

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

ОРГАНИК КИМЁ КАФЕДРАСИ

**“ТАБИЙ, СИНТЕТИК ҚУЙИ ВА ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР
БИРИКМАЛАР КИМЁСИНИНГ ҲОЗИРГИ ҲОЛАТИ ВА
ИСТИҚБОЛЛАРИ” ФАНИ
ОРГАНИК КИМЁ БЎЛИМИ БЎЙИЧА**

МАЪРУЗА МАТНИ

Тузувчи :

доц. ТОЖИМУХАМЕДОВ Ҳ.С.

ТОШКЕНТ-2015

Органик кимёнинг асосий назарияси. Модда хоссаларига таъсир қилувчи омиллар. Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсирини сифат жиҳатдан аниқлаш

Рус олими А.М. Бутлеровнинг кимёвий тузилиш назарияси органик кимёнинг асосий назариясидир. У органик кимёнинг барча назарий тушунчалари асосида ётади. Назариянинг икки хил таърифи мавжуд: А.М. Бутлеров таърифи ва ҳозирги замон таърифи.

➤ А.М. Бутлеров таърифи:

Мураккаб заррачаларнинг кимёвий табиати унинг таркибига кирувчи элементлар заррачаларининг табиатига, уларнинг миқдорига ва кимёвий тузилишига боғлиқ.

Бу таърифдаги асосий фикр модданинг кимёвий тузилиши бўлиб, у молекуладаги атомлар бир-бир билан қандай тартибда боғланганлигига эътибор беради. Молекула таркибидаги атомлар хили ва уларнинг сони бир хил бўлсаю, аммо улар бир-бир билан турли тартибда боғланган бўлса, уларнинг хоссалари ҳам ҳар хил бўлади. Маълумки, бундай моддалар **изомерлар** деб аталади. Модда таркибидаги атомлар бир-бири билан қандай боғланганлигидан қатъий назар, улар бир-бирига таъсир кўрсатиб туради, шу таъсир туфайли модданинг хоссалари шаклланади ва бу билан у атомларнинг оддий механик аралашмасидан фарқ қилади.

А.М. Бутлеров таърифи модданинг хоссалари унинг электрон ва фазовий тузилиши ҳам таъсир қилишини ҳисобга олмайди.

➤ Ҳозирги замон таърифи:

Органик бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари унинг таркибига ҳамда кимёвий, электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ.

Бу таъриф модданинг хоссаларига боғлиқ бўлган ҳамма факторларни ҳисобга олади. қуйида келтирилган мисоллар фикримизни тасдиқлайди.

Мисоллар:

1. *Метан билан н-гексаннынг хоссаларини солиштиринг.*

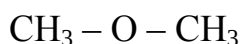
Ечиш: метан CH_4 ҳам, гексан C_6H_{14} ҳам фақат углерод ва водороддан ташкил топган улгероводороддир. Улар бир-биридан таркибидаги углерод ва водород атомларининг сони билангина фарқ қилади. Шунинг учун улар бир-биридан аввало, физик хоссалари билан кескин фарқ қилади. Метан одатдаги шароитда газ, гексан эса суюқликдир. Уларнинг кимёвий хоссаларида ҳам фарқ бор. Масалан, термик крекинг вақтида гексан метанга нисбатан осон парчаланаяди, хлорлаш, нитролаш ва оксидлаш реакцияларига шам гександа осонроқ кетади.

2. *Этил спирти билан диметил эфирининг хоссаларини солиштиринг.*

Ечиш: Этил спирти ҳам, диметил эфири ҳам бир хил таркиб $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ га эга. Улардаги атомлар сони ҳам, тури ҳам бир хил. Аммо бу бирикмалар бир-биридан таркибидаги атомларнинг ўзаро боғланиш тартиби билан фарқ қилади:



этил спирти



диметил эфири

Шунинг учун уларнинг хоссалари ҳам ҳар хилдир. Масалан, оддий шароитда этил спирти суюқлик, диметил эфири эса газдир. Этил спирти натрий метали билан реакцияга киришади, диметил эфири эса реакцияга киришмайди ва ҳ.к.

Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсирини миқдор жиҳатдан аниқлаш. Корреляцион тенгламалар

Ўринбосарлар таъсирини ҳозирги вақтда кўпинча ярим-эмперик усул билан ҳисобга олинади. Бу усул реакциянинг мувозанат ёки тезлик константасини асос қилиб олиш мумкин:

$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K_{\text{муб}}$ - мувозанатдаги реакциялар учун

$\Delta G^\ddagger = -2,3 RT \lg K_{\text{тез}}$ - реакция тезлиги учун

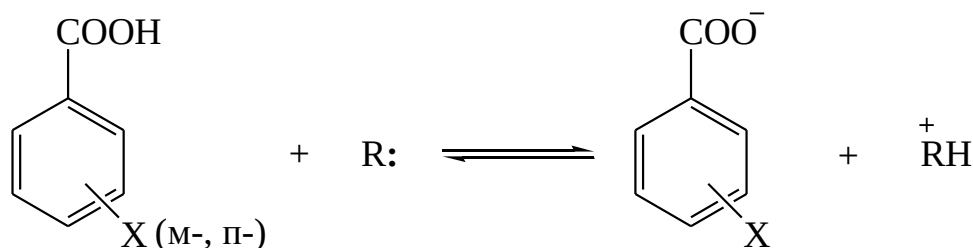
Бунда, ΔG^0 – стандарт эркин энергиянинг ўзгариши;

$\Delta G^\ddagger$ - стандарт активланиш энергиясининг ўзгариши;

T- абсолют температура;

R- универсал газ доимийси

Мувозанатдаги реакцияга мисол қилиб м- ва п-ҳолатларда ўринбосарлар тутган бензой кислоталарининг диссоциациясини олиш мумкин:



Бунда X-ўринбосарнинг индукцион ва мезомер таъсири биргаликда олиб қаралади. Ўринбосарлар м- ва п-ҳолатларда бўлгани учун уларнинг диссоциацияга фазовий таъсири бўлмайди.

X-ўринбосар таъсирини шартли равишда таъсирни кузатиш механизми ва реакция марказнинг электрон таъсирига сезгирлигини ҳисобга олувчи α факторга кўпайтирилган S ҳарфи билан ифодалаймиз ($S\alpha$).

Эритувчи-реагентнинг таъсирини эркин энергия таркибига кирувчи β -сезгирлик факторига кўпайтирилган r ҳарфи билан ифодалаймиз ($r\beta$).

Водород алмашинган ва алмашинмаган кислоталар учун диссоциация константаларини мос равишда қуйдагича ифодалаш мумкин:

$$\lg K_X = S\alpha \cdot r\beta \quad \text{ва} \quad \lg K_0 = S_0\alpha \cdot r\beta$$

Бу константалар айирмаси ёки фарқи эса қуйидагича топилади:

$$\lg K_X - \lg K_0 = \lg \frac{K_X}{K_0} = r\beta (S - S_0)\alpha$$

Агар водородни ўринбосар сифатидаги таъсирини ҳисобга олинмаса, яъни $S_0=0$ бўлса ва $S\alpha=\sigma$, $r\beta=\rho$ деб олинса тенглама қуйдаги кўринишга эга

бўлади: $\lg \frac{k_X}{k_0} = \rho\sigma$, унинг номи билан юритилади. Тенглама ўринбосарлар таъсирини эркин энергия билан боғлагани учун, у эркин энергиянинг чизиқли боғланиши (корреляцияси) деб аталади. Шунинг учун бу тенглама **корреляцион тенглама** деб аталади.

Бу тенгламадаги σ -ўринбосарнинг константаси деб аталади. ρ -эритувчи, температура ва реагент характери билан боғлиқ бўлган факторларни ўз ичига олувчи реакция константаси деб аталади.

Бундай тенгламалар ўринбосарлар таъсирини модданинг физик хоссалари билан боғлаш учун ҳам ишлатилиши мумкин. Бундай хоссалар сифатида УБ- ва ИҚ-спекторлардаги кимёвий силжиш, диполь моменти, полярографик ярим тўлиқ потенциаллари олиниши мумкин.

м- ва п-ҳолатлардаги водороди билан алмашинган бензой кислоталарининг сувдаги ва 25⁰С даги диссоциацияси учун реакция константа шартли равишда $\rho=1$ деб олинади. Бунда $\lg K_X - \lg K_H$ ёки $pK_H - pK_X$ айирма бевосита ўринбосар Х нинг константасини беради, уларни эса бошқа реакцияларнинг ρ константаларини ҳисоблаш учун ишлатиш мумкин.

σ -константа мусбат ишорага эга бўлса (+), ўринбосар реакция марказдаги мусбат (+) зарядни оширади, яъни ўринбосар -I ва -M таъсирларга эга бўлади, водород алмашинган бензой кислотасининг кучи бензой кислотанинг кучидан катта бўлади.

σ -константа мусбат ишорага эга бўлса (-), ўринбосар реакция марказдаги манфий (-) зарядни оширади, яъни у +I ва +M таъсирларга эга бўлади, бунда водород алмашинган бензой кислотанинг ўзига қараганда кучсиз бўлади.

ρ -константа (+) мусбат ишорали бўлса- бу нуклеофил реакциянинг белгисидир.

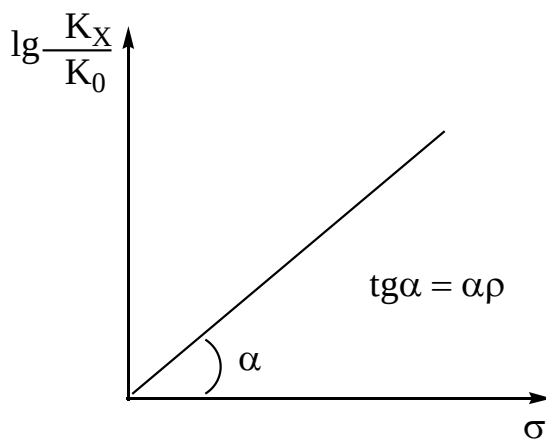
ρ -константа (+) манфий ишорали бўлса-бу электрофил реакциянинг белгисидир.

ρ -константанинг абсолют қиймати $|\rho|$ кичик бўлса у реагентлар реакция қобилятининг катта эканини билдиради.

ρ -константанинг абсолют қиймати $|\rho|$ катта бўлса реагентларнинг реакция қобиляти паст бўлади.

ρ -тегишли реакциянинг электронга бўлган эҳтиёжининг ўлчовидир.

Гаммет тенгламаси ва бошқа корреляцион тенгламалар график тарзда тўғри чизиқ билан ифодаланади. Одатда $\lg K_X/K_H$ нинг σ -га боғлиқлик графиги чизилади. Бунда ордината ўқига тажрибада топилган $\lg K$ нинг қийматлари, абцисса ўқига эса σ_X қийматлари қўйилади. Олинган тўғри чизиқнинг ётиқлиги ($\tan \alpha$) ρ -константасини беради.



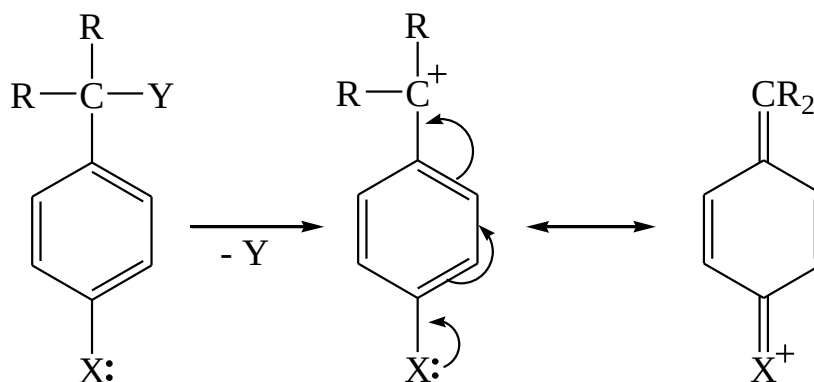
Қуйида баъзи ўринбосарларнинг σ -(Гаммет) константалари келтирилган.

X	H	O ⁻	COO ⁻	CH ₃	учламчи C ₄ H ₉ -	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	NH ₂
σ_{m-}	0	-0,7	-0,1	-0,07	-0,1	+0,06	+0,12	+0,11	-0,16
σ_{p-}	0	-0,52	0	-0,17	-0,2	-0,01	-0,37	-0,27	-0,66

F	Cl	CN	NO ₂	⁺ NH ₃
+0.33	+0.37	+0.56	+0.71	+0.63
+0.06	+0.23	+0.65	+0.78	-

σ^+ - Браун константалари

Ўринбосарнинг реакцион марказдан узоқлиги ва диполь ориентациясининг турлича бўлганлиги учун м- ва п-ҳолатда жойлашган бир хил ўринбосар учун турли константа ишлатишга тўғри келади. Масалан, бензил турдаги бирикмаларда реакция вақтида ҳосил бўладиган электрон тақчиллик (катион ёки радикалнинг ҳосил бўлиши) тегишли п-ҳолатдаги ўринбосарнинг мезомер таъсири туфайли маълум даражада камайиши мумкин:

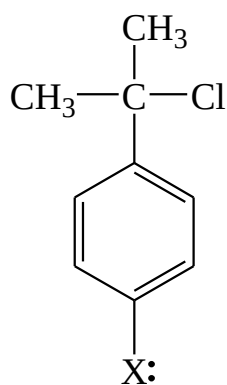


Бунинг натижасида, мезомерияга лаёқатли бўлган системанинг узайиши кузатилади, бу эса ўринбосарнинг σ -константасига таъсир қилади. Бу ҳолда ўринбосар таъсири мезомер +М улушининг кўпайишини ҳисобга олиш керак.

