni oson biriktirib oligomerlanadi va polimerlanadi. Uning chiziqli va siklik oligomerlari ma'lum.

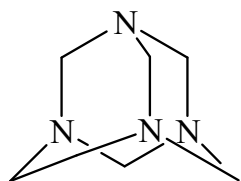


Suvli eritmaları vakuumba bug'latilganda oligomerlar va $n=8-100$ bo'lgan polimer aralashmasidan iborat, *paraform* deb nomlanuvchi rangsiz kukun hosil bo'ladi. Paraform organik sintezda gazsimon formaldegid o'rniga ishlatiladi.

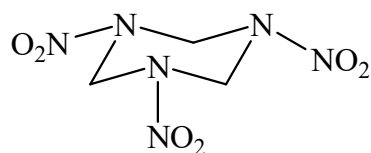
Formaldegid har polimerlar olishda keng qo'llaniladi. Suvsiz formaldegidni inert erituvchilarda polimerlab yuqori molekulyar poliformaldegid olinadi ($n \approx 1000$). Polimer 170-180 °C da yumshaydi, undan tolalar, plyonkalar va konstruksion detallar olishda foydalaniladi.

Formaldegid organik sintezda gidroksimetil, xlometil va aminometil guruhlar kiritish uchun, qaytarish uchun ishlatiladi.

Formaldegid ammiak bilan adamantan tuzilishiga ega bo'lgan politsiklik birikma-urotropin hosil qiladi.



Urotropin rangsiz kristall modda bo'lib, suvda eriydi. Kislotali sharoitda formaldegid va ammiakka parchalanadi. Organik sintezda formaldegid o'rniga ishlatiladi va tibbiyotda ham qo'llaniladi. Urotropin nitrolanganda kuchli portlovchi modda- *geksogen* hosil bo'ladi.



Atsetaldegid oson uchuvchan, o'ziga xos, yuqori konsentratsiyalarda bo'g'uvchi hidli rangsiz suyuqlik. Sanoat miqyosida atsetilenga suv biriktirib, etanolni kislorod bilan katalitik oksidlab va etilenni PdCl_2 va CuCl_2 ishtirokida kislorod bilan oksidlab olinadi.

Atsetaldegid sirka kislotasi, peroksisirka kislotasi, butadien, pentaeritrit va boshqa birikmalar olishda ishlatiladi.

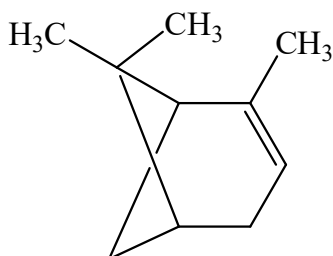
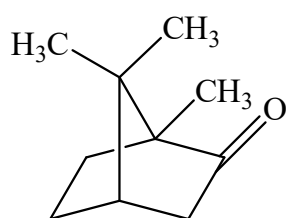
Atseton rangsiz, oson uchuvchan suyuqlik. Suv va organik erituvchilar bilan cheksiz aralashadi. Atseton sanoatda propendan ikki xil usul bilan, ya'ni:

1. Propendan propanol-2, undan atseton olinadi.
2. Propendan kumol, undan kumolning gidroperoksidi, undan atseton olinadi.

Atseton erituvchi sifatida, ayniqsa nitrotsellyuloza va atsetilsellyuloza, atsetilenni eritishda ko'p miqdorda ishlatiladi. Organik sintezda atsetondan keten, izoproen, mezitil oksidi (4-metilpenten-3-on-2) olinadi.

Kamfora (1,7,7-trimetilbitsiklo[2.2.1]heptanon-2) –rangsiz, o'ziga xos kristall modda. 178-179 °C da suyuqlanadi, oson sublimatlanadi.

Kamfora tabiatda ko'plab efir moylarining tarkibida uchraydi. U ayniqsa kamfora moyida ko'p bo'ladi. Ushbu moydan optik faol tabiiy kamfora olinadi. Sanoatda α -pinen (2,6,6-trimetilbitsiklo[3.1.1]hepten-2) dan olinadi. Sintetik kamfora optik faol emas (ratsemat aralashma).



α -pinen

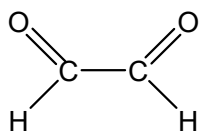
Kamfora sanoatda nitrotsellyulozaning plastifikatori va stabilizatori sifatida, hamda tibbiyotda yurak faoliyatini kuchaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

DIKARBONIL BIRIKMALAR

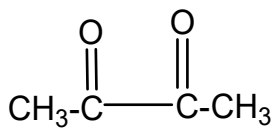
Dikarbonil birikmalar karbonil guruhlarning joylashishiga qarab sinflanadi:

- 1,2- yoki α -dikarbonil birikmalar;
- 1,3- yoki β -dikarbonil birikmalar;
- 1,4- yoki γ - dikarbonil birikmalar va h.k.

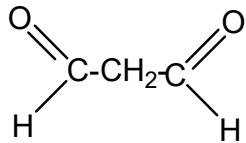
Dikarbonil birikmalar umumiy qoidalarga muvofiq nomlanadi. Dialdegidlarni nomlashda *-dial* suffiksi, diketonlarni nomlashda *-dion* suffiksi qo'llaniladi. Agar aldegid va keton birga kelsa aldegid nomiga *okso-* prefiksi qo'shiladi. Ba'zi birikmalar trivial va ratsional nomlar bilan nomlanadi:



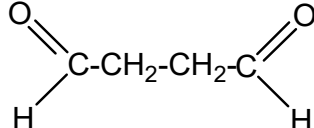
Etandial, glioksal



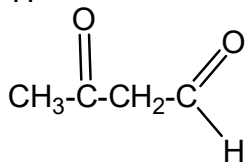
Butandion-2,3, diatsetil



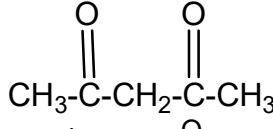
Propandial, malon aldegidi



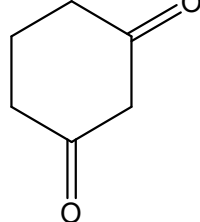
Butandial, qahrabo aldegidi



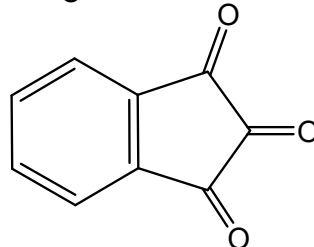
3-oksobutanal, formilatseton



Pentandion-2,4, atsetilatseton



Siklogeksandion-1,3

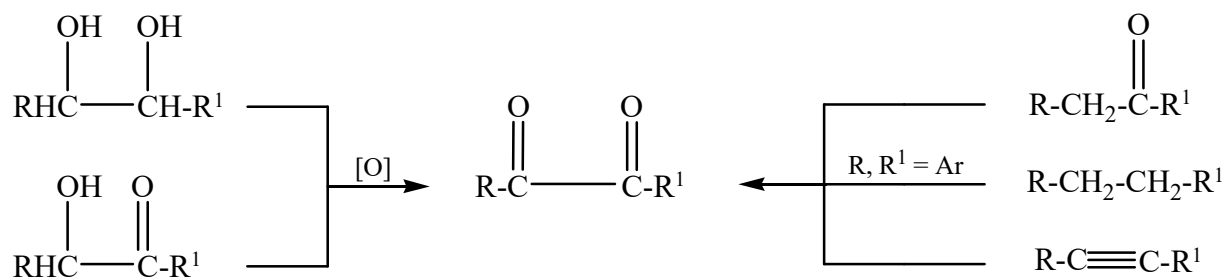


Indandion-1,3

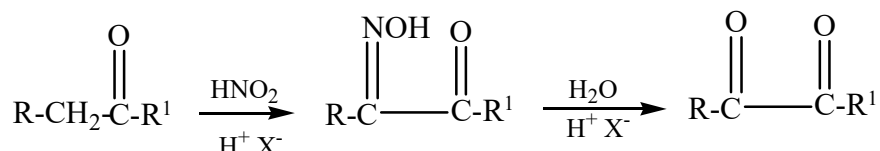
1,2-DIKARBONIL BIRIKMALAR

1,2-dikarbonil birikmalar har xil oksidlanish reaksiyalari va oksimlarni gidroliz qilish yo‘li bilan olinadi.

1,2-diollar karbonil guruh yonida $-SN_2-$ guruh tutuvchi aldegidlar va ketonlar, α -gidroksikarbonil birikmalar, ayrim holatlarda uchbog‘ tutuvchi birikmalar va diariletanlar oksidlanishidan hosil bo‘ladi. Oksidlovchi sifatida katalizator ishtirokida kisloroddan, ba‘zan SeO_2 , $KMnO_4$ dan foydalaniladi.



Ketonlar nitrozolansa 1,2-diketonlarning monooksimlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinsa 1,2-diketonlarga aylanadi:

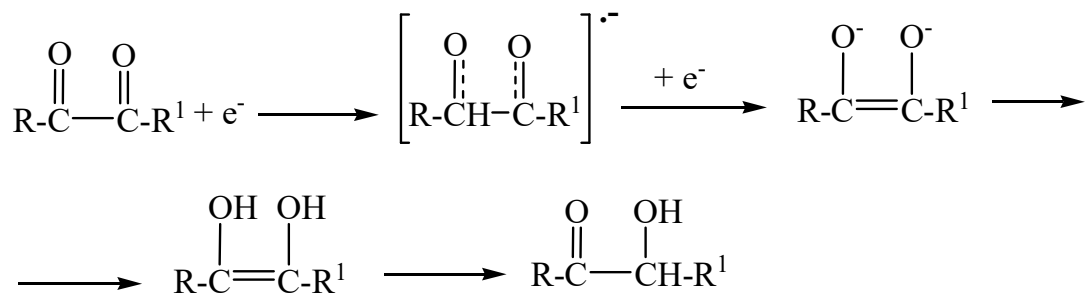


1,2-dikarbonil birikmalar sariq tusli suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, xushbo'y hidga ega. Yonma-yon turgan karbonil guruhlar bir-biriga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Buning natijasida karbonil guruhlardagi uglerod atomlarida effektiv (musbat) zaryad monokarbonil birikmalarga nisbatan ortadi.

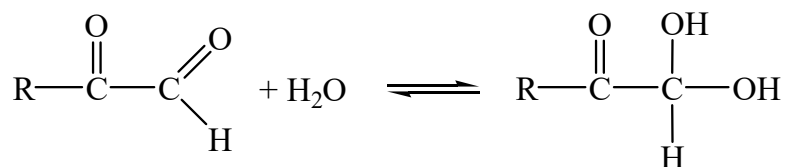
1,2-dikarbonil birikmalardagi karbonil guruhlar o'zaro π -elektronlar darajasida ta'sirlashadi. Shuning uchun quyi erkin MO monokarbonil birikmalardagiga nisbatan ancha "quyida" joylashadi. Bu yutilishning elektron spektrlarida ham ko'rinadi. Kam intensiv $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish ko'rinadigan sohaga suriladi, shuning uchun birikmalar sariq rangga ega bo'ladi. Masalan, diatsetilning geptandagi eritmasi 430-450 nm ($\epsilon \sim 20-30$) sohada yutadi.

1,2-dikarbonil birikmalar oddiy karbonil birikmlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Faqat reaksiyalar tezroq boradi. Monofunksional nukleofillar bilan reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi. Avval bitta karbonil guruh, keyin ikkinchisi reaksiyaga kirishadi. Difunksional nukleofil reagentlar siklik birikmalar yoki polimerlar hosil qiladi. Bundan tashqari ba'zi qayta guruhlanish reaksiyalari ham kuzatiladi.

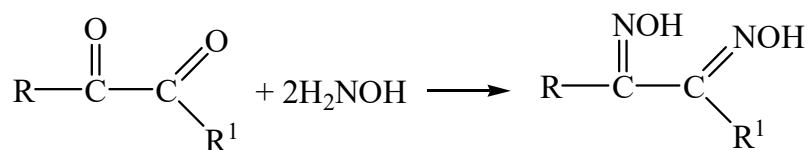
Kuchli elektronodonorlar ta'sirida (masalan, ishqoriy metallar) yoki elektroliz jarayonida (katodda) 1,2-dikarbonil birikmalarga elektron birikishi sodir bo'ladi. Bunday birikmlar EPR metodi bilan aniqlanishi mumkin bo'lgan ancha barqaror anion-radikal hosil qila oladi. Keyin qaytarilganda anion-radikaldan beqaror yendiollar hosilasi-dianion- yendiolyat-ion hosil bo'ladi:



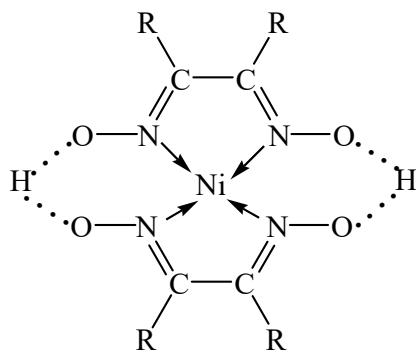
Faol 1,2-dikarbonil birikmalar, ayniqsa ketoaldegidlar va gliksal kuchsiz nukleofillar bilan ham oson reaksiyaga kirishadi. Masalan suv oson birikib karbonil birikmaning gidrati hosil bo'ladi.



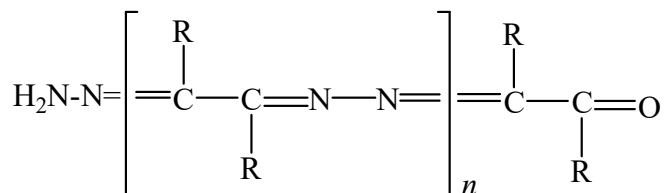
Ammiak, aminlar, gidrazin va gidroksilamin bilan reaksiya oson ketadi. Masalan 1,2-dikarbonil birikmalar ammiak bilan aldegidlar ishtirokida reatsiyaga kirishib imidazol hosilasiga aylanadi, gidroksilamin ta'sirida dioksimlar hosil qiladi.



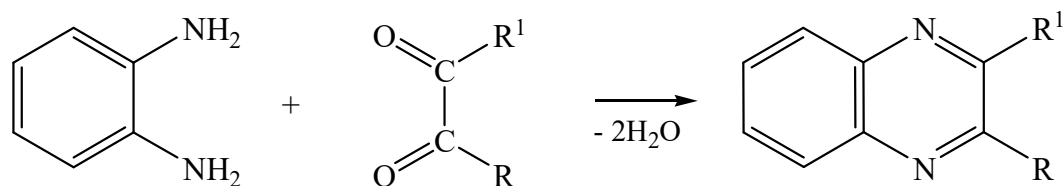
Dioksimlarning fazoviy tuzilishi turlicha bo'lishi mumkin. Dioksimlar metallarning ionlari bilan barqaror ichki komplekslar-xelatlar hosil qilish qobiliyatiga ega. Ushbu birikmalar ichida nikelning komplekslari muhim ahamiyatga ega bo'lib, qizil rangga ega. Dimetilglioksim Chugaev reaktivi deb nomlanadi va analitik kimyoda qo'llaniladi.



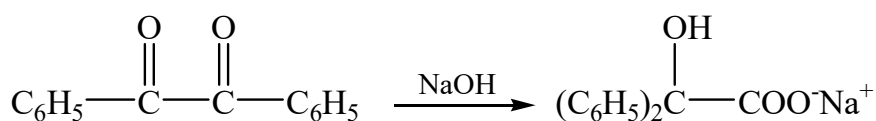
1,2-dikarbonil birikmalar gidrazin bilan reaksiyaga kirishganda polikondensatlanish mahsulotlari-poliiazinlar hosil bo'ladi.



1,2-diketonlar *o*-diaminoarenlar bilan ta'sirlashib geterotsiklik birikmalar-xinoksalinlarni hosil qiladi.



Ishqoriy muhitda benzil difenilgidroksisirka kislotasiga qayta gruppalanadi (Yu.Libix, N.Zinin, benzil qayta gruppalanishi).

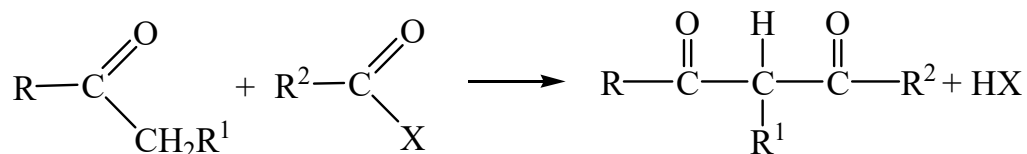


Benzil qayta gruppalanishi ko'proq aril o'rinsosarlar tutuvchi 1,2-diketonlarga xosdir.

1,3-DIKARBONIL BIRIKMALAR

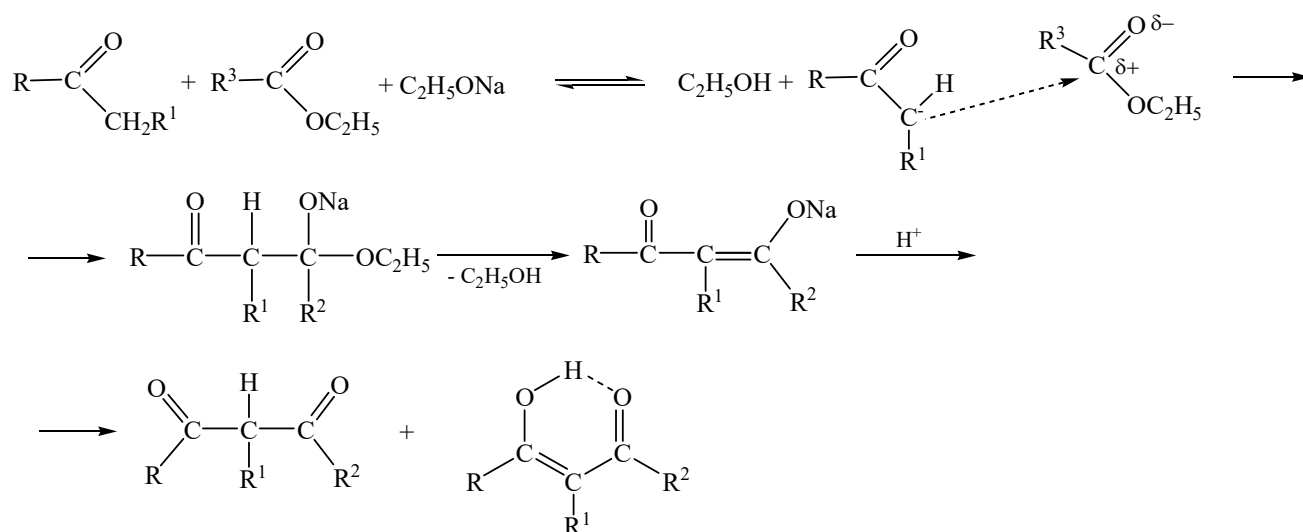
Olinish usullari.

1,3-dikarbonil birikmalar asosan ketonlarni atsillab olinadi. Atsillash uchun kislota angidridlaridan (Lyuis kislotalari ishtirokida) yoki murakkab efirlardan (alkogolyatlar yoki natriy metalli ishtirokida) foydalaniladi murakkab efir kondensatsiyasi reaksiyasi).



Ba'zan 1,3-diollarni yoki β -gidroksiketonlarni oksidlab ham olinadi.

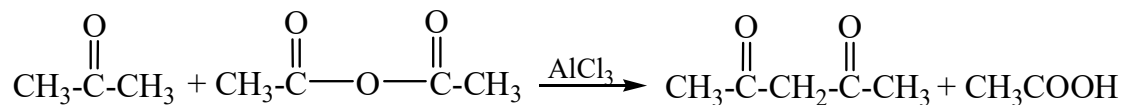
Murakkab efir kondensatsiyasi. Alkogolyat yoki natriy metalli ishtirokida keton va murakkab efirning o'zaro reaksiyasida keton anionining atsillanishi sodir bo'ladi. Birikish reaksiyasidan keyin spirt molekulasini ajralib chiqadi.



Reaksiya aralashma kislota bilan neytrallansa β -dikarbonil birikmaning tautomer shakllari - karbonil va yenol shakllari aralashmasi hosil bo'ladi.

Ushbu reaksiya birinchi marta L.Klyayzen tomonidan o'rganilganligi uchun *Klyayzen kondensatsiyasi* ham deyiladi. Natriy alkogolyat ishtirokida ikki molekula murakkab efirdan β -ketokarbon kislotalarning murakkab efirlarini hosil bo'lishi reaksiyasi ham kondensatlanish reaksiyalariga kiradi. Reaksiya mexanizmi F.Arndt va B.Eyestert tomonidan o'rganilgan (1936). Agar reaksiyada chumoli kislotasining murakkab efirlari ishlatilsa β -oksoaldegidlar hosil bo'ladi. Klyayzen kondensatsiyasi yordamida siklik β -diketonlarni olish ham mumkin.

2. Ketonlarni Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash. Ketonlarga karbon kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sir ettirilganda ham diketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.

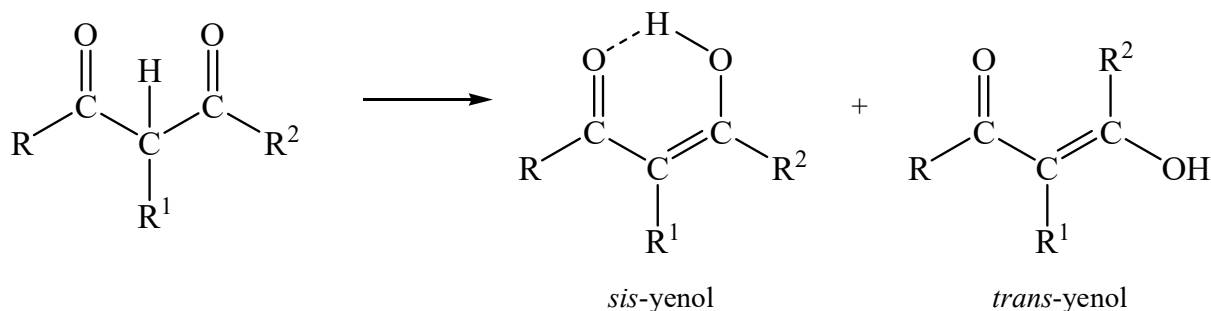


Fizik xossalari va tuzilishi.

1,3-dikarbonil birikmalarning aksariyati hushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Ushbu birikmalar eritmalarida tautomer sistema, ya'ni dikarbonil va yenol

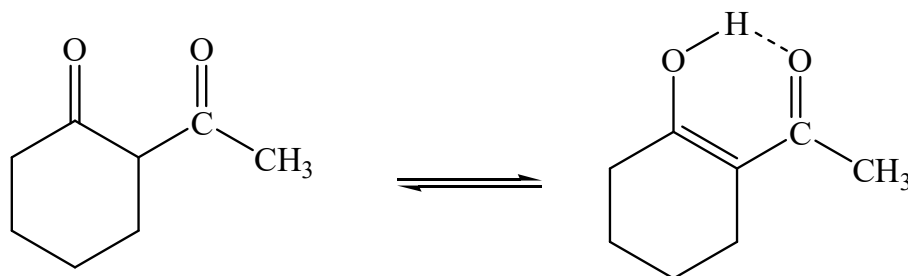
shakllarning muvozanatdagi aralashmasini hosil qiladi. Yenol shakl bitta yoki bir nechta bo'lishi mumkin. Yenol va anion har xil fazoviy tuzilishga ega bo'ladi.

1. Yenollarni fazoviy tuzilishi. Ochiq zanjirli 1,3-dikarbonil birikmalar kamida ikki xil yenol shaklni hosil qilishi mumkin.



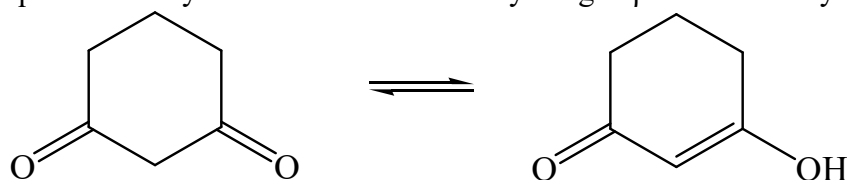
Sis-shaklda mustahkam vodorod bog' hosil bo'ladi. Trans- shakl esa ikkita burilish izomeriga ega.

Faqat sis-enol shaklni hosil qiluvchi dikarbonil birikmalar mavjud. Bunday birikmalar sis-fiksatsiyalangan β -dikarbonil birikmalar deyiladi.



2-asetilsiklogeksan

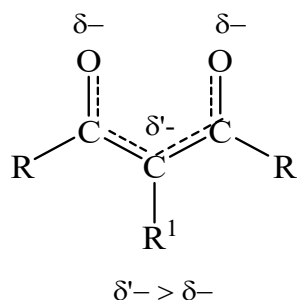
Ikkala karbonil guruhi xalqada joylashgan siklik β -diketonlar faqat bitta trans-enol shakl hosil qiladi. Bunday diketonlar trans-fiksatsiyalangan β -diketonlar deyiladi.



Sis-enol ham, trans-enol ham karbonil guruhning va $\text{C}=\text{C}$ bog'ning 4 ta π -elektrondan iborat bo'lgan, hamda kislorod atomining taqsimlanmagan elektronlaridan iborat qutblangan sistema hosil qiladi. Buning natijasida $\text{C}=\text{C}$ bog'dagi uglerod atomlaridan birida va karbonil kislorodida elektron zichligi ortadi, $\text{O}-\text{H}$ bog'ining qutblanishi kuchayadi. Sis-enolda mustahkam vodorod bog'i hosil bo'ladi, trans-enollar esa molekulalararo vodorod bog'lar hosil qiladi.

2. Anionlarning fazoviy tuzilishi. β -dikarbonil birikma qutblanganda har xil fazoviy shaklda mavjud bo'la oladigan anion hosil bo'ladi. Sis-anion metall ioni bilan barqarorlashadi. Metall ioni kislorod atomiga koordinatsiyalanadi. Koordinatsiyalanish darajasi metall tabiatiga va erituvchi tabiatiga bog'liq. Koordinatsiyalanish darajasi *Li* dan *Cs* ga tomon kamayib boradi.

β -dikarbonil birikmaning anioni fazoviy shaklidan qat'iy nazar 6 ta π -elektrondan iborat sistemani hosil qiladi. Manfiy zaryad delokallashtirilgan bo'lib, elektron zichlik ko'proq o'rtadagi uglerod atomiga to'g'ri keladi.



Kimyoviy xossalari. β -dikarbonil birikmalar reaksiya qobiliyati yuqori birikmalardir, ham nukleofil, ham elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi.

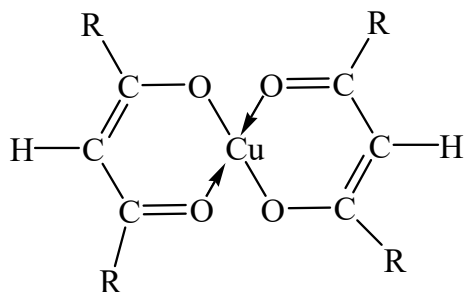
β -dikarbonil birikmalar kislota xossasiga ega. Odatda eritmalarda tautomer shakllar hosil bo'ladi. Dikarbonil shakl-C-H kislota, yenol shakli esa O-H kislota hisoblanadi. Ularning har biri alohida ionlanish konstantasiga ega.

Tautomer aralashmada kislotaliligi kamroq bo'lgan shaklning miqdori ko'proq bo'ladi. Masalan atsetilasetonda diketo – shakl ko'proq bo'ladi.

Erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakllarning kislotaliligi ham o'zgaradi. C-H kislota va O-H kislotalarning kislotalilik konstantasi har xil darajada o'zgaradi. Shuning uchun erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakllarning nisbati ham o'zgaradi.

β -dikarbonil birikmalarning kislotaliligiga va yenollanishiga birikmaning tuzilishi ham ta'sir ko'rsatadi. Trans-fiksatsiyalangan β -diketonlarning kislotaliligi yuqori. Olti a'zoli siklik birikmalar besh a'zoli siklik birikmalarga qaraganda ko'proq yenollanadi.

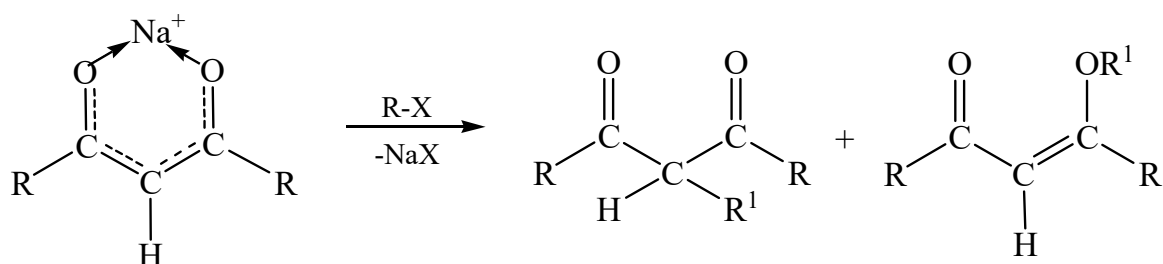
1. Tuzlar va komplekslar hosil bo'lishi. β -dikarbonil birikmalar sis-enol shaklda tuz hosil qiladi. Tuzlarda metall ion ikkala kislorod atomi bilan koordinatsiyalanadi. Ayniqsa og'ir metallar bilan kam dissotsiyalanadigan komplekslarni oson hosil qiladi. Metall ion ichki kompleksda-xelatda birikadi. Xelatlar suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda eriydi. Xelatda metall ion kislorod atomlariga nisbatan simmetrik joylashadi.

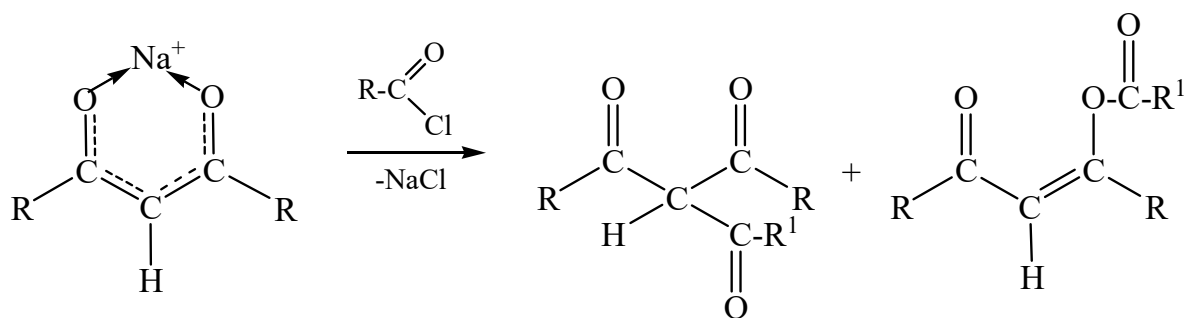


2. Elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari. β -dikarbonil birikmalar ko'plab elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday reaksiyalar ichida alkylash, atsillash, galogenlash, sulfolash, nitrozolash, nitrolash, azobirikish, aldegidlar bilan kondensatlanish reaksiyalari ahamiyatlidir.

Yenol-shakl ham, anion-shakl ham ambident zarracha, ya'ni bir nechta reaksiya markazli reagentlar hisoblanadi. Elektrofil zarracha kislorod atomlariga yoki karbonil guruhlar o'rtasidagi uglerod atomiga ta'sir etadi.

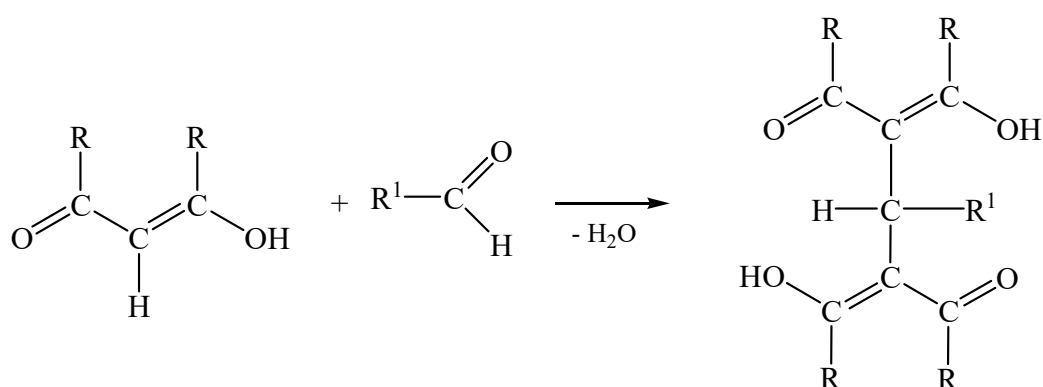
Alkylash, atsillash, karbonil birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyalariga asosan anion-shakl kirishadi.



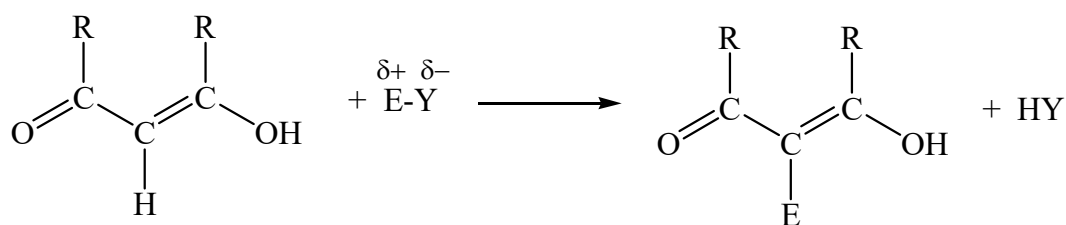


Reaksiya natijasida C- va O-alkil yoki C- va O-atsilhosilalar aralashmasi hosil bo‘ladi. Sis-enol birikmalar asosan C-almashingan birikmalar hosil qiladi.

Trans-fiksatsiyalangan β -diketonlarda reaksiya yo‘nalishi birikmaning tuzilishiga bog‘liq. Aldegidlar bilan boradigan reaksiyalarda odatda bis-mahsulotlar hosil bo‘ladi.



Bunday turdagi reaksiyalar aldegidlarni aniqlashda va piridin hosilalarini olishda qo‘llaniladi. Elektrofил reagentlar bilan boradigan reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

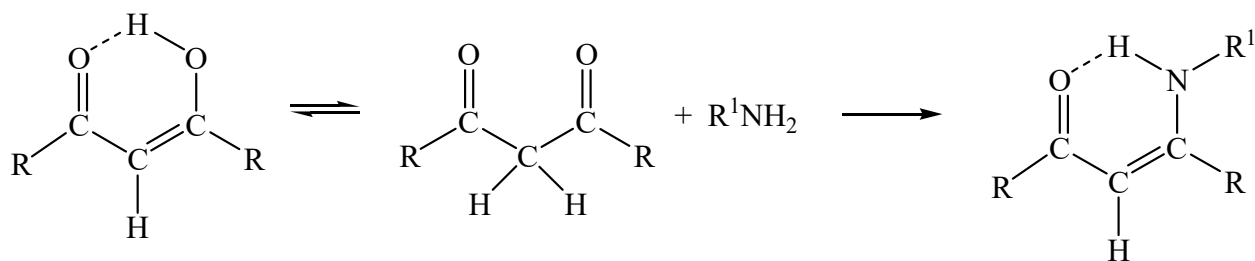


(E=NO, NO₂, ArN₂, SO₃H, Cl, Br, I)

3. Nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari. β -dikarbonil birikmalar kuchli nukleofil reagentlar va asoslar bilan ta’sirlashib anionlar hosil qiladi. Aksariyat holatlarda anion dissotsiyanmagan shakldagi holati bilan muvozanatda bo‘ladi. Shuning uchun ko‘pincha keyingi o‘zgarishlarning amalga oshishi mumkin bo‘ladi. Bunda nukleofil reagent karbonil guruhdagi uglerod atomiga ta’sir etadi. Kuchsiz nukleofillar va asoslar, masalan, suv, spirtlar, tiollar faqat kislotalar ishtirokidagina reaksiyaga kirishadi.

Ammiak, aminlar, gidrazin va uning hosilalari, gidroksilamin, hamda O-nukleofillar bilan boradigan reaksiyalar muhim reaksiyalardan hisoblanadi.

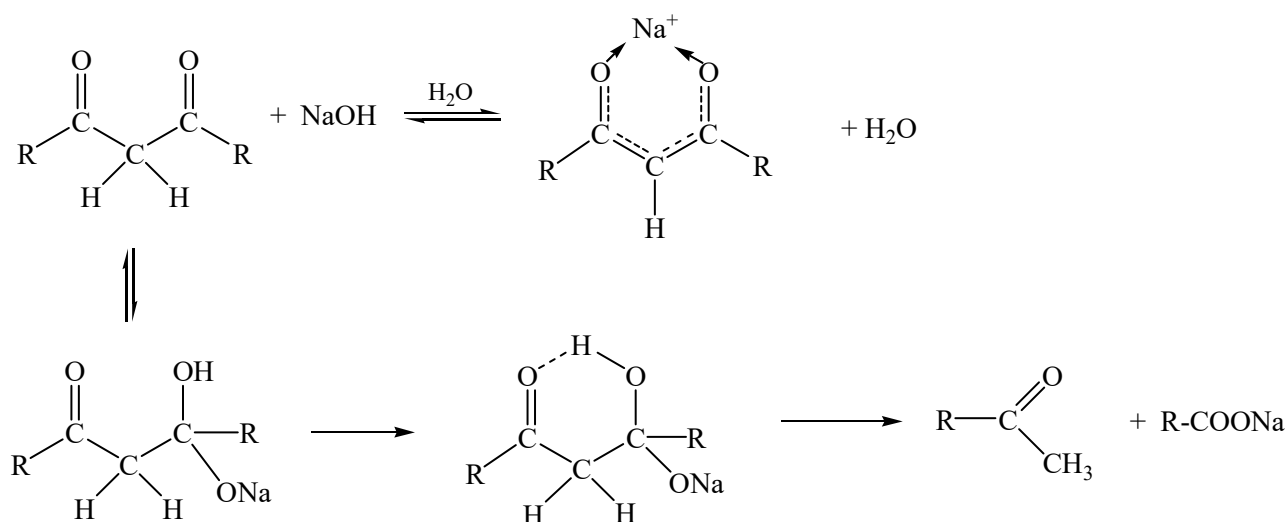
Ammiak va birlamchi aminlar bilan reaksiyalar natijasida β -aminovinilkarbonil birikmalar-enaminonlar hosil bo‘ladi.



Yenaminonda mustahkam ichkimolekulyar vodorod bog' hosil bo'ladi. Gidroksilamin, gidrazinlar, amidinlar bilan reaksiyalar natijasida geterotsiklik birikmalar-pirazollar, izoksazollar, pirimidinlar hosil bo'ladi.

O-nukleofillar bilan boradigan reaksiyalarga gidrolitik parchalanish va atsetallar hosil bo'lish, ayrim holatlarda yenol efiirlar hosil bo'lish reaksiyalari kiradi.

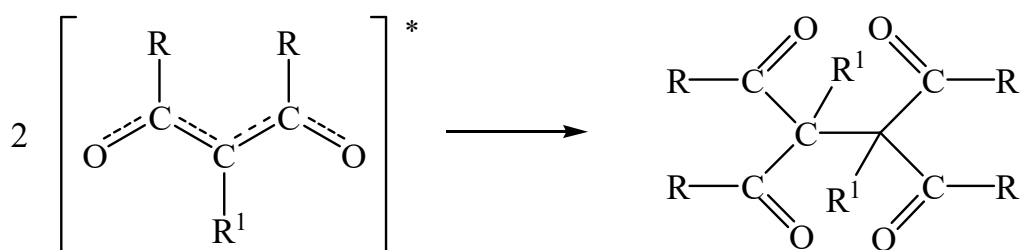
β-dikarbonil birikmalar ishqorlar yoki kislotalarning suvli eritmalarida qizdirilganda C-C bog'idan ketonga va karbon kislotaga parchalanadi:



Ushbu reaksiya β-dikarbonil birikmalar olishning aksi, ya'ni retroaldol parchalanish reaksiyasi hisoblanadi.

4. Gomolitik reaksiyalar. β-dikarbonil birikmalar faol erkin radikallar yoki anionlar oksidlanishi natijasida barqarorlashgan erkin radikallar hosil qilishi mumkin.

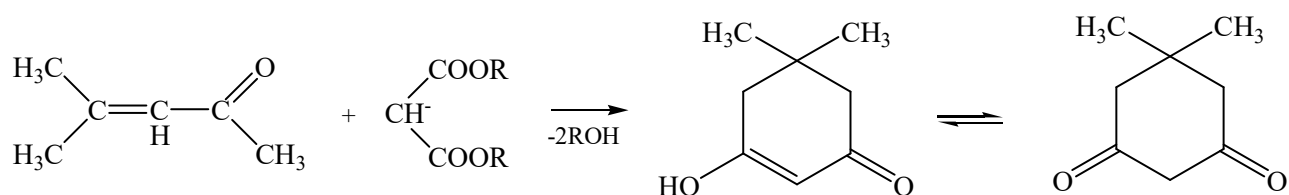
β-dikarbonil birikmalarining erkin radikallari darhol reaksiyaga kirishadi, masalan, alkenlar, dienlar, alkinlarga birikadi yoki dimerlanadi.



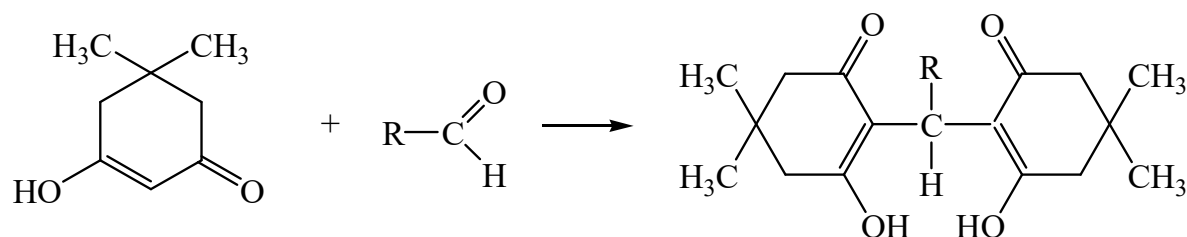
Muhim vakillari

Atsetilatseton- hushbo'y hidli rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi. Sanoatda atsetonni sirka anhidridi yoki atsetil xlorid bilan atsillab olinadi. organik sintezda geterotsiklik birikmlar olishda ishlatiladi. Analitik kimyoda ayrim metallarning ionlarini aniqlashda reagent sifatida qo'llaniladi. Atsetilatsetonning temir, kobalt, nikel va boshqa metallar bilan hosil qilgan xelatlar katalizator sifatida qo'llaniladi.

Dimedon (5,5-dimetilsiklogeksandion-1,3) - 147 °C da suyuqlanadigan kristall modda. Natriy etoksid ishtirokida mezitilen oksidi va malon efiridan olinadi.

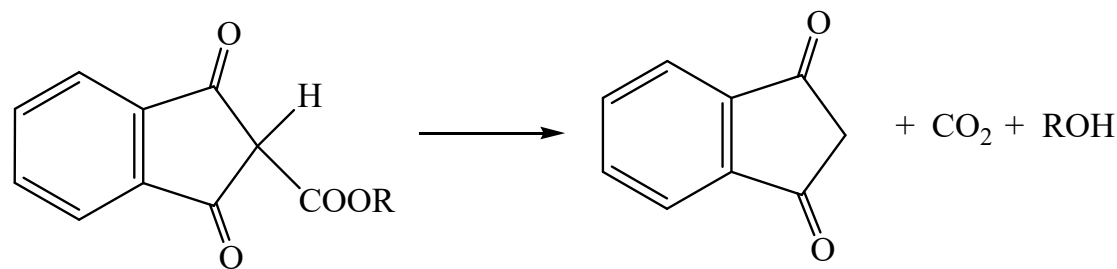


Dimedon aldegidlar bilan kondensatsiya mahsulotlari –aniq suyuqlanish temperaturasi ega bo‘lgan kristall moddalar hosil qilganligi uchun aldegidlarni identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

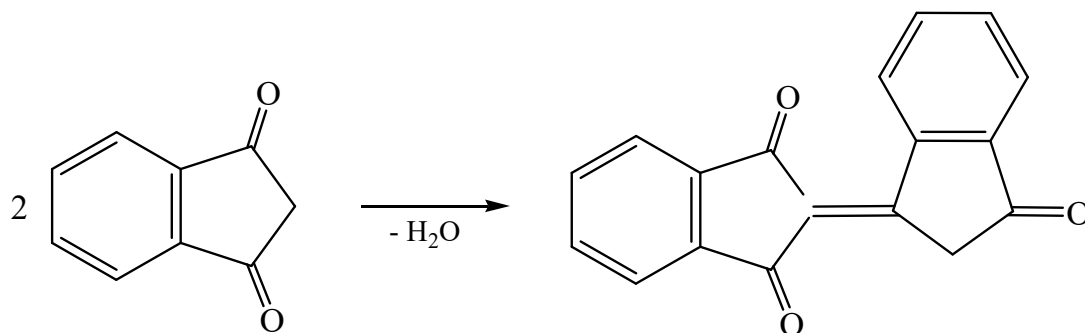


Siklogeksandion-1,3 larning ayrim hosilalari biologik faollikka ega bo‘lib, qishloq xo‘jaligida begona o‘tlarga va zararkunanda hasharotlarga qarshi ishlatishga tavsiya etilgan.

Indandion-1,3 rangsiz yoki sarg‘ish tusli kristall modda, suvda kam eriydi. Krsitall holatda diketo-shaklda mavjud bo‘ladi, 2-alkoksikarbonilindandion-1,3 ni dekarboksillab olinadi.

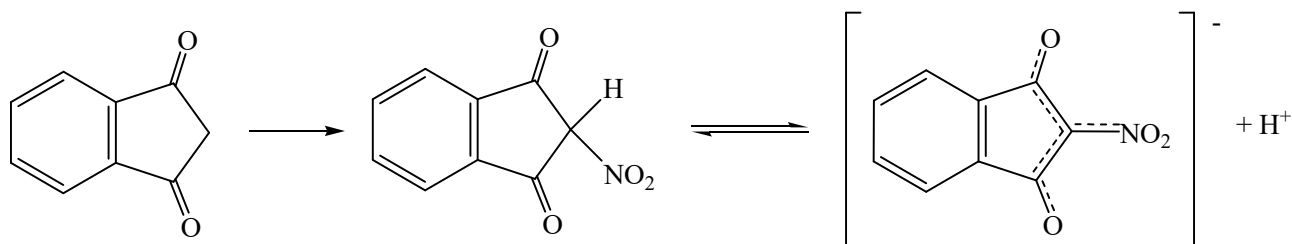


Indandionning reaksiya qobiliyati yuqori. Uning anioni kuchli C-nukleofil xossasiga ega. indandion o‘z-o‘zidan kondensatlanib *bindonga* aylanadi.

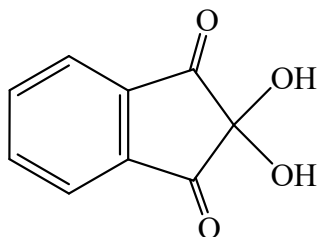


Bindon birlamchi aminlarga spetsifik reagent hisoblanadi. Qizdirilganda ko‘k rang paydo bo‘ladi.

Indandion nitrolanganda kuchli kislota xossasiga ega bo‘lgan 2-nitroindandion-1,3 hosil bo‘ladi.



Ningidrin yoki 2,2-digidroksiindandion-1,3 α -aminokislotalar bilan ta'sirlashib ko'k rang hosil qiladi. Shuning uchun α -aminokislotalarni aniqlashda ishlatiladi.

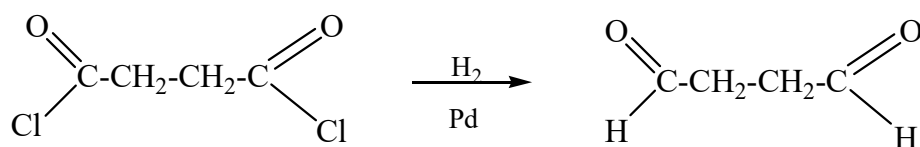


Ningidrin birlamchi aminobirikmalar bilan ham rangli birikmalar hosil qiladi.

2-arilindandion-1,3 lar va ularning hosilalari, masalan 2-fenilindandion-1,3 (*fenilin*) va 2-fenil-2-gidroksiindandion-1,3 (*omefin*) tibbiyotda qonni ivishini oldini oluvchi moddalar-antikoagulyantlar sifatida ishlatiladi. 2-atilindandion-1,3 lar, masalan 2-difenilatsetilindandion-1,3 kuchli antikoagulyant ta'sirga ega. ushbu birikmalar zararli kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi (*rodentitsidlar*).

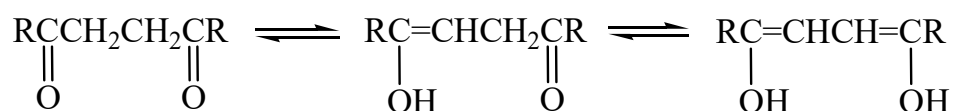
1,4-DIKARBONIL BIRIKMALAR

1. Olinishi. 1,4-dikarbonil birikmalar amalda 1,4-diollardan olinishi mumkin. Lekin, 1,4-diollar kamyob moddalar hisoblanadi. Shuning uchun maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan, qahrabo aldegid qahrabo kislotasining dixlorangidrididan olinishi mumkin:

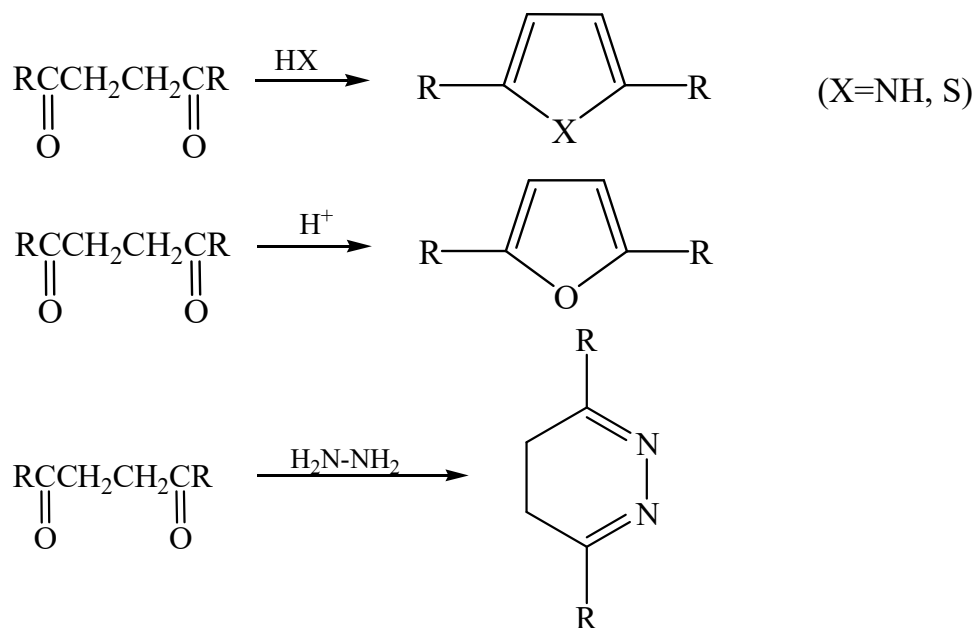


1,4-diketonlar β -dikarbonil birikmalarni dimerlab, yoki β -dikarbonil birikmalarning tuzlarini α -galogenketonlar bilan alkillab olinadi.

Fizik-kimyoviy xossalari. 1,4-dikarbonil birikmalar hushbo'y hidli rangsiz suyuq moddalardir. Odatda qisman yenollangan holatda bo'ladi.



1,4-dikarbonil birikmalar karbonil birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashib geterotsiklik birikmalarni hosil qiladi.



KARBON KISLOTALAR VA ULARNING HOSILALARI

Karbon kislotalar molekulasida $-\text{SOON}$ *karboksil guruh* deb ataluvchi atomlar guruhi tutadigan organik birikmalardir.

Karboksil guruh eng oksidlangan xarakteristik (funksional) guruh hisoblanadi. Buni alkan-spirt-aldegid-kislota qatorida kuzatish mumkin.

Karbon kislotalar uglevodorod qoldig'ining tabiati va karboksil guruhlar soniga ko'ra tasniflanadi. Karbon kislotalarga ularning almashingan hosilalari-boshqa funksional guruhlar tutuvchi, hamda karboksil guruh bo'yicha hosilalari ham kiradi. Ularni quyidagi guruhlariga ajratish mumkin:

- 1) Monokarbon kislotalar (to'yingan, to'yinmagan, arenkarbon kislotalar).
- 2) Dikarbon va polikarbon kislotalar (to'yingan, to'yinmagan, arendikarbon va polikarbon kislotalar).
- 3) Karbon kislotalarning funksional hosilalari (atsilgalogenidlar, angidridlar, murakkab efirlar, amidlar, iminoefirlar, amidinlar, tio- va ditiokislotalar, peroksikarbon kislotalar, nitrillar, izotsianidlar);
- 4) Karbon kislotalarning har xil funksional guruhlar tutuvchi hosilalari (galogenkarbon kislotalar, gidroksikarbon kislotalar, aminokarbon kislotalar, oksokarbon kislotalar);
- 5) Karbonat kislotasining shartli ravishda karbon kislotalar hosilalariga kiritilgan hosilalari.

MONOKARBON KISLOTALAR.

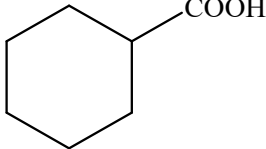
Monokarbon kislotalar odatda uglevodorod qoldig'ining tabiatiga ko'ra tasniflanadi:

- A) to'yingan monokarbon kislotalar (alkanlar va sikloalkanlarning hosilalari);
- B) to'yinmagan monokarbon kislotalar (alkenlar, alkinlar, alkadienlar va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarning hosilalari);
- V) arenmonokarbon kislotalar.

Karbon kislotalarning nomi uglevodorod nomidan keltirib chiqariladi, uglevodorod nomiga *kislota* so'zi qo'shiladi. Masalan metan kislotasi, etan kislotasi va h.k. Uglerod atomlarini raqamlash karboksil guruhdagi uglerod atomidan boshlanadi. Agar bunday nomlash noqulay bo'lsa karboksil guruh tutuvchi uglevodorod o'rinbosar sifatida nomlanib, unga *karbon kislota* iborasi qo'shiladi. Birinchi yoki eng kichik raqam karboksil guruh tutgan uglerod atomiga qo'yiladi.

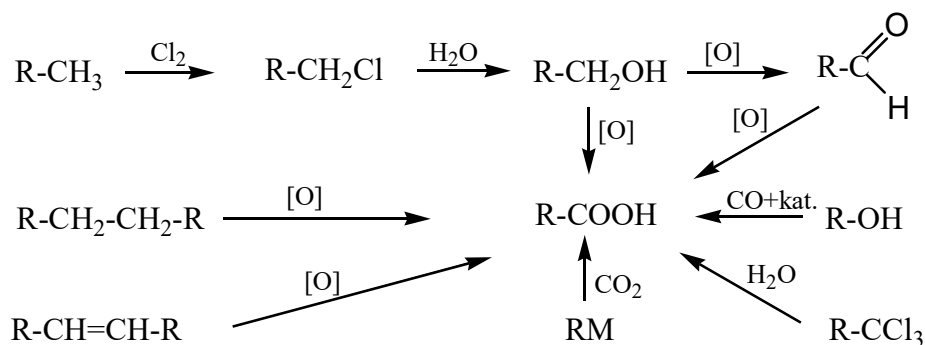
Ko‘plab karbon kislotalarni tarixiy nomlar bilan nomlash qulayroq.

Karboksil guruhdan ON-guruh ajratib olinsa *atsil* guruh hosil bo‘ladi. Atsil guruhlarining nmi tegishli karbon kislotalarning nomlaridan, ko‘proq tarixiy nomlaridan keltirib chiqariladi. Masalan formil-, atsetil-, propionil-, butiril-, izobutiril-, valeril-, stearoil-, benzoil-, fenilatsetil va h.k. $-\text{CH}_2\text{COOH}$ guruh **karboksimetil** guruh deb yuritiladi.

Formula	Nomlash		
	Trivial	Kislota nomi bilan	Karbon kislota nomi bilan
HCOOH	Chumoli kislota	Metan kislota	
CH ₃ COOH	Sirka kislota	Etan kislota	Metan karbon kislota (qo‘llanilmaydi)
CH ₃ CH ₂ COOH	Propion kislota	Propan kislota	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Moy kislota	Butan kislota	
CH ₃ CH(CH ₃)COOH	Izomoy kislota	2-metilpropan kislota	
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COOH	Pival kislota	2,2-dimetilpropan kislota	2-metil-propan karbon-2 kislota
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Valerian kislota	Pentan kislota	
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Kapron kislota	Geksan kislota	
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Enant kislota	Geptan kislota	
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Palmitin kislota	Geksadekan kislota	
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stearin kislota	Oktadekan kislota	
			Siklogeksan karbon kislota

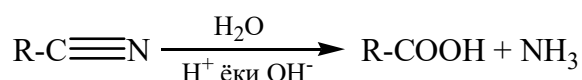
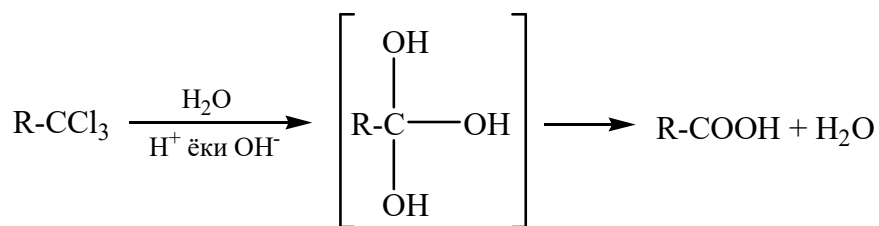
To‘yingan monokarbon kislotalar.

Monokarbon kislotalar organik birikmalarni oksidlash, galogenli hosilalarni gidroliz qilish yo‘li bilan, hamda metallorganik birikmalar asosida olinadi. Spirlarni, efirlarni, galogenuglevodorodlarni karbonillash reaksiyasi muhim sanoat metodi hisoblanadi. bundan tashqari bir qator spetsifik metodlar ham mavjud. Ayrim monokarbon kislotalar tabiiy manbalardan ham olinadi.

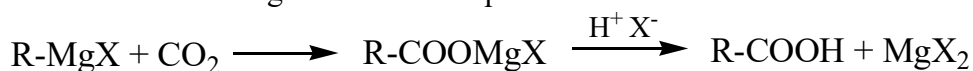


1. Oksidlash reaksiyalari. Ko‘plab organik birikmalar oksidlanganda karbon kislotalar hosil bo‘ladi. Oksidlovchi sifatida katalizatorlar (Co, Mn tuzlari) ishtirokida havo kislorodi, noorganik (H_2O_2 , CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 , HNO_3 , NO_2) va organik oksidlovchilar (peroksikislotalar, gidroperoksidlar) ishlatiladi.

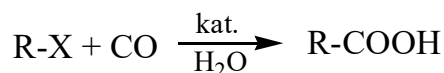
2. Gidroliz reaksiyalari. Trixlormetil va nitril guruh tutuvchi birikmalar, ba'zan murakkab efirlar va amidlar gidroliz qilinganda karbon kislotalar hosil bo'ladi:



3. Metallorganik sintez. Faol metallorganik birikmalar SO_2 bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:



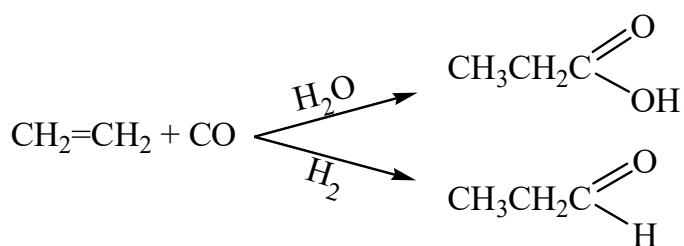
4. Karbonillash reaksiyalari. Uglerod (II) oksidi maxsus katalizatorlar ishtirokida yuqori temperaturada va yaxshisi bosim ostida spirtlar, galogenuglevodorodlar, oddiy va murakkab efirlar bilan ta'sirlashib karbon kislotalar hosil qiladi:



$\text{X} = \text{OH}, \text{Hal}, \text{OR}, \text{OOCR}^1$

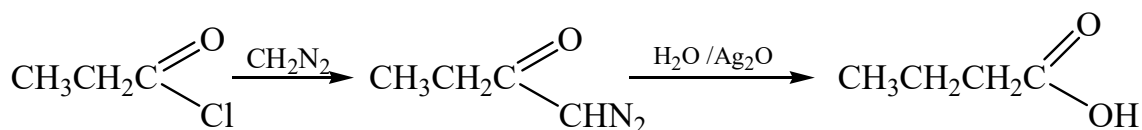
Katalizator sifatida kobalt va rodii karbonillari $\text{NSo}(\text{SO})_4$, $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2$ qo'llaniladi. Reaksiya temperaturasi 100-200 °S, bosim 0,1 MPa dan 20 MPa gacha. Rodii karbonillari effektivroq hisoblanadi. Katalizator ishtirokida uglerod oksidi molekulari alkillanadi.

Ayni sharoitlarda alkenlar ham karbon kislotalar hosil qiladi. Alkenlar vodorod ishtirokida karbonillansa aldegidlar hosil bo'ladi:



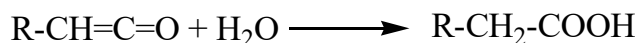
Karbonillash reaksiyalari ayrim karbon kislotalar olishning sanoat usullari hisoblanadi.

Karbon kislotalar galogenangidridlarga diazometan ta'sir ettirib ham olinadi. Bunda uglerod zanjiri bittaga uzayadi:

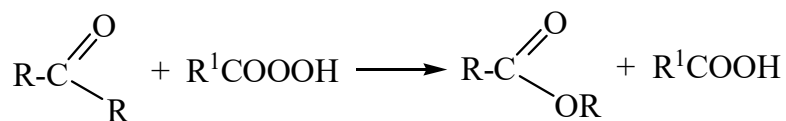


Mazkur reaksiya *Arndt-Eystert reaksiyasi* deb yuritiladi.

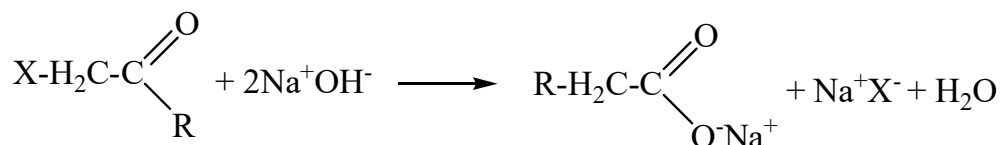
Ketenlarga suv birikishi natijasida ham karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Ketonlar peroksikislotalar ta'sirida o'ziga xos oksidlanishga uchraydi. Bunda murakkab efir va karbon kislota hosil bo'ladi (Bayer-Villiger reaksiyasi):



Favorskiy qayta guruhlanishi natijasida kuchli asoslar ta'sirida α -galogenketonlardan karbon kislotalarning tuzlari hosil bo'ladi:

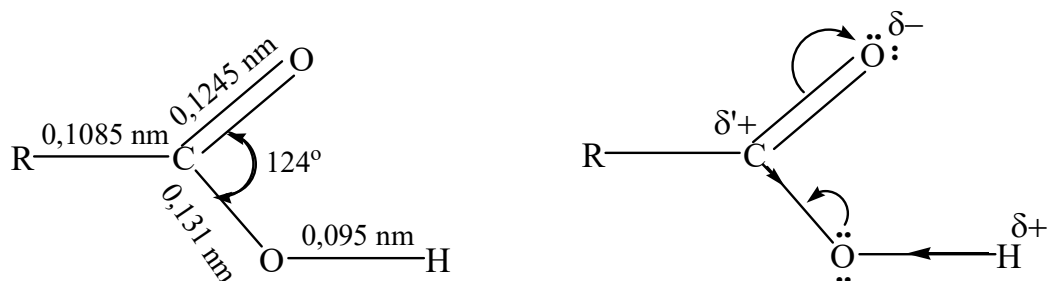


Karbon kislotalar murakkab efirlar, anhidridlar va amidlar gidrolizi natijasida ham hosil bo'ladi. To'yingan monokarbon kislotalar o'ziga xos o'tkir hidli rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Yuqori karbon kislotalar (S_{15} - S_{18}) kuchsiz stearin hidiga ega.

Birikma	T. s., °C	T. q., °C	d_4^{20}
HCOOH	8,4	100,7	1,22
CH ₃ COOH	16,6	118,1	1,049
CH ₃ CH ₂ COOH	-22,4	141,1	0,992
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	-7,9	163,5	0,959
CH ₃ CH(CH ₃)COOH	-47	154,4	0,949
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	-34,5	187	0,942
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH	-37,6	176,7	0,937 (15 °C)
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64	271 (13,3 kPa)	0,853 (62 °C)
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69,4	291 (13,3 kPa)	0,847 (69 °C)

To'yingan monokarbon kislotalar ancha yuqori qaynash temperaturalariga ega (*nima uchun?*).

Elektronografik tadqiqotlar natijariga ko'ra karbon kislotalarning molekularida karbonil va gidroksil guruhlar mavjud. S=O bog'i ketonlardagiga qaraganda uzunroq, S-O bog'i esa spirtlardagiga qaraganda qisqaroq. Bu kislorod atomining elektron sistemasini karbonil guruh bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatadi:



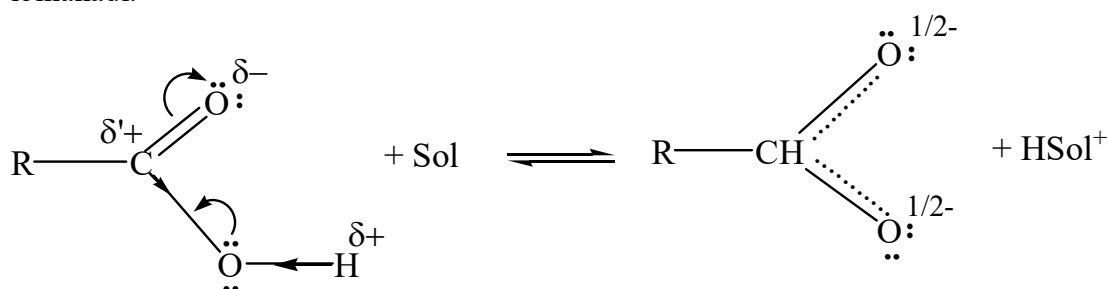
Gidroksil guruhdagi kislorod atomining taqsimlanmagan elektronlari karbonil guruhning π -elektronlari bilan ta'sirlashadi, shuning uchun elektronodonor ta'sirni (+M) namoyon qiladi. Natijada O-H bog'ining qutbliligi ortadi, uglerod atomidagi musbat zaryad karbonil birikmalarga qaraganda biroz kamayadi. Bir vaqtning o'zida kislorod atomlarining elektronoakseptor effekti namoyon bo'ladi.

Shunday qilib, karboksil guruhda kuchli qutblangan musbat zaryadlangan vodorod atomi va uglerod atomi mavjud bo'lib, ular elektrofil markazlar hisoblanadi. Kislorod atomlari esa nukleofil markazlar hisoblanadi.

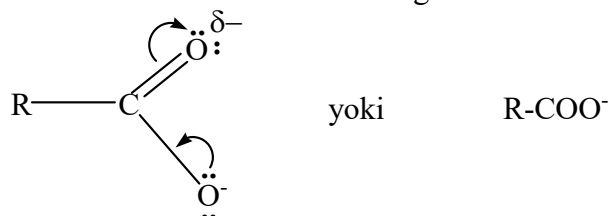
Kimyoviy xossalari.

Monokarbon kislotalar ko'p tomonlama reaksiya qobiliyatiga ega. Bu asosan karboksil guruh bo'yicha boradigan reaksiyalarda ko'rinadi. Bundan tashqari α -uglerod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar ham ma'lum. Bog'larni termik parchalash va karboksil guruhni parchalashning boshqa usullari ham mavjud.

Karbon kislotalarning eritmaları solvatlangan proton va karboksilat-anion hosil bo'lishi bilan ionlanadi.



Karboksilat-ion simmetrik tuzilgan. Odatda u quyidagicha tasvirlanadi:

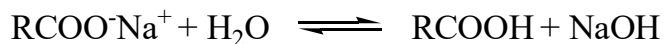


Ayrim karbon kislotalarning ionlanish konstantasi pK_a (H_2O , 25°C)

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
HCOOH	3,75	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,82
CH_3COOH	4,76	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	5,03
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4,87	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,90

Monokarbon kislotalar ichida eng kuchlisi chumoli kislota hisoblanadi. Alkil guruhlarining ortishi bilan alkil guruhlarining elektronodonor ta'siri natijasida kislotalilik kamayadi.

Karbon kislotalarning tuzlari suvli eritmalarda qisman gidrolizlanadi:



Karbon kislotalarning tuzlari trivial lotincha nomlanadi. Agar bunday nomi mavjud bo'lmasa *karboksilat*- suffiksi qo'llaniladi. Masalan,

HCOO^-M^+	formiatlar
$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{M}^+$	atsetatlar
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$	propionatlar
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$	butiratlar
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-\text{M}^+$	izobutiratlar
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$	valeratlar
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^-\text{M}^+$	pivalatlar
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}^-\text{M}^+$	siklogeksan karboksilatlar

$$\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \ddot{\text{O}}: \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array} + \text{H}^+\text{X}^- \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\delta'+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \ddot{\text{O}}: \dots \text{H}^+ \text{X}^- \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\delta''+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \text{O}^+-\text{H} \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$$

($\delta+ < \delta'+\delta''+$)

Vodorod bog'ning hosil bo'lishi va karbon kislotaning protonlanishi natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomida musbat zaryadning hissasi ortadi. Protonlangan holatda ikkala kislorod atomi deyarli bir xil bo'lib qoladi.

Misol uchun 1 M li sulfat kislota eritmasida protonlangan karbon kislotaning miqdori 0,001 % dan ortmaydi. 70 % li sulfat kislota eritmasida esa protonlangan karbon kislota miqdori 50 % ga yetadi.

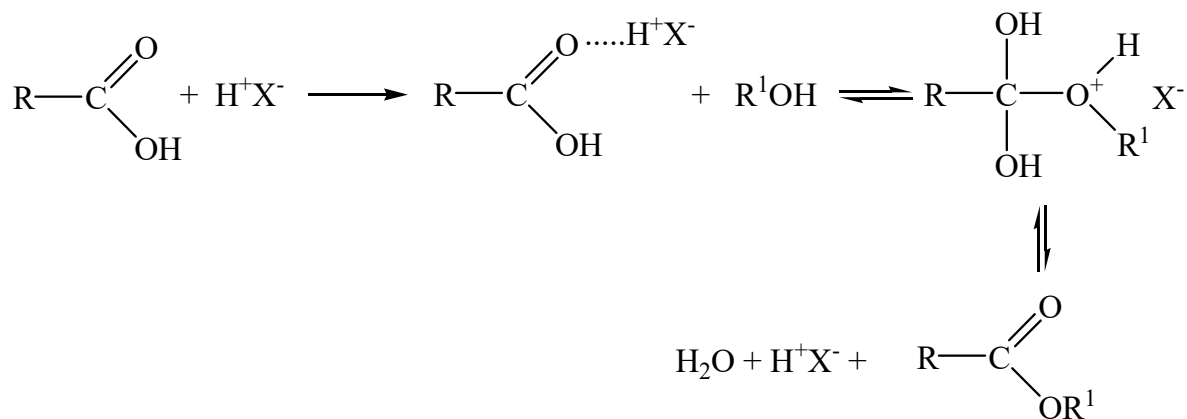
Protonlangan karbon kislotaning miqdori kam bo'lishiga qaramasdan reaksiyon muhitda ozgina miqdorda kuchli kislotaning bo'lishi karbon kislotalarning reaksiyon qobiliyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Kuchli asoslar karbon kislotalar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz asos hisoblanadigan nukleofillar karbonil guruhga birikishi mumkin, oxir oqibatda karbon kislotaning hosilasi chiqadi, ya'ni nukleofil reagentning *atsillanishi* sodir bo'ladi. Aksariyat holatlarda reaksiya kislotalar ishtirokida boradi.

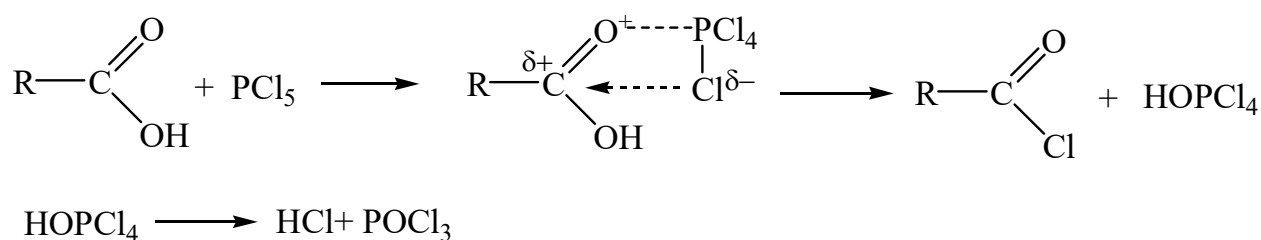
Kompleks gidridlar karbon kislotalar bilan ta'sirlashganda vodorod ajralib chiqadi va karbon kislota ning tuzi hosil bo'ladi. Reagent mo'l miqdorda olinganda yuqori temperaturada karbon kislotalar birlamchi spirtlarga qaytariladi:


$$\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{N-R}^1 \rightleftharpoons \text{R-COO}^-[\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}^1] \xrightarrow{t^\circ} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHR}^1 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$

114



Galogenid-ionlar karbon kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Faqat maxsus galogenlovchi reagentlar, masalan PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PI_3 , SOCl_2 , ta'sirida atsilgalogenidlar hosil bo'ladi. Masalan,



Karbon kislotalar kuchsiz nukleofillar sifatida faqat juda kuchli reagentlar bilan ta'sirlashadi. Birikish kislorod atomi bo'yicha boradi.

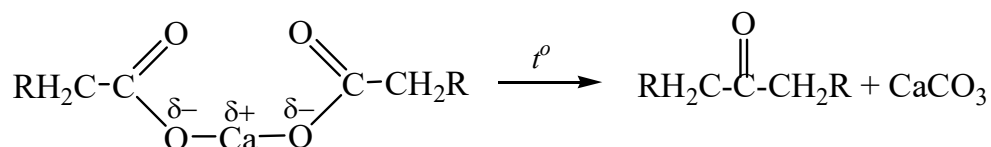
Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiya o'tkazish uchun karboksil guruhni aktivlash zarur. Buning uchun u karboksilat-ionga aylantiriladi, keyin alkillash, atsilash va boshqa reaksiyalarni o'tkazish mumkin:



Karbon kislotalar molekulasining α -uglerod atomidagi vodorod atomlari faol bo'lib, almashinish reaksiyasiga kirisha oladi.

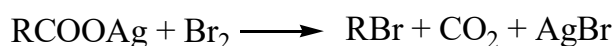
Karbon kislotalarning tuzlari, ayniqsa ishqor bilan $300\text{ }^\circ\text{C}$ va undan yuqori temperaturada qizdirilganda uglevodorod va karbonat angidrid hosil bo'ladi, ya'ni dekarboksillanish reaksiyasi ketadi.

To'yingan karbon kislotalarning Ca, Ba, Th va Ce li tuzlari parchalanganda asosan ketonlar hosil bo'ladi. Bunda hosil bo'lgan karbanionning ichki molekulyar atsilanishi boradi.

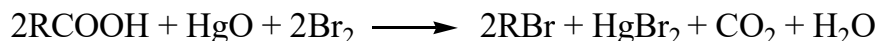


Karboksilat-ion elektrokimyoviy yoki kimyoviy oksidlanganda ham dekarboksillanish sodir bo'ladi. Karboksil radikal karboksilat-iondan ko'ra osonroq dekarboksillanadi.

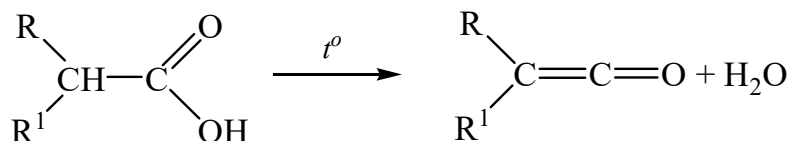
Karbon kislotalarning kumushli yoki simobli tuzlari brom yoki iod ta'sirida ham dekarboksillanadi (Xunsdikker reaksiyasi).



Reaksiyani bevosita kislolaning o‘zi bilan o‘tkazish ham mumkin.

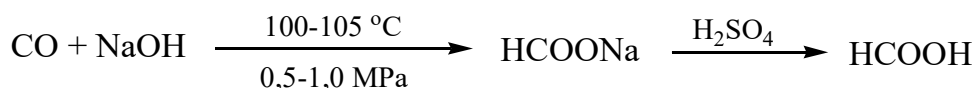


Karbon kislotalar 700-800 °C da termik parchalansa ketenlar hosil bo‘ladi.

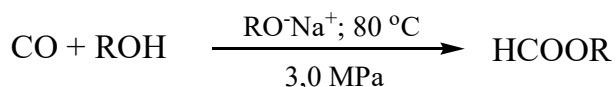


Muhim vakillari

Chumoli kislota-o‘yuvchi xususiyatga ega bo‘lgan o‘tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Birinchi marta 17-asrda qizil chumolilardan suv bug‘i bilan haydab olingan. Tabiatda ayrim hasharotlarning bezlarida va chayono‘t tarkibida uchraydi. Sanoatda chumoli kislota o‘yuvchi natriy va is gazini bosim ostida qizdirib olinadi.



Is gazi va spirtlar alkoksidlar ishtirokida chumoli kislotasining efirlarini hosil qiladi.



Chumoli kislota boshqa karbon kislotalardan farqli ravishda bir tomondan aldegid guruhi tutadi. Natijada chumoli kislota qaytaruvchi xossasini namoyon qiladi, oksidlovchilar ta’sirida karbonat kislotasiga aylanib suv va karbonat angidridga parchalanadi.

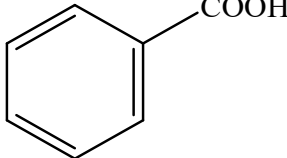
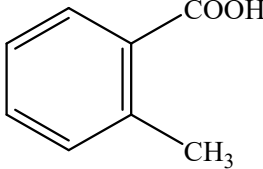
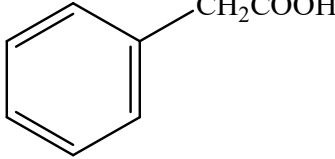
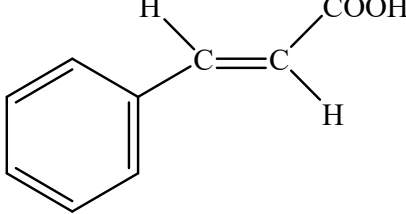
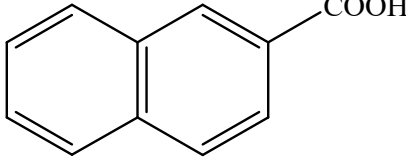


Chumoli kislota konsentrlangan sulfat kislota ta’sirida is gazi va suvga parchalanadi. Ushbu reaksiya karbon kislotalar ichida faqat chumoli kislotasiga xosdir.

Chumoli kislota formamid, dimetilformamid, oksalat kislota va boshqa moddalar olish uchun ishlatiladi.

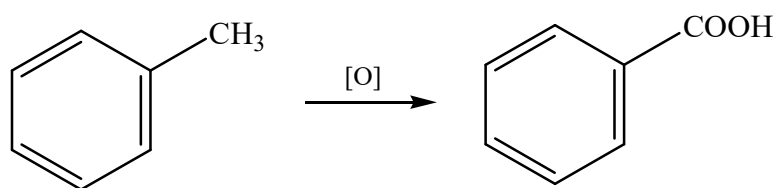
Aromatik monokarbon kislotalar

Aromatik monokarbon kislotalarga benzol xalqasi karboksil guruh bilan bevosita yoki bilvosita bog‘langan birikmalar kiradi. Aromatik monokarbon kislotalarning nomi kislolaning tuzilishiga bog‘liq. Aksariyat aromatik kislotalar trivial nomlarini saqlab qolgan.

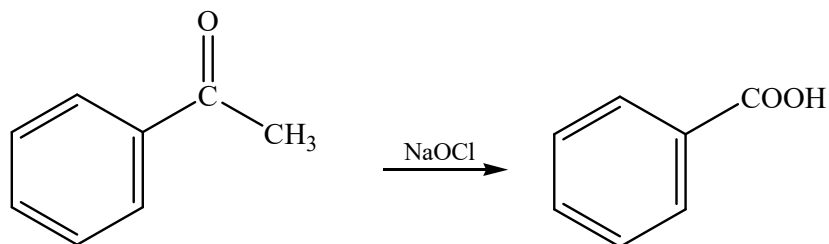
Formula	Nomlash		
	Trivial	<i>Kislota</i> nomi bilan	<i>Karbon</i> nomi bilan
	Benzoy kislotalasi		Benzol karbon kislotalasi
	<i>o</i> -Toluil kislotalasi		<i>o</i> -Toluol karbon kislotalasi
	Fenilsirka kislotalasi	Feniletan kislotalasi	
	Dolchin kislotalasi	<i>trans</i> -3-Fenilpropen kislotalasi	
			Naftalin-2-karbon kislotalasi

Olinishi. Aromatik monokarbon kislotalar asosan alkilarenlardan, ko‘proq metilarenlardan olinadi. Bunda benzol xalqasida karboksil guruh tutuvchi aromatik karbon kislotalar hosil bo‘ladi.

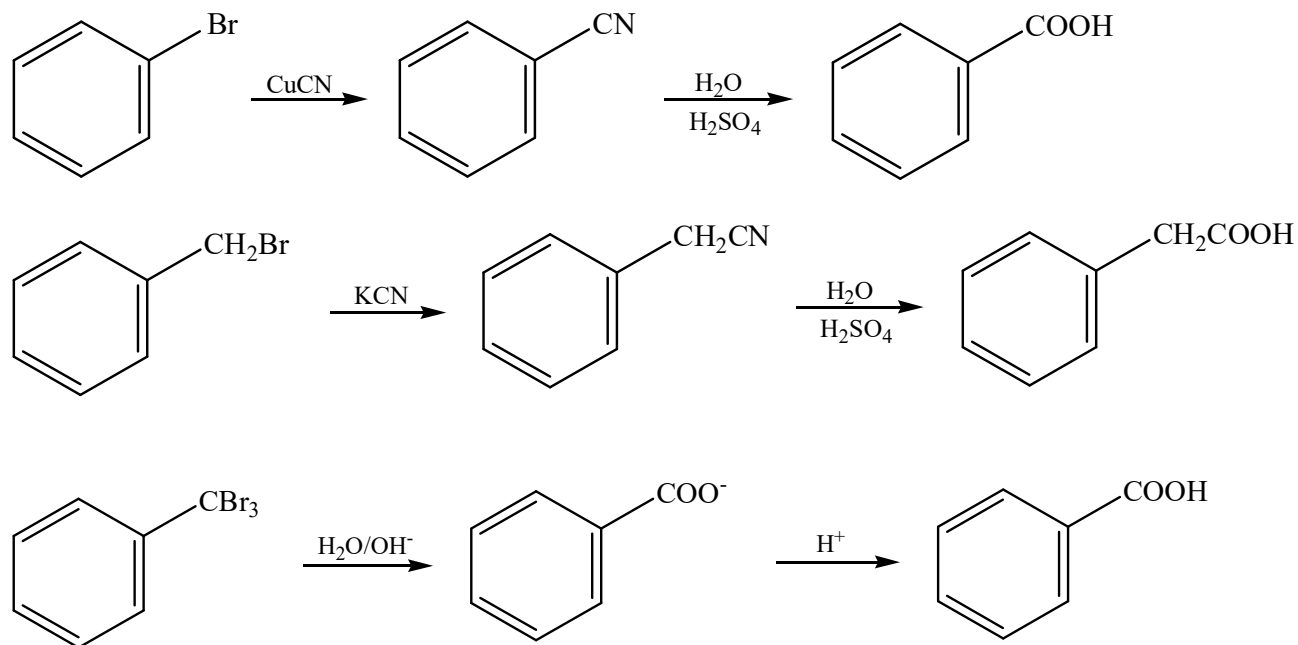
Oksidlovchi sifatida KMnO_4 , CrO_3 yoki kobalt va manganets tuzlari ishtirokida kislorod ishlatiladi.



Metilarilketonlarni oksidlash ham mumkin. Oksidlovchi sifatida odatda gipoxloritlardan foydalaniladi.

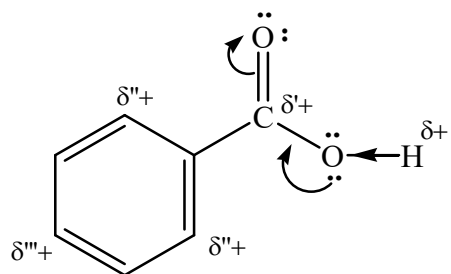


Nitrillar, galogenmetilarenlar gidroliz qilinganda ham aromatik karbon kislotalar hosil bo‘ladi.



Yuqoridagi usullardan tashqari aromatik karbon kislotalar olishda metallorganik sintez, karbonillash va boshqalardan ham foydalaniladi.

Fizik xossalari va tuzilishi. Aromatik monokarbon kislotalar rangsiz kristall moddalardir, ayrim vakillari xushbo‘y hidga ega. Karboksil guruhi benzol xalqasi bilan bevosita bog‘langan kislotalarda tutash elektron sistema hosil bo‘ladi. Karboksil guruh elektronoakseptor guruh sifatida ta’sir etadi.

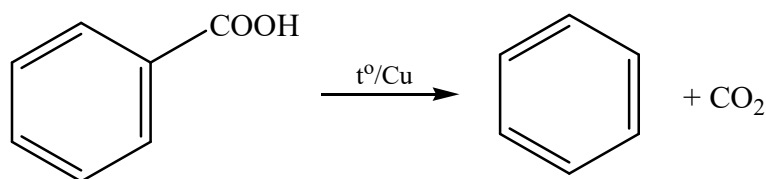


Kimyoviy xossalari. Aromatik monokarbon kislotalarning kislota xossalari α, β -to‘yinmagan kislotalarning xossalaridan kuchliroq. Karboksil guruh benzol xalqasidan uzoqlashishi bilan kislota xossasi kamayadi.

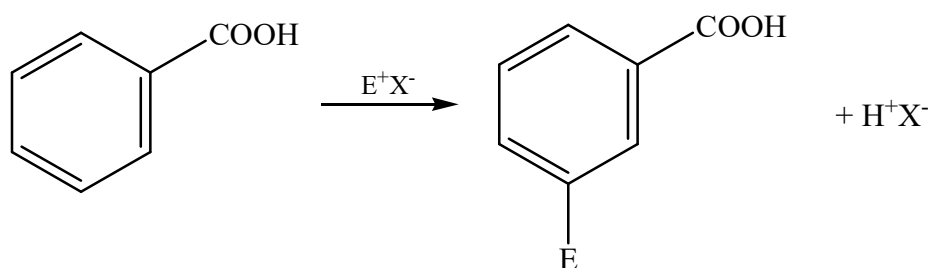
Ayrim aromatik monokarbon kislotalarning ionlanish konstantasi

$pK_a (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$			
Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
Benzoy kislotalasi	4,17	Naftalin-1-karbon kislota	3,70
Fenilsirka kislotalasi	4,31	Naftalin-2-karbon kislota	4,16
Dolchin kislotalasi	4,44		

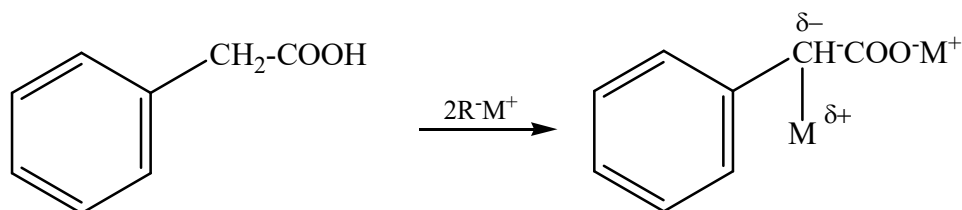
Aromatik monokarbon kislotalar karboksil guruh bo'yicha to'yingan monokarbon kislotalar xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Aromatik karbon kislotalar mis kukuni ishtirokida, yoki ularning Ca, Cu li tuzlari 200 °C dan yuqori temperaturada qizdirilsa dekarboksillanadi.



Aromatik benzol xalqasi bo'yicha monokarbon kislotalar elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi. O'rinbosar odatda *meta*-holatga yo'naltiriladi.



Arilsirka kislotalar molekulasida faollashgan metilen (–CH₂–) guruhi mavjud bo'lganligi uchun ular metilen guruhi bo'yicha galogenlanish, kondensatsiya reaksiyalariga kirisha oladi. Arilsirka kislotalari metilen guruhi bo'yicha karbanion hosil qilishi mumkin. masalan metallorganik birikmalar ta'sirida tegishli anion hosil bo'lib, u o'z navbatida aldegidlar, ketonlar, angidridlar kabi har xil C-eletofillar bilan ta'sirlashadi.



Muhim vakillari

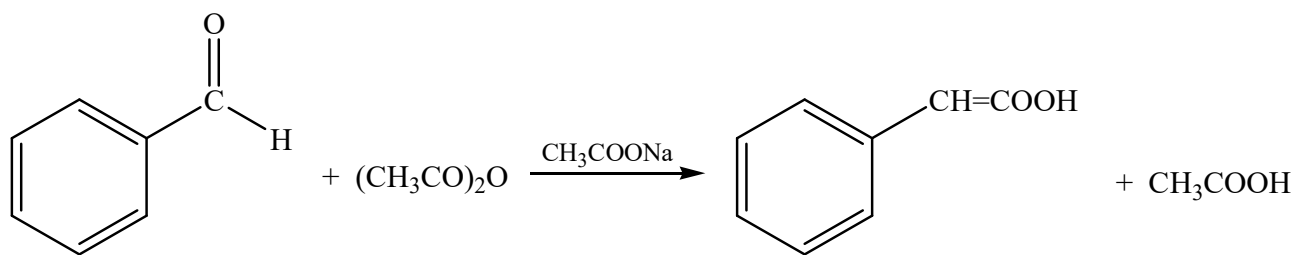
Benzoy kislotasi-122 °C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, yaproqchalar shaklida yaxshi kristallanadi, suv bug'i bilan oson haydaladi. Benzoy kislotasi birinchi marta tabiiy mahsulotlar-benzoy smolalaridan ajratib olingan. O'txo'r sut emizuvchilar organizmidan modda almashinuvi mahsuloti sifatida benzoy kislotasi gippur kislotasi (N-benzoilglitsin) shaklida siydik bilan ajralib chiqadi. Benzoy kislotasi sanoatda toluolni kobalt tuzlari ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi.

Benzoy kislotasi sanoatda bo'yoqlar, dorivor va xushbo'y moddalar olishda ishlatiladi. Benzoy kislotasi bakteritsid xossaga ega. Uning natriyli tuzi oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi.

Fenisirka kislotasi-77 °C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, shirin ta'mga ega. Benzilsianidni gidroliz qilib, yoki benzilxloridni karboksillab olinadi. Fenilsirka kislotasi dorivor va xushbo'y moddalar olish uchun ishlatiladi.

Dolchin kislotasi-133 °C da suyuqlanadigan, o'ziga hidli rangsiz kristall modda.

Dolchin kislotasi murakkab efir ko'rinishida ayrim efir moylari, smolalar va balzam tarkibida uchraydi. Sintetik dolchin kislotasi suvsiz natriy atsetat ishtirokida benzaldegid va sirka angidrididan olinadi (U.Perkin, 1868).



Dolchin kislotasi xushbo'y va dorivor moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

TO'YINMAGAN KARBON KISLOTALAR

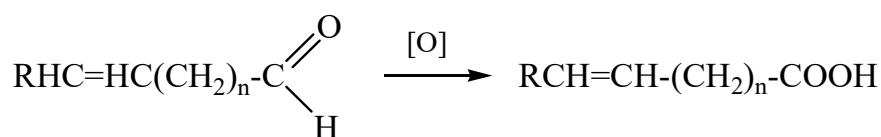
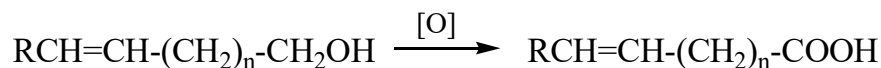
To'yinmagan karbon kislotalar ham to'yingan kislotalar kabi sinflanadi va nomalanadi.

Kislota	Nomi		
	Trivial	Sistematik	Ratsional
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Akril kislotasi	Propen kislotasi	Etilenkarbon kislotasi
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	Metakril kislotasi	2-metilpropen kislotasi	Propen-2-karbon kislota
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	Kroton kislotasi	<i>Trans</i> -buten-2 kislotasi	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Izokroton kislotasi	<i>Sis</i> -buten-2 kislotasi	
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Malein kislotasi	<i>Sis</i> -buten-2 dikislota	<i>Sis</i> -etilen-dikarbon-1,2-kislota
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	Fumar kislotasi	<i>Trans</i> -buten-2 dikislota	<i>Trans</i> -etilen-dikarbon-1,2-kislota
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Itakon kislotasi		Propen-2-dikarbon-1,2-kislota

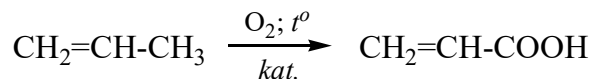
To'yinmagan monokarbon kislotalar

To'yinmagan monokarbon kislotalar olish to'yingan monokarbon kislotalar olish metodlaridan foydalanish mumkin. Bundan tashqari spetsifik metodlari ham mavjud.

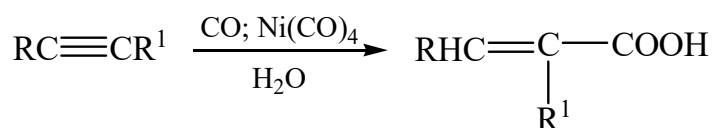
To'yinmagan spirtlar yoki aldegidlar yumshoq sharoitlarda oksidlansa tegishli kislotalar hosil bo'ladi.



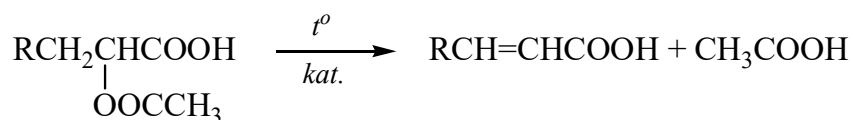
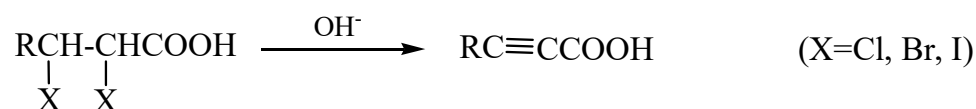
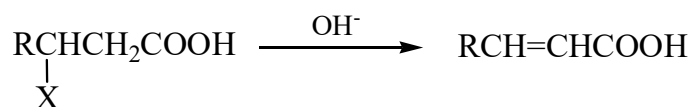
Ba'zan alkenlarni maxsus katalzatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash mumkin:



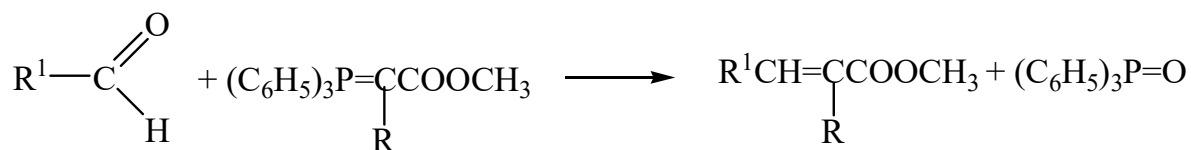
Alkinlar metallarning karbonillari ishtirokida is gazi bilan oson ta'sirlashadi va α,β -to'yinmagan monokarbon kislotalar hosil qiladi (V.Reppe).



Galogenkarbon kislotalar, oksikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlari to'yinmagan karbon kislotalarga aylantirilishi mumkin. Bunday yo'l bilan asosan α,β -to'yinmagan monokarbon kislotalar olinadi.



Alkoksifosforanlar aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishib to'yinmagan monokarbon kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi:

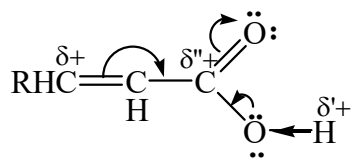


Ushbu yo'l bilan tabiiy to'yinmagan karbon kislotalar olinadi.

To'yinmagan karbon kislotalar malon kislotasining aldegidlar bilan kondensatsiyasi natijasida ham hosil bo'ladi (Knevenagel reaksiyasi, 1896 y.).

To'yinmagan karbon kislotalar rangsiz suyuqliklar yoki oson suyuqlanadigan kristall moddalardir. Eng sodda vakillari suvda eriydi va o'tkir hidga ega.

α,β -to'yinmagan kislotalarning molekulasida bog'langan qo'shbog'lar sistemasi mavjud. Buning natijasida qo'shbog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



Agar karrali bog' karboksil guruhdan uzoqroqda bo'lsa bog'langan sistema hosil bo'lmaydi. α, β -to'yinmagan monokarbon kislotalari, ayniqsa uchbog' tutuvchi kislotalar to'yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu bog'langan sistemaning mavjudligi va α -uglerod atomining gibridlanish holatining o'zgarishi bilan bog'liq.

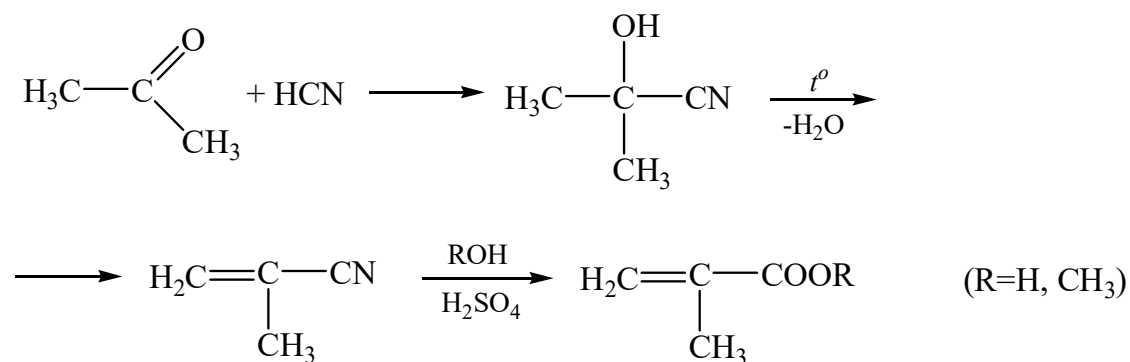
Kislota	$pK_a(H_2O)$
CH_3CH_2COOH	4,87
$CH_2=CHCOOH$	4,26
$HC\equiv CCOOH$	1,84
$CH_3C\equiv CCOOH$	2,6
$CH_3CH=CHCH_2COOH$	4,51

To'yinmagan karbon kislotalar to'yingan kislotalarga, alkenlarga (alkinlarga) xos bo'lgan barcha reaksiyalarga, masalan polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Ayniqsa α, β -to'yinmagan kislotalar oson polimerlanadi. Bu RCH_2CH^*COOH radikalning elektronni karboksil guruhda delokallanishi natijasida barqarorlashuvi bilan bog'liq.

Muhim vakillari

Akril kislotalasi-o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, 141 °C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Atsetilen va $Ni(CO)_4$ dan yoki propenni katalitik oksidlab olinadi. Akril kislotalasi oson polimerlanadi, shuning uchun polimer materiallar olishda keng qo'llaniladi. Ayniqsa uning efirlari, amidi va nitrili muhim sanoat ahamiyatiga ega.

Metakril kislotalasi (α -metilakril kislotalasi)-rangsiz suyuqlik, 160,5 °C da qaynaydi. Ushbu kislota va uning efirlari atseton va vodorod sianiddan olinadi:



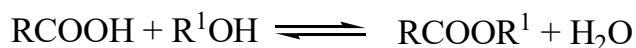
Polimerlar sanoatida metakril kislotalasining metil efiri (metilmetakrilat) qo'llaniladi.

KARBON KISLOTALARNING MURAKKAB EFIRLARI

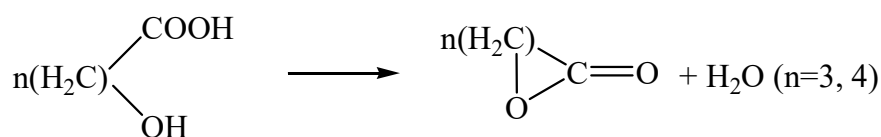
Karbon kislotalarining murakkab efirlari spirtlarning karbon kislotalar, atsilgalogenidlar va angidridlarning o'zi bilan o'zaro ta'siri natijasida yoki karbon kislotalar tuzlarini alkillab olinadi. Shuningdek ayrim spetsifik metodlari ham mavjud. Masalan, Tishenko reaksiyasi, Bayer-Villiger metodlari.

Karbon kislotalarining siklik efirlari *laktonlar* deyiladi. Laktonlar γ - va δ -gidroksikarbon kislotalarining ichki molekulyar sikllanishidan oson hosil bo'ladi.

Karbon kislota va spirt aralashmasida asta sekin murakkab efir hosil bo'ladi. Reaksiya natijasida suv ham hosil bo'ladi. Eterifikatsiya raksiyasi qaytar reaksiya hisoblanadi. Chunki murakkab efirlar suv bilan ta'sirlashib yana karbon kislota va spirtga aylanadi.



Laktonlarning hosil bo'lishi yanada tezroq boradi:

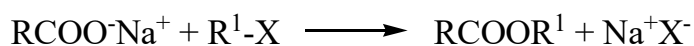


Kislotalar ishtirokida eterifikatsiya reaksiyalarining tezligi bir necha marta ortishi aniqlangan. Kislota protoni karboksil guruhni faollaydi va kuchsiz nukleofil bo'lgan spirtning karbon kislotaga ta'sirini osonlashtiradi.

Karbon kislotalarining spirtlar bilan reaksiyasiga karbodiimidlar ham ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

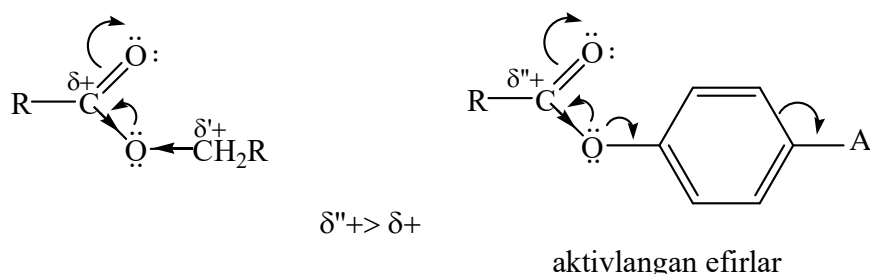
Spirtlar, fenollar va boshqa gidroksil guruh tutuvchi birikmalar angidridlar va galogenangidridlar bilan oson ta'sirlashib tegishli murakkab efirlarni hosil qiladi. Shuningdek, spirtlarning karbon kislotalarining murakkab efirlari bilan, ayniqsa kislotalar yoki asoslar ishtirokidagi reaksiyalari natijasida yangi murakkab efirlar hosil bo'ladi (qayta eterifikatsiya)

Karbon kislotalarining tuzlari galogenalkanlar yoki noorganik kislotalarining efirlari bilan alkillanishi natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi:



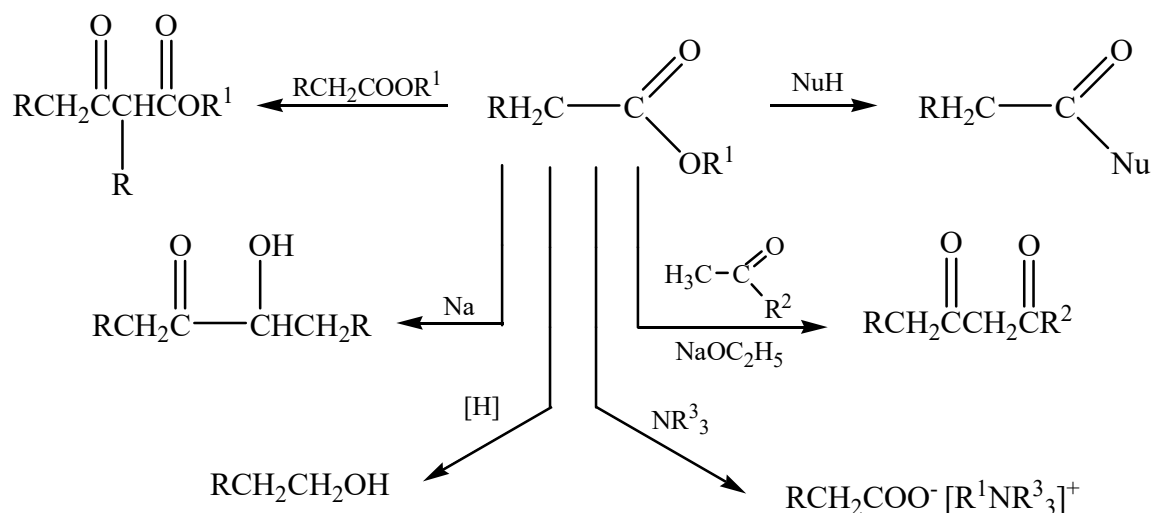
Karbon kislotalarining murakkab efirlari hushbo'y hidli rangsiz suyuqliklar, ayrimlari kristall moddalardir. Ularning qaynash temperaturalari tegishli kislotalarining (ba'zan spirtlarning) qaynash temperaturalaridan ancha past (nima uchun?).

Murakkab efirlardagi bog'larning qutbliligi karbon kislotalardagi kabidir. Asosiy farqi shundaki, murakkab efirlarda harakatchan vodorod atomi mavjud emas.

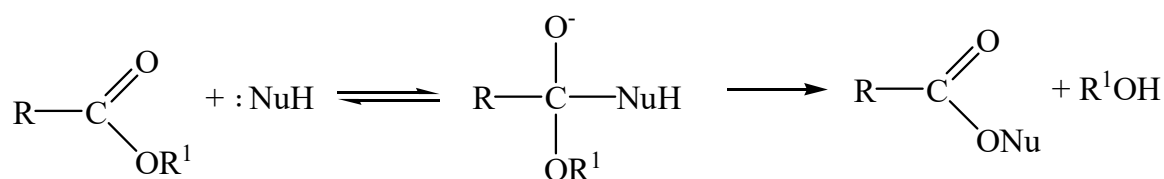


Karbonil guruhdagi uglerod atomi elektrofil markaz hisoblanadi. Murakkab efirning alkil guruhidagi uglerod ham musbat qutblangan. Murakkab efirning elektrofilligi kislorod atomiga bog'langan uglevodorod qoldig'ining tuzilishiga bog'liq. Agar ushbu uglevodorod qoldig'i vinil yoki aril efirlardagi kabi bog'langan sistema hosil qilsa murakkab efirning reaksiya qobiliyati ortadi.

Murakkab efirlar nukleofillar bilan tasirlashadi, bunda alkoksi gurux almashadi-nukleofil atsillanadi. Bazan nukleofilning alkallanishi kuzatiladi. α -vodorod atomi tutuvchi murakkab efirlar ushbu atom bo'yicha ham reaksiyaga kirishadi (murakkab efir kondensatsiyasi). Xususiylar reaksiyalar xam malum, masalan atsiloyn kondensatsiyasi.

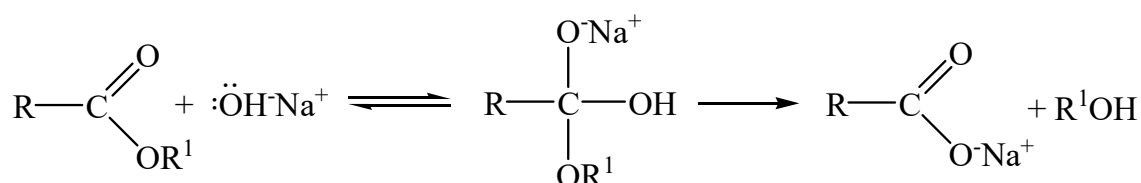


1. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari. Murakkab efirlar nukleofil reagentlar bilan tasirlashib tegishli karbon kislotaga yoki ushbu kislotaning har xil funksional hosilalariga aylanadi.

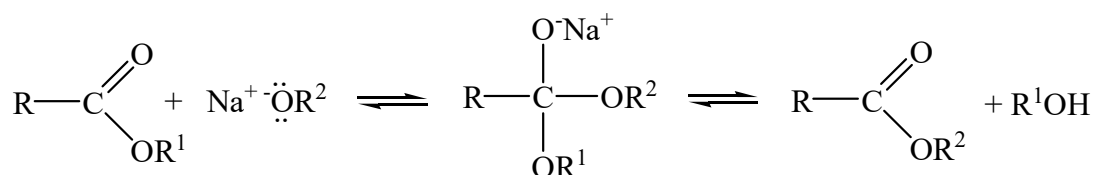


Suv (gidroliz), spirtlar (alkogoliz yoki qayta eterifikatsiya), ammiak va aminlar (ammonoliz), gidrazinlar (gidrazinoliz) bilan boradigan reaksiyalar ko'proq o'rganilgan.

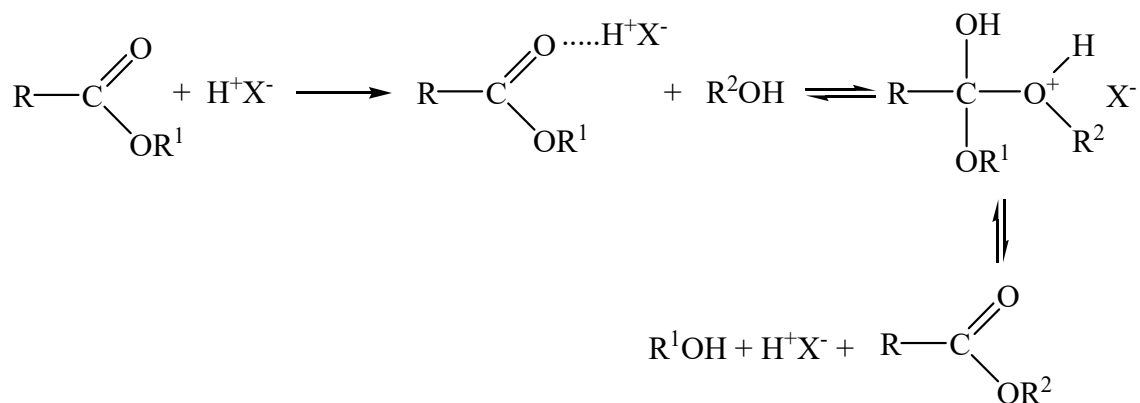
Murakkab efirlarni ishqorlar bilan o'zoro tasiri natijasida karbon kislotaning tuz hosil bo'ladi, yani murakkab efirning gidrolizi (sovinlanish) sodir bo'ladi.



Tegishli spirtidagi eritmalarida alkoksidlarda bilan reaksiyasi natijasida alkil guruhlarining almashinishi-qayta eterifikatsiya reaksiyasi ketadi. Reaksiya qaytardir:

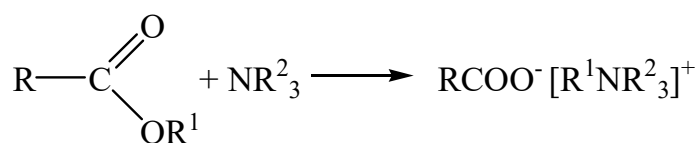


Kuchsiz nukleofillar-suv va spirtlar bilan boradigan reaksiyalar kislotalar ishtirokida boradi. Kislotaga murakkab efir molekulasini aktivlaydi.



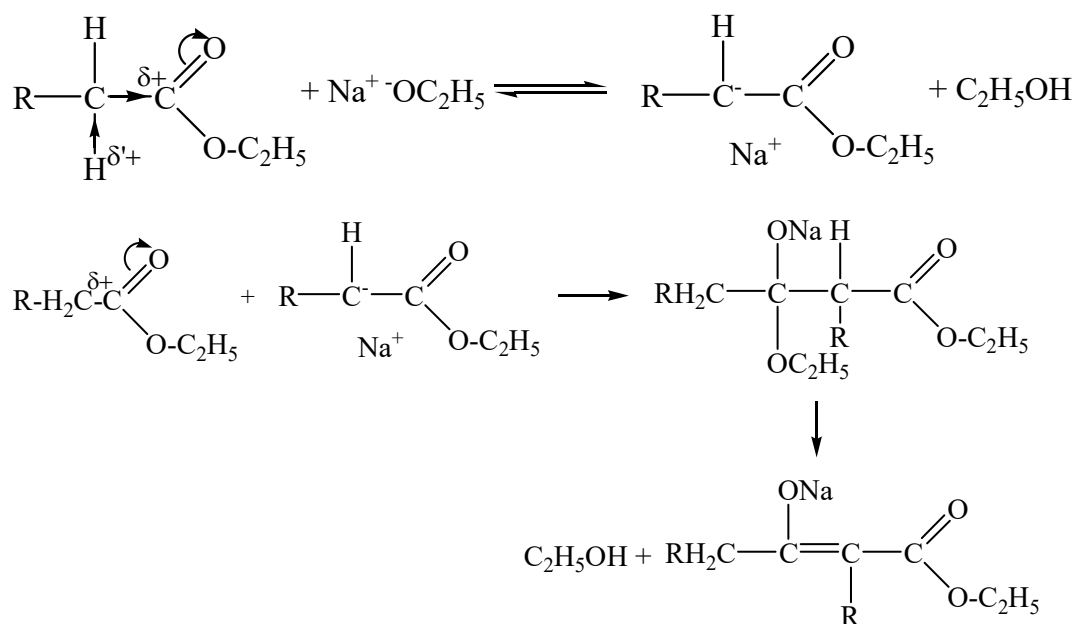
Suv ishtirokida gidroliz ketadi va karbon kislota chiqadi. Spirtli aralashmada qayta eterifikatsiya sodir bo‘ladi.

2. Murakkab efirlar alkillovchi reagent sifatida. Ayrim hollarda murakkab efirlar nukleofil reagentni alkilaydi. Bu uchlamchi aminlar bilan boradigan reaksiyalar uchun xarakterlidir.



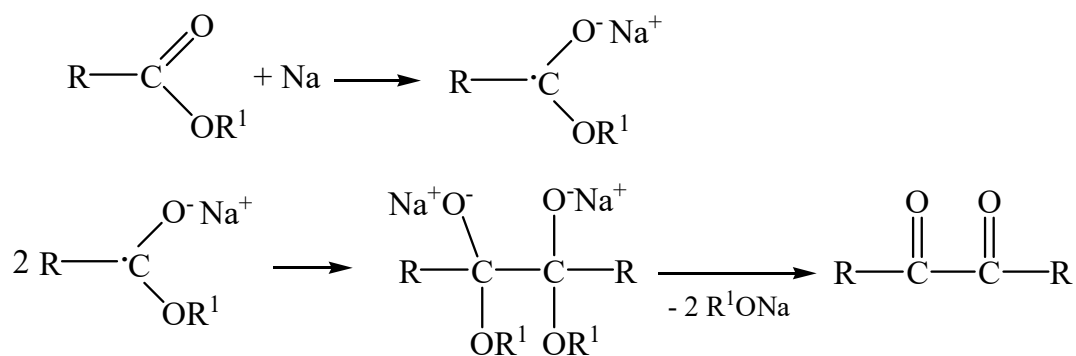
Atsil qoldiqning elektronoakseptor xossasi (tegishli karbon kislotalarning kislota konstantasi) ortishi bilan murakkab efirning alkillovchi qobiliyati ortadi.

3. α -Vodorod atomi ishtirokidagi reaksiyalar. Karbon kislotalarning α -vodorod atomi tutuvchi murakkab efirlari kuchli asoslar bilan karbonil birikmalar kabi tasirlashib karbanion hosil qiladi. Karbanionning xosil bo‘lishi murakkab efirning ikkinchi molekulasini bilan kondensatsiyaga sabab bo‘ladi. Masalan, murakkab efirlar natriy metalli yoki natriy alkoksidi ishtirokida β -ketokarbon kislota efirining tuzi xosil bo‘ladi. Bu reaksiya murakkab efir kondensatsiyasi yoki Klyayzen kondensatsiyasi deyiladi.

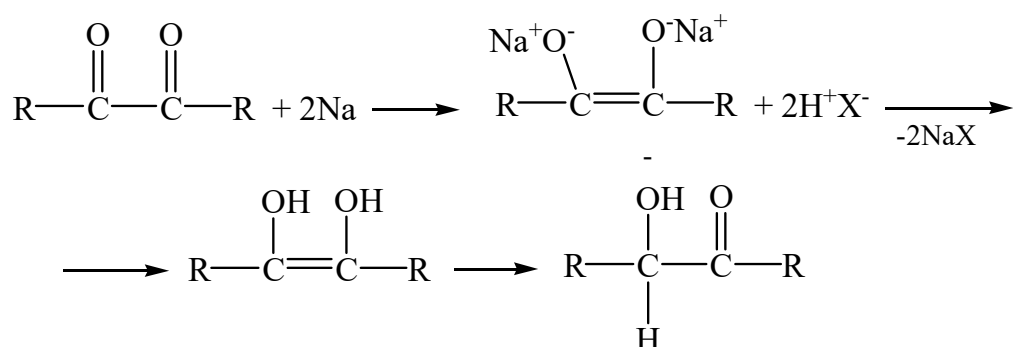


Reaksiya aralashmada kislota qo‘shilsa β -ketokarbon kislotalarning efirlari hosil bo‘ladi.

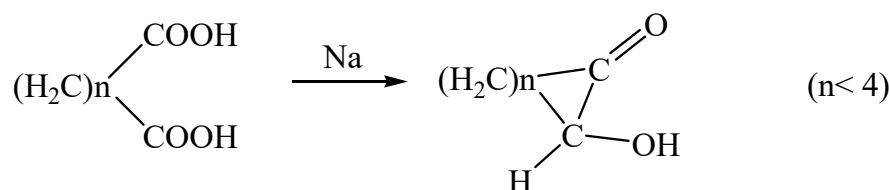
4. Atsiloin kondensatsiyasi. Murakkab efirlar mayda dispersli natriy ishtirokida inert muhitda o‘ziga xos reaksiyaga kirishadi va α -gidroksiketonlar (atsiloinlar) hosil qiladi. Reaksiya anion-radikal hosil bo‘lishi va ularning dimerlanishi bilan boradi:



Oraliq mahsulot sifatida α -diketonlar hosil bo'ladi, keyin ular natriy metalli ta'sirida atsiloynlarga aylanadi.



Reaksiya katta siklli birikmalar olishda muhim ahamiyatga ega:



Muhim vakillari

Etilatsetat- rangsiz, o'ziga xos xushbo'y hidli, 77 °C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda 8 % atrofida eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va etanoldan sulfat kislotasi ishtirokida olinadi.

Etilatsetat nitrotsellyuloza, atsetilsellyuloza va boshqa bir qator polimer materiallarni eritish uchun, loklar tayyorlash uchun qo'llaniladi.

Butilatsetat- rangsiz, xos xushbo'y hidli, 126 °C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda oz eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va butanoldan sulfat kislotasi ishtirokida olinadi. Lok-bo'yoq sanoatida nitrotsellyuloza va poliefir smolalarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

Vinilatsetat- 73 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Sirka kislotasiga katalizator ishtirokida atsetilen biriktirib olinadi. Kislorod va katalizator ishtirokida etilen va sirka kislotasidan olish metodi ham ishlab chiqilgan. Vinilatsetat oson polimerlanadi. Polivinilatsetat (PVA) yelimlar va lok-bo'yoq mahsulotlari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

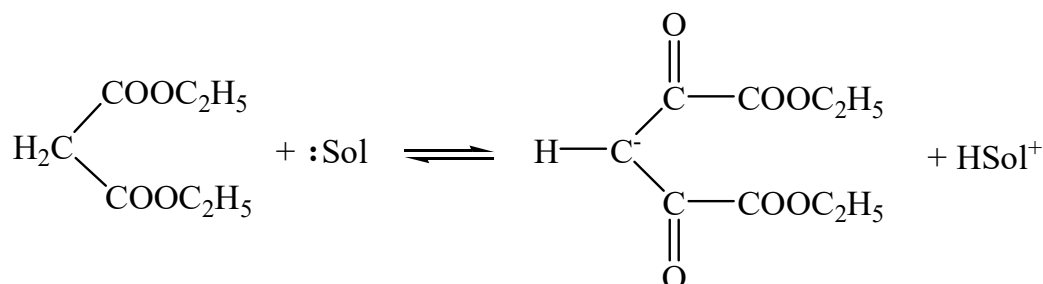
Polivinilatsetat gidroliz qilinsa yana bir muhim polimer-polivinil spirti (PVS) hosil bo'ladi. PVS dan sintetik tola, plyonkalar, yelimlar, emulgatorlar ishlab chiqariladi.

Aksariyat murakkab efirlar yoqimli hidga ega bo'lganligi uchun oziq-ovqat (meva essensiyalari) va parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

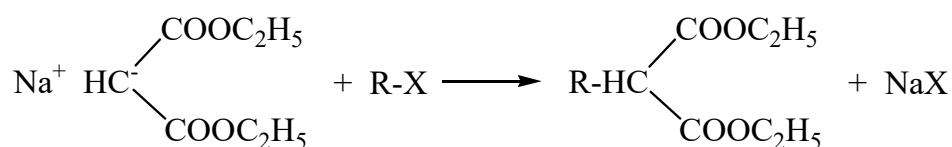
HCOOC_2H_5	Etilformiat, rom essensiyasi
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Etilbutirat, ananas essensiyasi
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Izoamilbutirat, nok essensiyasi

$(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_2\text{COOR}$	Alkilizovaeratlar, olma essensiyasi
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Benzilatsetat, jasmin essensiyasi

Malon efiri-199 °C da qaynaydigan hushbo‘y hidli rangsiz suyuqlik. Malon efiri molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo‘lganligi uchun C-H kislota xossasiga ega.



Natriy etilat ishtirokida etil spirti muhitida malon efiri natri dietilmalonat hosil qiladi. Ushbu birikma oson alkillanadi, atsillanadi va boshqa elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Malon efiri galogenlanadi, nitrozolanadi. Organik sintezda karbon kislotalar, geterotsiklik birikmalar olish uchun ishlatiladi.

Masalan alkilmalon efirlari gidroliz qilinganda alkilmalon kislotalari hosil bo‘ladi. Ular o‘z navbatida oson dekarboksillanib monokarbon kislotalarga aylanadi.



Ftal kislotasining murakkab efirlari rangsiz suyuqliklar bo‘lib, suvda erimaydi. Sulfat kislotasi ishtirokida ftal anhidridi va tegishli spirtidan olinadi.

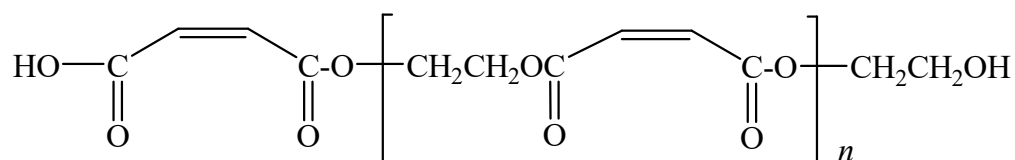
Diallilftalat-polimer kompozitsiyalar tayyorlashda qo‘shimcha sifatida, hamda poivinilxlorid, alkid smolalar uchun plastifikator sifatida ishlatiladi.

Dibutilftalat- polivinilxlorid, nitrotsellyuloza, poliakrilatlar va sintetik kauchuklar uchun asosiy plastifikatorlardan biri. Dibutilftalat hasharotlarni haydovchi vosita (repellent) sifatida ham ishlatiladi.

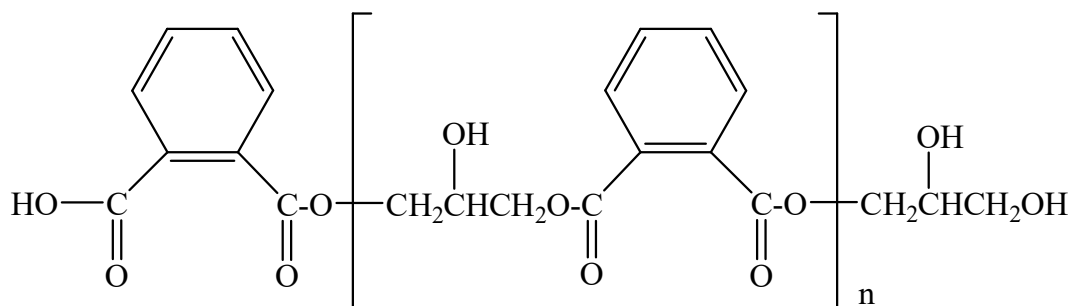
Dioktilftalat-plastifikator va repellent sifatida ishlatiladi.

Poliefirlar- dikarbon kislotalar yoki ularning anhidridlari va ko‘p atomli spirtlar (glikollar va glitserin) dan olinadigan polimerlardir. Tereftal kislotasining dimetil efiri va etilenglikoldan *polietilentereftalat* polimeri olinadi. Ushbu polimerdan to‘qimachilik sanoatida keng qo‘llaniladigan sintetik tola-*lavsan* (terilen) tayyorlanadi.

Malein anhidridi va glikollardan malein kislotasining poliefirlari-polimaleinatlar olinadi. ushbu polimerlar plastik shisha tayyorlashda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi. Polimaleinatlarda qo‘shbog‘lar borligi uchun “tikilgan” strukturali polimerlar ham hosil qila oladi.



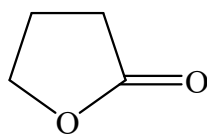
Ftal angidridi glikollar, glitserin yoki pentaeritrit bilan poliflatlar-alkid smolalari hosil qiladi. Glitserin bilan reaksiya natijasida *gliftal smolalari*, pentaeritrit bilan esa *pentaftal smolalari* hosil bo‘ladi.



Alkid smolalari ko‘pincha boshqa komponentlar, masalan to‘yinmagan yog‘ kislotalari va ularning efirlari qo‘shib modifikatsiya qilinadi. Shunday yo‘l bilan quriyidigan alkid smolalari olinadi.

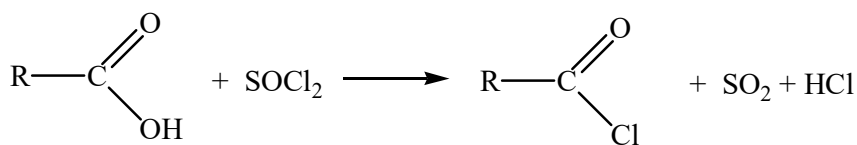
Alkid smolalari loklar va bo‘yoqlar tayyorlashda va linoleum ishlab chiqarishda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi.

Butirolakton-204 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo‘lib, butandiol-1,4 va tetrgidrofuranni katalitik oksidlab yoki qahrabo angidridini selektiv qaytarib olinadi. Butirolakton erituvchi sifatida va organik sintezda xosh ashyo sifatida ishlatiladi.



ATSILGALOGENIDLAR

Olinishi. Karbon kislotalar yoki ularning tuzlariga SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_3 , POCl_3 , COCl_2 kabi galogenlovchi reagentlar ta’sir ettirilganda atsilgalogenidlar hosil bo‘ladi.



Ushbu usul bilan atsilxloridlar va atsilbromidlar olinadi.

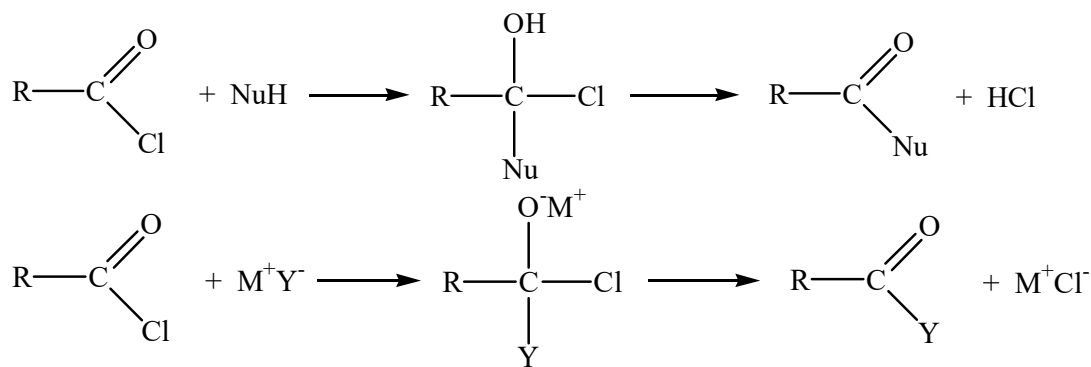
Atsiliodidlar va atsilftoridlar olish uchun atsilxloridlarga vodorod iodid yoki vodorod ftorid ta’sir ettiriladi.

Eng sodda atsilxlorid-formilxlorid beqaror birikma bo‘lib, is gazi va vodorod xloridga parchalanadi. Formilftorid esa nisbatan barqaror birikmadir.

Fizik xossalari va tuzilishi. Atsilgalogenidlar o‘tkir hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Yengil atsilgalogenidlar havoda tutaydi, eng sodda vakillari gazsimon moddalar hisoblanadi. Atsilgalogenidlar suvda kam eriydi, lekin tez reaksiyaga kirishadi.

Atsilgalogenidlarning molekulari galogen atomining elektronoakseptor ta’siri natijasida kuchli qutblangan. Karbonil guruhdagi uglerod atomida elektron zichligi kamaygan. Atsilgalogenidlar kuchli elektrofil xossalarga ega.

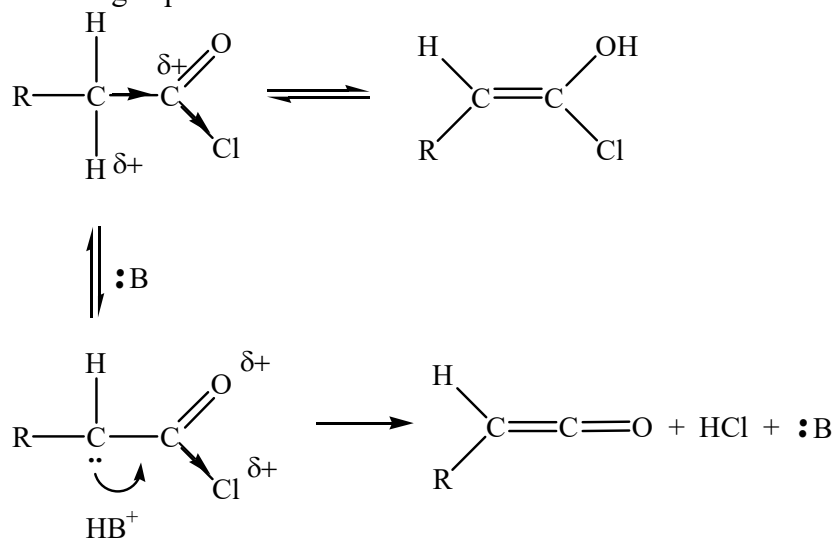
Kimyoviy xossalari. Atsilgalogenidlar nukleofillar bilan oson reaksiyaga kirishadi.



Reaksiya deyarli barcha nukleofillar bilan ketadi. Atsilgalogenidlar organik modda molekulasiga atsil guruh kiritish uchun qo'llanganligi uchun *atsillovchi reagentlar* hisoblanadi.

Atsilgalogenidlar kuchsiz nukleofillar, masalan arenlar bilan Lyuis kislotalari ishtirokida reaksiyaga kirishadi. Mazkur reaksiyalar aromatik ketonlar olishda keng qo'llaniladi.

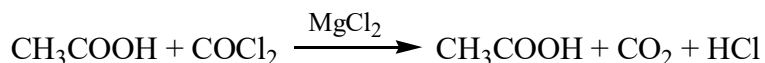
Agar atsilgalogenid molekulasida α -vodorod atomi mavjud bo'lsa, yenollanish va galogenvodorod ajralib chiqib keten hosil bo'lishi mumkin. Bu C-H bog'ining kuchli qutblanishi bilan bog'liq.



Atsilgalogenidning ionlanishi va galogenvodorodning ajralib chiqishi kuchli organik asoslar, masalan uchlamchi aminlar ta'sirida sodir bo'ladi.

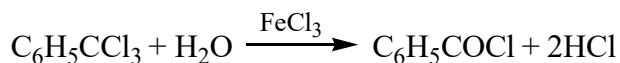
Muhim vakillari

Atsetilxlorid-51,8 °C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi. Natriy atsetatga sulfurilxlorid yoki sirka kislotaga magniy xlorid ishtirokida fosgen ta'sir ettirib olinadi.



Atsetilxlorid organik sintezda atsetillash reagenti sifatida qo'llaniladi.

Benzoilxlorid-197 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, lakrimator. Benzoy kislotasiga fosgen ta'sir ettirib, benzaldegidga xlor ta'sir ettirib, yoki trixlorometilbenzol (benzotrixlorid) ni qisman gidroliz qilib olinadi.



Benzoilxlorid organik sintezda benzoillash reagenti sifatida ishlatiladi.

KARBON KISLOTALARNING ANGIDRIDLARI

Angidridlar karbon kislotalarni termik parchalash yoki kuchli suv tortuvchi moddalar, masalan fosfat angidrid, triftorsirka kislotasining angidridi, karbodiimidlar ta'sirida angidridlash yo'li bilan olinadi. Qizdirilganda siklik angidridlar osonroq hosil bo'ladi.

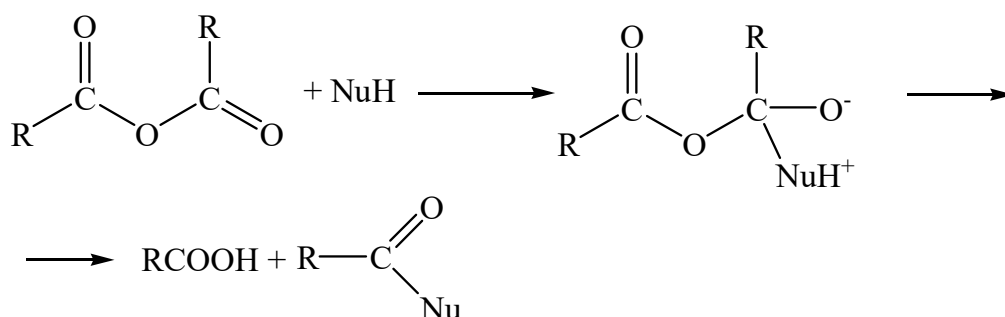
Atsetilgalogenidlarning karbon kislotalarning tuzlari bilan yoki karbon kislotalarning ketenlar bilan reaksiyasi natijasida ham angidridlar hosil bo'ladi.

Chumoli kislotasi angidrid beqaror birikmadir.

Fizik xossalari. Karbon kislotlarning angidridlari rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Dastlabki vakillari o'tkir hidga ega, suvda kam eriydi, asta sekin gidrolizlanadi.

Angidridlar molekulasidagi bog'lar kuchli qutblangan. Qutblanish atsilgalogenidlarga qaraganda kamroq. Karbon kislotalarga nisbatan angidridlar kuchliroq elektrofil xossalarga ega, chunki ikkita atsil guruhga bitta kislorod atomi to'g'ri keladi.

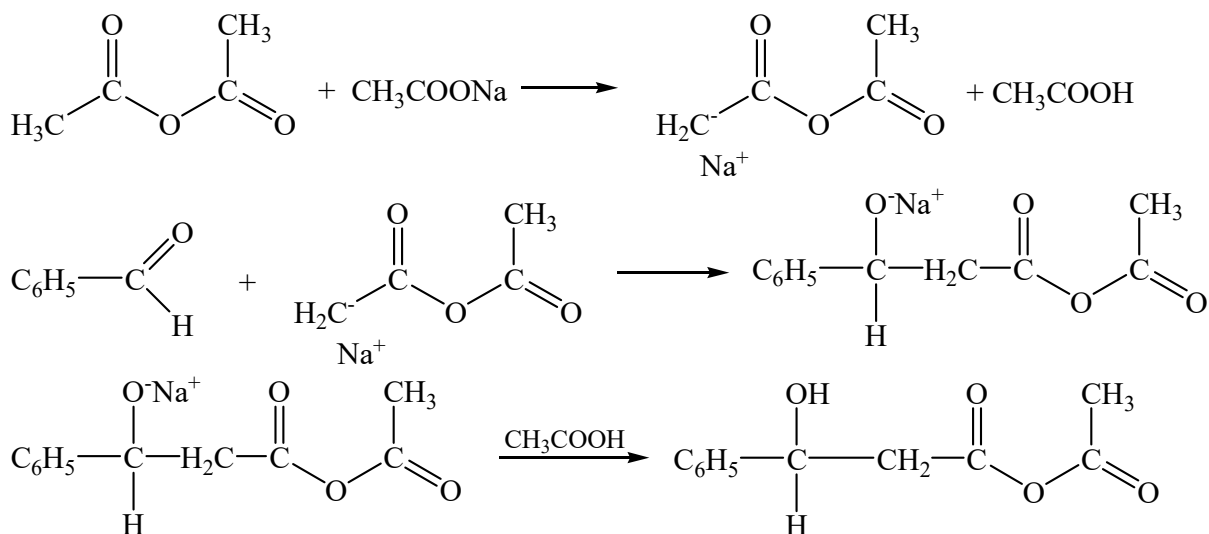
Kimyoviy xossalari. 1. Karbon kislotalarning angidrlari har xil nukleofil reagentlar bilan oson ta'sirlashadi.

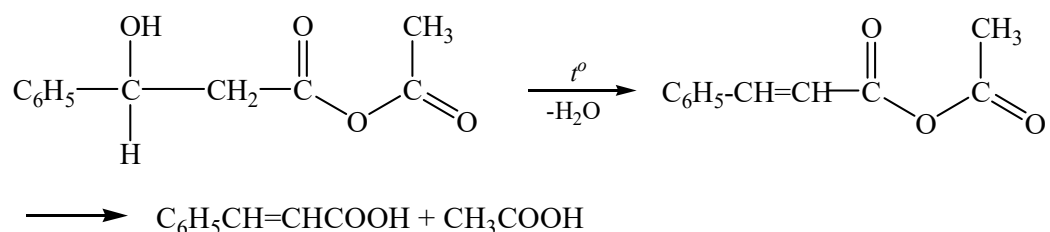


Siklik angidridlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida dikarbon kislotalarning bir almashingan hosilalari chiqadi.

Karbon kislotalarning angidridlari atsilgalogenidlar kabi atsillovchi reagentlar bo'lib, Lyuis kislotalari bilan aktivlanadi.

2. Karbon kislotalarning angidridlari molekulasida α -holatdagi uglerod-vodorod bog'i qutblangan. Asoslar (karbon kislotalarning tuzlari, uchlamchi aminlar) ishtirokida aromatik aldegidlar bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi va to'yinmagan aromatik karbon kislotalar hosil qiladi (Perkin reaksiyasi). Reaksiya mexanizmi aldol kondensatsiyasi o'xshaydi.

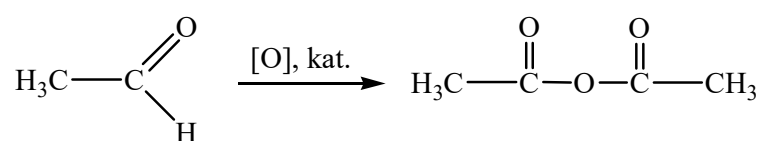




Muhim vakillari

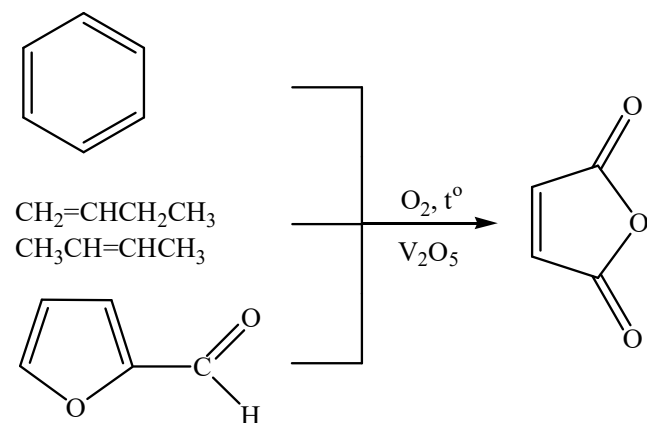
Sirka angidridi-139 °C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, asta sekin gidrolizlanadi.

Sanoatda sirka angidridi ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Asosan ketenga sirka kislotasi ta'sir ettirib olinadi. Shuningdek, sirka aldegidini kobalt va mis atsetatlari ishtirokida katalitik oksidlash usuli ham qo'llaniladi.



Sirka angidridi atsetillash reagenti sifatida, hamda ayrim kondensatsiya reaksiyalarini o'tkazishda muhit sifatida ishlatiladi.

Malein angidridi-52,8 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va organik erituvchilarda eriydi, suvda asta sekin gidrolizlanadi.

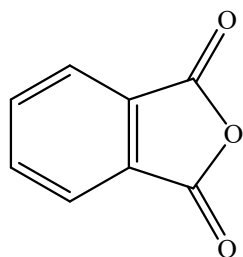


Malein angidridi sanoatda ko'p miqdorda benzolni, butenlarni yoki furfurolni vanadiyli katalizatorlar ishtirokida bug' fazali oksidlash yo'li bilan olinadi.

Malein angidridi polimer materiallar, gerbitsidlar olishda, hamda dien sintezida qo'llaniladi.

Ftal angidridi-130,8 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, oson sublimatlanadi.

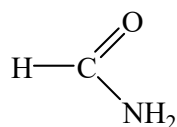
Ftal angidridi sanoatda ko'p miqdorda naftalinni yoki o-ksilolni oksidlab olinadi.



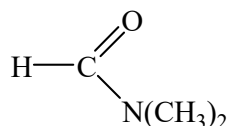
Ftal angidridi poliefirlar (alkid smolalar), plastifikatorlar (ftal kislotasining murakkab efirlari) va bo‘yoq moddalar olishda qo‘llaniladi. Ftal angidridi ayrim biologik faol moddalar olishda ham ishlatiladi.

KARBON KISLOTALARINING AMIDLARI, IMIDLARI VA LAKTAMLAR

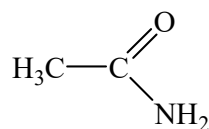
$RCONH_2$, RSO_2NH_2 ko‘rinishidagi amidlarini nomlash uchun tegishli kislotani xarakterlovchi qo‘shimcha *–amid* qo‘shimchasiga almashtiriladi, masalan, atsetamid, geksanamid, pirrolkarboksamid-1 va h.k. Agar azot atomida boshqa o‘rinbosar bo‘lsa, R^1CONHR^2 , $R^1CONR^2R^3$ tipidagi birikmalar hosil bo‘ladi va bunday birikmalar N-almashingan amidlar deyiladi, masalan, N-metilatsetamid, N,N-dietilbenzamid kabi. Agar R^2 o‘rinbosar R^1 dan murakkabroq bo‘lsa moddani boshqacha nomlash mumkin. Bunga 1-atsetilpiperidinni misol qilish mumkin. Ko‘plab holatlarda ikki xil nomlashdan birini tanlash imkoniyati mavjud. Agar R^2 fenil guruh bo‘lsa, atsetanilid va sulfanilamid kabi nomlar bilan nomlash mumkin.



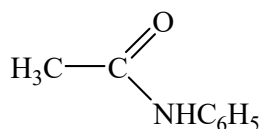
chumoli kislotasi amidi,
formamid



chumoli kislotasining dimetil amidi,
N,N-dimetilformamid

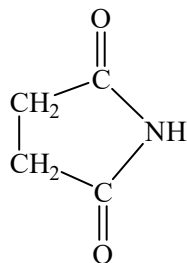


sirka kislotasi amidi,
atsetamid

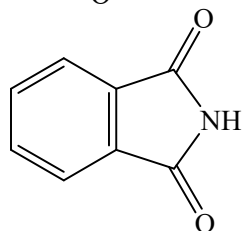


N-fenilatsetamid,
asetanilid

Ikki asosli kislotalarning siklik amidlari imidlar deyiladi. Imidlarni nomlash uchun tegishli kislota nomining oxiriga *–imid* qo‘shimchasi qo‘shiladi, masalan malon kislotasining imidi kabi. Ba’zi imidlar kislota nomi oxirini *–imid* qo‘shimchasiga almashtirish bilan nomlanadi, masalan, ftalimid, suksinimid va h.k.

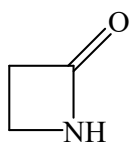


malon kislotasi imidi,
suksinimid

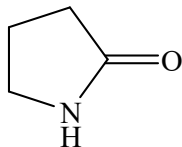


ftal kislotasi imidi,
ftalimid

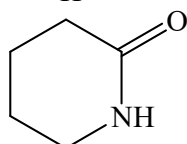
Laktamlar deb siklik amidlarga aytiladi. Laktamlar tegishli kislota nomining oxirini -laktam qo'shimchasiga almashtirish yo'li bilan, yoki geterotsiklik birikma sifatida nomlanadi. Masalan,



β -propiolaktam

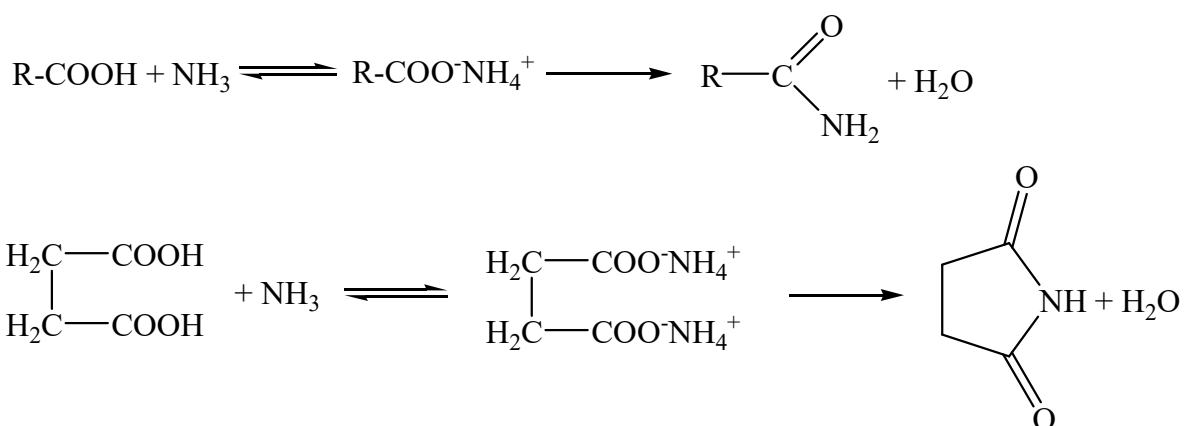


γ -butirolaktam, 2-pirrolidon

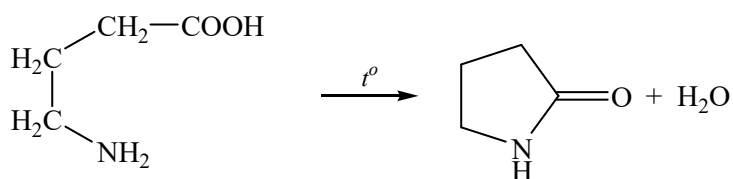


δ -valerolaktam, 2-piperidon

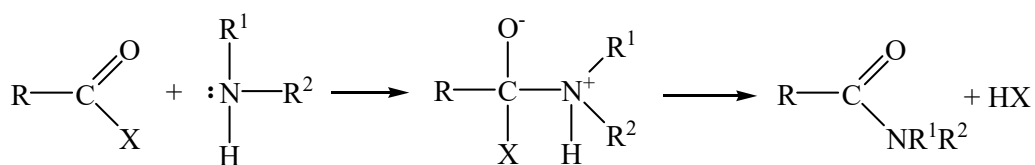
Olinishi. Karbon kislotalarning amidlari va imidlari karbon kislotalarga yoki ularning anhidridlariga, murakkab efirlariga ammiak yoki aminlar ta'sir ettirib olinadi. karbon kislotalarning o'zlari qiyinroq reaksiyaga kirishadi. Avval ammoniyli tuzlari hosil bo'lib, tuzlar 200 °C dan yuqori temperaturada qizdirilganda amidlar yoki imidlarga aylanadi.



γ - va δ -aminokarbon kislotalar oson laktamlarga aylanadi.



Atsilgalogenidlar, anhidridlar va murakkab efirlar ammiak va aminlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va tegishli amidlar yoki imidlarni hosil qiladi.



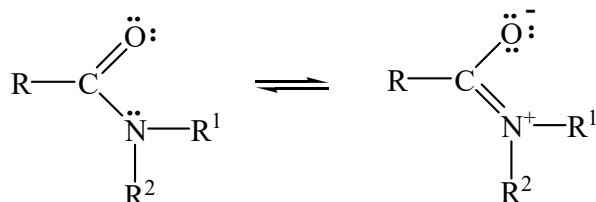
(X=Cl, Br, OOCR, OR)

Fizik xossalari va tuzilishi. Amidlar va imidlari rangsiz kristall yoki suyuq moddalar bo'lib, suvda va organik erituvchilarda eriydi. Amidlarning molekullari azot-vodorod bog'lar

mavjudligi uchun molekullararo vodorod bog‘lar hisobiga assotsiyalangan holatda bo‘ladi. Shuning uchun ularning qaynash temperaturallari nisbatan yuqoridir.

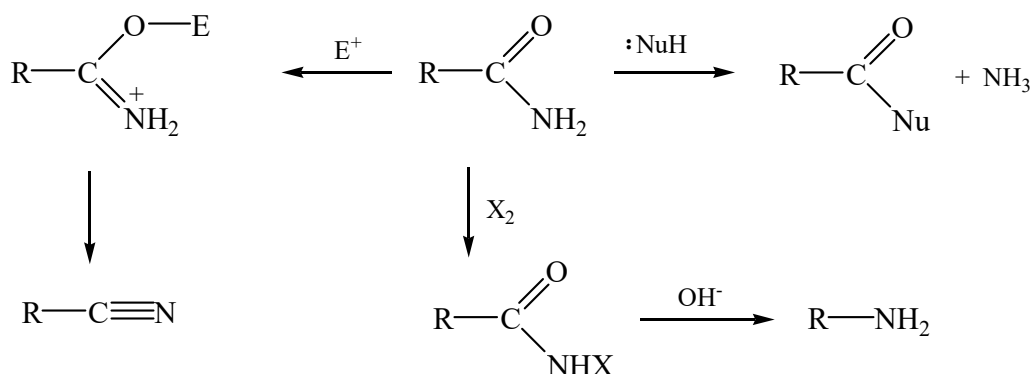
Amidlarning molekullarida azot atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti va karbonil guruhdagi π -elektronlar o‘zaro ta’sirlashadi. Buning natijasida C-N va C=O bog‘larining tabiati va ulardagi elektronlar taqsimlanishi o‘zgaradi, ya’ni C=O bog‘i odatdagidan biroz uzunroq, C-N bog‘i esa qisqaroq bo‘lib qoladi.

Amid guruhining atomlari (C, N, O) bitta tekislikda joylashadi, C-N bog‘i atrofida molekulaning aylanishi qiyinlashadi. C-N bog‘i qisman qo‘shbog‘ tabiatiga ega bo‘ladi.

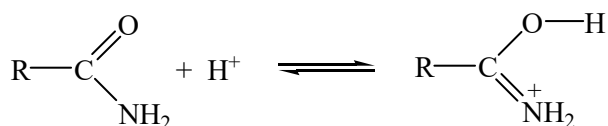


Kimyoviy xossalari. Amidlar murakkab efirlarga qaraganda elektrofil reagentlar bilan oson, lekin nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishadi. Bu induktiv effektning ($-I$) kamayishi ($\text{Cl} > \text{OOCR} > \text{OR} > \text{NH}_2$) va mezomer effektning ($+M$) ortishi bilan bog‘liq.

Bundan tashqari amidlar N-H bog‘i bo‘yicha ham almashinish reaksiyasiga kirishadi.



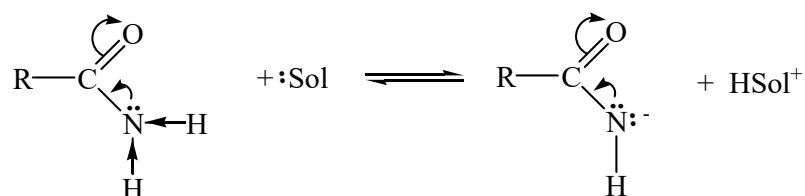
Karbon kislotalarning amidlari karbonil guruhning ta’siri natijasida aminlarga nisbatan kuchsizroq asos xossasiga ega. Proton odatda kislorod atomiga birikadi.



Protonlangan amidlar imidokislotalar ko‘rinishiga ega va kuchli OH-kislotalar hisoblanadi. Masalan, atsetamidning pK_{BH^+} qiymati 0,1 ga, benzamidniki -2 ga, kaprolaktamniki 0,2 ga teng. Amidlar protonlanganda uglerod atomidagi musbat zaryad protonlanmagan holatdagiga qaraganda ancha yuqori bo‘ladi. Buning natijasida kuchsiz nukleofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar osonlashadi.

Imidlar spirtlar kuchsiz asos xossalriga ega.

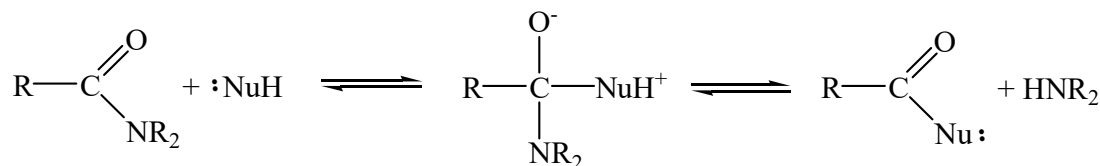
Agar amid molekulasida N-H bog‘i mavjud bo‘lsa ushbu bog‘ qutblanishi mumkin. Qutblanish natijasida amidlar kuchsiz N-H kislota xossalriga ega bo‘ladi. Amidlarning aminlarga nisbatan kislota xossalrini ortishi karbonil guruhning ta’siriga bog‘liq.



Atsetamidning pK_a qiymati 15 ga, benamidniki esa 13,5 ga teng.

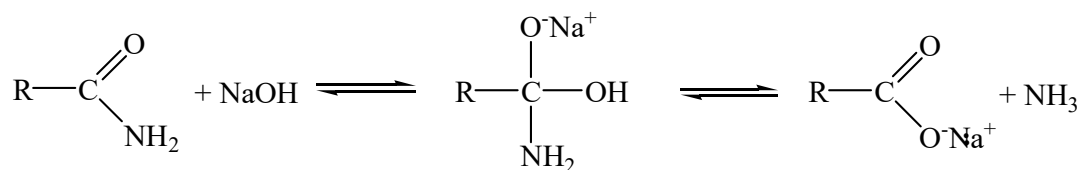
Imidlar amidlarga qaraganda kuchliroq N-H kislotalardir. Masalan qahrabo kislotasining amidi yoki suksinimidning pK_a qiymati 9,6 ga teng. Chunki imidlarda azot atomiga ikkita karbonil guruh ta'sir etadi.

Amidlar nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishganda aminoguruh almashinishi mumkin.

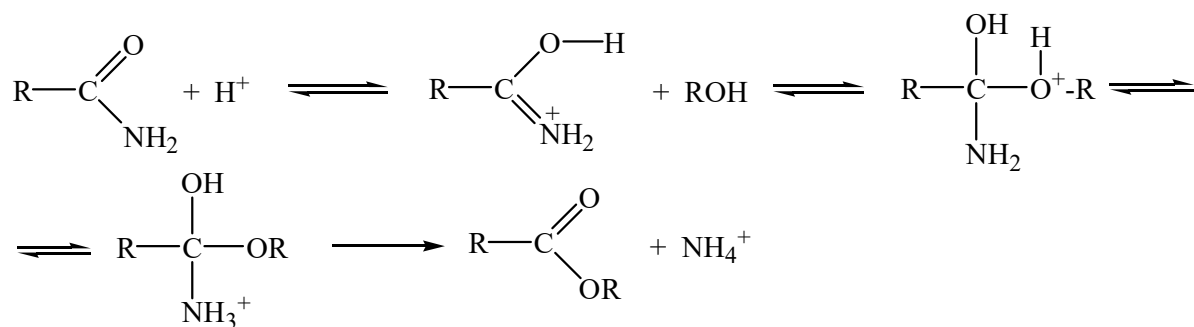


Yuqorida ta'kidlanganidek amidlar nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishadi. Ko'proq gidroliz va alkogoliz reaksiyalari ma'lum.

Amidlarning gidrolizlanish reaksiyasi neytral muhitda juda sekin, ishqoriy yoki kislotali muhitda oson ketadi. Ishqoriy muhitda amidlar karbon kislotalarning tuzlariga aylanadi.

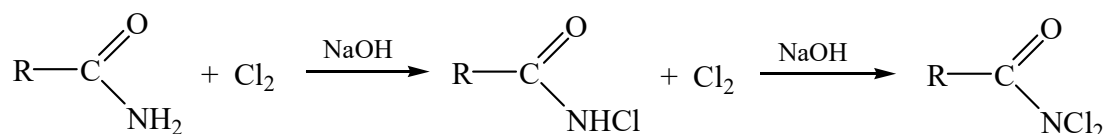


Kislotali muhitda amid molekulasini faollantiradi va suv, spirt kabi kuchsiz nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashuvi osonlashadi.

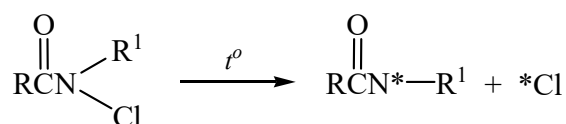


Imidlar yuqoridagi kabi reaksiyalarga faolroq kirishadi.

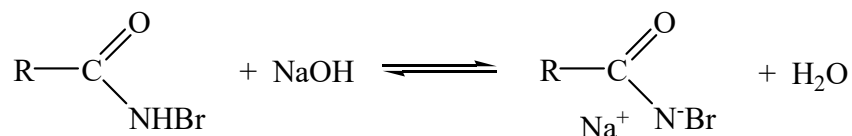
N-almashinmagan va N-biralmashingan amidlar azot atomi bo'yicha oson galogenlanadi. Galogenlash reaksiyasi ishqoriy muhitda olib boriladi.



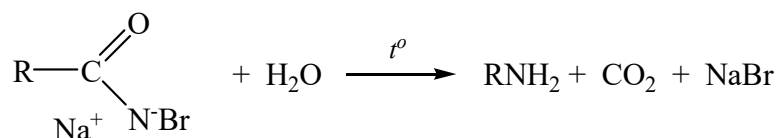
N-Galogenamidlar oksidlovchi xossasiga ega juda beqaror birikmalardir. Ular galogenlovchi reagentlar sifatida ishlatiladi. N-galogen bog'i gomolitik parchalanishi mumkin.



N-H bog'i tutuvchi N-galogenamidlar o'ziga xos reaksiya qobiliyatiga ega. Ular ishqoriy sharoitda tuzlar hosil qiladi.

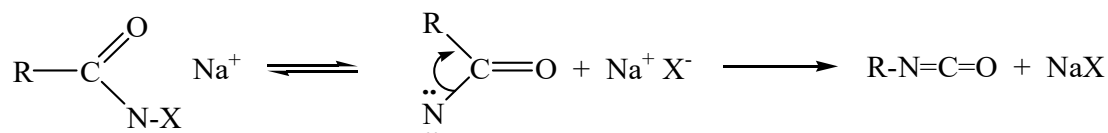


N-galogenamidlarning tuzlari qizdirilganda birlamchi aminlarga aylanadi.



Ushbu reaksiya birinchi marta 1881 yilda A.Gofman tomonidan ochilgan (amidlarni Gofman bo'yicha parchalanishi).

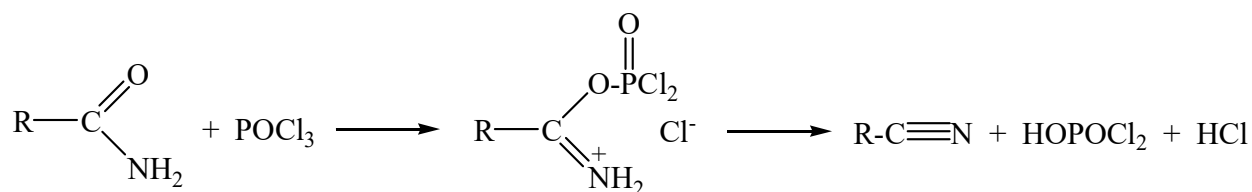
Gofman reaksiyasida oraliq moddalar sifatida izotsianatlar hosil bo'ladi.



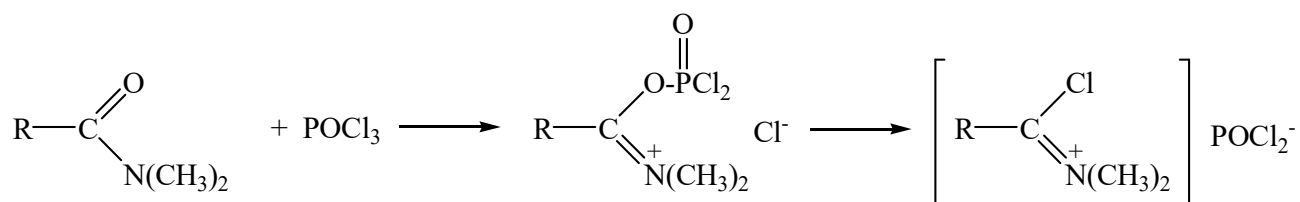
Izotsianatlar suv biriktirib karbamin kislotalariga aylanadi va kislota dekarboksillanadi.



Elektrofil reagentlar amid molekulasidagi kislorod atomiga ta'sir etadi. Kuchli alkillovchi reagentlar ta'sirida imidoefirlarning hosilalari chiqadi. Kuchli Lyuis kislotalari ta'sirida esa keyingi o'zgarishlar sodir bo'ladi. N-almashinmagan amidlar nitrillarga aylanadi.



N,N-dialmashigan amidlar POCl_3 ta'sirida imidokislotalarning xlorangidridlariga-kuchli atsillovchi reagentlarga aylanadi. Masalan N,N-dimetilformamid POCl_3 bilan reaksiyaga kirishib kuchli formillovchi reagent-N,N-dimetilformamidning tuzini hosil qiladi.



Muhim vakillari

Formamid-210,5 °C da qaynaydigan rangsiz gigroskopik suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Formamid metilformiat va ammiakdan olinadi. Organik sintezda erituvchi va reagent sifatida ishlatiladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA)- 153 °C da qaynaydigan oʻziga xos hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sanoatda koʻp miqdorda bosim ostida dimetilamin va is gazidan olinadi.

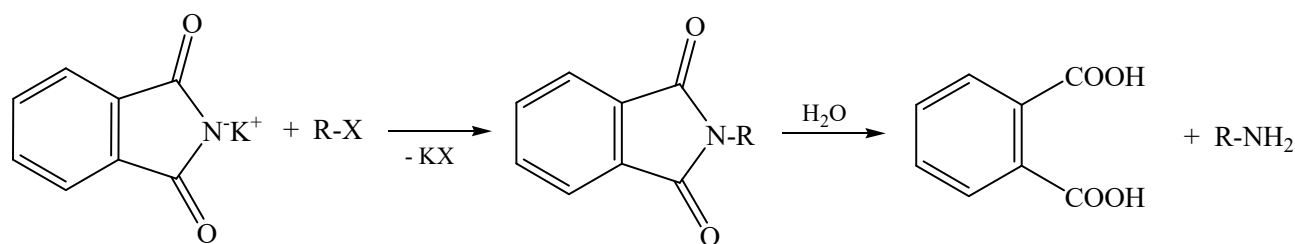
DMFA asosan erituvchi sifatida ishlatiladi. DMFA kationlarni yaxshi solvatlaydi, lekin anionlarni solvatlamaydi. Bunday erituvchilar bipolyar aproton erituvchilar deyiladi. DMFA formillash reaksiyalari uchun ham ishlatiladi.

Suksinimid (qahrabo kislotasining imidi)- 126 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda eriydi, qahrabo kislotasining ammoniyli tuzini qizdirib olinadi.

Suksinimid organik sintezda ishlatiladi. Masalan N-bromsuksinimid organik birikmalarni bromlash va oksidlash uchun ishlatiladi.

Ftalimid-238 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, oson sublimatlanadi, ftal anhidrid va ammiakni 170-240 °C da qizdirib olinadi.

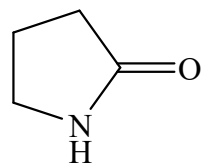
Ftalimid kuchsiz N-H kislota xossasiga ega ($pK_a=8,3$). Ftalimid ishqor eritmalarida erib asta sekin siklning ochilishi bilan gidrolizlanadi va ftalimin kislotasining tuzi hosil boʻladi. Ftalimidning tuzlari suvsiz muhitda olinadi. Ular organik sintezda, masalan, birlamchi aminlarni olishda ishlatiladi (Z.Gabriel, 1887).



N-almashingan ftalimidlar ishqor yoki kislota eritmalarida gidroliz qilinadi. Gidroliz gidrazin ishtirokida olib borilgani yaxshiroq, bunda ftal kislotasining gidrazidi va birlamchi amin hosil boʻladi.

Ftalimid antranil kislotasi va boshqa aminokislotalarni olish uchun ishlatiladi.

α -Pirrolidon (γ -butirolaktam)- 25,6 °C da suyuqlanadigan, 245 °C da qaynaydigan rangsiz modda, suvda eriydi. Butirolakton va ammiakdan olinadi.

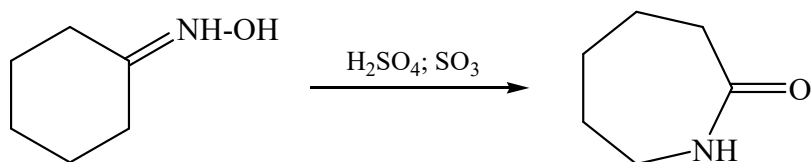


α -Pirrolidon erituvchi sifatida, hamda ayrim polimerlarni olishda xom-ashyo vazifasini oʻtaydigan N-vinilpirrolidon olishda ishlatiladi. Molekulyar massasi 20000 boʻlgan toza polivinilpirrolidonning suvli eritmasi tibbiyotda ishlatiladi.

N-metilpirrolidon juda yaxshi bipolyar aproton erituvchi hisoblanadi. U ayrim polimerlarni ham yaxshi eritadi.

ϵ -Kaproaktam-68 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda eriydi. Sanoatda koʻp miqdorda ishlab chiqariladi.

Kaproaktam ishlab chiqarishning asosiy metodlaridan biri 20-25 % oleum ishtirokida siklogeksanon oksimini Bekman qayta gruppalanish reaksiyasi hisoblanadi.



Kaprolaktam 250-260 °C da kuchsiz kislota yoki asos katalizatorlari ishtirokida polimerlanib poliamid – poli-ε-kaproamid hosil qiladi.

Poliamidlar makromolekulasida amid guruhi tutuvchi, molekulyar massasi 10000-30000 bo‘lgan yuqori molekulyar birikmalar hisoblanadi.

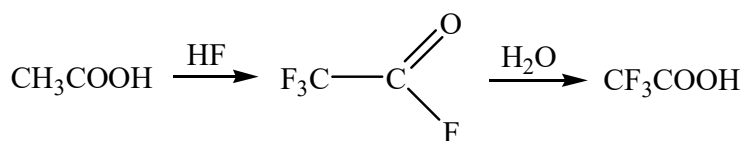
Poliamidlar ikki xil uchul bilan olinadi: diaminlar va dikarbon kislotalar yoki ularning hosilalaridan va ε-aminokarbon kislotalar yoki ularning laktamlaridan.

Poliamid	T.s °C	Tolaning nomi
Poligeksametilenadipamid	250	Anid Naylon-6,6 (AQSh)
Poli-ε-kaproamid	225	Kapron Naylon-6 (AQSh) Perlon (Germaniya)
Poli-ω-enantoamid	223	Enant Naylon-7 (AQSh)
Poli-ω-undekanamid	180-185	Undekan Naylon-11 (AQSh) Rilsan (Fransiya)

Polipeptidlar va oqsillar ham shartli ravishda poliamid strukturasiga ega.

GALOGENKARBON KISLOTALAR

Olinishi. α-Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarni galogenlash yo‘li bilan olinadi. Ftorlash natijasida perftorkarbon kislotalar hosil bo‘ladi. Sanoatda ftorlash reaksiyasi HF eritmasida elektrokimyoviy usul bilan olib boriladi. Reaksiya natijasida atsilftoridlar hosil bo‘ladi.

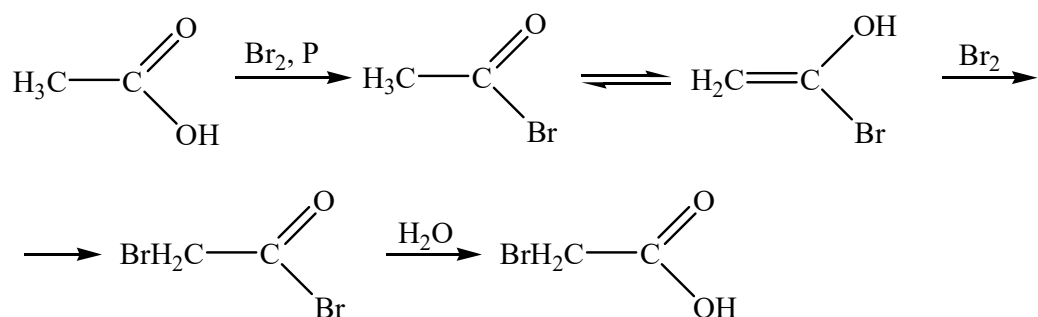


Karbon kislotalarni xlorlash qizdirilganda va yorug‘lik ta’sirida boradi. Sirka kislotasi xloranganda uch xil xlor sirka kislota hosil bo‘lishi mumkin.



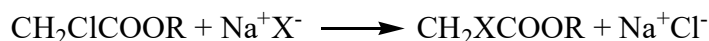
Boshqa karbon kislotalar xlorlanganda α-, β- va boshqa almashingan xlorkarbon kislotalar hosil bo‘ladi. PCl₃ ishtirokida xlorlash o‘tkazilganda asosan α-xlorkarbon kislotalar chiqadi.

Karbon kislotalarni bromlash reaksiyasi qizil fosfor yoki PBr₃ ishtirokida olib boriladi. Reaksiya natijasida atsilbromidlar, keyin α-bromatsilbromidlar hosil bo‘ladi.



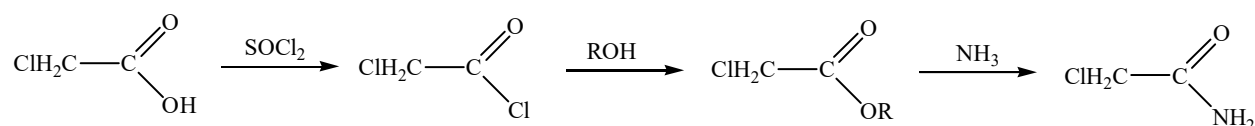
Karbon kislotalarni qizil fosfor ishtirokida xlorlash va bromlash reaksiyalarini birinchi marta K.Xell (1881), Ya.Folgard (1887) va N.Zelinskiy (1887) o'rganganlar.