Бу таъсир махсус константа σ^+ -ўринбосарнинг электрофил константаси-Браун константаси ёрдамида ифодаланади. Улар одатдаги σ -(Гаммет) константаларга нисбатан манфийроқ қийматларга эга. σ^+ -константалар п-ҳолатда жойлашган +М таъсирга эга бўлган ўринбосарларга таалукли, холос. м- ҳолатдаги ва –М таъсирга эга бўлган п-ҳолатдаги барча ўринбосарлар учун одатдаги

σ -(Гаммет) константалар ўз кучида қолади.

σ^+ -константалар учламчи-кумилхлоридларнинг 25⁰С да 90 % ли сувли ацетондаги гидролизи тезлиги константалари асосида аниқланган.



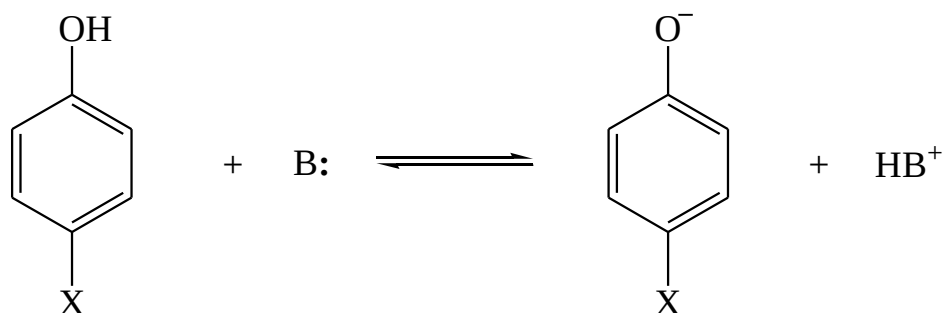
Учламчи кумилхлорид

Ўринбосарларнинг электрофил константалари ароматик қатордаги электрофил алмашиниш реакцияларини ўрганишда айниқса муҳимдир. Одатдаги σ -константалар (Гаммет константалари) билан корреляция (чизикли боғланиш) бўлмайди.

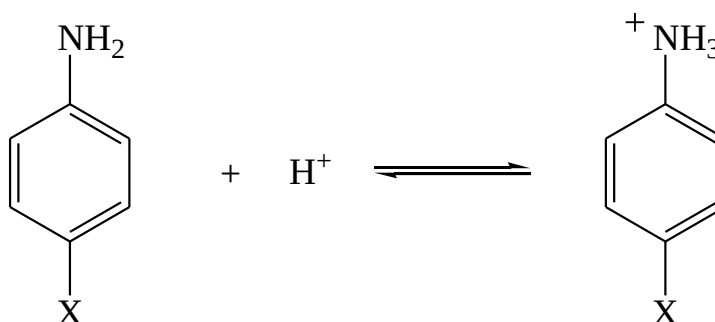
Қуйида баъзи ўринбосарларнинг σ^+ -Браун константалари келтирилган. Таққослаш учун Гаммет σ -константалар ҳам берилган:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂	F	Cl
σ^+	0	- 0.31	-0.25	-0.18	- 0.92	-0.75	-1.3	-1.7	-0.07	+0.1
σ	0	- 0.17	-0.20	-0.01	- 0.37	-0.27	- 0.56	-	+0.06	+0.23

Фенолларнинг депротонланиши:



Ўки анилинларнинг протонланиши:



реакцияларида п-ҳолатда жойлашган ўринбосарларнинг кучли манфий мезомер –М таъсирини ҳисобга олган нуклеофил σ^- константалар ишлатилгандагина яхши корреляция олинади, чунки уларда мезомериянинг кучли таъсири ҳисобига олинган бўлади. σ^- константаларнинг қиймати одатдаги σ -константаларга (Гамет константаларига) нисбатан мусбатроқ қийматга эга бўлади. Масалан:

X	-NO ₂	-CHO	-CN	-COCH ₃
$\sigma^-_{\text{п-}}$	+1,27	+1,03	+0,88	+0,84
$\sigma_{\text{п-}}$	+0,43	+0,43	+0,60	+0,50

σ^- константалари амалда σ^+ -Браун константаларига нисбатан камроқ ишлатилади.

Шундай қилиб, электронга бўлган талаби турлича бўлган турли реакцияларда ўринбосарнинг индукцион ва мезомер таъсирларининг ҳиссаси турлича бўлади. Шунинг учун ҳар бир ўрганилаётган янги реакция учун ўринбосарнинг янги константаларини қўллашга тўғри келади, чунки айни шу ҳолдагина корреляция яхши бўлади. ҳозирги вақтда бундай константаларнинг сони 40 тадан кўп.

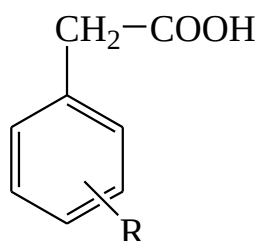
Агар п-ҳолатдаги ўринбосарнинг таъсири фақат индукцион (I) ва мезомер (M) таъсирлардан иборат деб олинса, қуйидаги тенгламалар тўғри бўлади.

$$\sigma_{\text{п-}} = \sigma_{\text{I}} + \sigma_{\text{M}} ; \text{ бундан } \sigma_{\text{M}} = \sigma_{\text{п-}} - \sigma_{\text{I}} \quad \text{ёки} \quad \sigma_{\text{I}} = \sigma_{\text{п-}} - \sigma_{\text{M}}$$

Ўринбосарларнинг п- ва м-ҳолатдаги σ -константаларидан фойдаланиб қуйидаги тенгламалар ёрдамида ўринбосарнинг индукцион σ_{I} ва мезомер σ_{M} таъсирларини ҳисоблаш мумкин:

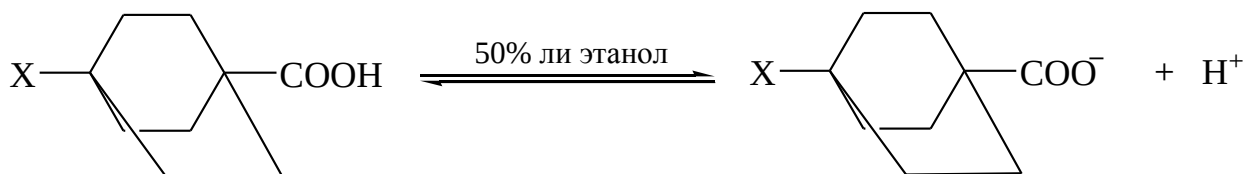
$$\sigma_{\text{I}} = \frac{3\sigma_{\text{M-}} - \sigma_{\text{п-}}}{2} \quad ; \quad \sigma_{\text{M}} = \frac{3(\sigma_{\text{п-}} - \sigma_{\text{M-}})}{2}$$

Ўринбосар индукцион таъсирини унинг мезомер таъсиридан ажратиш учун реакцияон марказ билан ароматик ядро орасига мезомер таъсирини йўқотувчи sp^3 -гибридланган углерод атоми киритилади.



Индукцион константалар - σ_I

4-ҳолатда алмашинган бицикло [2,2,2] октанкарбон кислоталар ўзининг тузилишига кўра бензой кислоталарига ўхшаш бўлгани учун, уларнинг диссоциланиш константалари учун ўшандай муносабатлардан фойдаланиш мумкин:



Реакция сувда эмас, 50% ли сувли этанолда ўтказилгани учун $\rho=1$ эмас,

балки $\rho=1,52$ га тенг. Шунинг учун $\sigma_I = \frac{1}{1.52} \lg \frac{K_X}{K_0}$ бўлади. Топилган σ_I константалар ўринбосарнинг фақат индукцион таъсирини ифодалайди. Бу қиёматлар бошқа усуллар билан топилган σ_I нинг қиёматларига тўлиқ мос тушади.

Қуйида баъзи ўринбосарларнинг σ_I константалари келтирилган:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂	F	Cl
σ_I	0	-0.5	-0.07	+0.10	+0.25	+0.26	+0.10	+0.10	+0.52	+0.47

Тафт константалари - σ^*

Тафт α -ҳолатда турли ўринбосарлари бўлган сирка кислота эфирларини кислотали ва ишқорий муҳитда сувли спирт ёки сувли ацетон эритмаларидаги гидролиз реакцияларини ўрганиб ҳамда реакцияларнинг нисбий тезликлари орасидаги фарқидан фойдаланиб, янги тенглама тузди:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho^* \sigma^*$$

бу ерда σ^* -ўринбосарнинг Тафт константаси.

Тафт константасини аниқлашда стандарт сифатида сирка кислота олинган. Бу константа σ^* эмперик асосда σ_I константаси билан таққослаш мумкин.

$$\sigma_I = 0.16 \sigma^*$$

Тафт $X-CH_2-COOR$ даги X ўринбосар таъсирини индукцион ва фазовий таъсирлардан иборат деб қабул қилди:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

бу ерда δ - X ўринбосарнинг фазовий константаси.

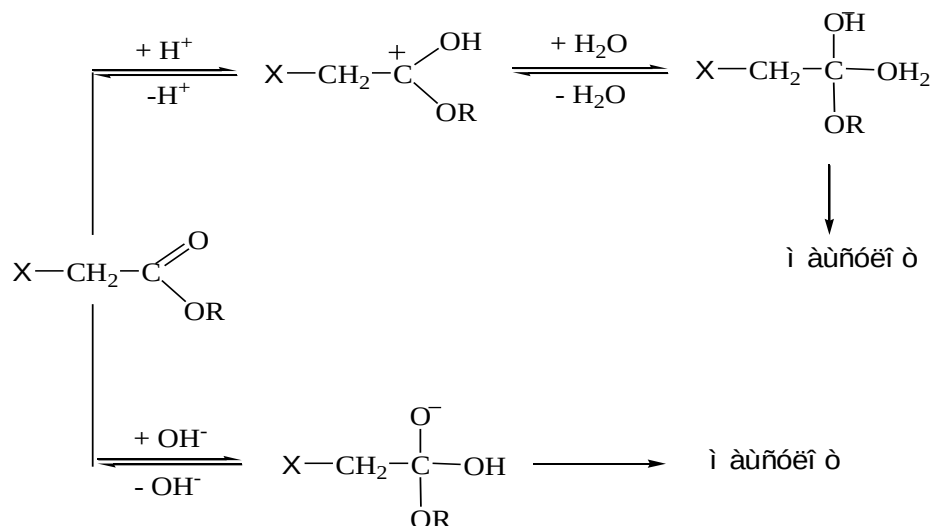
$X-CH_2-COOR$ нинг кислотали гидролизиди ҳам, ишқорий гидролизиди ҳам оралиқ маҳсулот сифатида тетраэдрик углеродли модда ҳосил бўлгани учун X ўринбосарнинг мезомер таъсири кузатилмайди.

Кислотали гидролизда аввал протон, кейин сув бирикади ва сувнинг бирикиши реакция тезлигини белгилайди. Реакциянинг биринчи босқичини X -ўринбосардаги электронодонор ўринбосарлар, иккинчи босқичини – электроноакцептор ўринбосарлар тезлатади. Ўринбосар X га бўлган бундай қарама-қарши талаб унинг таъсирини йўққа чиқаради ва шунинг учун реакциянинг тезлиги ўринбосарнинг қутблантирувчи таъсирига боғлиқ бўлмай, балки унинг фазовий таъсирига боғлиқ бўлиб қолади.

$$\lg \left(\frac{K_X}{K_0} \right)_A = \delta E_s$$

Шундай қилиб, алмашинган сирка кислота $X-CH_2-COOR$ эфирларининг кислотали муҳитда гидролизи реакцияларини ўрганиб X -ўринбосарнинг фазовий константаларини аниқлаш мумкин.

Алмашинган сирка кислота эфирларининг кислотали (А) ва ишқорий (В) муҳитдаги гидролизларининг схемасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Эфирларнинг кислотали ва ишқорий муҳитда гидролизидаги X -ўринбосарга нисбатан бир хил фазовий талаб қуйилгани учун ўринбосарнинг бундай таъсирини йўққа чиқарувчи тенглама тузиш мумкин:

$$\lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_A = (\rho_B - \rho_A) \sigma^*$$

$(\rho_B - \rho_A)$ сувли спирт ёки ацетон эритмасида 2,48 га тенг. Шунинг учун янги константа Тафт σ^* константаси қуйидагича аниқланади:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg \left(\frac{K}{K_{CH_3}} \right)_B - \lg \left(\frac{K}{K_{CH_3}} \right)_A \right]$$

Тафт тенгламаси корреляцион тенгламаларни қўллаш имкониятларини кенгайтиради.