α -Ftor va α -iodkarbon kislotalar xlor yoki brom atomlarini nukleofil o'rin olish reaksiyasi orqali olinadi.

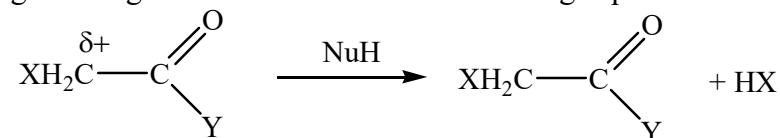


R=H, Alk.

Kimyoviy xossalari. Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, jumladan, atsilxloridlar, murakkab efirlar, amidar hosil qiladi.

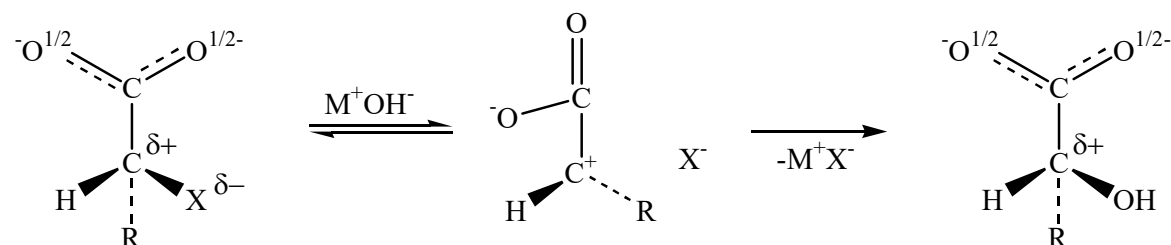


α -Galogenkarbon kislotalar va ularning hosilalari har xil nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligi galogenalkanlarga qaraganda kattaroq bo'lib, bu karboksil guruhning induktiv effektiv ta'siri bilan bog'liq.

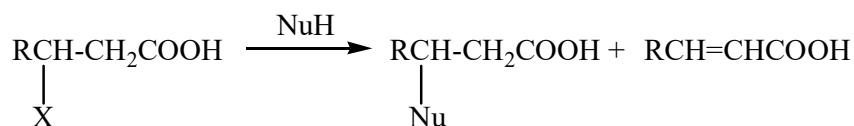


NuH=H₂O, NH₃, HNR₂, HSR va b.

α -Galogenkarbon kislotalarning karboksilat-ionlari nukleofillar bilan ta'sirlashganda karbokationning ichki molekulyar stabillashuvi sodir bo'ladi. Reaksiya odatda S_N1 mexanizm bo'yicha, biroq konfiguratsiyaning saqlanishi bilan boradi.



α -Galogenkarbon kislotalar gidroksi- va aminokislotalar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi. Shunga o'xshash reaksiyalar β -, γ -, δ - va ω -aminokislotalarda ham kuzatiladi. β -Galogenkarbon kislotalar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir vaqtda boradigan parchalanish reaksiyasiga ham kirishadi.



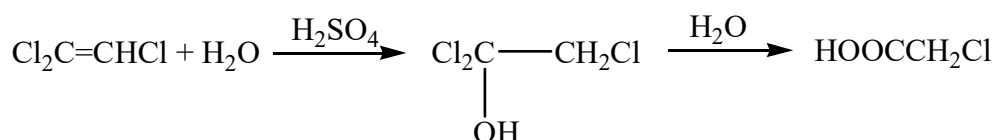
α -Galogenkarbon kislotalar, ayniqsa, α -trigalogenkarbon kislotalar qizdirilganda oson dekarboksillanadi.



Muhim vakillari

Xlorsirka kislotalari-61 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sanoatda xlorirka kislotalari sirka kislotalarini fosfor xloridlar yoki oltingugurt xloridlar ishtirokida xlorlab olinadi. Shuningdek, trixloretilenni 180 °C da, 90 % li sulfat kislotalaridagi eritmada gidratlash va gidroliz qilish usuli ham qo'llaniladi.



Xlorirka kislotalari bo'yoq moddalar, gerbitsidlar, kompleksonlar ionitlar va moddalar olishda qo'llaniladi.

Triflorirka kislotalari-72,4 °C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini shikastlaydi. Suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Triflorirka kislotalari sanoatda sirka kislotalari yoki sirka anhidrididan elektro-kimyoviy usul bilan olinadi.

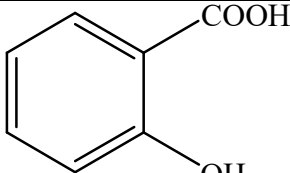
Triflorirka kislotalari organik sintezda erituvchi, hamda samarali kislota katalizatori sifatida qo'llaniladi. Triflorirka kislotalarining anhidridi 38,5 °C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, atsillash reaksiyalarida katalizator sifatida va suv tortib oluvchi vosita sifatida ishlatiladi.

GIDROKSIKISLOTALAR

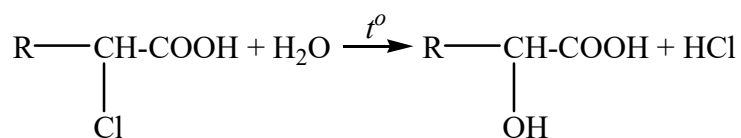
Gidroksikislotalarga gidroksikarbon, gidroksidikarbon, gidroksitrikarbon, digidroksikarbon, digidroksidikarbon va boshqa shu kabi kislotalar, shuningdek, fenolkarbon kislotalar kiradi.

Gidroksil guruh joylashgan o'rniga qarab α -, β -, γ -, δ -gidroksikarbon kislotalarga bo'linadi.

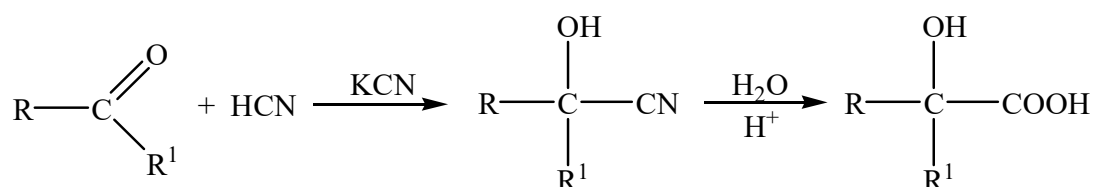
Formulasi	Nomlanishi		
	Tarixiy	Ratsional	Sistematik
HOCH_2COOH	Glikol kislotalari	Gidroksisirka kislota	Gidroksietan kislota
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Sut kislotalari	α -Gidroksi-propion kislota	2-Gidroksipropan kislota
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Olma kislotalari	Gidroksiqahрабо kislotalari	2-Gidroksibutan-dikislota
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Vino kislotalari	Digidroksiqahрабо kislotalari	2,3-Digidroksi-butandikislota

	Salitsil kislotasi	<i>o</i> -Gidroksibenzoy kislotasi	
---	--------------------	------------------------------------	--

α -Gidroksikislotalar α -galogenkarbon kislotalardan oson hosil bo‘ladi:

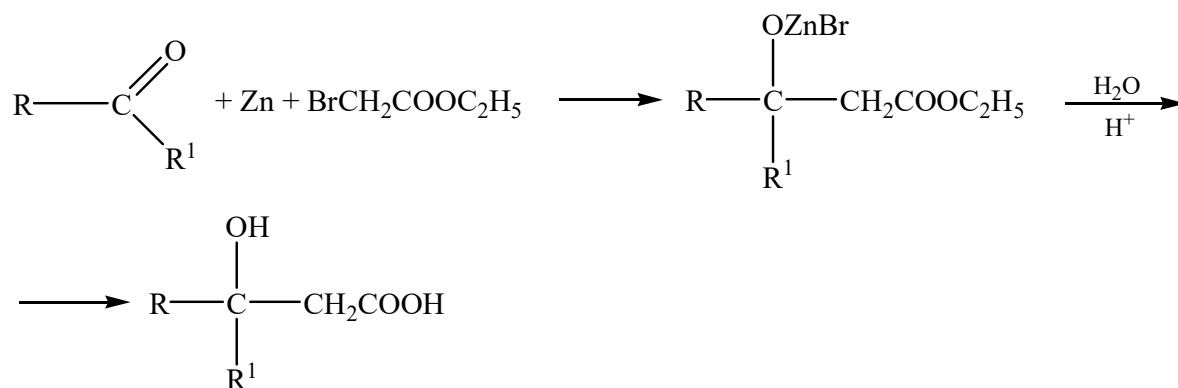


Ikkinchi usul siangidrin usuli bo‘lib, bunda dastlab vodorod sianid karbonil birikmaga biriktiriladi, keyin hosil bo‘lgan α -gidroksinitril-siangidrin gidroliz qilinadi:



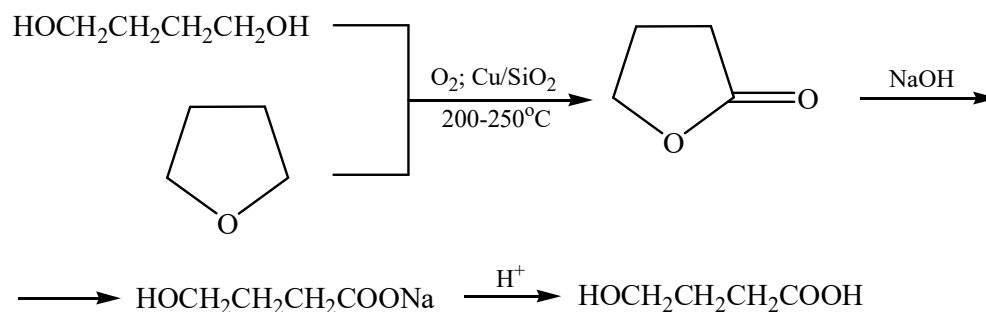
Ayrim α -gidroksikislotalar tabiiy mahsulotlarda ham topilgan. Tabiiy α -gidroksikislotalar optik aktiv birikmalardir. Sintetik α -gidroksikislotalar bunday aktivlikka ega emas, ya’ni ratsemat aralashmalardir.

β -Gidroksikislotalar *S.Reformatskiy* metodi bo‘yicha oson olinadi (1887 y.). Reformatskiy reaksiyasida α -galogenkarbonkislotalarning murakkab efirlariga rux ishtirokida karbonil birikmalar ta’sir ettiriladi:

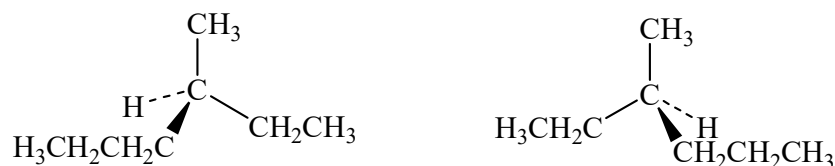


Bundan tashqari α,β -to‘yinmagan karbon kislotalarga suv biriktirib, β -galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib, β -oksokarbon kislotalarni gidridlab ham β -gidroksikislotalar olish mumkin.

γ - va δ -gidroksikislotalar har xil metodlar bilan olinadi. Masalan, γ -gidroksimoykislotasi butandiol-1,4 va tetragidrofuranni oksidlab olinadi. Bunda dastlab γ -gidroksimoykislotasining laktoni (γ -butirolakton, butanolid) hosil bo‘ladi. Keyin lakton ishqoriy muhitda gidroliz qilinib γ -gidroksimoykislotasining tuzi olinadi.



Digidroksikarbon- va digidroksidikarbon kislotalar to‘yinmagan karbon kislotalardagi qo‘shbog‘ni oksidlab olinishi mumkin:



Enantiomerlar (ko'zgu izomerlari)

KMnO₄ bilan oksidlash *sis*-birikish kabi stereoselektiv boradi.

Fenolkarbon kislotalar. Fenolkarbon kislotalar arenlarning hosilalarini karboksillab yoki gidroksillab olinish mumkin. Fenollarni karboksillash reaksiyasi sanoat ahamiyatiga ega. Reaksiya 1860 yilda G.Kolbe tomonidan ishlab chiqilgan, 1885 yilda R.Shmitt reaksiyani bosim ostida o‘tkazish usulini taklif qilib takomillashtirilgan.

Fizik va kimyoviy xossalari. Gidroksikislotalar rangsiz suyuq yoki kristall moddalar bo‘lib suvda yaxshi eriydi, nordon ta‘mga ega.

Glioksal kislotasidan tashqari barcha α-gidroksikislotalarning molekulari asimmetrik uglerod atomi tutganligi uchun xiraldir. Sof enantiomerlar optik faol. Ularning solishtirma burish burchagi bir xil, lekin qarama-qarshi ishoraga ega.

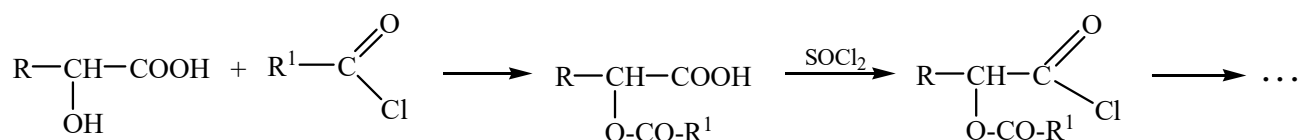
α-gidroksikislotalar gidroksialdegidlar va monosaxaridlar kabi D- yoki L- izomerlarga bo‘linishi mumkin.

R,S-nomenklatura bo‘yicha *D*-qator α-gidroksikislotalar va α-gidroksidikarbon kislotalar *R*-konfiguratsiyaga to‘g‘ri keladi. O‘rinbosarlar kattaligi SOON, ON, R tartibida kamayib boradi (R=alkil, aril).

Barcha gidroksikislotalar odatdagi karbon kislotalardan kuchliroq kislotalar hisoblanadi (ON guruhining elektronoakseptor ta‘siri yoki *-I* effekt).

Birikma	rK _{a1}	rK _{a2}
NOSN ₂ SOON	3.83	
SN ₃ SN(ON)SOON	3.06	
NOSN ₂ (SN ₂) ₂ SOON	4.72	
NOOSSN(ON)SN ₂ SOON	3.40	5.11
<i>orto</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	3,00	

Gidroksikislotalar karbon kislotalarga xos bo‘lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Karboksil guruhning reaksiyalariga ba‘zan gidroksil guruh halaqit beradi, ya‘ni bu guruh ham reaksiyaga kirishishi mumkin. Shuning uchun uni oddiy yoki murakkab efir shakliga o‘tkaziladi (himoyalanadi). Masalan,

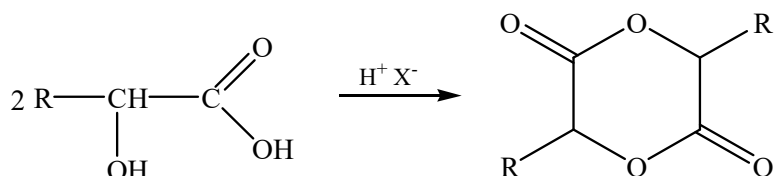


Shu bilan birgalikda gidroksil guruh spirtlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Agar karboksil guruh bunga halaqit bersa, karboksil guruh murakkab efirga aylantiriladi.

β -Gidroksikislotalar oson dehidratlanib to'yinmagan karbon kislotalarni hosil qiladi.

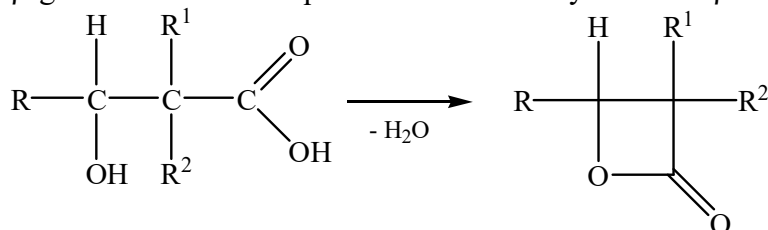
Gidroksikislotalarning karboksil va gidroksil guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida siklik murakkab efirlar-laktonlar yoki laktidlar hosil bo'ladi.

α -Gidroksikislotalar ikki molekula kislotadan hosil bo'lgan murakkab efirlar- laktidlar hosil qiladi:

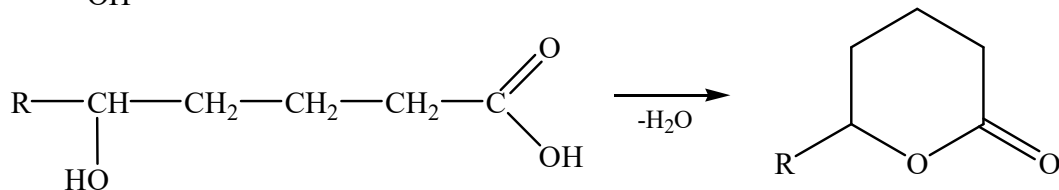
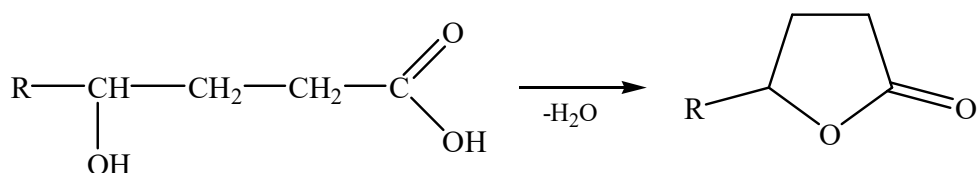


Barqaror α -laktonlar hozirgacha olinmagan.

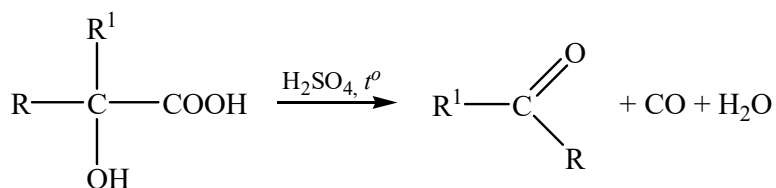
β -gidroksikislotalar faqat maxsus metodlar yordamida β -laktonlarga aylantirilishi mumkin:



γ - va δ -gidroksikislotalar juda oson barqaror γ - va δ -laktonlar hosil qiladi:



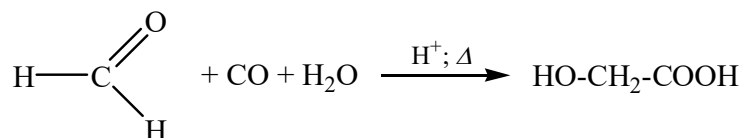
Konsentrlangan sulfat kislotasidagi eritmada α -gidroksikislotalar o'ziga xos reaksiyaga kirishadi, ya'ni SO va N₂O ajratib chiqarib aldegidlar yoki ketonlarga aylanadi.



Muhim vakillari

Glikol kislotasi-80 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi.

Glikol kislotasi lavlagi sharbati, pishmagan uzum suvi kabi tabiiy mahsulotlar tarkibida topilgan. Sintetik glikol kislotasi oksalat kislotasini elektrolitik qaytarish yo'li bilan, yoki kislota katalizatorlari ishtirokida bosim ostida formaldegid, is gaz va suvdan, yoki xlor sirkasidan olinadi.

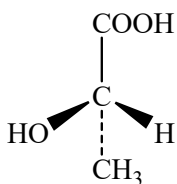


Glikol kislotasi organik sintezda ishlatiladi.

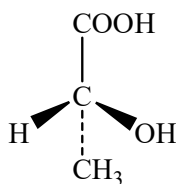
Sut kislotasi uch xil shaklda uchraydi. Ulardan ikkitasi optik faol (enantiomerlar) va uchinchi ratsemta aralashmadir. O'ngga va chapga buruvchi sut kislotalarining absolyut konfiguratsiyalari aniqlangan. O'ngga buruvchi enantiomer *L*-qatarga (*S*-konfiguratsiya), chapga buruvchi enantiomer *D*-qatarga (*R*-konfiguratsiya) mansub.

Toza *L*-sut kislotasi 26 °C da suyuqlanadigan juda gigroskopik kristall modda. Biroq, odatda ushbu kislota yopishqoq suyuqlik ko'rinishida bo'ladi. Solishtirma burish burchagi $[\alpha]_D^{15} = +3,8^\circ$ (10 % li suvli eritma) ga teng. Birinchi marta go'sht ekstraktidan ajratib olingan.

(±)-Sut kislotasi 18 °C da suyuqlanadigan yopishqoq suyuqlik bo'lib, sut, tuzlangan karam, bodring tarkibiga kiruvchi uglevodlarni sut kislotali bijg'ishi natijasida hosil bo'ladi. Birinchi marta 1780 yilda K. Sheele tomonidan sut tarkibida topilgan.



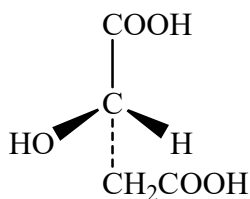
L (+)-sut kislotasi



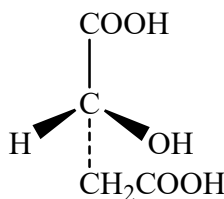
D(-)-sut kislotasi

Sut kislotasi oziq-ovqat, charm sanoati, hamda to'qimachilik sanoatida matolarni bo'yash uchun ishlatiladi.

Olma kislotasi rangsiz kristall modda, yoqimli nordan ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Olma kislotasining ikkita enantiomeri va bitta ratsemta shakli mavjud.



L (-)-olma kislotasi



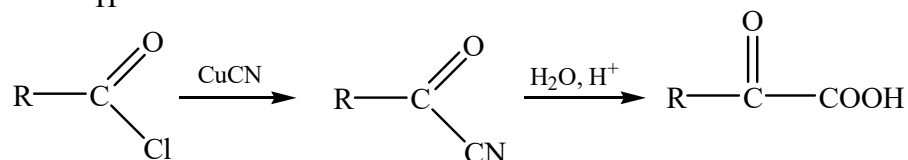
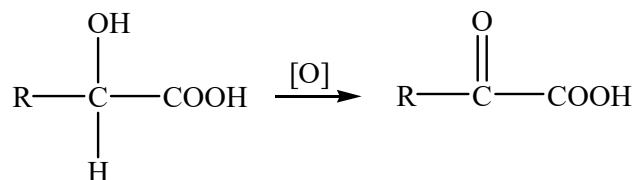
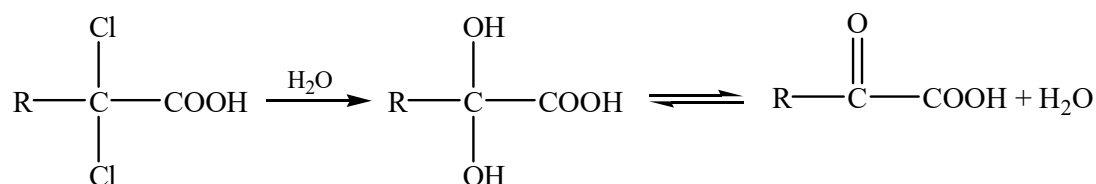
D(+)-olma kislotasi

L-izomer *S*-konfiguratsiyaga to'g'ri keladi, shuning uchun *S*(-)-olma kislotasi va *R*(+)-olma kislotasi ko'rinishida yozish mumkin.

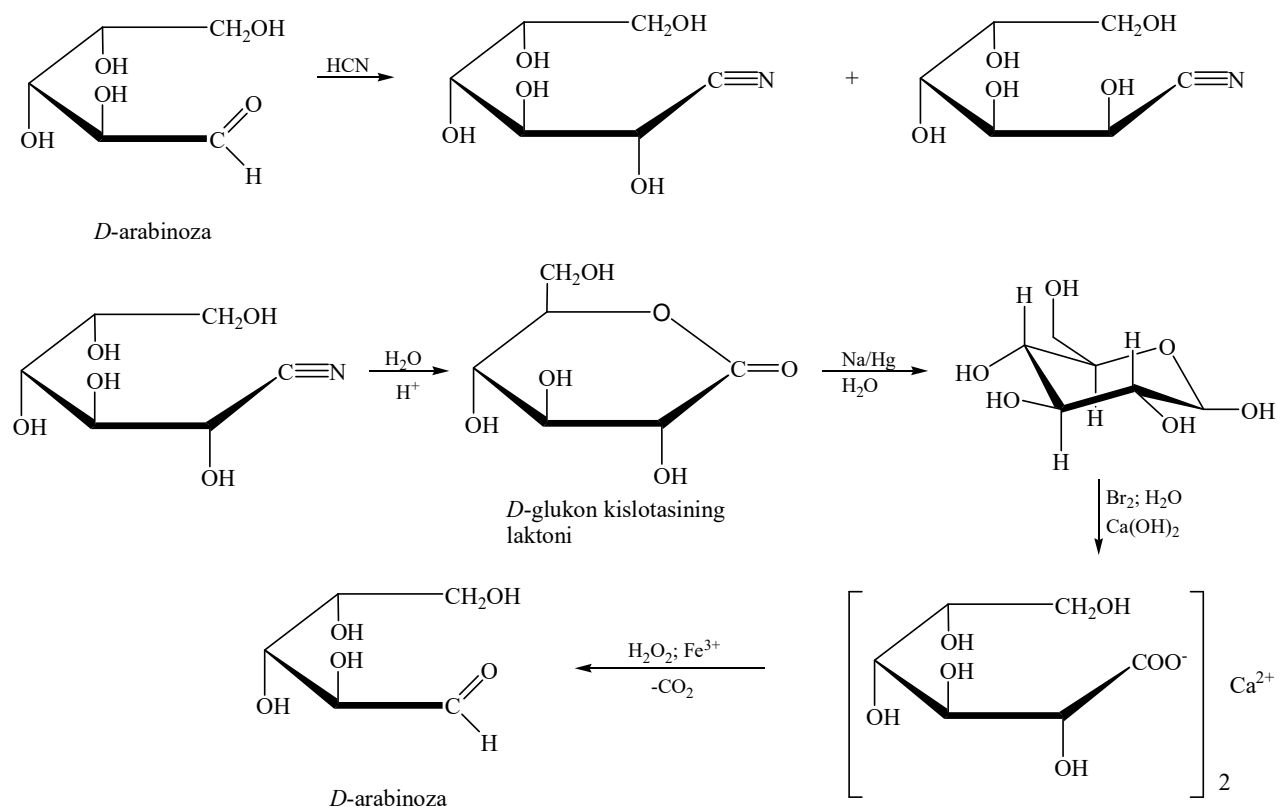
L-Olma kislotasi 99-100 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = -5,7^\circ$ (atseton) ga teng.

OKSOKISLOTALAR

α-oksokislotalar α,α-digalogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib, α-gidroksikislotalarni oksidlab, atsilgalogenidlar sianidlar ta'sir ettirib olinadi:



β-Oksokislotalar β-oksokislotalarning murakkab efirlarini gidroliz qilib, yoki yenolyatlarni karboksillab olinishi mumkin.

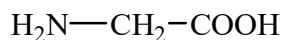


β-oksokislotalar va ularning tuzlari beqaror bo‘lib, oson dekarboksillanadi. Shuning uchun ko‘pincha β-oksokislotalarning murakkab efirlari ishlatiladi.

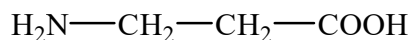
Murakkab efir kondensatsiyasida β-oksokislotalarning tuzlari olinadi. Tuzlar kislotalar bilan neytrallanganda β-oksokislota murakkab efirining yenol va dikarbonil ko‘rinishdagi tautomer aralashmasi hosil bo‘ladi.

AMINOKISLOTALAR

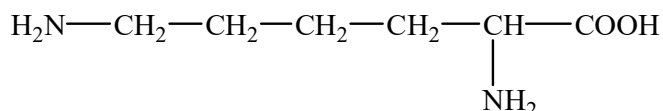
Aminokislotalar karbon kislotalarining aminoguruh tutuvchi hosilalaridir. Tarkibidagi karboksil-, aminoguruhlar, hamda aminoguruhning joylashuviga qarab sinflanadi. Aminokislotalar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ayrim aminokislotalar, xususan oqsillar tarkibiga kiruvchi aminokislotalar trivial nomlar bilan ham nomlanadi. Masalan,



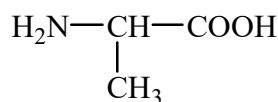
Glitsin, aminosirka kislotasi
aminoetan kislotasi



β -aminopropion kislotasi
3-aminopropan kislotasi



Lizin, 2,6-diaminogeksan kislotasi

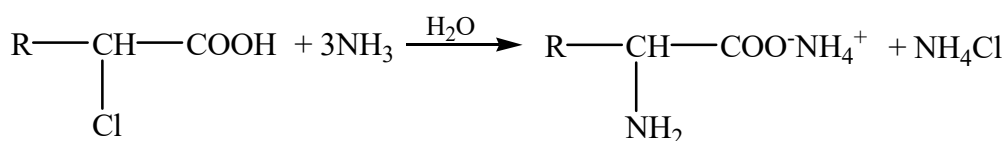


Alanin, α -aminopropion kislotasi
3-aminopropan kislotasi

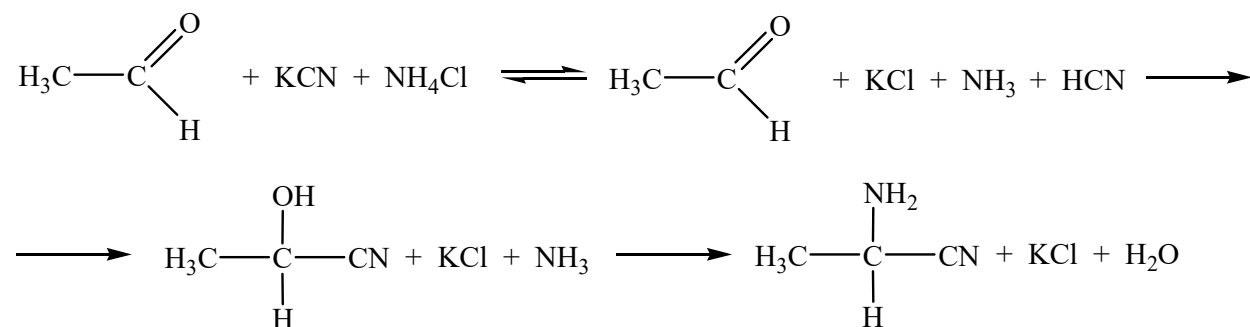
Olinishi. α -aminokislotalari asosan tabiiy manbalardan olinadi. Oqsillarning suvli eritmaları kislotali muhitda gidroliz qilinsa α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aralashmadan alohida aminokislotalar har xil usullar bilan ajratib olinadi. Oqsillardan ajratib olingan aminokislotalar (aminosirka kislotasidan tashqari) optik faol.

α -Aminokislotalar α -galogenkarbon kislotalardan, aldegidlardan, galogenuglevodorodlardan sintez qilinishi mumkin.

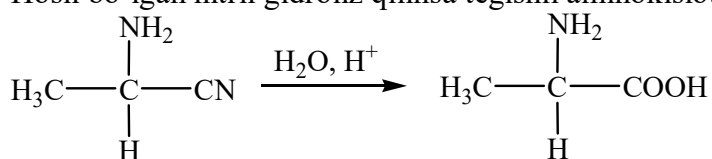
α -galogenkarbon kislotalar ammiak bilan oson reaksiyaga kirishib tegishli α -aminokislotalarga aylanadi.



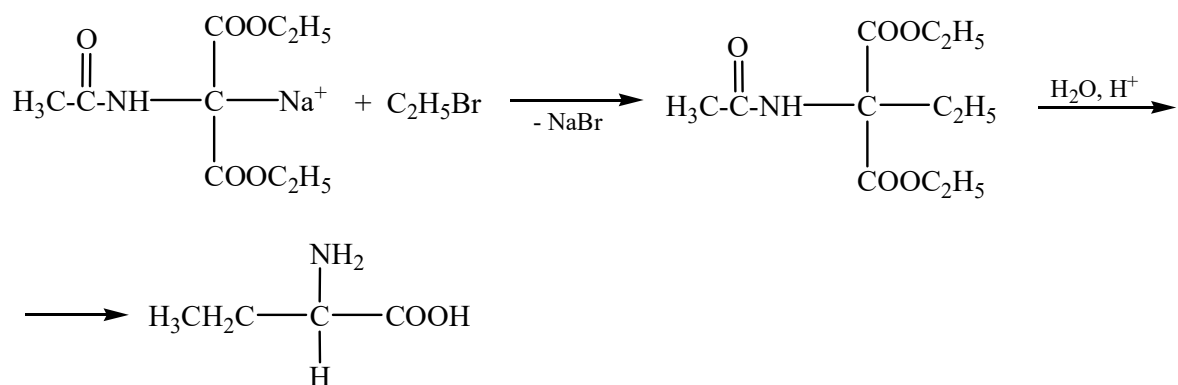
Aldegidlar vodorod sianid va ammiak bilan ta'sirlashib α -aminokislotalarining nitrillarini hosil qiladi. Reaksiya uchun kaliy sianid va ammoniy xlorid ishlatiladi (Shtrekker-Zelinskiy reaksiyasi, 1906 y.).



Hosil bo'lgan nitril gidroliz qilinsa tegishli aminokislotaga aylanadi.

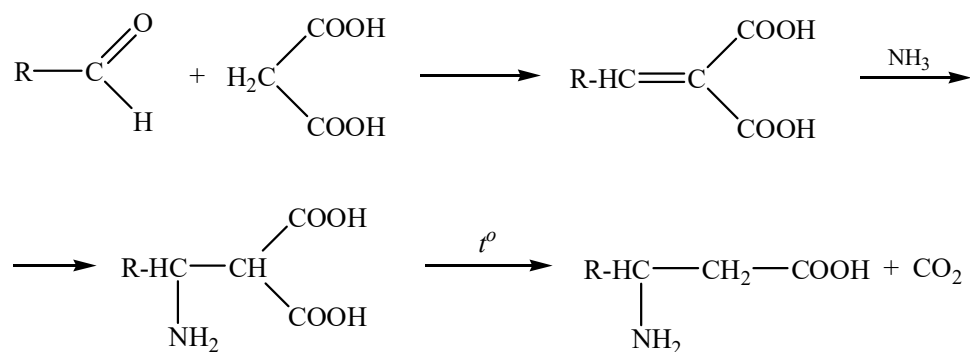


Atsetilaminomalon efiri galogenuglevodorodlar bilan alkillanadi. Hosil bo'lgan birikma gidroliz qilinsa dekarboksillanib tegishli aminokislotaga chiqadi.



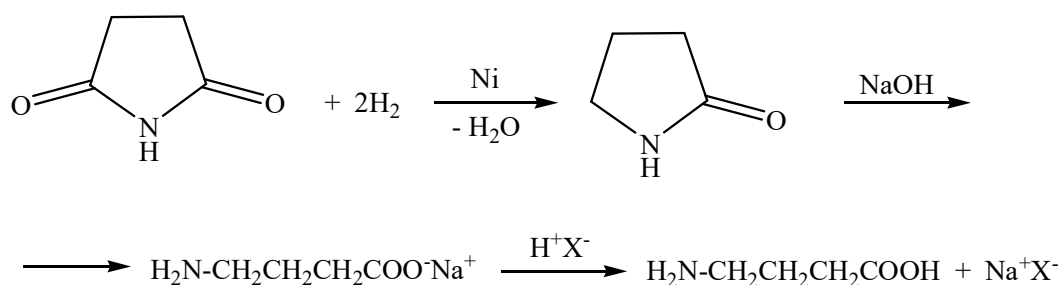
Aminokislotalarning kimyoviy sintezi natijasida optik faol bo'lmagan ratsemat aminokislotalar hosil bo'ladi. Ratsematlar maxsus usullar yordamida ajratib olinadi.

β -aminokislotalar α, β -to'yinmagan karbon kislotalarga ammiak biriktirib olinadi. To'yinmagan kislota olinishi va unga ammiakni biriktirishning bir bosqichli qulay usuli ishlab chiqilgan (V. Rodionov, 1926 y.). Reaksiya aldegidni, malon kislota va ammiakni sirka kislotasidagi eritmasida olib boriladi.



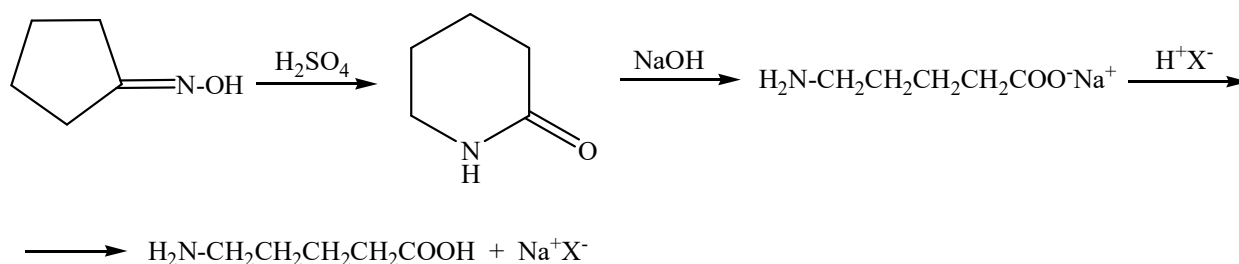
Aminoguruhi karboksil guruhdan yanada uzoqroqda joylashgan aminokislotalarni olish uchun maxsus metodlardan foydalaniladi. Ushbu metodlar asosan aminokislotalarning siklik amidlari-laktamlar olishga, keyin ularni ishqoriy muhitda gidroliz qilishdan iborat.

γ -Butirolaktam (pirrolidon) qahrabo kislotasining imidini katalitik gidrogenlab olinadi. γ -Butirolaktam ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa γ -aminomoy kislotasining tuzi chiqadi, tuzga kislota ta'sir ettirib qilinsa γ -aminomoy kislota olinadi.



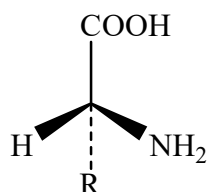
γ -Aminomoy kislota γ -butirolaktamga oson aylanishi mumkin.

γ -Valerolaktam va ϵ -kaprolaktam oksimlarni Bekman qayta gruppalanishdan hosil bo'ladi.

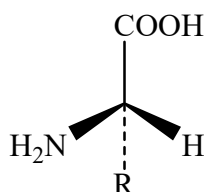


Fizik-kimyoviy xossalari. Aminokislotalar suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir, ayrimlari, masalan glitsin shirin ta'mga ega. Aminokislotalarning suyuqlanish temperaturalari yuqori (parchalanish bilan suyuqlanadi).

Yuqorida aytib o'tilganidek α -aminokislotalar optik faollikka ega. Hidroksikislotalar kabi aminokislotalar ham D- yoki L-izomerlarga bo'linadi.

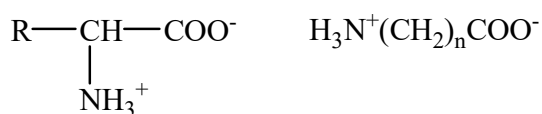


D-aminokislota

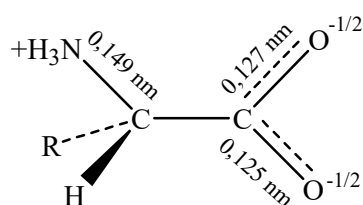


L-aminokislota

Aminokislotalarning molekulasida qarama-qarsh tabiatli ikkita funksional guruh mavjud: karboksil va aminoguruhlar. Ushub guruhlar molekula ichida o'zaro ta'sirlashib ichki tuzlar-betainlarni hosil qiladi.

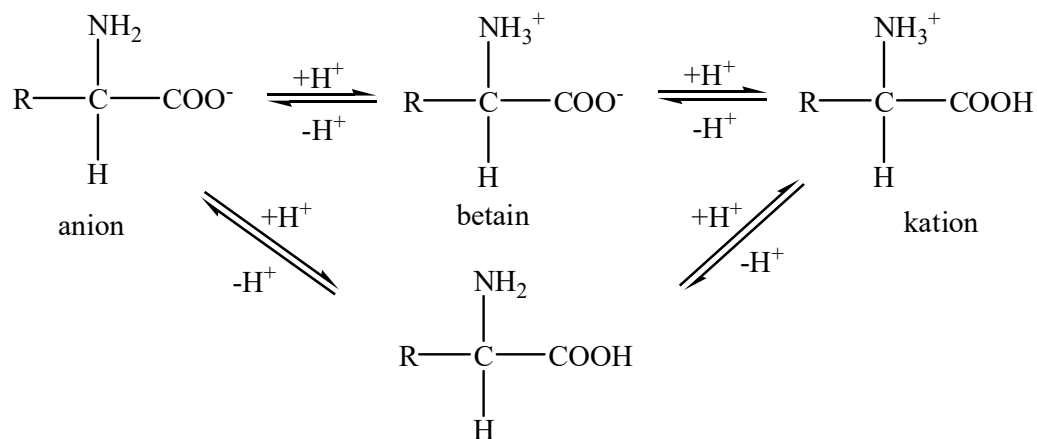


α -Aminokislotalarning kristallarini rentgenstruktura analiziga ko'ra karboksil guruh ionlangan holatda bo'ladi, C-O bog'larining uzunligi deyarli bir xil.



Boshqa aminokislotalar ham betainlar ko'rinishida mavjud bo'ladi. Aminoarenkarbon kislotalarda aminoguruhning asosiligi kam bo'lganligi uchun betain hosil bo'lish ehtimoli ham kam.

Aminokislotalarning suvli eritmalarida muhitning pH iga qarab betain, anion yoki kationning miqdorlari o'rtasida muvozanat vujudga keladi.



Betain, anion, kation va aminokislotaning muvozanatdagi nisbatitegishli ionlanish konstantalari bilan aniqlanadi. Protonlangan α -aminokislota (kation) kuchli OH-kislota hisoblanadi ($pK_a \sim 2,35$). Shuning uchun asosan karboksil guruh ionlanadi va betain hosil bo'ladi. Protonlangan aminoguruhning juda kam miqdorda ionlanadi va aminokislota ham juda oz hosil bo'ladi.

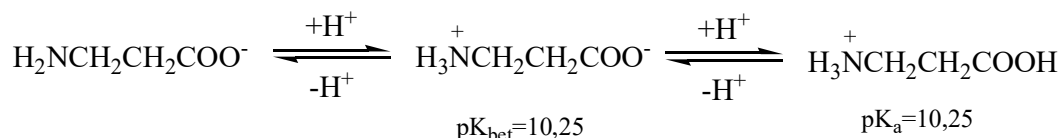
Betain kuchsiz NH- kislota hisoblanadi, ionlanishi natijasida aminokislota anioni hosil bo'ladi: $pK_{\text{betain}} \sim 9,7 \dots 9,9$. Anion azot atomi bo'yicha protonlanadi.

Betain suvli eritmalarida pH ning keng oralig'i (intervali) da mavjud bo'ladi. Aminokislotaning konsentratsiyasi betain konsentratsiyasining $10^{-5} \dots 10^{-6}$ qisminigina tashkil etadi.

pH ning shunday qiymat ham mavjudki, unda betainning miqdori maksimal bo'ladi. Ushbu qiymat aminokislota eritmasini pH ning har xil qiymatlarida elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosida aniqlanadi. Eng kam elektr o'tkazuvchanlik betainning eng ko'p miqdorda bo'lganda kuzatiladi. pH ning bunday qiymati *izoelektrik nuqta* deyiladi va pH_i bilan belgilanadi.

α -Aminokislotalar uchun pH_i qiymati taxminan 6,1 ga teng.

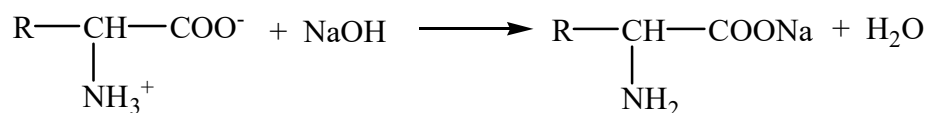
Aminoguruh karboksil guruhdan uzoqlashgan sari kislotalilik konstantasi ham o'zgaradi. Masalan,



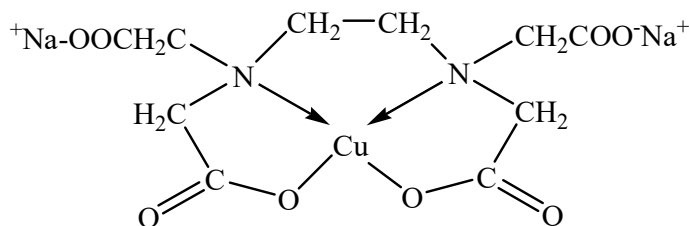
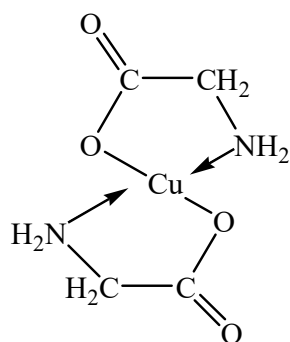
Diamino- va aminodikarbon kislotalar ham ichki tuzlar hosil qiladi. Diaminokislotalar uchta dissotsiyanish konstantasiga ega. Ularning pH_i qiymati 7 dan kichik bo'ladi. Kislotali muhitda dikation ko'rinishiga ega bo'ladi. diaminokislotalarning asos xossalari ammiakning xossalariga yaqin.

Aminodikarbon kislotalarning pH_i qiymati 7 dan katta, ishqoriy sharoitda dianion ko'rinishda bo'ladi. Aminodikarbon kislotalarning kislota xossalari sirka kislotaning xossalaridan kuchliroq.

Karboksil guruhning reaksiyalari. Aminokislotalar oddiy kislotalar kabi asoslar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi.

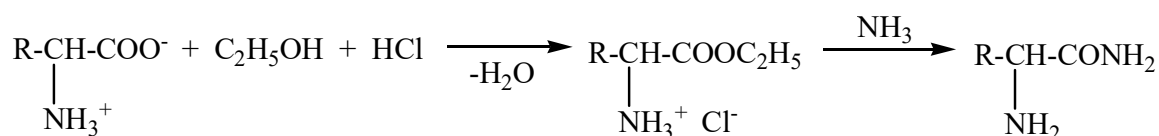


Og'ir metallarning ionlari aminokislotalar bilan ta'sirlashganda ichki molekulyar kompleks birikmalar-xelatlar hosil qiladi.



Aminodikarbon kislotalar metall ionlari bilan suvda eriydigan komplekslar hosil qiladi. Bunday aminokislotalar *kompleksonlar* deyiladi. Eng ko'p ishlatiladigan komplekson etilendiamintetrasirka kislotasi (trilon B) hisoblanadi.

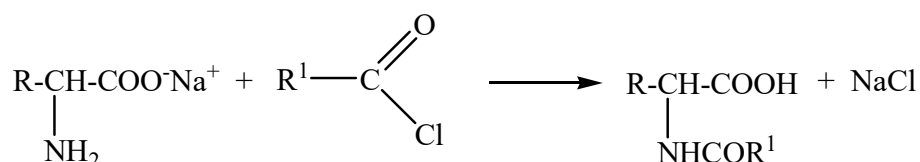
Aminokislotalar oson murakkab efirlarni hosil qiladi, ular amidlarga aylantirilishi mumkin.



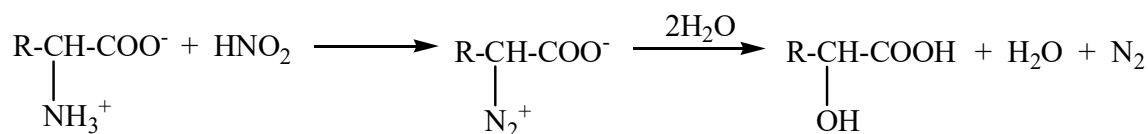
Eterifikatsiya reaksiyasida murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi, ulardan toza efirlar ajratib olinadi.

Aminoguruhning reaksiyaga kirishib ketishi mumkin bo'lganligi uchun aminokislotalarning o'zidan bevosita xlorangidridlarni va angidridlarni olib bo'lmaydi. Shuning uchun aminoguruh atsillash yo'li bilan himoyalanaadi, keyin N-atsilaminokislotaning xlorangidridi olinadi.

Aminoguruhning reaksiyalari. Aminokislotalar birlamchi aminlarga xos barcha reaksiyalarga kirisha oladi. Aminoguruh protonlanmasligi alkilash va atsillash reaksiyalari uchun ishqoriy muhitda o'tkaziladi.

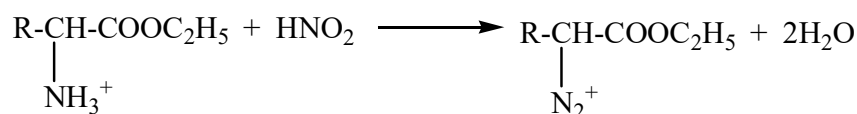


Nitrit kislotasi ta'sirida aminoguruh parchalanadi va gidroksikislota hosil bo'ladi.



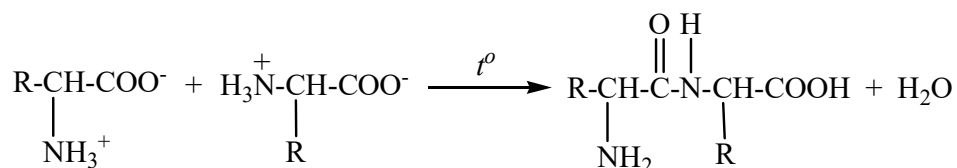
Mazkur reaksiyada azot ajralib chiqadi, bu eritmalaridagi α -aminokislotalarni miqdorini aniqlashda qo'llaniladi (D. Van Slayk, 1910 y.).

α -Aminokislotalarning murakkab efirlarni diazotirlab organik sintezda qo'llaniladigan sarg'ish tusli portlovchi moddalar-diazoeffirlar olinadi.



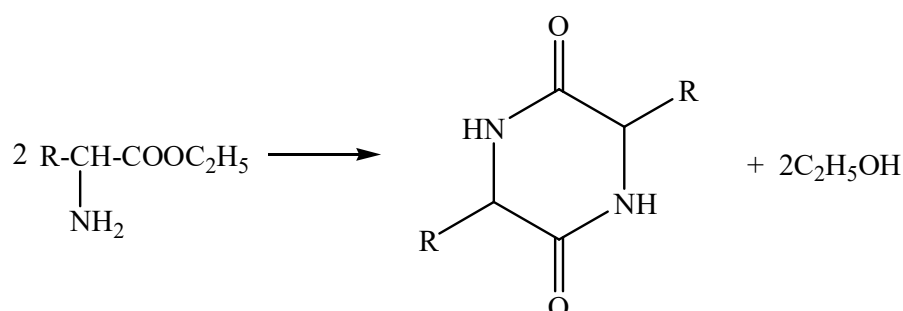
Ushbu birikmalarning tuzilishi va xossalari diazoketonlarga o'xshaydi.

Ikki tomonlama reaksiyalar. A) α -Aminokislotalar qizdirilganda ikki molekula aminokislotaning kondensatsiyasidan amid hosil bo'ladi. Bunday birikmalar oqsillar kimyosida *dipeptidlar* deb yuritiladi.



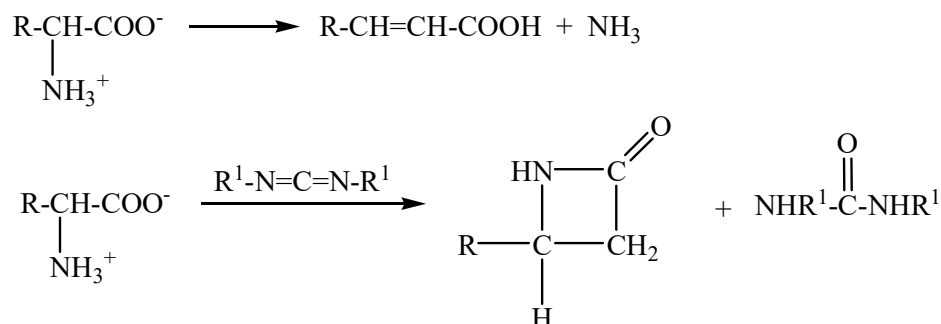
Reaksiya natijasida yonaki mahsulotlar ham chiqadi. Peptidlar olishning maxsus usullari ishlab chiqilgan.

B) α -Aminokislotalarning murakkab efirlari qizdirilganda siklik amidlar-diketopiperazinlar hosil bo'ladi.



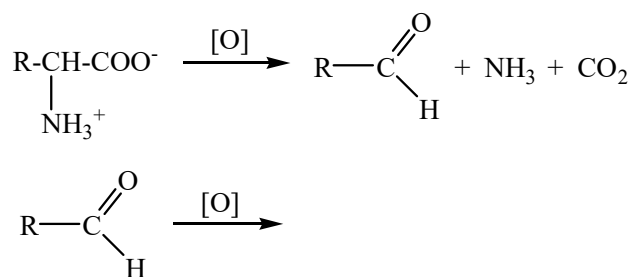
Reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda chiziqli oligo- va polipeptidlar ham hosil bo'ladi.

β -Aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiak ajralib chiqadi. Faqat ayrim holatlarda, maxsus reagentlar, masalan karbodiimidlar ishlatilganda β -laktamlar olish mumkin.

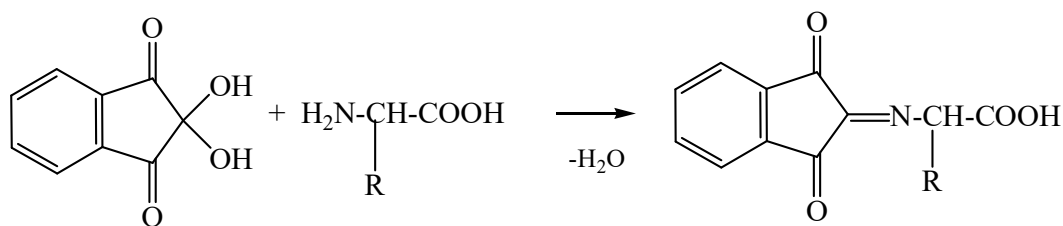


γ - va δ -aminokislotalar juda oson laktamlar hosil qiladi.

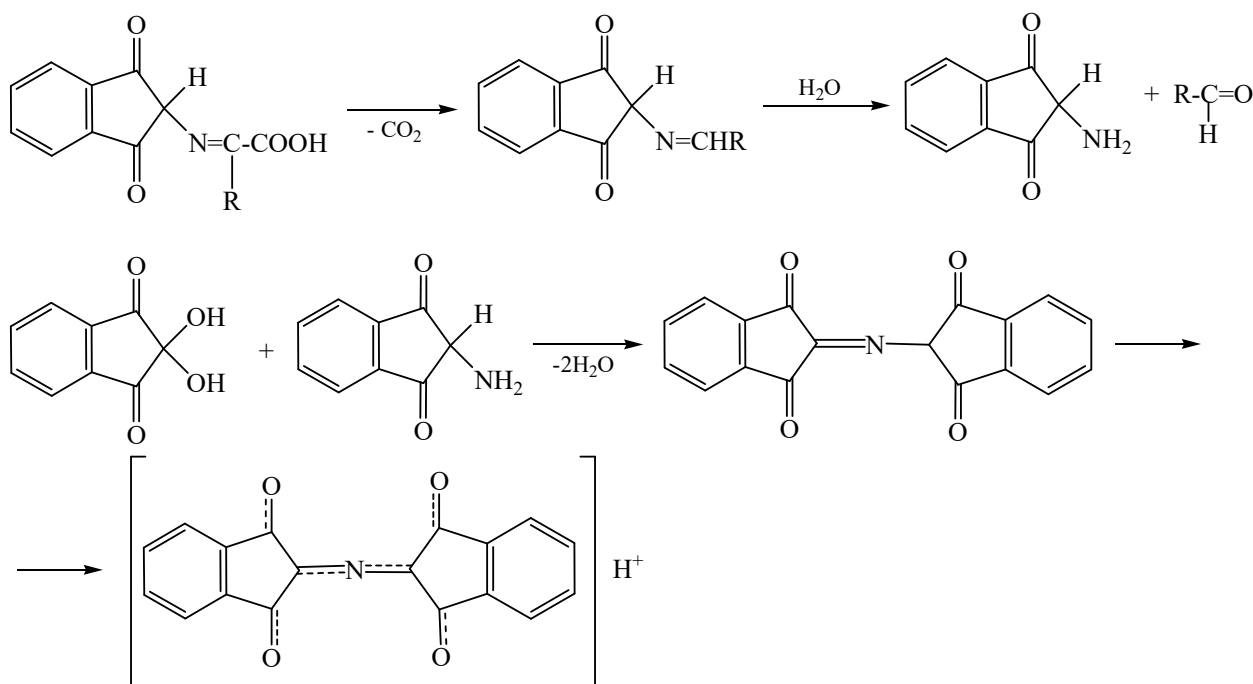
V) Oksidlovchilar ta'siri. α -Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida ammiak, karbonat angidrid va aldegid hosil bo'ladi. aldegid keyin karbon kisltagacha oksidlanadi.



G) Ningidrin reaksiyasi. α -Aminokislotalarning o'ziga xos reaksiyalaridan biri ningidrin (nidantrion-1,2,3 ning gidrati) bilan reaksiyasidir. Suvli eritmalarida qizdirilganda ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi. Rangning intensivligi aminokislota konsentratsiyasiga proporsional. Aminokislota ningidrin bilan ta'sirlashib azometin tipidagi birikma hosil qiladi.



Kondensatsiya reaksiyasi mahsuloti qayta gruppalanadi va gidrolizlanib 2-aminoindandion hosil qiladi, ushbu birikma ningidrin bilan ta'sirlashib bo'yoq moddaga aylanadi.



Ningidrin reaksiyasida rang hosil bo'lishi bo'yoq modda-Rueman ko'king hosil bo'lishi bilan bog'liq.

Muhim vakillari

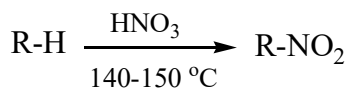
α -Aminokislotalar peptidlar va oqsillarning asosiy struktura elementlari hisoblanadi. Oqsillar tarkibida 20 xil har xil aminokislota uchraydi. Ulardan bir qismi organizmda hosil bo'ladi, qolgan qismi esa ozuqa moddalari bilan birga iste'mol qilinadi. Odam organizmi uchun almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar quyidagilar: lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leysin, izoleysin va valin.

NITROALKANLAR

Nitroalkanlarni nomlash uchun tegishli alkan nomiga *nitro-* old qo'shimchasi qo'shiladi. Uglevodorod zanjiridagi o'rinbosarlar Nitroalkanlar alkanlarni to'g'ridan to'g'ri nitrolab, noorganik nitritlarni alkallab, ba'zan nitrozo- yoki aminobirikmalarni oksidlab olinadi.

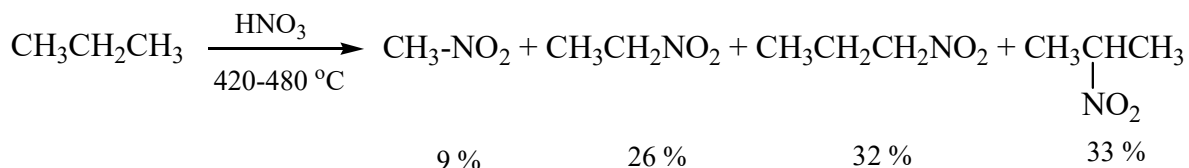
Alkanlarni to'g'ridan to'g'ri nitrolash yuqori temperaturada, suyuq yoki gaz fazasidan suyultirilgan nitrat kislota yoki azot oksidlari ta'sirida olib boriladi.

Alkanlarni suyuq fazada nitrolash reaksiyasi birinchi marta M.Konovlov tomonidan o'tkazilgan. Reaksiya alkanlarni 10-25 % li nitrat kislota bilan kavsharlangan ampulada 140-150 °C da qizdirish bilan olib borilgan (1899).

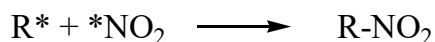
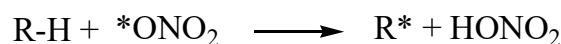


Yonaki mahsulotlar sifatida ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Alkanlarni gaz fazasida nitrolash X.Gess tomonidan amalga oshirilgan (1930). Alkan va nitrat kislotasining bug'lari maxsus reaktorlarda 0,2-2 sekund davomida 420-480 °C gacha qizdiriladi va tezda sovutiladi. Metandan nitrometan hosil bo'ladi. Etan, propan yoki butanlar nitrolanganda uglerod-uglerod bog'lari uziladi va nitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashma haydash yo'li bilan ajratiladi.



To'g'ridan to'g'ri nitrolash reaksiyasi erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Erkin radikallar nitrat kislotasining termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi.

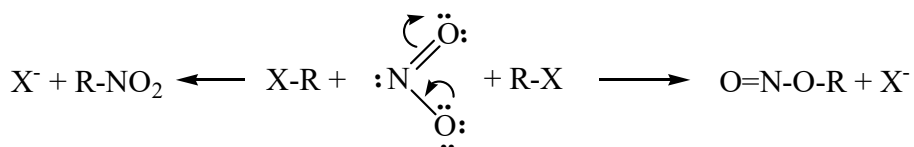


Kumush nitrit galogenalkanlar bilan alkillanganda nitroalkanlar va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo'ladi (V.Meyer, 1872).

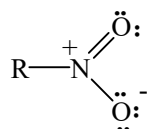


Boshqa nitritlarni ham tegishli erituvchi tanlab alkillash mumkin. Buning uchun bipolyar aproton erituvchilardan, masalan dimetilsulfoksid va dimetilformamiddan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Ushbu erituvchilar kationlarni kuchli solvatlaganligi uchun nitrit-ion faollanadi.

Nitrit-ion ikki tomonlama reaksiya qobiliyatiga ega zarracha hisoblanadi (ikkita reaksiya markazli ambident anion).



Nitroalkanlar rangsiz yoki sarg'ish tusli suyuq yoki kristall moddalardir. Mononitroalkanlar katta dipol momentiga ega ($10,5 \cdot 10^{-30} \dots 12,6 \cdot 10^{-30}$ KJ/m, yoki 3,15-3,7 D). Bunga sabab n-nitroguruhning qutblanganligidir. Nitroguruh semipolyar bog' tutadi:



Semipolyar bog'da atomlar orasida ikkinchi bog'lovchi orbital hosil bo'lishi mumkin emas, chunki azot atomi tegishli to'lmagan orbitalga ega emas. Sulfoksidlar, sulfonlar va sulfon kislotalaridagi oltingugurt-kislorod bog'inig azot-kislorod bog'idan asosi farqi ham aynan shunda, ya'ni oltingugurt to'lmagan *d*-orbitallarga ega.

Nitroguruh oddiy bog'langan π -elektronli sistema hisoblanadi. Undagi azot atomi $-N^+$ birinchi kislorod atomi kabi sp^2 gibridlangan holatda, ikkinchi kislorod atomi esa taqsimlanmagan elektron jufti bilan qatnashadi. Shunday qilib 4 π elektronli sistema hosil bo'ladi. Ikkila azot-kislorod bog'lari tenglashadi va kislorod atomlari bir xil bo'lib qoladi. Nitroguruhdagi N-O bog'ining uzunligi (0,122 nm) gidroksilamindagiga (0,136 nm) qaraganda qisqaroq, nitrozoguruhdagiga qaraganda esa uzunroq bo'ladi (0,115 nm).

Nitroguruhdagi atomlarning elektronga moyilliga ancha kuchli bo'lib, elektronoakseptor ta'sirga va $-I$ va $-M$ effektlarga ega.

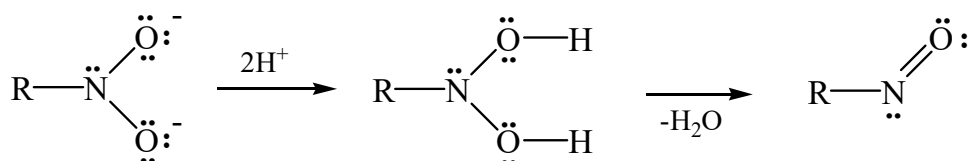
Kimyoviy xossalari. Nitroalkanlarning kimyoviy reaksiyalari ikki qismga bo'linadi:

1. Nitroguruh bo'yicha boradigan reaksiyalar;
2. α -uglerod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar.

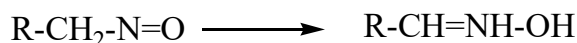
Qaytaruvchilar ta'sirida yoki elektrolitk yacheykaning katodida nitroalkanlar qaytariladi. Ushbu jarayon bosqichli bo'lib, birinchi bosqichda elektron birikadi va metastabil anion-radikal hosil bo'ladi. Keyin dianion hosil bo'lishi bilan ikkinchi elektron birikadi.



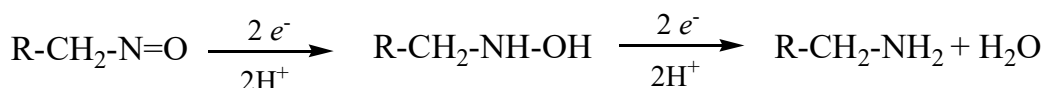
Dianion protonlansa nitrozobirikmaga aylanadi:



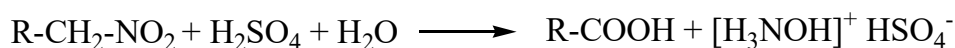
Ba'zi holatlarda nitrozobirikma izomerlanib oksimga aylanadi:



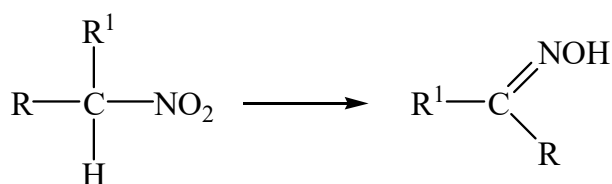
Nitrozoalkanlar qaytarilish jarayonida alkilgidroksilamnlarga, keyin alkilaminlarga aylanadi:



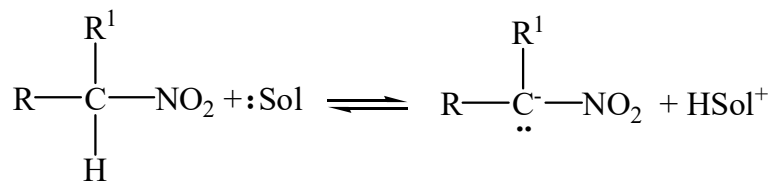
Birlamchi nitroalkanlar 80-95 % 1 sulfat kislotasida karbon kislotasi va gidroksilamin tuziga aylanadi:



Shu yo'l bilan sanoatda nitrometandan yoki 1,2-dinitroetandan gidroksilamin olinadi. Ikkilamchi nitroalkanlardan esa oksimlar hosil bo'ladi:

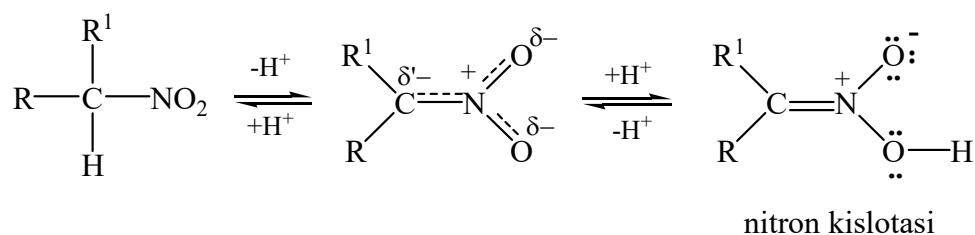


Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi:



Nitroalkanlarning kislotaliligi fenollarning kislotaliligiga yaqin keladi. Agar bitta uglerod atomida ikkita yoki uchta nitroguruh bo'lsa kislota xossasi keskin ortadi.

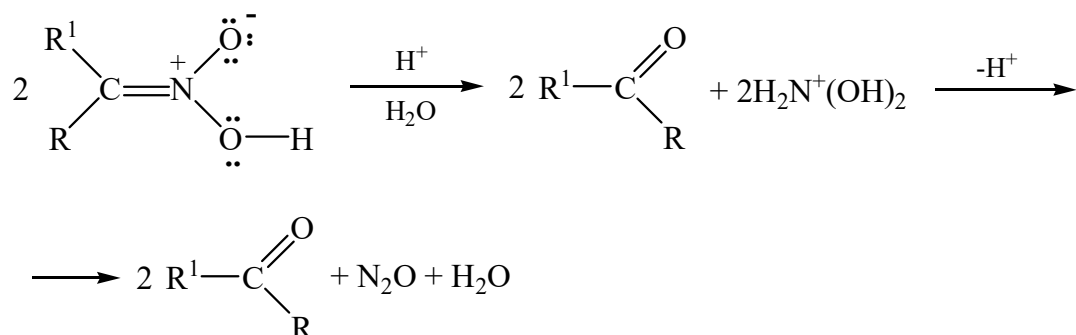
Nitroalkan anioni yenolyat-ion kabi ambident ion hisoblanadi. Masalan, prtonlanganda nitroalkandan tashqari uning tautomer shakli ham hosil bo'ladi:



Nitroalkanning tautomer shaklini *atsi-nitro* shakl yoki *nitron kislotasi* deyiladi. Ushbu birikma toza holatda ajratib olinmagan. Nitron kislotasi o'rtacha kuchli kislotadir ($\text{pK}_a=3,2$).

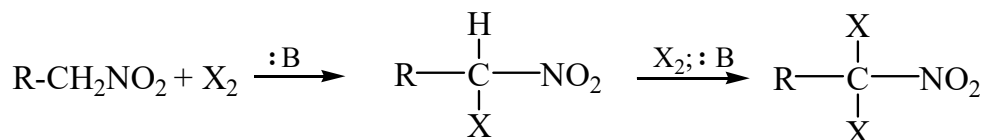
Nitroalkanlarning tuzlari kristall holatda ajratib olinishi mumkin. Ular kuchli qizdirilganda, hatto portlash bilan parchalanadi.

Nitron kislotalari kislotali muhitda gidrolizlanib karbonil birikmaga va N_2O ga parchalanadi (Nef reaksiyasi, 1894).



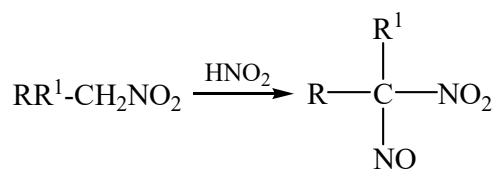
Birlamchi nitroalkanlardan aldegidlar, ikkilamchilaridan ketonlar hosil bo'ladi.

Nitroalkanlarning elektrofil reagentlar bilan asoslar ishtirokidagi reaksiyalari. Mazkur reaksiyalarda nitroalkan anioni (nitronat-ion) nukleofil zarracha hisoblanadi. Masalan galogenlash reaksiyasi oson boradi:

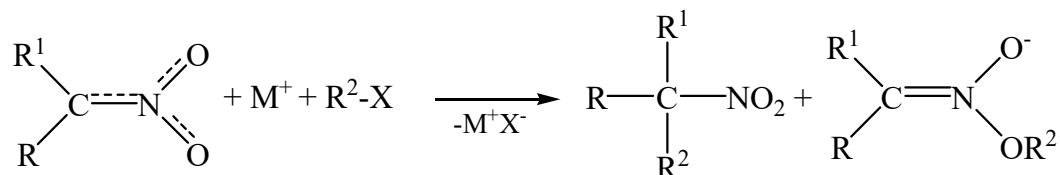


(X= Cl, Br, I)

Nitrozolanganda nitrozonitroalkanlar hosil bo'ladi:

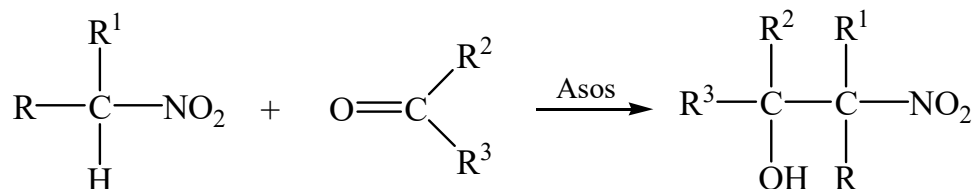


Alkillash natijasida biroz O-alkil birikma aralashgan (nitron kislota efiri) C-alkil birikmalar hosil bo'ladi. Sharoitni tanlab nitron kislotasi efirlarining unumini oshirish mumkin:



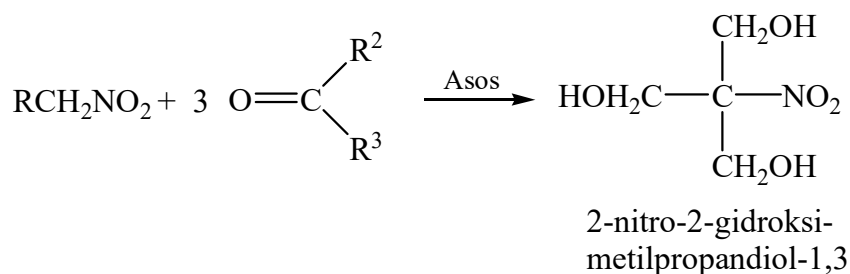
Nitron kislotasining efirlari reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan birikmalardir.

Nitroalkanlar aldegidlar va ketonlar bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida nitroalkanollar yoki boshqa nitrogidroksil birikmalar hosil bo'ladi. Ba'zi holatlarda ikki molekula nitroalkan reaksiya kirishadi va dinitroalkanlar hosil bo'ladi.



Reaksiya aldol kondensatsiyasi kabi boradi.

Formaldegid bilan reaksiyada diol yoki triol hosil bo'ladi.



Muhim vakillari.

Nitrometan-rangsiz suyuqlik. Suvda kam eriydi. Zaharli. Sanoatda propanni nitrolab olinadi.

Sanoatda erituvchi sifatida, asosan polimerlarni eritishda, organik sintezda, hamda reaktiv dvigatellarning yoqilg'isi ishlatiladi.

Nitrotsiklogeksan-rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Siklogeksanni nitrat kislota bilan nitrolab olinadi. Kaprolaktam olishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

Triklornitrometan (xlorpikrin)-o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Nitrometanni yoki pikrin kislotasini xlorlab olinadi.

Xlorpikrin-kuchli lakrimator, ko'p miqdorda bo'lganda bo'g'uvchi ta'sir etadi. Dezinfeksiyada va qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi kurashda qo'llaniladi.

AMINOBIRIKMALAR

Aminlar ammiakning almashingan hosilalari sifatida qaraladi. Almashingan ammoniy tuzlari esa o'z navbatida ammoniy ioni hosilalari hisoblanadi.

Ammiakning yoki ammoniy ionining almashinish darajasiga ko'ra aminlar ammoniy tuzlari quyidagicha sinflanadi:

$R-NH_2$	Бирламчи аминлар	$\left[R-\overset{+}{N}H_3 \right] X^-$	Биралмашинган аммоний тузлари
$\begin{array}{c} R^1-NH \\ \\ R \end{array}$	Бирламчи аминлар	$\left[\begin{array}{c} R^1-\overset{+}{N}H_2 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	Иккиалмашинган аммоний тузлари
$\begin{array}{c} R^1-N-R^2 \\ \\ R \end{array}$	Бирламчи аминлар	$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ R^1-\overset{+}{N}-R^2 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	Учалмашинган аммоний тузлари
		$\left[\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-\overset{+}{N}-R^3 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	Тўрталмашинган (тўртламчи) аммоний тузлари

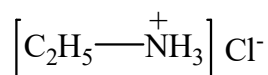
Aminlarning nomenklaturasi uglevodorod yoki uglevodorodlarning qoldiqlari nomiga “*amin*” qo'shimchasi qo'shish bilan yasaladi. Agar azot atomiga har uglevodorodlarning qoldiqlari birikkan bo'lsa azot atomiga birikkan eng uzun uglerod zanjiri asos qilib olinadi. $-NH_2$ guruh *aminoguruh*, $-NHR$ guruh *alkilaminoguruh*, $-NR_2$ guruh *dialkilaminoguruh* deb yuritiladi, lekin aminning nomini keltirib chiqarishda bu ifodalar faqat murakkab strukturalardagina qo'llaniladi.

$H_3C-\ddot{N}H_2$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H_3C-\ddot{N}-CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H_3C-\ddot{N}-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
метиламин	диметиламин	триметиламин
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ :NH_2}}{CH}-CH_2-CH_3$	$CH_3CH_2CH_2-\ddot{N}H-CH_3$	$CH_3CH_2CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\overset{\substack{CH_3 \\ }}{\ddot{N}}-CH_3$
гексанамин-3	N-метилпропиламин	N,N-диметилпентанамин-2

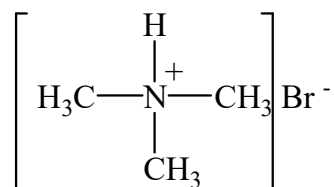
Diaminlarning nomlari uglevodorodning ikki valentli qoldig'i nomiga yoki to'yingan uglevodorod nomiga *-diamin* qo'shimchasi qo'shish bilan keltirib chiqariladi:

$H_2N-CH_2CH_2-NH_2$	$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$
этилендиамин	гександиамин-1,6
этандиамин	гексаметилендиамин

Аммоний тuzлари aminning nomiga *-oniy* yoki *-iniy* qo'shimchasi qo'shib nomlanadi. Masalan:



этиламмоний хлорид

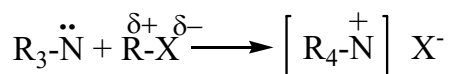
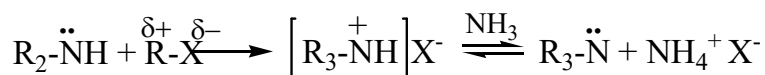
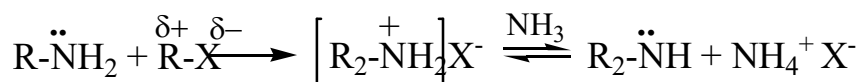
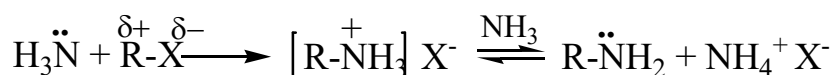


триметиламмоний бромид

ALKILAMINLAR

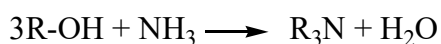
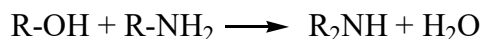
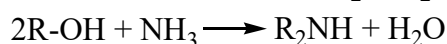
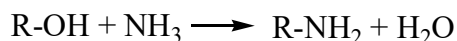
Alkilaminlar ammiak va aminlarning alkillash, ayrim azotli organik birikmalarni qaytarish, hamda bir qator maxsus metodlar yordamida olinadi.

Ammiak va aminlarni alkillash. Ammiakka galogenalkanlar, alkil- yoki dialkilsulfatlar va boshqa alkillovchi reagentlar ta'sir ettirilsa ammoniy tuzlari va aminlar hosil bo'ladi. Reaksiya 1850 yilda A.Gofman tomonidan ochilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilammoniy tuzlari hosil bo'lib, ular teng qiymatli reaksiyada ammiak bilan ta'sirlashadi va alkilaminlar hosil qiladi. Shunday qilib bosqichma-bosqich trialkil- va tetraalkilammoniy tuzlari hosil bo'ladi:

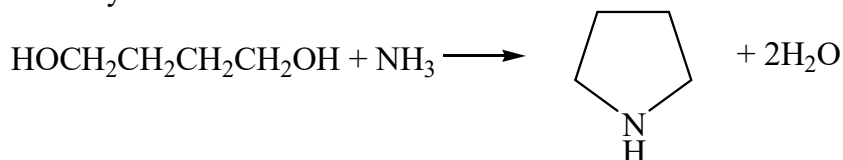


Mo'l miqdorda ammiak olinganda asosan birlamchi amin hosil bo'ladi. Tetraalkilammoniy tuzlarini olish uchun uchlamchi aminlarni alkillash maqsadga muvofiqdir.

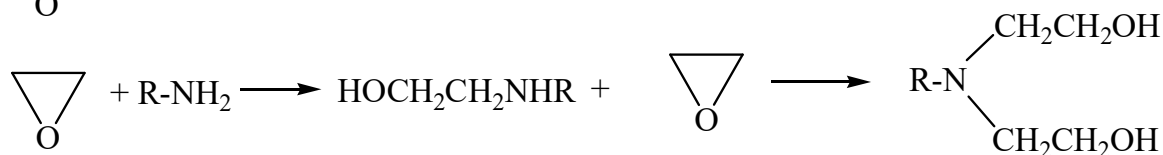
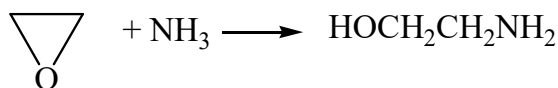
Alkillash uchun alkanollar, dialkil yoki siklik efirlar olinishi mumkin. Bunda katalizatoridan foydalaniladi (Al_2O_3):



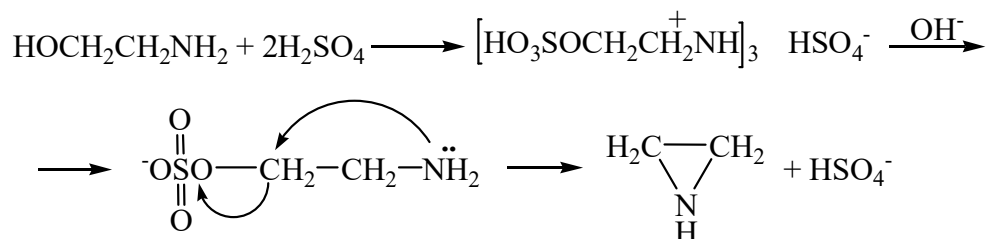
Shunday usul bilan siklik aminlarni ham olish mumkin:



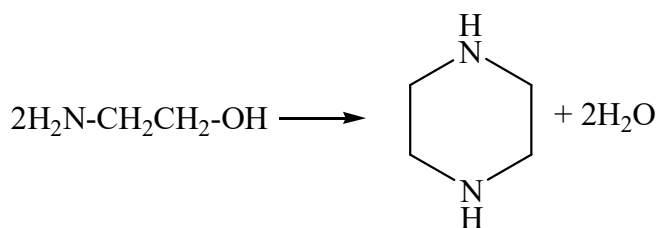
Epoksidlar juda aktiv alkillovchi reagentlar hisoblanadi:



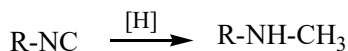
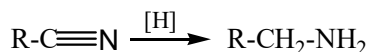
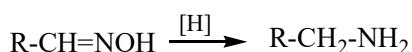
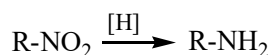
Shuningdek ichkimolekulyar alkilalanish reaksiyalari ham mavjud. Masalan, etanolamindan etilenimin hosil bo'ladi. Dastlab konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida aminoetilsulfat tuzi hosil bo'ladi. Unga ishqor ta'sir ettirilsa 2-aminoetilsulfonat sikllanadi:



Etanolamin suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda piperazin hosil bo'ladi.



Qaytarish reaksiyalari. C-N, N-O, N=O, N-N, N=N, N≡N bog'lar tutuvchi, shuningdek, C=N, C≡N bog'lar tutuvchi azotli organik birikmalar oksidlanganda aminobirikmalar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, nitrobirikmalar, oksimlar, nitrillar, izotsianidlar va h.k.



Maxsus metodlar. Alkilaminlar olish uchun kўplab maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan sof alkilaminlar karbon kislotalarning amidlarini ishqoriy muhitda galogenlar bilan parchalab olinadi (A.Gofman).

Birlamchi aminlar ftalimidni alkilash va parchalashda ham hosil bo'ladi.

Fizik xossalari va tuzilishi.

Alkilaminlar odatdagi sharoitlarda ammiak hidini eslatuvchi hidli rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir. Suyultirilgan eritmalarining hidi baliq hidiga o'xshaydi. Katta molekulyar massali aminlar kristall moddalar bo'lishi ham mumkin.

Aminlar suvda yaxshi eriydi. Molekulada uglerod atomlarining soni ortishi bilan eruvchanlik kamayib boradi.

Бирикма	T _C °C	T _K °C	d ₄	μ
---------	-------------------	-------------------	----------------	---

				$\times 10^{-30}$ Кл · м	D
CH ₃ NH ₂	-92.5	-6.5	0.769 (-70°C)	4.9	1.46
(CH ₃) ₂ NH	-96.0	7.4	0.680 (0°C)	3.9	1.17
(CH ₃) ₃ N	-124.0	3.5	0.662 (-5°C)	2.9	0.86
CH ₃ CH ₂ NH ₂	-80.6	16.6	0.706 (0°C)	4.3	1.3
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-50.0	55.5	0.706 (20°C)	4.0	1.2
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114.8	89.5	0.723 (25°C)	3.0	0.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83.0	98.7	0.719 (20°C)	4.3	1.3
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	-39.6	110.7	0.738 (20°C)	3.7	1.1
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	-93.5	156.0	0.757 (25°C)	2.5	0.75

Molekulyar massalari bir-biriga yaqin bo'lgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning suyuqlanish va qaynash temperaturalarini taqqoslanganda ma'lum qonuniyatni ko'rish mumkin. Uchlamchi aminlarning mazkur temperaturalarini bir xil molekulyar massali ikkilamchi va birlamchi aminlarga qaraganda past. Bu molekullararo vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Lekin bu vodorod bog'lar alkanollardagi vodorod bog'lardan kuchsizroq, chunki azot-vodorod bog'i kislorod-vodorod bog'iga qaraganda kamroq qutblangan.

Alkilaminlar alkanollarga qaraganda kamroq qutblangan. C-N bog'ining dipol momenti ($\sim 1.5 \times 10^{-30}$ Кл · м yoki 0.45 D) N-N bog'ining dipol momentidan ($\sim 4.3 \times 10^{-30}$ Кл · м yoki 1.3 D) kichik.

Ammiakdagi kabi aminlarda azot atomi kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlaridan harakatchanroq taqsimlanmagan elektron juftiga ega, chunki azot atomining yadro zaryadi va elektromannfiyligi kichikroq.