Қуйида баъзи ўринбосарларнинг σ^* Тафт константалари келтирилган:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	F	Cl		NO ₂
σ^*	+0.49	0	-0.30	+0.60	1.55	+1.45	+3.1	+2.9	+3.6	+3.9

Органик реакцияларнинг турлари

Органик реакцияларни уларнинг белгиларига қараб уч хил усулда турларга ажратиш мумкин:

- I. Реакция натижасига қараб ажратиш.
 - II. Реакцияга киришаётган заррачалар характерига қараб ажратиш.
 - III. Реакция тезлигини белгиловчи босқичда иштирок этадиган молекулалар сонига қараб ажратиш.
- Энди ҳар бир ажратиш усулидаги реакция турларини кўриб чиқамиз.

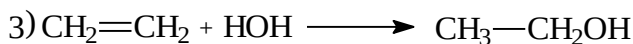
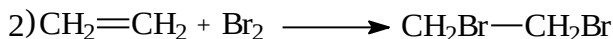
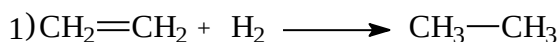
I. Органик реакцияларни уларнинг натижасига қараб ажратиш

Реакция натижасига қараб органик реакциялар уч хил бўлади:

- 1) Бирикиш реакциялари
- 2) Тортиб олиниш реакциялари
- 3) Алмашиниш реакциялари.

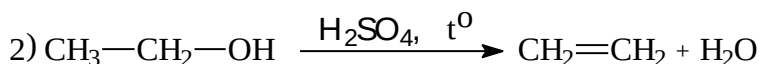
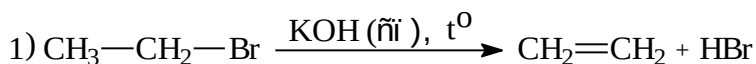
Қайта гуруҳланиш ёки изомерланиш реакциялари алмашиниш реакцияларига киради. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳам алмашиниш, ҳам бирикиш, ҳам тортиб олиниш реакциялари бўлиши мумкин.

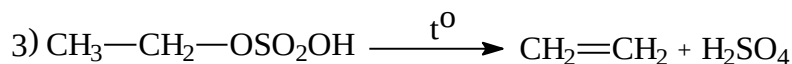
Бирикиш реакцияларига мисоллар:



ва ҳ.к.

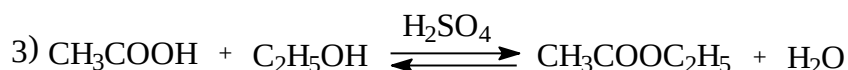
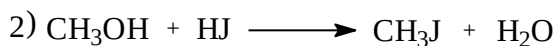
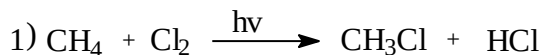
Тортиб олиниш реакцияларига мисоллар:





ва ҳ.к.

Алмашиниш реакцияларига мисоллар:

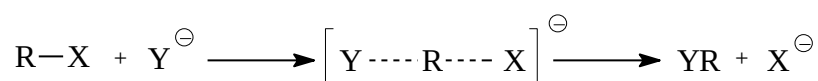


ва ҳ.к.

Ўтиш ҳолати назарияси

Бир модда иккинчиси билан реакцияга киришиб, моддалар бошланғич ҳолатдан охирги ҳолатга (маҳсулотга) ўтиш жараёнида оралиқ маҳсулотлар, заррачалар, комплекслар ва ҳ.к. лар ҳосил бўлади. Бундай оралиқ заррачаларнинг ҳосил бўлишини ўрганиш маълум даражада реакциянинг механизмини ўрганишдир.

Масалан, қуйидаги схема бўйича борувчи нуклеофил алмашиниш реакциясини кўриб чиқайлик:

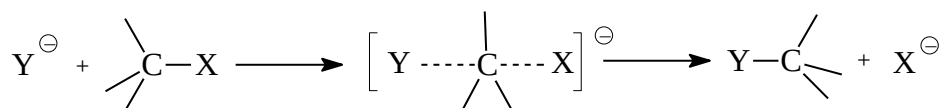


Схемада тасвирланган реакция оралиқ маҳсулот ҳосил бўлмайдиган синхрон реакция деб аталади.

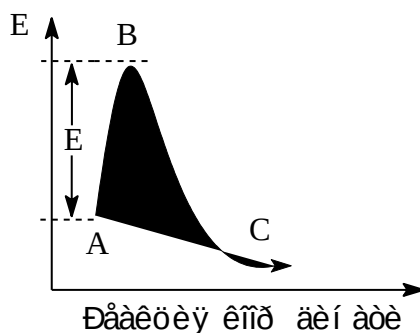
Синхрон реакция

Юқоридаги схемада X гуруҳ Y реагент яқинлашиб келган сари R қолдиқдан секин-аста сиқиб чиқарилади, яъни реакция бир босқичда амалга ошади. Реакциянинг бошланғич ҳолатида (А-нуктада, қуйида расмда келтирилган) Y[−] реагент R-X молекуласидан анча узоқ масофада бўлади ва унга деярли ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди. Реакция мобайнида Y[−] R-Xга

яқинлаша бошлайди ва дисперсион кучлар ҳисобига уларнинг бир-бирига кўрсатадиган таъсири кучаяди ва оқибатда иккала моддадан иборат бўлган $[Y \cdots R \cdots X]^\ominus$ таркибли оралиқ комплекс ҳосил бўлади. Бу комплексда Y - R - X молекуласидаги X гуруҳга қарама-қарши томондан углерод атомининг боғловчи орбиталига кирган ҳолда бўлади:



Бу жараён билан бир вақтда R ва X гуруҳлар орасидаги масофа ҳам ортади. Натижада комплекснинг потенциал энергияси ҳам ортади. R билан Y ва R билан X гуруҳлар орасидаги масофалар тенг бўлганда (B нуқта, қуйига расмга қаранг) бу энергиянинг қиймати энг катта бўлади. Бу нуқтада беқарор мувозанат мавжуд бўлиб, у бир хил эҳтимоллик билан чапга ёки ўнга силжиши мумкин. Шунинг учун B нуқтани, системанинг бу ҳолатини ўтиш ҳолати ёки фаол (актив) комплекси дейилади.



1-Расм. Синхрон реакция диаграммаси

Реакция давомида система охирги ҳолатга (C -нуқтага) ўтади. Бу ҳолатнинг энергияси дастлабки ҳолат энергияси (A -нуқта)дан ҳам кичик, аммо дастлабки ҳолатдан охирги ҳолатга келиш учун система “энергетик тоғ” ни (B -нуқтани) ошиб ўтиши керак.

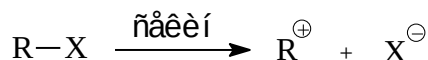
Юқоридаги расмда келтирилган “реакция координати” тушунчаси дастлабки модданинг энг кам энергия сарф қилиб охирги моддага (маҳсулотга) айланадиган реакциянинг энг қисқа йўлини билдиради.

Асинхрон реакция

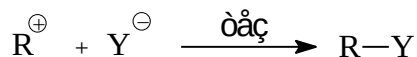
Асинхрон реакция деб, оралиқ маҳсулот ҳосил бўлиши билан икки ёки ундан ортиқ босқичда борадиган реакцияга айтилади:

$RX + Y^{\ominus} \longrightarrow RY + X^{\ominus}$ реакция маълум бир аниқ оралиқ маҳсулот ҳосил бўлиши орқали ҳам бориши мумкин. Бу оралиқ маҳсулот $Y^{\ominus}$ реагент билан реакцияга киришиб охирги маҳсулот - $R-Y$ ни ҳосил қилади. Шундай қилиб юқоридаги схемада келтирилган реакция икки босқичда кетиши мумкин:

I босқич:



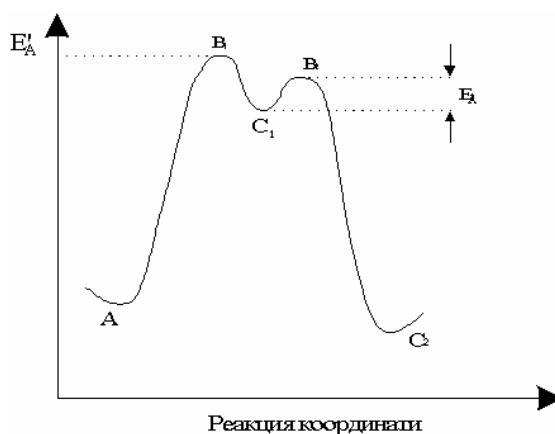
II босқич:



Алмашиниш реакциясининг бу кўриниши амалда иккита мустақил реакциядан иборат, уларнинг ҳар бири ўзларининг бошланғич ва охирги ҳолатларига эга.

Ўтиш ҳолати назариясига биноан реакция I босқичидаги $R-X$ нинг диссоциациясига маълум фаолланиш энергияси E_A талаб қилинади ва бу реакция V_1 нуқта билан ифодаланган ўтиш ҳолати орқали боради (пастдаги расмга қаранг). Бу ўтиш ҳолат худди синхрон реакция вақтидаги ўтиш ҳолат сингари вужудга келади. Эритувчи молекуласи $R-X$ молекуласига X гуруҳнинг қарама-қарши томонидан ҳужум қилади ва диссоциацияни осонлаштиради. Бунда эритувчи охирги маҳсулот ҳосил қиладиган реакциянинг бевосита қатнашчиси бўлмайди. У энергияга бой ва электростатик таъсирга осон учровчи карбокатионни сольватлайди, холос. Эритувчи томонидан сольватлатган карбокатион қарорлигининг кичик ёки

катта бўлиши ва у аниқ бирикма (оралиқ модда) вазифасини бажариб I босқичнинг охирги маҳсулоти C_1 бўлиши мумкин. C_1 оралиқ модданинг (карбокатионнинг) энергияси етарли даражада катта бўлгани учун у кейинги реакция учун дастлабки модда вазифасини бажариши мумкин (Масалан, реакциянинг II-босқичи учун). Бу реакция ҳам E_A^2 фаолланиш энергиясига эга бўлган B_2 оралиқ ҳолатдан ўтиши керак. Бу оралиқ ҳолат $\ddot{Y}^-$ реагентнинг яқинлашиб келиши ва шу билан бирга сольватловчи эритувчи молекуласининг сиқиб чиқарилишини характерлайди.



2-Расм. Асинхрон реакция диаграммаси

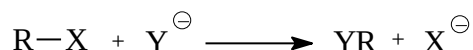
Бу реакция учун Хеммонднинг умумий принципини қуйидагича таърифлаш мумкин:

“Агар реакция энергиялари деярли тенг бўлган ҳам оралиқ ҳолат, ҳам оралиқ маҳсулот ҳосил бўлиши билан борса уларнинг бир-бирига айланиши структуранинг кам ўзгариши билан содир бўлади. Агар субстратлар энергияси катта бўлса (экзотермик реакциялар) оралиқ ҳолат структураси дастлабки моддалар структурасига, энергиялар кам бўлса (эндотермик реакциялар) охирги моддалар структурасига яқин бўлади”.

S_N1 ва S_N2 реакциялар ва уларга таъсир қилувчи омиллар

Тўйинган углерод атомидаги нуклеофил алмашиниш реакцияси деб sp^3 гибридланган углерод атомидаги нуклеофуг ўринбосар X ни (қисман манфий зарядланган, атрофида электрон зичлик катта бўлган X ўринбосарни) нуклеофил реагент Y^- (манфий зарядли Y^- заррача ёки локал битта билинмаган электрон жуфтга эга бўлган нейтрал $:Y$ молекула) томонидан

сиқиб чиқарилишига (алмашилишига) айтилади. Нуклеофил алмашилиш реакциясининг умумий схемасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



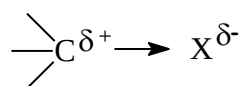
Схемадаги нуклеофил реагент $Y^{\ominus}$ сифатида қуйидаги анионлар ёки нейтрал молекулалар қилланилиши мумкин:

$Y^{\ominus}$: Анионлар: $Hal^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $SCN^{\ominus}$, $RS^{\ominus}$, $NO_2^{\ominus}$ ва б.

Нейтрал молекулалар: $H-Hal$, $H-OH$, $RO-H$, R_3N , R_3P , $(RO)_3P$, $RS-H$, $>C=C<$,



Алмашинадиган ёки сиқиб чиқариладиган ўринбосарлар (X) электроноакцептор хоссага эга билиши керак. Шунга кўра $C-X$ боғ қутбли бўлади ва углерод атоми электрофил, яъни қисман мусбат зарядланган бўлади:



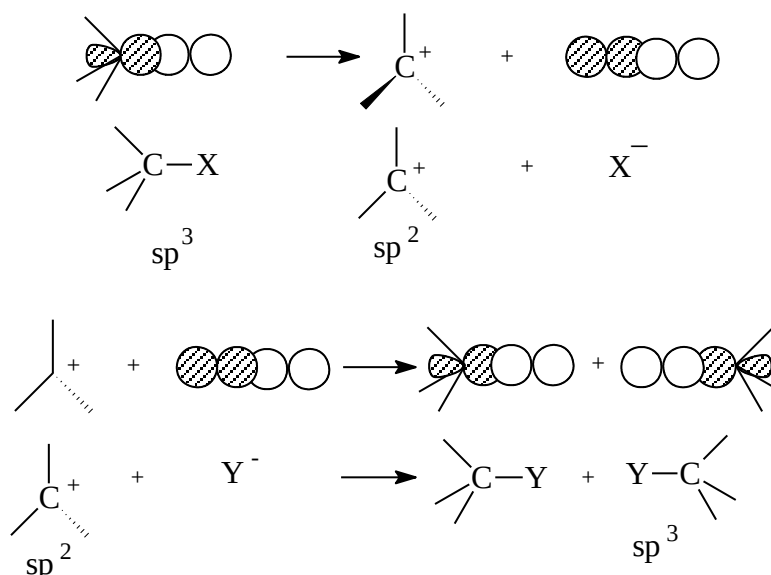
Нуклеофил реагент $Y^{\ominus}$ мана шу қисман мусбат зарядланган углерод атомига ҳужум қилади. Алмашинадиган X гуруҳ зарядсиз ёки мусбат зарядли ўринбосар бўлиши мумкин.

Масалан, X : $-Hal$, $-OH$, $-OR$, $-OCOR$, $-OSO_2R$, $^{+}OH_2$,

$^{+}OR_2$, $^{+}NR_3$, $^{+}SR_2$, $^{+}N\equiv N$

Эски боғнинг ($R-X$) узилиши ва янги боғнинг ($R-Y$) ҳосил бўлиши синхрон ёки асинхрон, яъни бир вақтда ёки кетма-кет содир билишига қараб нуклеофил алмашилишнинг икки хил идеал механизми бўлиши мумкин.

1) Асинхрон механизм, карбокатионли механизм, мономолекуляр нуклеофил алмашилиш, S_N1 механизм. Бу механизм “тортиб олиниш-бирикиш” механизми деб ҳам аталади.

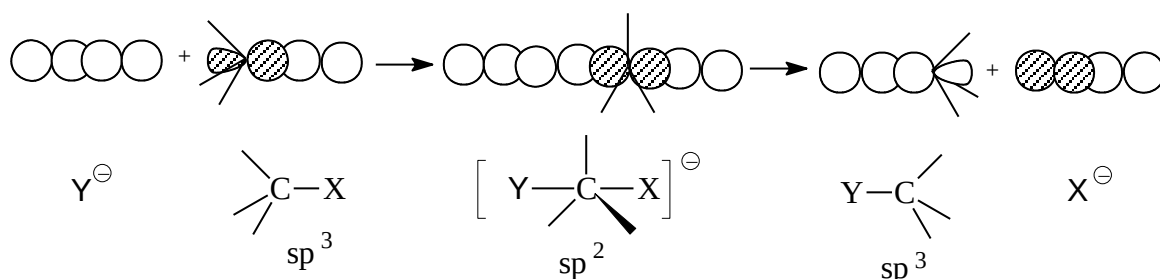


R-X боғининг узилиши нуклеофил реагентнинг иштирокисиз содир бўлади. R-X аввал R^+ ва X^- ионларга диссоциаланади, кейин R^+ нуклеофил Y билан реакцияга киришади.

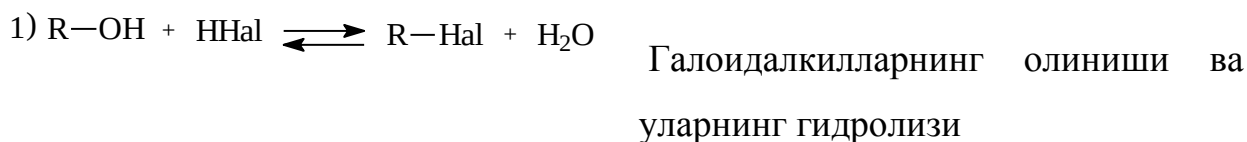
Шуни айтиш керакки, Y ёки X^- анионларни иккита p-электрон ёки p-орбитал шаклида берилиши квант кимёси тушунчасига тўғри келмаслиги мумкин. Лекин R-X боғининг R^+ ва X^- ионларини ҳосил қилиши ва Y нинг R^+ билан реакцияси ўқувчига тушунарлироқ билиши учун шундай схема берилди.

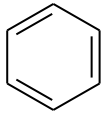
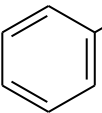
2) Синхрон механизм, бимолекуляр нуклеофил алмашиниш, $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм.

R-X эски боғнинг узилиши ва янги R-Y боғнинг ҳосил бўлиши бир вақтда Y реагент таъсири остида содир бўлади:



Нуклеофил алмашиниш реакциясига мисоллар:

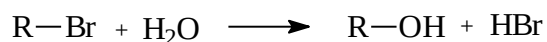


- 2) $R-OH + R-OH \longrightarrow R-O-R + H_2O$ Оддий эфирлар олиш
- 3) $R-O^- + R-Hal \longrightarrow R-O-R + Hal^-$ Вильямсон усули бўйича оддий эфир олиш
- 4) $NH_3 + R-Hal \longrightarrow R-NH_2 + HHal$ Аминобирикмалар олиш
- 5) $R-Hal + CN^- \longrightarrow R-CN + Hal^-$ Кольбе реакцияси бўйича нитриллар олиш
- 6) $R-Hal + NO_2^- \longrightarrow R-NO_2 + Hal^-$ Нитробирликмалар олиш
- 7) $R-Cl + J^- \longrightarrow R-J + Cl^-$ Финкельштейн реакцияси
- 8) $R-OH + H_2C \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \end{array} CH_2 \longrightarrow R-O-CH_2-CH_2-OH$ Эпоксид ҳалқасининг очилиши
- 9) $R-OO^- + R-Hal \longrightarrow R-COO-R + Hal^-$ Мураккаб эфирлар олиш
- 10)  + $R-Hal \longrightarrow$  + $HHal$ Фридель-Крафтс реакцияси ва х.к.

Мисоллар

1. Дифенилбромметан, 2-бром-2-фенилпропан, 2-бром-2-метилпропан ва трифенилбромметанлар чумоли кислотанинг сувли эритмасида киздирилганда қандай маҳсулотлар ҳосил бўлади? Юқорида келтирилган бромидларни уларнинг реакцион қобиляти ортиб борувчи қаторга жойлаштиринг.

Ечиш. Келтирилган бромидлар чумоли кислотасининг сувли эритмасида S_N1 механизм бўйича гидролизга учрайди ва тегишли спиртлар ҳосил бўлади. Умумий реакция тенгламасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Реакция тезлиги қуйидаги қаторда ортиб боради:

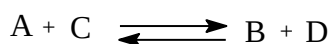


Реакциянинг биринчи босқичида чумоли кислотанинг ионлантирувчи таъсири остида ҳосил бўладиган карбокатион фенил гуруҳи таркибидаги π -электронларнинг таъсири остида метил гуруҳларнинг таъсирига нисбатан кўпроқ барқарорлашади ва ҳосил бўлиши осонлашади.

2. Метилбромид, этилбромид ва изопропилбромидларнинг гидролиз реакциялари учун мос равишда 2140:170:5 тезликлар нисбати олинган. Бу маълумотлар қандай реакция шароитлари учун олинган билиши мумкин?

Ечиш. Реакция тезликларининг метилбромиддан этилбромидга ва ундан изо-пропилбромидга томон камайиб бориши маълумотлар S_N2 механизм билан борадиган гидролиз реакцияси учун олинганидан далолат беради. Тезликнинг бу қаторда камайишига бром тутган углерод атомидаги мусбат заряднинг этил ёки иккита метил гуруҳлари таъсирида камайиши сабаб бўлади.

Реакциянинг S_N2 механизм бўйича кетишига ва оралиқ ҳолатнинг ҳосил бўлишига этил ёки иккита метил гуруҳининг фазовий жиҳатдан тўсиқ бўлиши ҳам реакция тезлигининг шу қаторда камайишига сабаб бўлади.



Амбидент анионлар иштирокидаги нуклеол алмашилиш. Корнблум қоиаси.

$$v_{ym} = v_A + v_B = K_A[A][C] + K_B[B][D]$$

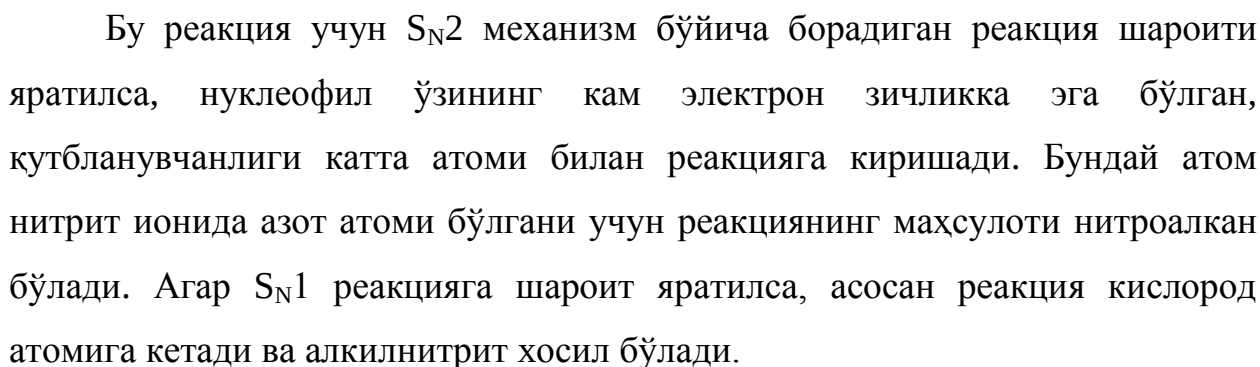
Агар тажрибалар натижасида маҳсулотлар шу тенгламага мувофиқ нисбатларда ҳосил бўлса, реакциянинг S_N2 механизм бўйича бораётганини исботлайди. Агар тезликни белгиловчи босқичда оралиқ маҳсулот (масалан, карбокатион) ҳосил бўлса тенглама ўз кучини йўқотади.

Оралиқ маҳсулот - карбокатион юқори энергияга эга ва шунинг учун унинг селективлиги паст. S_N1 реакциядан S_N2 га ўтганда селективлик ортади.

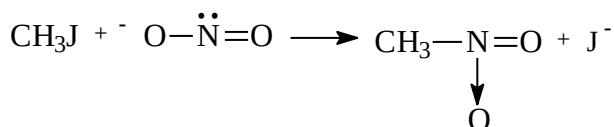
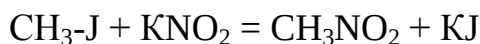
$$\begin{array}{ccccc} \text{R-X} & \xrightarrow[\text{-X}^-]{\text{ňěěí}} & \text{R}^+ & \xrightarrow[\text{-H}^+]{\text{Ký[SOH]}} & \text{R-OS} \\ & & \downarrow \text{KÓ [Y}^-] & & \\ & & \text{R-Y} & & \end{array}$$

Тажрибада аниқланган маҳсулотлар микдорларининг нисбатидан нисбий тезлик K_S/K_Y ни аниқлаш мумкин. S_N1 ва S_N2 реакциялар селективлигининг фарқи Корнблум қоидаси билан аниқланади. “ S_N1 реакцияларида карбокатион асосан, электрон зичлиги катта бўлган нуклеофил билан, S_N2 реакцияларида эса нуклеофиллиги катта (электрон зичлиги кичик, аммо қутбланувчанлиги катта) бўлган реагент билан реакцияга киришади.”

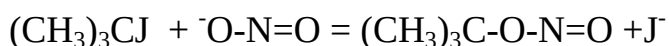
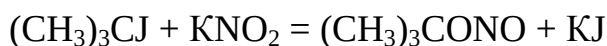
Мисол тариқасида галоидалкилларнинг нитрит кислота тузлари билан реакциясини кўрайлик:



S_N2 реакция шароитида:



S_N1 реакция шароитида:

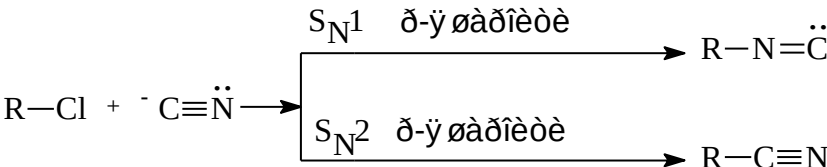


Айтилган фикрларни бензол ядросида турли характердаги ўринбосарлари бўлган бензилбромидларнинг AgNO₂ билан реакция натижалари тасдиқлайди. Қуйида шу маълумотлар берилган.