Elektronodonor xossalari ionlanish energiyalari bilan tavsiflanishi mumkin. CH₃CH₂NH₂ (CH₃CH₂)₂NH, (CH₃CH₂)₃N lar uchun ionlanish energiyasi 8.9, 8.0 va 7.5 eV ga teng. Bu ko'rsatkichlar tegishli alkanollar va efirlarga qaraganda 1.6-1.7 eV ga kam. Nisbatan kam ionlanish energiyalari shuni ko'rsatadiki, alkilaminlar, ayniqsa uchlamchi aminlar kuchli elektronodonorlardir va oson oksidlanadi.

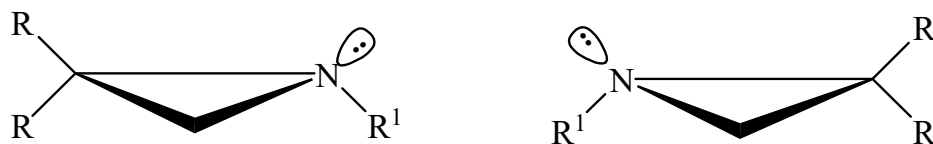
Aminlar ammiak kabi piramidasiimon molekula hosil qiladi. Azot atomi piramidaning uchida joylashadi. RNR¹, R¹NR² va RNR² bog'lari orasidagi burchak o'rtacha 106-107° ga teng, ya'ni tetraedrik shaklga yaqin keladi:



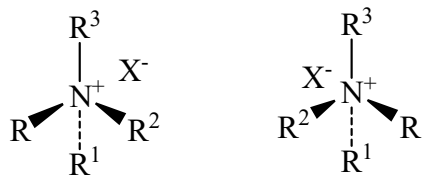
Azot atomining elektron orbitallari sp³-gibridlanish holatidagi uglerod atomi kabi gibridlangan deb hisoblash mumkin. Shuning uchun azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti sp³-tipida fazoviy yo'nalgan orbitalni egallaydi. S-N bog'ining uzunligi 0.145 nm va N-N bog'ining uzunligi 0.1 nm ni tashkil qiladi.

Har xil o'rinbosarlar tutuvchi azot atomi asimmetrik bo'lib qoladi, shuning uchun ikkita enantiomer (oyna izomeri) mavjud bo'lishi mumkin, bunda to'rtinchi o'rinbosar o'rnida taqsimlanmagan elektron jufti bo'ladi. Lekin bunday konfiguratsiya o'zgaruvchan bo'lib bitta konfiguratsiya tezda *inversiya* yo'li bilan ikkinchisiga o'zgaradi.

Ammiak molekulasida inversiya juda tez sekundiga taxminan 10⁹ marta sodir bo'ladi. Alkiliminlarda inversiya tezligi kamayadi, ya'ni energetik barer ortadi. Lekin o'tish tez boradi va optik aktiv enantiomerlarni ajratib olish mumkin emas. Faqat ma'lum strukturali aminlar, masalan etileniminning ayrim hosilalarini ikkala enantiomerini ajratib olish mumkin.



To'rtlamchi ammoniy tuzlari stereokimyoviy jihatdan uglerod birikmalarining to'la analoglari hisoblanadi, ya'ni barqaror optik aktiv enantiomerlar hosil qilishi mumkin.



Aminlarning elektron spektrlarida yutilish faqat 195-215 nm ($\epsilon=1500\ldots 4000$) li uzoq UB sohada kuzatiladi. Bu yutilish taqsimlanmagan elektron juftining qo'zg'olishi bilan bog'liq ($n\rightarrow\sigma^*$ o'tish).

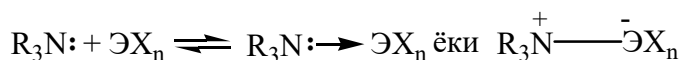
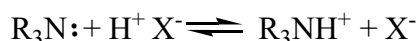
Birlamchi va ikkilamchi aminlarning IQ spektrlarida 3200-3500 sm^{-1} sohada N-H bog'larining valent tebranishlari uchun xarakterli yutilish kuzatiladi. Assotsiyanmagan aminlarning yutilishi uglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarida kuzatiladi: birlamchi aminlar $\sim 3500 \text{ sm}^{-1}$ va $\sim 3400 \text{ sm}^{-1}$ sohalarida ikkita yutilish chizig'i bilan, ikkilamchi aminlar 3310-3350 sm^{-1} sohada bitta chiziq bilan xarakterlanadi. Molekulalararo vodorod bog'lar hosil bo'lishi yutilish maksimumi to'liq sonini kamaytiradi. Ammoniy tuzlari 3030-3300 sm^{-1} da yutadi.

PMR spektrlarda N-H bog'ining kimyoviy siljishi 0.5-3 m.u. sohada kuzatiladi va konsentratsiya, erituvchi va temperaturaga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Kimyoviy xossalari.

Aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti bilan bog'liq. N-H va S-N bog'larining nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari kamroq kuzatiladi. N^+-S qutbli bog' tutuvchi ammoniy birikmalarining reaksiyalari o'ziga xos ahamiyatga ega.

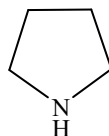
Asosiligi. Alkilaminlar va ularning analoglari, $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{N}$ bog'i tutuvchi aminlar kuchli asoslar bo'lib, proton va Lyuis kislotalarini oson biriktiradi. Asos xossalari suvli eritmalaridayoq bilina boshlaydi.



Asoslilikni tavsiflash uchun ammoniy ionlarining $\text{p}K_{\text{BH}^+} = \lg K_{\text{BH}^+}$ birliklarida kislotalilik konstantasi K_{VN^+} dan foydalaniladi.

Ammiakdan farqli o'laroq barcha alkilaminlar va ularning analoglari nisbatan kuchli asoslar hisoblanadi (etilenimindan tashqari). Ikkilamchi aminlarning asos xossalari birlamchi aminlarning asos xossalariga qaraganda kuchliroq. Uchlamchi aminlar yanada kuchliroq soslar bo'lishi kerak edi. Lekin suvli eritmalarida spetsifik solvatlanish natijasida bunday bo'lmaydi. Suvsiz muhitda esa uchlamchi aminlar eng kuchli asos xossalarini namoyon qiladi.

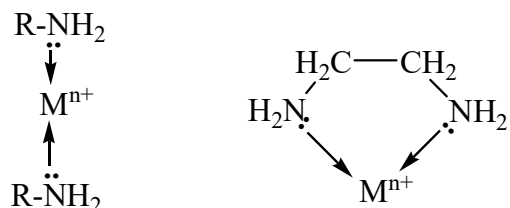
Birikma	$\text{p}K_{\text{BH}^+} (\text{H}_2\text{O})$	Birikma	$\text{p}K_{\text{BH}^+} (\text{H}_2\text{O})$
NH_3	9.25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10.5
CH_3NH_2	10.6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	11.0
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10.7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10.8



Ikkilamchi va uchlamchi aminlar eng kuchli organik neytral aminlar bo'lib organik sintezda asos katalizatorlar sifatida keng qo'llaniladi.

Har xil elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar kuchli nukleofillarsifatida turli xil elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi.

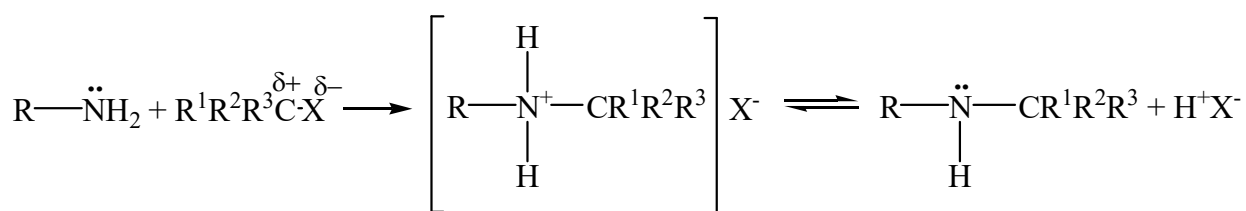
Aminlar ammiak kabi har xil metallarning ionlari bilan ta'sirlashadi va donor-akseptor komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarda aminlar elektronodonor (ikkita elektronli ligand) sifatida ishtirok etadi:



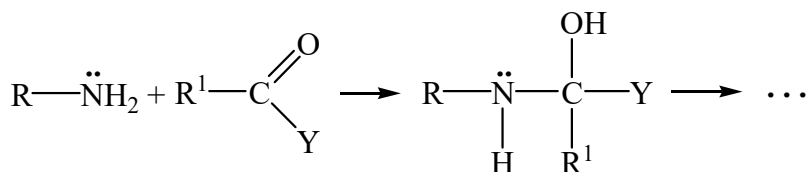
Umuman olganda asoslik va nukleofillik bir-biriga unchalik bog'liq emas. Asos xossasi kuchli aminlar doimo kuchli nukleofil bo'lavermaydi. Asoslik amin va ammoniy ioni o'rtasidagi termodinamik muvozanatni xarakterlaydi, nukleofillik esa ko'proq kinetik xossalarni, reaksiya tezligini xarakterlaydi va substrat tipiga bog'liq (reaksiya qaysi atomda boradi, reaksiyaga qanday fazoviy omillar halaqit beradi).

Aminlarning reaksiyalari ko'rilganda birlamchi, iikkilamchi va uchlamchi aminlar orasidagi tafovutlarga e'tibor berish kerak. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri natijasida aksariyat holatlarda proton ajraladi, ya'ni azot atomida almashinish reaksiyasi boradi. Uchlamchi aminlarda esa azot atomi bilan mustahkam kovalent bog' hosil bo'ladi va azot atomida musbat zaryadi paydo bo'ladi.

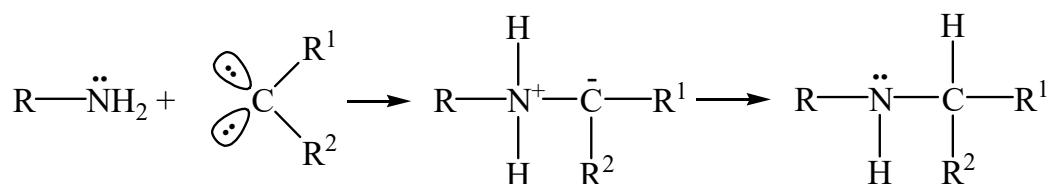
A) Aminlarning S-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarga aminlarning galogenalkanlar, noorganik va elementorganik kislotalarning efirlari bilan alkilash reaksiyalari kiradi.



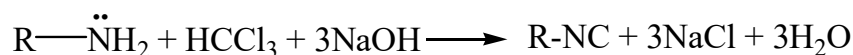
Karbonil birikmalar va karbon kislotalarining hosilalari bilan boradigan reaksiyalar ham muhim ahamiyatga ega.



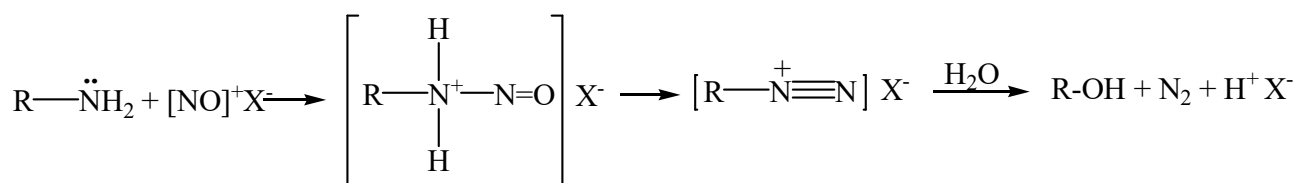
Aminlar karbenlar ta'sirlashib har xil mahsulotlar hosil qiladi. Reaksiya N⁺-C⁻ semipolyar bog' hosil bo'lishi bilan boshlanadi, keyin protonni ko'chishi sodir bo'ladi:



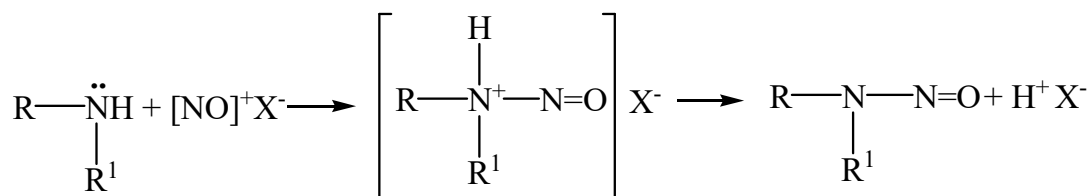
Xloroformdan ishqor ta'sirida hosil bo'ladigan dixlorkarben ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Cl}$) bilan boradigan o'zaro ta'sir natijasida o'ziga xos keyingi reaksiya boradi bunda qo'lansa hidli zaharli birikmalar- izotsianidlar (izonitrillar) hosil bo'ladi.



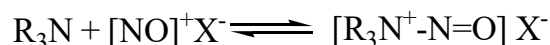
B) Aminlarning N-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar N-N bog' tutuvchi birikmalar olish uchun qo'llaniladi. Aminlarni nitrozolash reaksiyasi kislotali muhitda nitrit kisloa ta'sirida olib boriladi. Nitrozolovchi reagent nitrozilhosila- $\text{O}=\text{N}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{HOSO}_3, \text{ONO}$) hisoblanadi. Erkin nitrozoniy kationi $[\text{NO}]^+ \text{X}^-$ hosil bo'lishi mumkin deb hisoblanadi. Birlamchi aminlar nitrozolanganida diazoniy kationi hosil bo'lib, uo'z navbatida azot ajralib chiqishi bilan parchalanadi.



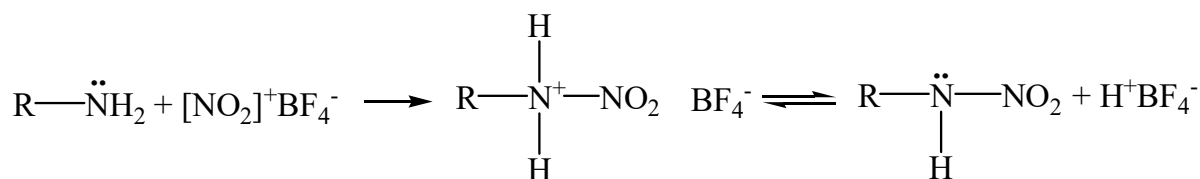
Reaksiyada R-X tipidagi birikmalar (agar $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ bo'lsa) va alkenlar ham hosil bo'ladi. Ikkilamchi aminlar N-nitrozoaminlar hosil qiladi:



Uchlamchi aminlar birikish mahsulotlari hosil qilishi mumkin:

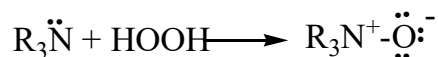
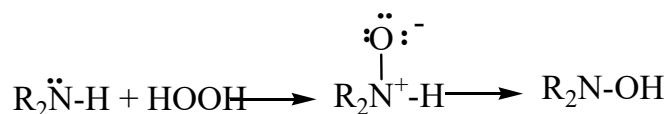


Aminlar nitroniy tuzlari, masalan nitroniy tetraftorborat bilan nitrolanish reaksiyasiga kirisha oladi. Bunda N-nitroaminlar hosil bo'ladi:

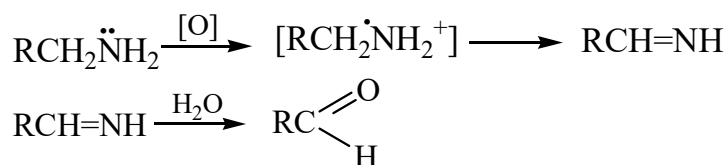


V) Aminlarning O-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar odatda oksidlanish reaksiyalari deyiladi. Oksidlovchi sifatida vodorod peroksid va organik peroksidlar qo'llaniladi. Yumshoq sharoitlarda oksidlash reaksiyalarining birlamchi mahsulotlari sifatida aminlarning N-

oksidlari hosil bo‘ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning reaksiyalarida hosil bo‘lgan N-oksidlar gidroksilamin hosilalariga qayta gruppalanadi:

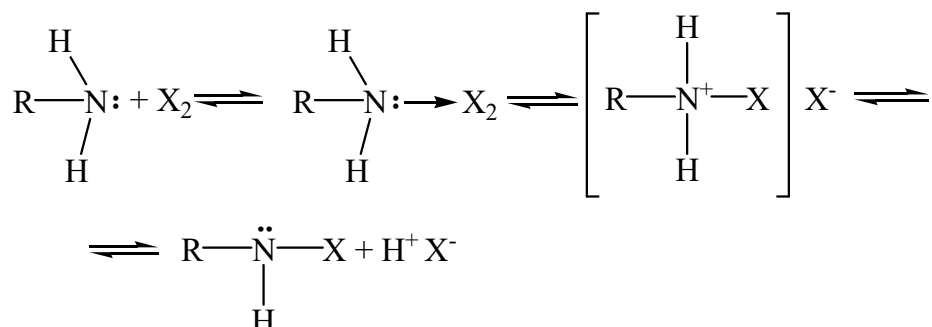


Yanada qattiqroq sharoitlarda oksidlanganda erkinradikal reaksiyalar borish mumkin. Keyin uglevodorod qoldig‘idan protonni ajraladi va iminning C=N bog‘i hosil bo‘ladi:



Umuman olganda alkilaminlar va ularning analoglarini oksidlab karbonil birikmalar va karbon kislotalar olish mumkin.

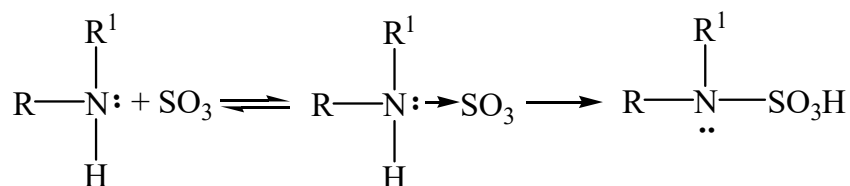
G) Galogenlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar galogenlar bilan donor-akseptor komplekslar hosil qilib, bunday komplekslar tegishli N-galogenaminlarga aylanadi.



Ftor juda faol bo‘lganligi uchun N-ftoraminlar maxsus usullar bilan olinadi. N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar juda beqaror birikmalar hisoblanadi.

Aminlarning S-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarda N-S bog‘ tutuvchi birikmalar hosil bo‘ladi. Bunda asosan aminlarning SO₃ va sulfonilxloridlar bilan reaksiyalarini keltirish mumkin.

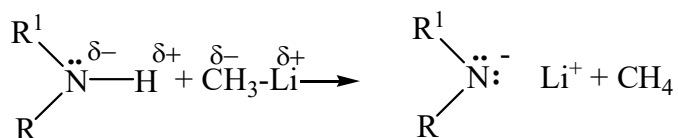
Aminlar SO₃ bilan donor-akseptor komplekslari hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning komplekslari N-sulfon kislotalariga aylanadi.



Aminlar sulfonilxloridlar bilan sulfonamidlar hosil qiladi.

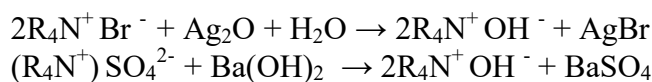
N-H bog‘ining ionlanishi. Birlamchi, ikkilamchi alkilaminlar va ularning analoglari juda kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi, $rK_a \approx 33 \dots 35$ ga teng. Faqat metallorganik birikmalar bilan

ta'sirlashgandagina N-H bog' qutblanishi va alkilamidlar dialkilamidlarning hosilalari hosil bo'lishi mumkin.

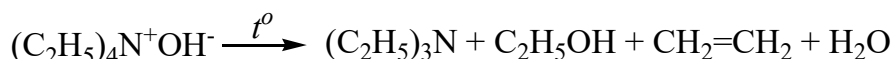


Metallarning almashingan amidlari-kuchli asoslardir. Nukloofil hujum uchun fazoviy noqulay bo'lganligi uchun (masalan, litiy diizopropilamid) ular kuchli asos, lekin kuchsiz nukleofillar hisoblanadi. Bunday birikmalar organik sintezda protonni ajratib olish va karbanion hosil qilish uchun ishlatiladi.

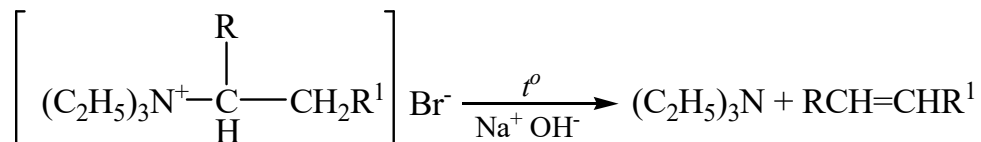
To'rtlamchi ammoniyli tuzlarining o'ziga xos reaksiyon qobiliyati. Bunday tuzlar rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Tetraalkilammoniy gidroksidlarini galogenidlariga Ag_2O , yoki sulfatlariga $Ba(OH)_2$ ta'sir ettirib, yoki eritmani ionalmashinish smolasi (anionit) bilan to'ldirilgan kolonka orqali o'tkazib olish mumkin.



Tetraalkilammoniy gidroksidlar suvli eritmalarida to'la ionlanadi va o'yuvchi natriy va o'yuvchi kaliy kabi kuchli asoslar hisoblanadi. Ayrim to'rtlamchi ammoniy gidroksidlar kristall holda, odatda gidrat shaklida olinishi mumkin. Suvli eritmaları qaynatilganda trialkilamin, alkanol va alkenga parchalanadi.

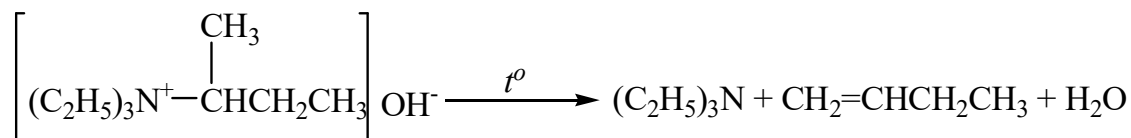


Alkenlar uzun va tarmoqlangan o'rinbosarlar tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlaridan oson hosil bo'ladi.



Bu reaksiyani A.Gofman 1881 yilda kashf qilgan va o'rgangan. Reaksiya bimolekulyar parchalanish Y_{E2} bo'lib, galogenalkanlarning ayrim reaksiyalariga o'xshaydi. Mazkur holatda elektron tortuvchi o'rinbosar vazifasini trialkilammoniy guruhi bajaradi.

Agar parchalanish reaksiyasida ikkita har xil alken hosil bo'lsa, Zaysev qoidasiga aksincha kam almashingan alken hosil bo'ladi (*Gofman qoidasi*). Masalan, ikkilamchi-butiltrimetilammoniy gidroksid parchalanganda asosan buten-1 hosil bo'ladi.



Tetrametilammoniy gidroksid eng barqaror hisoblanadi. Suvli eritmaları 250 °S dan yuqori temperaturada qizdirilganda trimetilamin va metanolga parchalanadi.

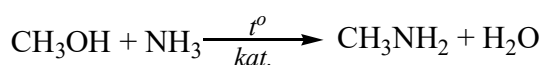
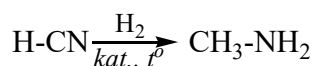
Ayrim tetraalkilammoniy gidroksidlar kuchli asoslar bo'lib, organik erituvchilarda eriganligi uchun organik reaksiyalarda katalizator sifatida, suvsiz titrlashda analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Bitta yoki bir nechta uzun zanjirli uglevodorod o‘rinbosarlari (S_4 - S_{12}) tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlari muhim ahamiyatga ega. Ular sirt aktiv xossalarga ega va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Shuning uchun fazalararo katalizatorlar, ya’ni bir reagentni qattiq yoki suvli fazadan organik fazaga o‘tkazish uchun, masalan, karbanionlar va karbenlarni hosil qilish uchun ishlatiladi.

Muhim vakillari.

Metilamin-o‘tkir, ammiak hidli rangsiz gaz, kuchli suyultirilganda tuzlangan baliq hidi keladi. Suvda yaxshi eriydi, to‘yingan eritmasi 35-40 % metilamin tutadi. Metilammoniy xlorid 225 °S da suyuqlanadigan rangsiz kristallar hosil qiladi.

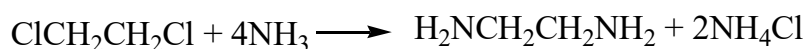
Metilamin sanoatda vodorod sianidni katalitik gidridlab yoki yuqori temperaturada katalizator ishtirokida metanolga ammiak ta’sir ettirib olinadi.



Metilamin organik sintezda dorivor moddalar, bo‘yoqlar va sirt-aktiv moddalar olish uchun ishlatiladi.

Trietilamin- o‘ziga xos hidli rangsiz suyuq modda. Sanoatda ammiakni etanol bilan katalizator ishtirokida alkilab olinadi. Trietilamin organik sintezda boshlang‘ich modda, erituvchi va asos katalizatori sifatida ishlatiladi.

Etilendiamin- ammiak hidiga ega bo‘lgan rangsiz suyuqlik: 8.5 °S da suyuqlanadi, 117 °S da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Dixloreten va ammiakdan olinadi:



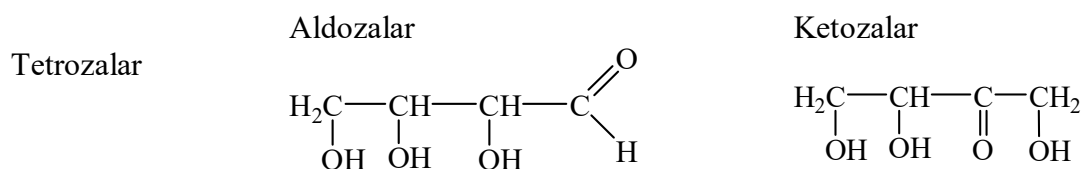
Etilendiamin analitik reagentlar-kompleksonlar va fungitsidlar sintezida boshlang‘ich modda sifatida ishlatiladi. Etilendiaminning yuqori yog‘ kislotalari bilan hosil qilgan tuzlari to‘qimachilik sanoatida yumshatuvchi vositalar sifatida ishlatiladi.

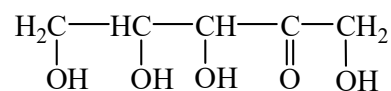
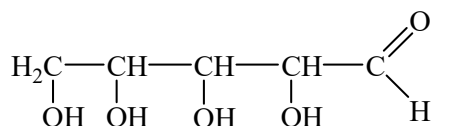
UGLEVODLAR

Uglevodlar tabiatda eng ko‘p tarqalgan tabiiy birikmalardan hisoblanadi. O‘simliklarning quruq massaga nisbatan taxminan 80 % ini, hayvonot organizmining 2 % ini uglevodlar tashkil etadi. Uglevodlar asosiy ozuqa moddalaridan biridir. Sanoatda qog‘oz, etil spirti, sun’iy tola va boshqa mahsulotla ishlab chiqarish uchun xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

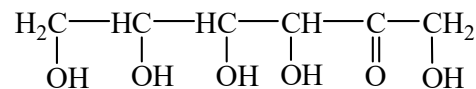
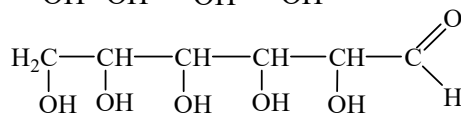
Uglevodlar, yoki “karbon suvlar” degan ibora 1844 yilda K.Shmidt tomonidan taklif etilgan. Chunki uglevodlarning element tarkibi $C_n(H_2O)_m$ umumiy formula bilan ifodalangan. Xozirga kelib uglevodlar deganda juda xilma xil moddalar tushuniladi.

Uglevodlar odatda mono-, oligo- va polisaxaridlarga bo‘linadi. Monosaxaridlar eng sodda uglevodlar bo‘lib, uglerod zanjiridagi uglerod atomlarining soniga, aldegid yoki keton guruhining mavjudligiga qarab sinflanadi. Masalan,





Geksozalar

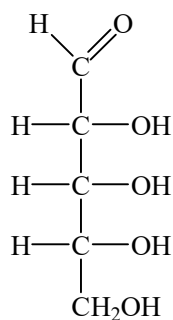


Kimyoviy tuzilishiga ko'ra monosaxaridlar poligidroksikarbonil birikmalar hisoblanadi. Monosaxaridlarning molekulari xiraldir, bitta yoki bir nechta asimmetrik markazga ega. Shuning uchun monosaxaridlar ko'plab fazoviy izomerlarga ega. Tabiiy mahsulotlardan ajratib olingan uglevodlar optik faol birikmalardir.

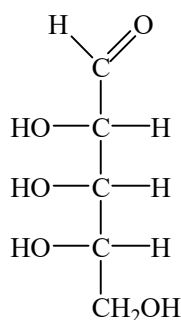
Monosaxaridlar ichida pentozalar va geksozalar, hamda ularning hosilalari keng tarqalgan.

PENTOZALAR.

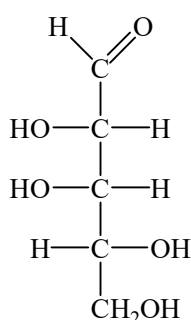
Pentozalardan aldopentozalar tabiatda ko'p uchraydi. Ularning molekulasida 3 ta asimmetrik uglerod atomi mavjud. Shuning uchun $2^3 = 8$ ta fazoviy izomer, 4 juft enantiomer bo'lishi mumkin.



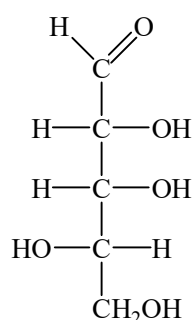
D-riboza



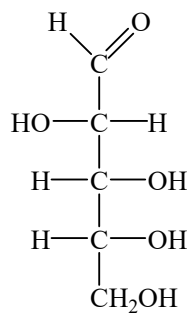
L-riboza



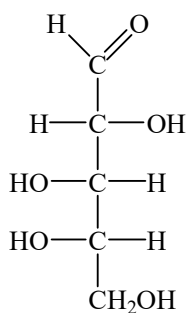
D-liksoza



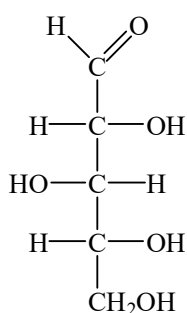
L-liksoza



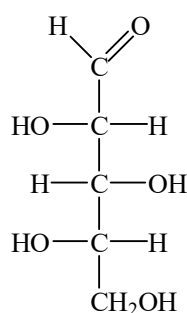
D-arabinoza



L-arabinoza

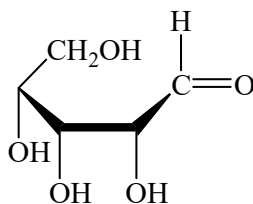
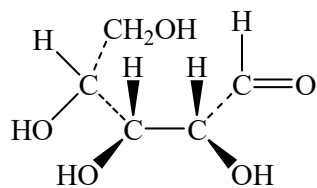


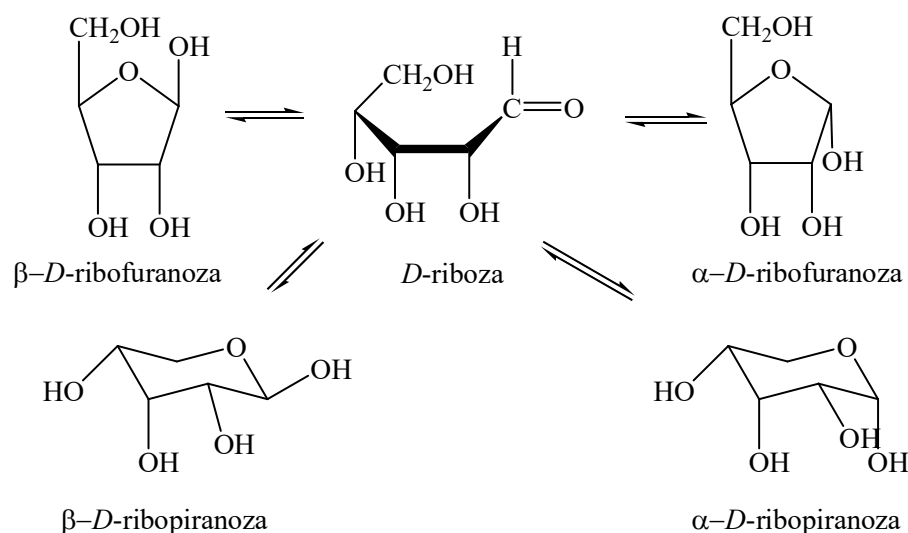
D-ksiloza



L-ksiloza

Molekulaning yanada aniqroq tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:





Aldopentozalar 4- va 5-holatdagi gidroksil guruhlar orqali siklik yarimatsetallar hosil qilishi mumkin. Furanoza sikli hosil bo'lishida 3-4 bog'i atrofiga aylanish sodir bo'ladi. Piranoza sikli hosil bo'lishida bunday aylanish kuzatilmaydi.

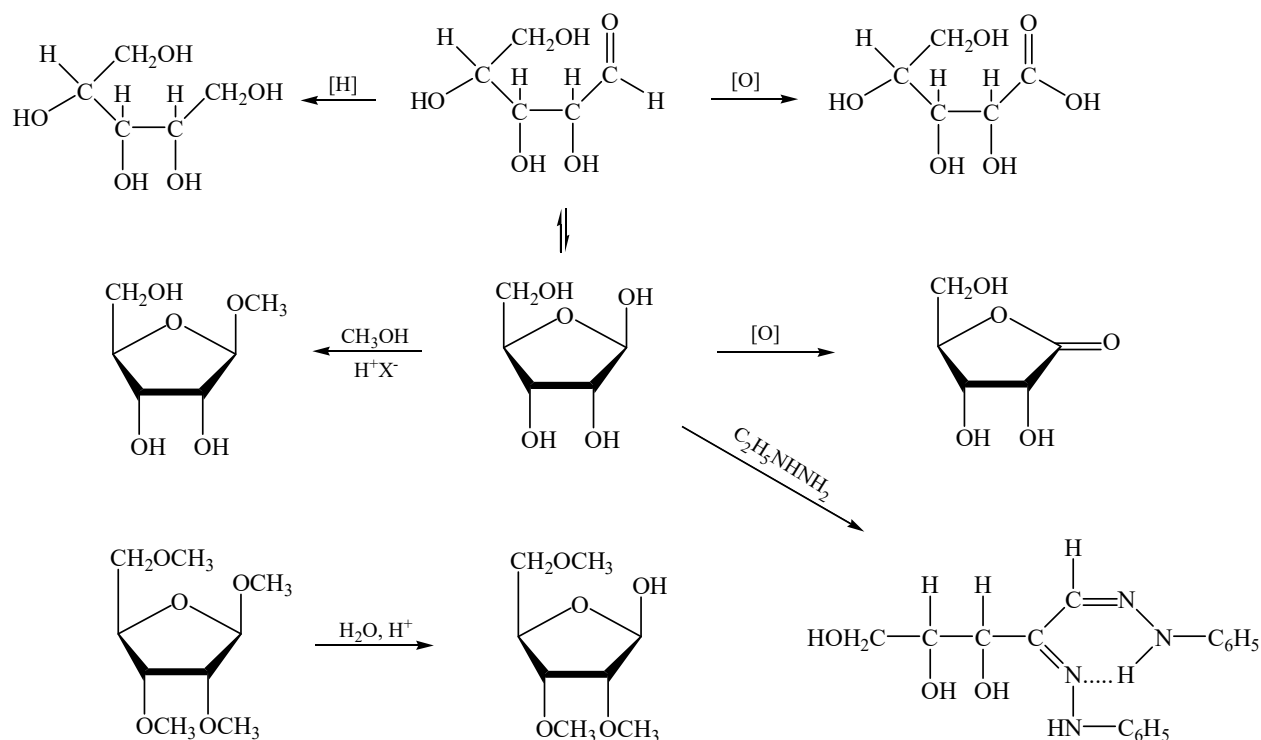
Aldopentozalarning eritmalarida ochiq zanjirli shakl va siklik shakllar o'zaro muvozanatda bo'ladi, ya'ni o'ziga xos tautomer sistema hosil bo'ladi.

Siklik shaklda yangi asimmetrik uglerod atomi paydo bo'ladi. Buning natijasida ikki xil furanoza yoki ikki xil piranoza hosil bo'ladi. Ikki xil siklik izomerlar anomerlar deyiladi. Ular α va β harflari bilan belgilanadi. Molekulaning qaysi α - yoki β -izomerligini aniqlash uchun birinchi ugleroddagi gidroksil guruhni va CH₂OH yoki to'rtinchi ugleroddagi OH guruhni fazoviy holati aniqlanadi. Agar ushbu guruhlar *sis* holatda joylashgan bo'lsa β -izomer bo'ladi, *trans* holatda joylashgan bo'lsa α -izomer bo'ladi. Har bir anomerning o'ziga xos solishtirma optik burish qiymati mavjud.

Aldopentozalar kristall holatda ma'lum bir shaklda mavjud bo'lsa, suvda eritilganda α - va β -izomerlarning miqdori muvozanatga kelgunga qadar tautomer o'zgarishlar kuzatiladi. Buning natijasida solishtirma optik burish qiymati doimiy qiymatgacha o'zgaradi. Ushbu hodisa *mutarotatsiya* deyiladi.

Kimyoviy xossalari. Aldopentozalar aldegidlar va ko'p atomli spirtlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular oksidlanadi, kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi, Feling reaktivi bilan ta'sirlashadi, kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida karbon kislotalar hosil qiladi (lakton shaklida), qaytarilganda besh atomli spirtlar-pentitlarga aylanadi va h.k.

Aldopentozalar alkillanganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Avval birinchi ugleroddagi gidroksil guruh-glikozid yoki yarimatsetal guruh reaksiyaga kirishadi. kuchli alkillovchi reagentlar, masalan dimetilsulfat ta'sirida tetraalkil efirlar hosil bo'ladi. Ushbu efirlardagi birinchi uglerodga birikkan metil guruh oson ajraladi.



Muhim vakillari.

Ksiloza (yog'och shakari) 145°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, optik faol $[\alpha]_D = +93,6^\circ$. Ksilan polisaxaridlari tarkibiga kiradi. Ksilanlar yog'och, kungaboqar pustloqlarida, makkajuxori so'tasida, somonda uchraydi. Ular gidroliz qilinganda ksiloza hosil bo'ladi. *D*-qator monosaxiridlariga kiradi, kristall holatda piranoza shaklida bo'ladi, fazoviy tuzilishi α -anomerga to'g'ri keladi.

α -*D*-ksilopiranoza suvda eritilganda mutarotatsiya kuzatiladi, $[\alpha]_D = +18,8^\circ$ ga teng bo'lgan, 33 % α -anomer tutuvchi muvozanat aralashma hosil bo'ladi.

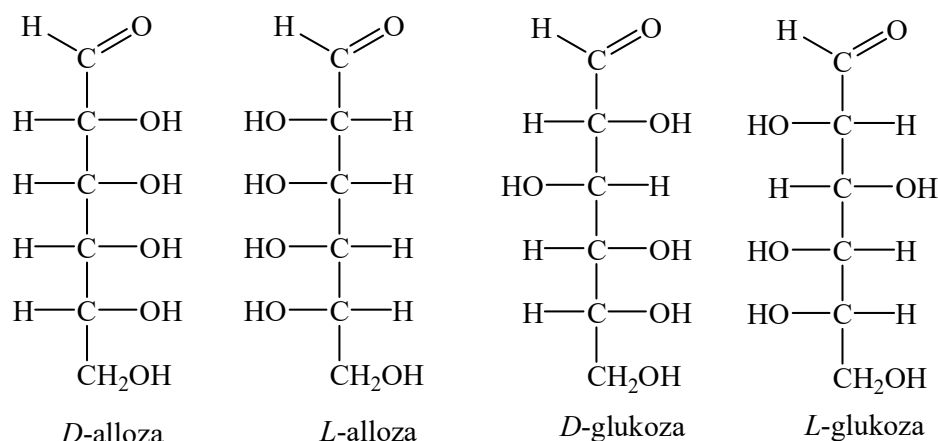
Ksiloza sulfat kislota eritmalarida qizdirilsa degidratlanib geterotsiklik birikma-furfurol hosil bo'ladi.

Riboza 87°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, optik faol $[\alpha]_D = -23,1^\circ$. *D*-qator monosaxiridlariga kiradi, kristall holatda furanoza shaklida bo'ladi, fazoviy tuzilishi β -anomerga to'g'ri keladi. Suvli eritmasida mutarotatsiya kuzatiladi. $[\alpha]_D = -23,7^\circ$ ga teng bo'lgan, 26 % α -anomer tutuvchi muvozanat aralashma hosil bo'ladi.

Riboza muhim tabiiy birikmalardan bo'lgan ribonuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Ribonuklein kislotalarini gidroliz qilib olinadi. Nuklein kislotalar kimyosida nukleozidlar sintezida ishlatiladi. Dezoksiribonuklein kislotalar tarkibida *D*-ribozaning hosilasi 2-dezoksiriboza uchraydi. Ushbu birikma $78-82^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan rangsiz kristallar hosil qiladi, optik faol $[\alpha]_D = -91^\circ$. Kristall holatda furanoza shaklida bo'ladi. Nuklein kislotalar kimyosida nukleozidlar sintezida ishlatiladi.

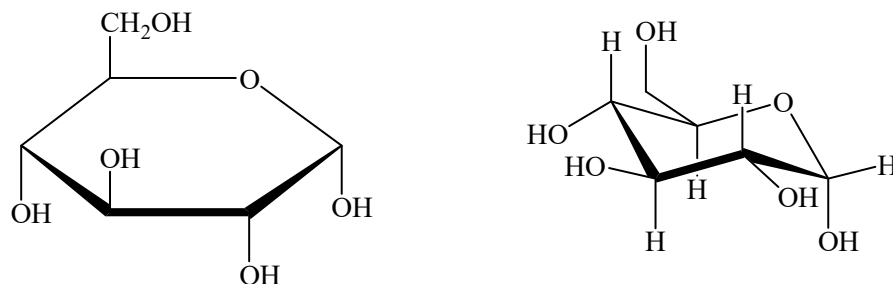
GEKSOZALAR

Geksozalar ham aldogeksozalar va ketogeksozalar shaklida uchraydi. Aldogeksozalar molekulasida to'rtta asimmetrik uglerod atomi mavjud, shuning uchun $2^4 = 16$ ta stereoizomer, yoki 8 juft enantiomer mavjud bo'lishi mumkin.

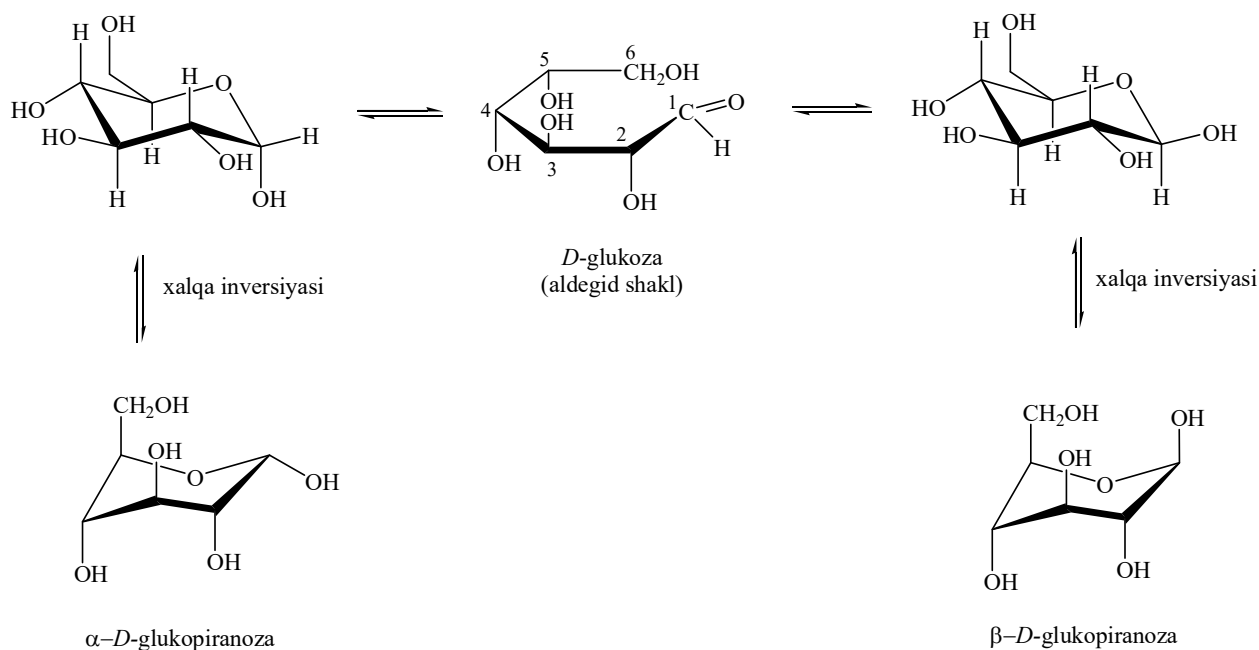


Aldogeksozalar kristall holatda piranoza shaklida bo'ladi, eritmalarida siklik va ochiq shakllarning muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi.

Har bir aldogeksoza molekulasini ikkitadan piranoza va ikkitadan furanoza shakllarida mavjud bo'lishi mumkin. Siklik shakllarni ifodalash uchun E. Fisherning proektsion formulalaridan, yoki yanada mukammalroq bo'lgan U. Xeyorsning perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin. Masalan α -*D*-glyukopiranoza quyidagicha ifodalanadi:



D-glyukoza eritmada xalqali-zanjirli tautomer o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Aldogeksozalar 4- va 5- holatlardagi gidroksil guruhlar orqali siklik yarim atsetallar hosil qilishi mumkin. Bunda tegishli ravishda furanoza (aldogeksozalarda kamroq) va piranoza xalqalari hosil bo'ladi. Xalqali struktura hosil bo'lishida 4-5 uglerod atomlari o'rtasidagi bog' atrofida aylanish sodir bo'ladi.

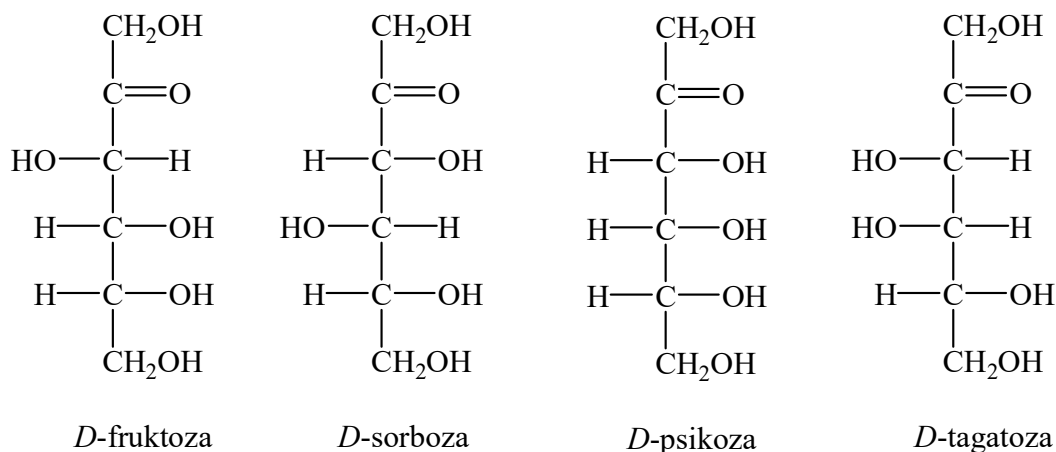


Molekulaning qaysi α - yoki β -izomerligini aniqlash pentozalardagi kabi aniqlanadi. Buning uchun geksozalardagi 4- (furanoza xalqalari uchun) yoki 5-(piranoza xalqalari uchun) holatdagi gidroksil guruhning konfiguratsiyasi aniqlanadi.

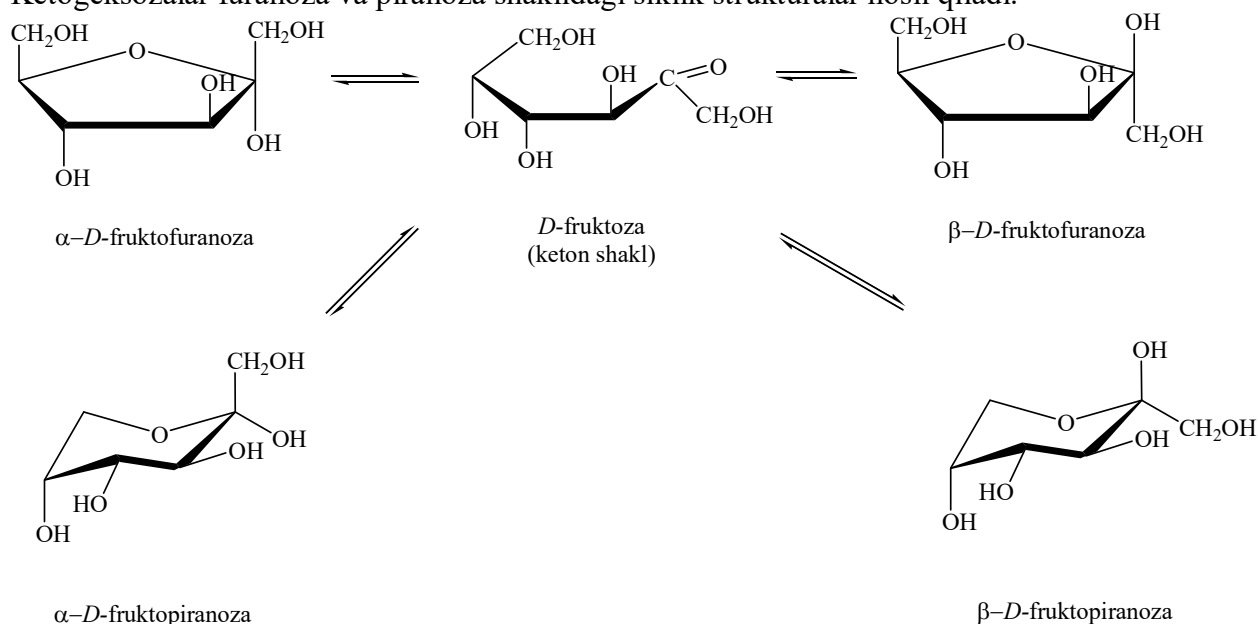
Bukilgan piranoza strukturalarda guruhlarining har xil fazoviy joylashuvi α -konformatsiyani, bir xil fazoviy joylashuvi β -konformatsiyani belgilaydi.

Piranoza strukturalarida inversiya natijasida ikki xil konformer hosil bo'ladi. Ekvatorial joylashgan OH guruhlar ko'proq bo'lgan konformer nisbatan barqaror bo'ladi. Misol uchun D-glyukozaning stereoizomerlari ichida β -D-glyukopiranozaning beshta ekvatorial joylashgan OH guruhlar tutuvchi konformeri barqarorroq bo'ladi.

Ketogeksozalar molekulasida uchta asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lgaligi uchun 8 ta stereoizomer, ya'ni 4 juft enantiomer hosil bo'ladi.



Ketogeksozalar furanoza va piranoza shaklidagi siklik strukturalar hosil qiladi.



Furanoza strukturalarida glikozid OH guruhi va beshinchi ugleroddagi CH₂OH guruh o'zaro *sis*-holatda joylashsa β -shaklni, *trans*- holatda joylashsa α -shaklni belgilaydi.

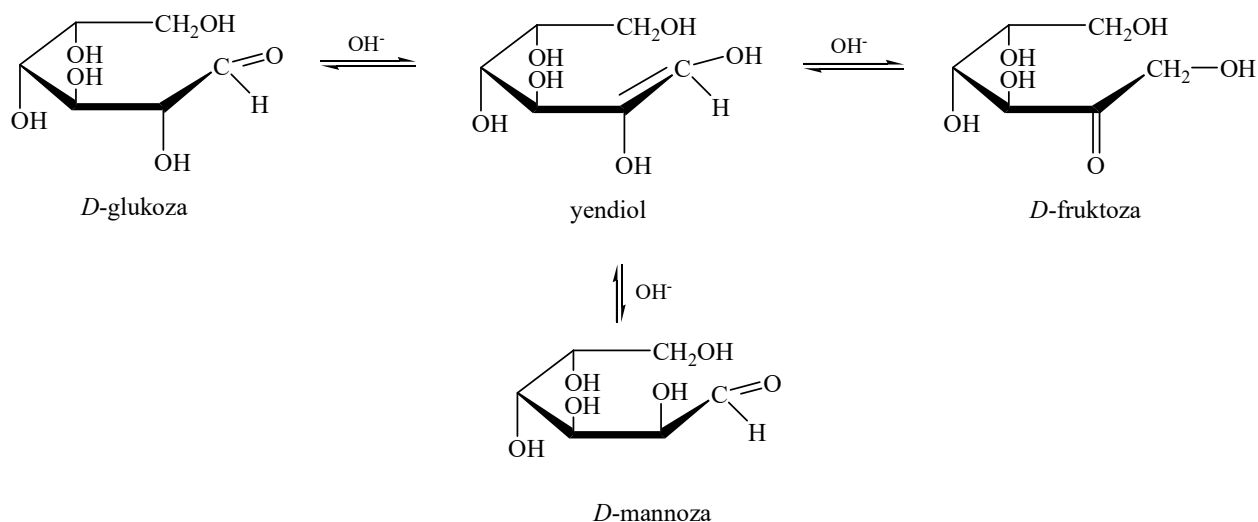
Kreslo ko'rinishidagi piranoza strukturalarida glikozid OH guruhi va beshinchi ugleroddagi OH guruh o'zaro *sis*- holatda joylashsa β -shaklni, *trans*- holatda joylashsa α -shaklni belgilaydi.

Fizik-kimyoviy xossalari.

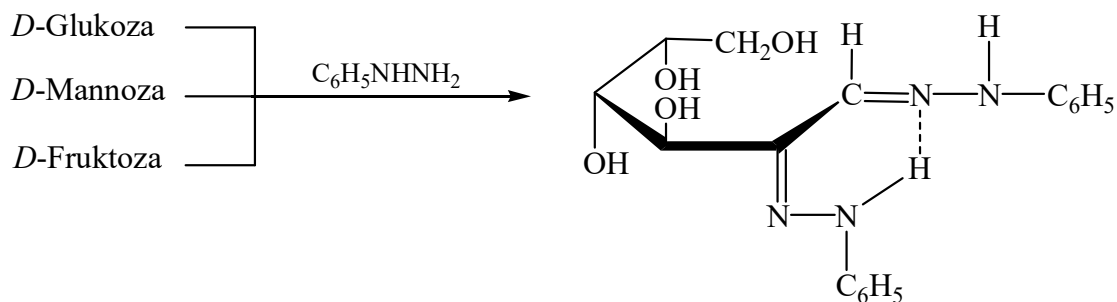
Geksozalar suvda yaxshi eriydigan rangsiz krsitall moddalardir, shirin ta'mga ega.

Chemical reaction showing the oxidation of D-glucose to D-glucuronic acid. The reactant is D-glucose in its cyclic form, and the product is D-glucuronic acid, where the aldehyde group at C1 has been oxidized to a carboxylic acid group (HOOC). The reaction is indicated by an arrow with [O] above it.

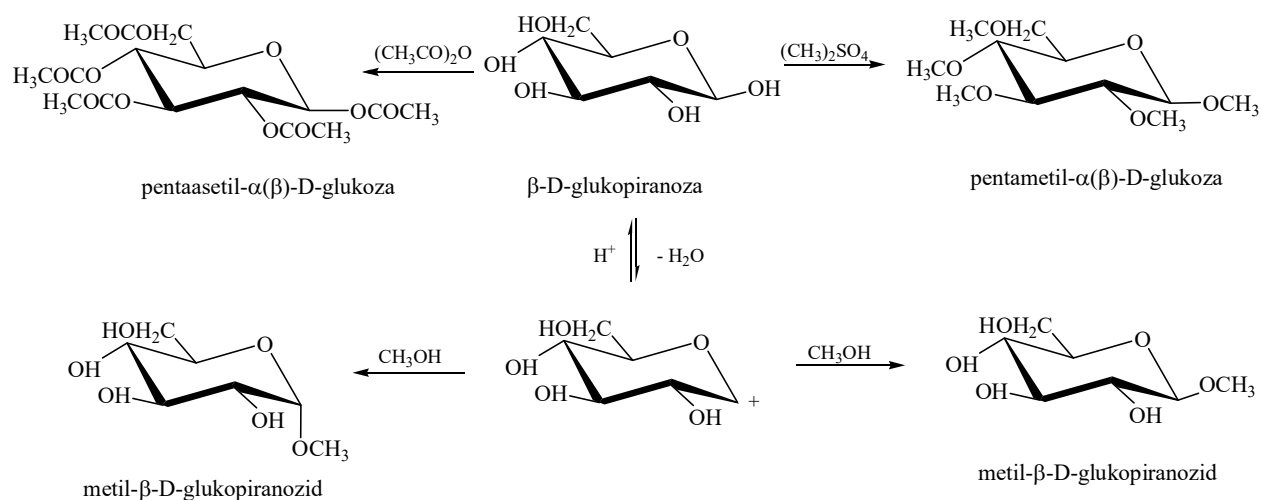
Ishqoriy muhitda aldogeksoza yendiol shakli orqali ketogeksozaga va aksincha izomerlanish kuzatiladi.



Geksozalar fenilgidrazin bilan qizdirilganda yaxshi kristallanadigan sariq tusli birikmalar-ozazonlar hosil qiladi. Epimer geksozalar bir xil ozazonlar hosil qiladi.

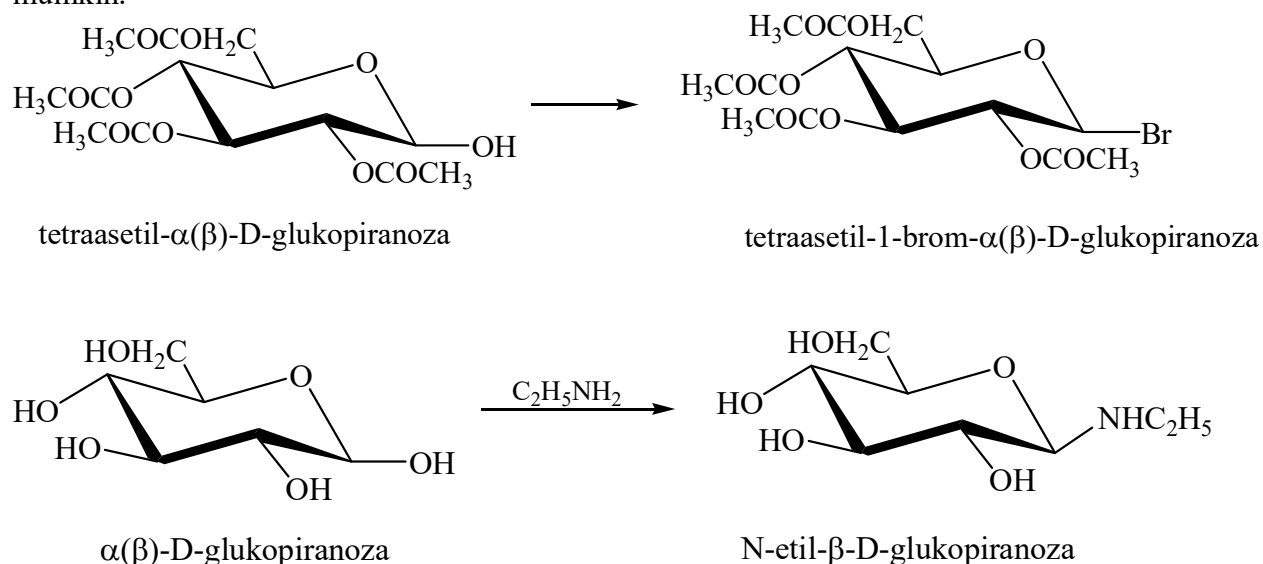


172



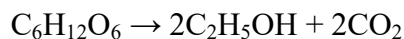
C-O glikozid oson hosil bo‘ladi va parchalanadi. Masalan pentaatsetil-glyukozadagi birinchi atsetil guruh juda oson parchalandi.

Birinchi ugleroddagi gidroksil guruh galogen atomiga, aminoguruhga oson almashinishi mumkin.



Bir qator geksozalar fermentlar ta’sirida parchalanadi. Bunday parchalanish natijasida har xil birikmalar hosil bo‘lishi mumkin. *Zimazalar* deb nomlanuvchi fermentlar aralashmasi ta’sirida parchalanish yoki spirtli bijg‘ish jarayoni muhim amaliy ahamiyatga ega. Zimaza fermentlarini xamirturush zamburug‘lari ishlab chiqaradi.

Spirtli bijg‘ish jarayoni mexanizmi juda murakkab bo‘lib umumiy tarzda quyidagicha ifodalanadi:



Xamirturush zamburug‘larining fermentlari *D*-glyukozani, *D*-mannozani va *D* –fruktozanigina parchalaydi.

Muhim vakillari.

Glyukoza (uzum shakari, dekstroza)- eng ko‘p uchraydigan monosaxarid. Erkin holatda meva sharbatlari tarkibida uchraydi, ko‘plab disaxaridlar va polisaxaridlarning tarkibiy qismi hisoblanadi. Tabiiy manbalardan olingan glyukoza *D*- qatorga mansub. Rangsiz kristallar hosil qiladi, shirin ta’mga ega. Optik faol, eritmalarda mutarotatsiya kuzatiladi.

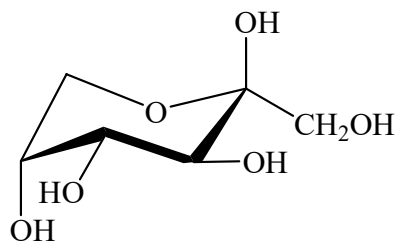
α -D (+) –glyukopiranoza suvli eritmadan kristallanadi, monogidrati 83 °C da, suvsizi 146 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=+112,2^\circ$. β -D-(+)-glyukopiranoza piridindan kristallanadi, 148-150 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=+18,9^\circ$.

Toza glyukoza kartoshka yoki makkajuxori kraxmalini gidroliz qilib olinadi.

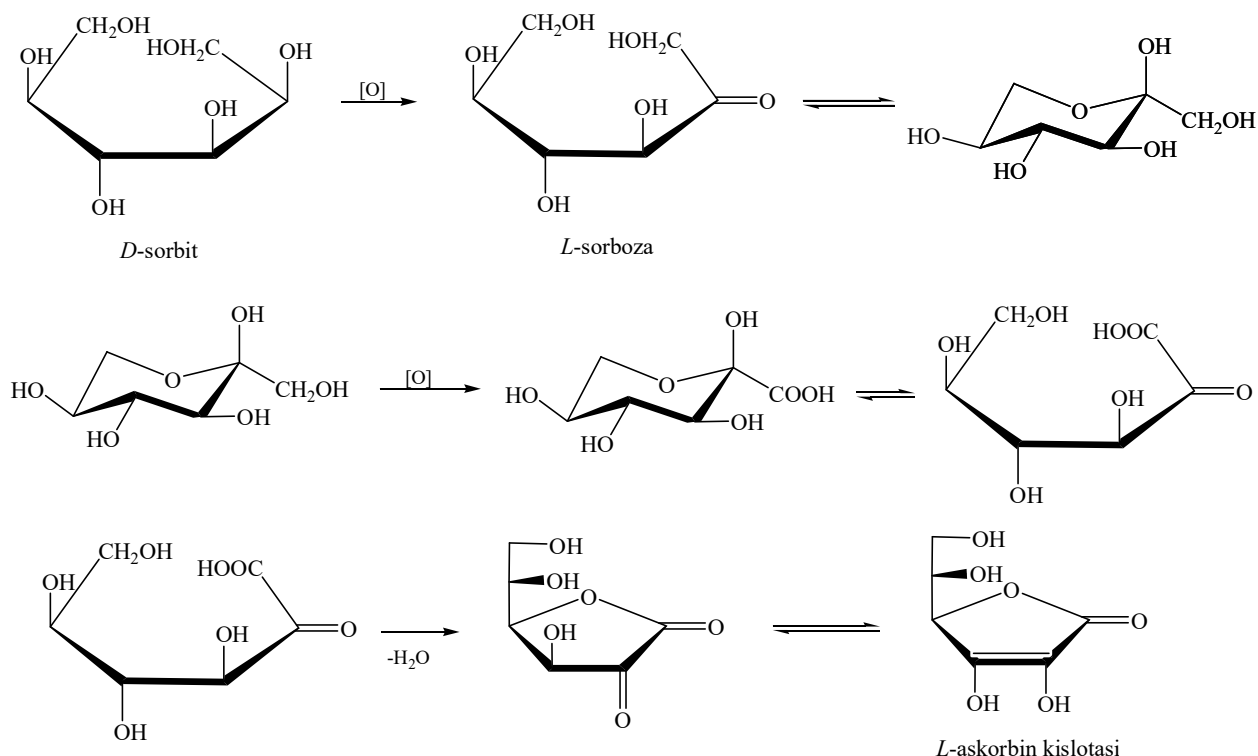
Galaktoza-tabiatta erkin holatda yoki glikozidlar tarkibida uchraydi. Glyukozadan 4-uglerod atomidagi gidroksil guruhning joylashuvi bilan farq qiladi. Optik faol, ham α -, ham β -shakli toza holatda olingan. α -shakli 167 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=+150,7^\circ$, β -shakli 153-155 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=+54,4^\circ$.

Fruktoza (meva shakari, levuloza)-mevalar sharbatlarida keng tarqalgan, ayniqsa asalda juda ko'p. Fruktoza saxarozaning tarkibiy qismi hisoblanadi. Saxarozani gidroliz qilib olinadi.

Tabiiy fruktoza D- qatorga mansub, kristall holatda β -piranoza shaklida bo'ladi, 102-104 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=-133,5^\circ$. Fruktozaning suvli eritmasida mutarotatsiya kuzatiladi, muvozanat aralashmaning solishtirma burish qiymati $[\alpha]_D=-92^\circ$ ga teng. Fruktoza eng shirin monosaxarid hisoblanadi, saxarozadan 1,5 marta, glyukozadan 3 marta shirin.



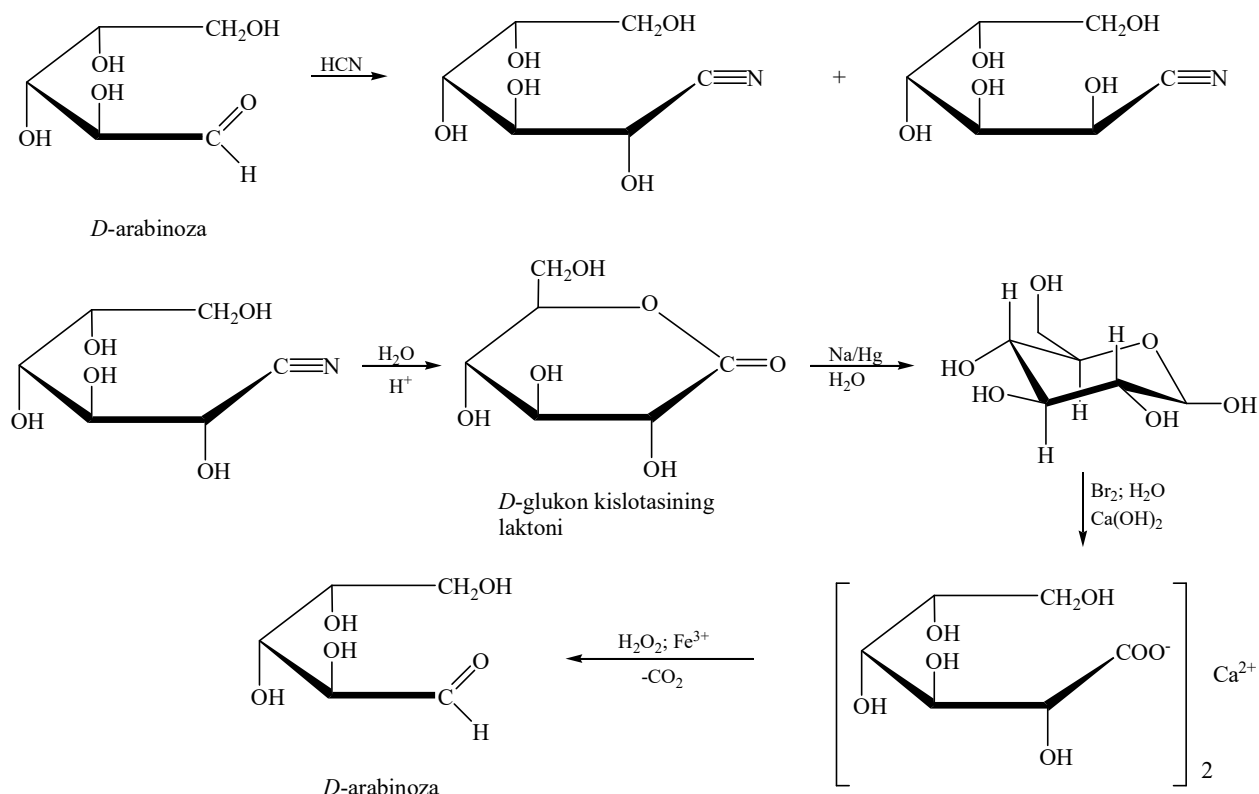
Sorboza-tabiiy mahsulotlar tarkibiga kiradi, L-qatorga mansub. D-sorbitni fermentativ oksidlab olinadi. Kristall holda L-sorboza piranoza shaklida mavjud bo'ladi, suvli eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. L-sorboza askorbin kislotasi olish uchun xom-ashyo hisoblanadi.



L-askorbin kislotasi (2,3-degidro-L-gulon kislotasining γ -laktoni)-nordon ta'mli rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi, 190-192 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D=+23^\circ$.

L-askorbin kislotasi yoki C vitamini muhim biologik faol birikmalardan hisoblanadi, hujayralarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini katalizlaydi. Askorbin kislotasi kuchli qaytaruvchidir.

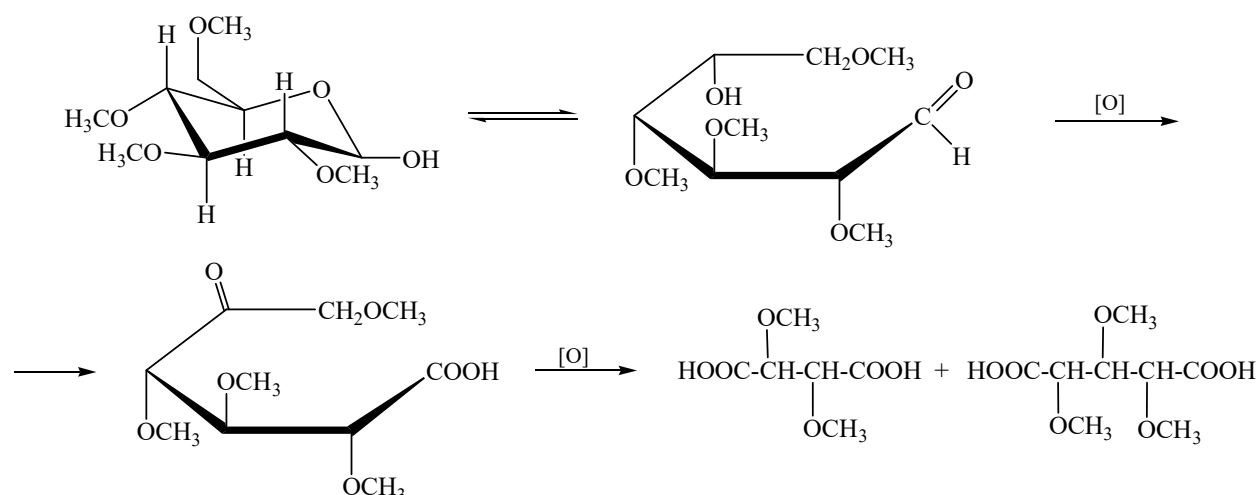
Uglerodlar kimyosida, ayniqsa monosaxaridlarning strukturasini aniqlashda uglerod zanjirini bosqichma-bosqich uzaytirish yoki qisqartirish katta ahamiyatga ega. Bundan tashqari, uglerod zanjirini oksidlash yo‘li bilan parchalash reaksiyalari ham ahamiyatlidir.



Uglerod zanjiri siangidrin metodi bilan uzaytiriladi. Reaksiya davomida ikki xil izomer siangidrin (gidroksinitril) hosil bo‘ladi. Hosil bo‘lgan nitrillar gidroliz qilinadi, keyin qaytariladi (G.Kiliani, E.Fisher). Birinchi nitrildan glyukoza, ikkinchisidan mannoza hosil bo‘ladi.

Uglerod zanjirini qisqartirish uchun aldegid guruhi oksidlanadi, keyin $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$ ta‘sirida dekarboksillanadi (Ruff).

Uglerod-uglerod bog‘ini oksidlab parchalash reaksiyasi metillash va oksidlash yo‘li bilan amalga oshiriladi.



Masalan yuqoridagi reaksiyada tetrametilglyukopiranoza metillanmagan gidroksil guruh bo‘yicha oksidlanadi, keyin C-C bog‘i uziladi. Reaksiya natijasida trimetoksiglutar kislotasi va dimetoksiqahrabo kislotasi hosil bo‘ladi. Bundan metillanmagan gidroksil guruh beshinchi uglerod atomida ekanligi kelib chiqadi. Ushbu metod piranoza yoki furanoza xalqasining o‘lchamini aniqlashda qo‘llaniladi.

DISAXARIDLAR

Disarid molekulasi o'zaro oddiy efir bog'i, yoki glikozid bog'i bilan bog'langan ikkita monosaxarid qoldig'idan iborat, ya'ni disaxaridlar glikozidlar hisoblanadi.

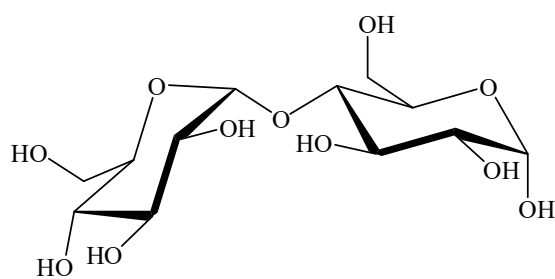
Glikozid bog'lar har xil shaklda hosil bo'lishi mumkin. Odatda glikozid bog'i to'rtinchi uglerod atomi orqali hosil bo'ladi. Ikkinchi monosaxarid qoldig'i bog'lanmagan glikozid gidroksiliga ega bo'lganligi uchun disaxarid qaytaruvchi xossalarni namoyon qiladi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Qaytaruvchi disaxaridlar *maltoza* tipidagi disaxaridlar deyiladi.

Disaxaridlarning ikkinchi turida ikkala monosaxarid qoldig'i o'zaro glikozid gidroksillari orqali (1→1') bog'lanadi. Bunday disaxaridlar qaytaruvchi xossalariga ega emas, chunki ochiq zanjirli karbonil shakl hosil bo'lmaydi. Qaytaruvchi xossaga ega bo'lmagan disaxaridlar *tregaloza* tipidagi disaxaridlarga kiradi.

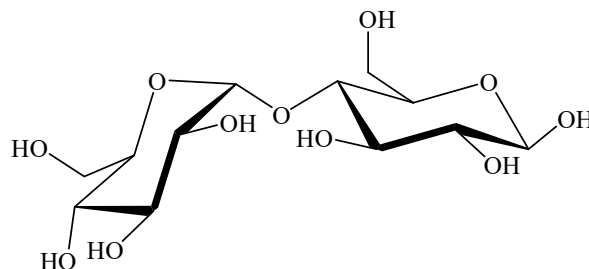
Asosiy vakillari.

Maltoza-oz miqdorda ayrim o'simliklarda uchraydi. Sanoatda kraxmalni fermentativ gidroliz qilib olinadi.

Kristall holatda maltoza α - hamda β -shaklda mavjud bo'ladi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Maltoza molekulasi o'zaro 1→4 tartibda bog'langan ikki molekula glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan, glikozid bog'i α -konfiguratsiyaga ega. Maltoza 4-(α -D-glyukopiranozido)- α - yoki β -D-glyukopiranoza deb nomlanishi mumkin.



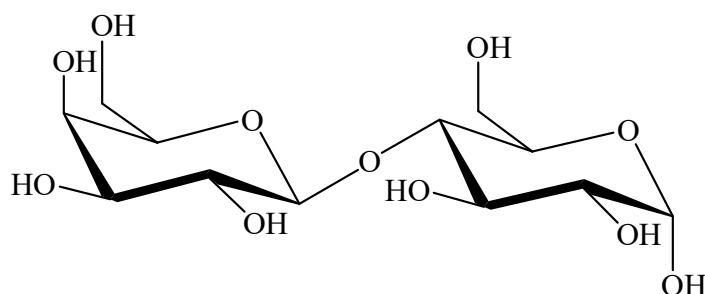
α -maltoza



β -maltoza

α -Maltoza 108 °C da suyuqlanadigan kristall modda, $[\alpha]_D^{20} = +173^\circ$. β -maltoza esa 102-103 °C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D^{20} = +111,7^\circ$. Maltoza suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mga ega. Organizmda glyukozagacha oson fermentativ parchalanadi.

Galaktoza (sut shakari)- sut tarkibida bo'ladi. Laktoza molekulasi galaktoza va glyukoza qoldiqlaridan iborat. Ular o'zaro 1→4 tartibda bog'langan, glikozid bog'i β -konfiguratsiyaga ega. Kristall holatda laktoza α - hamda β -shaklda mavjud bo'ladi, odatda α -shaklda kristallanadi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Laktoza 4-(β -D-galaktopiranozido)- α - yoki β -D-glyukopiranoza deb nomlanishi mumkin.

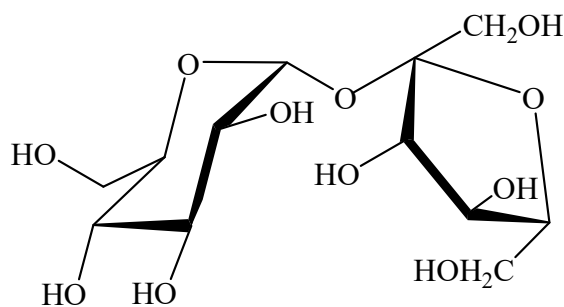


α -laktoza

Laktoza suvda kamroq eriydi, shirinligi saxarozadan 5 marta kam. Laktoza spirtli bijg'ishga uchramaydi, maxsus fermentlar ta'sirida sut kislotasigacha parchalanadi.

Saxaroza (shakarqamish shakari)-birinchi marta shakarqamishdan olingan. Qadimdan ma'lum bo'lgan, Yevropaga 16-asrda olib kelingan. Qand lavlagi tarkibida saxaroza borligi 1747 yilda aniqlangan.

Saxaroza 185 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi, mutarotatsiya kuzatilmaydi $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$. Saxaroza qaytarmaydigan disaxaridlardan hisoblanadi, chunki erkin glikozid gidroksil guruhi yo'q. Saxaroza molekulasini glyukoza va fruktoza qoldiqlardan tashkil topgan, ular 1→4 tartibda bog'langan. Saxaroza 4-(α -D-glyukopiranozido)- β -D-fruktofuranozid deb nomlanishi mumkin.



saxaroza

Saxarozaning suvli eritmasi kislota ishtirokida qaynaguncha qizdirilsa glyukoza va fruktoza aralashmasi (invert shakar, sun'iy asal) hosil bo'ladi.

POLISAXARIDLAR

Polisaxaridlar tabiiy yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, makromolekulalari o'zaro glikozid bog'lar bilan bog'langan monosaxarid monomerlardan tashkil topgan.

Asosiy vakillari.

Kraxmal-o'simliklarda zapas ozuqa sifatida to'planadi, ayniqsa donli o'simliklarda, kartoshkada ko'p miqdorda bo'ladi. Oq yoki biroz sarg'ish tusli kukunsimon modda. Sanoatda kartoshkadan va makkajuxoridan donidan olinadi. Kraxmal 20-100 mkm o'lchamli mikroskopik donachalar hosil qiladi. Suvda bo'kadi, asta sekin gidrolizlanib yopishqoq eritmalar, kleyster hosil qiladi.

Kraxmal bir-biridan tuzilishi bilan farq qiladigan ikki xil polisaxariddan-*amiloza* va *amilopektin*dan tashkil topgan.

Amiloza molekulasini α -glyukoza qoldiqlaridan iborat, glikozid bog'lari α -konfiguratsiyaga ega.

Amiloza makromolekulasi tarmoqlanmagan, fazoviy tuzilishi spiral ko'rinishga ega.

Amilopektin makromolekulasi 6-uglerod atomi orqali tarmoqlangan, molekulyar massasi 100 000 dan 1 000 000 gacha bo'ladi.

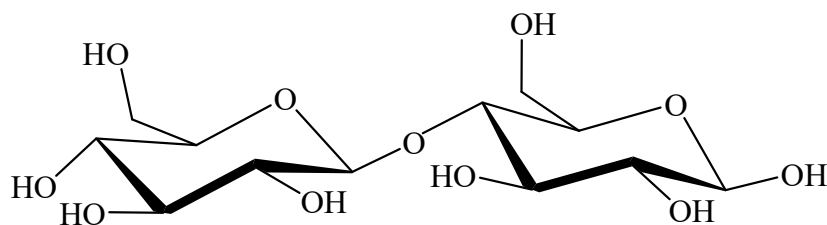
Kraxmal eritmasiga iod eritmasi ta'sir ettirilsa ko'k rang paydo bo'ladi ($\lambda_{\max} = 620-650$ nm).

Ushbu reaksiya iodid-ionlar uchun (yoki kraxmal uchun) sifat reaksiya hisoblanadi.

Kraxmal xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi. Kraxmaldan glyukoza, patoka (sirop), etil spirti, butil spirti, sut kislotasi, limon kislotasi va boshqa mahsulotlar olinadi.

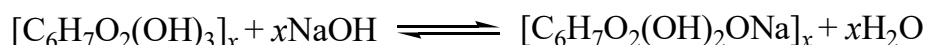
Kraxmal to'qimachilik sanoatida, dori-darmon, yelim va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Sellyuloza-o'simliklarda keng tarqalgan polisaxaridlardan biri. Sellyuloza makromolekulasi asosan β -glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan, struktura birligi takrorlanuvchi β -sellbioza disaxaridi hisoblanadi. Molekulyar massasi 21 000 dan 525 000 gacha.

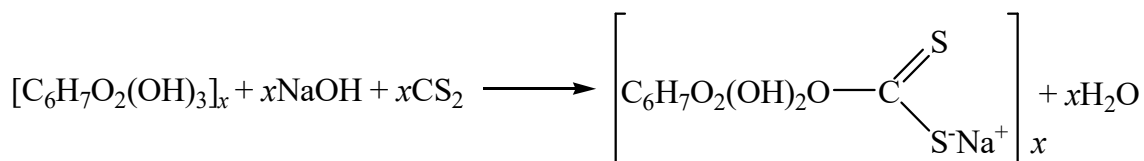


β-sellobioza

Sellyuloza makromolekulasi tarmoqlanmagan, chiziqli tuzilishga ega. Makromolekulalar o‘zaro parallel joylashib tola hosil qiladi. Shuning uchun selluloza suvda bo‘kmaydi va erimaydi, ishqor eritmalarida bo‘kadi. Bu alkoksidlarni hosil bo‘lishi bilan bog‘liq.

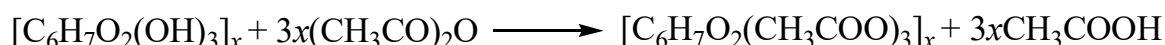


Molekulyar massasi kichikroq selluloza ishqor eritmasida eriydi. Shuningdek, selluloza ikki valentli mis tuzlari va ammoniy gidroksid aralashmasi (Shveyser reaktivi) da ham eriydi. Shveyser reaktivida $[Cu(NH_3)_4]^{2+} 2OH^-$ hosil bo‘lib, u selluloza bilan reaksiyaga kirishadi va mis alkoksidlarni hosil qiladi. Sellyulozaning Shveyser reaktividagi eritmasi kislota bilan neytrallansa selluloza boshqacha modifikatsiyada cho‘kmaga tushadi. Bunday selluloza sun‘iy tola (sun‘iy ipak, mis-ammoniyli ipak) ishlab chiqarish uchun ishlatilishi mumkin. Sellyuloza ishqorda uglerod sulfid ishtirokida oson erib ksantogenatlar hosil qiladi.



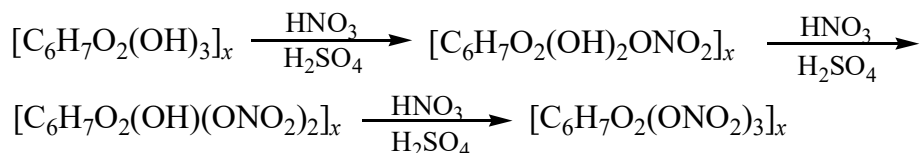
Hosil bo‘lgan eritma (viskoza) kislota bilan neytrallansa selluloza ajralib chiqadi. Viskozani ingichka teshikcha (filera) lar orasidan kuchli kislota eritmasiga o‘tkazib *viskoza tolasi* olinadi. Viskoza yupqa tirqishlardan o‘tkazilib *sellofan* olinadi.

Sellyuloza sirka ангидриди bilan ta’sirlashganda atsetilsellyuloza hosil bo‘ladi.



Atsetilsellyuloza organik erituvchilarda eriydi, sun‘iy tola-atsetat ipak va yonmaydigan kino- va fotoplyonkalar olish uchun ishlatiladi.

Sellyulozaga nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan ishlov berilganda nitrat kislotasining efiri nitrotsellyuloza hosil bo‘ladi. Nitrolash sharoitiga muvofiq har darajada nitrolangan nitrotsellyuloza hosil bo‘ladi.



Nitrotsellyuloza organik erituvchilarda eriydi. Kam nitrolangan selluloza nitrotsellyuloza loklari tayyorlash uchun ishlatiladi. Ko‘proq nitrolangan sellulozadan *kollodiy* - sellulozaning etil spirti va dietil efiri aralashmasidagi eritmasi olinadi. Eritmadan erituvchilar uchirib yuborilsa plyonka hosil bo‘ladi.

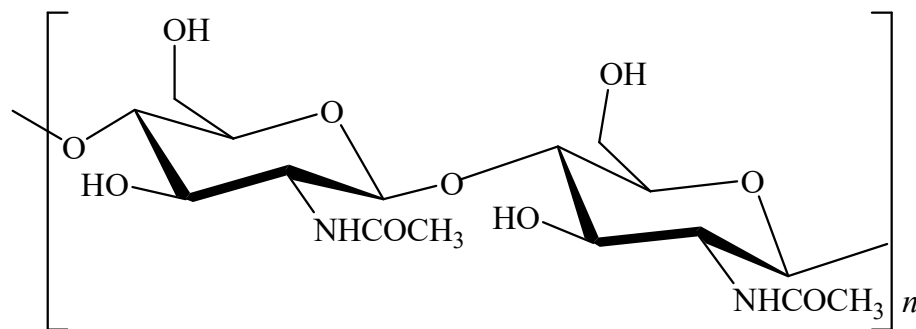
Maksimal darajada nitrolangan selluloza piroksilin deb ataladi va undan tutunsiz porox va boshqa mahsulotlar olinadi.

Sellyuloza sulfat kislota eritmasida gidroliz qilinganda glyukoza hosil bo'ladi. Olingan glyukozadan etil spirti (gidroliz spirti) olinadi.

Odam organizmida sellulozani parchalaydigan fermentlar mavjud bo'lmaganligi uchun selluloza parchalanmaydi.

Xitin-aminopolisaxarid bo'lib, hasharotlar va qisqichbaqasimonlarning muguz qatlamini tashkil qiladi. Xitin ayrim zamburug'larning hujayra devorlarida ham mavjud.

Tuzilishi va xossalari jihatdan xitin sellulozaga o'xshaydi. Monomeri 2 holatda gidroksil guruh o'rniga atsetilaminoguruh tutuvchi β -glyukoza (N-atsetilglyukozamin) hisoblanadi.

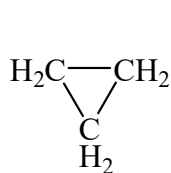


Xitin suvda, kislotalarda va ishqorlarda erimaydi, chumoli kislotasida kam eriydi. Qaynoq ishqor eritmasida deatsetillanib *xitozan* aminopolisaxaridi hosil bo'ladi.

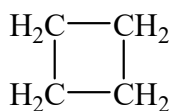
SIKLOALKANLAR VA SIKLOALKENLAR

Sikloalkanlar xalqaning o'lchami, xalqalar soni va xalqalarning o'zaro birikish turiga qarab sinflanadi.

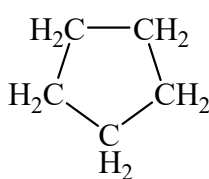
Monotsiklik sikloalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga *siklo-* old qo'shimchasi (prefiksi) qo'shib yasaladi.



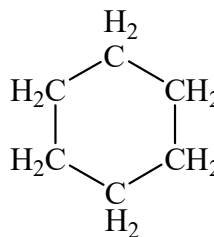
siklopropan



siklobutan



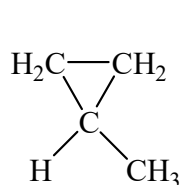
siklopentan



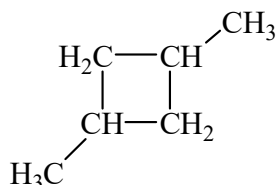
siklogeksan

Siklopropan va siklobutan ba'zan kichik xalqali sikloalkanlar ham deyiladi. Xalqadagi uglerod atomlari soni 6 tadan ko'p bo'lishi ham mumkin. Xalqada 14 tadan ko'p uglerod atomi tutuvchi sikloalkanlar makrotsiklik sikloalkanlar deyiladi. Xalqadagi qo'shbo'g'lar alkenlar va alkadienlar kabi belgilanadi.

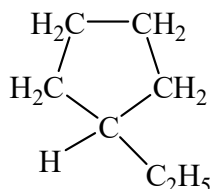
Monotsiklik sikloalkanalar almashingan sikloalkanlar hosil qiladi. Agar o'rinbosar bittadan ortiq bo'lsa uglerod atomlari raqamlanadi.



metilsiklopropan



1,3-dimetilsiklobutan

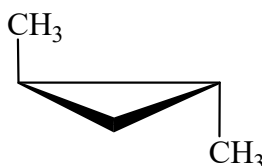


etilsiklopentan

Ikkialmashingan planar sikloalkanlarda o‘rinbosarlar har xil fazoviy joylashishi mumkin. O‘rinbosarlar xalqa tekisligining bir tomonida (*sis*-izomer) yoki qarama-qarshi tomonida (*trans*-izomer) joylashadi.

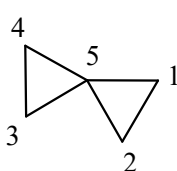


sis-dimetilsiklopropan

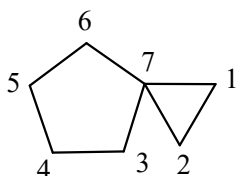


trans-dimetilsiklopropan

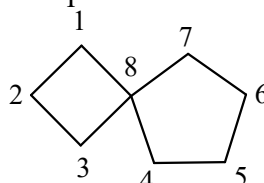
Ikkita umumiy xalqali sikloalkanlar *bitsiklik sikloalkanlar* deyiladi. Agar ikkita xalqa bitta umumiy uglerod atomiga ega bo‘lsa, bunday birikmalar spiroalkanlar deb yuritiladi.



spiro[2.2]pentan



spiro[2.4]geptan



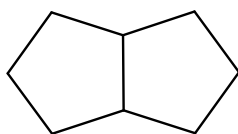
spiro[3.4]oktan

Spiroalkanning nomi tegishli alkan nomidan keltirib chiqariladi va kvadrat qavs ichida umumiy (bog‘lovchi) uglerod atomining ikkala tomonida nechtdan uglerod atomi mavjudligi raqamlar bilan ko‘rsatiladi. Spiroalkan molekulasida xalqalar o‘zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashgan. Bunday joylashuv umumiy uglerod atomining sp^3 -gibridlanishi bilan belgilanadi. Spiroalkanlardagi uglerod atomlari doim kichik xalqadan boshlab, umumiy uglerod atomi oxirida raqamlanadi.

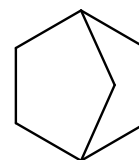
Agar ikkita xalqa ikkita va undan ortiq umumiy uglerod atomiga ega bo‘lsa, bunday birikmalar *bitsikloalkanlar*, ba‘zan *ko‘prikchali uglevodorodlar* ham deyiladi. Chunki bitta xalqaning ikkita uglerod atomi go‘yoki, ko‘prik hosil qiladi.



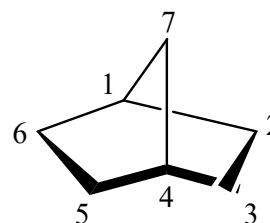
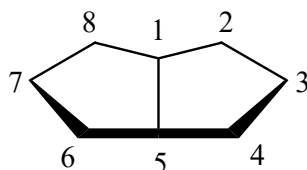
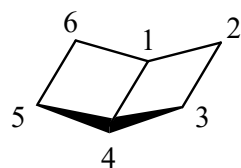
bisiklo[2.2.0]geksan



bisiklo[3.3.0]oktan

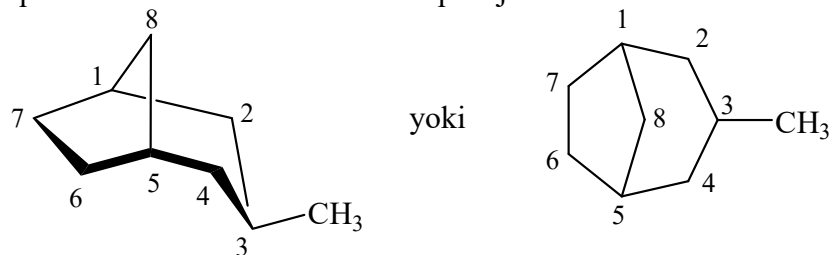


bisiklo[2.2.1]geptan



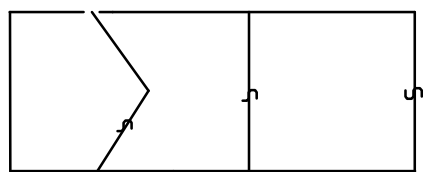
Bitsikloalkanni nomlashda kvadrat qavs ichida uchta raqam ko'rsatiladi. Birinchi va ikkinchi raqam umumiy (bog'lovchi) atomlarning ikkala tomonidagi uglerod atomlarini sonini, uchinchi raqam esa ko'prikchadagi uglerod atomlari sonini bildiradi. Almashingan bitsikloalkanlarni nomlash uchun dastlab bitsikloalkanning asosiy xalqasi bog'lovchi uglerod atomidan boshlab raqamlanadi, keyin ko'prikchadagi uglerod atomlari raqamlanadi. Raqamlash birinchi bog'lovchi atomdan uzunroq yo'l bilan ikkinchisiga tomon amalga oshiriladi.

Uchta va undan ortiq xalqali sikloalkanlar bo'lishi ham mumkin. Bunday birikmalar molekulasida bir nechta ko'prikcha bo'ladi. Ularni nomlash ancha qiyin. Tri-, tetra yoki penta-qo'shimchalari sikloalkanni ochiq zanjirli

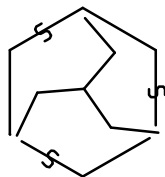


3-metilbisiklo[3.2.1]oktan

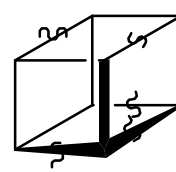
birikmaga aylantirish uchun uzish kerak bo'lgan bog'larning sonidan kelib chiqadi. Bunday bog'lar formulada ~ belgisi bilan ifodalanadi.



trisiklononan

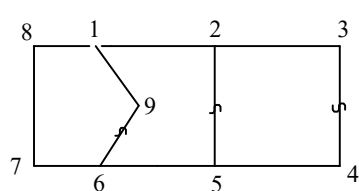


trisiklodekan

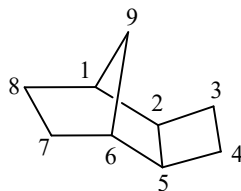


pentasiklooktan
(kuban)

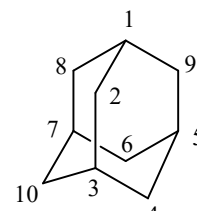
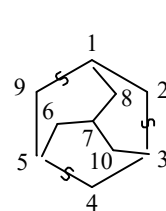
Bunday murakkab birikmalarni to'g'ri nomlash uchun asosiy xalqani va asosiy (uglerod soni ko'p bo'lgan) ko'prikchani tanlab olish zarur. Kvadrat qavs ichida dastlab asosiy xalqani va asosiy ko'prikchani tashkil qiluvchi bitsiklga tegishli uchta raqam ko'rsatiladi. Keyingi raqamlar boshqa ko'prikchalardagi uglerod atomlarining sonini ko'rsatadi. Bunda ba'zan qaysi uglerod atomlari ko'prikcha bilan bog'langanligini ko'rsatib qo'yish kerak. Shuning uchun asosiy bitsikl yuqoridagi qoida bo'yicha raqamlanadi, ko'prikcha bilan bog'langan uglerod atomlari ko'prikchadagi uglerod atomlarini sonini ifodalovchi raqam bilan birga yoziladi. Masalan,



trisiklo[4.2.1.0^{2,5}]nonan



trisiklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan,
(adamantan)

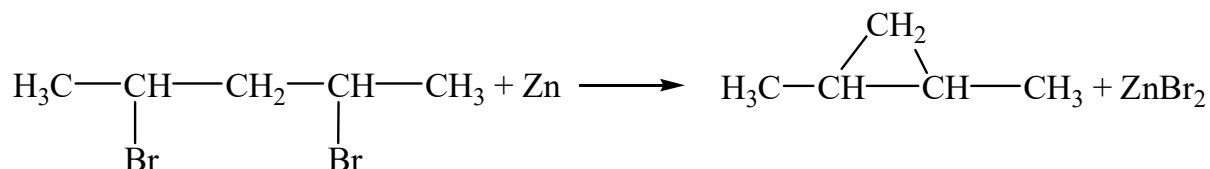


Adamantanda asosiy xalqa sakkiz a'zolidir.

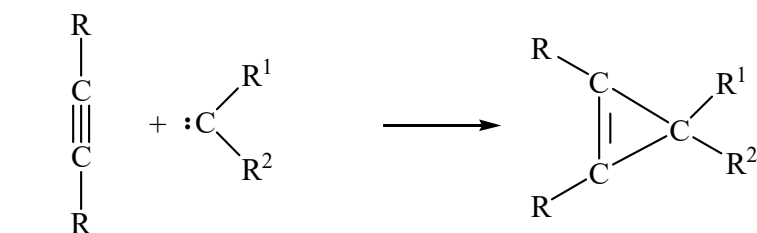
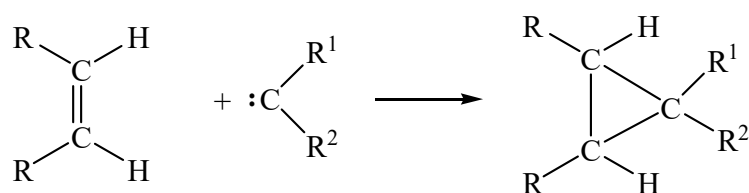
C_nH_n tarkibli uglevodorodlar o'ziga xos fazoviy tuzilishga ega. Ularning fazoviy tuzilishi har xil ko'p yonli shakllarga, masalan kubga, tetraedrga va b. to'g'ri keladi. Bunday tuzilishli birikmalar poliedrlar deyiladi. Ularning aksariyati hali sintez qilinmagan.

SIKLOPROPANLAR VA SIKLOPROPENLAR

Siklopropanlar 1,3-digalogenalkanlarga aktiv metallar ta'sir ettirib olinadi. ushub reaksiyani Vyurs reaksiyasining ichki molekulyar shakli deb qarash mumkin.

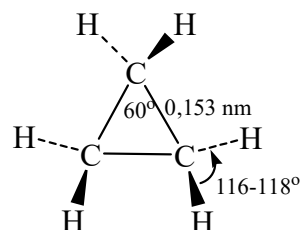


Siklopropanlarni olishning ikkinchi usuli karbenlarga alkenlar yoki alkinlarning birikishi (siklobirikish) dir. karbenlar bevosita reaksiyon muhitning o'zida diazalkanlardan yoki galogenalkanlardan hosil qilinadi.



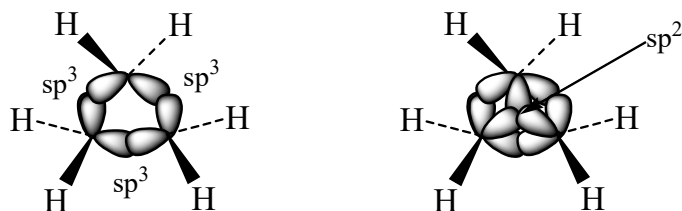
Fizik xossalari

Siklopropanlar va siklopropenlar suvda erimaydigan rangsiz gazsimon moddalar yoki suyuqliklardir. Siklopropan molekulasida muntazam uchburchak shakliga ega. H-C-H burchagi odatdagidan ancha katta.



Siklopropan xalqasi hosil bo'lishida tetraedrik burchaklar 60° gacha kichrayishi kerak, buning natijasida valent burchaklar kuchlanishi ortadi. 1885 yilda A.Bayer siklopropaning yuqori reaksiyon qobiliyatini aynan valent burchaklarning kuchlanishi bilan tushuntirgan (*Bayerning kuchlanish nazariyasi*).

Siklopropandagi bog'larning tabiati propan va propendagi bog'larda farq qiladi. Siklopropanda sp^3 -gibridlangan orbitallarning qoplanishi orqali C-C bog'i hosil bo'lishida faqat qisman qoplanish bo'lish mumkin. Natijada bukilgan orbitallar ("banansimon bog'lar") hosil bo'lishi mumkin.



siklopropan molekulasida bog'larning hosil bo'lishi

Agar siklopropandagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda deb faraz qilinsa, bog'lar p -orbitallarning qisman qoplanishidan hosil bo'ladi va xalqaning markazida sp^2 -gibridlangan orbitallar o'zaro ta'sirlashadi. Siklopropan bog'larining hosil bo'lishida gibridlanmagan atom orbitallari qatnashadi deb taxmin qilish ham mumkin. Siklopropan bog'larining hosil bo'lishida p -orbitallarning ishtirok etishini ularning IE larini nisbatan past bo'lishi ham tasdiqlaydi, propanda IE 11,5 eV ga, siklopropanda 10,5 eV ga, propenda esa 9,7 eV ga teng.

Sikloalkanlarning yonish issiqliklari taqqoslanganda siklopropan siklogeksanga nisbatan bitta CH_2 guruh uchun eng ko'p issiqlik farqiga ega ekanligini ko'rish mumkin, ya'ni siklopropandagi C-C bog'i siklogeksandagiga qaraganda kamroq energiyaga ega.

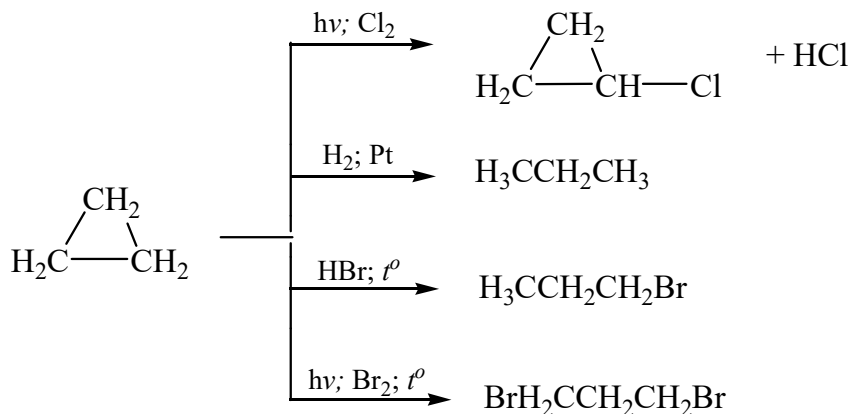
Sikloalkan	Yonish issiqligi, kJ/mol	Siklogeksanga nisbatan energiya farqi, kJ/mol
Siklopropan	697,1	38,5
Siklobutan	686	27,4
Siklopentan	664	5,4
Siklogeksan	658,6	-
Siklogeptan	662,3	3,7

Kimyoviy xossalari

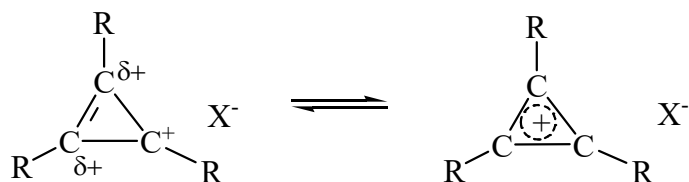
Siklopropanlar reaksiyalarda ikki xil kimyoviy xossalarni namoyon qiladi; alkanlar kabi vodorod atomining almashinishi bilan va alkenlar kabi birikish, ya'ni xalqaning ochilishi bilan boradigan reaksiyalariga kirishadi.

Reaksiyaning yo'nalishi reagentning tabiatiga, hamda temperaturaga bog'liq.

Siklopropanlar juda beqaror birikmalar bo'lib, oson polimerlanadi. Uchala uglerod atomiga o'rinbosarlar biriktirilsa siklopropanlarning barqarorligi ortadi.



Siklopropanlarning o'ziga xos reaksiyalaridan biri barqarorlashgan karbokatyon-siklopropanilium-kationining hosil bo'lishidir.



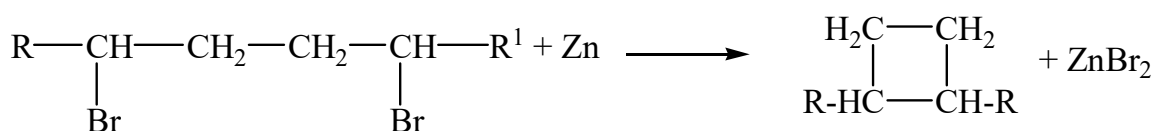
Siklopropeniliy-kationi eng sodda siklik bog‘langan sistema hisoblanadi va ochiq zanjirli analogi-allil-kationiga qaraganda barqaror.

Muhim vakillari

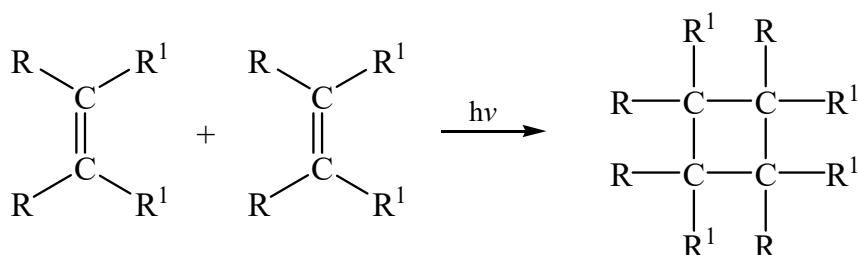
Siklopropan-rangsiz gazsimon modda, $-34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi. 1,3-dibrompropandan olinadi. Siklopropan tibbiyotda umumiy anesteziya uchun ishlatiladi.

SIKLOBUTANLAR, SIKLOBUTENLAR VA SIKLOBUTADIENLAR

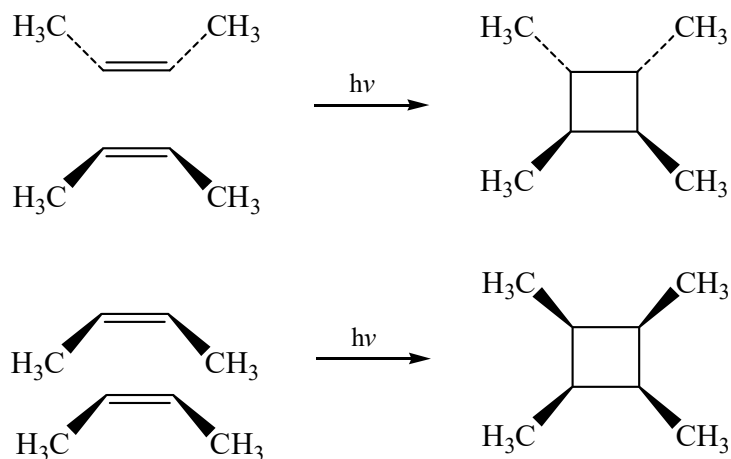
Siklobutanlarni bir necha xil usul bilan ochiq zanjirli birikmalardan olish mumkin. Masalan, 1,4-digalogenalkanlarni va 1,4-digalogenalkenlarni aktiv metallar ta’sirida sikllash, almashingan alkenlarni siklodimerlash reaksiyalari ma’lum.



Ikki molekula alkenning siklobirikishi [2+2] faqat UB-nurlar bilan yoritib turilganda ketadi. Qizdirish natijasida reaksiya bormaydi. alken molekulasini qo‘zg‘olgan holatda reaksiyaga kirishadi.

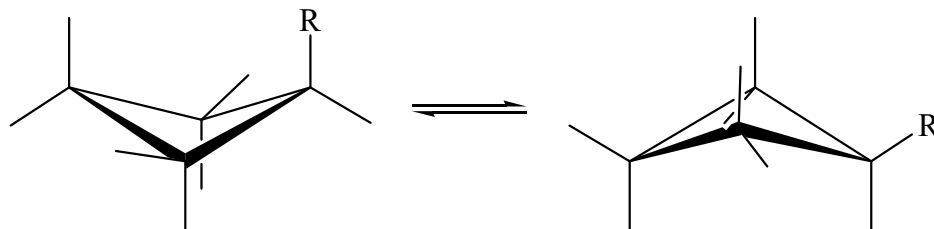


Aksariyat hollarda ushbu reaksiya peritsiklik reaksiya sifatida qaraladi. Masalan, *sis*-buten-2 dan ikki xil 1,2,3,4-tetrametilsiklobutan hosil bo‘ladi, chunki butenning ikkita molekulasini siklobirikish reaksiyasida ikki xil holatda bo‘lishi mumkin.



Fizik xossalari va tuzilishi

Eng sodda siklobutanlar rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir, suvda erimaydi. Siklobutan molekulasini kvadrat shakliga ega, C-C bog'lari odatdagidan uzunroq (0,157 nm). Siklobutan xalqasidagi to'rtta uglerod atomi bitta tekislikda yotmaydi. Bunday noplanarlik vodorod atomlarining yoki o'rinbosarlarning ichki molekulyar itarilishidan kelib chiqadi va ko'p jihatdan tuzilishga bog'liq. Bitta uglerod atomi tekislikdan 25-30° ga chiqishi mumkin. Bu monoalmashingan siklobutanlar ikki xil konformatsiyada bo'lishini ko'rsatadi.

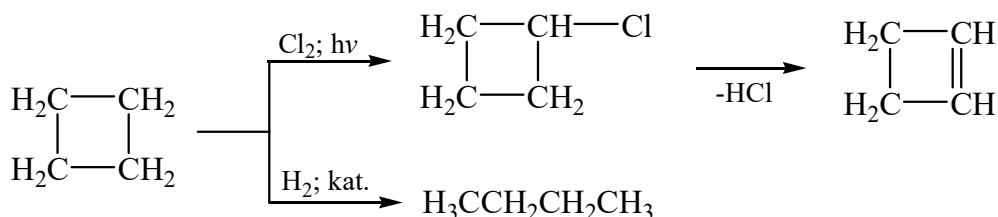


PMR metodi asosida konformatsiyalar orasidagi tez muvozanat qaror topishi tasdiqlangan. Ushbu muvozanatni faqat past temperaturalardagina to'xtatish mumkin.

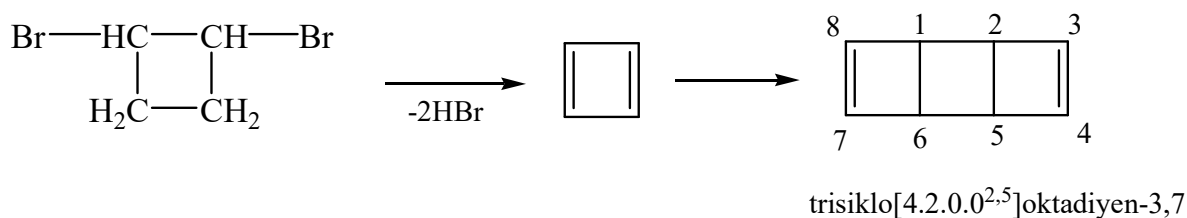
Siklobutanda valent burchaklar siklopropanga qaraganda kamroq kuchlangan, atom orbitallari ko'proq bir-biri bilan qoplanishi mumkin, shuning uchun siklobutan xalqasi nisbatan barqaror.

Kimyoviy xossalari

Siklobutan va uning almashingan hosilalari ko'p jihatdan alkanlarga o'xshaydi. Ular asosan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Siklobutan xalqasining ochilishi bilan boradigan reaksiyalar, masalan katalitik gidridlash reaksiyalari ham ma'lum.



Siklobutadien o'ziga xos kimyoviy xossalarga ega. Ushbu moddaning reaksiya qobiliyati juda yuqori bo'lganligi uchun toza holda ajratib olib bo'lmaydi. Siklobutadien hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarda faqat uning dimerlanish mahsulotlari chiqadi.

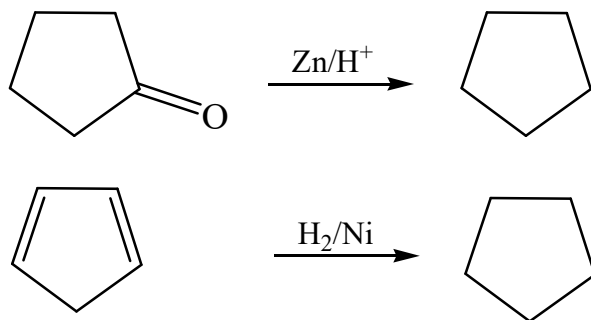


Muhim vakillari

Siklobutan-rangsiz gazsimon modda, 12,5 °C da qaynaydi, 1,4-dibrombutandan olinadi. siklobutan organik sintezda qo'llaniladi.

SIKLOPENTANLAR, SIKLOPENTENLAR VA SIKLOPENTADIENLAR

Siklopentan va uning gomologlari ayrim neftlar (naftenlar) tarkibiga kiradi. Sintetik yo'l bilan kislorodli birikmalarini qaytarib yoki to'yinmagan hosilalarini gidridlab olinadi.



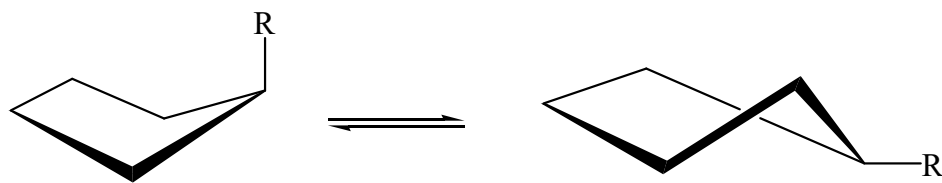
Siklopentadien toshko‘mirni qayta ishlash mahsulotlaridan yoki neftni piroliz mahsulotlaridan olinadi.

Ayrim dikarbon kislotalarining kondensatsiya reaksiyalarida siklopentan xalqasi hosil bo‘ladi.

Fizik xossalari va tuzilishi

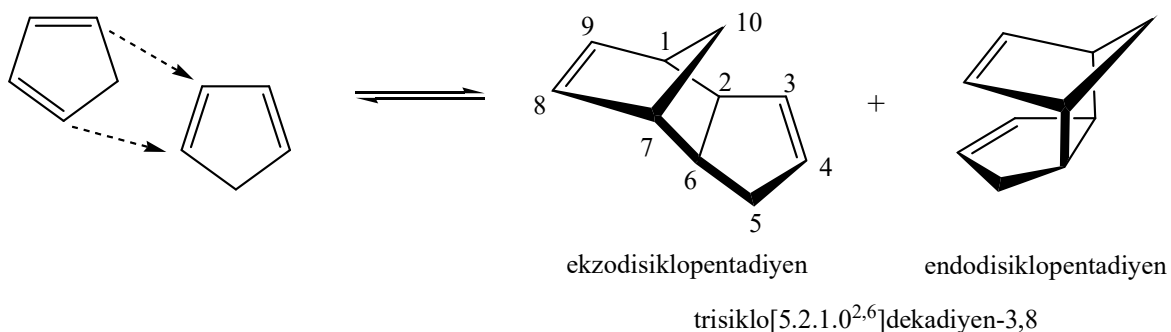
Siklopentanlar va ularning to‘yinmagan hosilalari o‘ziga xos hidli rangsiz suyuq moddalardir, suvda erimaydi.

Siklopentan molekulasini to‘g‘ri beshburchak shakliga ega. Ichki burchak kattaligi 108° ni tashkil qiladi, ya‘ni tetraedrik burchakka yaqin. Lekin siklopentan xalqasi noplanar tuzilishga ega. Vodorod atomlari orasidagi o‘zaro itarilish kuchlari ta‘sirida xalqadagi ikkita uglerod atomi xalqa tekisligidan tashqariga chiqadi. Alohida uglerod atomlari qat‘iy joylashmagan, xalqa go‘yoki to‘lqinsimon harakat qilayotganga o‘xshaydi.

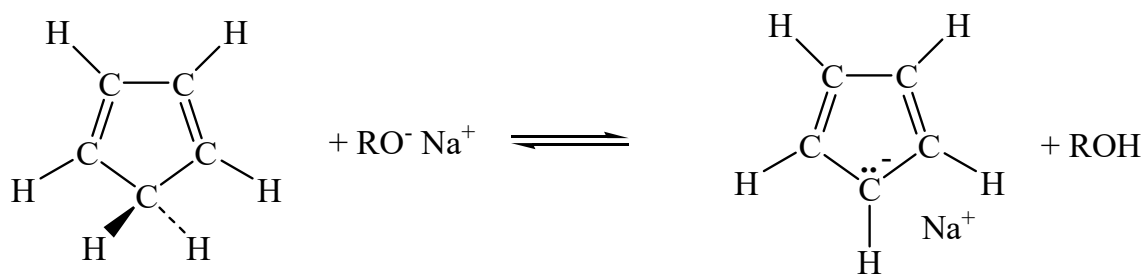


Kimyoviy xossalari

Siklopentan alkanlarga xos, siklopenten alkenlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Siklopentadien faol dien-1,3 hisoblanadi, dien sintezi reaksiyalariga, jumladan dimerlanish reaksiyasiga oson kirishadi.



Ditsiklopentadien odatdagi sotuvga chiqariladigan shakli bo‘lib, undan siklopentadien 200-250 $^\circ\text{C}$ gacha qizdirib olinadi. Ditsiklopentadien to‘yinmagan tritsiklik ko‘prikchali birikma hisoblanadi, ikki xil fazoviy izomer shaklida, ya‘ni *ekzo*- va *endo*- shakllarida mavjud bo‘ladi. Siklopentadien CH-kislota xossasiga ega ($\text{pK}_a \approx 15$). Konsentrlangan ishqor eritmalari va alkoksidlari ta‘sir ettirilsa tuzlar - siklopentadienidlar hosil qiladi.



Siklopentadienid-ion (bog‘langan) tutash karbanion bo‘lib, uning barqarorligi π -elektronlarning siklik delokallanishiga bog‘liq. Siklopentadienidlar kuchli nukleofil reagentlardir, oson oksidlanadi. O‘zgaruvchan valentli metallarning siklopentadienidlari *metallotsenlar* yoki *sendvich birikmalar* deyiladi.

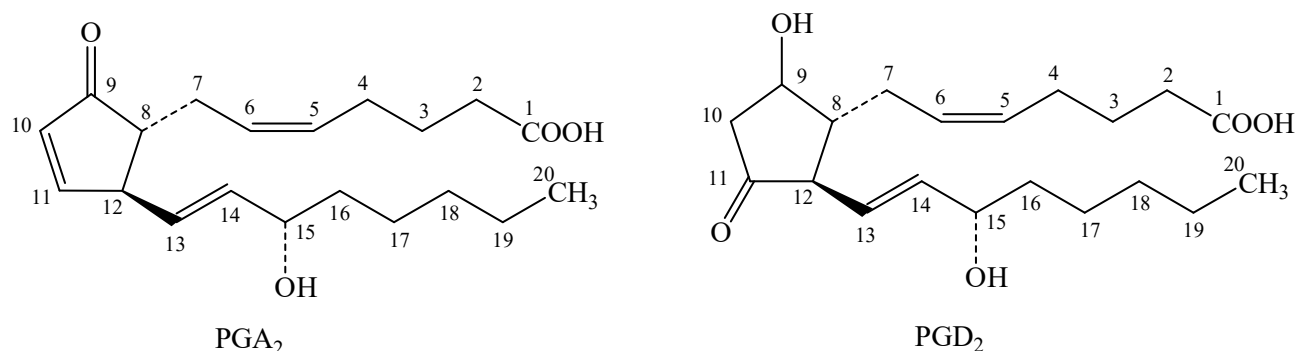
Muhim vakillari

Siklopentan-rangsiz suyuqlik, 49,5 °C da qaynaydi. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan olinishi mumkin. Laboratoriya sharoitida siklopentadienni gidridlab olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

Siklopenten-rangsiz suyuqlik, 44,2 °C da qaynaydi. Siklogeksanolni degidratlab olinadi. Organik sintezda siklopentan hosilalarini olish uchun ishlatiladi.

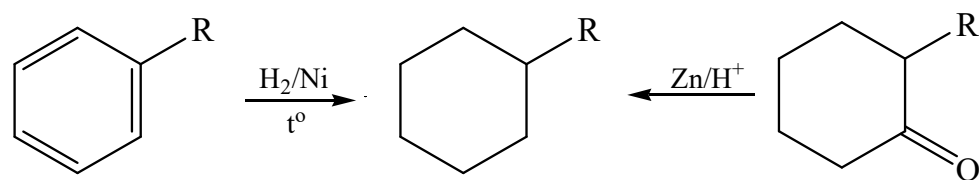
Siklopentadien-o‘ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, 41 °C da qaynaydi. Toshko‘mir va neftni qayta ishlash mahsulotlari tarkibida bo‘ladigan ditsiklopentadiendan olinadi. siklopentadien organik sintezda insektitsidlar, metallotsenlar olish uchun ishlatiladi.

Siklopenten va siklopentan sistemasi biologik faol moddalardan sanaladigan *prostaglandinlar* tarkibiga kiradi.

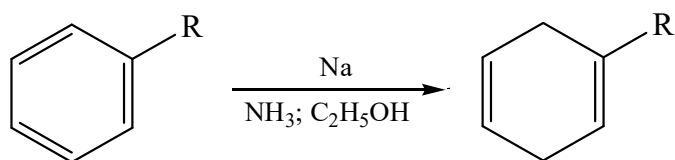


SIKLOGEKSANLAR, SIKLOGEKSENLAR VA SIKLOGEKSADIENLAR

Siklogeksan va uning gomologlari ayrim neftlar (naftenlar) tarkibidan ajratib olinadi. Sintetik yo‘l bilan benzol va uning gomologlarini gidridlab, yoki sillogeksanonni qaytarib olinadi.

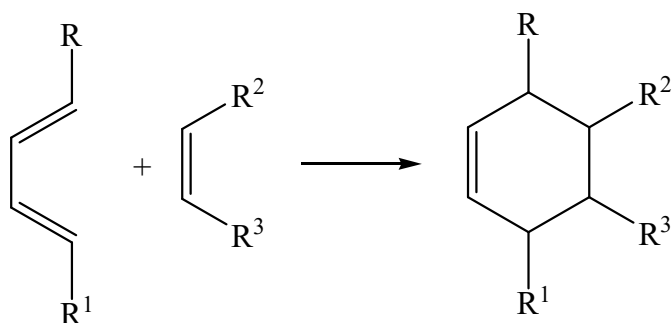


Siklogeksen, siklogeksadien va ularning gomologlari alkenlar va alkadienlar sintez qilish usullari bilan olinadi. Benzol va uning hosilalarini suyuq ammiak muhitida spirt ishtirokida natriy metalli bilan qaytarilsa 1,4-siklogeksadienlar hosil bo‘ladi (A.Berch, 1944 y.).

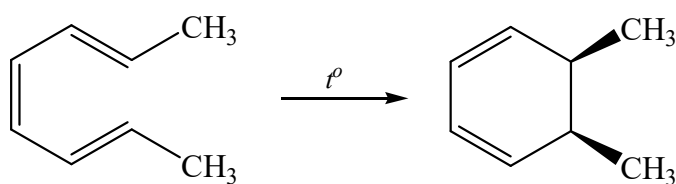


Siklogeksan hosilalarini olishda peritsiklik reaksiyalar; dien sintezi va geksatrien-1,3,5 hosilalarining elektrotsiklik reaksiyalari alohida o‘rin tutadi.

[2+4] siklobirikish reaksiyasida dien sintezi [2+2] siklobirikish reaksiyasidan farqli ravishda xona temperaturasida yoki yengil qizdirilganda oson ketadi.



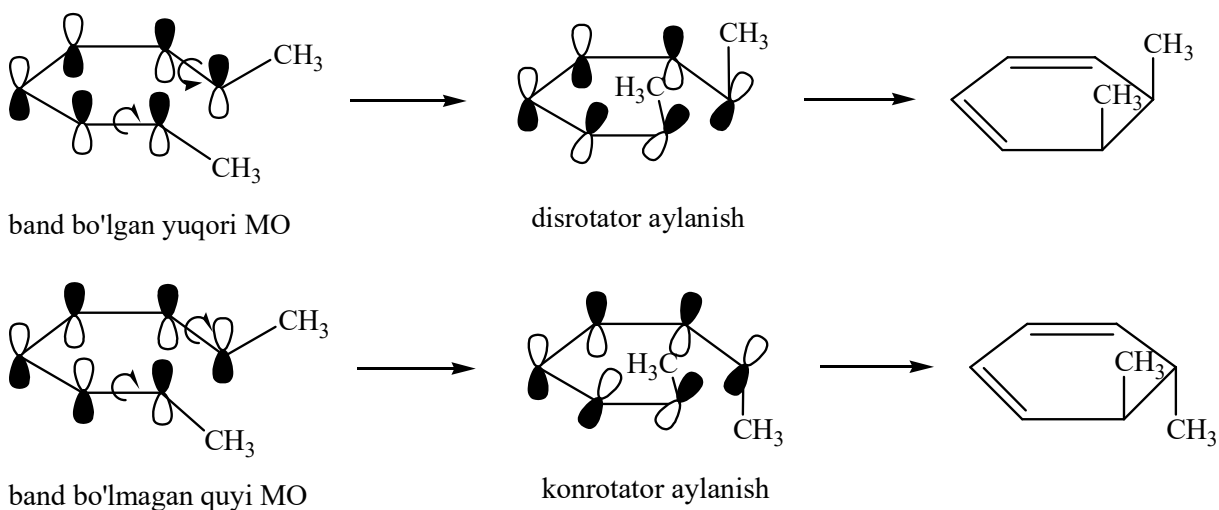
Geksatrien-1,3,5 hosilalari qizdirilganda, shuningdek yoritilganda siklogeksadien-1,3 hosilalariga aylanadi.



oktatriyen-2,4,6

sis-5,6-dimetilsklogeksadiyen-1,3

Odatda, termik sikllash reaksiyasi natijasida *sis*-dialmashgan siklogeksadienlar, fotokimyoviy sikllash natijasida *trans*-dialmashgan birikmalar hosil bo‘ladi. Bu sikllanishda ishtirok etayotgan molekulyar orbitalar xususiyatlariga bog‘liq.



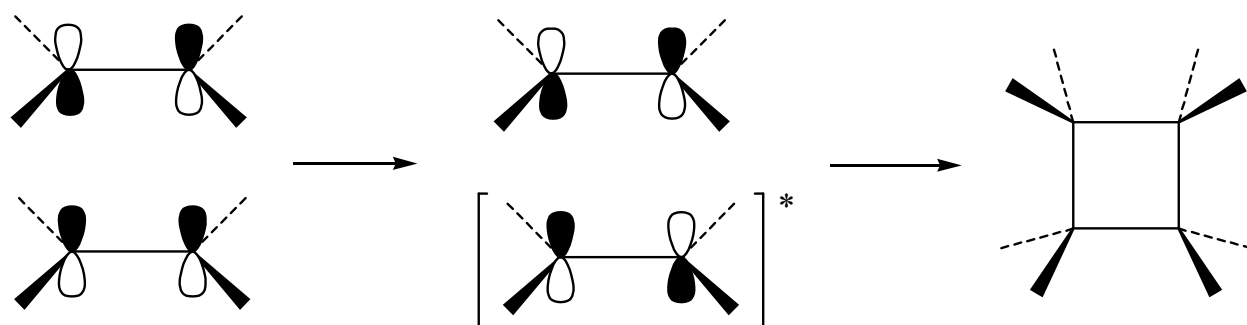
Termik sikllanish reaksiyasida bog‘langan geksatrien sistemasining band bo‘lgan yuqori MO ishtirok etadi, fotokimyoviy reaksiyada esa band bo‘lmagan quyi MO ishtirok etadi (molekula qo‘zg‘olgan holatga o‘tganda bitta elektron quyi MO ga o‘tadi). Ikkala MO bir-biridan *p*-

orbitallarning musbat va manfiy qismlarini joylashuvi (orbital simmetriyasi) bilan farq qiladi. *p*-orbitallarning bir zaryadli qismlari o‘zaro qoplanishi uchun bog‘lar atrofida aylanish yo‘nalishi ikki xil bo‘ladi. Band bo‘lgan MO uchun aylanish yo‘nalishi qarama qarshi-disrotator, band bo‘lmagan MO uchun bir tomonga-konrotator bo‘ladi.

Elektrotsiklik reaksiyalar borishini 1965 yilda R.Vudvord va R.Xofman izohlab berganlar. Ularning izohlashicha, qaysi jarayonda orbitallar maksimal bir-biri bilan qoplanadigan bo‘lsa o‘sha mexanizm amalga oshadi. Vudvord-Xofman qoidasiga asosan kelishilgan (peritsiklik) reaksiyalarda orbital simmetriya saqlanib qoladi. Agar orbitallar maksimal darajada qoplanadigan bo‘lsa reaksiya minimal faolanish energiyasiga ega bo‘ladi. Bunday reaksiya “orbital simmetriya bo‘yicha mumkin”, aksincha bo‘lsa “orbital simmetriya bo‘yicha ta‘qiqlangan” bo‘ladi.

Misol uchun, oktatien-2,4,6 ning disrotator aylanishidagi termik sikllanishida reaksiyaning faollanish energiyasi kam bo‘lganligi uchun reaksiya orbital simmetriya bo‘yicha ketadi.

Orbital simmetriyaning saqlanishi haqidagi tasavvurlar siklobirikish reaksiyalarining, masalan ikki molekula etilendan siklobutan hosil bo‘lishi reaksiyasining ketishini izohlashda ham qo‘llaniladi. Reaksiyani bitta etilen molekulasining band bo‘lgan yuqori MO bilan ikkinchi molekula etilenning band bo‘lmagan quyi MO ini o‘zaro ta‘siri deb qarash mumkin. ushbu orbitallarning simmetriyalari turlicha va maksimal qoplanishi mumkin emas.

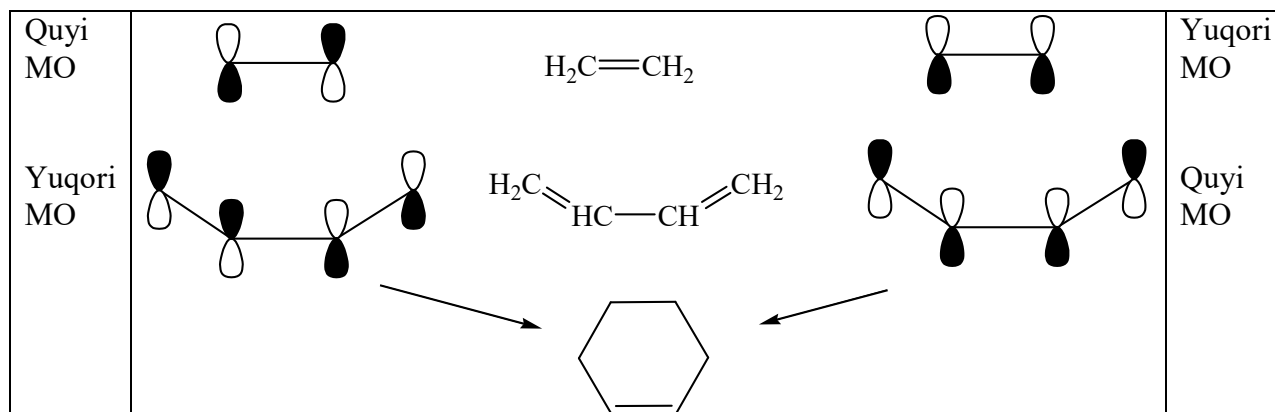


Reaksiya simmetriya
bo‘yicha ta‘qiqlangan

Qo‘zg‘olgan molekula
Reaksiya simmetriya bo‘yicha
ketadi

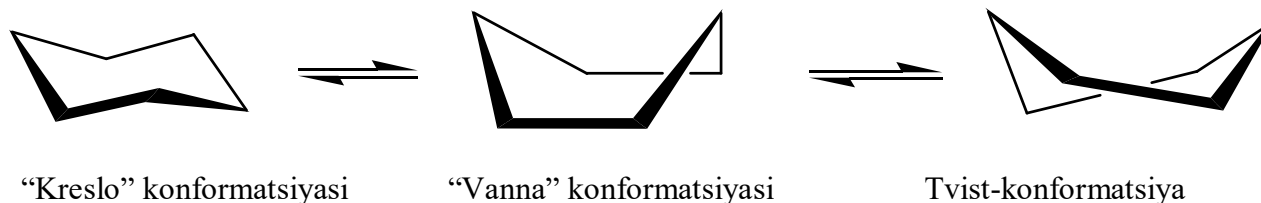
Shuning uchun reaksiya orbital simmetriya bo‘yicha ta‘qiqlangan. Etilenning qo‘zg‘olgan holatida bitta elektron bilan band bo‘lmagan quyi MO da joylashadi va mazkur orbital band bo‘lgan yuqori MO ga aylanib qoladi. Natijada o‘zaro ta‘sirlashuvchi orbitallarning simmetriyalari bir xil bo‘lib qoladi va reaksiya orbital simmetriya bo‘yicha ketadi.

Dien sintezi simmetriya bo‘yicha ketadigan termik stimullangan jarayondir.



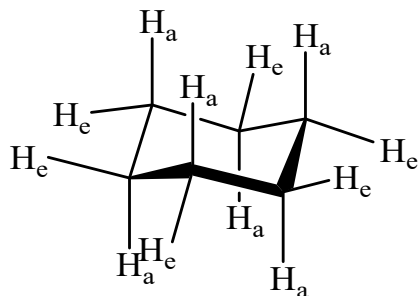
Fizik xossalari va fazoviy tuzilishi. Siklogeksan va uning to‘yinmagan hosilalari rangsiz, o‘ziga xosa hidli suyuq moddalardir.

Olti a'zoli xalqaning ichki burchaklari kattaligi, tetraedrik burchak kattaligidan katta bo'lib, 120° ga teng. Noplanar molekulaning hosil bo'lishi fazoviy jihatdan qulay bo'lganligi uchun ichki burchaklar kichrayadi va yonma-yon joylashgan vodorod atomlari bir-biridan itariladi. Siklogeksan molekulasining bir necha noplanar shakllari mavjud. Ushbu shakllardan eng barqarorlari quyidagilar:

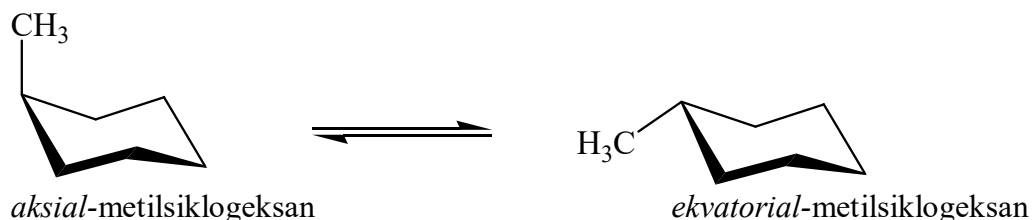


“Kreslo” shaklning barqarorligi yuqoriroq. Shuningdek “vanna” konformatsiyasidan barqarorroq bo'lgan twist-shakl hosil bo'lishi ham mumkin.

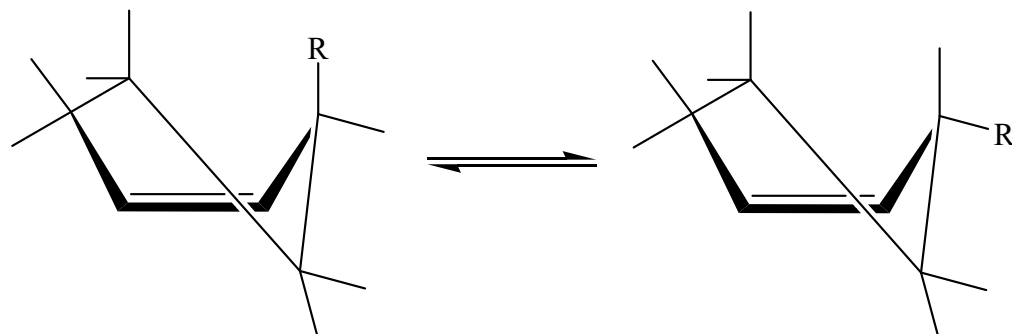
Siklogeksan “kreslo” shaklida ikki xil fazoviy holatda joylashgan vodorod atomlarini tutadi: aksial joylashgan (H_a) va ekvatorial joylashgan (H_e).



Bir almashingan siklogeksanlar “kreslo” shaklida ikkita konformer va “vanna” shaklida bir nechta konformerlarga ega.



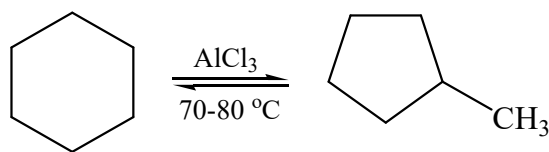
Aksial va ekvatorial konformerlarning o'zaro bir-biriga aylanishi *siklning inversiyasi* deyiladi. Siklogeksen va uning hosilalari ham noplanar tuzilishga ega.



Siklogeksan hosilalarida ham o'rinbosarlar aksial yoki ekvatorial joylashishlari mumkin.

Kimyoviy xossalari. Siklogeksan kimyoviy xossalari jihatda alkanlarga o'xshaydi. Siklogeksan galogenlanadi, nitrolanadi, oksidlanadi. Katalitik degidridlash natijasida benzol hosil bo'ladi.

Siklogeksan siklning kichrayishi bilan boradigan qayta gruppalanish reaksiyalariga ham kirishadi (N.Zelinskiy).



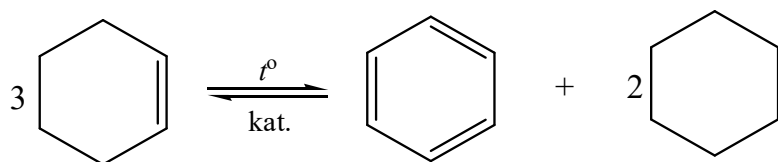
Ayni sharoitda teskari reaksiya ham borishi mumkin.

Siklogeksen va siklogeksadien alkenlar va alkadienlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi.

Muhim vakillari.

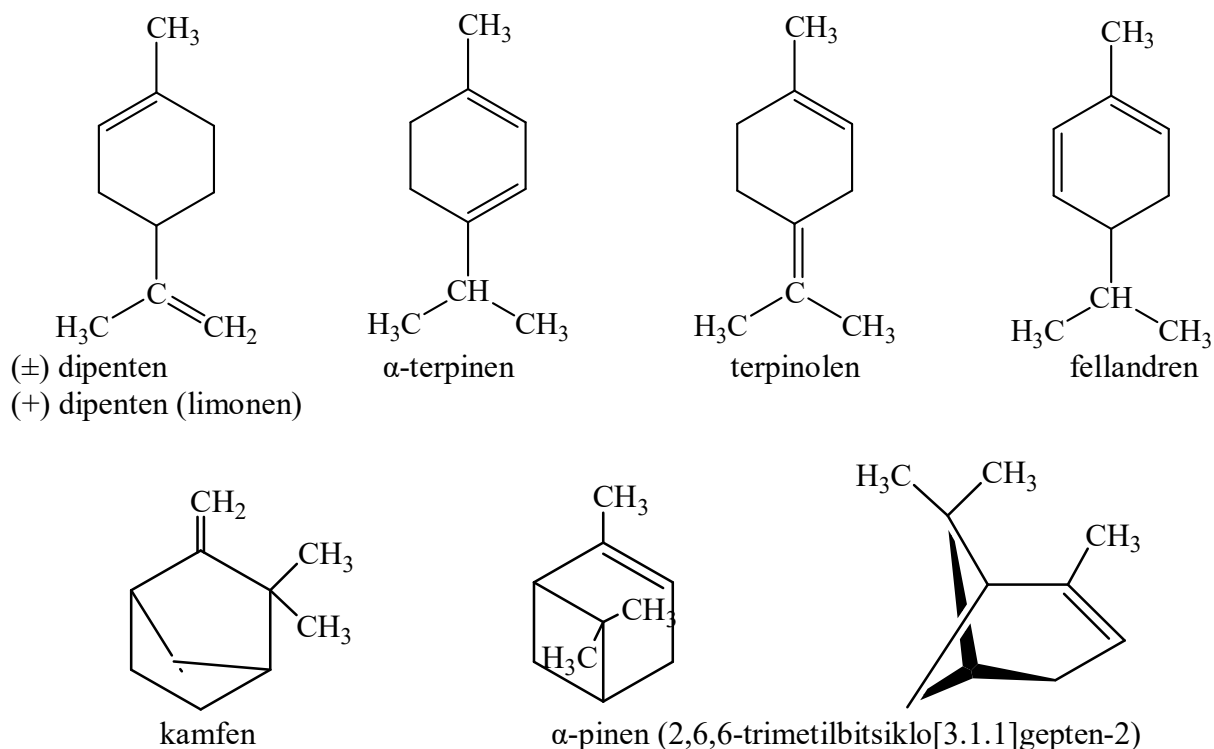
Siklogeksan-80,7 °C da qaynaydigan o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Benzolni katalitik gidridlab olinadi. siklogeksan erituvchi sifatida, hamda kaprolaktam, adipin kislotasi kabi monomerlarni sintez qilishda xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

Siklogeksen-83 °C da qaynaydigan o'tkir hidli rangsiz suyuqlik. Siklogeksanolni digidratlab olinadi. siklogeksen alkenlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuningdek, o'ziga xos katalitik disproporsiyalanish reaksiyasi ham ma'lum (N.Zelinskiy).



Siklogeksen organik sintezda siklogeksan hosilalarini olish uchun ishlatiladi.

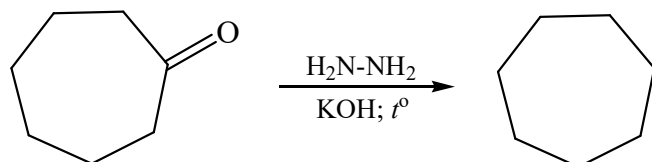
Terpenlar-ayrim efir moylarining tarkibida uchraydigan moddalardir. Birinchi marta 1887-89 yillarda O.Vallax va U.Perkin tomonidan terpentin moylari (skipidar) dan ajratib olingan. Terpenlar molekulasining asosini siklogeksanning monotsiklik yoki bitsiklik hosilalari tashkil etadi. Oddiy terpenlar ikki molekula izoprenning dimerlanish mahsulotlari hisoblanadi. Bunday birikmalarning tabiiy vakillari izoprenoidlar deyiladi. Bitta (gemiterpen), ikki (monoterpen), uch (seskviterpen), to'rt (diterpen), olti (triterpen), sakkiz (tetraterpen) molekula izoprendan tashkil topgan terpenlar ham ma'lum.



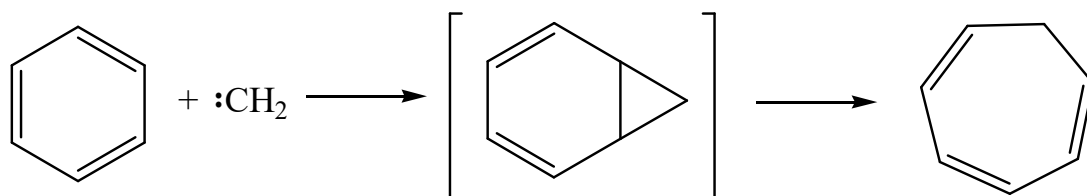
α -Pinen sosna skipidarining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Terpenlar, ayniqsa α -pinen lok-bo'yoq sanoatida, hamda organik sintezda boshlang'ich modda sifatida keng qo'llaniladi. Ayrim terpenlar xushbo'y moddalar olishda qo'llaniladi.

SIKLOGEPTANLAR VA SIKLOGEPTATRIEN

Siklogeptan birinchi marta V.Markovnikov tomonidan kavkaz neftidan ajratib olingan. Siklogeptan siklogeptanonni ular tarib olinishi mumkin.



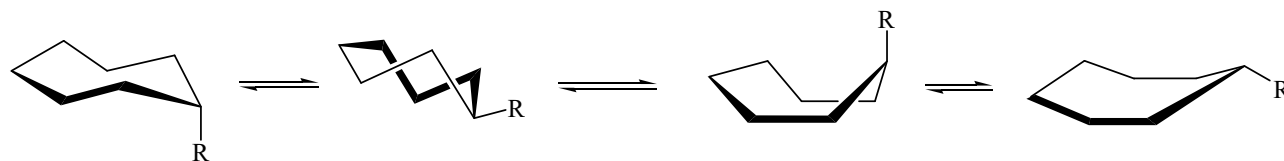
Siklogeptatrien benzolga karben biriktirib olinadi.



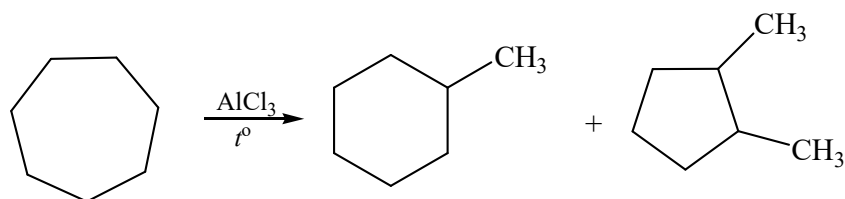
Geptatrien birinchi marta alkloidlarni kimyoviy destruksiylab olingan.

Fizik xossalari va tuzilishi. Siklogeptanlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Suvda erimaydi.

Siklogeptan molekulası siklogeksan kabi noplanar tuzilishga ega. Siklogeptan xalqasi bir nechta shaklda mavjud bo'la oladi. Masalan, bir almashgan siklogeptanning to'rt xil konformerı bo'lishi mumkin.

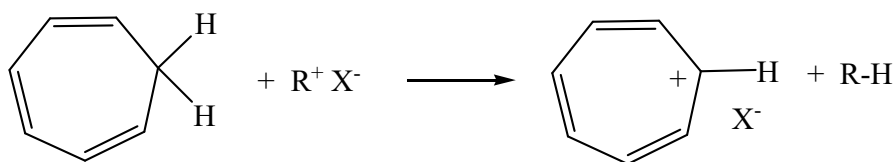


Kimyoviy xossalari. Siklogeptan va uning gomologlari kimyoviy jihatdan alkanlarga o'xshaydi. Kislota katalizatorlari ishtirokida xalqaning kichrayishi bilan boradigan izomerlanish reaksiyalariga kirishadi (teskari reaksiya ham ketadi).



Sikloalkanlar xalqaning kichrayishi, aksariyat holatlarda kattalashishi bilan izomerlanadi. Aksariyat holatlarda bunday reaksiyalar har xil qayta gruppalanishlar oson uchraydigan oraliq karbokationlar hosil bo'lishi bilan ketadi.

Siklogeptatrien tipik to'ynmagan uglevodorod bo'lib, birikish, polimerlanish reaksiyalariga oson kirishadi. elektronoakseptor reagentlar ishtirokida siklogeptatrieniliy (tropiliy)-kationiga aylanadi.



Tropiliy-kation π -elektronlarning siklik delokallanishi natijasida juda barqarorlashgan karbokation hisoblanadi va aromatik xossalarni namoyon qilishi mumkin.

Muhim vakillari

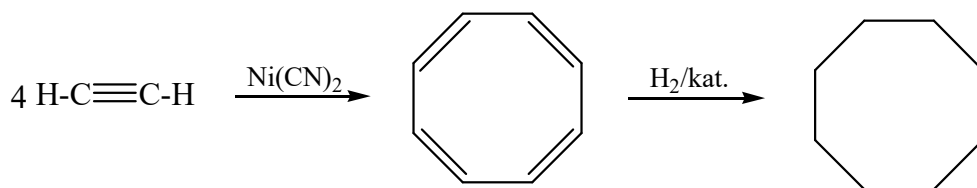
Siklogeptan-o'ziga xos hidli, 119 °C da qaynaydigan suyuqlik. Neftni qayta ishlab olinadi, asosan organik sintezda ishlatiladi.

Siklogeptatrien (tropiliden)- 115,5 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Benzolga mis tuzlari ishtirokida diazometan biriktirib olinadi. tropiliy tuzlarini olish uchun ishlatiladi.

SIKLOOKTANLAR VA SIKLOTETRAEN

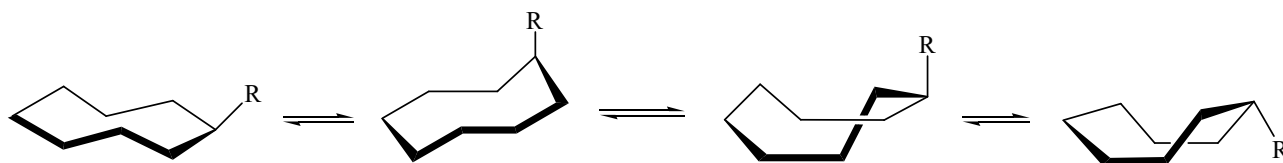
Siklooktanlar siklooktatetraenlarni katalitik gidridlash natijasida hosil bo'ladi.

Siklooktatetraen atsetilenni tetramerlab olinadi (V.Reppe).



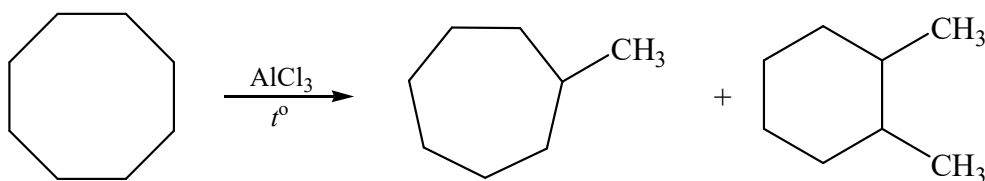
Siklooktatetraen birinchi marta 1911 yilda R.Vilshtetter tomonidan psevdopelterin alkaloidini parchalab olingan.

Fizik xossalari va tuzilishi. Siklooktan va uning gomologlari rangsiz, siklooktatrien esa sariq tusli suyuq moddalardir. Siklooktan molekulasida turli xil konformatsiyalarni hosil qiladi.



Siklooktatetraen ham konformerlar hosil qiladi.

Kimyoviy xossalari. Siklooktan va uning gomologlar alkanlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Kislota katalizatorlari ishtirokida xalqa kichrayishi bilan izomerlanadi.



Muhim vakillari

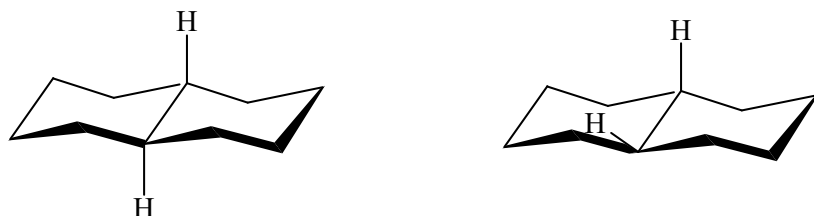
Siklooktan-kamfora hidli 145 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Siklooktatetraenni katalitik gidridlab olinadi. Organik sintezda qo'llaniladi.

Siklooktatetraen-142 °C da qaynaydigan sariq rangli suyuqlik. Atsetilendan olinadi. Siklooktatetraen oson polimerlanadi.

DEKALINLAR

Dekalinlar (dekagidronaftalinlar, bitsiklo[4.4.0]dekan) naftalinni katalitik gidridlab olinadi.

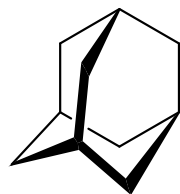
Dekalinlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. *Sis*-dekalin 194,6 °C da qaynaydi, *trans*-dekalin 185,5 °C da qaynaydi. *Sis*- va *trans*- izomerlar bir-biridan ko'prikchadagi vodorod atomlarining joylashuvi bilan farq qiladi.



Dekalinlarning kimyoviy xossalari siklogeksanlarning xossalari o'xshash. Naftalin gidridlanganda *sis*- va *trans*- dekalinlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Ular erituvchi sifatida ishlatiladi.

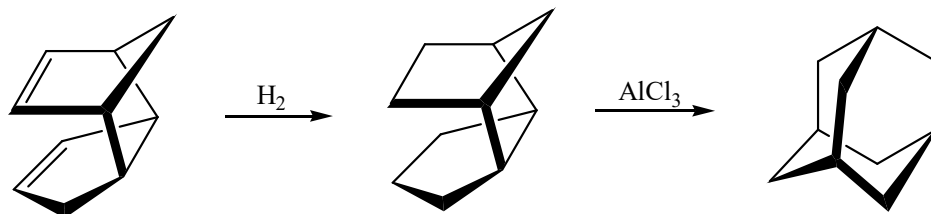
ADAMANTAN

Adamantan $C_{10}H_{16}$ tarkibli uglevodorod bo'lib, kamfora hidli 269 °C da suyuqlanadigan (sublimatlanadi) rangsiz kristall moddadir.

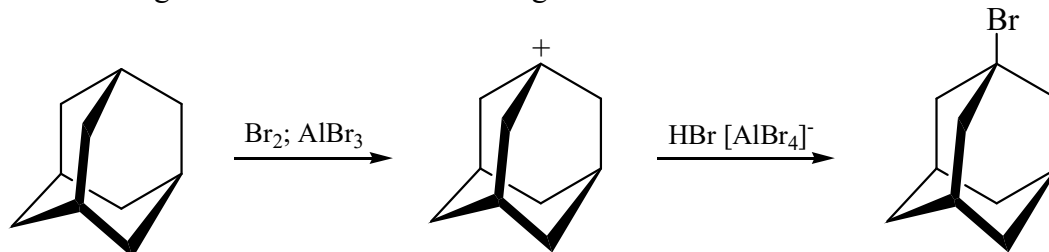


Adamantan molekulasining fazoviy tuzilishi olmosning kristall panjarasiga o'xshab ketadi. Adamantan kristallari oktaedr shakliga ega.

Adamantan birinchi marta 1933 yilda ayrim neftlarni qayta ishlash natijasida olingan. Sintetik yo'l bilan ditsiklopentadienni gidridlab, keyin qayta gruppallab olinadi.



Adamantanning ionlanish energiyasi nisbatan kichik, 9,25 eV ni tashkil qiladi. Shuning uchun elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirisha oladi. Oraliq zarracha sifatida kislotalarning konsentrlangan eritmalarida hosil bo'ladigan adamantanil-kation bo'lishi mumkin.



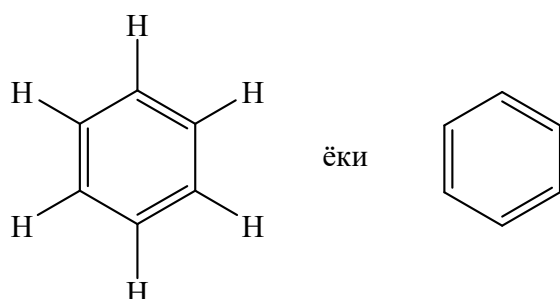
Adamantanning ayrim hosilalari biologik faollikka ega.

ARENLAR (Aromatik uglevodorodlar)

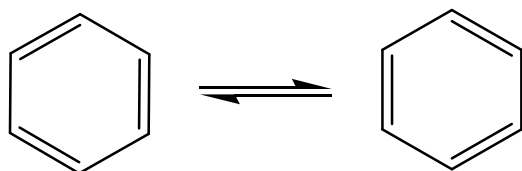
Arenlar molekuladagi xalqalar soniga va xalqalarning birikish turiga qarab sinflanadi. Eng sodda arenlar monotsiklik arenlar hisoblanadi, ya'ni benzol uning gomologlari va hosilalaridir.

Politsiklik arenlar izolirlangan (ajratilgan) va kondensirlangan siklik arenlarga bo'linadi. Benzol birinchi marta M.Faradey tomonidan 1825 yilda toshkumir gazidan ajratib olingan va miqdoriy analiz qilgan. 1834 yilda E.Mitcherlix benzolni benzoy kislotasining tuzlarini qizdirib olgan va benzin deb nomlashni taklif qilgan. Keyinroq Yu.Libix bu birikmani benzol deb atashni taklif qilgan.

Benzol o'ziga xos hidga ega bo'lib, g'aroyib xossalarni namoyon qilgan. To'yimaganligiga qaramasdan birikish reaksiyalariga juda qiyin, lekin o'ziga xos almashinish reaksiyalariga oson kirishgan. Shuning uchun benzol va uning gomologlari alohida sinfga ajratilgan va *aromatik uglevodorodlar* deb nomlangan. Ularning hosilalari esa *aromatik birikmalar* nomini olgan. Benzolning struktura formulasini seklogeksatrien sistemasi sifatida nemis kimyogari A.Kekule taklif qilgan (1865 y.).



Lekin A.Kekule benzolning tuzilishi va kimyoviy xossalari orasidagi bog'liqlikni to'la izohlab bera olmagan. U benzolda haqiqiy qo'shbog'lar yo'q deb taxmin qilgan va *bog'lar ossillyatsiyasi* g'oyasini ilgari surgan.



Bundan kelib chiqib *aromatik birikmalar* va *aromatik xossalari* tushunchalari alohida ma'no kasb eta boshladi. Uchta qo'shbog'li, olti a'zoli siklik tuzilishga va o'ziga xos kimyoviy xossalarga ega bo'lgan birikmalar shunday nomlana boshlandi.

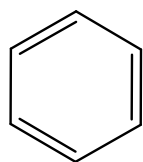
Keyinchalik kvant kimyosi rivojlangandan keyin aromatik birikmalarning tuzilishi va kimyoviy xossalari izohlab berildi.

Xozirda *aromatik uglevodorodlar* tushunchasi o'rniga *arenlar*, *aromatik birikmalar* tushunchasiga o'rniga *arenlarning hosilalari* ishlatilishi taklif qilingan.

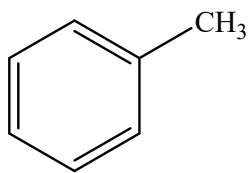
Arenlar molekuladagi sikllar soni va ularning birikish shakliga qarab ajratiladi. Eng sodda birikmalar- *monotsiklik arenlarga* benzol va uning gomologlari va hosilalari kiradi. *Politsiklik arenlar* izolirlangan va kondensirlangan arenlarga bo'linadi.

Benzol qator arenlar

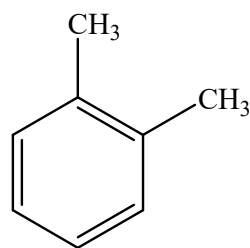
Benzol qator arenlarni benzol siklidagi vodorod atomlarini alkil, alkenil, alkinil guruhlariga almashingan hosilalari deb qarash mumkin. Masalan:



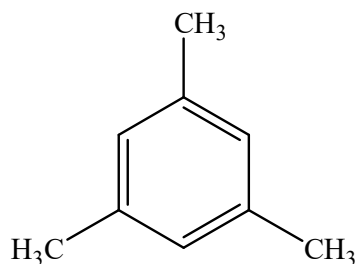
benzol



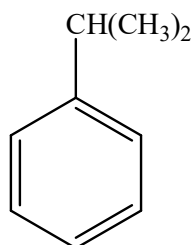
toluol



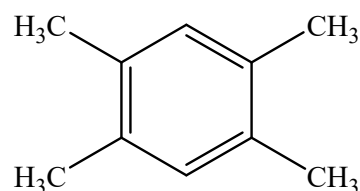
o-ksilol



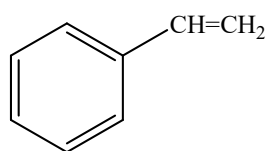
1,3,5-trimetilbenzol
(mezitilen)



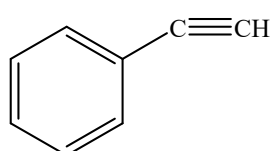
izopropilbenzol
(kumol)



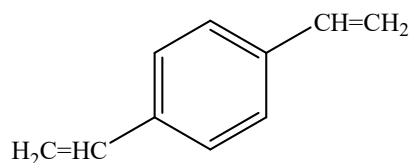
1,2,4,5-tetrametilbenzol
(durol)



vinilbenzol, feniletilen
(stiro)



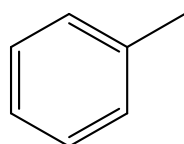
etinilbenzol,
fenilaseten



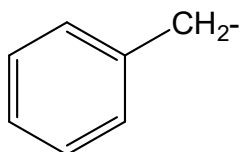
1,4-divinilbenzol

IYUPAK komenklaturasi bo'yicha arenlarning nomi *-en* qo'shimchasiga ega bo'lishi kerak, ya'ni benzol *benzen*, goluol *toluen* deb atalishi kerak. Bunday nomlash ingliz tilidagi adabiyotlarda qo'llaniladi. Lekin boshqa tillarda ba'zi chalkashliklarga qaramasdan *-ol* qo'shimchasi bilan nomlash saqlanib qolgan.

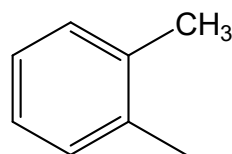
Arenlarning qoldiqlarini nomi – il (aril-) qo'shimchasi bilan yasaladi. Ba'zi qoldiqlar trivial nomlarini saqlab qolgan. Masalan:



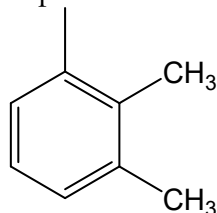
фенил-



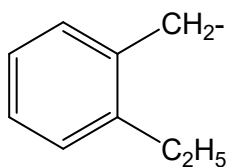
бензил-



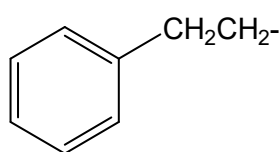
o-ТОЛИЛ



2,3-ксилил-



2-этилфенил-



фенэтил-

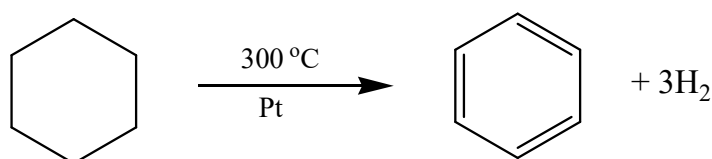
Olinish usullari.

Sanoatda benzol qator arenlari toshko'mirni va neftni kayta ishlab, hamda benzolni alkillab olinadi. Laboratoriyada alkillash, hamda atsillab qaytarish metodlari yordamida olinadi.

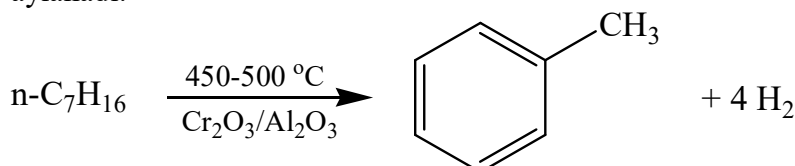
Arenlarning tarixiy birinchi olinish usuli toshko'mirni quruq xaydash hisoblanadi. Toshko'mir xavosiz sharoitda 900-1000 °C da qizdiralidi. Bunda koks (quruq qoldiq), koks gazi va toshko'mir smolasi hosil bo'ladi. 1 m³ koks gazida taxminan 30 gr benzol, 10 gr toluol bo'ladi. Smolaning tarkibida esa ozgina miqdor benzol, toluol, ksilollar, politsiklik arenlar, fenollar va geterotsiklik birikmalar bo'ladi. Toshko'mir xozircha arenlarning asosiy manbai hisoblanadi.

Benzol toluol va bir qator oddiy arenlar neftning ayrim navlarida ham bo'ladi. Arenlar neft maxsulotlarini katalitik krekinglab ham olinadi.

Arenlar olishning muxim sintetik usullaridan biri alkanlar va sikloalkanlarni katalitik degidrogenlash hisoblanadi. Masalan siklogeksan oson benzolga aylanadi.



Alkanlar oksid katalizatorlaridan o'tkazilsa, sikl hosil qilib degidro-genlanadi va arenga aylanadi:

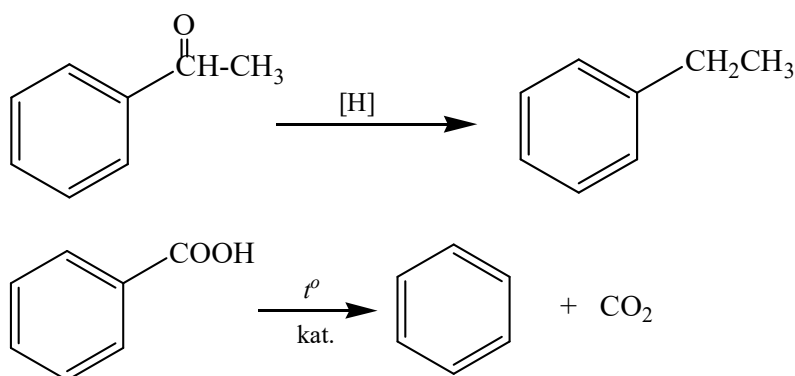


Bu protsess alkanlarni degidrotsikllanish yoki neftni aromatizatsiyalash deyiladi.

Siklotrimerizatsiya. Alkinlar metallorganik katalizatorlar ishtirokida trimirlanib arenlarga aylanadi.

Alkillash. Benzolni alkillash reaksiyalarida alkilbenzollar hosil bo'ladi. Alkillash spirtlar, alkenlar yoki galogenalkanlar ta'sirida olib boriladi.

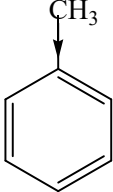
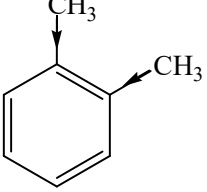
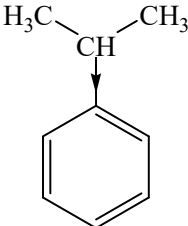
Kislorodli hosilalaridan olish. Arenlarni kislorodli hosilalarini qaytarish yo'li bilan ham olinishi mumkin. Masalan:



Fizik xossalari va tuzilishi

Benzol va uning gomologlari rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Suvdan yengil va ancha katta nur sindirish ko'rsatkichiga ega.

Atomlardan benzol hosil bo'lganda oddiy va qo'shbog'larning termokimyoviy energiyalarning yig'indisi bo'yicha hisoblangandan ko'ra ko'proq issiqlik ajralib chiqadi. Farq ~160 kJ/molnii tashkil kiladi.

			
$\mu \cdot 10^{30}, \text{ Кл м}$	1.34	1.77	1.44
$\mu \text{ D}$	0.4	0.53	0.43

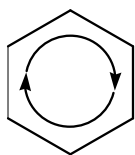
Energiyalar bunchalik katta farqi ΔE olti a'zoli xalqadagi uchta ko'shbog'ning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida benzol molekulasi spetsifik stabilashuvidan darak beradi (Rezonans, bog'lanish, delokallanish energiyasi). Shunga o'xshash natijani benzol va siklogeksenni gidridlanish reaksiyasi issiqliklarini taqqoslab ham olish mumkin.

Benzol qutbsiz birikma ($\mu=0$), lekin alkilbenzollar dipol momentiga ega. Bu elektron sistemasining sezilarli bog'langanligidan darak beradi. Benzolning elektron sistemasini suriluvchanganligi va alkil guruhlarining elektrodonor xossalarini ancha kichik ionizatsiya energiyalaridan ham bilish mumkin.

Benzol	9.24 eV	o-Ksilol	8,45 eV
Toluol	8,72 eV	Geksametilbenzol	7,9 eV
Psevdokumol	8,45 eV	Durol	8,1 eV

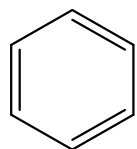
Molekulalarning geometriyasi. Benzol molekulasi elektronografik tahlili asosida molekula yuqori darajada simmetrik to'g'ri yassi oltiburchak shaklga ega ekanligi aniqlangan. S-S bog'lari bir xil va ularning uzunligi oddiy bog'ning ham qo'shbog'ni ham uzunligiga to'g'ri kelmaydi (0,1399 nm, S-S-0,154 nm, S=S 0,133 nm). S-N bog'larning uzunligi- 0,1101 nm < S-S-S= 120°. Benzol gomologlarida bog'larning uzunligi va burchaklar juda kam o'zgaradi.

Benzol sistemasida uglerod atomida sp^2 gidridlangan xolda va ular 3 tadan σ -bog' hosil kiladi. Oltita elektrondan iborat yaxlit sistema hosil kilish uchun har bir uglerod atomidan bittadan r -orbital bilan qatnashadi. Benzol molekulasi oltita π -elektrondan iborat bog'langan sistemani saqlab kolishga intiladi. Shuning uchun ko'plab reaksiyalarda vaqtincha buzilgan siklik bog'langan sistema regeneratsiyalanadi, ya'ni qayta tiklanadi. Taxmin qilinishicha, benzol molekulasi yopiq molekulyar orbitallar hosil bo'lganligi uchun tashqi omillar ta'sirida elektronlarni xalqa bo'ylab harakati natijasida qandaydir aylana oqim (tok) vujudga kelishi mumkin.

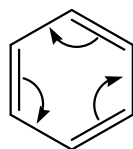


Bu magnit maydoni ta'sirida kuzatiladi va benzolning diamagnit singdiruvchanligini kamayish bilan, hamda PMR spektrlarda benzol xalkasidagi protonlarning singnallarini yanada kuchsiz maydonlarga tomon surilishi bilan ifodalanadi.

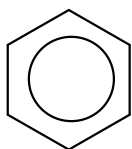
Benzoldagi S-S bog'larni bir xil bulganligi uchun benzolning struktura forulasining to'g'ri tasvirlash borasida muammolar kelib chikkan. Tasvirlashning bir necha xil shakllari mavjud:



I

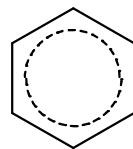


II



ëки

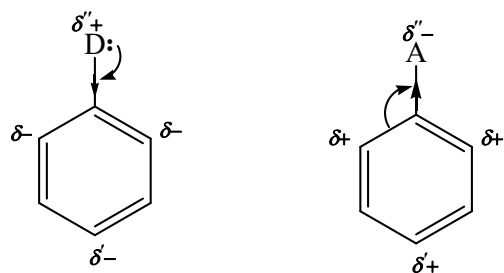
III



Almashinmagan benzol uchun III formulani yozish maqsadga muvofiq, lekin π -elektronlarning delokallanishi va π -bog'larning tenglashishini nazarda ko'prok Kekule formulasi (I) dan foydalanish odat bo'lgan.

Almashingan benzol sistemalarining simmetriyasi benzoldagidan kamroq, bog'larning uzunligi bir xil emas, π -bog'larning tartibi o'zgargan. Shuning uchun ularga nisbatan (III) formulani qo'llash unchalik to'g'ri kelmaydi. Kekule formulalari ham o'rinbosarlarni π -elektron zichligiga ta'sirini to'la ifodalab bera olmaydi.