**Алмашинган бензилбромидларнинг AgNO₂ билан
реакцияси натижалари**

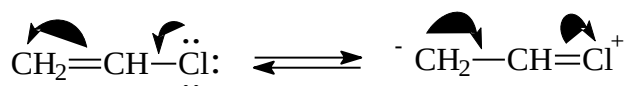
№ т.б.	n-R-C ₆ H ₄ -CH ₂ Br даги R	R-NO ₂ , %	R-O-NO, %
1.	n-NO ₂ -	84	16
2	H-	70	30
3	n-CH ₃ -	52	48
4	n-CH ₃ O-	39	61

Жадвалдан кўриниб турибдики, ядрога электронодонор ўринбосарлар бўлганда реакция S_N1 соҳага ўтиб, алкилнитритнинг нисбий миқдори ортади. Эритувчининг қутблилигини ошириш билан алкилнитритнинг миқдорини янада ошириш мумкин. Реакцияни диметилформамид ёки диметилсульфоксидда KNO₂ билан ўтказиш ҳамда, ядрога электроноакцептор ўринбосарларни киритиш билан эса нитроалканларнинг нисбий миқдорини ошириш, яъни реакцияни S_N2 соҳага тўлиқ ўтказиш мумкин. Худди шундай натижаларни Кольбе бўйича нитриллар синтез қилишда олиш мумкин:

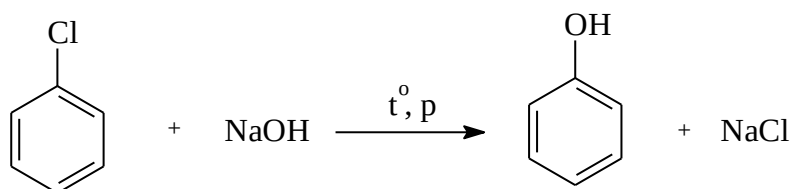


Фенолятларни алкиллашда реакция S_N2 механизмда боради. Реакцияда С- ёки О-алкилмаҳсулотларнинг ҳосил қилишида эритувчининг, катионнинг, ҳамда алкил гуруҳининг характери катта роль ўйнайди. У ёки бу модданинг ҳосил бўлишини “қаттиқ” ёки “юмшоқ” кислота ва асослар тушунчаларидан фойдаланиб тушунтириш мумкин. Бу мулоҳазалар реакцияларни фазалараро катализ шароитида ўтказилганда ҳам ўз кучида қолади.

Юқорида кўриб ўтилган реакциялар тўйинган углерод атомидаги (яъни sp^3 -гибридланган электронли углерод атомидаги) нуклеофил алмашилиш реакцияларидир. Тўйинмаган sp^2 -гибридланган углерод атомидаги нуклеофил алмашилиш алифатик қаторда амалда содир билмайди. Чунки $CH_2=CH-X$ кўринишдаги бирикмаларда X гуруҳнинг нуклеофил алмашилиши ўрнига қўш боғга бирикиш, полимерланиш реакциялари кетади, чунки X -гуруҳи (масалан, Cl -) углерод атомига мезомер таъсир тўғайли жуда кучли боғланган бўлади:

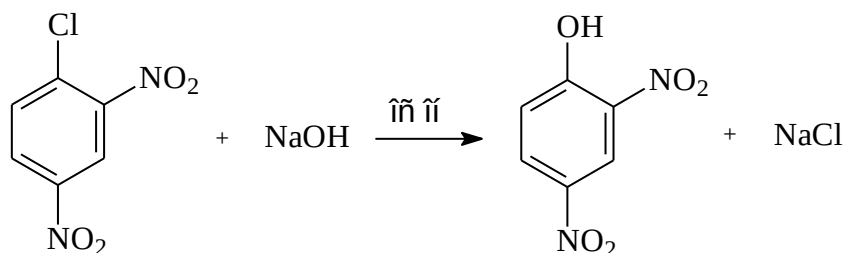


C_{sp^2} -Hal кўринишидаги ароматик галогенид бирикмаларда бензол ядросининг барқарорлиги туфайли нуклеофил алмашилиш содир бўлади, масалан:

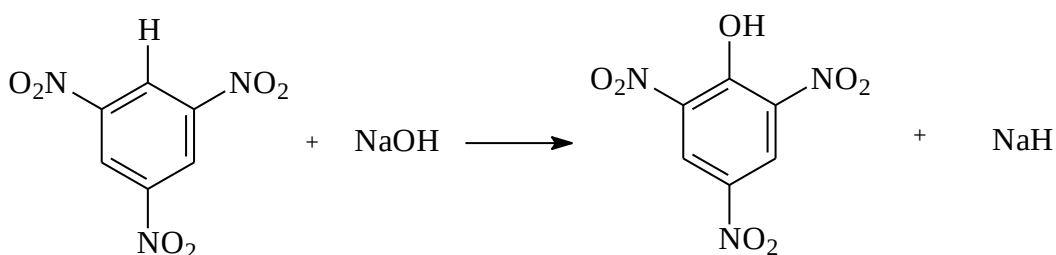


Аммо бу реакция юқори температура ва босим остида қийинлик билан содир бўлади. Нуклеофил алмашинишни осонлаштириш учун галоид атомига

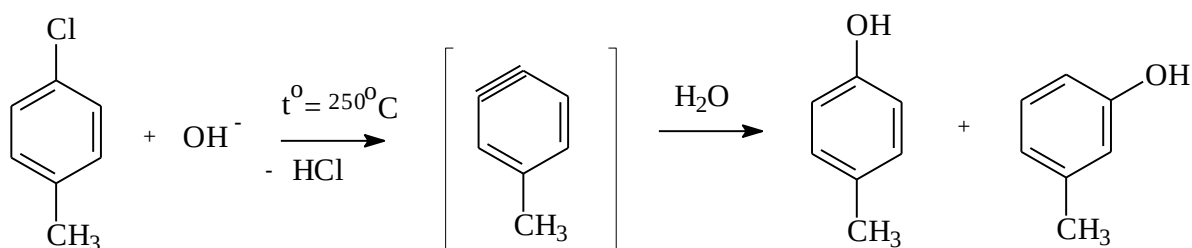
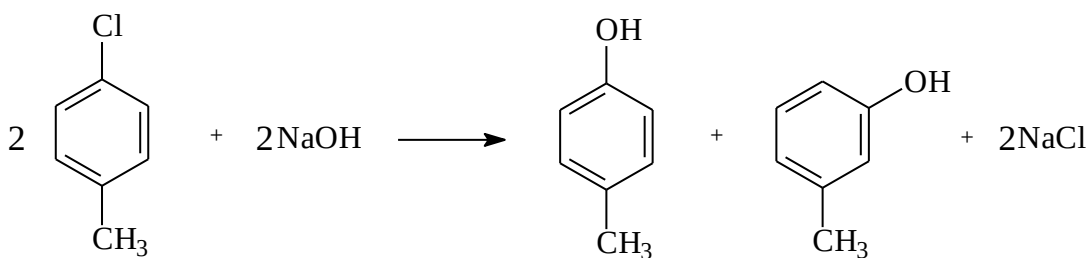
нисбатан о- ва п-ҳолатларга кучли электроноакцептор гуруҳлар, масалан, -NO₂, -CN, SO₃H гуруҳлар киритилади.



-NO₂- гуруҳлар сони кўп бўлса, масалан, 1,3,5-тринитробензолда, ҳатто водород атомини ҳам нуклеофил алмаштириш мумкин:

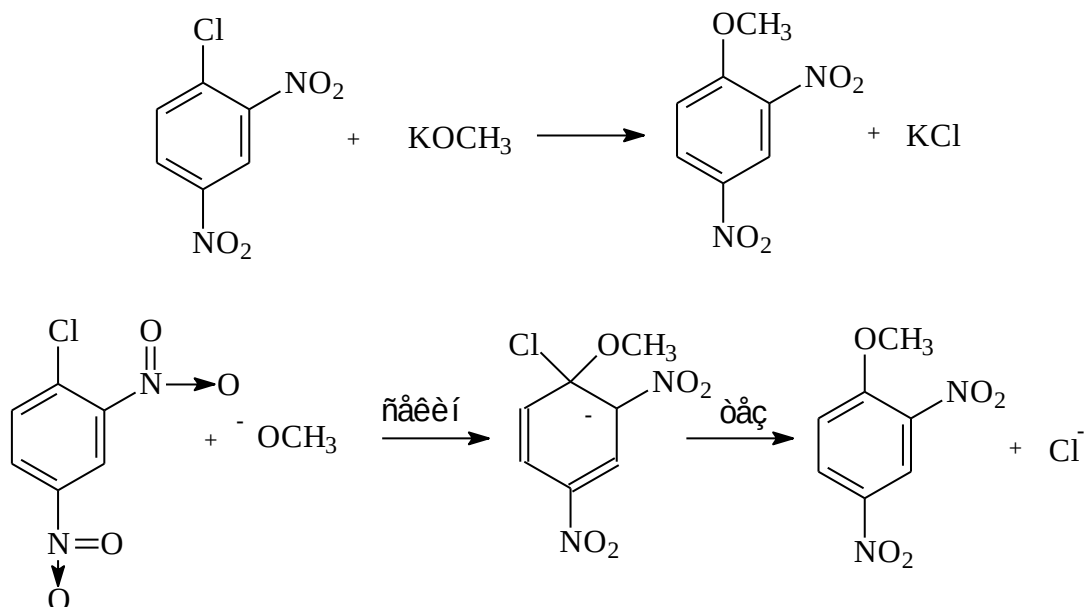


Бензол ядросида электроноакцептор гуруҳлар бўлганда водород, галоген атомлари, сульфогуруҳ -SO₃H, нитро-гуруҳ -NO₂ лар нуклеофил алмашиниши мумкин. Ядрога нуклеофил алмашинишни осонлаштирувчи электроноакцептор гуруҳ бўлмаган вақтда реакция дегидробензол оралик бирикмаси ҳосил бўлиши билан боради:

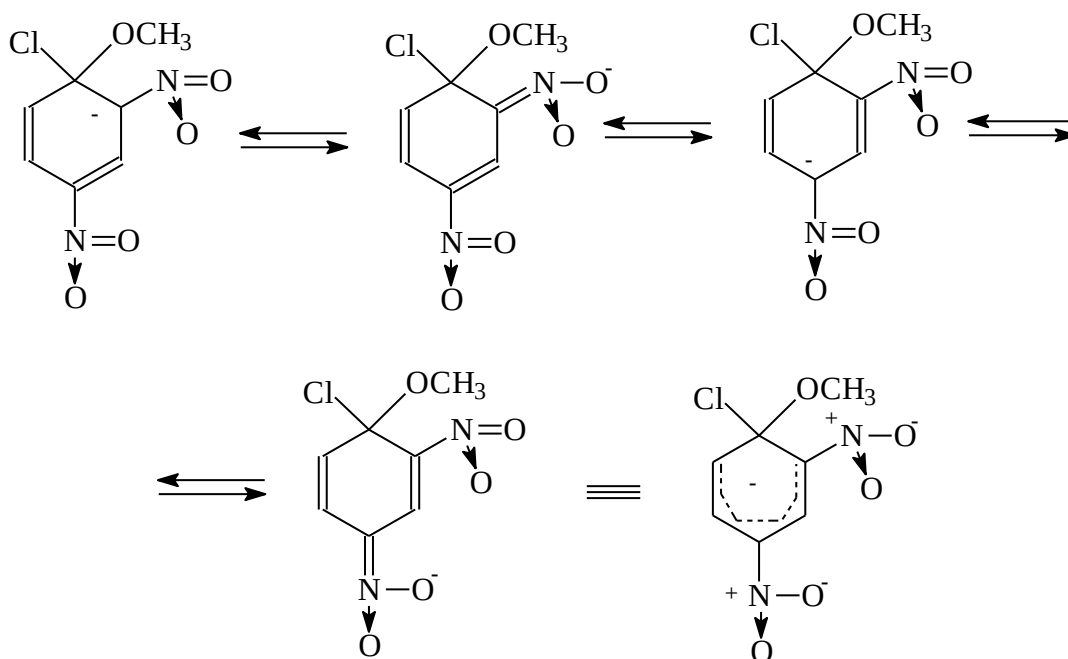


Реакциянинг бу механизмини м- ва п-крезолларнинг ҳосил бўлиши тасдиқлайди.

Ядрога фаоллаштирувчи гуруҳлар бўлганда нуклеофил алмашиниш алифатик қатордаги синхрон (S_N2) ёки асинхрон (S_N1) реакциялардан фарқли равишда нуклеофилнинг бирикиши орқали содир бўлади:



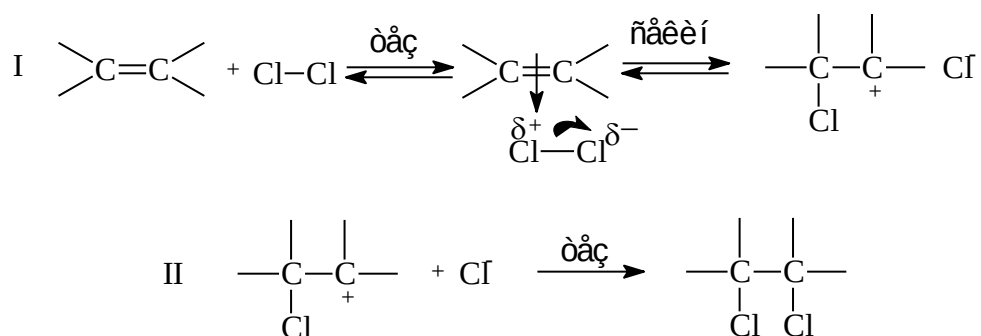
Нуклеофил реагент CH_3O^- нинг бирикиши натижасида ҳосил бўладиган оралик анион о-ва п-халатлардаги $-\text{NO}_2$ гуруҳлар таъсири туфайли барқарорлашади:



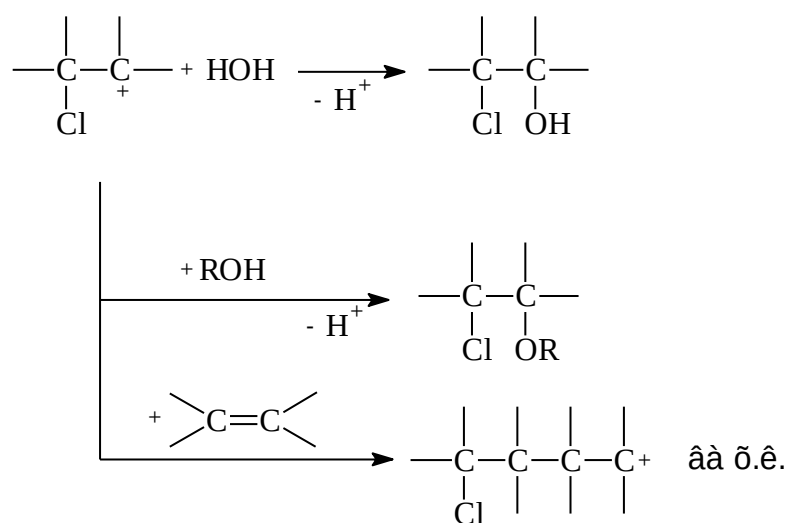
Нуклеофил ҳужум айнан электрон зичлиги Cl-атоми ва NO₂ гуруҳлар таъсири туфайли камайган углерод атомида амалга ошади ва оралик анионнинг ҳосил бўлиш тезлиги реакциянинг умумий тезлигини белгилайди.

Этилен, диен ва ацетилен углеводородларига электрофил бирикиш реакциялари

Олефинларга электрофил бирикиш икки босқичли реакциядир. Тезликни белгиловчи секин амалга ошадиган босқич бу карбокатион ҳосил бўлиш босқичидир:

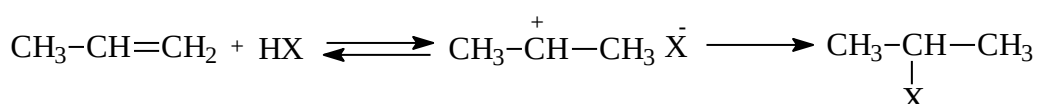


Карбокатион реакцион аралашмадаги сув ёки спирт каби эритувчилар ҳамда янги молекула олефин билан ҳам реакцияга киришиши ва изомерланиши мумкин:

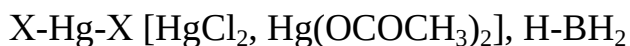
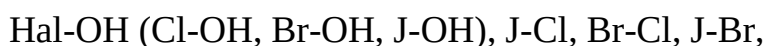
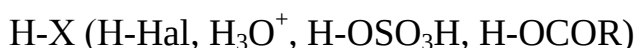


Олефинларга сувнинг кислота катализаторлигида бирикиши ҳам карбокатион ҳосил бўлиши билан боради ва унинг тезлиги реакциянинг умумий тезлигини белгилайди.

Носимметрик тузилишга эга бўлган олефинларга протон кислоталар бирикканда оралиқ махсулот сифатида ҳосил бўлиши мумкин бўлган иккита карбокатиондан энергетик нуктаи назардан қулай бўлган карбокатион ҳосил бўлади:



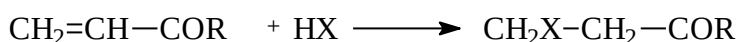
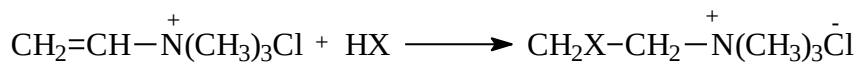
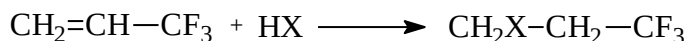
Реакциянинг бу йўналиши Марковников қоидаси номи билан маълум. Бу қоидага кўра кислотанинг водород атоми энг кўп водород сақланган углерод атомига бирикади. Бу қоидани қуйидаги электрофил реагентларнинг бирикишига ҳам қўллаш мумкин:



Марковников қоидаси бўйича борадиган реакциянинг фаолланиш энергияси унга тескари реакция фаолланиш энергиясидан кичик бўлади.

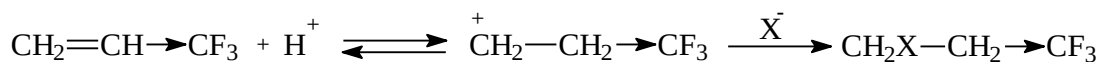
Марковников қоидаси қуйидаги ҳолларда бузилади:

1. Кўш боғ тутган углерод атоми электроноакцептор гуруҳ билан боғланган бўлса, масалан:

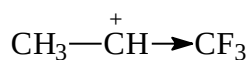


R=алкил, OH, O-алкил

Бу реакцияларда ҳосил бўладиган оралиқ карбокатион Марковников қоидасига тескари бирикиш натижасида энергетик жиҳатдан қулай ва барқарор бўлади:



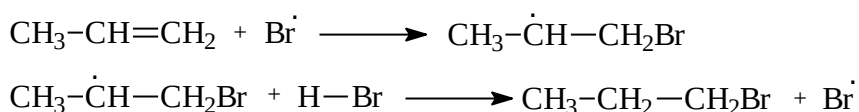
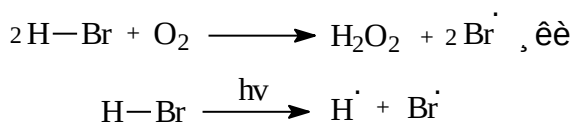
Марковников қойдаси бўйича ҳосил бўлган карбокатион бекарор бўлади:



Шу сабабдан реакция Марковников қойдасига тескари кетади.

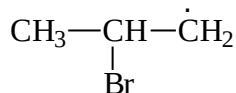
2. Носимметрик олефинларга HBr ҳаво кислороди, ёруғлик, пероксид бирикмалар таъсири остида Марковников қойдасига тескари бирикади. Реакцияни бу шароитда ўрганган америкалик олимнинг шарафига бу ҳодиса “Харашнинг пероксидли эффекти” деб аталади.

Реакциянинг Марковников қойдасига тескари кетиши унинг радикал механизмда бориши билан тушунтирилади:



Кислороднинг бундай таъсирининг олдини олиш учун аралашмага AlBr_3 катализатори қўшилса, у ион реакцияни тезлатади.

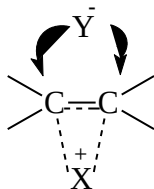
Хараш реакцияси бўйича оралиқ иккиламчи барқарор радикал ҳосил бўлади. Ҳосил бўлиши мумкин бўлган бирламчи радикал



бекарор ва энергетик жиҳатдан ноқулай. Шунинг учун реакция Марковников қойдасига тескари кетади. Водород галогенидлардан фақат HBr бириккандагина пероксидли эффект юз беради.

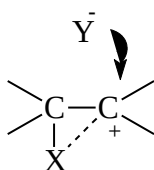
3. Носимметрик олефинларга интергалогенлар бирикканда симметрик, кўприксимон галогеноний тузилишли карбокатион ҳосил бўлиши ҳисобига Марковников қойдаси бузилади. Масалан:





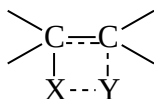
Бундай катионга нуклеофил Y^- фақат қарама-қарши томондан ҳужум қилиши мумкин. Натижада “анти” бирикиш содир бўлади, Марковников қоидаси эса бузилади. Бундай ион галогенлар ва интергалогенларнинг бирикишида ҳосил бўлади.

2. Носимметрик, кўприксимон карбокатионнинг ҳосил бўлиши:



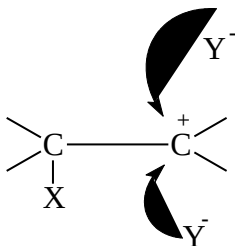
Нуклеофилнинг ҳужуми яна қарама-қарши томондан содир бўлади. Натижада “анти” бирикиш кузатилади ва Марковников қоидаси бузилмайди. Галогенларнинг қутбсиз эритувчиларда олефинларга бирикиши кўпинча шундай кечади.

3. Тўрт звеноли оралиқ ҳолатнинг ҳосил бўлиши:



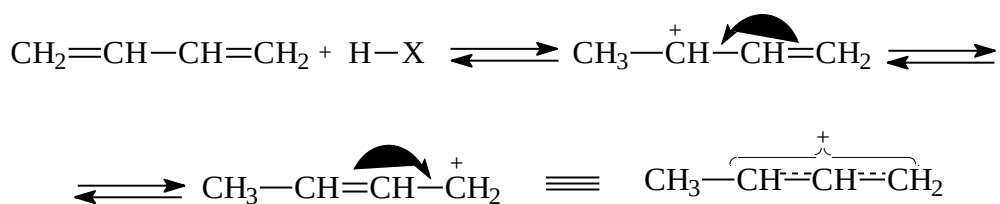
Натижада реагент син ҳолатга бирикади, Марковников қоидаси эса бузилмайди. Водородгалогенидларнинг қутбсиз эритувчилардаги бирикиши шу механизмда кетади. VH_3 ҳам шундай бирикади.

4. Классик карбокатионнинг ҳосил бўлиши:

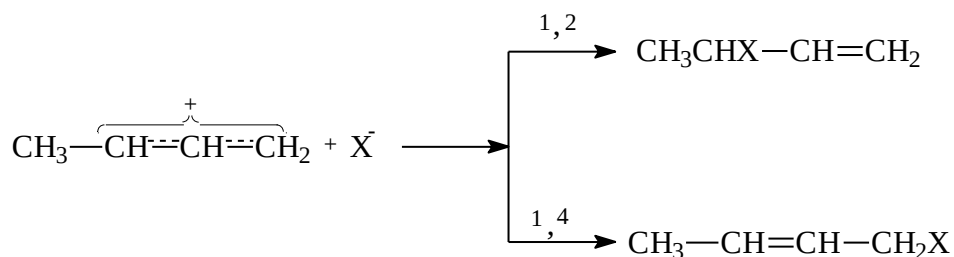


Натижада ҳам син-, ҳам анти-бирикиш содир бўлиб, Марковников қоидаси бузилмайди. Олефинларга сув, спиртлар ва карбон кислоталарнинг бирикиши шундай кечади.

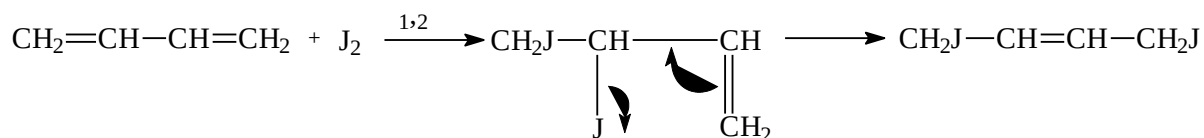
Конъюгирланган қўш боғли диенларга, яъни 1,3-диенларга электрофил бирикиш ҳам икки босқичда бориб, реакцияларнинг биринчи босқичида карбокатион ҳосил бўлади ва бу босқич реакциянинг тезлигини белгилайди. Ҳосил бўладиган карбокатион иккинчи қўш боғ электронлари ҳисобига кучли барқарорлашади. Бу ион мезомер иондир:



Шунинг учун нуклеофил реагент 2-углеродга ҳам, 4-углеродга ҳам бирикиши мумкин:



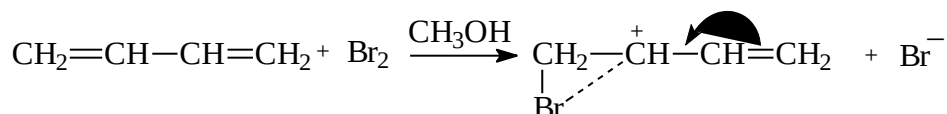
Шу сабабли 1,3-диенлар 1,2- ва 1,4-бирикиш реакцияларига киришади. 1,2-бирикиш реакцияси 1,4-бирикиш реакциясига нисбатан тез кетади. Шунинг учун нисбатан паст температурада, кутбсиз эритувчиларда 1,2-бирикиш реакцияси маҳсулотини ажратиб олиш мумкин, чунки бундай шароитда 1,4-бирикиш маҳсулоти кам ҳосил бўлади. Агар 1,2-бирикиш реакциясининг маҳсулоти қўшни гуруҳ (винил гуруҳи) таъсири остида қайта гуруҳланиш хоссасига эга бўлсагина 1,4-бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади. Масалан, бутадиен-1,3 га иоднинг 1,2-бирикиш маҳсулоти шундай изомерланишга учрайди:



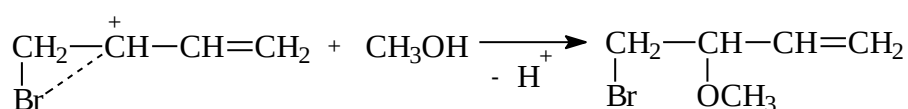
1,3-Диенларга HBr ва H₂S (H⁺) ларнинг бирикишида ҳам шундай ҳолатларни кузатиш мумкин. 1,2-Бирикиш маҳсулотининг ҳосил бўлиш шароити кинетик назорат шароити деб аталади.

Юқори температурада, кутбли эритувчиларда ва реакция узок муддат олиб борилганда, асосан, термодинамик барқарор 1,4-бирикиш реакциясининг маҳсулоти ҳосил бўлади. Реакциянинг бундай шароити термодинамик назорат шароити деб аталади.