MO hisoblashlarining ko'rstaishicha, o'rinbosarlar benzol xalqasidagi uglerod atomlarining π -elektronlar zichligini o'zgarishini keltirib chiqaradi. Elektronodonor o'rinbosarlar (D) *o*- va *p*-holatdagi uglerod atomlarida elektronlar zichligini orttirsa, elektronoakseptor o'rinbosarlar (A) aksincha kamaytiradi. Bu egri strelkalar yordamida tasvirlashni qiyinlashtiradi, chunki o'rinbosar butun sistemaga ta'sir ko'rsatadi.



Benzol va gomologlari spektrning UB qismida juda katta xarakterli 170-210 nm da intensiv va 240-270 nm da kam intensiv ($\epsilon \sim 200$) nur yutadi. Intensivlikning kamligi π -orbitallarning yuqori simmetrikligi va aynigan orbitallarning mavjudligi bilan tushuntiriladi (birinchi elektron o'tish ehtimoli juda kam). Ushbu struktura qo'zg'olgan xolatning bir-biridan ancha farq qiladigan tebranma qavatlar (darajalar) ni vujudga kelishiga bog'liq.

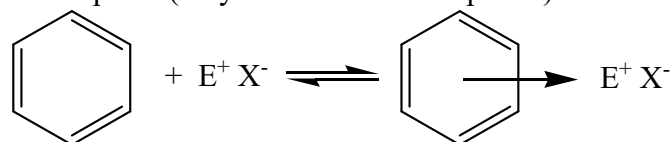
IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ (S-N bog'larning valent tebranishlari), $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ (S-S bog'larning valent tebranishlari) va $700-900 \text{ cm}^{-1}$ (S-N bog'larning defrematsion tebranishlari) sohalarida nur yutadi. YaMR spektrlarda benzol xalqasidagi protonlar kuchsiz magnit maydonlariga siljishi bilan tavsiflanadi ($\delta = 6,4 \dots 8,2$).

Kimyoviy xossalari.

Benzol va uning gomologlari uchun elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashib, o'rin olish reaksiyasiga kirishi xarakterlidir. Benzol gomologlari shuningdek yon zanjir bo'yicha ham reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyalar doim erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Birikish reaksiyaldari benzol va uning gomologlari uchun unchalik xos emas. Bunday reaksiyalar alohida sharoitlarda boradi.

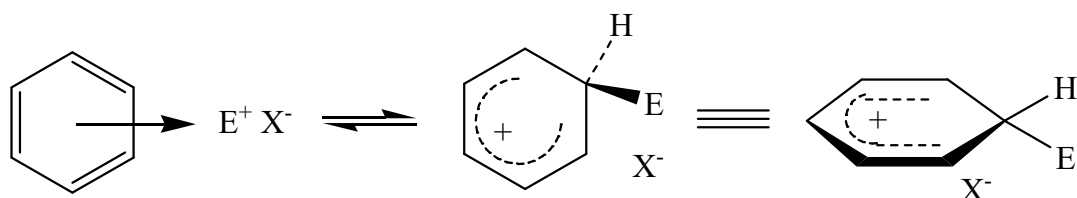
1. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari.

A) Mexanizmlari. Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda benzol va uning gomologlari dastlab π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi) hosil qiladi.

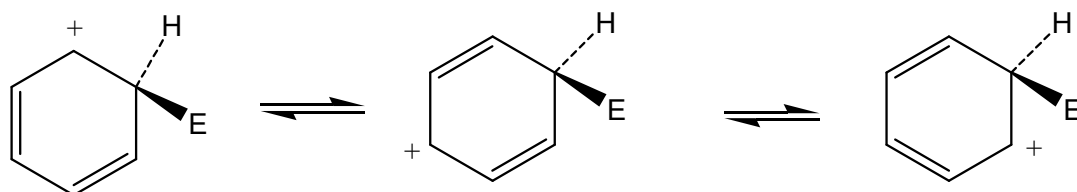


Buni yutilishning elektron spektrlari yordamida aniqlash mumkin, chunki kompleksning hosil bo'lishi yutilishning yangi chizig'ini paydo bo'lishi bilan bog'liq.

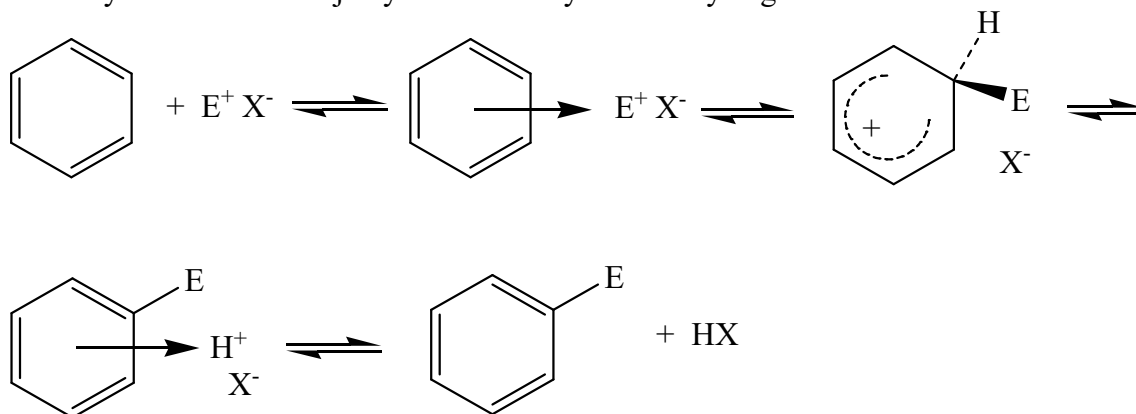
π -kompleks qandaydir miqdor energiya yutib aktivlanish to'sig'idan o'tishi va yangi zarrachaga aylanishi mumkin. Aynan mana shu zarrachada bog'lar qaytadan taqsimlanib yangi S-N σ -bog' hosil bo'ladi. Bunday zarracha σ -kompleks deb yuritiladi.



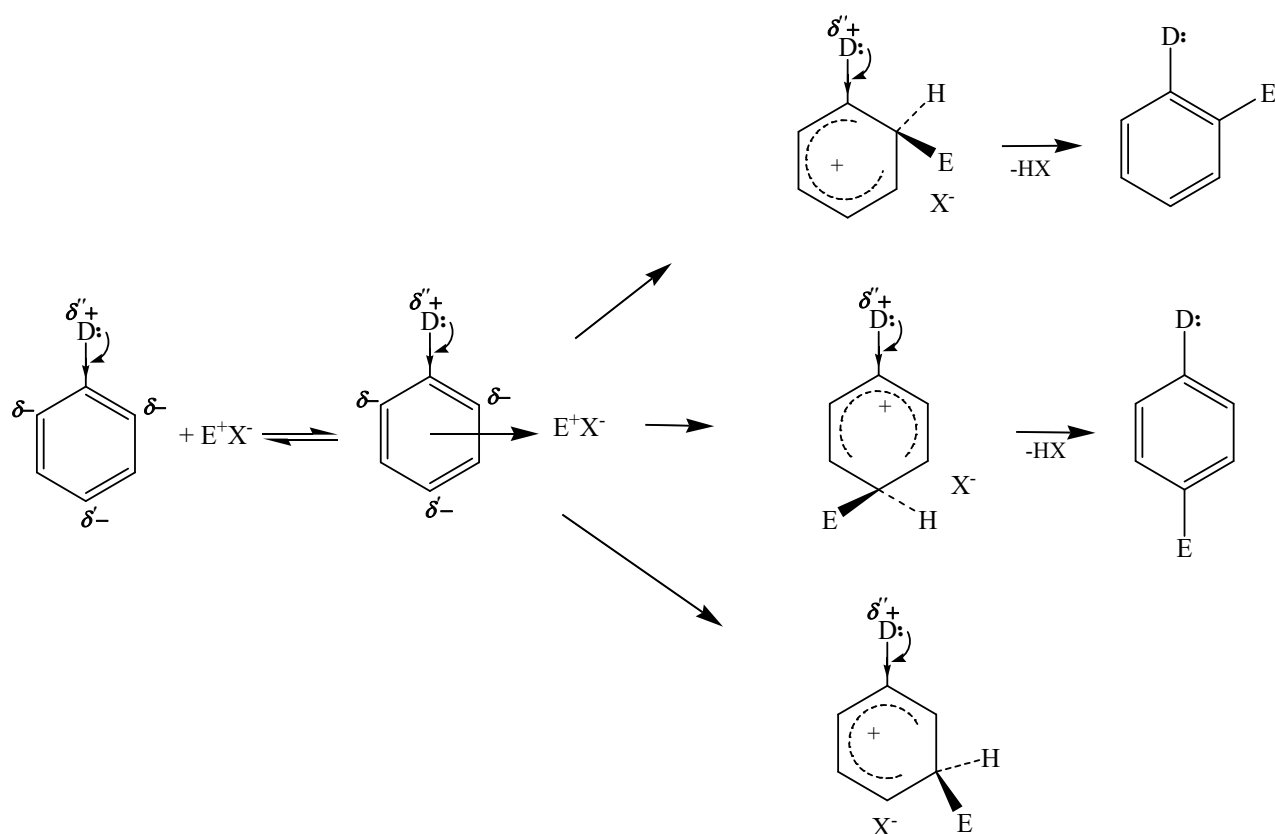
σ -Kompleks bog‘langan karbokation bo‘lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi orasida delokallashgan, 6-uglerod atomi esa sp^3 -gibridlangan xolatda bo‘ladi va bog‘lanishda qatnashmaydi. Bog‘langan karbokationdagi elektron zichligining taqsimlanishi 3 ta bir-biriga o‘tuvchi rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin.



σ -kompleks-beqaror zarracha bo‘lib, uning hosil bo‘lishi benzolning barqaror 6 ta π -elektronli sistemani buzilishi bilan bog‘liq, shuning uchun u E^+ yoki H^+ chiqarib yana barqaror benzol sistemasiga aylanadi. Aksariyat xolatlarda H^+ ning ajralishi oson kechadi. (π -kompleks CH kislotasi sifatida ishtirok etadi) va almashingan benzol hosil bo‘ladi. Oraliq maxsulot sifatida boshqa π -kompleks hosil bo‘lishi mumkin. Bu kompleksdagi elektrofil zarracha N^+ hisoblanadi. Shunday kilib o‘rin olish jarayonini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



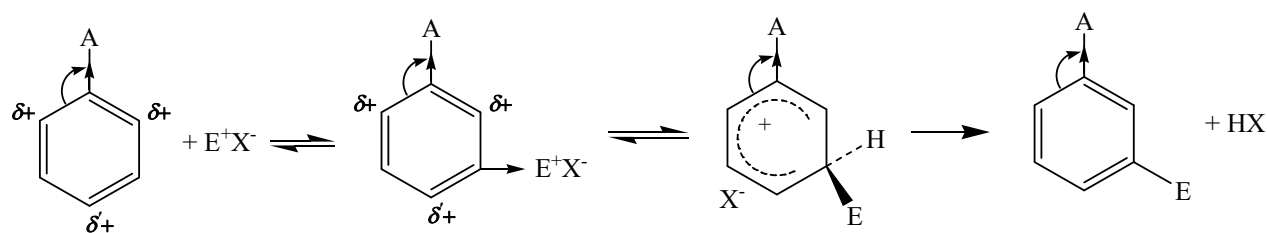
Benzol xalqasida boradigan elektrofil o‘rin olish reaksiyalari kaytar reaksiyalardir, ularning yo‘nalishi energetik omillar bilan (boshlang‘ich va oxirgi xolatlar energiyasi, C-E bog‘ning energiyasi), elektrofil va elektrofugning nisbiy faolligi bilan belgilanadi. Benzol xalkasidagi o‘rinbosarlar va π - va σ -komplekslarning hosil bo‘lishiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatadi va reagentni *orto*-, *para*- yoki *meta*- xolatga yo‘naltirishi mumkin.



O‘rinbosarlar elektrofil o‘rin olish reaksiyalarni osonlashtiradi yoki kiyinlashtiradi va orientatsiya effektini namoyon qiladi. Elektronodonor o‘rinbosarlar π -kompleks hosil bo‘lishni osonlashtiradi, chunki ular ionlanish energiyasini kamaytirib, σ -kompleksni stabillaydi. Elektronoakseptor o‘rinbosarlar π -kompleks hosil bo‘lishni ancha qiyinlashtiradi, chunki ionlanish energiyasini orttiradi va σ -kompleksni juda kam stabillaydi. Elektronodonor o‘rinbosarlarining σ -kompleksni stabillashi σ -kompleksda guruxlarning ma’lum orientatsiyasidagina mumkin bo‘ladi.

σ -kompleksning stabillashuvi o‘rinbosar ishtirokida musbat zaryadni faqat *orto*- yoki *para*-xolatlarida qo‘shimcha delokalizatsiyasi bilan erishiladi. Buni rezonans chegara formulalari yordamida yaqqolroq ko‘rsatish mumkin. Bunday xolatda reaksiya tezroq boradi, *meta* izomer faqat ozgina miqdorda hosil bo‘ladi.

Alkil, alkenil, aril guruxlar, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$ guruxlar, shuningdek galogenlar atomlari elektrodonor o‘rinbosarlar hisoblanadi. Galogenbenzollar alkilbenzollariga qaraganda elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga sekinroq kirishadi. Chunki galogen atomlari katta induktiv effektga ega ($-I$). Galogenbenzollarning ionlanish energiyasi (IE) benzolning ionlanish energiyasiga yaqin keladi. *Orto*- yoki *para*- orientirlovchi o‘rinbosarlar *birinchi tur o‘rinbosarlar* yoki *yo‘naltiruvchilar* deyiladi. Elektronoakseptor o‘rinbosarlar elektrostatik omillar ta’sirida elektrofil reagentlarni *meta*- holatga yo‘naltiradi.

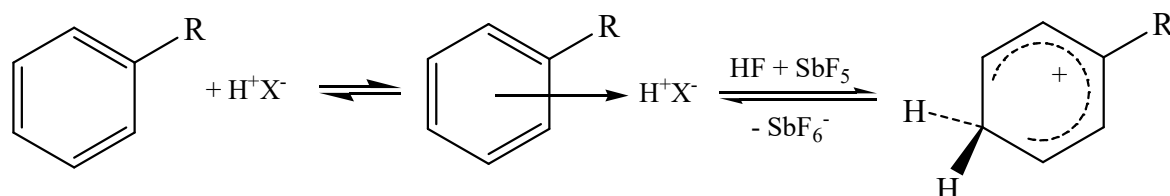


Bunday xolatda reaksiya sekinroq boradi va yanada kuchliroq sharoitlarni talab qiladi. Reaksiyaning asosiy mahsuloti meta- izomer bo'ladi.

-COOH, -C(O)R, -NO₂, -SO₃H, C≡N guruhlar elektronosarseptor o'rinbosarlar hisoblanadi. Ular *2-tur o'rinbosarlar* yoki *yo'naltiruvchilar* deyiladi.

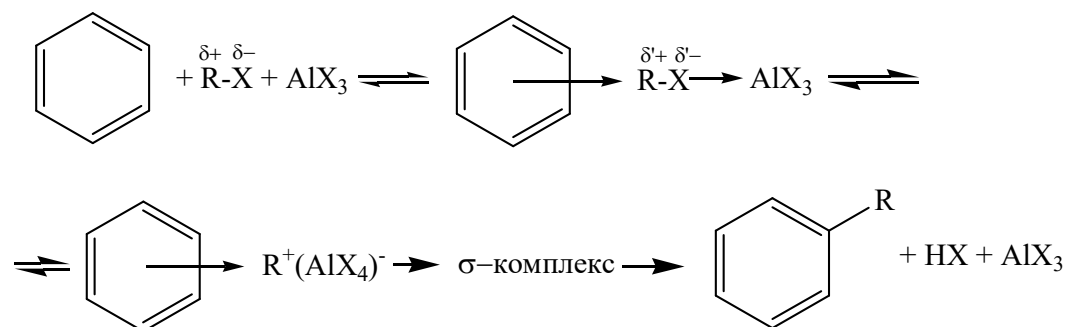
Bundan tashqari aniq orientatsiyalovchi effektga ega bo'lmagan o'rinbosarlar, masalan -CHCl₂, -CCl₃ ham mavjud, bunday holatda reaksiyalarda orto-, meta- va para- izomerlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

B) N-elektrofillar bilan o'zaro ta'siri. Kuchli kislotalar arenlar bilan π-komplekslar hosil qiladi. Juda kuchli kislotalar ishtirokida (HF+SbF₅; HF+PF₅; HF+BF₃; SbF₅+FSO₃H) bog'langan karbokation-benzoloni ion (σ-kompleks) hosil bo'lishi bilan proton birikadi.

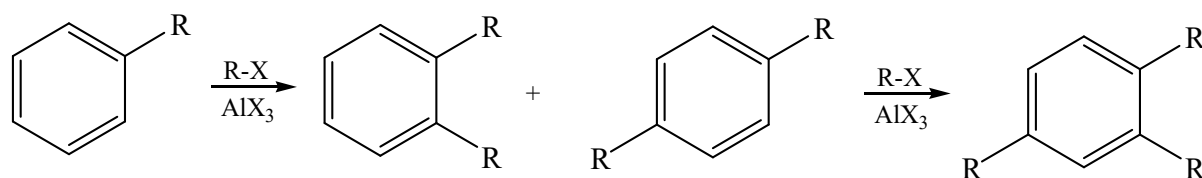


Shunday yo'l bilan vodorod atomlari almashadi. Deyteriy kislotalari ishtirokida esa deyteroalmashuv sodir bo'ladi. Masalan benzolni suyultirilgan D₂SO₄ bilan qayta ishlansa, C₆D₆ hosil bo'ladi.

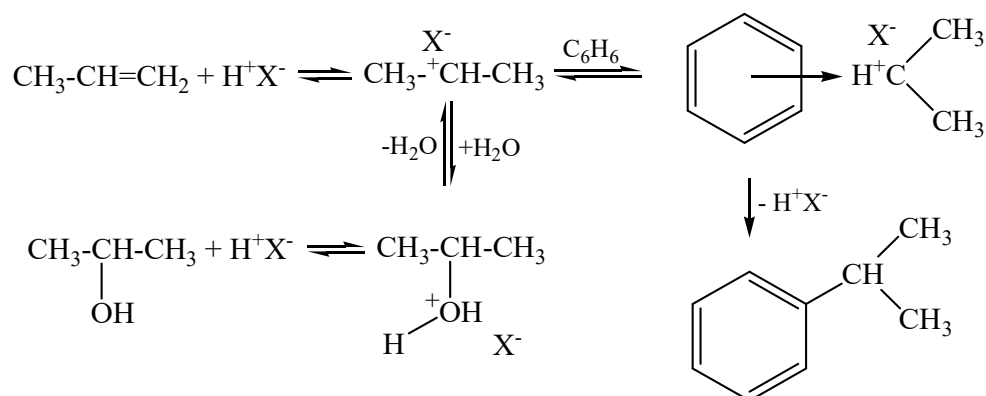
V) Alkillash. Galogenalkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan ta'sirlashib, almashigan benzollar hosil kiladi (Sh.Fridel, J.Krafts, 1877 yil). Bunda dastlab, alyuminiy galogenid galogenalkan bilan o'zaro ta'sirlashib uglerod-galogen bog'ining qutblangaligini orttiradi, natijada galogenalkaning elektrofilligi ortadi deb hisoblanadi.



Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyinroq alkinlanadi. Alkinlash reaksiyalarida doim di- va trialkilbezollar ham hosil bo'ladi.

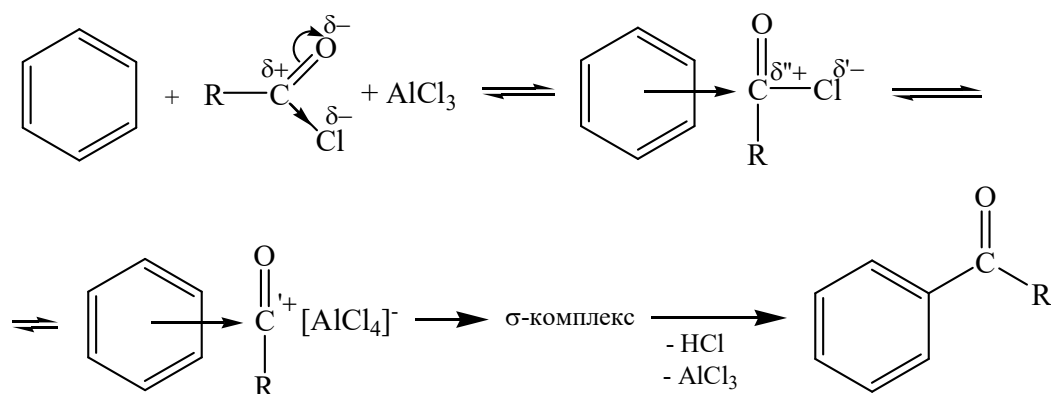


Fridel-Krafts bo'yicha alkillash reaksiyalarida katalizator sifatida boshqa Lyuis kislotalardan, masalan FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄, BF₃ lardan ham foydalanish mumkin. Arenlarni alkillash uchun galogenalkanlardan tashqari kislotalar ishtirokida alkenlardan yoki spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda karbokationlar yoki ularga o'xshash ion juftlari elektrofil reagent bo'lishi mumkin.



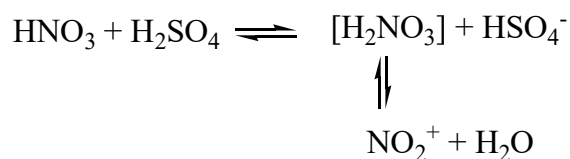
Alkil radikalarning tuzilishi ham alkilgalogenidlarning eritrofilligiga ta'sir ko'rsatadi: uchlamchi>ikkilamchi>birlamchi. Bunday tartib uchlamchi alkil-galogenidlarning oson qutblanishi bilan bog'liq. Uchlamchi alkilgalogenidlar katalizatorlar bilan ta'sirlashib barqaror karbokationlarni oson hosil qiladi. Alkenlar alkinlovchi reagentlar sifatida sanoatda ko'proq ishlatiladi.

G) Atsillash. Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida atsilxloridlar benzol va uning gomologlari bilan o'zaro ta'sirlashib, arilketonlar hosil qiladi.



Alyuminiy xlorid atsilxlorid molekulisini qutblaydi. Koordinatsiya kislorod atomi bilan ham galogen atomi bilan amalga oshadi. Ba'zan atsiliy ioni RC^+O hosil bo'ladi deb taxmin kilinadi.

D) Nitrolash. Benzol va uning gomologlari kons. HNO_3 va H_2SO_4 aralashmasi bilan o'zaro ta'sirlashib, nitrobrikmalar hosil qiladi. Nitrollash reaksiyasida elektrofil reagent (NO_2^+) nitrollash kislotaning protonlanishidan, ayniksa, kons. sulfat kislota ishtirokida hosil buladi.



Nitrolashni davom ettirish qiyin bo'ladi. Chunki NO_2 guruh kuchli elektronoakseptor o'rinbosar hisoblanadi. Nitronlovchi aralashmalarda NO_2^+ ionlarning mavjud spektroskopik usullar bilan isbotlangan. Ba'zan nitrolovchi aralshma o'rniga KNO_3 va H_2SO_4 aralashmasidan foydalaniladi. Bunda nitrolovchi reagent miqdorini nazorat qilish va reaksiya aralshamada suvning miqdorini kamaytirish imkoniyatini beradi. Nitroniy tetrafforbarat kuchli kislotali sharoitda faol nitrolovchi reagent hisoblanadi. Oson nitrolanuvchi aromatik birikmalar 68 %, 98 % va 100 % li nitrat kislotasi qo'llaniladi.

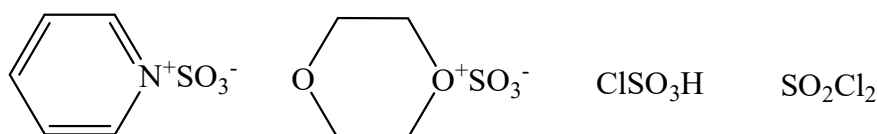
Nitrat kislotaning sirka kislotadagi eritmasi yumshoq nitrolovchi reagent bo'lib, polialkilbenzollar va geterotsikllarni nitrolashda ishlatiladi. Shuningdek nitrolash uchun HNO_3 ni SSl_4 dagi eritmasi, fenollar va anilinni nitrolash uchun tetranitrometan- $\text{S}(\text{NO}_2)_4$ va suyultirilgan HNO_3 qo'llaniladi. Nitrolash davomida yonaki reaksiyalar ham ketadi. NO_2 da azot atomi sp,

kislorod atomlari sp^2 gibridlangan. Azotning 2 ta gibridlangan orbitali chiziqli joylashgan, gibridlanmagan r- orbitallarning o'qlari o'zaro perpendikulyar joylashgan.

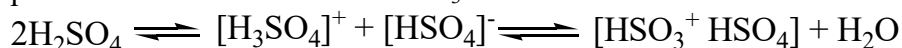
Nitrolash reaksiyasining sharoiti aromatik uglevodorod tabiatiga bog'liq. Benzolni nitrolash uchun nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi, reaksiya 50°S da olib boriladi. Yuqori temperaturada yonaki reaksiyaning borish extimoli- dinitrobenzol hosil bo'lishi kuchayadi. Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson nitrolanadi. Masalan toluol xona temperaturasidan ($\sim 20^{\circ}\text{S}$) nitrolanadi.

Alkil radikallarining orientatorlik qobiliyatlari bir-biridan farq qiladi. O'rinbosar xajmini ortishi o-izomerning unumli kamaytiradi

Ye) Sulfolash. Benzol va uning gomologlari sulfat kislotasi (80-100%), oleum ta'sirida sulfolanadi. Ba'zan sulfolash uchun SO_3 , piridinsulfotrioksid, dioksansulfotrioksid, xlorulfon kislotasi va sulfuril xlorid qo'llaniladi.

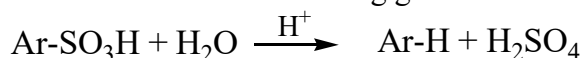


Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyalarida SO_3 yoki NSO_3^+ ioni elektrofil zarracha hisoblanadi. 100% li yoki konsentranlangan H_2SO_4 ishlatilganda ichki protonlanish sodir bo'ladi va NSO_3^+ ioni hosil bo'ladi.



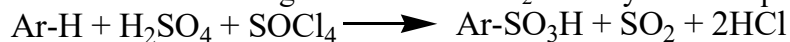
Oleumda sulfolovchi reanit SO_3 hisoblannadi. Oleum H_2SO_4 ga nisbatan kuchliroq sulfolovchi reagent hisoblanadi. Sulfolash reaksiyalarida bir qator yonaki reaksiyalar ham boradi. Bulardan eng asosiylari quyidagilar:

1. Arensulfokislotalarning gidrolizi. Bu reaksiya sulfolashga teskari reaksiya hisoblanadi.



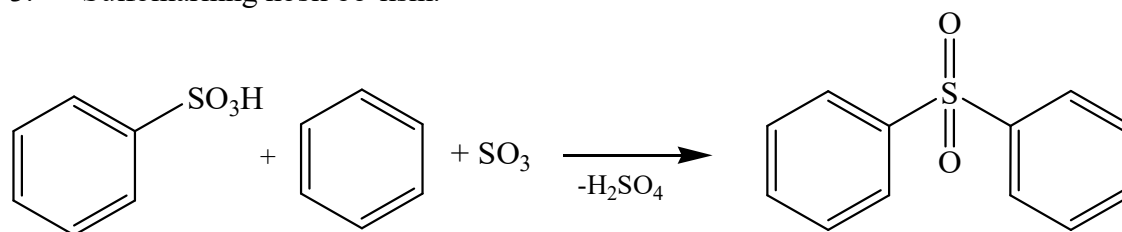
Gidroliz reaksiyasini sekinlatish uchun hosil bo'lgan suvni ortiqcha aromatik uglevodord bilan azeotrop aralashma sifatida reaksiya muxitidan chiqarish, yoki suvni bog'lash usullaridan foydalaniladi. Masalan, reaksiya oleum bilan olib borilsa SO_3 suv bilan bog'lanadi.

Sulfolashda suvni bog'lash uchun SOCl_2 dan foydalanish qulay hisoblanadi.



2. Oksidlanish reaksiyalari yuqori temperaturalarda tezlashadi, reaksiyon aralashma ko'mirlanadi va SO_3 ajralib chiqadi.

3. Sulfonlarning hosil bo'lishi.

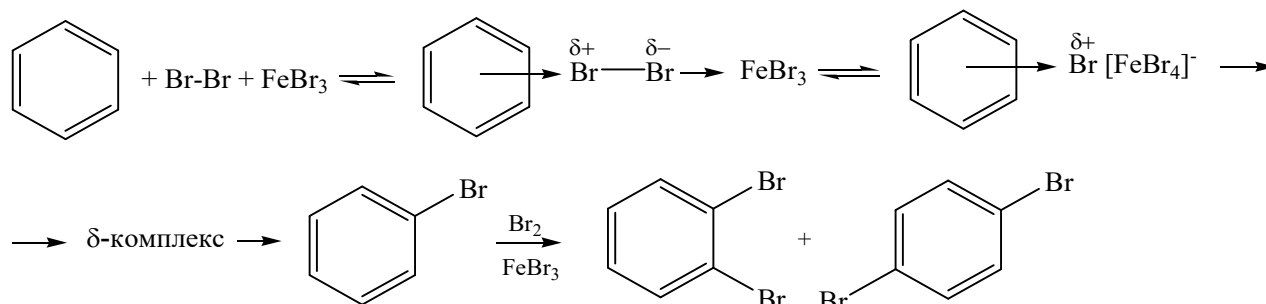


Temperaturaga bog'liq ravishda reaksiya natijasida turli xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Toluol H_2SO_4 bilan sulfolanganda yuqori temperaturalarda m- va p- izomerlarning miqdori ortadi:

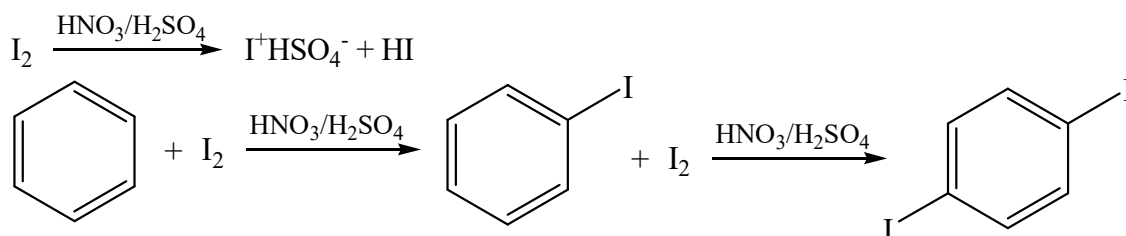
Izomer	0°S	100°S
Orto	32	13
Meta	6	8
Para	62	79

Arensulfokislota qanchalik oson hosil bo'lsa, shunchalik tez gidrolizlanadi.

J) Benzol va uning gomologlari xlorlanadi, bromlanadi va iodlanadi. Reaksiyalarni galogen atomini qutblovchi katalizatorlar – Lyuis kislotalari osonlashtiradi. Ba’zan katalizaor sifatida temir qirindisi ishlatiladi. Reaksiya natijasida mono-, di- va poligalogenbenzollar hosil bo’ladi.



Arenlarni iodlash maxsus sharoitlarda o’tkaziladi. Iod arenlar bilan to’g’ridan to’g’ri ta’sirlashmaydi. Iod bilan arenlarning reaksiyasi kuchli oksidlovchilar, masalan HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar ta’sirida iod molekulasidan I^+ -ionii hosil bo’ladi.



Benzol va toluolni xlorlash sanoatda keng qo’llaniladi. Aromatik birikmalarni bromlash asosan laboratoriya amaliyotida qo’llaniladi. Aromatik uglevodorodlarni to’g’ridan to’g’ri fluorlash juda kam qo’llaniladi. Ftor juda shiddatli reaksiyaga kirishadi. Reaksiya davomida vodorodning o’rin olnishigina emas, S-S bog’larning uzilishi va ftorning birikishi ham sodir bo’ladi. Aromatik birikmalarni fluorlash uchun bilvosita usullardan, masalan diazoniyl tuzlaridan va diazoniyni ftorga almashtirish yoki boshqa galogenlarni ftorga almashtirish reaksiyalaridan foydalaniladi. Toluolni to’g’ridan to’g’ri galogenlash reaksiyasi reaksiya sharoitiga qarab ikki xil yo’nalishda borishi mumkin. Katalizator ishtirokida galogen aromatik yadro bo’yicha o’rin olish reaksiyasiga kirishadi (E_N2). Yorug’lik va temperatura ta’sirida esa yon zanjir bilan radikal mexanizm bo’yicha ta’sirlashadi.

O’rinbosarlarning benzol xalqasining reaksiya kobilyatiga va reaksiya mahsulotining izomer tarkibiga ta’siri.

Kinetik tadqiqotlar yordamida o’rinbosarlarning elektron effektlari reaksiyalar tezligiga va hosil bo’ladigan izomerlar nisbatiga kuchli ta’sir ko’rsatishi aniqlangan. Quyidagi jadvalda $\text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ reaksiyasining nisbiy tezligi qiymatlari keltirilgan:

Reaksiya parametri	X					
	H	CH_3	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	NO_2
Nisbiy tezlik	1	$3 \cdot 10^2$	10^9	$5 \cdot 10^{18}$	0,1	$2 \cdot 10^{-6}$
σ_n^+	0	-0,3	-0,6	-1,7	-0,1	+0,78
Elektron effekt	-	+I, +M	-I, +M	-I, +M	-I, +M	-I, -M

σ_n^+ - Gammet–Braun konstantasi. Molekulaning tuzilishi-o’rinbosar effektini reaksiya tezligiga ta’sirini ifodalaydi.

Kuyidagi jadvalda esa $C_6H_5X + HNO_3 \leftrightarrow O_2NC_6H_4X + H_2O$ reaksiyadagi o-, m-, n-izomerlarning miqdorlari (%) keltirilgan:

izomer	X				
	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	NO ₂
Orto	58,5	16,0	44	29,5	6,0
Meta	4,5	11,5	2	1	93,5
Para	37,0	72,5	54	69,5	0,5

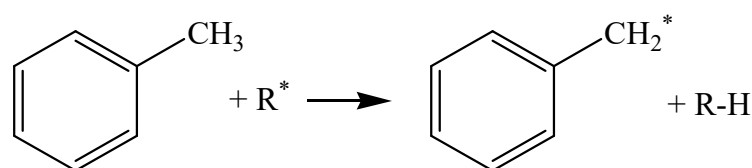
Kuchli elektronodonor (+M) effektga va kuchsiz akseptor induktiv effektga ega o‘rinbosarlar (-I) reaksiyalar tezligini keskin oshiradi. Galogenlar atomlarining donor effekti kuchli -I effekt natijasida reaksiyalar tezligiga kuchsiz ta‘sir ko‘rsatadi. Nitroguruh esa benzol xalqasini passivlashtiradi

Elektrodonor o‘rinbosarlar ta‘sirida reaksiya mahsulotining 66,7% o-izomer (ikkita o- xolat) va 33,3 % n-izomer bo‘lishi kerak. Lekin amalda bunday bo‘lmaydi. Bu birinchidan sterik omillar (fazoviy itarilish, o-effekt) bilan, ikkinchidan elektron effekt (o-holatda -I effekt kuchliroq ta‘sir etadi) bilan tushuntiriladi. o-effekt ayniqsa CH₃ va -C(CH₃)₃ misolida yaqqol ko‘rinadi.

Elektroaksentor o‘rinbosarlari reaksiya mahsulotida m-izomerning miqdorini ko‘payishiga sabab bo‘ladi. o-, m- va p- holatlardagi reaksiyon qobiliyat *parsial tezlik omillari* (PTO) bilan xarakterlanadi va o-, m- va p- o‘rin olish reaksiyalar tezliklaridan kelib chiqib almashinmagan benzolga nisbatan hisoblab topiladi.

o- va p- xolatlar uchun PTO qanchalik yuqori bo‘lsa, m-holat uchun shunchalik kichik bo‘ladi va reaksiya regioselektivroq bo‘ladi. Regioselektiv reaksiya deb molekulada reaksiya borishi mumkin bo‘lgan bir necha holatdan faqat bittasi bo‘yicha boradigan reaksiyaga aytiladi. Biroq o‘rin olishning selektivligi reagent aktivligiga ham bog‘liq. Reagentning aktivligi qanchalik yuqori bo‘lsa reaksiya selektivligi shuncha past bo‘ladi yoki aksincha. Masalan, toluol bromlanganda 67 % para-izomer va 0,3 % meta-izomer hosil bo‘ladi, AlCl₃ ishtirokida izopropil xlorid ta‘sir ettirilsa 46 % para- izomer va 26 % meta- izomer hosil bo‘ladi. Ikkinchi reaksiyaning selektivligi kamroq, chunki reagent ancha aktiv, metil guruh esa kuchsiz +M effektga ega.

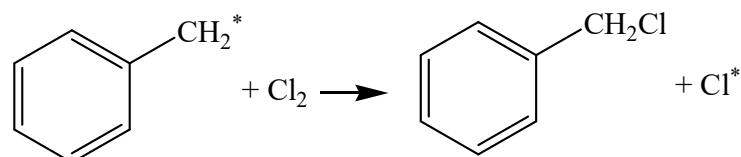
Benzol gomologlarining yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalari. Bunday reaksiyalarga asosan benzol yadrosi bilan bevosita bog‘langan uglerod atomi kirishadi. Reaksiyalar odatda radikal tabiatiga ega (galogenlash, oksidlash). Oraliq zarracha benzil tipidagi erkin radikal hisoblanadi. Radikaldagi toq elektron bog‘lanish natijasida sezilarli darajada delokallashgan.

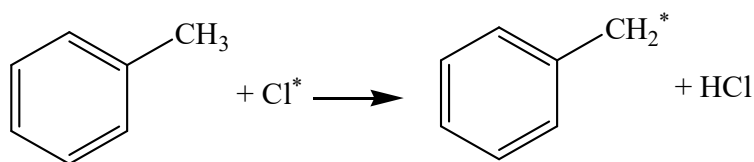


Benzil radikali stabillashgan erkin radikal hisoblanadi.

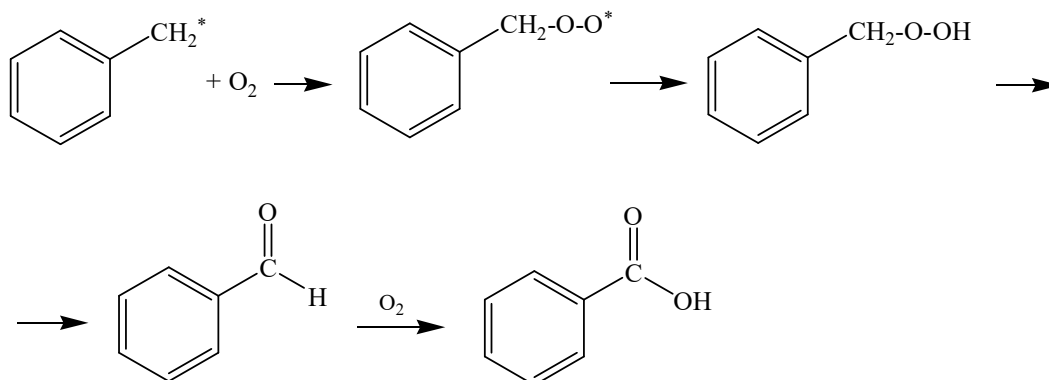
Benzil radikalining mavjud bo‘lish vaqti oddiy alkil radikallarga qaraganda ko‘proq. Barqarorligi jihatdan allil radikallarga yaqin turadi.

Yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalar qizdirish, yoritish, radikal hosil qiluvchi moddalar qo‘shish bilan olib boriladi. Masalan toluolni yon zanjir bo‘yicha xlorlash va bromlash reaksiyasi qizdirish va intensiv yoritish bilan boradi.

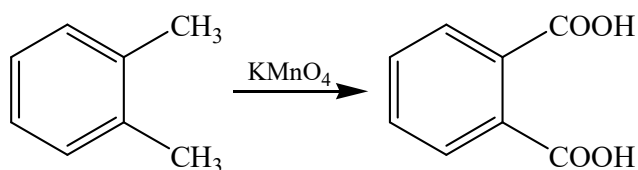




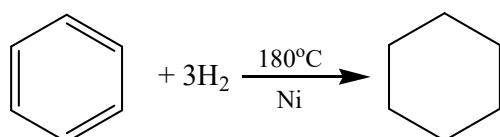
Erkin benzil radikallari kislorod bilan oson ta'sirlashib gidroperoksid radikallar, gidroperoksidlar va ularning keyingi mahsulotlari- aldegidlar va karbon kislotalar hosil qiladi.



Mazkur reaksiyalar o'zgaruvchan valentli metallarning tuzlari bilan ham katalizlanishi mumkin. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 kabi oksidlovchilar bilan oksidlanganda alkilbenzollardan aromatik karbon kislotalar hosil bo'ladi.



Birikish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari yuqori t° va bosim ostida, hamda katalizator ishtirokida gidrogenlanadi. Katalizator sifatida metall katalizatorlar, masalan *Reney nikeli* deb ataladigan g'ovak nikeldan foydalaniladi.

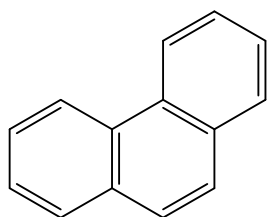


Gidridlash reaksiyasida faqat siklogeksan hosil bo'ladi, oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin emas, chunki ular benzolga nisbatan tez gidridlanadi. Bu vodorodni benzolning 6π -elektron sistemasiga birikishi uchun sikloalken va sikloalkadienlarga qaraganda ko'proq energiya talab qilishni ko'rsatadi.

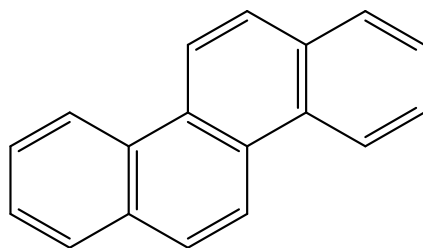
Benzol gidridlanganda ~ 208 kJ/mol issiqlik (gidridlash issikligi) ajralib chikadi, siklogeksen gidridlanganda esa 120 kJ/mol issiqlik ajraladi. Uchta izolirlangan (ajratilgan) qo'shbog'ni va benzolni gidridlash issiqliklari orasidagi farq $3 \times 120 - 208 = 152$ kJ/mol ni tashkil qiladi. Bundan kelib chiqadiki, benzolning stabillashuv energiyasi ~ 150 kJ/molga teng.

Xlor intensiv yoritib turganda ayniqsa, UB nurlar bilan yoritib turilganda benzolga birikadi. Bu reaksiyani birinchi marta M.Faradey xlori benzoldagi eritmasini quyosh yorug'ida turganda kuzatgan (1826 y.).

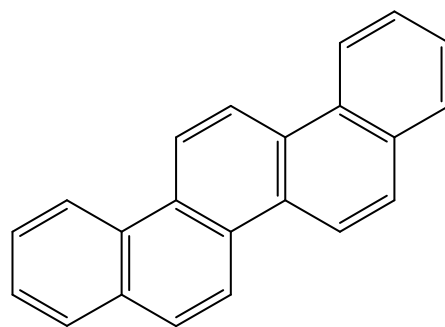
2. Angulyar kondensirlangan xalqalar:



fenantren

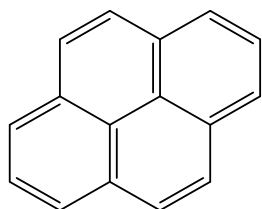


xrizen

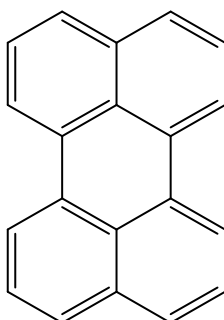


pitsen

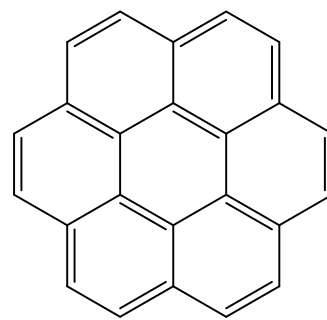
3. Perkondensirlangan xalqalar:



piren

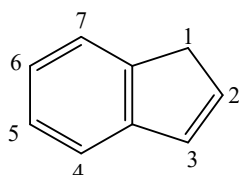


perilen

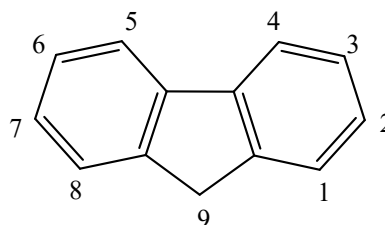


koronen

Kondensirlangan arenlarga inden, fluoren kabi tarkibida siklopenten yoki siklopentadien xalqasi tutuvchi birikmalarni ham kiritish mumkin.



inden

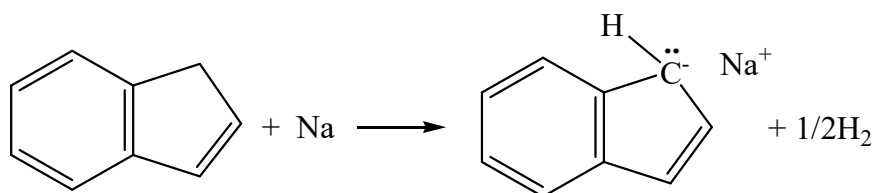


fluoren

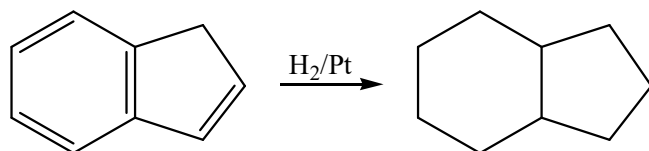
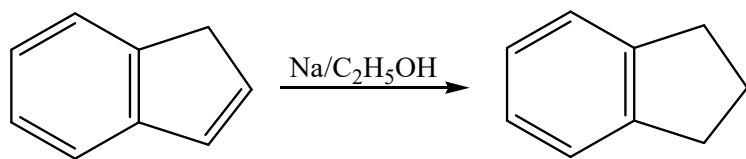
Quyida kondensirlangan arenlarning ayrim muhim vakillari ko'rib chiqiladi.

INDEN

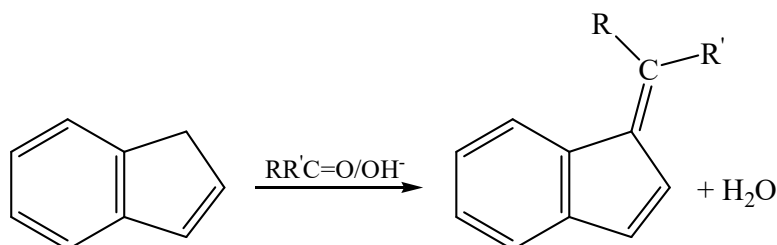
Inden toshko'mir smolasidan natriy metalli bilan qizidirib tuz ko'rinishida olinadi. Hosil bo'lgan tuz suv bug'i bilan haydalib toza indenga aylantiriladi.



Inden -2 °C da suyuqlanadigan, 182 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, oson polimerlanadi. Indenni spirtli eritmasi natriy metalli bilan qaytarilsa indan (gidroinden) ga, katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa bitsiklo-[4,3,0]nonan (gidrindan) ga aylanadi.

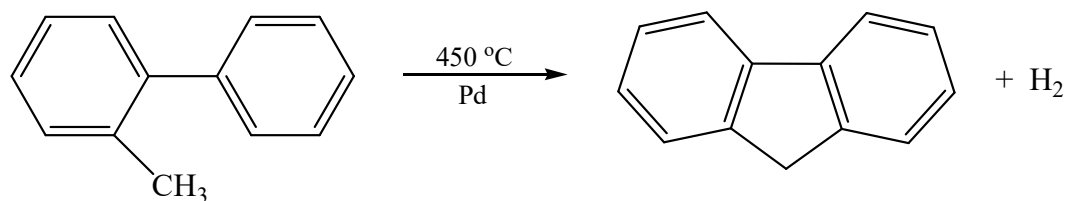
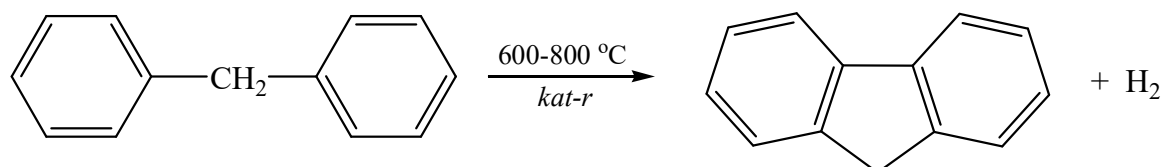


Inden siklopentadien-1,3 kabi asoslar ishtirokida aldegidlar va ketonlar bilan kondensatsiyalanib benzfulvenlarga aylanadi.

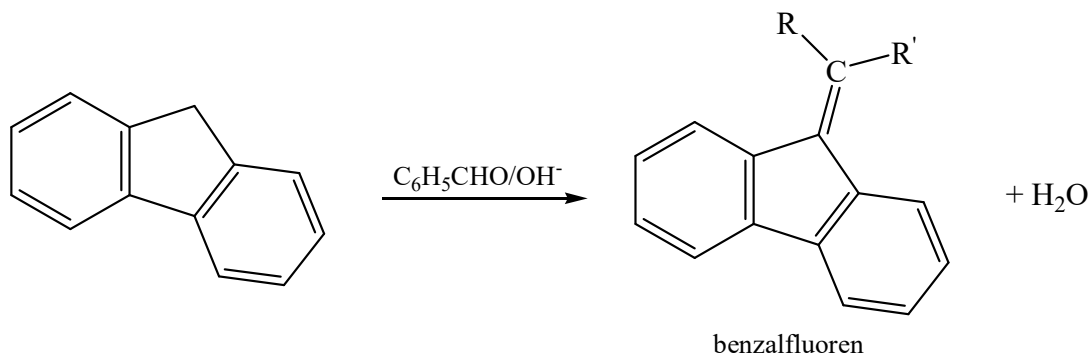
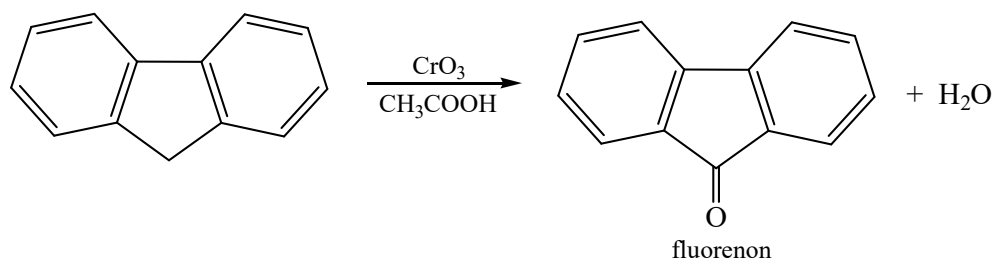


FLUOREN

Fluoren inden kabi toshko'mir smolasidan natriy metalli yordamida ajratib olinishi mumkin. Shuningdek, fluoren difenilmetanni, yoki 2-metil-bifenilni katalizator ishtirokida termik degidridlab olinadi.



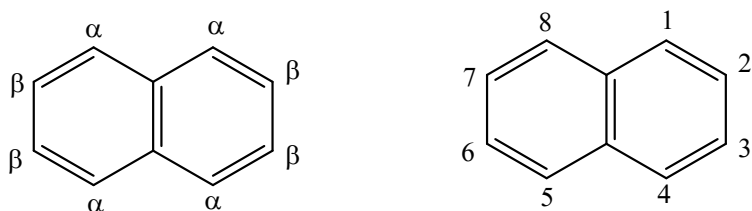
Fluoren 115 °C da suyuqlanadigan rangsiz, yaltiroq kristall modda. Uning molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo'lib, ushbu guruh oson oksidlanishi, karbonil birikmalar bilan kondensatsiyalanishi mumkin.



Elektrofil o‘rin olish reaksiyalarida dastlab 2-holat bo‘yicha, keyin 2- va 7-holatlar bo‘yicha birikmalar hosil bo‘ladi.

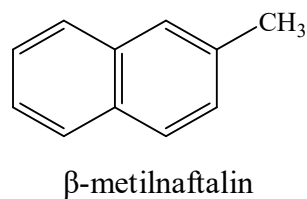
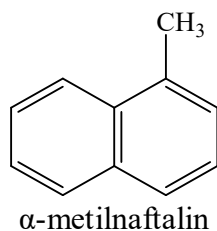
NAFTALIN

Naftalin birinchi marta toshko‘mir smolasidan ajratib olingan (Garden, 1819). Uning tuzilishi formulasini 1866 yilda K.Grabe taklif qilgan.



Naftalin molekulasidagi uglerod atomlari bir xil emas. α -Holatdagi to‘rtta uglerod atomi β -holatdagi to‘rtta uglerod atomidan farq qiladi.

Biralmashingan ikkita izomer naftalin bo‘lishi mumkin.



Ikki almashingan bir xil o‘rinbosarli naftalinlar o‘nta bo‘lishi mumkin.

Naftalin asosan toshko‘mir smolasidan olinadi. smoladagi naftalin miqdori 6 % ga yetadi. Benzin va kerosin pirolizi natijasida hosil bo‘ladigan qoldiqdan ham naftalin olish mumkin. C_{10} - C_{12} tarkibli alkanlarni degidrotsikllash reaksiyalari orqali ham naftalin va uning gomologlari olinadi.

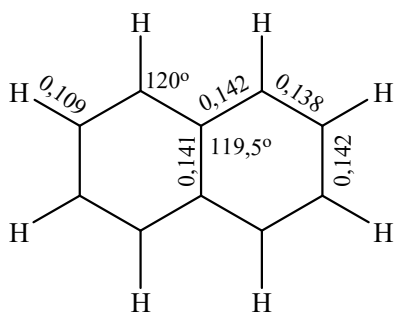
Fizik xossalari va tuzilishi. Naftalin va uning gomologlari o‘ziga xos hidli rangsiz kristall yoki suyuq moddalardir.

Birikma	T. s °C	T. q °C
Naftalin	80	218 (sublimatlanadi)

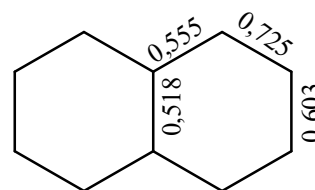
1-metilnaftalin	-22	241
2-metilnaftalin	32	241
2,6-dimetilnaftalin	110	261

Naftalin molekulasini planar bo'lib, ikkala xalqa bir xil, lekin bog'lar uzunligi bir xil emas. Naftalinning tutash π -elektron sistemasi Xyukkelning MO metodi bo'yicha tavsiflanishi mumkin. Naftalindagi π -elektronlarning energiyasi $E_{\pi}=10\alpha+13,684\beta$ ga, delokallanish energiyasi $\Delta E_{\pi}^{del}=3,684\beta$ ($255,2 \text{ kJ/mol}^{-1}$) ga teng. Bu ikki molekula benzolning energiyasi ($150,1 \times 2 = 301 \text{ kJ/mol}^{-1}$) dan kam. Naftalinning siklik delokallanish energiyasi *o*-divinilbenzolga nisbatan hisoblangan bo'lib, benzolning ayni energiyasidan kam: $\Delta E_{\pi}^{skl.del}=0,844\beta$. Bu qiymat shuni ko'rsatadiki, ikkita xalqadan kondensirlangan sistema hosil bo'lishi natijasida energiya tejamliligi kam bo'ladi va birikish reaksiyalari, naftalin sistemasini ikki almashingan benzol sistemasiga aylanishi, ya'ni xalqalardan birining ochilishi bilan boradigan reaksiyalar ketishi osonlashadi.

Naftalinning yuqori band bo'lgan molekulyar orbitali (MO) benzolnikiga qaraganda ancha yuqori. Bu naftalinning ionlanish energiyasi kamligidan ($IE=8,13 \text{ eV}$) va elektronodonor xossalari kuchliroq ekanligidan darak beradi. Naftalin molekulasidagi elektron zichligi α -holatda yuqoriroq.



Naftalin molekulasidagi bog'lar uzunligi (nm) va valent burchaklar kattaligi

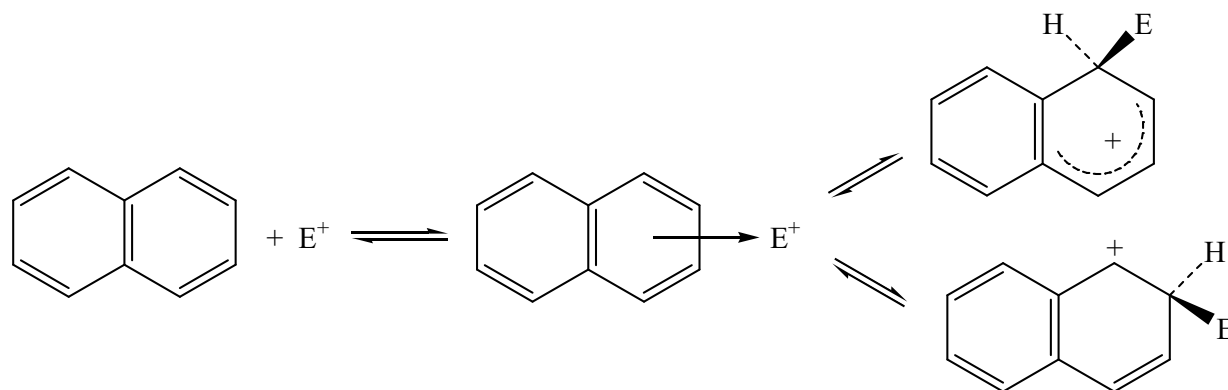


π -bog'lar tartibi p_{rs}

Naftalin molekulasida π -bog'lar benzoldagiga qaraganda lokallashgan. Shuning uchun naftalin molekulasini ifodalashda Kekule formulasidan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Kimyoviy xossalari. Naftalin benzolga nisbatan elektrofil o'rin olish va birikish reaksiyalariga oson kirishadi.

Naftalinning elektrodonor xossalari yuqori bo'lganligi uchun π -komplekslarni oson hosil qiladi. Elektrofil reagentlar ta'sirida α - va β - holatlar bo'yicha σ -komplekslar hosil bo'lishi mumkin.

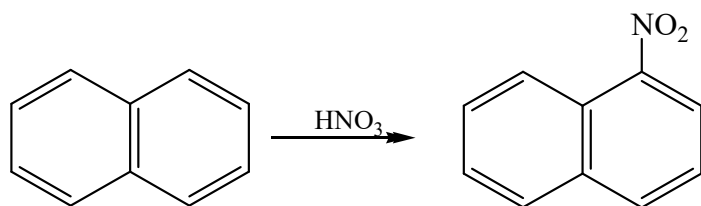


Shuning uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalari ikki xil izomer hosil bo'lishi mumkin. bu kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalariga mos keladi. Bundan tashqari, α -holatdagi σ -kompleksning barqarorligi yuqori bo'lganligi uchun α -holat bo'yicha reaksiyalar tezroq ketadi. Ayrim hollarda,

agar reaksiya qaytar bo'lsa, yuqori temperaturalarda β -izomer hosil bo'ladi. Ba'zan reaksiya yo'nalishiga erituvchi ham ta'sir qiladi.

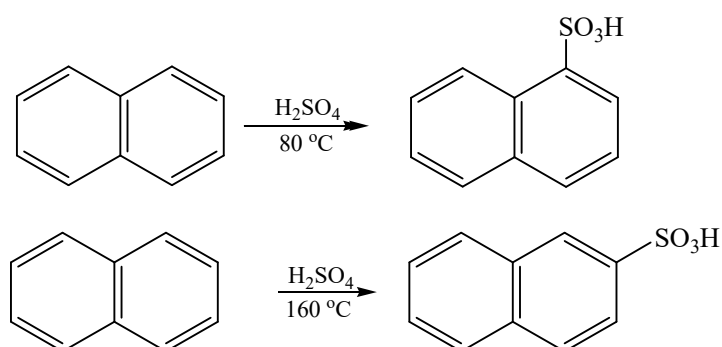
Naftalin alkillanganda va atsillanganda α - va β -izomerlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Izomerlar nisbati reaksiya temperaturasiga va erituvchiga bog'liq.

Naftalin nitrat kislota ta'sirida oson nitrolanadi.

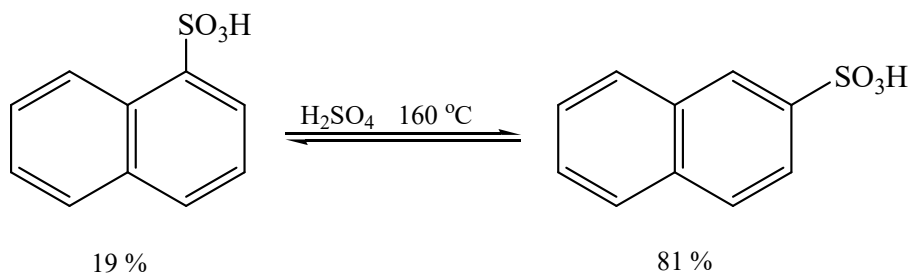


Nitrolash davom ettirilsa 1,5- va 1,8-dinitronaftalinlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Naftalin konsentrlangan sulfat kislota eritilsa sulfolanadi. Reaksiya natijasida α - yoki β -naftalinsulfon kislotalari hosil bo'ladi.

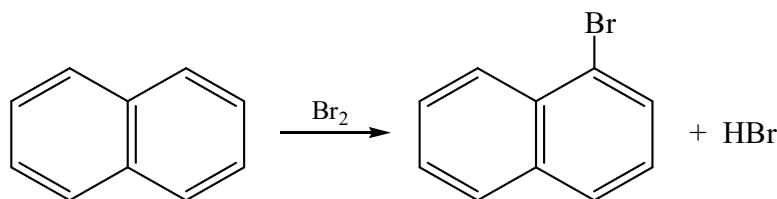


α -Naftalinsulfon kislota sulfat kislota qizidirilsa β -izomerga aylanadi. 160 °C da asosan β -izomerdan iborat bo'lgan aralashma hosil bo'ladi.



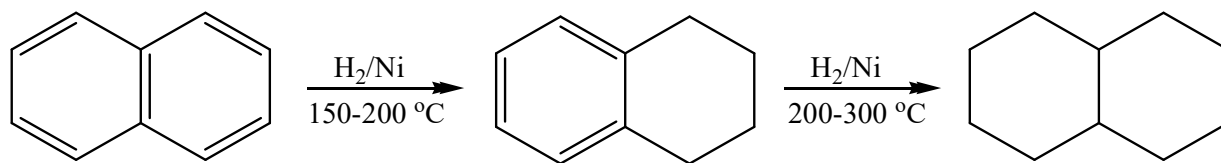
β -Izomer termodinamik jihatdan α -izomerga qaraganda barqaror. Shuning uchun qaytar sulfolash reaksiyasida termodinamik muvozanat qaror topadigan yuqori temperaturalarda β -izomer ko'proq hosil bo'ladi (termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya). Nisbatan past temperaturalarda termodinamik muvozanat qaror topmaganligi uchun α -izomer hosil bo'ladi (kinetik boshqariladigan reaksiya).

Naftalinning bromlanishi ham oson ketadi.

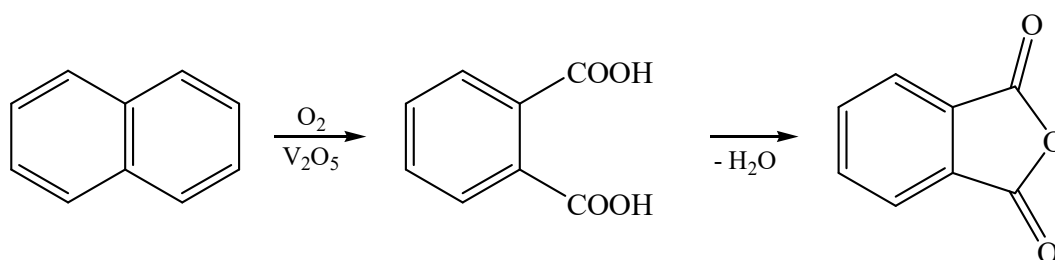


Mo'l miqdorda brom ta'sir ettirilganda 1,4- va 1,5-dibromnaftalinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ba'zida galogenlash reaksiyasida galogenning benzol xalqalaridan biriga birikishi ham mumkin.

Yuqorida ta’kidlanganidek, naftalin uchun birikish reaksiyalari ham xosdir. Masalan, xlor benzolga qaraganda naftalinga oson birikadi. Naftalin katalitik gidridlanganda dastlab xalqalardan biri gidridlanib oson tetragidronaftalin yoki tetralin hosil bo’ladi. Ikkinchi xalqani gidridlash yanada yuqori temperaturda ketadi va reaksiya natijasida dekalin hosil bo’ladi.

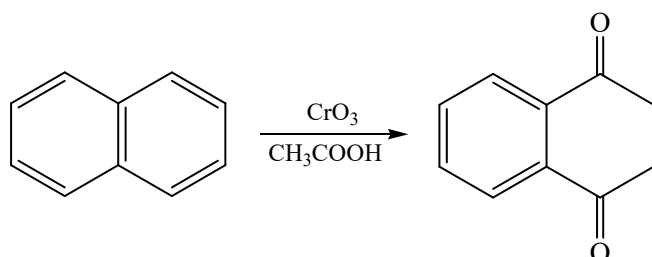


Naftalin turli oksidlovchilar ta’sirida oksidlanishi mumkin. Reaksiya natijasida ftal kislotasi hosil bo’ladi.



Ushbu reaksiya sanoatda bug’ fazasida V_2O_5 qo’shilgan oksid katalizator ishtirokida yuqori temperaturada olib boriladi. Reaksiya sharoitida hosil bo’lgan ftal kislotasi ftal angidridga aylanadi.

Naftalin xrom angidridining sirka kislotadagi eritmasida oksidlansa 1,4-naftoxinon hosil bo’ladi.



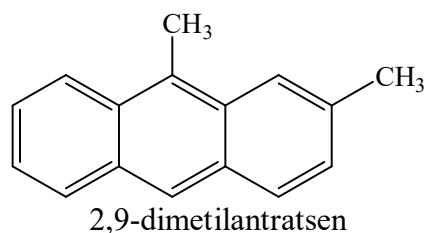
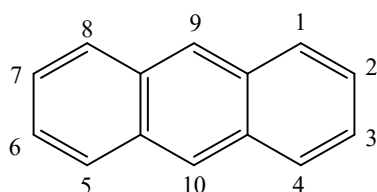
Naftalin asosan ftal angidrid ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Naftalin bir qator bo’yoq moddalar, dorivor moddalar va oshlovchi moddalar ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida qo’llaniladi. Naftalin insektitsid (*kuyadori*) sifatida ham ishlatiladi.

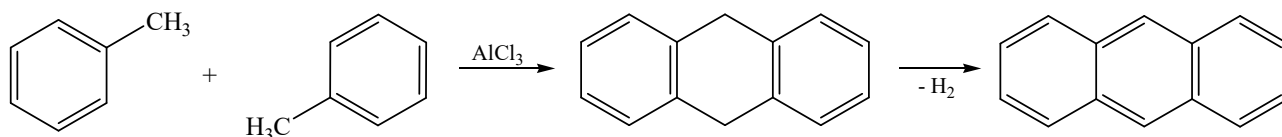
ANTRATSEN

Antratsen birinchi marta 1832 yilda Dyuma va Loran tomonidan toshko‘mir smolasidan olingan. Xozirda ham antratsen asosan toshko‘mir smolasidan olinadi.

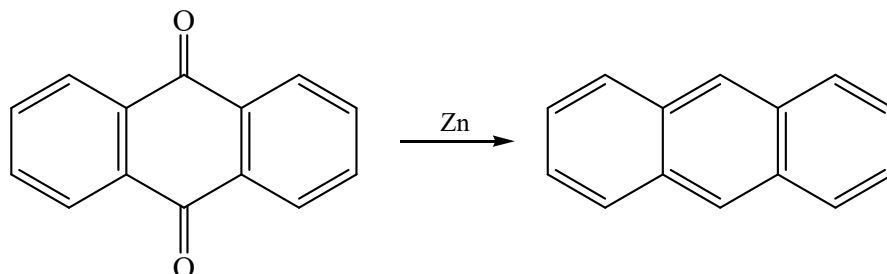
Antratsen olishning sintetik usullari ham mavjud.

Benzol, uning gomologlari, benzilgalogenidlar, ftal angidridi kabi reagentlarni qo’llab antratsen siklini hosil qilish mumkin. Masalan, benzil xlorid $AlCl_3$ ta’sirida antratsenga aylanadi. Oraliq mahsulot sifatida 9,10-digidroantratsen hosil bo’ladi.

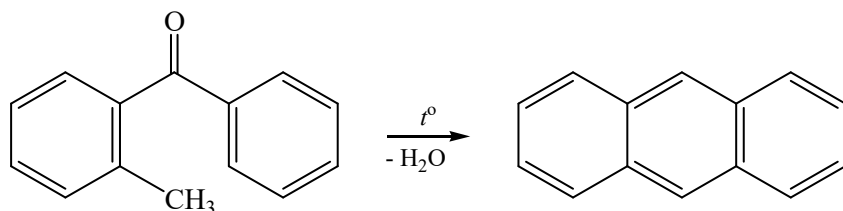




9,10-Antraxinon rux kukuni bilan qaytarilganda ham antratsen hosil bo‘ladi (A.Bayer, 1867).



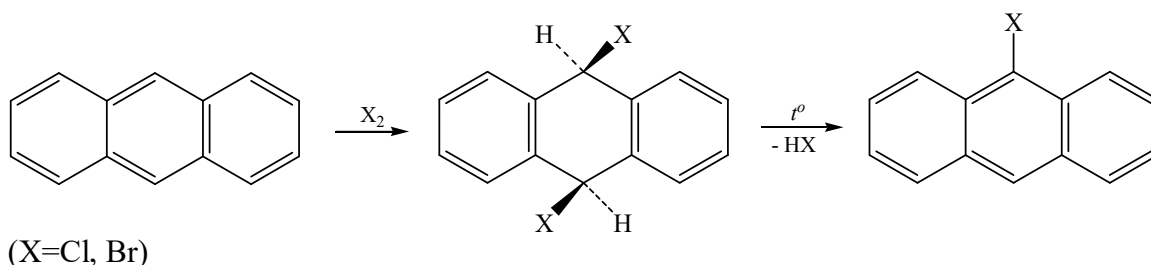
2-Metilbenzofenon piroliz qilinganda antratsen chiqadi (Elbs reaksiyasi, 1884).



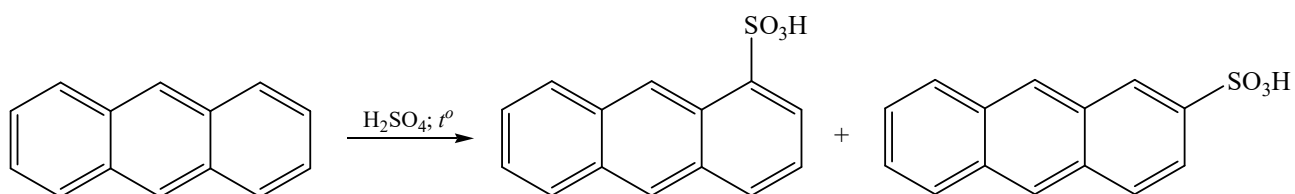
Fizik xossalari va tuzilishi. Antratsen va uning gomologlari yuqori temperaturalarda suyuqlanadigan, rangsiz yoki sarg‘ish tusli kristall moddalardir. Masalan, antratsen 216,6 °C da suyuqlanadi. Toza eritmaları va o‘ta toza kristallarida binafsha rangli fluoressensiya kuzatiladi. Antarsenning elektronodonor xossalari naftalinga qaraganda kuchliroq bo‘lib, ionlanish energiyasi 7,4 eV ga teng. Antratsen molekulasidagi bog‘lar uzunligi va valent burchaklar naftalin molekulasidagiga yaqin.

Antratsenning delokallanish energiyasi 351,5 kJ/mol⁻¹ ga teng, ya’ni aromatik xossasi naftalinga qaraganda kamroq, reaksiya qobiliyati kuchliroq. Antratsen molekulasida reaksiya markazi asosan 9- va 10-holatdagi uglerod atomlari hisoblanadi.

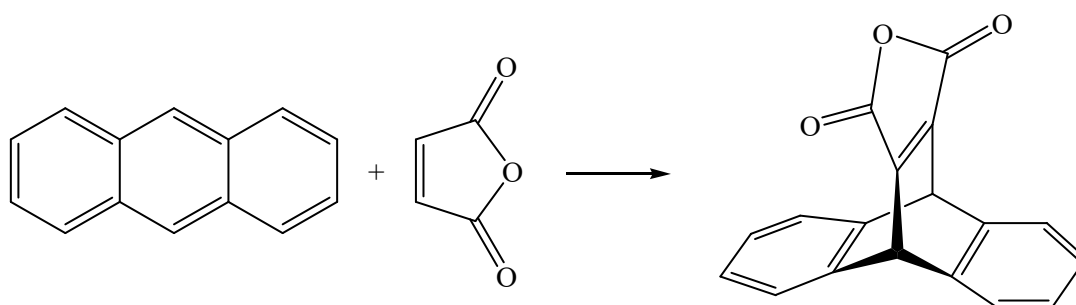
Kimyoviy xossalari. Antratsen elektrofil reagentlar bilan naftalinga qaraganda osonroq kirishadi. Aksariyat reaksiyalarda dastlab birikish mahsulotlari hosil bo‘lib, ular qizdirilganda almashingan birikmalarga aylanadi. Shuningdek, antratsen birikish reaksiyalariga ham oson kirishadi.



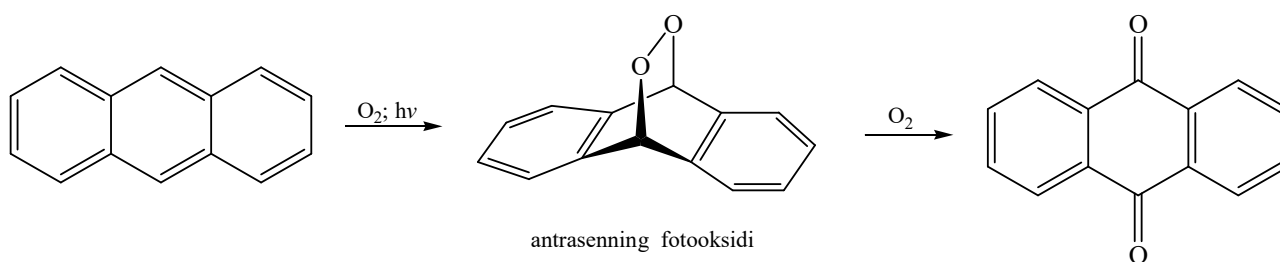
Antratsen yuqori temperaturada sulfolanganda 1- va 2-antratsensulfon kisotalarini olish mumkin. dastlab 9-antratsensulfon kislotasi hosil bo‘lib, keyin u qayta gruppalanadi.



Antratsen katalizator ishtirokida gidridlanganda 9,10-digidroantratsen chiqadi. Faol dienofillar bilan ta'sirlashganda antratsen tutash dien sifatida reaksiyaga kirishadi.



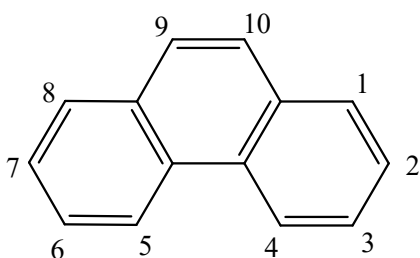
Antratsen juda oson oksidlanadi. Kislorod bilan yorug'lik ta'sirida oksidlanganda dastlab beqaror fotooksid hosil bo'ladi.



Reaksiyaning oxirgi mahsuloti 9,10-antrxinon hisoblanadi. Antratsen boshqa oksidlovchilar bilan oksidlanganda ham 9,10-antrxinon chiqadi. Antratsen asosan bo'yoq moddalar olish uchun ishlatiladi.

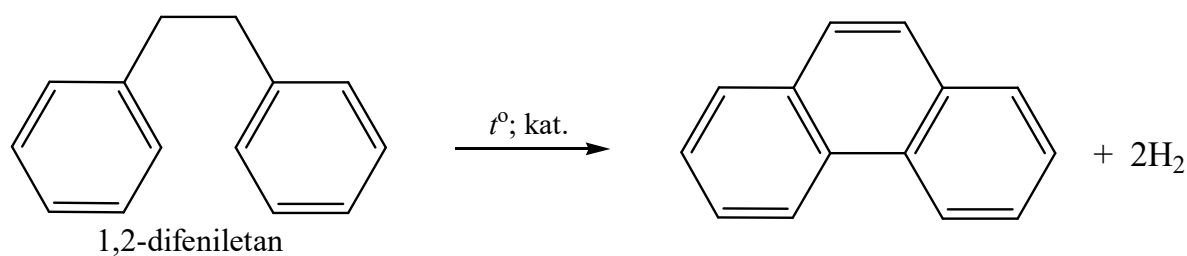
FENANTREN

Fenantren birinchi marta 1872 yilda K.Grabe tomonidan toshko'mir smolasidan ajratib olingan.

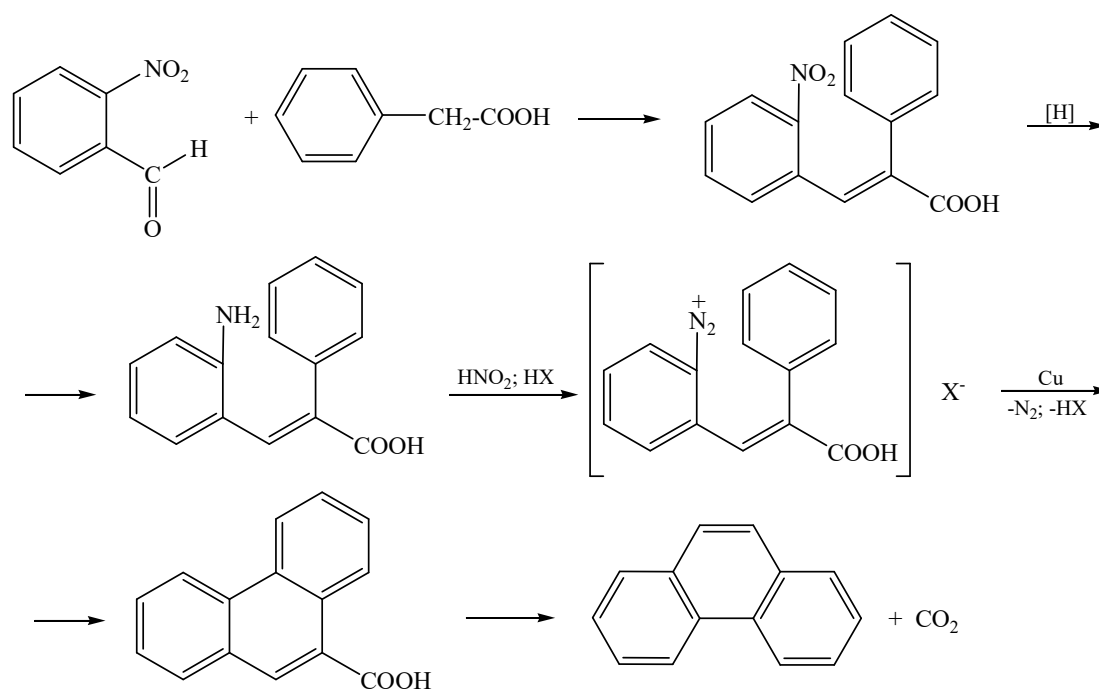


Fenantren antratsenning struktura izomeri hisoblanadi. Bir almashingan fenantrenning 5 ta izomeri mavjud: 1-, 2-, 3-, 4- va 9-.

Olinishi. Fenantren va uning gomologlari toshko'mirdan tashqari sintetik usullar bilan ham olinishi mumkin. Ushbu usullar o,o'-dialkilbifenillar yoki 1,2-difeniletan hosilalarini degidrotsikllashga asoslangan.



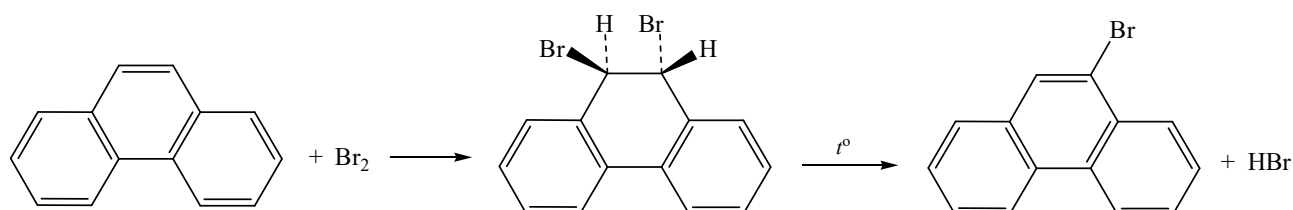
Bundan tashqari *o*-nitrobenzaldegid va fenilsirka kislotasidan ham antratsen olish mumkin (Pshor, 1896). Bu reaksiyada dastlab dolchin kislotasining hosilasi chiqadi, keyin u dekarboksillanib fenantrenga aylantiriladi.



Fizik xossalari va tuzilishi. Fenantren va uning gomologlari rangsiz kristall moddalardir. Ularning suyuqlanish temperaturalari antratsen va uning gomologlariga qaraganda past. Masalan fenantren 100 °C da suyuqlanadi.

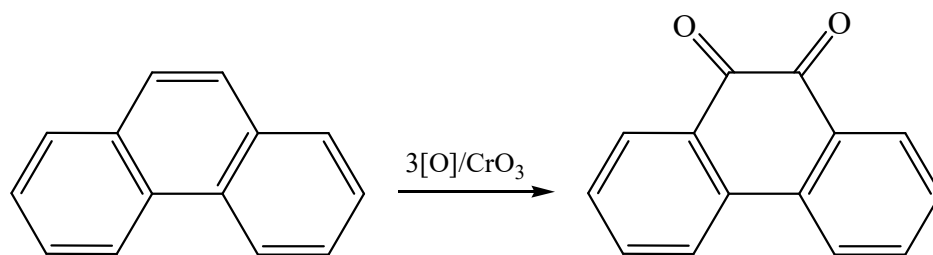
Fenantren molekulasi antratsen molekulasiga qaraganda barqaror, energiya farqi taxminan 33 kJ/molni tashkil qiladi. Fenantrenning elektronodonor xossasi antratsenga qaraganda kam (IE=7,9 eV) va aromatik xossalari kuchliroq. Bu fenantren molekulasida π -elektronlarning kuchliroq o'zaro ta'sirlashuvini ko'rsatadi.

Kimyoviy xossalari. Fenantren elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Uning reaksiya qobiliyati antratsenga qaraganda kamroq. Antratsendagi kabi fenantrenda ham 9- va 10-holatlardagi uglerod atomlari asosiy reaksiya markazlar hisoblanadi. Ayrim holatlarda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.



Fenantren katalizator ishtirokida gidridlanganda 9,10-digidrofenantren hosil bo'ladi. Yanada yuqori temperaturada tetragidrofenantren (pergidrofenantren) olish mumkin.

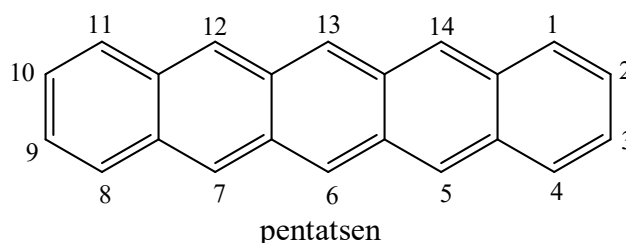
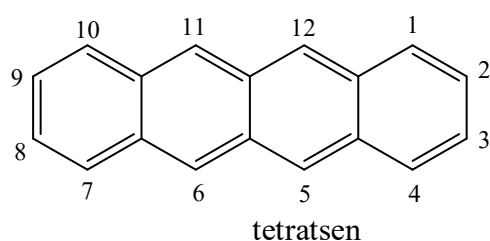
Fenantren oksidlovchilar ta'sirida 9,10-fenantrenxinonga aylanadi.



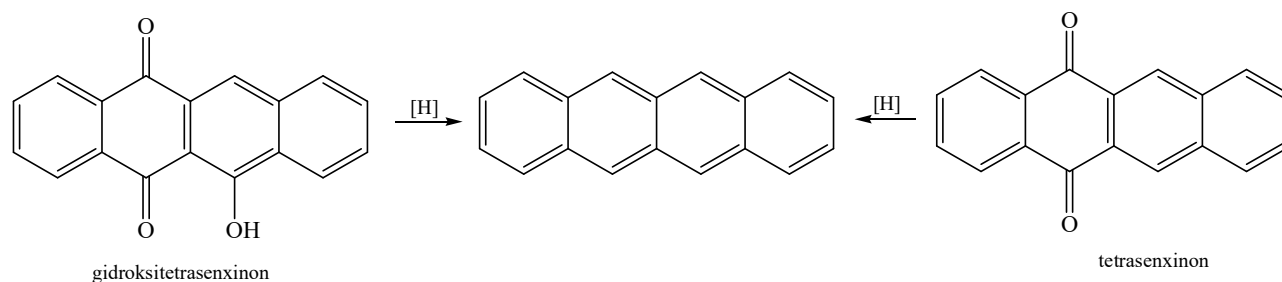
Fenantren organik sintezda, jumladan bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi. Fenantrenning qisman yoki to'la gidridlangan hosilalari tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi.

TETRATSEN VA PENTATSEN

Tetratsen va pentatsen oz miqdorda toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Tetratsen birinchi marta xromatografiya usuli bilan texnik (tozalanmagan) antratsen tarkibidan ajratib olingan.



Olinishi. Tetratsen va pentatsen xinonlar va gidroksilli birikmalaridan vodorod bilan qaytarib olinadi. Xinonlar va gidroksil guruh tutuvchi birikmalar esa atsillash va kondensatsiya reaksiyalari orqali olinadi.