Реакциянинг кинетик шароитида ҳосил бўладиган оралик карбокатион винил гуруҳининг электронлари таъсирида барқарорлиги юқори бўлади. Шунинг учун “қўшни гуруҳ таъсири”га эга бўлган реагентлар билан оралик карбокатион носимметрик кўприксимон ион тарзида бўлади:



Бундай ион кинетик назорат шароитида нуклеофилни фақат 2-углеродга бириктиради:



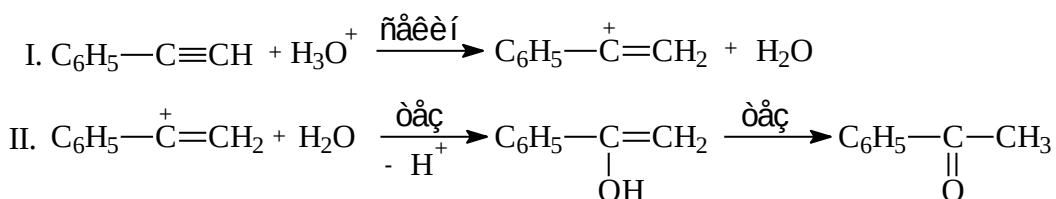
1,4-Бирикиш, одатда, транс-изомер ҳосил бўлиши билан боради.

Ацетилен углеводородлари ёки бирикмаларининг уч боғига электрофил бирикиш олефинларнинг қўш боғига бирикишга нисбатан қийинроқ ва секинроқ боради. Бошқача қилиб айтганда, уч боғнинг қўш боғга нисбатан электрофил бирикиш реакцияларида реакция қобиляти паст. Бунга сабаб sp-гибридланган углерод атоми электроманфийлигининг катталигидир. Уч боғдаги π-электронлар углерод ядросига мустаҳкам боғлангани ва электрон зичлигининг ядрога яқин жойда катта бўлиши электрофил реагент ҳужумини қийинлаштиради. Куйидаги маълумотлар фикримизни тасдиқлайди:

Таркибида 11 та углерод атоми бўлган этилен қатори кислотаси: $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ ацетилен қатори кислотаси $\text{CH}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ га нисбатан бромни 9000 марта тез бириктиради. Худди шу реакцияда стирол фенилацетиленга нисбатан 3000 марта, симметрик дифенилэтилен дифенилацетиленга нисбатан 250 марта тез реакцияга киришади.

Шунинг учун, агар молекула таркибида бир-биридан ажратилган ҳам қўш боғ, ҳам уч боғ мавжуд бўлса, бромнинг бирикиши фақат қўш боғ ҳисобига содир бўлади.

Ацетиленларга электрофил реагентларнинг ионли бирикиши этиленлардаги каби икки босқичда боради. Биринчи босқичда винилкарбокатион ҳосил бўлади, иккинчи босқичда эса карбокатион реагентнинг ёки бошқа бирикманинг (реакцион аралашмада бўлган) нуклеофилини бириктиради, масалан:

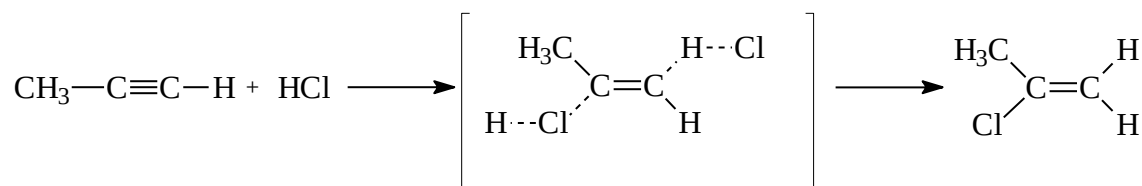


Бу механизм бирламчи кинетик изотоп эффектнинг мавжудлиги билан исботланади.

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{D}_2\text{O}}} = 2-4$$

Бундай бирикиш Марковников қондасига биноан содир бўлади.

Ацетилен уч боғининг реакцияга киришиш қобилияти паст бўлганлиги сабабли Н-Х қўринишидаги реагентлар нуклеофилнинг ёрдами билан анти-бирикиш тарзида содир бўлади. Масалан:

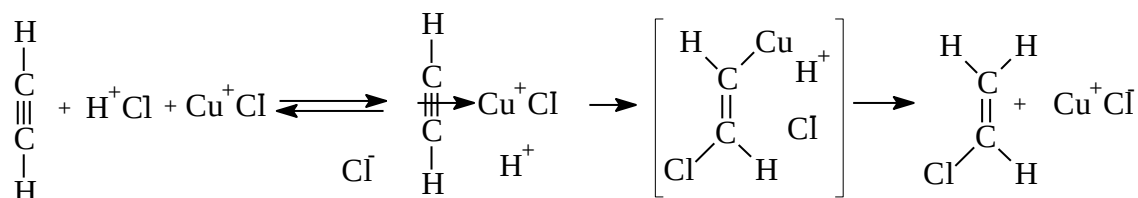


Бундай механизм реакциянинг тажрибада аниқланган тезлик ифодаси билан исботланади:

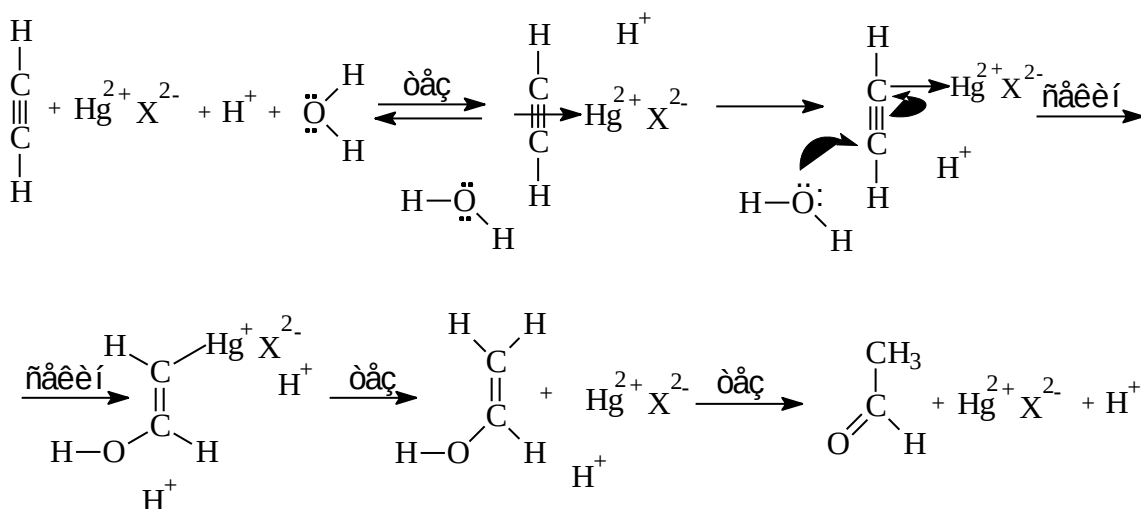
$$v = k[\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}][\text{HCl}]^2$$

Реагент нуклеофилининг ёки қўшилган бошқа нуклеофилнинг кучи қанча кучсиз бўлса бирикишнинг стереоселективлиги шунчалик кам бўлади. Тажрибанинг бундай натижасини тушунтириш учун Н-Х кўринишидаги моддаларнинг бирикишини нуклеофил бирикиш деб ҳам аташ таклиф қилинган. Аммо бу масала узил-кесил исбот қилинган эмас.

Уч боғга HCl нинг бирикиши бир валентли мис тузлари иштирокида тезлашади. Буни мис тузлари билан π -комплекс ҳосил қилиши орқали тушунтирилади:

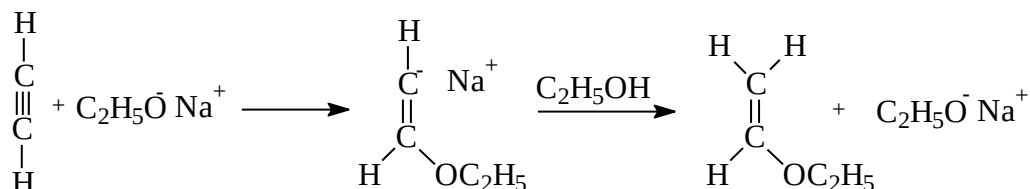


Уч боғга сувнинг бирикиши симоб тузлари (Hg^{2+}) катализаторлигида кетади, бу реакцияда ҳам π -комплекс ҳосил бўлади (Кучеров реакцияси):



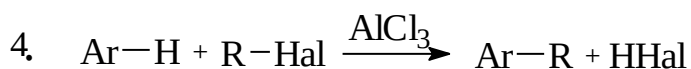
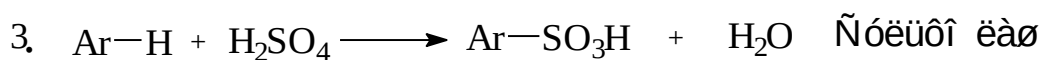
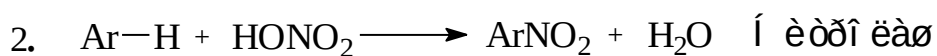
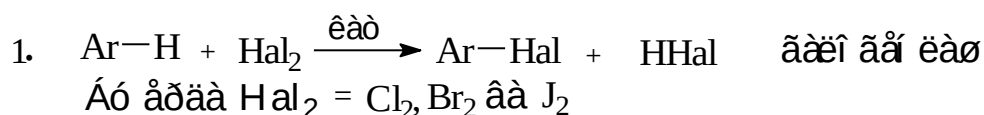
Ацетилен углеводородларга спиртлар, карбон кислоталар, кучсиз Н-Х кислоталар ҳам мис ёки симоб тузлари иштирокида бирикади. Спиртлар, меркаптанлар ва карбон кислоталарнинг бирикиши алкоголятлар иштирокида ҳам содир бўлади.

Бундай ишқорий катализаторлар таъсири остида борадиган реакцияларнинг механизми, шубҳасиз, нуклеофил бирикишдир. Айнан шу реакциялар билан ацетилен углеводородлар этилен углеводородлардан фарк қилади:



Ароматик ядродаги электрофил алмашиниш реакциялари. Кинетик изотоп эффекти. Реакцион қобилияти ва селективлик

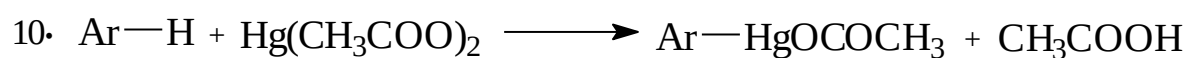
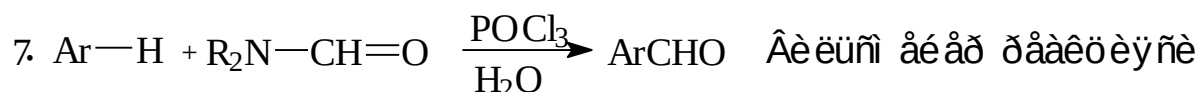
Ароматик углеводородларнинг электрофил реагентлар билан реакциясининг натижаси - алмашинишдир. Электрофил реагент одатда протоннинг ўрнини олади, аммо баъзи ҳолларда Br-, CH₃-, -SO₃H каби гуруҳлар ҳам электрофил реагент томонидан сиқиб чиқарилади. Ароматик ядродаги водороднинг электрофил алмашиниш реакцияларига қуйидаги мисолларни келтириш мумкин:



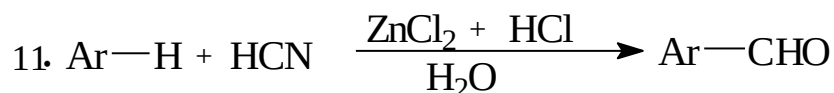
Фридель-Крафтс реакцияси бўйича алкиллаш



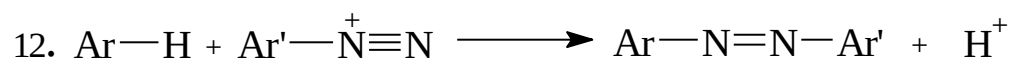
Фридель-Крафтс реакцияси бўйича ациллаш



Меркурлаш

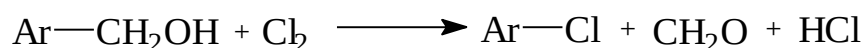
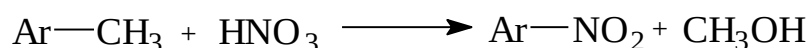
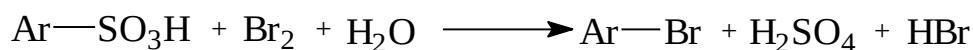
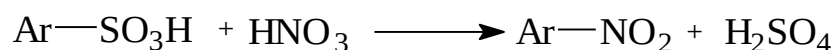