Fizik xossalari va tuzilishi. Tetratsen 357 °C da suyuqlanadigan sarg'ish-sarg'aldoq tusli kristall, penatsen esa 300 °C dan yuqori temperaturada parchalanadigan ko'k-binafsha tusli kristall moddadir. Pasaytirilgan bosim ostida tetratsen va pentatsen sublimatlanadi.

Chiziqli kondensirlangan arenlarda xalqalar sonining ortib borishi bilan ionlanish energiyasi molekulaning qo'zg'olgan holatga o'tish energiyasi kamayib boradi. Buni quyidagi jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rish mumkin.

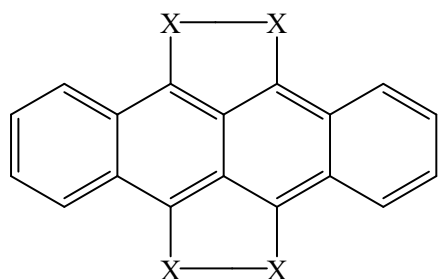
Kimyoviy xossalari. Tetratsen va pentatsenning ionlanish energiyalari nisbatan kam bo'lganligi sababli ular elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, oson oksidlanadi. Tetratsenda 5-, 6-, 11- va 12-uglerod atomlari, pentatsenda 6- va 12-uglerod atomlari asosiy reaksiya markazlari hisoblanadi.

Birikma	IE, eV	Qo'zg'olgan holatga o'tish maksimumi	
		λ , nm	ϵ
Benzol	9,24	261,5	~200

Naftalin	8,13	315	~300
Antratsen	7,41	374	~8000
Tetratsen	7,01	473	~10000
Pentatsen	6,64	580	~12000

Tetratsen va pentatsen organik yarimo‘tkazuvchi va fotoo‘tkazuvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Tetratsen va pentatsendan tayyorlangan yupqa plyonkalar yoritilganda ularning elektr o‘tkazuvchanligi keskin ortadi.

Tetratsenning xalkogenli hosilalari metallar kabi o‘tkazuvchanlikka ega bo‘lgan materiallar olishda qo‘llaniladi.

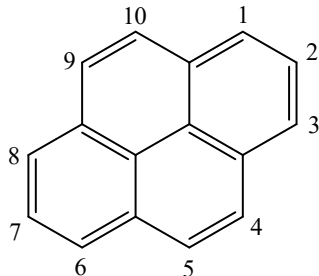


X= S, Se, Te

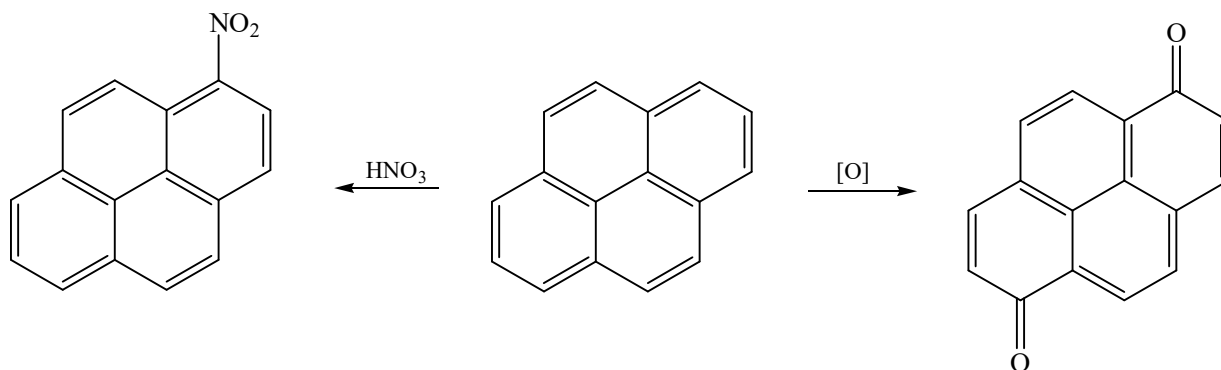
PERKONDENSIRLANGAN POLITSIKLIK ARENLAR

Perkondensirlangan politsiklik arenlarning asosiy manbai toshko‘mir smolasi hisoblanadi. Quyida ularning ayrim vakillari ko‘rib chiqiladi.

1. Piren. Piren 156 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, uning eritmalari havorangli fluoressensiyalanadi.

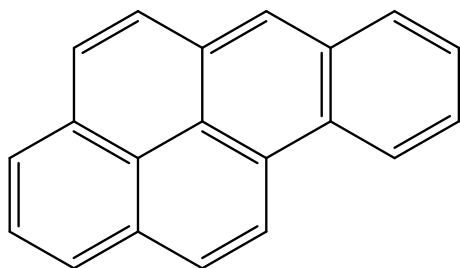


Pirenning ionlanish energiyasi 7,4 eV ga teng. Piren elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Piren kimyoviy xossalriga ko‘ra naftalinga o‘xshaydi. Piren nitrolanganda 1-nitropiren, oksidlanganda 1,6-pirenxinon hosil bo‘ladi.



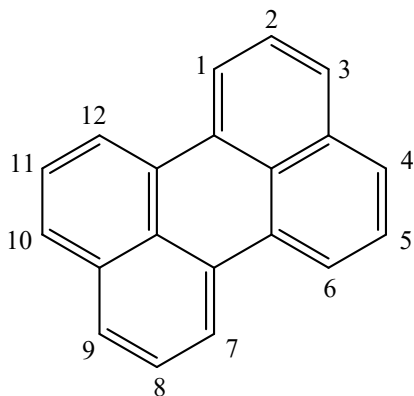
Piren bo‘yoq moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

2. Benzpiren.



Benzpiren 156 °C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Oz miqdorda toshko‘mir smolasi tarkibida uchraydi. Benzpiren kanserogen moddalar qatoriga kiradi, ya‘ni organizmda zararli shishlar, asosan teri saratoni kelib chiqishiga sabab bo‘ladi.

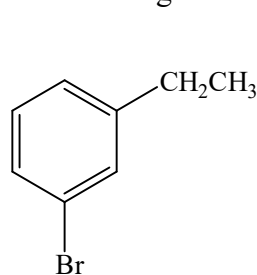
3. Perilen. Perilen 274 °C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Birinchi marta toshko‘mir smolasidan topilgan. Sintetik yo‘l bilan 1,8-diiodnaftalinni mis ishtirokida qizidirib, yoki 3,4,9,10-perilentetrakarbon kislotasini termik dekarboksillab olish mumkin.



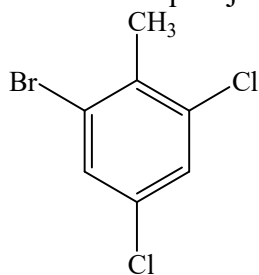
Perilenning ionlanish energiyasi 7,0 eV ga teng. Perilen elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, oson oksidlanadi. Perilen kimyoviy xossalariga ko‘ra naftalinga o‘xshaydi. Perilen nitrolanganda 3,10-dinitroperilen, oksidlanganda 3,10-perilenxinon hosil bo‘ladi. Perilen hosilalari organik bo‘yoqlar, jumladan lyuminessensiyalanuvchi bo‘yoqlar hisoblanadi.

GALOGENARENLAR

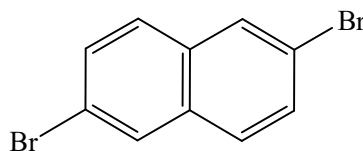
Galogenarenlar nomlash ochiq zanjirli galogenli birikmalar kabi nomlanadi. Masalan,



1-бром-3-этилбензол



1-бром-2-метил-
3,5-диметилбензол



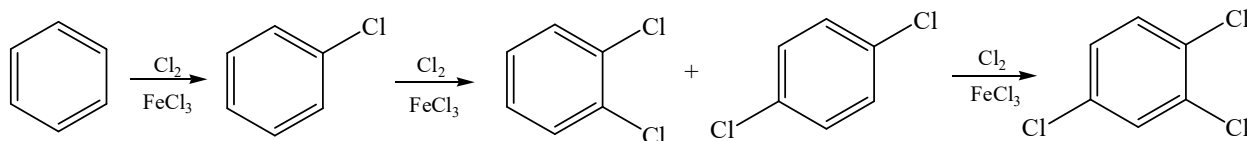
2,6-дибромнафталин

Olinishi.

Galogenarenlar arenlarni to‘g‘ridan to‘g‘ri galogenlash, yoki boshqa guruhlarini galogenga almashtirish yo‘li bilan olinadi.

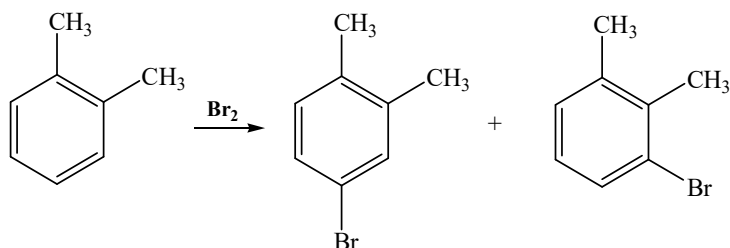
To'g'ridan to'g'ri galogenlash galogenarenlar olishning asosiy metodi (florarenlardan tashqari) hisoblanadi.

Arenlarni xlor bilan ta'sirlashuvi ozroq miqdor katalizator (Fe , FeCl_3 , boshqa Lyuis kislotalari) ishtirokida juda oson boradi. Benzol xlorlanganda xlorbenzol, dixlorbenzol va trixlorbenzol hosil bo'ladi:

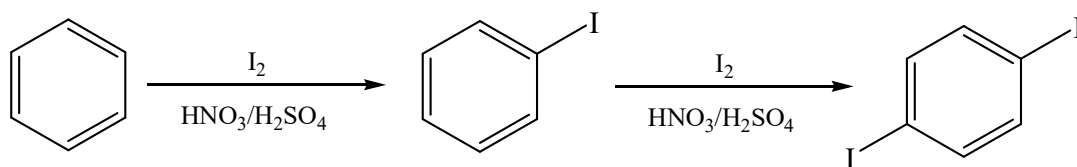
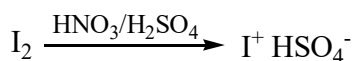


Toluol, ksilollar, bifenil, naftalin oson xlorlanadi.

Arenlarni bromlash xlorlashga qaraganda qiyinroq boradi, reaksiya Fe , FeBr_3 , I_2 bilan katalizlanadi:

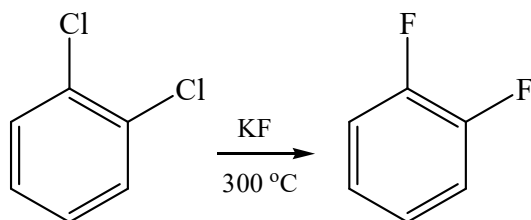


Arenlar maxsus sharoitlardagina iodlanadi. Iod aren bilan to'g'ridan to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi, faqat kuchsiz zaryad ko'chirish kompleksi hosil qiladi, chunki brom va xlorga qaraganda elektronga moyilligi kam. Arenlarni iodlash reaksiyasi oksidlovchilar, masalan iodat kislotasi, nitrat va sulfat kislotalari aralashmalari, vodorod peroksid ishtirokida boradi. Bunday sharoitda iod nisbatan kuchli elektrofil zarracha - I^+ ga aylanadi.



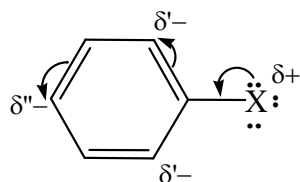
Aktivlangan arenlarni iodlash uchun iod xloriddan ICl foydalanish ham mumkin.

Boshqa guruhlarini galogenga almashtirish reaksiyalari asosan fluorarenlar olish uchun qo'llaniladi. Masalan, yuqori temperatura va bosim ostida xlor atomi florga almashinishi mumkin.

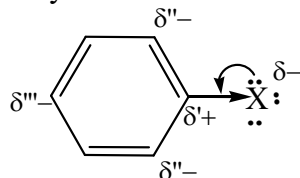


Galogenarenlar arendiazoniy tuzlaridan ham olinishi mumkin.

Fizik xossalari va tuzilishi. Galogenarenlar rangsiz suyuq moddalar bo'lib, o'ziga xos xidga ega, suvda deyarli erimaydi. Galogenarenlarning dipol momenti o'xshash galogenalkanlardagiga qaraganda ancha kam bo'ladi. Bu $C(sp^2)$ -X bog'ining qutbliligi kam ekanligidan darak beradi. S-X bog'ining qutbliligini kamayishi uglerod atomining gibridlanish holatini o'zgarishi bilan bog'liq. Bunday o'zgarish uglerod atomining elektromanfiyligini ortishiga va galogen atomining taqsimlanmagan elektronlarini arenning π -elektronlari bilan ta'sirlashuviga sabab bo'ladi. Galogen atomining taqsimlanmagan elektronlari arenning π -elektronli sistemasi bilan bog'lanishi natijasida galogen atomidagi elektron zichligi uglerod atomlari tomonga suriladi, ya'ni galogen atomi $+M$ -effekt namoyon qiladi:



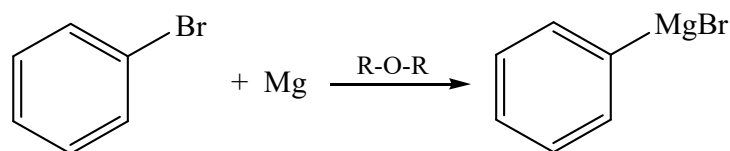
Bog'lanish natijasida π -elektronlar zichligining taqsimlanishi va S-X bog'ining tabiati o'zgaradi. Bir vaqtning o'zida σ -bog'lar bo'yicha kuchli elektronoakseptor induktiv effekt ($-I$) ham ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun σ - va π - bog'lar bo'yicha umumiy effektning sifat jihatdan baholash, δ -zaryadlar ko'rinishida ifodalash mushkul.



Galogenbenzollar elektronodonor xossalari jihatdan benzolga yaqin turadi. Masalan fluorbenzolning IE si 9.2 eV ga, xlorbenzolniki esa 9.08 eV ga teng.

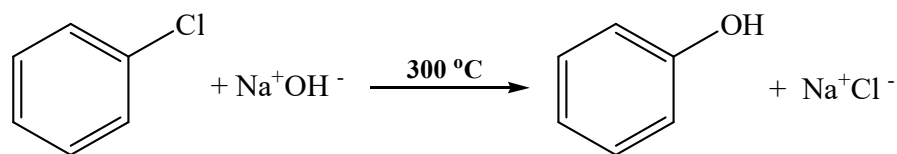
Kimyoviy xossalari. Galogenarenlar galogen atomlarini almashinishi bilan va benzol xalqasi bo'yicha reaksiyalarga kirishadi.

Galogenarenlar galogen atomining almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga qiyin kirishadi (iodarenlardan tashqari). Galogenarenlar metallar bilan galogenalkanlar kabi reaksiyaga kirishadi:

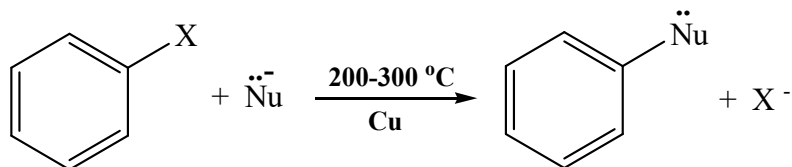


Galogenarenlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari doim qiyin boradi, bunday reaksiyalar uchun yanada kuchliroq sharoit talab qilinadi, lekin reaksiya davomida yonaki reaksiyalar ham kuzatiladi.

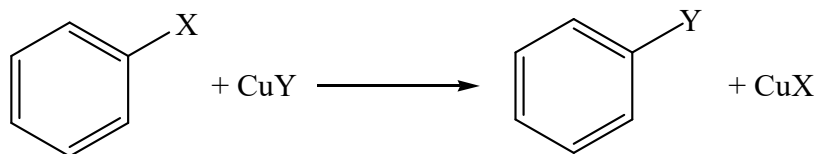
Galogenarenlar nukleofil reagentlar bilan faqat 200 °S dan yuqori temperaturalarda reaksiyaga kirishadi. Bunday temperaturalarda benzol sistemasi barqaror bo'ladi.



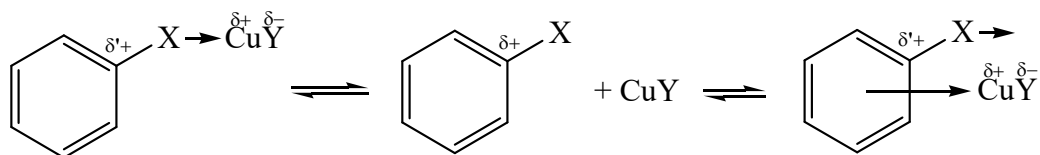
Shu yo'l bilan xlorbenzoldan fenol olinishi mumkin. Bunday reaksiyalarni Cu yoki bir valentli Cu tuzlari katalizlaydi.



Aksariyat xolatlarida kerakli anion tutgan bir valentli Cu tuzlaridan foydalanadi.

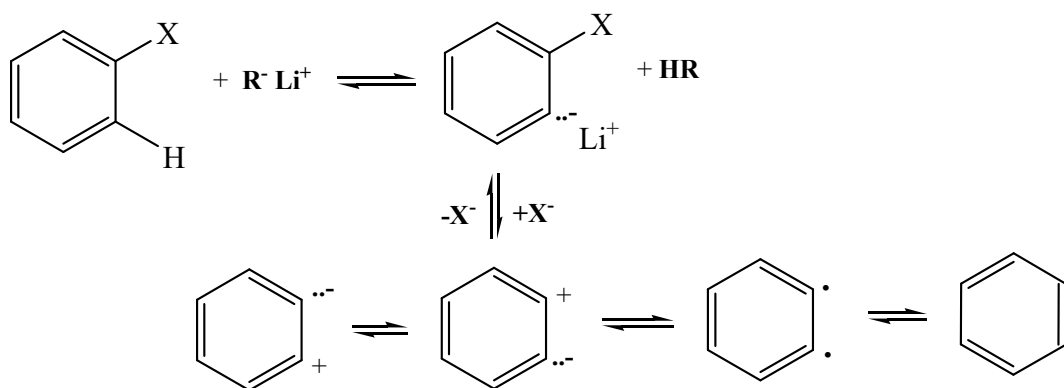


Galogenarenlar orasida iodarenlar oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiyada Cu yoki Cu tuzlarining ahamiyati unchalik aniqlanmagan. Cu ioni aktiv zarracha bo'lib, u akseptor sifatida katnashadi va galogen atomi bilan yoki benzolning π - elektron sistemasi bilan zaryad kuchirish kompleks hosil qiladi deb faraz kilinadi.



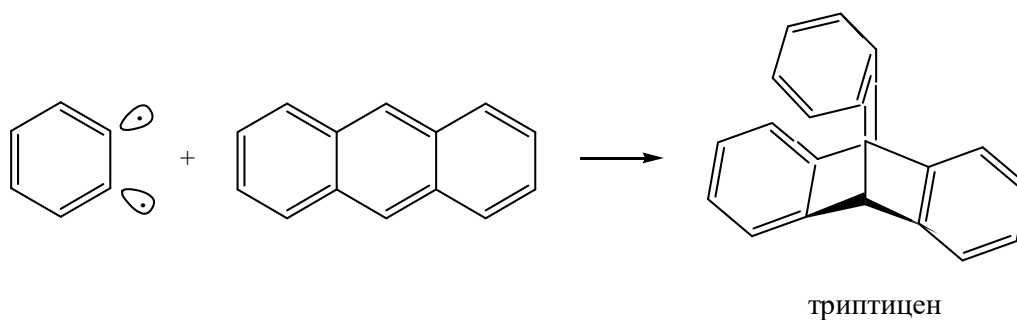
Ikkala xolatda ham S-X bog'idagi uglerod atomidagi elektron zichligi kamayib ($\delta^+ > \delta$), bu o'z navbatida reaksiyaning borishiga ijobiy ta'sir qiladi.

Ishqorlarning konsentrlangan eritmaları ta'sirida galogenarenlar galgenalkenlar kabi degidrogenlanadi, ya'ni NX ajralib chiqadi. Lekin hosil bulgan uch bog' tutuvchi zarrachani ajratib olib bo'lmaydi. Chunki bu zarracha juda faol bo'ladi. Kuchli asos (odatda litiyorganik birikma) galogenaren molekulasidan protonni ajratib oladi, natijada karbanion hisoblanadi. Karbaniondan X^- ajralib chiqishi bilan o'ziga xos neytral zarracha-degidrobenzol hosil bo'ladi (G.Vittig).



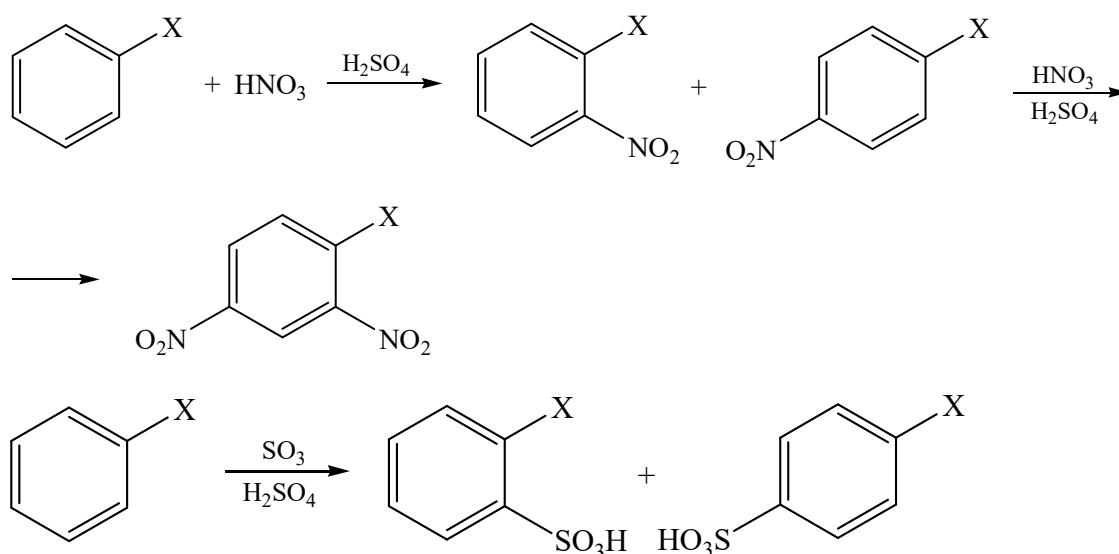
Degidrobenzolning strukturasi tasvirlash qiyin. Uni qo'shni uglerod atomlarida lokallashgan zaryadlar tutgan mezomer struktura yoki biradikal shaklida yozish mumkin. Eritmada degidrobenzolni dien sintezi yordamida bog'lash mumkin. Odatdagi uch bog'li strukturaning mavjud bo'lish ehtimoli juda kam, chunki biradikalda ikkita *r*-orbitalning o'zaro qoplanishi juda kichik.

Degidrobenzol faol dienofil bo'lib 1,3 dienlar va antratsenga birikadi.



O‘rin olish reaksiyalari.

Galogenarenlar nitrolash sulfolash, galogenlash reaksiyalariga kirishadi. Reaksiyalarning tezliklari benzolning yuqoridagi kabi reaksiyalari tezliklariga yaqin. Bunday reaksiyalarda galogen atomlari elektrodonor xossalarini namoyon qiladi va reaksiyaga kirishayotgan o‘rinbosarlarni o- va p- holatlarga yo‘naltiradi.

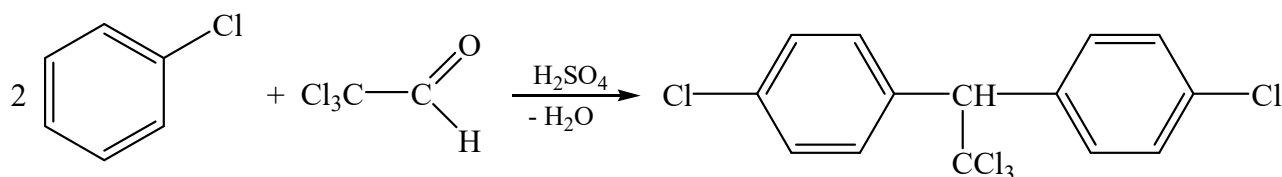


Muhim vakillari

Xlorbenzol-o‘ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Suv bilan tarkibida 71,% xlorbenzol tutuvchi 90,2 °C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi. Sanoatda benzolni 75-85 90,2 °C da temir qirindisi ishtirokida xlorlab olinadi. Xlorbenzol erituvchi sifatida, hamda fenol, anilin va boshqa benzol hosilalarini olishda ishlatiladi.

Dixlordifeniltrixlormetilmetan (1,1,1-trixlor-2,2-bis(4’-xlorfenil) etan, DDT)- 108-109 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. DDT xlorbenzol va trixlorisirka aldegid (xloral) dan olinadi.

DDT kuchli universal insektitsid bo‘lganligi uchun qishloq xo‘jaligida zararkunanda hasharotlarga qarshi vosita sifatida ishlatilgan. Biroq keyingi paytda DDT ning tuproqda, o‘simliklar, hayvonlar va odam organizmida to‘planishi va surunkali zaharlanishlarga sabab bo‘lganligi bois ushbu birikmadan foydalanish dunyoning ko‘plab mamlakatlarida ta‘qiqlangan.



AROMATIK NITROBIRIKMALAR

Olinishi. Aromatik nitrobirikmalar yoki nitroarenlar va ularning hosilalari to'g'ridan to'g'ri nitrolab olinadi. Ba'zan boshqa azotli birikmalarni oksidlash metodlaridan foydalaniladi.

1. Nitrolash uchun konsentrlangan nitrat kislotasi yoki nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi. Benzolni nitrolash reaksiyasi birinchi marta E.Mitcherlix tomonidan o'tkazilgan (1834 y.).

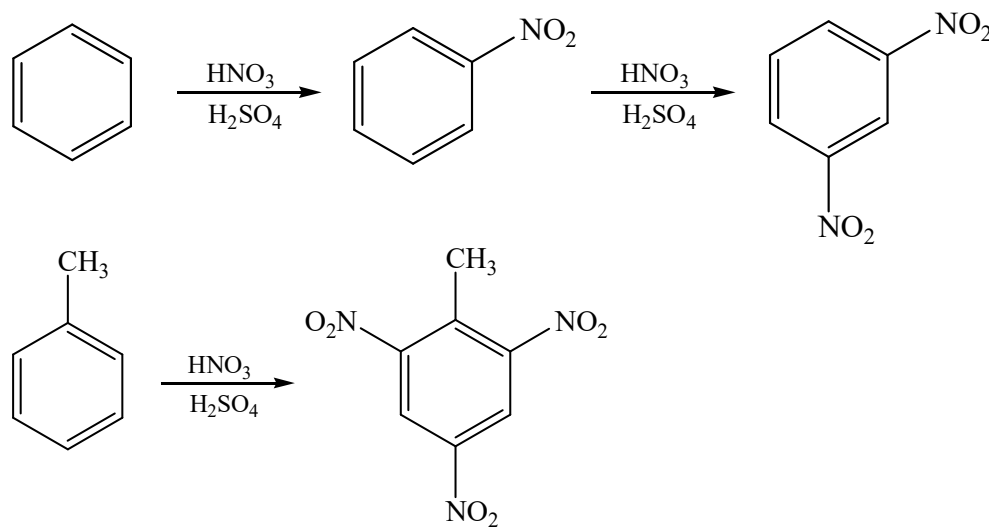
Nitrolash reaksiyasi benzol xalqasidagi elektrofil o'rin olish reaksiyasi hisoblanadi. Ushbu reaksiyada elektrofil zarracha nitroniy kationi- NO_2^+ dir. Nitroniy kationi har doim qandaydir anion bilan bog'langan bo'ladi. Azot atomidagi zaryadning kattaligi va kationning reaksiya qobiliyati anionning tabiatiga bog'liq. Eng faol nitroniy kationi BF_4^- , SbF_6^- , PF_6^- lar bilan hosil qilgan tuzlari hisoblanadi. Bunday birikmalarda erkin nitroniy kationi hosil bo'ladi. Rentgenostruktura tahlilining ko'rsatishicha nitroniy kationi chiziqli tuzilishga ega.

Nitrat va sulfat kislotalarining aralashmasida, oz miqdorda nitrat kislotasida nitroniy kationi hosil bo'ladi. Amalda protonlangan nitrat kislotasi va nitroniy gidrosulfatning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi.

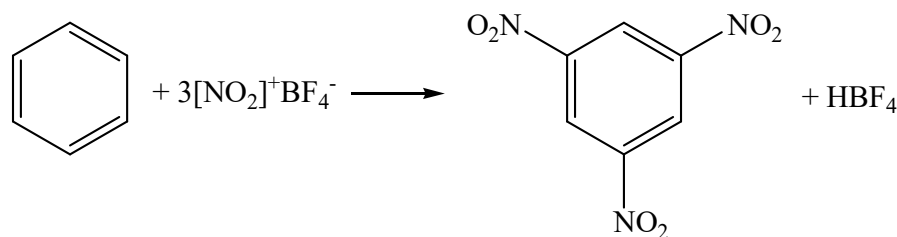


Reaksiya muhitda suv qancha kam bo'lsa nitroniy kationi shunchalik faol bo'ladi. Shuning uchun 100 % li nitrat kislotasi va ayniqsa uning sulfat kislotasi bilan aralashmasi juda kuchli nitrolovchi reagent hisoblanadi.

Nitrolash reaksiyasida birinchi navbatda mononitroaren hosil bo'ladi. Yanada yuqori temperaturalarda va kuchli nitrolovchilar ta'sirida dinitro- va trinitroarenlar hosil bo'ladi.

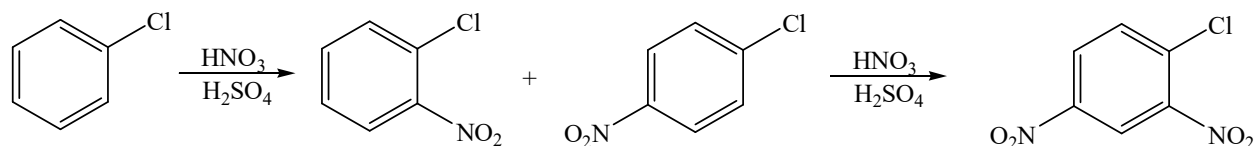


Odatdagi nitrolovchi reagentlar ta'sirida trinitrobenzol hosil bo'lmaydi yoki juda oz miqdorda hosil bo'ladi. Lekin nitroniy tetraftorborat ta'sirida benzol oson trinitrobenzolga aylanadi.



Almashingan benzollar, naftalin va boshqa arenlar oson nitrolanadi.

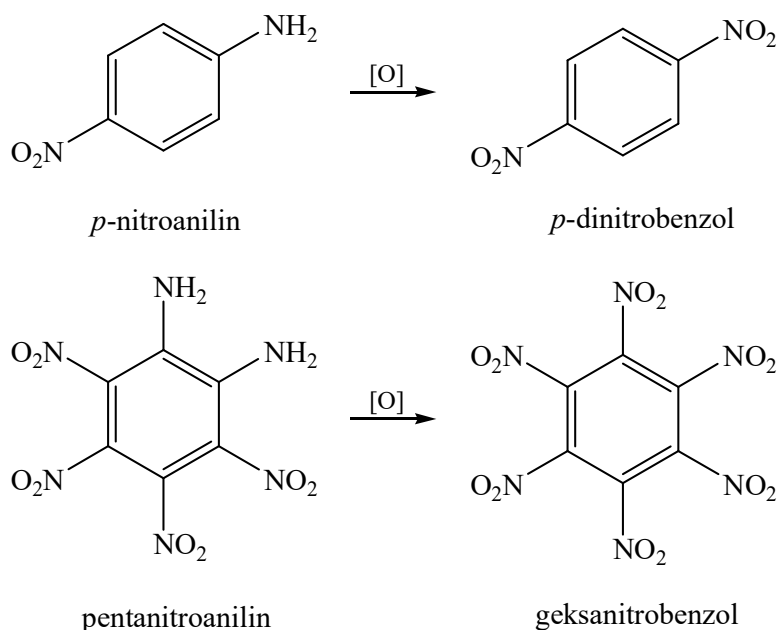
Galogenarenlar nitrolanganda mono- va dinitrohosilalar chiqadi.



Fenollar nisbatan oson nitrolanadi.

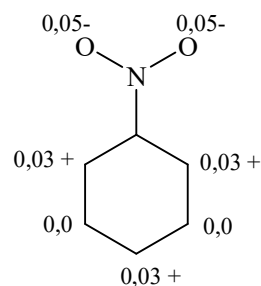
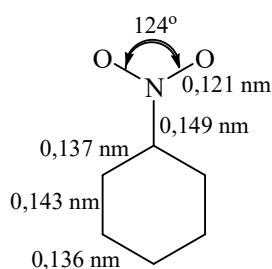
2. Aminoguruhni aromatic xalqaga ta'sir etmagan holda oksidlab nitroarenlar olish mumkin. Oksidlovchi sifatida peroksidlar, masalan peroksisulfat kislotasi H_2SO_5 va vodorod peroksid ishlatilishi mumkin.

Nitroanilinlar oksidlanganda to'g'ridan to'g'ri nitrolash yo'li bilan olib bo'lmaydigan nitroarenlar hosil bo'ladi.



Fizik xossalari. Nitroarenlar o'ziga xos hidli sarg'ish tusli birikmalardir. Di- va polinitroarenlar kristall moddalardir. Nitrobenzol va boshqa nitroarenlar 10 ta π -elektronli sistemalar hosil qiladi. Ushbu sistema nitroguruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida kuchli qutblanadi. Shuning uchun nitroarenlar katta dipol momentiga ega.

Mononitroarenlar kuchsiz elektronoakseptorlar hisoblanadi. Nitroguruhlarning ortishi bilan akseptor xossalari ham kuchayadi. Masalan 1,3-dinitrobenzolning elektronga moyilligi 1,35 eV ga, 1,3,5-trinitrobenzolning elektronga moyilligi 1,75 eV ga teng. Nitrobenzoldagi bog'lar uzunligi benzoldagiga qaraganda juda kam o'zgaradi.

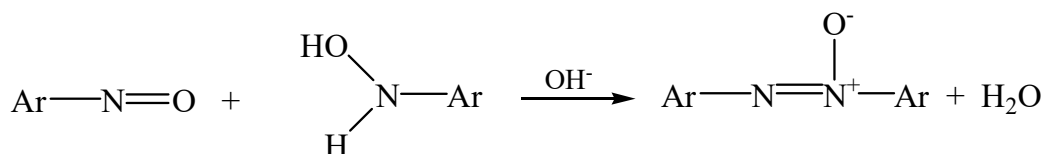


effektiv π -zaryadlar

Kimyoviy xossalari. Nitroarenlar nitroguruh bo'yicha va benzol xalqasi bo'yicha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Mono- va trinitroarenlar nukleofil o'rin olish reaksiyalarga ham kirisha oladi. Galogennitroarenlar nitrofenollarning reaksiyalari alohida o'rin tutadi.

$$\text{Ar-NO}_2 + 2\text{e}^-/2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ar-N=O} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Ar-N=O} + 2\text{e}^-/2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ar-NH-OH}$$
$$\text{Ar-NH-OH} + 2\text{e}^-/2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ar-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
Nc1ccc(O)cc1

Ishqoriy muhitda ($\text{pH} > 8$) arilgidroksilaminlar nitrozoarenlar bilan kondensatlanib azoksi- va azoarenlar hosil qiladi. Ishqoriy muhitda nitrozoarenlar sekin qaytariladi, shuning uchun reaksiya muhitda ularning kondensatlanishi uchun konsentratsiyasi yetarli bo'ladir.


$$\text{Ar}-\text{N}=\overset{\text{O}^-}{\underset{|}{\text{N}^+}}-\text{Ar} \xrightarrow[2\text{H}^+]{2e^-} \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar} \xrightarrow[2\text{H}^+]{2e^-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Ar}-\text{N}-\text{N}-\text{Ar} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

azoaren

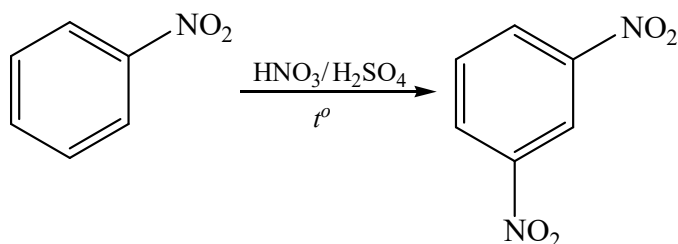
gidrazoaren

Gidrazoarenlar (N,N'-diarilgidrazinlar) qaytarilganda arilaminlar hosil bo'ladi.



Shunday qilib, muhitning pH ini va qaytaruvchi reagentlarni o'zgartirib har xil qaytarilish mahsulotlari olish mumkin.

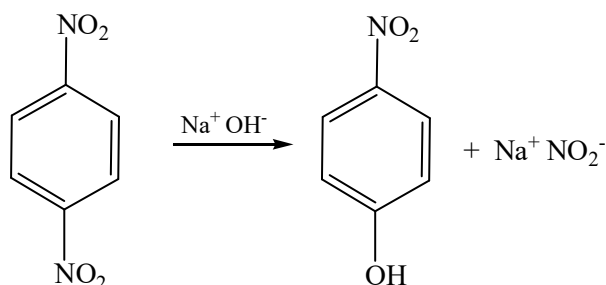
2. Nitroarenlar elektrofil reagentlarga nisbatan faolligi juda kam. Bunga sabab nitroguruhning elektronoakseptor ta'siridir. Elektrofil o'rin olish reaksiyasi faqat kuchli reagentlar ta'siridagina ketadi. Elektrofil zarracha asosan *meta*-holatga yo'naltiriladi.



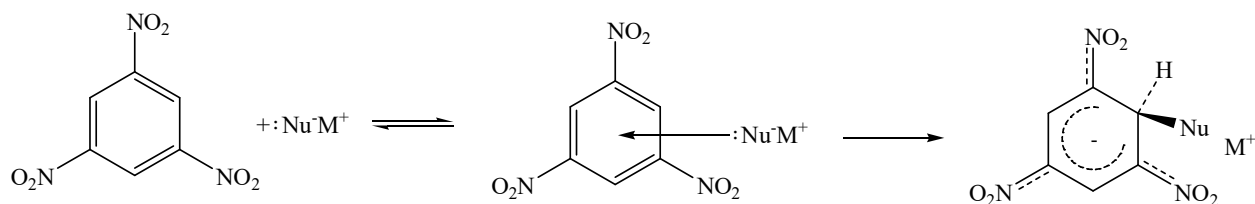
3. Mononitroarenlar faqat kuchli nukleofil reagentlar bilangina ta'sirlasha oladi. Di- va ayniqsa polinitroarenlar kuchsiz nukleofillar bilan ham reaksiyaga kirishib zaryad ko'chirish kompleksi (π -kompleks) hosil qiladi.

Mononitroarenlar kuchli nukleofillar va asoslar bilan sekin reaksiyaga kirishadi. reaksiya asosan nitroguruh bo'yicha ketadi va azoksi-, azobirikmalar va boshqa birikmalar hosil bo'ladi. Ayrim holatlarda ishqorlar va oksidlovchilar ta'sirida nitrofenollar hosil bo'lishi mumkin. Gidrokisl guruh *orto*- va *para*- holatlarga yo'naltiriladi.

Dinitroarenlar faolroq reaksiyaga kirishadi. Agar nitroguruhlar o'zaro nisbatan *orto*- yoki *para*- holatlarda joylashgan bo'lsa bir-birini aktivlaydi va nitrit-ionning chiqib ketishi bilan boradigan o'ziga xos nukleofil almashinish reaksiyasi kuzatiladi.

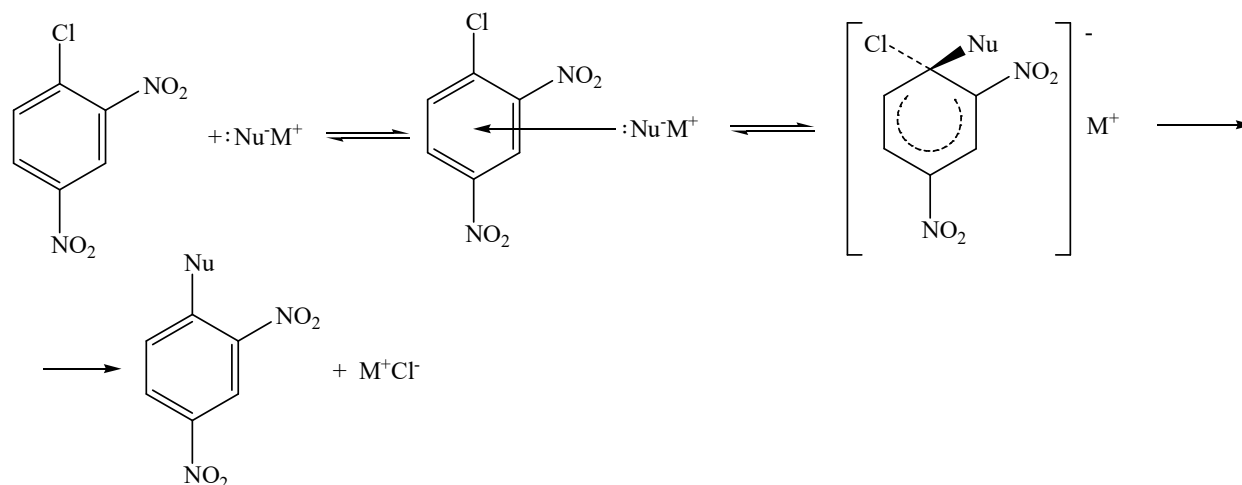


Molekulada *meta*-holatda ikkita, ayniqsa uchta nitroguruhning mavjud bo'lishi nukleofil reagentning benzol xalqasiga birikishini osonlashtiradi. Natijada siklik bog'langan sistemasi buzilgan anion hosil bo'ladi. Lekin anion nitroguruh bilan bog'lanishi natijasida barqaror bo'ladi.



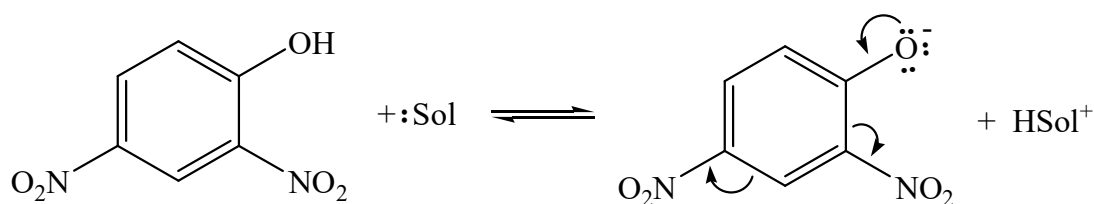
4. Galogenaren molekulasiga bitta yoki ikkita nitroguruhning kiritilishi natijasida galogenarenning xossasi keskin o'zgaradi. Oddiy galogenarenlar nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishsa, nitrogalogenarenlarda uglerod-galogen bog'i sezilarli darajada zaiflashadi. Bunga sabab nitroguruhning kuchli elektronoakseptor ta'siri va reaksiyaning oraliq

mahsulotlarni barqarorligiga ijobiy ta'siridir. Nitroguruhning ta'siri faqat galogen atomiga nisbatan *orto*- va *para*- holatlarda ko'rinadi. 2,4-dinitro va 2,4,6-trinitrohosilalar ayniqsa faol birikmalar hisoblanadi.



Reaksiya suv, spirtlar, aminlar kabi neytral nukleofillar bilan ham oson ketadi.

5. Fenol molekulasiga nitroguruhlarning kiritilish natijasida fenolning kislotaliligi keskin ortadi. Trinitrofenol kuchli kislota hisoblanadi. Bunga sabab nitroguruhning elektroakseptor ta'siri va ularning fenolyat-iondagi manfiy zaryadni delokallanishida ishtirok etishidir.



Birikma	Fenol	<i>p</i> -nitrofenol	2,4,6-trinitrofenol
p <i>K</i> _a (H ₂ O)	9,95	7,21	0,38

Muhim vakillari

Nitrobenzol-rangsiz yoki och-sarg'ish tusli, achchiq bodom hidli suyuqlik. 5,8 °C da suyuqlanadi, 210,8 °C da qaynaydi. Suvda kam eriydi (≈ 0,2 %). Suv bug'i bilan oson haydaladi, 98 °C da qaynaydigan 12 % nitrobenzol tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi. Nitrobenzol zaharli.

Nitrobenzol sanoatda benzolni nitrolab olinadi. nitrobenzol organik sintezda ishlatiladi, undan asosan anilin olinadi.

Nitrotoluollar-toluolni 30-40 °C da nitrolab olinadi. reaksiya mahsuloti tarkibida 60 % *o*-nitrotoluol, 36 % *p*-nitrotoluol va 4 % *m*-nitrotoluol bo'ladi. Izomerlar bir-biridan muzlatish va fraksiyalab haydash yo'li bilan ajratiladi. Asosan *orto*- va *para*- izomerlar amaliy ahamiyatga ega.

Nitrotoluollar organik sintezda ishlatiladi. Ular qaytarilganda bo'yoqlar ishlab chiqarishda xomashyo hisoblanadigan toluidinlar hosil bo'ladi. Metil guruhni oksidlab nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar olinadi.

Trinitrotoluol-sarg'ish tusli kristall modda, 80-81 °C da suyuqlanadi, $d_4^{25} = 1,6407$. Trinitrotoluol nitrotoluolni yoki dinitrotoluolni 100 % li nitrat kislotasi va konsentrlangan sulfat kislotasining aralashmasi bilan nitrolab olinadi. Trinitrotoluol amalda ko'p ishlatiladigan portlovchi moddalardan biridir (trotil, tol).

Trinitrofenol (pikrin kislotasi)- sarg'ish tusli kristall modda, 122,5 °C da suyuqlanadi, suvda kam eriydi, achchiq ta'mga ega.

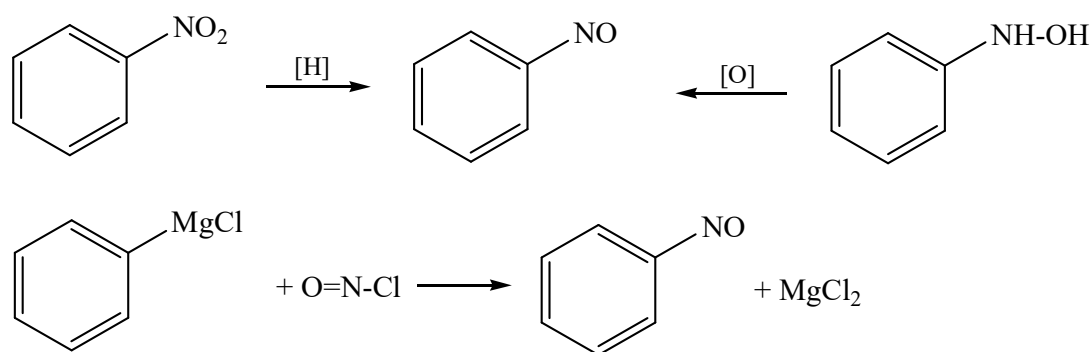
Pikrin kislotasi fenolning sulfat kislotasidagi eritmasini nitrolab olinadi. 2,4-dinitrofenol nitrolanganda ham oson pikrin kislotasi hosil bo‘ladi.

Pikrin kislotasi sariq bo‘yoq sifatida ishlatilgan, portlovchi xususiyati 19-asrda aniqlangan. Pikrin kislotasining tuzlari pikratlar deyiladi. Pikratlar termik beqaror moddalar bo‘lib, qizdirilganda portlaydi.

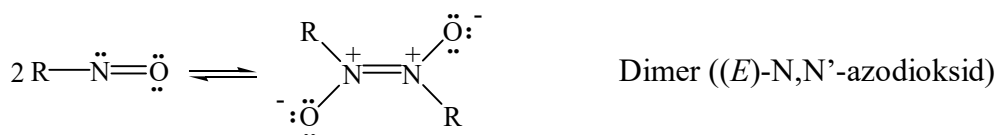
Pikrin kislotasi kuchli elektronakseptor bo‘lib elektronodonor birikmalar-arenlar, fenollar, aminlar bilan kristall holatdagi zaryad ko‘chirish komplekslari hosil qiladi. Zaryad ko‘chirish kompleksi hosil bo‘lish reaksiyasi organik birikmalarni suyuqlanish nuqtasi bo‘yicha identifikatsiyalash uchun qo‘llaniladi.

NITROZOARENLAR

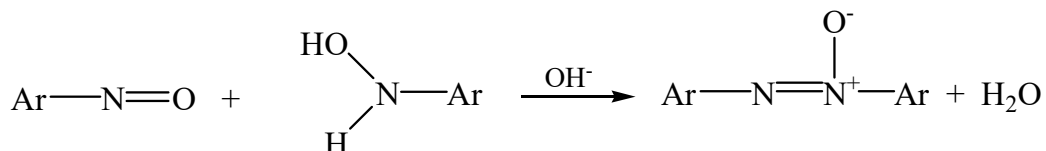
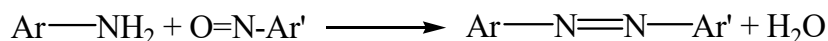
Nitrozoarenlar nitroarenlarga kuchsiz qaytaruvchilar ta’sir ettirib, yoki arilgidroksilaminlarni har xil oksidlovchilar bilan oksidlab olish mumkin. Shuningdek, metallorganik sintez yordamida ham nitrozoarenlar olinadi.



Fizik xossalari. Nitrozoarenlar rangsiz kristall moddalardir, amalda dimer holatida mavjud bo‘ladi. Eritmalarida monomer holatga o‘tadi va eritma yashil rangga kiradi.



Kimyoviy xossalari. Nitrozoarenlar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega birikmalardir. Ular nukleofil reagentlar bilan oson ta’sirlashadi. Masalan, aromatik aminlar bilan kondensatsiyalanib azobirikmalar, arilgidroksilaminlar bilan esa azoksibirikmalar hosil qiladi.

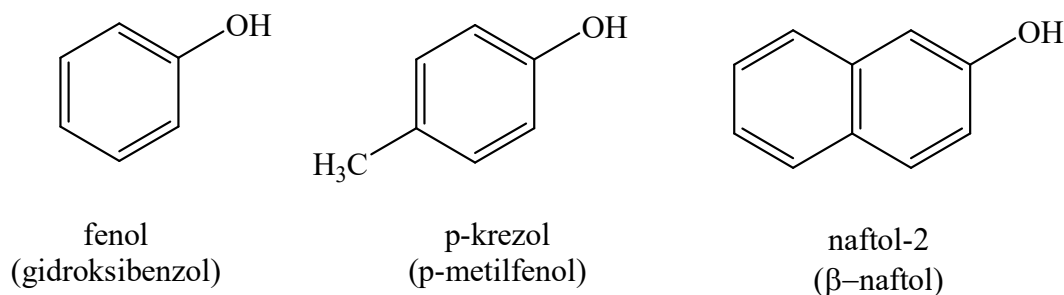


Avval ta’kidlanganidek, nitrozobirikmalar, jumladan nitrozoarenlar oson oksidlanib nitroarenlarga aylanadi.

FENOLLAR

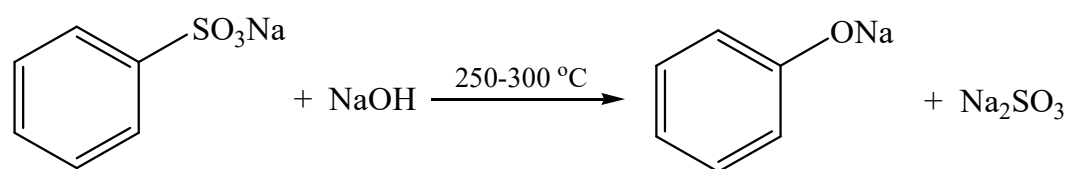
Fenollar yoki arenollar arenlarning xalqadagi uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruh tutuvchi hosilalar hisoblanadi. Fenollar (S (sp^2))-OH tipidagi birikmalar qatoriga kiradi.

Fenollarning nomlari tegishli arenlarning nomidan keltirib chiqariladi. Xalqadagi uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh tutgan uglerod atomidan boshlanadi. Ko'plab fenollar tarixiy (trivial) nomlarini saqlab qolgan. Ba'zan murakkab birikmalarni nomlashda gidroksil guruhlar *gidroksi-* (*oksi-*) prefiksi bilan belgilanadi.

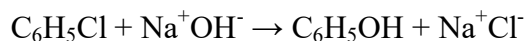


Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasidan va sintetik usullar bilan olinadi.

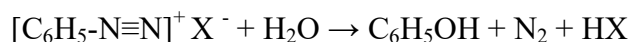
1. Arensulfon kislotalarning tuzlari ishqor bilan suyuqlantirilganda fenolyatlar va sulfitlar hosil bo'ladi.



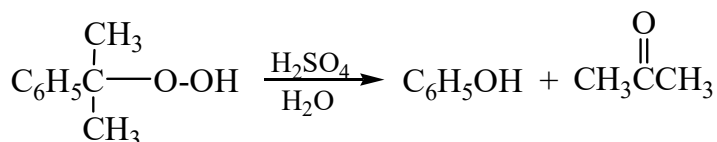
Xlorbenzoldagi xlor atomini gidroksil guruhga nukleofil almashinishi yuqori temperaturada va bosim ostida boradi.



Arendiazoniy tuzlarining suvli eritmaları qizdirilganda azot ajralib chiqadi va fenol hosil bo'ladi.

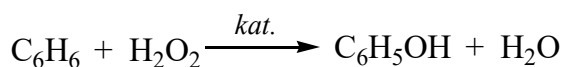


Kumol usuli (Udriş-Sergeev reaksiyasi, 1942 y.). Izopropilbenzolning gidroperoksidi H_2SO_4 ishtirokida parchalansa fenol va atseton hosil bo'ladi.



Ushbu metod yordamida fenolning gomologlarini yoki boshka arenollarni olish mumkin. Shunga o'xshash reaksiyalarni 1944 yilda X.Xok va S.Lang ham ishlab chikkanlar.

Bundan tashqari benzol atomidagi vodorod atomlarining o'rniga H_2O_2 ta'sirida gidroksil guruh kiritish usullari ham mavjud. Reaksiya Fe(II), Cu(II), Ti(III) tuzlari ishtirokida boradi.

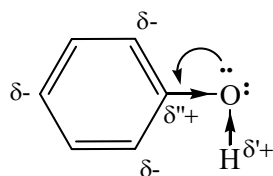


Fizik xossalari

Fenollar rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. O'ziga xos barqaror xidga ega ("karbol" xidi), suvda kam eriydilar. Saklanish davomida havo kislorodi ta'sirida asta sekin qorayadi (oksidlanadi).

Birikma	T_c °C	T_q °C	d_4^{20}	n_D^{20}
C_6H_5OH	41.0	182.0	1.072	1.5425 (40 °C)
<i>o</i> - $CH_3C_6H_4OH$	30.0	191.0	1.0465	1.5453
<i>m</i> - $CH_3C_6H_4OH$	11.0	203.0	1.034	1.5398
<i>p</i> - $CH_3C_6H_4OH$	36.0	202.0	1.035	1.5395

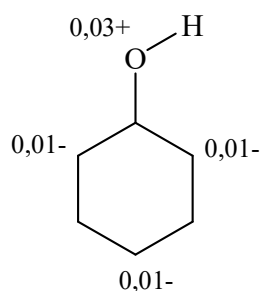
Fenol va uning gomologlari qutbli birikmalar bo'lib, dipol momenti $5 \cdot 10^{-30}$ - $5,3 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (1,5-1,6 D) ga teng. Dipol moment alkonollar va siklo-alkonollardan farqli o'laroq benzol xalqasi tomoniga yo'nalgan. Bu kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftini benzol xalqasidagi π -elektronlar sistemasi bilan o'zaro ta'sirlashuviga bog'liq. Kislorod atomining elektrodonor ta'siri (+M-effekti) σ -bog'lar bo'yicha elektroaksetor ta'siridan (-I effekt) ustun keladi.



Bunday sistemaning hosil bo'lishi fenollarning elektronodonor xossalari ortishiga sabab bo'ladi. Fenolning ionlanish energiyasi arenlar va alkanollarning ionlanish energiyalaridan kam bo'lib 8,5-8,6 eV tashkil qiladi (C_6H_6 9,24 eV, C_2H_5OH 10,6 eV).

MO metodi bo'yicha fenol molekulasi kvant-mexanik hisoblash natijalariga ko'ra fenolning π -elektron sistemasiga 8 ta elektron – benzol xalqasidagi 6 ta va kislorod atomidagi 2 ta elektron kiradi. Xyukkelning MO metodi bo'yicha hisoblash natijalarining ko'rsatishicha, benzol xalqasidagi *o*- va *p*- xolatlarda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichliklari ortadi va kislorod atomida elektron zichligi esa kamayadi. Bu effektiv zaryadlar *n-q* yordamida yaxshi ko'rinadi. Bunda *n*-bog'langan sistema hosil bo'lishida qatnashadigan elektronlar soni (uglerod atomi uchun *n*=1 kislorod atomi uchun *n*=2).

Fenollarda C-O bog'i haqiqiy σ -bog' tabiatini yo'kotadi va kisman π -elektron zichligiga ega bo'lib qoladi. Yuqori band bo'lgan molekulyar orbitalning (YuBMO) energiyasi benzoldagiga qaraganda ortadi. Bu ionlanish energiyasining kamayishiga muvofiq keladi. YuBMO da elektronlarning lokallashuvi elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashganda *o*- va *n*- holatlarda reaksiya qobiliyatining ortishiga sabab bo'ladi.



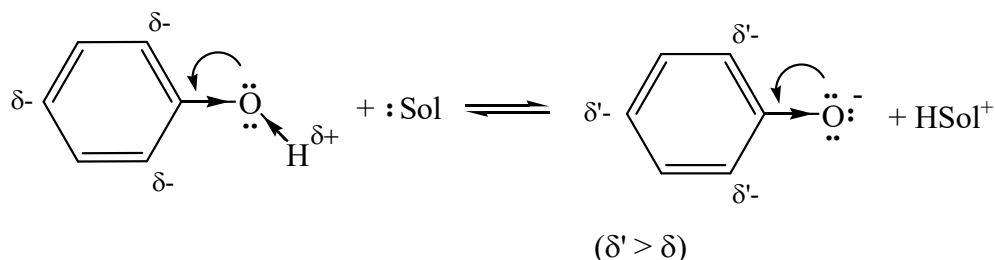
n-q, effektiv zaryadlari

Fenolning π -elektron sistemasi benzol sistemasiga qaraganda oson qo'zg'oladi. Shuning uchun yutilish maksimumlari uzun to'liqlik tomonlarga siljiydi (batoxrom siljish). IQ spektrlarda OH – guruhning xarakterli yutilish chiziqlari erituvchi va tekshiralayotgan modda konsentratsiyasiga bog'liq ravishda 3200-3600 cm^{-1} ga to'g'ri keladi.

Kimyoviy xossalari

Fenollarning kimyoviy xossalari o'rganilganda alkanollar va yenollarning kimyoviy xossalari bilan o'xshash va farqli tomonlarini aniqlash maqsadga muvofiq. Reaksiyalarning bir qismi qutbli ON-guruh orqali boradi. Bu reaksiyalar asosan kislorod atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalardir. Kislorod atomini benzol xalqasidan ajralishi bilan boradigan reaksiyada qiyin boradi, shuning uchun unchalik o'rganilgan emas. Fenollar uchun ko'proq benzol xalqasi bo'yicha elektrofil o'rin olish reaksiyalari xosdir. Bunday reaksiyalar ayniqsa fenolyat – ionlar bilan oson boradi.

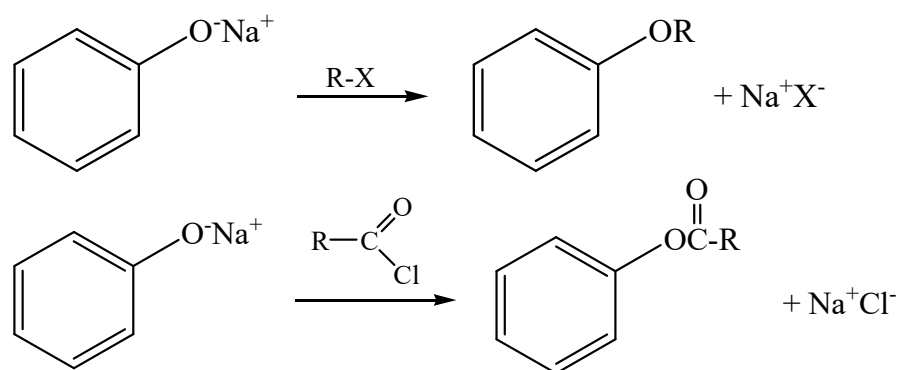
1. Fenollar kuchsiz OH–kislotalardir, lekin alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu ikkita omil bilan, ya'ni ON-bog'ining kuchli qutblanganlig va fenolyat-ion hosil bo'lishi bilan bog'liq. Fenolyat-iondagi manfiy zaryad sezilarli darajada delokallashadi.



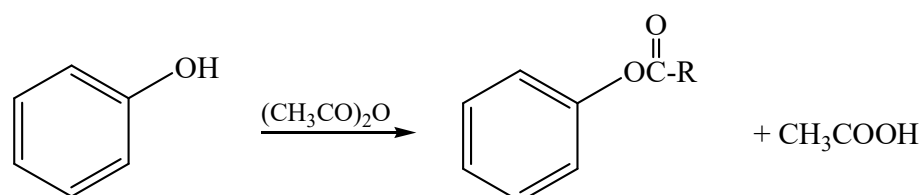
Fenol va uning gomologlari uchun kislotalik konstanasi ($\text{p}K_a$) 9,9 ÷ 10,4 ga teng. Ishqorlarning suvli eritmalarida fenollar fenolyatlar hosil qiladi. Fenolyat-ionda *o*- va *p*- holatlardagi uglerod atomlaridagi elektron zichligi fenoldagiga qaraganda ancha yuqori.

Fenollar o'ziga xos rangli reaksiyaga ega, suvli eritmalarida FeCl_3 bilan qizg'ish binafsha ranga bo'yaladi. Bu rang kuchli kislota yoki etanol qo'shilganda yo'qoladi. Rang Fe^{+3} ishtirokida kompleks fenolyatlar hosil bo'lishiga bog'liq deb taxmin qilinadi.

Fenolyatlar kislorod atomi bo'yicha oson alkallanadi va atsillanadi.

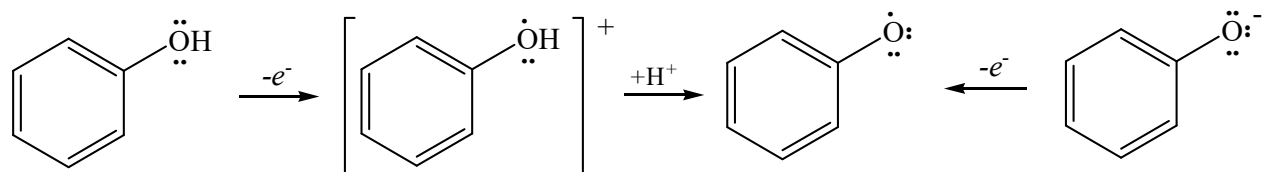


Fenollar karbon kislotalarning anhidridlari ta'sirida ham atsillanadi.

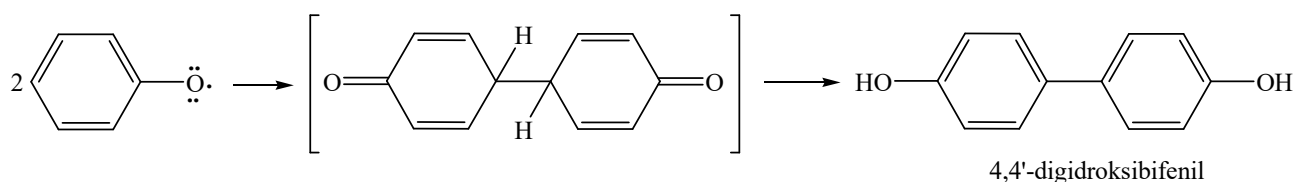


Karbon kislotalar bilan H_2SO_4 ishtirokida atsillash reaksiyalari sekin boradi. Bunga sabab kislorod atomidagi elektron zichligining kamayishidir.

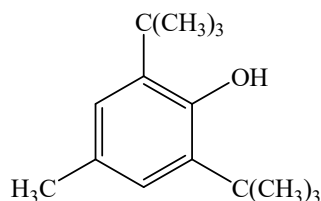
2. Fenollar nisbatan oson oksidlanish mumkin. Elektron ajratib olinganda kation-radikal hosil bo'ladi, u o'z navbatida erkin fenoksil-radikalga va protonga ajraladi. Fenoksil-radikallar fenolyat-ionlar oksidlanganda oson hosil bo'ladi.



Fenoksillar bog'langan π -elektron sistemasiga ega bo'lgan erkin radikallar bo'lib, toq elektron ancha delokallashgan. Lekin alohida atomlarda toq elektron zichligi keyingi reaksiyalar borishi uchun yetarli darajada yukori (dimerlanish, oligomerlanish).



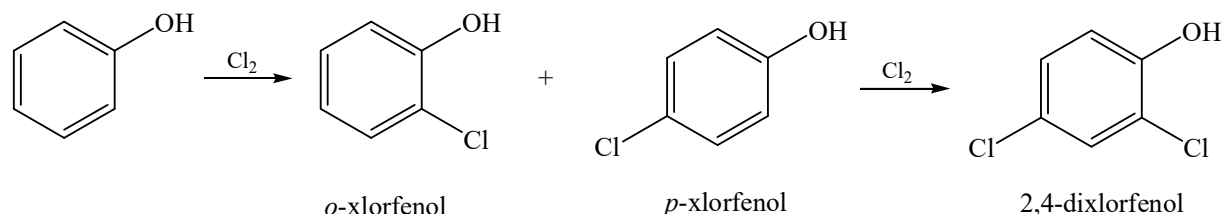
Fenoksillarning barqarorligi *o*- va *p*- xolatlardagi o'rinbosarlar, ayniqsa hajmi katta o'rinbosarlar bo'lganda ortadi. Masalan 4-metil-2,6-bis-*tert*-butilfenol (ionol) barqaror fenoksil radikal hosil qiladi. Bu radikal kristall holatda ajratib olinishi mumkin.



Xajmi katta o'rinbosarlar dimerlanish reaksiyalari va boshqa o'zgarishlarga sezilarli darajada halaqit beradi

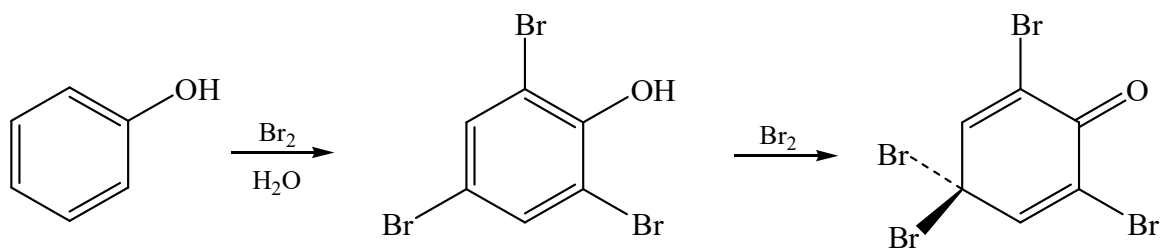
3. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol, toluol kislotalariga qaraganda oson reaksiyaga kirishadi. Bu ularning ionlanish energiyalariga muvofiq keladi. Elektrofil reagent benzol xalqasidagi elektron zichligi yuqori bo'lgan uglerod atomiga ta'sir etadi.

Galogenlash reaksiyalari katalizatsiz oson boradi.

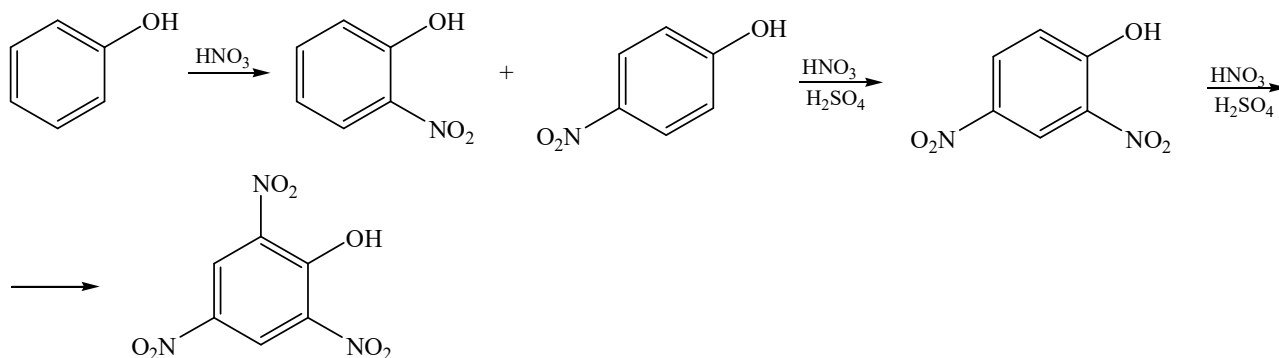


Xlorlashning oxirgi mahsuloti pentaxlorfenol bo'lishi mumkin.

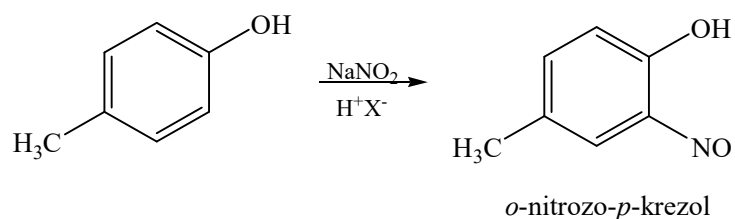
Ayniqsa bromlash reaksiyasi oson boradi. Suyultirilgan suvli eritmalarda darhol 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi. Fenolyat – ion faol bromlanadi deb taxmin qilinadi. Mo'l brom ta'sirida 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadienon hosil bo'ladi.



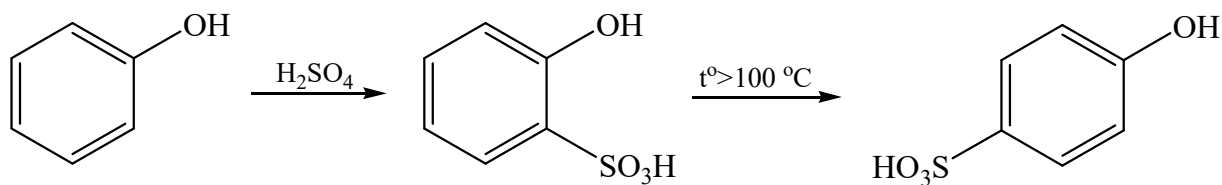
Fenollar nitrolanganda nitrofenollar hosil bo'ladi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti trinitrofenol hisoblanadi.



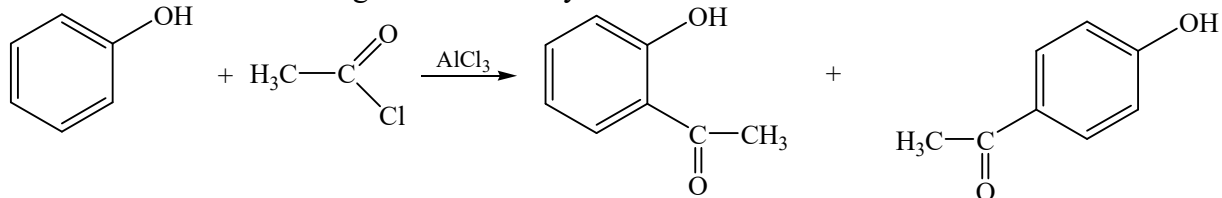
Fenollar nitrit kislota ta'sirida nitrozolanadi.



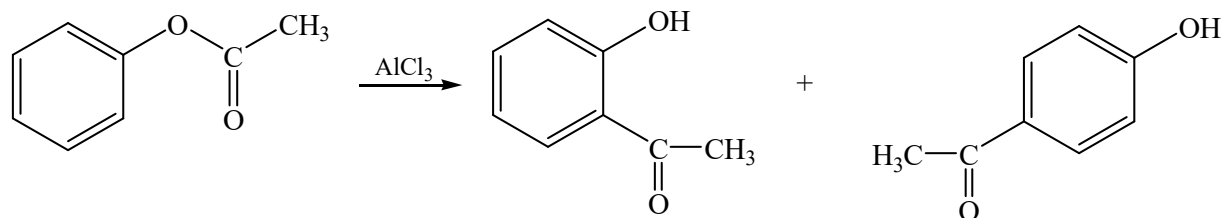
Fenollar sulfonsa fenolsulfokislotalar hosil bo'ladi. o- va p- izomerlarning nisbati t° ga bog'liq. o- izomer 100°C dan yuqori t° p-izomerga aylanadi.



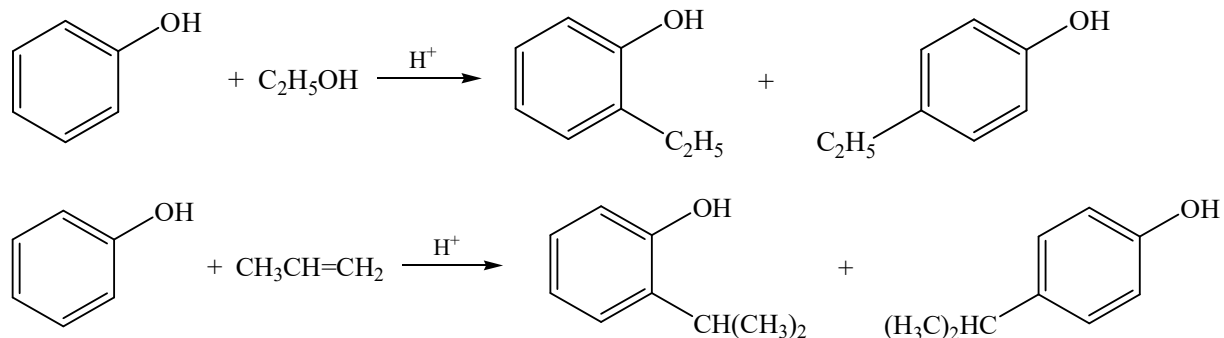
Fenollar atsilxlordlar va angidridlar bilan Lyuis kislotalari ishtirokida oson atsillanadi.



Atsilfenollar fenollarning murakkab efirlarini AlCl_3 ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo'ladi (Fris qayta gruppalanishi).

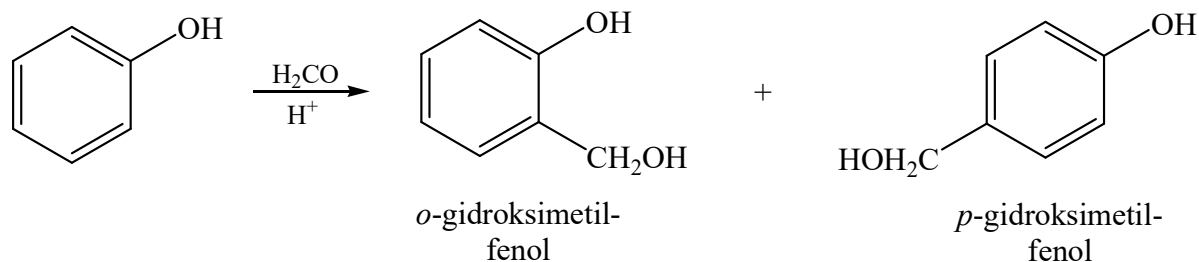


Fenollarni alkillab turli xil alkil fenollar olinadi. alkillash uchun alkanollar, ba'zan alkenlar qo'llaniladi. Reaksiya proton kislotalar yoki Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.

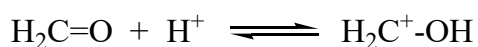


Fenollar elektrofil reaksiyalarda aldegidlar va ketonlar kabi kuchsiz elektrofillar bilan reaksiyaga kirishadi. reaksiya kislotalar yoki asoslar ishtirokida boradi.

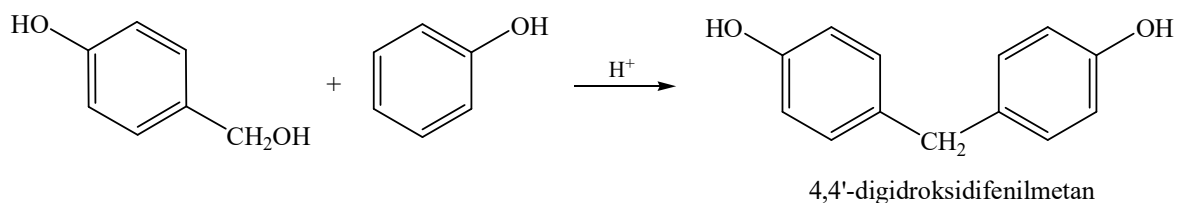
Formaldegid oson reaksiyaga kirishadi. Agar reaksiya yumshoq sharoitlarda o'tkazilsa gidroksimetilfenollarni ajratib olish mumkin.



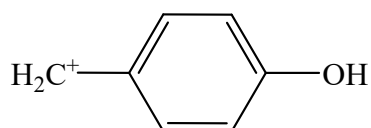
Ushbu reaksiyada formaldegidni protonlanishidan hosil bo'ladigan gidroksimetil-kation elektrofil reagent hisoblanadi.



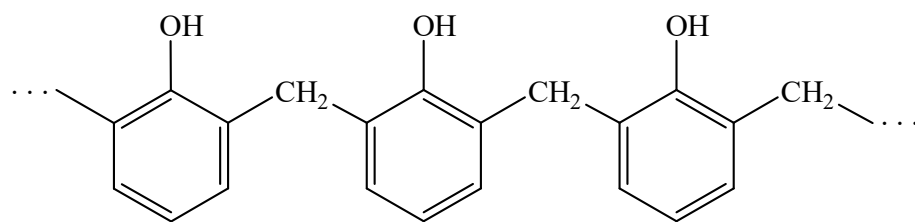
Gidroksimetilfenollar kislotalar ishtirokida alkillovchi reagent sifatida reaksiyaga kirishishi mumkin.



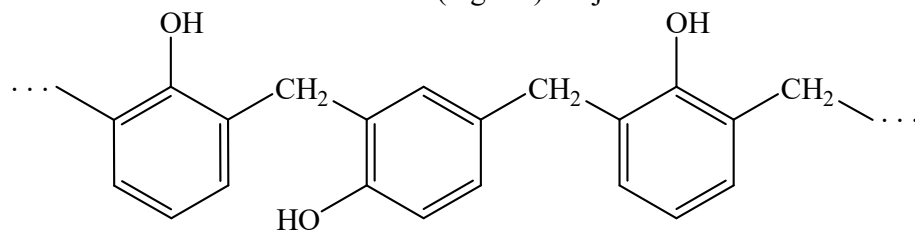
Reaksiyada oraliq zarracha *p*-gidroksifenilmetil-kation hisoblanadi. Bu zarracha gidroksifenil guruhning elektronodonor ta'siri natijasida barqarorlashadi.



Yuqori temperaturada va fenol formaldegid bilan polikondensatsiyalanib fenolformaldegid smolasini hosil qiladi.



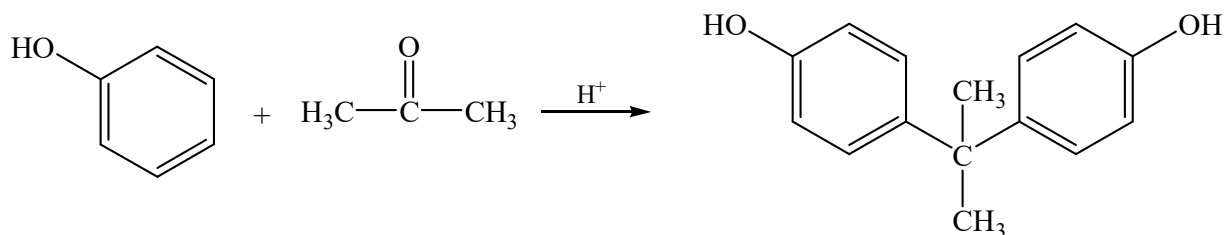
muntazam (regular) zanjir



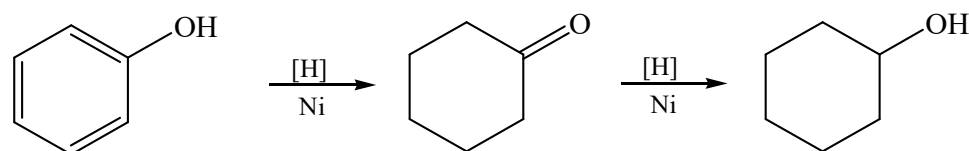
nomuntazam (noregular) zanjir

Zanjirlar orasida metilen ko'pirikchalari hosil bo'lishi bilan reaksiya davom etishi mumkin. Bunda to'rsimon polimer hosil bo'ladi.

Fenol ketonlar bilan reaksiyaga kirishganda difenilmetan hosilalari chiqadi.



4. Fenol katalitik gidridlanganda dastlab siklogeksanon, keyin siklogeksanol hosil bo'ladi.

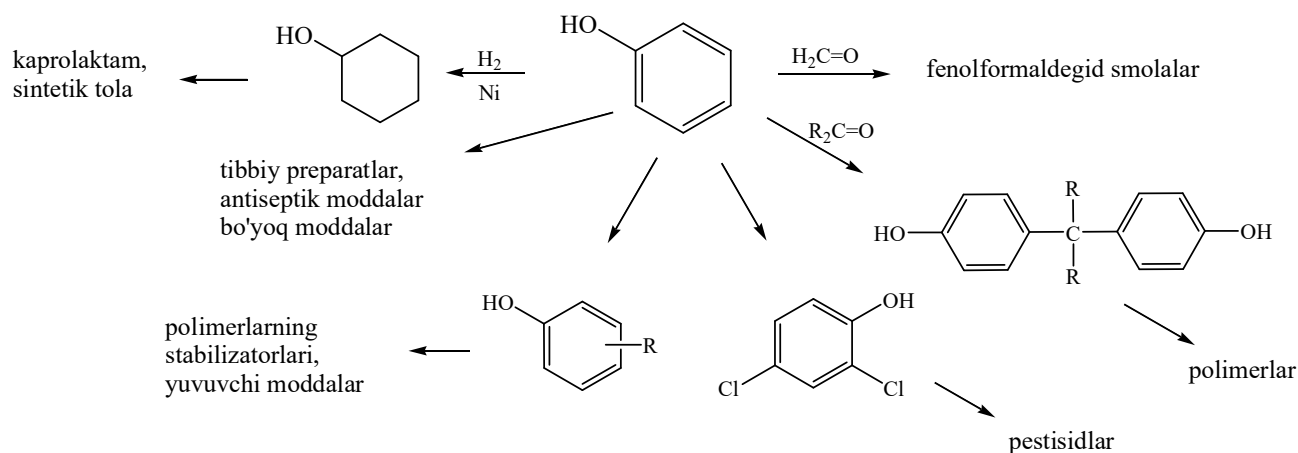


Muhim vakillari.

Fenol-rangsiz kristall modda, havo kislorodi ta'sirida oksidlanib qizg'ish rangga kiradi. 43 °C da suyuqlanadi, 181,8 °C da qaynaydi. Fenol sovuq suvda kam eriydi, 60 °C da to'la erib ketadi. Fenol zaharli, terini kuydiradi.

Fenol ko'p miqdorda ishlab chiqariladigan organik moddalardan biri. 90 % fenol sintetik yo'l bilan, qolgan 10 % i toshko'mir smolasidan olinadi. Sintetik fenolning taxminan 50 % i kumol metodi bilan olinadi.

Fenolning asosiy qismi fenolformaldegid smolasi olish uchun ishlatiladi. Ushbu smoladan fenoplastlar olinadi. Fenolning bir qismi siklogeksanol olish uchun ishlatiladi. Siklogeksanol esa sintetik tola ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

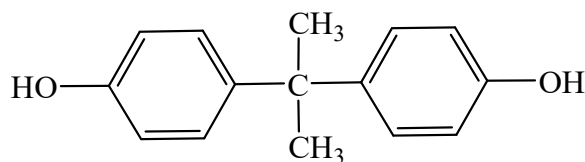


Fenolning ishlatilishi

Krezollar toshko‘mir, qo‘ng‘ir ko‘mir, torf va yonuvchi slanetsni quruq haydab olinadi. Krezollarni ajratmasdan yoki alohida ajratib ishlatish mumkin. Krezollar toluoldan ham olinadi. Krezollar krezolformaldegid smolalari olish uchun ishlatiladi. Toza krezollar bo‘yoqlar, tibbiyot preparatlari, antiseptik moddalar, antioksidantlar olishda ishlatiladi.

Ionol (4-metil-2,6-bis-*tret*-butilfenol) 70 °C da suyuqlanadigan rangsiz krsitall modda. Sanoatda *p*-krezolni 2-metilpropen yoki *tret*-butil spirti bilan kislotalar ishtirokida alkillab olinadi. Ionol polime materillarni, atir-upa mahsulotlari va boshqa mahsulotlarni stabillash uchun antioksidant sifatida ishlatiladi. Ionolning antioksidant xususiyati shundan iboratki, ionol faol erkin radikallar bilan ta’sirlashib barqaror fenoksil radikal hosil qiladi. Natijada erkinradikal oksidlanish jarayoni to‘xtaydi.

4,4’-Digidroksidifenilpropan (dian)- 156-157 °C da suyuqlanadigan kristall modda. Fenol va atsetondan olinadi. Dian har xil sintetik smolalar, masalan epoksid, fenolformaldegid, polikarbonat smolalar olishda monomer sifatida va antioksidantlar va gerbitsidlar olish uchun xom-ashyo sfatida ishlatiladi.

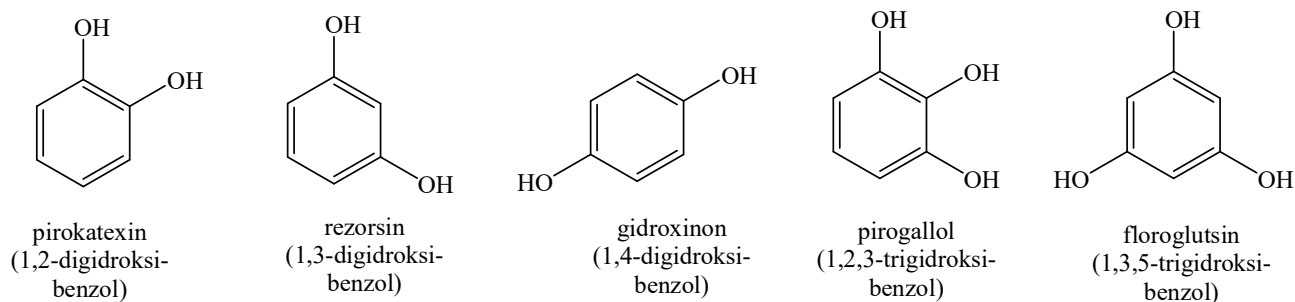


Naftollar. Ikki xil naftol mavjud. Birinchisi- α -naftol 96 °C da suyuqlanadigan kristall modda, β -izomeri esa 123 °C da suyuqlanadigan kristall modda. Naftollar naftalinsulfokislotalarni quruq ishqor bilan suyuqlantirilib olinadi. Kumol metodi bilan ham olinishi mumkin.

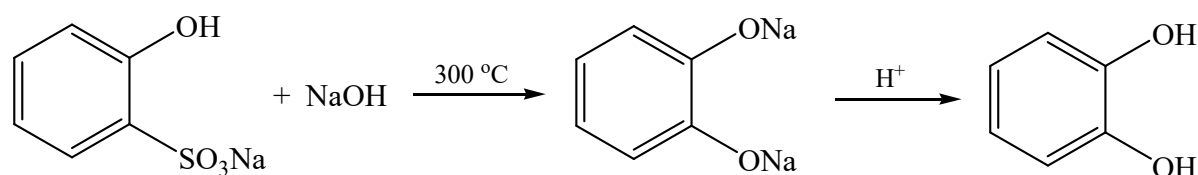
Naftollar asosan bo‘yoq moddalar olish uchun ishlatiladi.

ARENDIOLLAR VA ARENTRIOLLAR

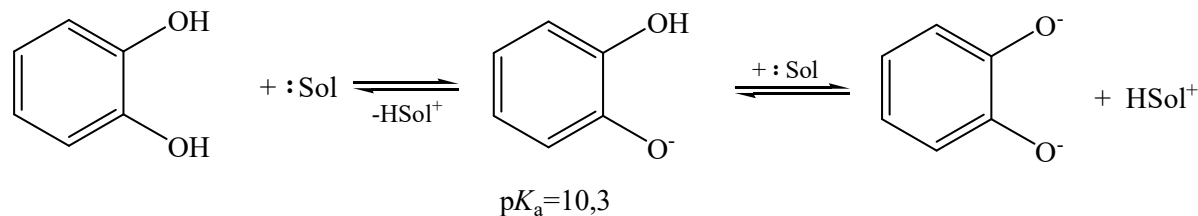
Arendiollar va arentriollar odatdagi qoidalar bo‘yicha nomlanadi. Eng sodda vakillari uchun tarixiy nomlanish saqlanib qolgan. Masalan:



Pirokateksin birinchi marta ayrim tabiiy smolalarni piroliz qilib olingan. Pirokateksin sintetik yo'l bilan *o*-xlorfenoldan yoki *o*-fenolsulfon klotasini ishqor bilan 300 °C da qizdirib olish mumkin. Sanoatda fenolni N₂O₂ yoki RCOOOH bilan kislotalar yoki og'ir metall tuzlari ishtirokida to'g'ridan to'g'ri gidroksillash reaksiyasi qo'llaniladi. Bunda piokateksin va gidroksinon aralashmasi hosil bo'ladi.

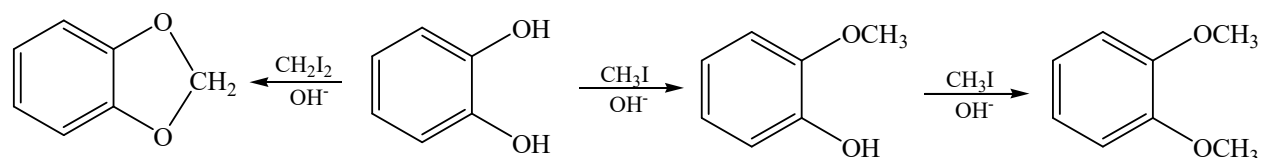


Pirokateksin suvda yaxshi eriydi, 104 °C da suyuqlanadigan kristallar hosil qiladi. Pirokateksin fenol kabi kuchsiz ON-kislota hisoblanadi, ikkita ionlanish konstantasiga ega.



Pirokateksin dianioni faqat kuchli ishqoriy muxitdagina hosil bo'ladi, ionlanishga ichki molekulyar vodorod bog' halaqit beradi.

FeCl₃ bilan rangli reaksiya boradi- yashil rang paydo bo'ladi, CH₃COONa ishtirokida qizil rangga o'tadi. Pirokateksinning qo'rg'oshinli tuzi suvda erimaydi va oq tusli cho'kma hosil qiladi. Pirokateksin oson alkallanadi va oddiy efirlar, jumladan siklik efirlar hosil qiladi.

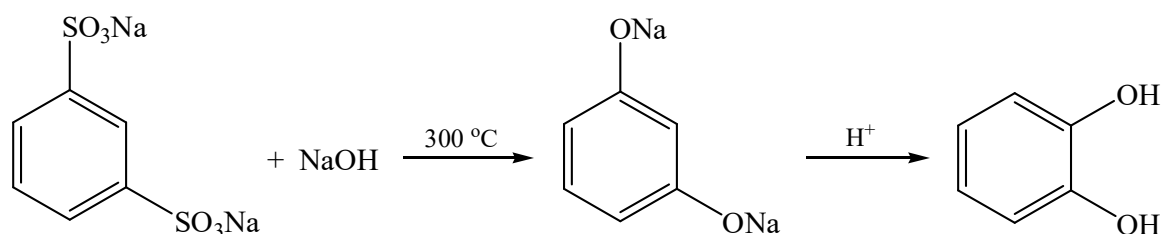


Pirokateksin fenolga qaraganda oson oksidlanadi, oksidlanish maxsulotlaridan biri *o*-xinondir. Pirokateksinning ishqoriy eritmaları yanada oson oksidlanadi.

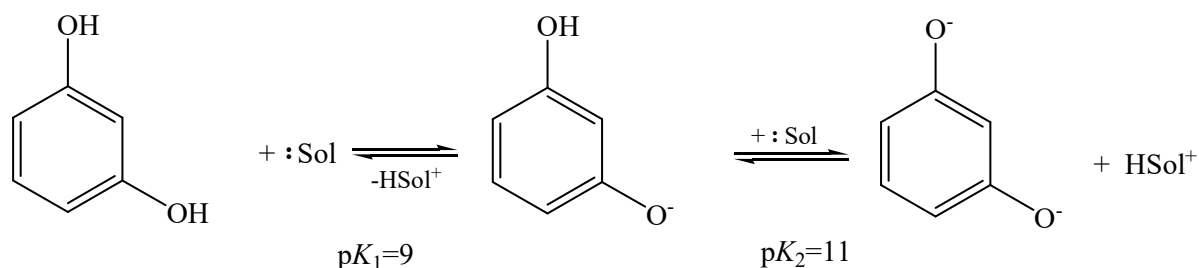
Benzol xalqasida elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson boradi.

Pirokateksin turli xil reaksiyalarda ishlatiladi, fotografiyada kuchli qaytaruvchi sifatida, Ti, Mo, W, Fe, Ge kabi metallarni kolorimetrik aniqlash uchun analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Rezorsin- rangsiz kristall modda bo'lib, suvda yaxshi eriydi, sublimatlanadi, 110,8 °C da suyuqlanadi. Rezorsin *m*-benzoldisulfon kislotadan olinadi.



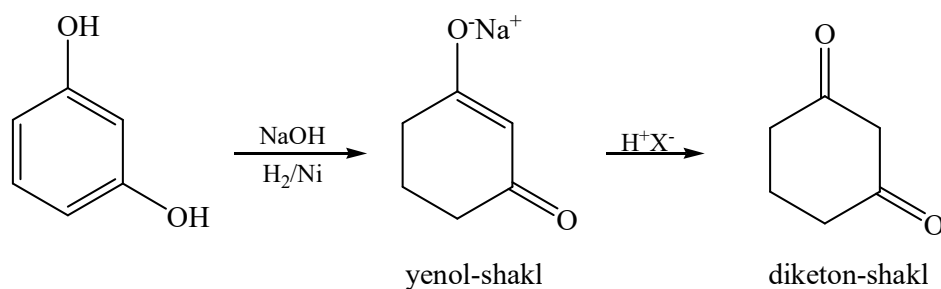
Rezorsin ham kuchsiz ikki asosli OH-kislota hisoblanadi.



FeCl₃ bilan ta'sirlashganda to'q-binafsha rang hosil bo'ladi, kuchsiz ishqoriy muhitda (natriy atsetat qo'shilganda) rang yo'qoladi.

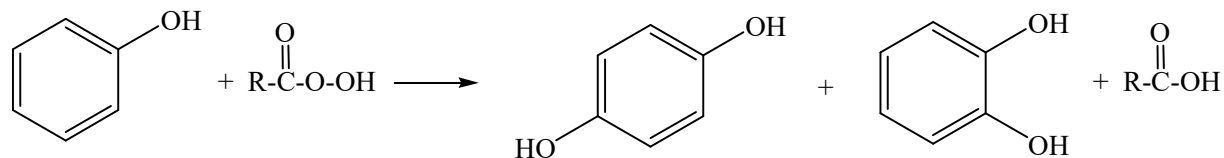
Rezorsin juda oson alkillanadi, atsillanadi, nitrolanadi. Reaksiya mahsulotlari buyoq moddalar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

Ishqoriy muhitda katalitik gidridlanganda siklogeksadion-1,3 hosil bo'ladi.



Gidroxinon rangsiz kristall modda bo'lib, 169-171 °C da suyuqlanadi, sublimatlanadi, suvda eriydi. Birinchi marta F.Veler 1844 yilda *p*-xinonni qaytarib olgan. *p*-Xinon har xil organik moddalarni oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi.

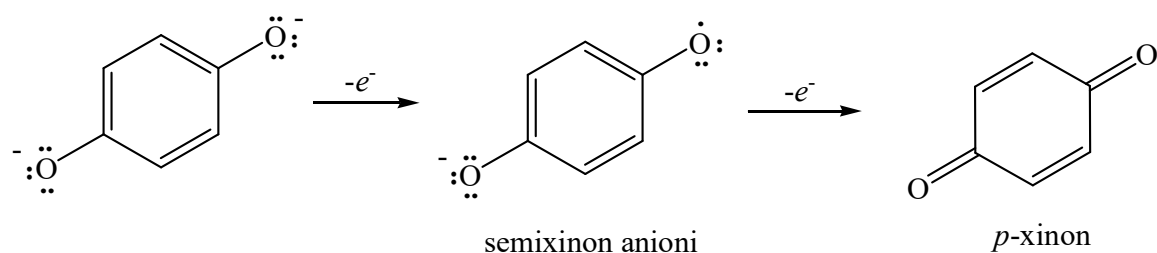
Gidroxinon *p*-xlorofenol yoki *p*-benzoldisulfonkislota 280-320 °C da ishqor bilan qizdirib olinadi. Bundan tashqari to'g'ridan to'g'ri gidroksillash usuli ham qo'llaniladi.



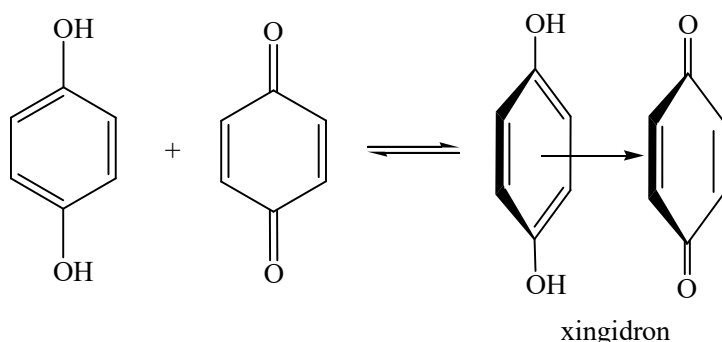
Gidroxinon ham kuchsiz ikki asosli kislota hisoblanadi.

Ishqoriy oson alkillanib oddiy efirlar hosil qiladi.

Monoanion, ayniqsa dianion juda oson oksidlanadi. Oksidlash reaksiyasining oraliq mahsuloti stabil anion-radikal bo'lib, unda juftlashmagan elektron delokallashtirilgan.



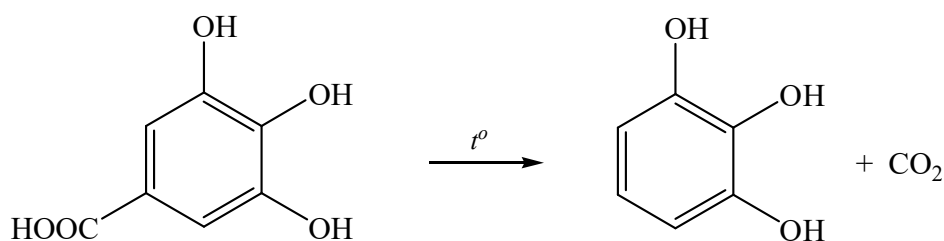
Gidroxinon FeCl_3 suvli eritmasida ham oson oksidlanadi, qoramtir-binafsha tusli yaltiroq kristallar tushadi. Bu kristallar elektrodonor gidroxinon va elektronoakseptor xinondan tashkil topgan zaryad ko'chirish kompleksidan iborat.



Gidroxinon antioksidant, polimerlanish reaksiyalarining ingibitori va bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

Pirigallol rangsiz kristall modda bo'lib, 133-135 °C da suyuqlanadi, quruq haydaladi, suvda yaxshi eriydi.

Pirigallol o'simlik moddalari-taninlar tarkibiga kiradigan gall kislotasini (dekarboksillab) olinadi. Birinchi marta 1786 yilda K. Sheele tomonidan ushbu usul bilan olingan.

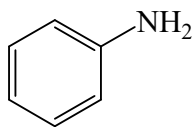


Piragollol ishqoriy muxitda favqulodda oson oksidlanadi. Uning eritmaları havo kislorodini intensiv yutadi. Pirogallolning ushbu xossasi gaz aralashmalari analizida foydalaniladi.

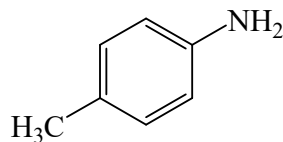
Pirogallol samarador qaytaruvchi sifatida va gaz aralashmalaridagi kislorodni bog'lash uchun, analitik kimyoda va ayrim buyuk moddalarini olishda ishlatiladi.

AROMATIK AMINOBIRIKMALAR.

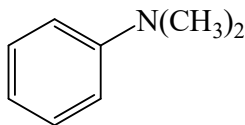
Aromatik aminobirikmalar yoki arilaminlar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Aksariyat arilaminlar trivial nomlarini saqlab qolgan. Masalan,



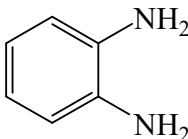
фениламин
анилин



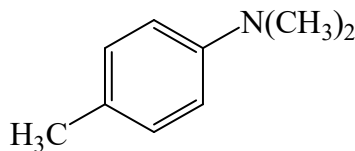
n-аминотолуол
n-толуидин



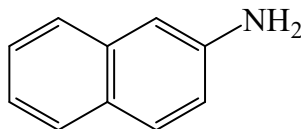
N,N-диметиланилин



1,2-диаминобензол
o-фенилендиамин



n-(N,N-диметил)толуидин



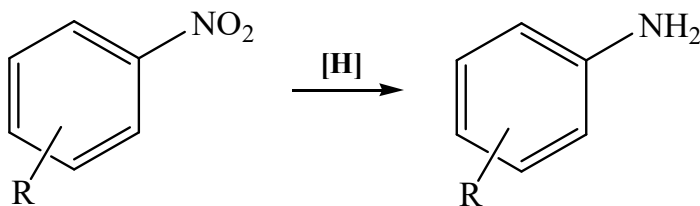
β -нафтиламин

Олиши.

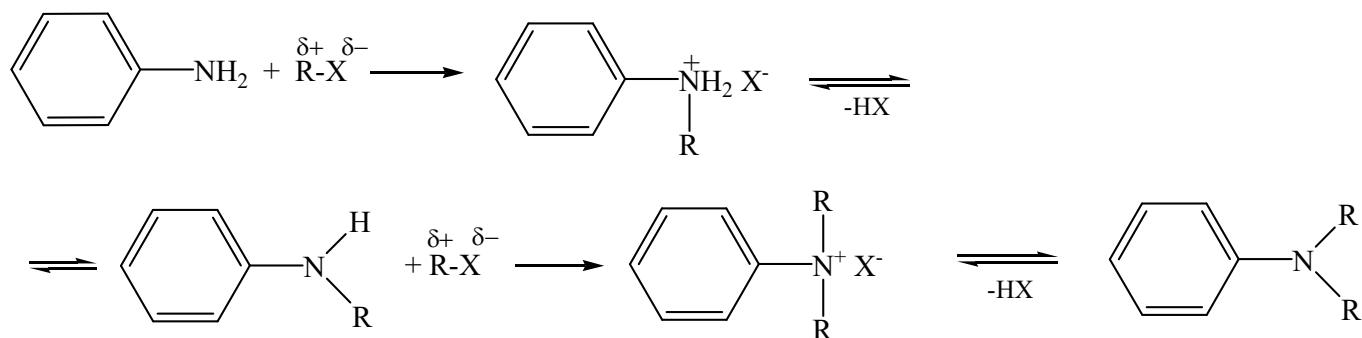
Ароматик аминобирикмалар–ариламинлар ароматик нитробирикмаларни қайтарish, ариламинларни алкиллаш, аммиакни арилash методлари билан олиниши mumkin. Булардан тashqari ба'зи spetsifik методлар ham mavjud.

Нитробензолни қайтарish reaksiyasi birinchi marta 1842 yilda N.N.Zinin tomonidan amalga oshirilgan. U нитробензолни ammoniy sulfid билан қайтарib anilin olishga muvaffaq bo'lgan.

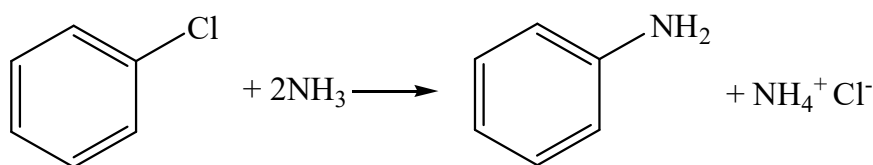
Laboratoriya sharoitida нитроarenларни ariaminlargacha қайтарish uchun Fe, Zn, Sn metallari va kislotalardan, SnCl₂, TiCl₃ kabi quyi oksidlanish darajasidagi metallarning tuzlaridan, yoki vodorod билан katalitik gidridlash usulidan foydalaniladi.



Sanoatda asosan suyuq yoki gaz fazasida vodorod Bilan katalitik gidridlash metodi qo'llaniladi. Alkillash reaksiyalari N-alkil, N, N-dialkilarilaminlar olish uchun qo'llaniladi. Alkillash uchun galogenalkanlar, alkanollar va boshqa alkillovchi reagentlar ishlatiladi.



Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan faqat kuchli sharoitlarda reaksiyaga kirishadi (200-300 °S, bosim). Reaksiyalar mis yoki uning tuzlari ishtirokida osonroq boradi.



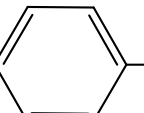
Agar galogenaren molekulasida *o*- yoki *p*- holatlarda elektronoakseptor o‘rinbosarlar mavjud bo‘lsa, galogen atomining nukleofil o‘rin olish reaksiyalari oson boradi.

Galogenarenlarning mis katalizatorlari ishtirokida arilaminlar bilan reaksiyalarida di- va triarilaminlar hosil bo‘ladi.

Fizik xossalari.

Arilaminlar toza holatda rangsiz, suyuq yoki kristall moddalar bo‘lib, o‘ziga xos hidga ega. Saqlash davomida havo kislorodi ta’sirida sarg‘ish tusga kiradi.

Arilaminlar molekulasida kuchli bog‘langan sistema hosil bo‘ladi. Aminoguruh kuchli elektronodonor ta’sir ko‘rsatadi va +*M*-effektni namoyon qiladi. Dipol momenti benzol xalqasi tomon yo‘nalgan. Arenlar va fenollarga qaraganda arilaminlarning elektronodonor ta’siri kuchliroq. Molekulada alkil va aril guruhlarining ortishi bilan elektronodonor ta’sir ham ortib boradi. Buni ionlanish energiyalaridan ko‘rish mumkin:

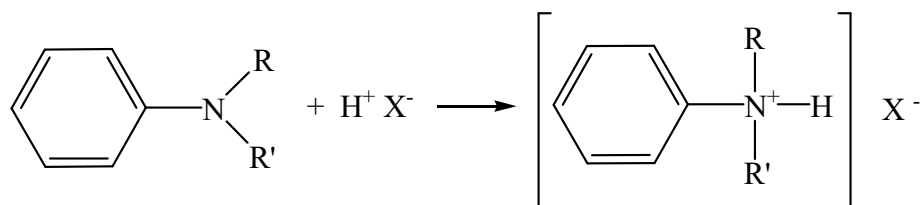
Birikma	IE, eV
C ₆ H ₅ OH	8,4
C ₆ H ₅ NH ₂	7,7
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	7,1
(C ₆ H ₅) ₃ N	6,9
(H ₃ C) ₂ N-  -N(CH ₃) ₂	6,75

Arildiaminlar ichida N,N,N’,N’-tetrametil-*p*-fenilendiamin kabi juda kuchli neytral elektronodonor birikmalar mavjud.

Kimyoviy xossalari.

Arilaminlar bir necha reaksiya markazga ega. Elektrofил reagentlar ham azot atomiga, ham benzol xalqasidagi *o*- va *p*- holatlardagi uglerod atomlariga hujum qilishi mumkin. Oraliq mahsulotlar sifatida zaryad ko‘chirish komplekslari hosil bo‘lishi mumkin. Ba’zi holatlarda arilamin molekulasidan elektron to‘la ajralishi (oksidlanish) va keyingi o‘zgarishlar mahsulotlari hosil bo‘lishi ham mumkin.

Arilaminlar alkilaminlarga qaraganda kuchsizroq asoslardir, masalan anilin metilaminga qaraganda deyarli million marta kuchsiz asos hisoblanadi. Proton azot atomiga birikadi.



Quyida ba'zi arilaminlarning kislota konstantalari keltirilgan:

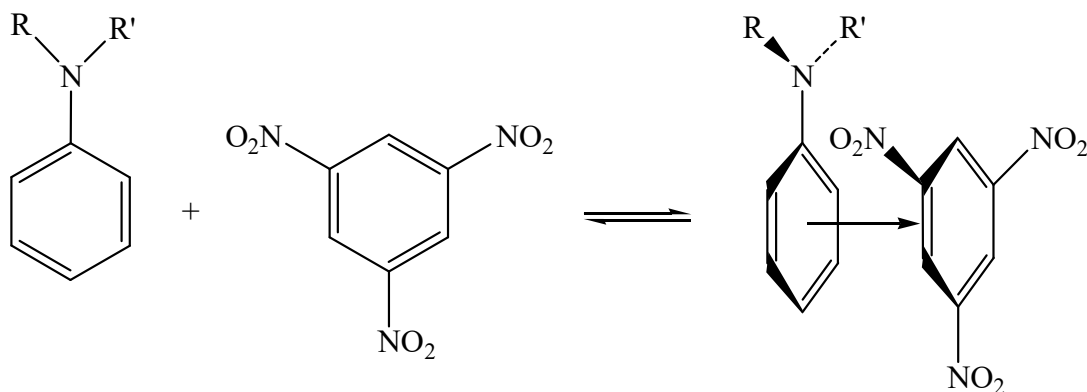
Birikma	$pK_{\text{BH}^+}(\text{H}_2\text{O})$	Birikma	$pK_{\text{BH}^+}(\text{H}_2\text{O})$
CH_3NH_2	10,6	$\text{n-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,78
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,1		

Anilinning asos xossasi kuchsiz bo'lishiga sabab azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar juftining kuchliroq delokallashtirilganligidir. Protonning birikishiga bog'langan sistemaning barqarorligi halaqit beradi, chunki azotning protonlanishi bog'langan sistemaning buzilishiga olib keladi, taqsimlanmagan elektronlar jufti bog'lanadi.

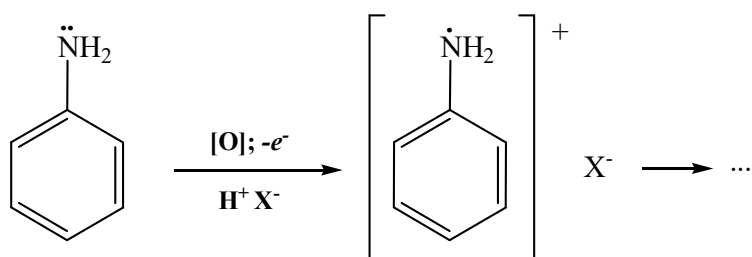
Benzol xalqasida elektronoakseptor o'rinosarning mavjudligi yoki azot atomiga aril guruhning birikishi arilaminlarning asos xossalarini keskin kamaytiradi.

Arilammoniy tuzlari suvda eriydigan rangsiz kristallar hosil qiladi. Suvli eritmalarida ular qisman gidrolizlanadi. Arilammoniy gidrosulfatlar nisbatan kam eriydi.

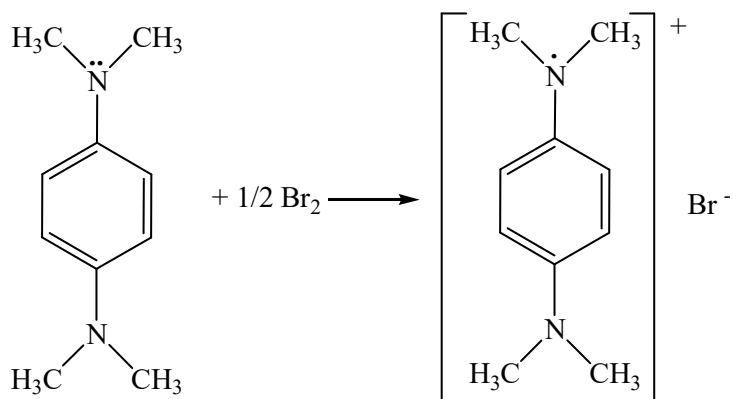
Arilaminlar kuchli elektronoakseptorlar bilan donor-akseptor komplekslarini (zaryad ko'chirish komplekslari) hosil qiladi. Ko'pincha bu holat komponentlar bir-biri bilan aralshtirilganda eritmaning rangini o'zgarishida ko'rinadi. Chunki kompleks hosil bo'lishida spektrning ko'rinadigan sohasida yangi yutilish chizig'i paydo bo'ladi. Ayrim vaqtlarda kompleksni kristall holatida ajratib olish mumkin. Masalan dinitro- yoki trinitroarenlarni hosil bo'lishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



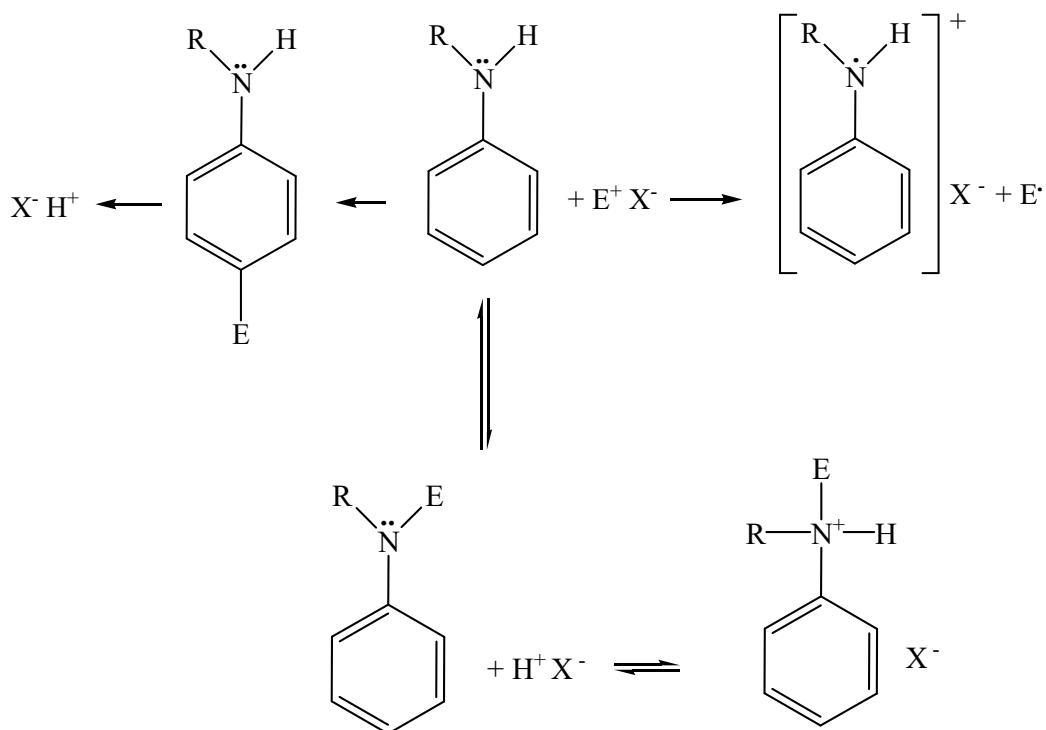
Arilaminlar kuchli oksidlovchilar bilan ta'sirlashganda elektron ajralib chiqadi va kation-radikallar hosil bo'ladi. Ushbu kation-radikallar keyin reaksiyaga kirishishda davom etib bo'yoq moddalar hosil qiladi.



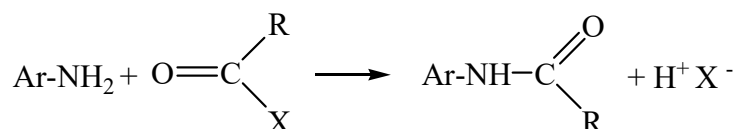
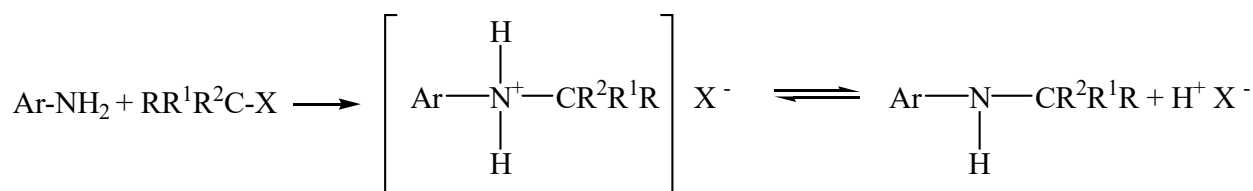
Arilaminlarning elektronodonor xossalari ortishi bilan barqaror kation-radikallar olish mumkin. Bu *p*-fenilendiamin hosilalari, triarilaminlar uchun xosdir.



Elektrofil reagentning turi, reaksiya sharoitlari va arilaminning ionlanish energiyasiga bog'liq ravishda elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar azot yoki uglerod atomi bo'yicha boradi, yoki oksidlanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



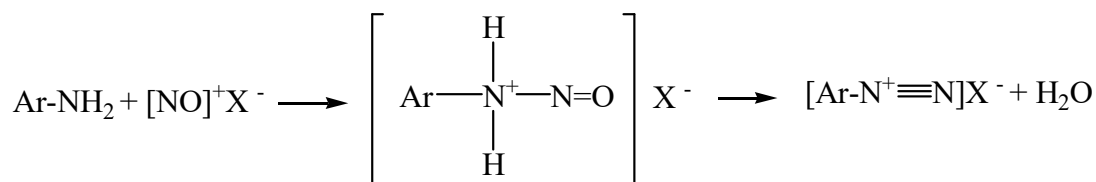
C-elektrofillar bilan boradigan reaksiyalar natijasida C-N bog'i hosil bo'ladi. N-alkillash va N-atsillash reaksiyalari ariaminlarning asosiligi kamroq bo'lganligi uchun alkilaminlarga qaraganda sekinroq boradi.



Arilaminlar aldegidlar bilan ta'sirlashib iminlar hisl qiladi. Ba'zan reaksiya benzol xalqasi bo'yicha boradi.

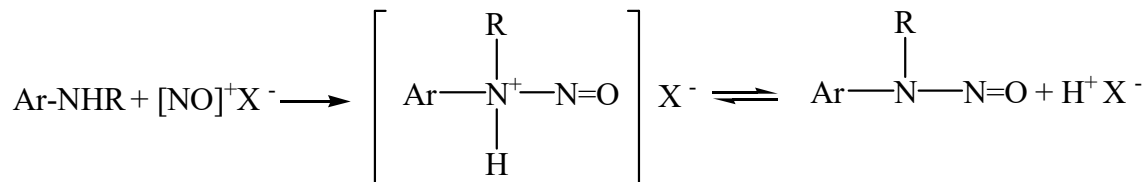
Arilaminlar xloroform va ishqor bilan ta'sirlashib izotsianidlar hosil qiladi.

N-elektrofillar bilan boradigan reaksiyalarga nitrozolashni misol qilish mumkin. Birlamchi arilaminlar diazoniyl tuzlari hosil qiladi.

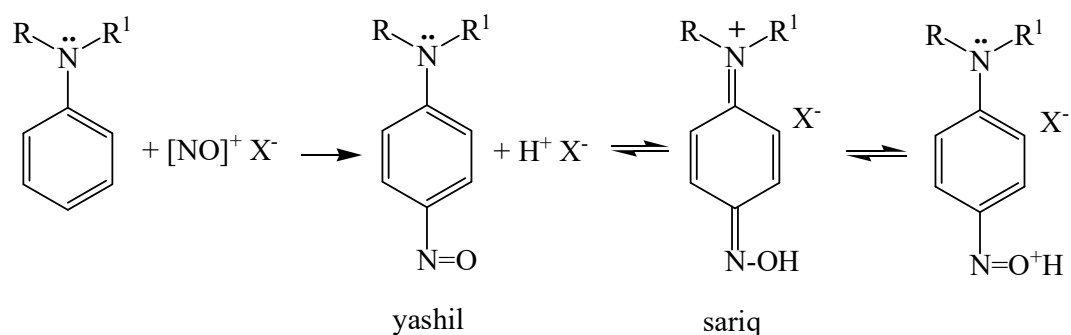


Ushbu reaksiya *diazotirlash* reaksiyasi deyiladi.

Ikkilamchi arilaminlar nitrozolanganda N-nitrozoaminlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi arilaminlar S-nitrozo birikmalar hosil qiladi.

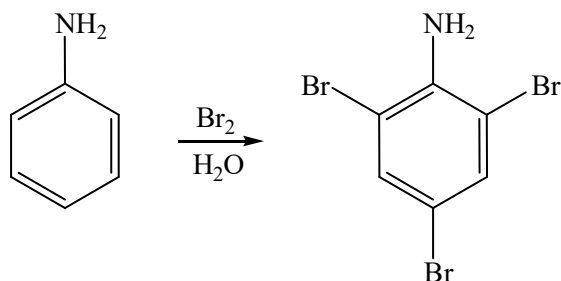


Odatdagi nitrolovchi reagentlar yordamida nitrolash yaxshi natijalar bermaydi. Kislotali muhitda azot atomi protonlanadi va benzol xalqasining faollanishi mumkin bo'lmay qoladi. Yanada kuchliroq sharoitlarda nitrolash, oksidlanish va destruksiya reaksiyalar kuzatiladi. Nitroanilinlar olish uchun N-atsilarilaminlar (N-himoyalangan arilaminlar) dan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

$[\text{NO}_2]^+ \text{BF}_4^-$ Bilan past haroratlarda nitrolash natijasida N-nitroarilaminlar yoki oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

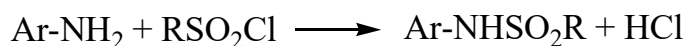
Peroksidlar ta'sirida arilaminlar oksidlanishga uchraydi. Yumshoq sharoitlarda N-oksdlar hosil bo'lishi mumkin. Elektronakseptor guruhlar tutuvchi arilaminlar oksidlovchilar ta'siriga ancha barqaror bo'ladi.

Galogenlar ishqoriy muhitda xona tempkraturasida arilaminlar Bilan ta'sirlashib N-galogenarilaminlar hosil qiladi. Mazkur birikmalar galogenarilaminlarga qayta gruppalanadi. Bromli suv ta'sirida bromarilaminlar hosil bo'ladi:

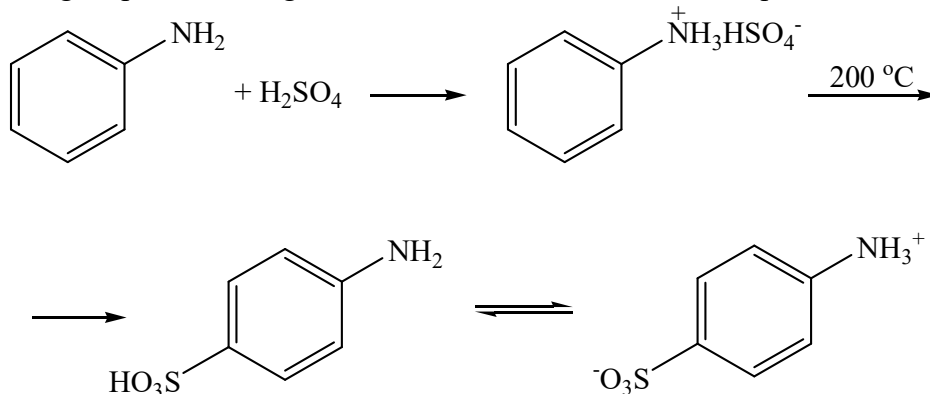


Anilin xlorli suv ta'sirida oksidlanib ko'k rangli bo'yoq moddalarga aylanadi.

S-elektrofillar masalan, R-S-Cl, SOCl₂, SO₃, RSO₂Cl kabi birikmalar ta'sirida N- S bog' tutuvchi arilaminlar hosil bo'ladi:

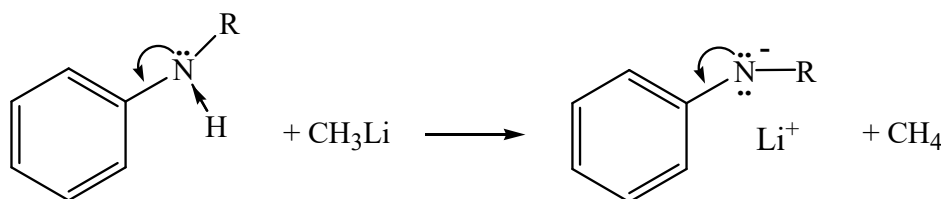


Sulfat kislota ta'sirida arilamin gidrosulfat tuzi hosil bo'ladi. Reaksiya 200 °S gacha haroratda olib borilsa mazkur tuz sulfon kislotaga aylanadi. Bunda ammoniy ioni bilan muvozanatda bo'lgan, protonlanmagan arilamin sulfolanadi deb taxmin qilinadi.



Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida aminoguruh atsilash yo'li bilan himoyalanaadi. Shunday yo'l bilan azot atomi bo'yicha reaksiya borishining oldi olinadi. Lekin atsilaminoguruh elektronodonor xossasini saqlab qoladi. Reaksiya oxirida atsil guruh kislotali yoki ishqoriy muhitda gidroliz qilib ajratiladi. Mazkur reaksiyalar yordamida nitroarilaminlar, sulfonilxloridlar va boshqa birikmalar olinadi.

Arilaminlar alkilaminlarga nisbatan kuchliroq N-N kislotalar hisoblanadi. Bu N-N bog'ida qutblanish va bog'langan anionda manfiy zaryadning delokallanishi kattaroq ekanligi bilan tushuntiriladi.



Metall arilamidlari arilaminlarga metallorganik birikmalar ta'sir ettirib olinadi.

Arilaminlarning kislota xossalari *o*- va *p*- holatlarga yoki azot atomiga elektronoakseptor o‘rinbosarlar kiritilishi bilan ortadi.

Birikma	$C_6H_5NH_2$	$n-O_2NC_6H_5NH_2$	2,4,6- $(O_2N)_3C_6H_5NH_2$
pK_a	27	18,4	12,2

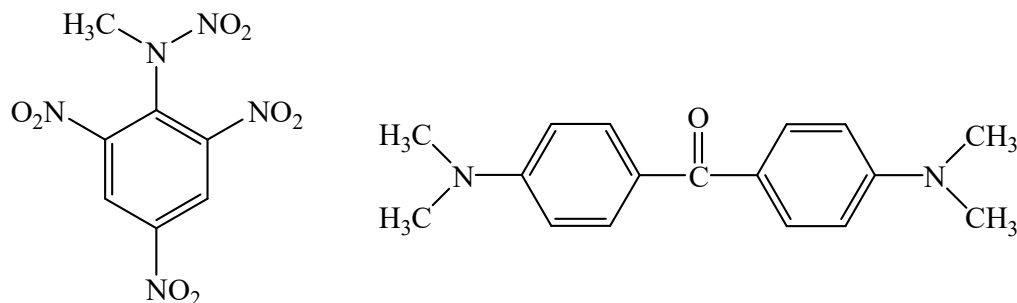
Asosiy vakillari.

Anilin. Anilin o‘ziga xos hidli – 6 °S da suyuqlanadigan va 184,4 °S da qaynaydigan suyuqlikdir. Suvda kam eriydi.

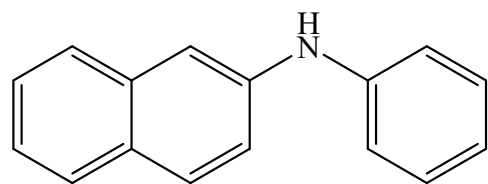
Anilin birinchi marta 1826 yilda O.Unferdorben tomonidan indigoni $Ca(OH)_2$ bilan qizdirib olingan va kristallin deb atalgan. 1834 yilda F.Runge anilinni toshko‘mir smolasidan ajratib olgan va kianol deb nomlagan. 1841 yilda Yu.Fritsshe indigoni o‘yuvchi kaliy bilan qizdirib olingan moddani anilin deb atagan. 1842 yilda N.Zinin nitrobenzolni ammoniy sulfid bilan qaytarib olgan moddani benzidam deb atagan. 1843 yilda A.Gofman yuqoridagi barcha moddalar bir ekanligini isbotlab anilin degan nomni qoldirilishini taklif qilgan.

Xozirgi vaqtda anilin asosan nitrobenzolni gaz fazasida NiS/Al_2O_3 yoki Cu/SiO_2 sirtida 200-300 °C da vodorod bilan qaytarib olinadi. Anilin asosan poliuretanlarning monomeri-diizotsianatlar, vulkanlash jarayonini tezlashtiruvchi benziazol hosilalari, antioksidantlar, bo‘yoqlar, dorivor moddalar va boshqa birikmalar olish uchun ishlatiladi.

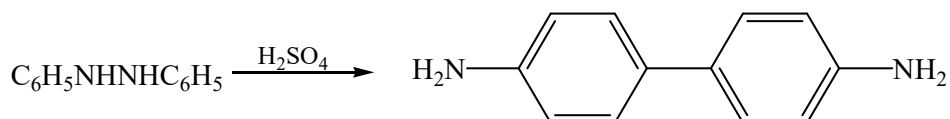
N,N-dimetilanilin. O‘ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. 193 °C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Anilinni sulfat kislota ishtirokida metanol bilan yoki gaz fazasida katalizator sirtida dimetil efir bilan alkilab olinadi. N,N-dimetilanilin bo‘yoq moddalar va portlovchi moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Nitrolab portlovchi modda-2,4,6-trinitro-N-nitro-N-metilanilin (tetril) olinadi. Fosgen bilan atsillanganda bo‘yoq moddalar olishda xom-ashyo hisoblanadigan birikma-*Mixler ketoni* hosil bo‘ladi:



β-Naftilamin. Rangsiz, havoda qorayadigan kristall modda, 113 °C da suyuqlanadi. β-naftolni 130-150 °C da suvli muhitda NH_3 SO_2 bilan qizdirib olinadi (X.Buxerer, 1903-1904). β-Naftilamin bo‘yoq moddalar sintez qilish uchun ishlatilgan. Kanserojen ta’siri mavjudligi uchun xozirda ishlab chiqarish to‘xtatilgan. Uning hosilalari ichida N-fenil-β-naftilamin katta ahamiyatga ega. Ushbu birikma rezina va boshqa polimer materiallarni stabillovchi vosita sifatida ishlatiladi.

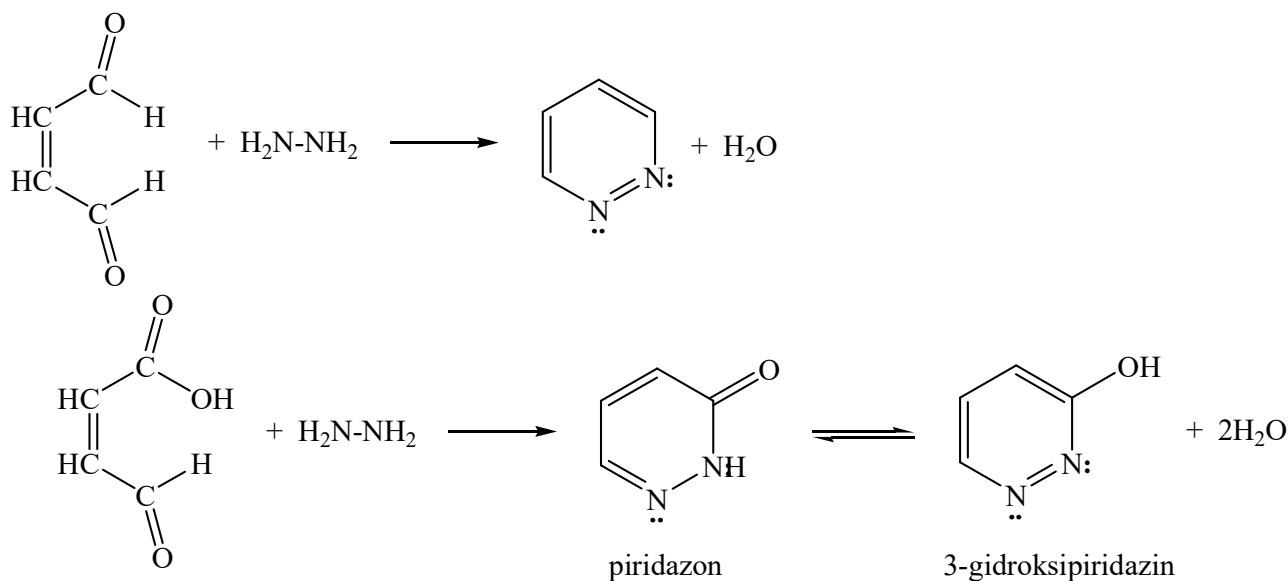


Benzidin (4,4'-diaminobifenil)-127 °C da suyuqlanadigan kristall modda. Gidrazobenzoldan benzidin qayta gruppalanishi reaksiyasi yordamida olinadi.



Benzidin azobo‘yoqlar olishda va analitik reagent sifatida ishlatiladi.

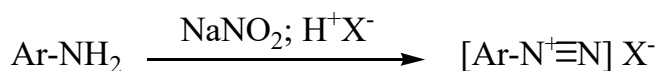
Sulfanil kislotasi (*p*-aminobenzolsulfon kislotasi) rangsiz, qiyin suyuqlanadigan modda, suvda kam eriydi. Anilinga sulfat kislota ta’sir ettirib olinadi. Sulfanil kislotasi ichki tuz shaklida mavjud bo‘ladi, kuchsiz NH-kislota hisoblanadi ($\text{pK}_a=4,2$). Azobo‘yoqlar olish uchun ishlatiladi. Sulfanil kislotasining amidi va uning N-almashingan hosilalari (amid guruhi bo‘yicha) muhim amaliy ahamiyatga ega. Ushbu birikmalar *p*-atsetil-aminobenzolsulfonilxloriddan olinadi.



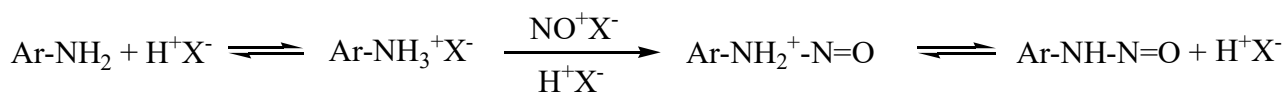
Mazkur birikmalar umumiy tarzda sulfanilamidlar deb nomlanadi va tibbiyotda effektiv antibakterial vositalar sifatida ishlatiladi. Sulfanilamidlarning terapevtik ta’siri 1932 yilda G.Domagk tomonidan aniqlangan. Tibbiyot amaliyotida xozirda oq streptotsid ($\text{R}=\text{H}$), norsulfazol ($\text{R}=2\text{-tiazolil}$), sulfadimezin ($\text{R}=3\text{-metoksipirazil}$) kabi sulfanilamid preparatlar qo‘llaniladi.

ARENDAZONIY TUZLARI

Diazoniy tuzlari asosan arilaminlarga nitrozolovchi reagentlar ($\text{HNO}_2 + \text{HX}$, NOX , $[\text{NO}]^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO} + \text{NO}_2$, $\text{RONO} + \text{HX}$) ta’sir ettirib olinadi (*diazotirlash reaksiyasi*). Reaksiya 0-5 °C da olib boriladi. Ushbu reaksiya 1858 yilda P.Gris tomonidan ochilgan.



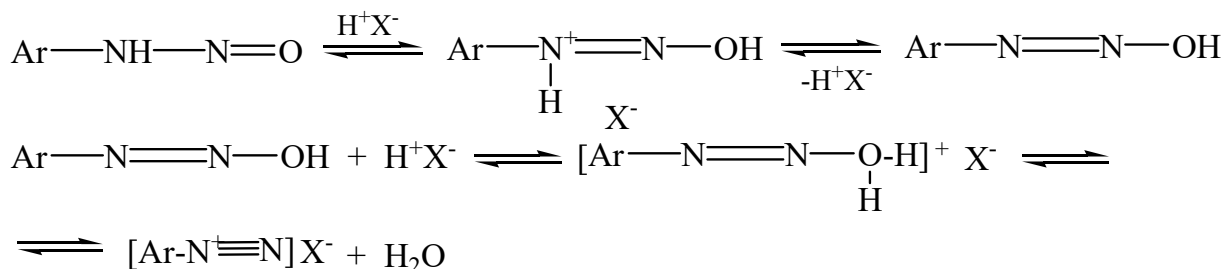
Diazotirlash reaksiyasining mexanizmi ancha murakkab. Oraliq mahsulot sifatida N-nitrozoamin hosil bo‘ladi deb taxmin qilinadi.



NaNO_2 ni kislota bilan o'zaro ta'siri natijasida HNO_2 hosil bo'ladi. U o'z navbatida nitrozil birikmaga aylanadi:



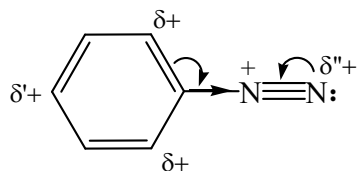
N-nitrozoamin kislotali muhitda tautomer shakli bo'lgan diazogidroksidga o'tadi. Diazogidroksid esa diazoni kationiga aylanadi.



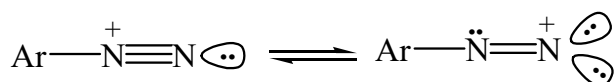
Diazoni tuzlari odatda suvli eritmalarida olinadi bevosita keyingi reaksiyalar uchun ishlatiladi. Kristall holatdagi arendiazoni tuzlarini etanol eritmasida alkilnitritlar bilan kislotali muhitda diazotirlab olish ham mumkin. Ba'zi diazoni tuzlari suvda kam eriydi, shuning uchun suvli eritmalaridan ajratib olish mumkin ($\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$, $\text{X}=\text{BF}_4$, ClO_4 , HgCl_3 va boshqa kompleks anionlar).

Fizik xossalari. Arendiazoni tuzlari-suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Arendiazoni tuzlari beqaror, ba'zilar portlovchi moddalar, ayniqsa perxloratlari va nitratlari ishqalanishdan yoki qizdirish natijasida portlab ketishi mumkin. Tetraftorboratlari va boshqa kompleks anionli tuzlari nisbatan barqaror.

Arendiazoni ioni bog'langan ion bo'lib, unda benzol xalqasidagi π -elektronlar va diazoni guruhining uchbog'i o'rtasida kuchli o'zaro ta'sir vujudga keladi.

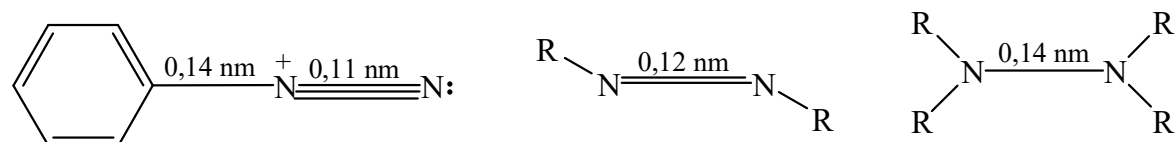


Ikkala azot atomi ham sp^2 -gibridlangan olatda bo'ladi. Ulardan bittasi musbat zaryadlanadi. Buning natijasida diazoni guruhida elektron siljishi sodir bo'ladi.



Ikkinchi azot atomi qisman musbat zaryadlanadi. Musbat zaryad ushbu atomda to'la lokallashadi. Shuning uchun diazoni tuzlarining reaksiyalarida ikkinchi azot atomi asosiy reaksiya markazi bo'ladi.

N-N bog'ining uzunligi uchbog' uzunligiga muvofiq keladi.

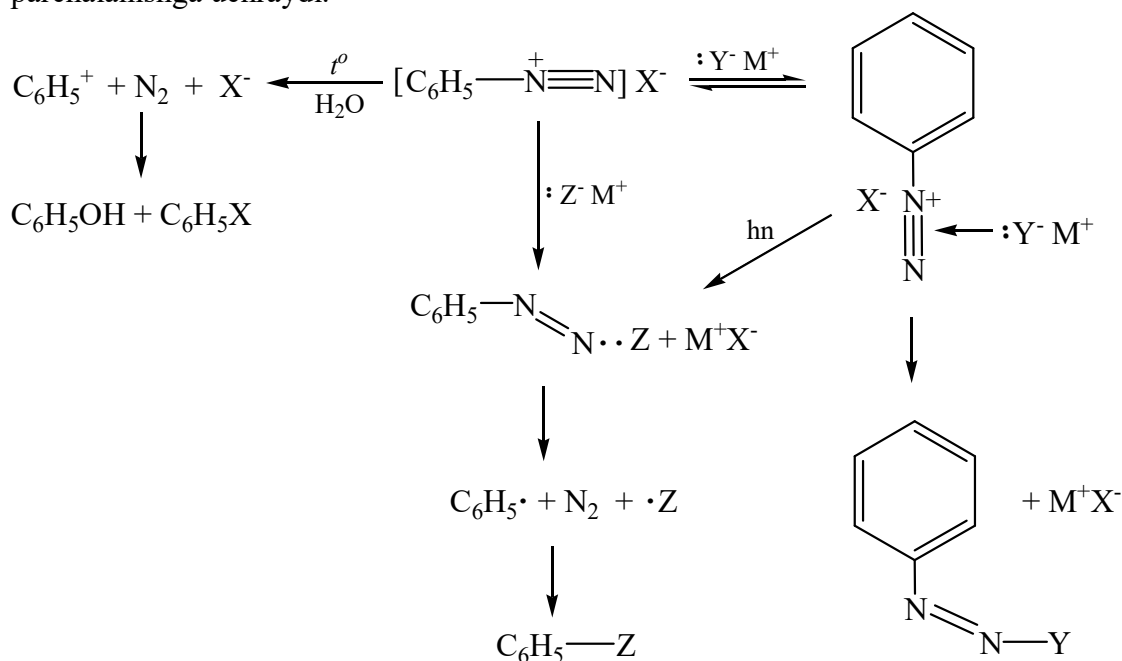


Diazoniy guruhi eng kuchli elektronakseptor guruhlardan hisoblanadi, bu jihatdan nitrguruhdan ham kuchliroqdir. Arendiazoniy ioni kuchli eletronoakseptor hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari.

Arendiazoniy tuzlari uchun ikki xil turdagi reaksiyalar xarakterlidir: azot atomining saqlanib qolishi bilan, hamda azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar. Barcha reaksiyalar nukleofil reagentlar ta'sirida boradi.

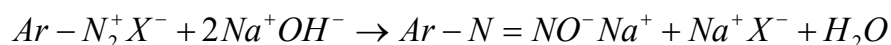
Diazoniy kationi elektrofil zarracha sifatida (Lyuis kislotasi) elektronodonor reagentlar bilan zaryad ko'chirish kompleksi hosil qilishi va azot atomi bo'yicha birikish mahsuloti hosil qilishi mumkin. Kuchli donorlar ta'sirida erkin radikallar hosil bo'lishi bilan elektronning to'la ko'chishi va hosil bo'lgan radikallarning parchalanish va almashinish mahsulotlariga aylanishi mumkin. Termik o'zgarishlar alohida ahamiyatga ega, bunda karbokationlar hosil bo'lishi mumkin. Ayrim almashingan diazoniy tuzlari UB va ko'rinadigan nurlar ta'sirida fotokimyoviy parchalanishga uchraydi.



Diazoniy tuzining kimyoviy o'zgarishlari

Nukleofil zarrachaning diazoniy guruhiga birikishi natijasida doim *sin*-diazobirikma yoki azobirikma hosil bo'ladi. Bunday o'zgarishlarning sababi aniq emas. *sin*-Diazobirikma va azobirikma juda oson *anti*-izomerga aylanadi.

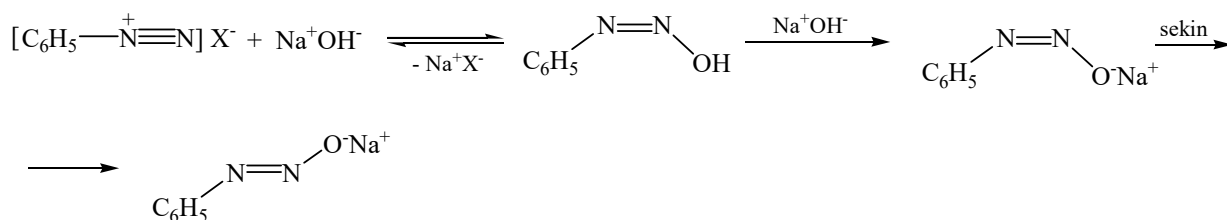
1. Diazotatlar hosil bo'lishi. Diazoniy tuzi eritmasiga ishqor qo'shilsa diazotat tuzlari kristallga tushadi.



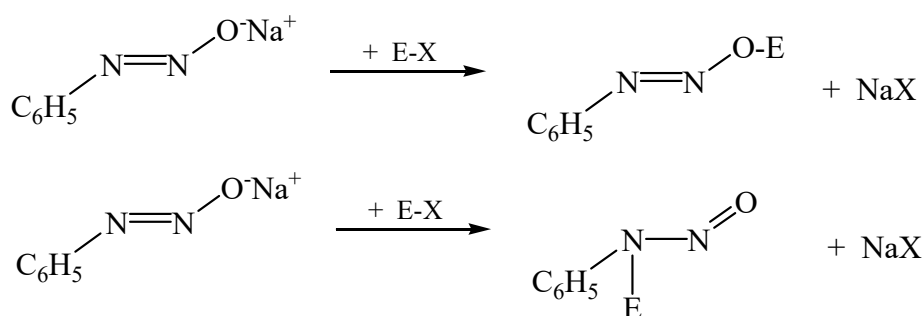
Diazotatlar-nisbatan barqaror moddalar bo'lib, suvda eriydi. Har bir diazoniy tuziga ikkitadan diazotat to'g'ri keladi. Eritmadan ajralib chiqadigan diazotat diazoniy tuzlarining ayrim xossalarni saqlab qoladi, masalan fenollar, arilaminlar bilan azobirikish reaksiyalariga kirishadi. Ushbu diazotatni saqlash yoki kristallashdan keyin hosil bo'ladigan diazotat azobirikish reaksiyasiga kirishmaydi. Diazotat eritmalariga kislotalar ta'sir ettirilsa yana diazoniy tuzlari hosil bo'ladi. 1894 yilda A.Ganch *sin*- va *anti*- tuzilishli diazotatlar mavjudligini tushuntirib bergan.

Diazoniy ioni ishqoriy muhitda juda tez gidroksil ionini biriktirib *sin*-diazotatga aylanadi. U o'z navbatida sekin izomerlanadi va *anti*-diazotatga o'tadi. Izomerlanish reaksiyasi qizdirilganda va

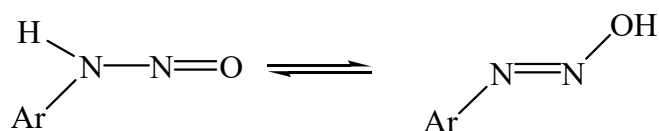
benzol xalqasida elektronoakseptor o‘rinbosarlar bo‘lganda tezlashadi. Masalan, *sin-p*-nitrobenzoldiazotat 20 °S da bir necha sekund davomida *anti*-izomerga aylanadi. *Sin*- va *anti*-diazotatlar fazoviy tuzilishiga ko‘ra bir-biridan farq qiladi. *sin*-Izomer xalqaning *orto*- holatida kislorod va vodorod atomlarining itarilishi natijasida planar strukturaga ega bo‘lmasligi kerak. Bunday holatda sistemaning barqarorligi kamroq bo‘ladi.



Yenolyat-ion kabi diazotat-ion bir nechta nukleofil reaksiya markazli bog‘langan ambident ion hisoblanadi. Elektrofildan zarracha kislorod yoki azot atomiga ta‘sir etishi mumkin.



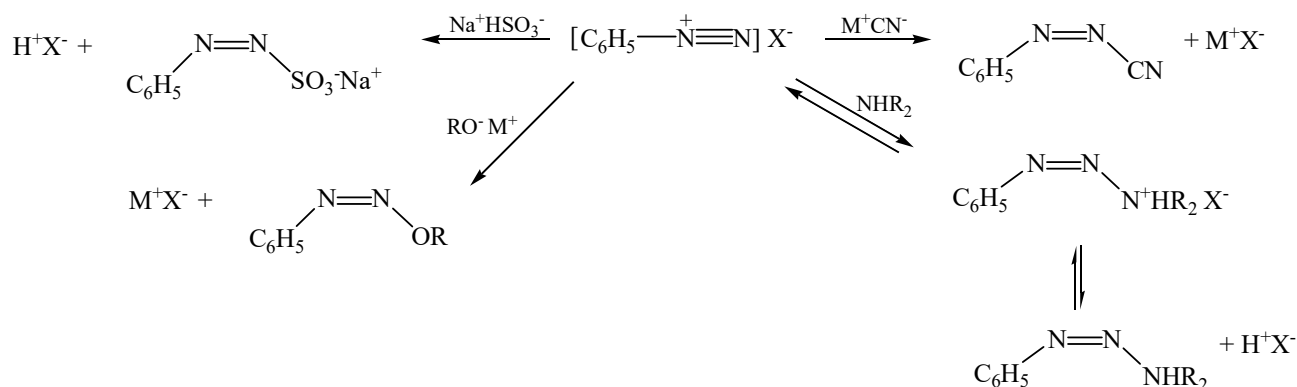
Diazotat-ion protonlanganda tautomer moddalar bo‘lgan diazogidroksid va N-nitrozamin hosil bo‘lishi mumkin.



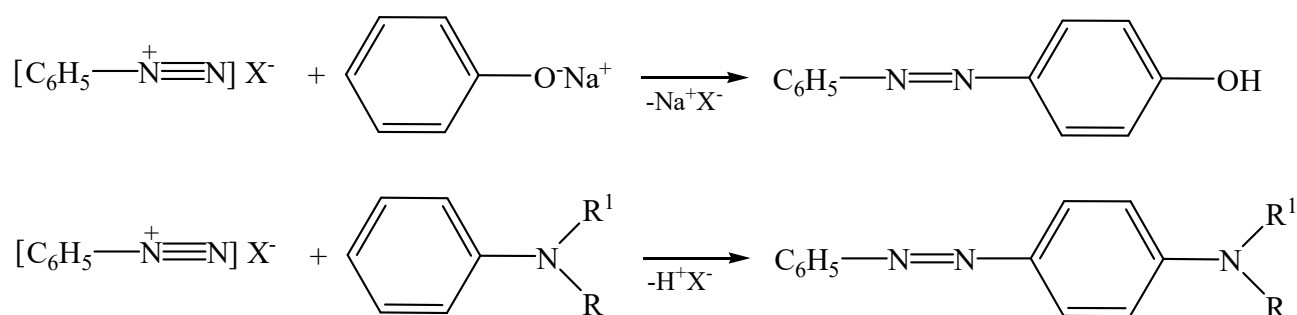
Kislotali xossasi kamroq bo‘lgan tautomer barqarorroq bo‘ladi. Aksariyat holatlarda N-nitrozaminning kislotaliligi kam. Kislotali muhitda diazoni kationiga aylanadi.

2. Nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari. Diazoni tuzlari nukleofil reagentlar bilan ta‘sirlashib diazobirikmalar hosil qiladi.

Arendiazoni tuzlari alifatik va siklik birlamchi, ikkilamchi aminlar bilan reaksiyaga kirishib diazoaminobirikmalar-triazenlar hosil qiladi. Triazenlar kislotali muhitda yana diazoni tuzlariga aylanadi. Aromatik aminlar ham triazenlar hosil qiladi, lekin oxirgi mahsulot barqaror azobirikmalar hisoblanadi.

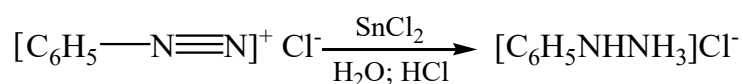


Arendiazoniy tuzlarining fenolyatlar va arilaminlar bilan reaksiyasi natijasida azobirikmalar hosil bo‘ladi. Bunda benzol xalqasida elektrofil o‘rin olish reaksiyasi boradi. Reaksiya *azobirikish* deyiladi va azobo‘yoqlar olishda fundamental ahamiyatga ega.



Azobirikish reaksiyasida dastlab *sin*-azobirikma hosil bo‘ladi, keyin u tezda *anti*-azobirikmaga aylanadi.

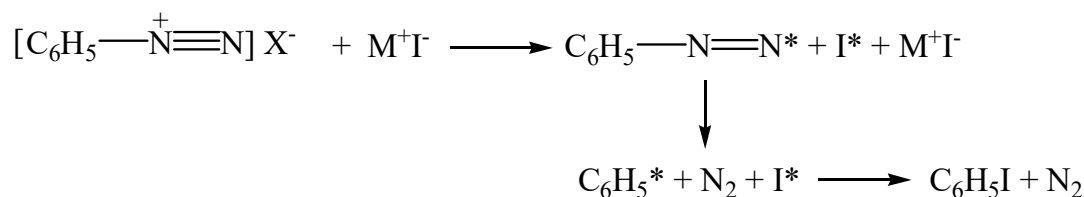
Arendiazoniy tuzlari kislotali muhitda qaytarilganda arilgidrazinlar hosil bo‘ladi.



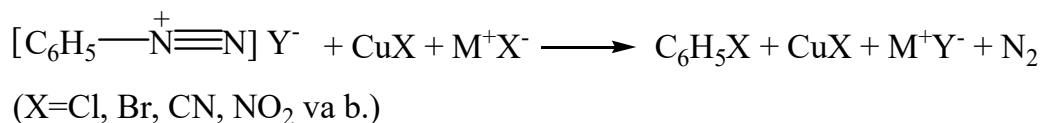
3. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar. Arendiazoniy tuzlari azot ajralib chiqishi bilan reaksiyaga kirishishi mumkin, bunda N_2^+ boshqa guruhga almashishi mumkin. Mazkur reaksiyalar uch xil yo‘l bilan amalga oshadi:

- A) kuchli elektronodonorlar bilan, ba‘zan katalizator ishtirokida ta’sirlashganda;
- B) qizdirilganda;
- V) UB nurlar bilan, ba‘zan ko‘rinadigan nurlar yoritilganda.

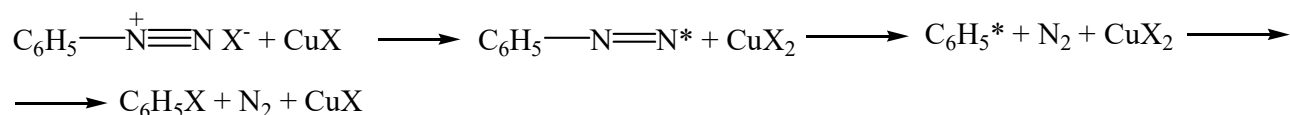
A) Arendiazoniy tuzlarining nukleofil reagentlar va alkenlar bilan reaksiyalari. Arendiazoniy tuzlari iodidlarda ta’sirlashib iodarenlar hosil qiladi va azot ajralib chiqadi. Reaksiya erkinradikal mexanizmi bo‘yicha borishi taxmin qilingan.



Xloridlar va bromidlar arendiazoniy tuzlari bilan reaksiya kirishmaydi, chunki ular kuchsiz elektronodonorlar hisoblanadi. Biroq, Cu(I) tuzlari ishtirokida reaksiya ketadi (T.Zandmeyer, 1884 y.).



Ushbu reaksiyalarda Cu(I) tuzlari elektron tashuvchi vazifasini bajaradi:



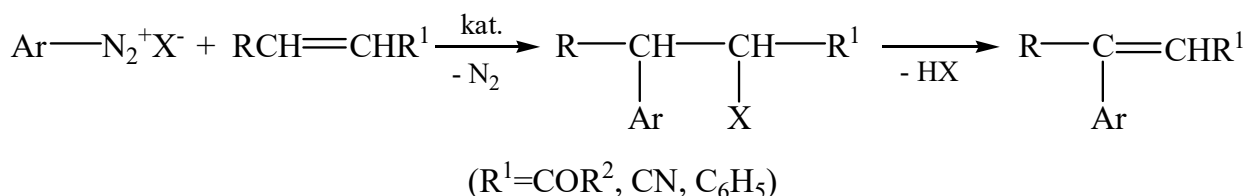
Erkin radikallar diazoniy tuzi-mis tuzi kompleksida hosil bo'ladi va reaksiyaga kirishadi, lekin eritmada kinetik jihatdan mustaqil zarracha sifatida hosil bo'lmaydi.

Diazoniy tuzlarini nukleofil reagentlar bilan reaksiyasida katalizator sifatida boshqa o'zgaruvchan valentli metallarning tuzlari ham ishlatilishi mumkin.

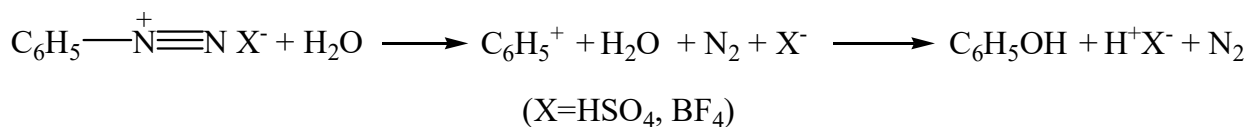
Zandmeyer reaksiyasi kabi diazoniy tuzlari simob, qalay, surma, vismut tuzlari ishtirokida metallorganik birikmalar hosil bo'lishi bilan parchalanadi (A.Nesmeyanov, 1929 y.). Masalan,



Arendiazoniy tuzlari mis tuzlari ishtirokida aktivlangan qo'shbog'li birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi (X.Meerveyn).

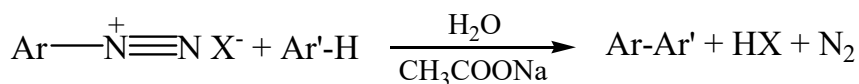


B) Termik parchalash reaksiyalari. Diazoniy tuzlari termik parchalanganda mahsulotlar aralashmasi chiqadi. Diazoniy tuzlarining suvli eritmaları kuchsiz nukleofillar va kompleks anionlar bilan qizdirilganda asosan fenollar hosil bo'ladi.



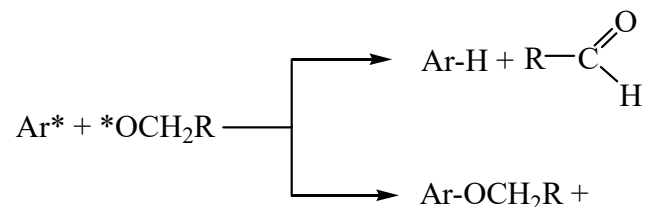
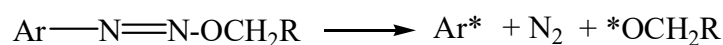
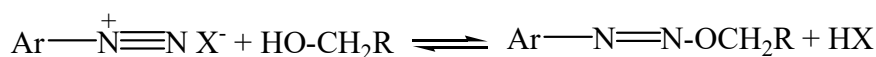
Parchalanish reaksiyasi ion mexanizmi bo'yicha ketadi deb taxmin qilinadi. Biroq erkin radikal mexanizm bo'lishi ham mumkin.

Arendiazoniy tuzlarni kuchsiz ishqoriy muhitda arenlar yoki geterotsiklik birikmalar ishtirokida parchalanishi natijasida fenollar va biarillar hosil bo'ladi.



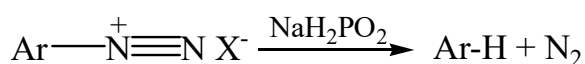
Arendiazoniy tuzlari alkanollar yoki oddiy efirlar ishtirokida qizdirilsa diazoniy guruhi vodorod atomiga almashadi. Reaksiya natijasida arenlar va biroz alkilaril efirlar hosil bo'ladi. Reaksiya

diazoniy tuzlarini gomolitik parchalanishi hisoblanadi. Alkanollar va ularning hosilalari vodorod atomining manbai bo'lib xizmat qiladi.

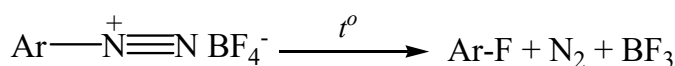


Reaksiya preparativ ahamiyatga ega bo'lib, arilaminlar molekulasidan aminoguruhni ajratish uchun qo'llaniladi.

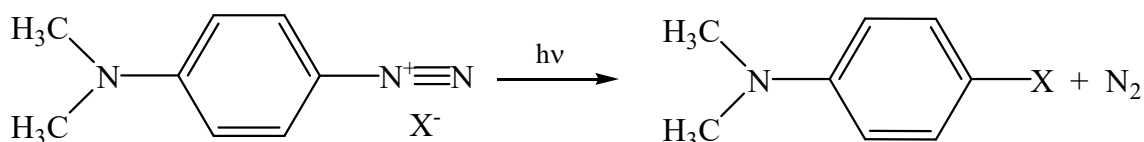
Bundan tashqari diazoniy tuzlari gipofosfitlar bilan qaytarilganda ham arenlar hosil bo'ladi.



Arendiazoniylarning borftoridlari o'ziga xos termik parchalanishga uchraydi. Ular 100 °C dan yuqori temperaturada qizdirilsa ftorarenlar hosil bo'ladi (Bals-Shiman reaksiyasi).



V) Fotokimyoviy parchalanish molekulasida lektronodonor guruhlar tutuvchi arendiazoniy tuzlari uchun xosdir.



Molekulaga yorug'lik ta'sir ettirilganda va ma'lum miqdorda energiya yutilganda elektronodonor guruhdan akseptor diazoniy guruhiga ichki molekulyar zaryad ko'chishi kuzatiladi. Natijada C-N bog'i uziladi va azot ajralib chiqadi.

Bunday diazoniy tuzlari kumushsiz fotografiya, yoki diazotipiya yo'li bilan ma'lumotlarni yozishda qo'llaniladi.

GETEROTSIKLIK BIRIKMALAR

Geterotsiklik birikmalar siklik uglevodorodlar xalqasidagi bitta yoki bir nechta uglerod atomlarini boshqa atomga- geteroatomga almashinishidan hosil bo'ladi. Odatda geteroatom sifatida azot, kislorod va oltingugurt uchraydi. Ba'zan fosfor, selen ham bo'lishi mumkin.

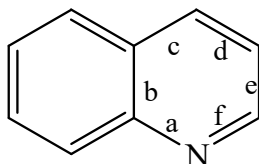
Geterotsiklik birikmalar sikldagi atomlar soniga, geteroatomning turiga va soniga qarab sinflanadi.

Xalqadagi geteroatom tegishli prefikslar bilan belgilanadi. Masalan, kislorod *oksa-*, azot *aza-*, oltingugurt *tia-*, fosfor *fosfa-*. Ushbu qo'shimchalar tegishli karbotsiklik birikma nomiga qo'shiladi.

IYUPAK nomenklaturasiga muvofiq siklning kattaligi maxsus suffiks bilan belgilanadi. Uch a'zoli sikllar *-irin* (azot tutmaydigan sikllar *-iren*), to'rt a'zoli sikllar *-et*, besh a'zoli sikllar

–ol, olti aʼzoli sikllar –in, yetti aʼzoli sikllar –epin, sakkiz aʼzoli sikllar –otsin suffikslari bilan nomlanadi. Geteroatomning turi tegishli oʻzak soʻzi bilan koʻrsatiladi: oks-, ti-, az- va h. k. Bir hil geteroatomlarning soni esa di-, tri- va boshqa prefikslar bilan koʻrsatiladi. Agar geterotsiklda bir necha xil geteroatom boʻlsa, ular quyidagi ketma-ketlikda belgilanadi: oksa-, tia-, selen-, aza-, fosfa-, arsa- va h.k.

Ikkita va undan ortiq kondensirlangan sikllardan iborat geterotsiklik birikmalarda geteroatomlar bitta siklda joylashgan boʻlsa, qolgan sikllar benzol sikli boʻlsa bunday birikmalar **benzologlar** deyiladi. Mazkur birikmalarning nomiga benz- (yoki benzo-), dibenz- (yoki dibenzo-) prefikslari qoʻshiladi. Benzol siklining holatini koʻrsatish uchun geterotsiklik birikmaning bogʻlari a, b, c, d, e va boshqa xarflar bilan belgilanadi. Belgilash geteroatom-uglerod bogʻidan boshlanadi. Masalan, benz[b]piridin.

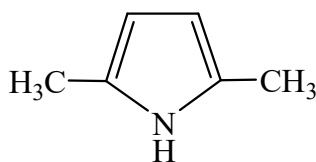
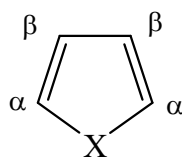


Geterotsiklik birikmaning nomida geterotsiklning qoʻshboʻlar sistemasini toʻyinganlik (gidridlanish) darajasi ham koʻrsatiladi. Asosiy nom odatda eng koʻp qoʻshbogʻ tutuvchi siklga tegishli boʻladi. Toʻla gidridlangan birikmaning nomiga –idin yoki –an qoʻshimchalari qoʻshiladi. Qisman gidridlangan birikmalarning nomi *digidro-*, *tetragidro-* kabi qoʻshimchalar qoʻshish bilan yasaladi va vodorod atomlari birikkan atomlar raqamlar bilan koʻrsatiladi. Agar vodorod bitta atomga birikkan boʻlsa N xarfi bilan belgilanadi, yoki gidridlangan atom raqam bilan koʻrsatiladi.

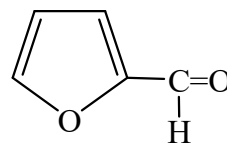
Geterotsiklik birikmalarning hosilalarini nomlash uchun sikldagi atomlar raqamlanadi. Raqamlash geteroatomdan boshlanib oʻrinbosar yaqin turgan tomonga qarab amalga oshiriladi. Agar siklda ikkita va undan ortiq geteroatom boʻlsa, raqamlash O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Hg tartibida boʻladi. Koʻplab geterotsiklik birikmalar uchun trivial nomenklatura saqlanib qolgan.

Besh aʼzoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Bunday birikmalarga asosan pirrol, furan, tiofen, hamda ularning hosilalari kiradi. Pirrol, furan va tiofenning hosilalarini nomlashda oʻrinbosarning joylashgan holati α va β harflari bilan yoki raqamlar bilan koʻrsatiladi.

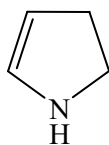


2,5-диметилпиррол

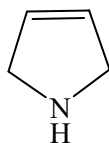


2-фуранкарбальдегид,
фурфурол

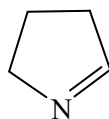
Bundan tashqari pirrol, furan va tiofenning qisman toʻyingan va toʻyingan hosilalari ham mavjud.



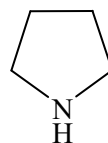
2,3-дигидропиррол



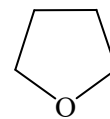
3,4-дигидропиррол



1,2-дигидропиррол



пирролидин

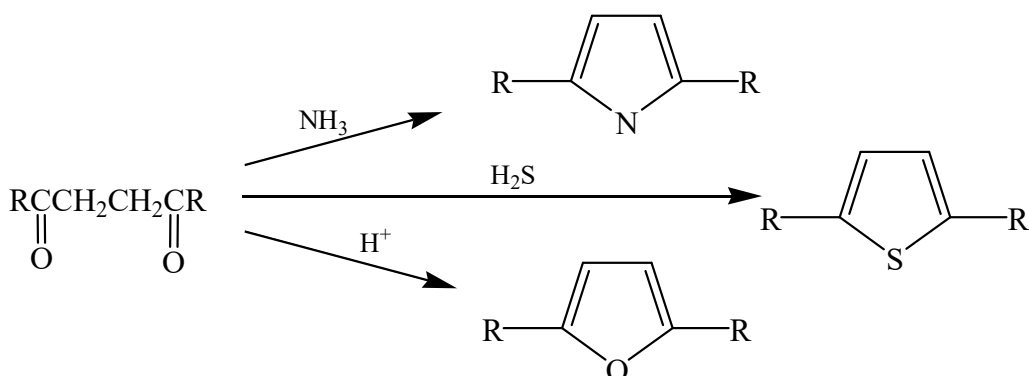


тетрагидрофуран

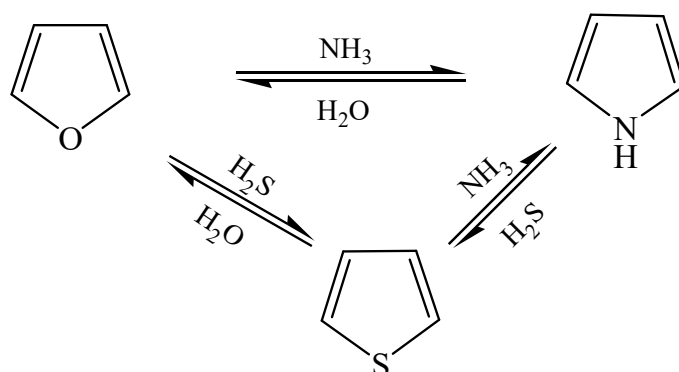
Olinishi.

Pirrol, furan, tiofen va ularning hosilalari tabiiy manbalardan, hamda sintetik usullar bilan olinadi.

Umumiy usullari. γ -dikarbonil birikmalarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida geterotsiklik birikmalar, jumladan pirrol, furan, tiofen hosilalari hosil bo'ladi:



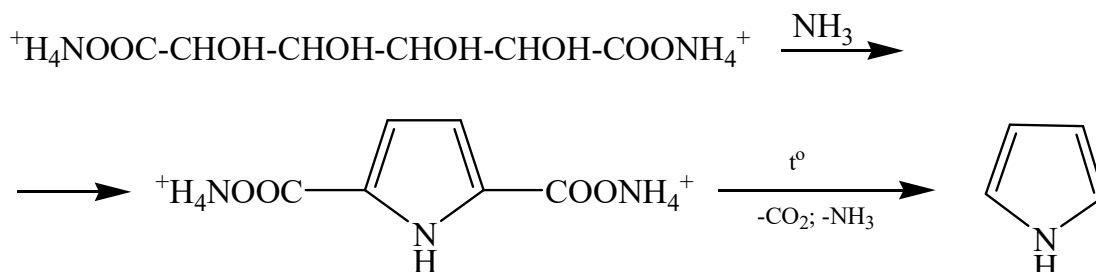
Furan katalizator (Al_2O_3) ishtirokida ammiak bilan $400-500^\circ\text{S}$ da qizdirilsa pirrol, vodorod sulfid bilan qizdirilsa tiofen hosil bo'ladi. Amalda qarama-qarshi o'zgarishlar ham boradi. Reaksiyani 1936 yilda Yu.K.Yuryev ochgan (Yuryev sikli).



Pirroldan tiofen hosil bo'lishi yoki tiofendan furan hosil bo'lishining unumi 2 %dan ortmaydi. Furandan pirrol va tiofen olish reaksiyasigina amaliy ahamiyatga ega.

Spetsifik olinish usullari. Pirrol oz miqdorda toshko'mir tarkibida bo'ladi. Ayrim oqsillar quruq haydalganda ham pirrol hosil bo'ladi.

Pirrol aldogeksozalarni oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan shakar kislotalarining ammoniyli tuzlarini qizdirib olinadi:



Aldopentozalar kislotalar ishtirokida dngidratlanib furfurol hosil qiladi. Aldogeksozalar bunday sharoitda 5-oksimetilfurfurolga aylanadi.