Гаттерман реакцияси

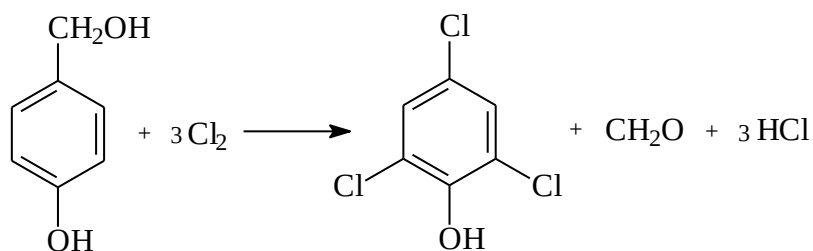


Азоқўшилиш

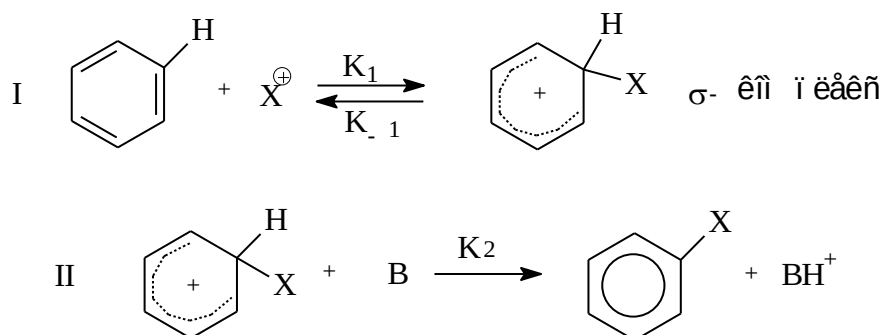
Водороддан фарқ қилувчи ўринбосарларнинг электрофил алмашинишига қуйидаги мисолларни келтириш мумкин:



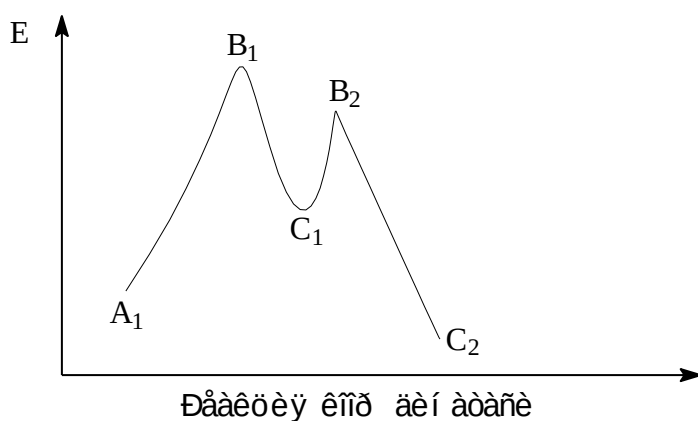
Бу реакциялар, кўпинча, ароматик ядрога алмашинаётган гуруҳдан ташқари яна бир ёки бир нечта электронодонор гуруҳлар мавжуд бўлганда содир бўлади. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияни келтириш мумкин:



Ароматик ядрога содир бўладиган электрофил алмашиниш учун икки босқичли механизм ва S_E2 белги қабул қилинган:



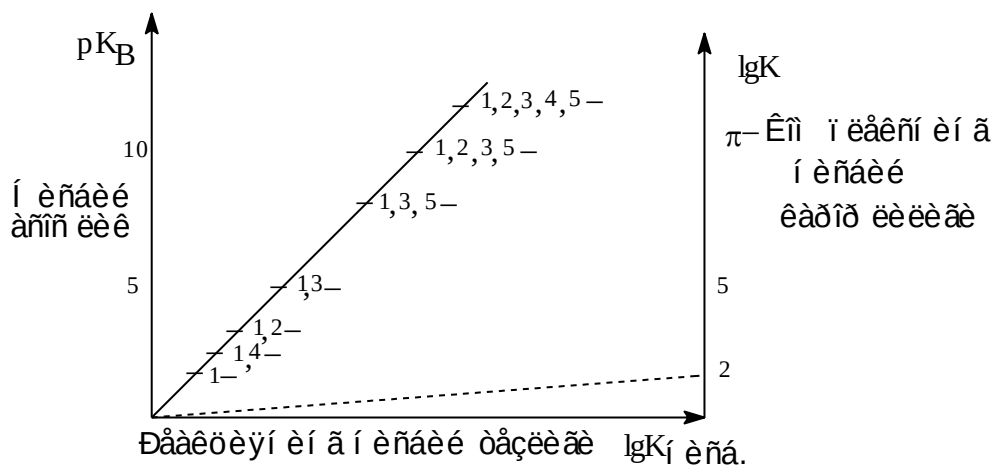
π -Комплекс тез ҳосил бўлгани учун у умумий реакция тезлигига таъсир қилмайди. Реакциянинг энергетик диаграммаси қуйидаги кўринишга эга:



Реакция биринчи босқичининг махсулоти C_1 реакция ўтиш ҳолатининг модели сифатида қулланилади. У карбокатион ёки σ -комплексдир.

Ароматик бирикмалар асослилиги билан электрофил алмашиниш реакцияси тезлиги ўртасидаги пропорционалликнинг борлиги бу хулосага асос бўлади.

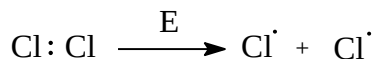
Бензол ва метилбензолларни 0°C да сирка кислота эритмасидаги хлорлаш реакцияси тезлиги билан асослирик ўртасидаги (қалин чизик) ва HCl билан тегишли π -комплекслар (штрих чизик) ўртасидаги боғлиқлик графиги буни яққол ифодалайди:



Шундай қилиб, π -комплекс реакциянинг тез ўтувчи босқичи бўлиб, оралик ҳолатнинг σ -комплекс сингари яхши модели бўла олмайди.

Электрофил алмашиниш реакциясининг турига қараб умумий тезликни I босқич тезлиги ҳам, II босқич тезлиги ҳам белгилаши мумкин. Кўпчилик ҳолларда σ -комплекснинг ҳосил билиш тезлиги умумий реакция тезлигини белгилайди. Бензол ҳалқасидаги ўринбосарлар реакция тезлигига ва йўналишига катта таъсир кўрсатади. Тезлик ароматик бирикма ядросидаги электрон зичлик ортиши билан ортади. Ўринбосар эса бу зичликни ўз таъсири билан орттириши ёки камайтириши мумкин. Бензол ҳалқасидаги барча углеродлар атрофидаги электрон зичлик ўзаро баробар, унинг ҳамма ҳолатлари бир хил. Шунинг учун бензол реакцияга киришганда фақат битта алмашиниш маҳсулоти ҳосил бўлади. Агар бензол ҳалқасида битта ўринбосар бўлса, у реакцияга киришганда учта маҳсулот - о-, м- ва п- ҳолатдаги алмашиниш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Статистик жиҳатдан уларнинг фоиз миқдорлари мос равишда 40%, 40% ва 20% бўлиши керак. Аммо амалда улар бундай миқдорларда ҳосил бўлмайди. Ядродаги электрон зичликка кўрсатадиган таъсири бўйича ўринбосарлар 5 гуруҳга бўлинади.

Кимёвий реакциялар вақтида, шароитга қараб, боғнинг узилиши симметрик тарзда амалга ошиши мумкин. Боғнинг бундай узилиши гомолитик ёки радикал узилиш деб аталади, ҳосил бўлган заррачалар эса эркин радикаллар, тоқ электронли заррачалар деб аталади:



бунда E-боғни гомолитик тарзда узиш учун сарфланаётган энергия. Бу энергия термик, фотохимёвий, радиоактив нурланиш, механик ва кимёвий ёки электрохимёвий энергиялар бўлиши мумкин. Кўпинча $\text{R}^{\cdot}$ тарзида ёзиладиган радикал заррачани углеводород қолдиғи R билан аралаштирмаслик лозим.

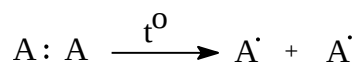
Эркин радикаллар турли усуллар билан ҳосил қилинади. Шу усулларга тўхталиб ўтамиз.

Эркин радикалларни ҳосил қилиш усуллари

1) Моддаларни қиздириш йўли билан (термик усул) эркин радикаллар ҳосил қилиш

2)

Кимёвий моддалар таркибидаги боғлар тузилишига қараб турли температураларда радикал узилишга учрайди:



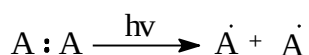
Бу температуранинг энергияси кимёвий боғнинг узилиш энергиясига тенг ёки ундан ортиқ бўлади. Масалан, бензоил пероксиди $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_5$ даги O-O боғининг узилиш энергияси 30 ккал/мол га тенг. $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{CH}_3$ боғининг узилиш энергияси эса 52 ккал/молга тенг. Бундай боғни узиш учун моддани 50-150°C да қиздириш кифоя. Худди шундай CH_3-CH_3 ёки CH_3-H боғларини гомолитик тарзда узиш учун мос равишда 88 ва 104 ккал/мол энергия ёки 500-1000°C да қиздириш талаб қилинади. Куйида баъзи кимёвий боғларнинг узилиш энергиялари келтирилган (ккал/мол):

H:H	104	C ₆ H ₅ CH ₂ :H	85
F:F	37	CH ₂ =CH-CH ₂ :H	85
Cl:Cl	58	CH ₃ -CH ₂ :H	98
Br:Br	46	(CH ₃) ₂ CH:H	94
I:I	36	(CH ₃) ₃ C:H	91

Саноатда амалга ошириладиган метан, этан ва юқори молекуляр углеводородларнинг крекинг, пиролиз жараёнлари вақтида кимёвий боғлар радикал тарзда узилиб янги махсулотлар ҳосил бўлади.

2) Моддаларга ёруғлик нури таъсир эттириб эркин радикаллар ҳосил қилиш (фотолиз)

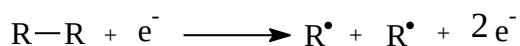
Нур таъсир эттирилган модда уни ютса ва нурнинг энергияси кимёвий боғнинг узилиш энергиясига тенг ёки ундан катта бўлса, кимёвий боғ эркин радикаллар ҳосил қилиб узилади:



Масалан, 286 нм тўлқин узунликка эга бўлган ультрабинафша (УБ) нури 100 ккал/мол квант энергияга эга ва у юқорида келтирилган боғларнинг деярли барчасини гомолитик тарзда уза олади.

3) Нурланишлар таъсирида эркин радикалларнинг ҳосил билиши

Кимёвий боғлар моддалар ⁶⁰Со манбаидан чиқаётган γ-нурлар билан нурлантирилганда ҳам гомолитик тарзда узилади. γ-Нурларнинг энергияси жуда катта билганлиги учун у деярли барча кимёвий боғларни гомолитик тарзда узади:



бу ерда e^- -нурлар таъсирида ҳосил бўладиган энергияга бой электрон.

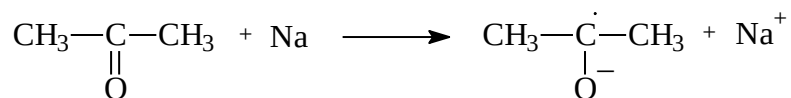
4) Моддаларни механик майдалаш билан эркин радикаллар ҳосил қилиш

Моддаларни жуда майда қилиб майдалаш вақтида энергия ажралиб чиқиб боғлар гомолитик тарзда узилиши мумкин. Тез аралаштириш, тебратиш, ультратовуш таъсир эттириш ҳам шундай натижаларга олиб келади.

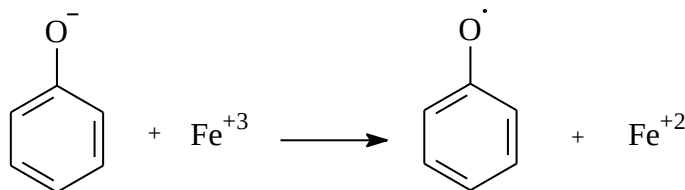
5) Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари натижасида эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши

Кимёвий бирикмаларга оксидловчиларнинг, қайтарувчиларнинг таъсир қилиши ёки электролиз вақтидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлади:

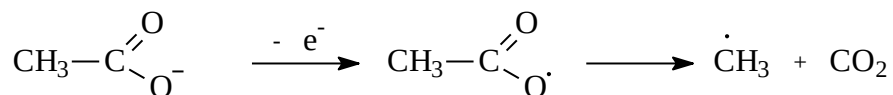
1) Қайтарувчи таъсирида радикалнинг ҳосил бўлиши:



2) Оксидловчи таъсирида радикалнинг ҳосил бўлиши:



3) Электролиз вақтида радикалнинг ҳосил бўлиши:



Реакция вақтида бундай турли усуллар билан ҳосил бўлган радикаллар рекомбинацияланиш, диспропорцияланиш, бошқа радикалга айланиш, бирикиш, алмашилиш реакцияларига киришиши мумкин:

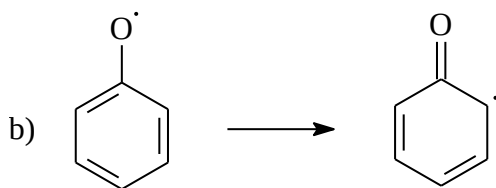
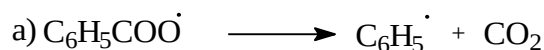
1) Рекомбинацияланиш:



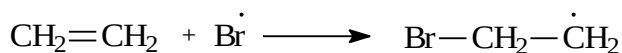
2) Диспропорцияланиш:



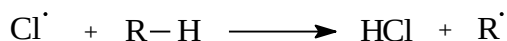
3) Бошқа радикалга айланиш:



4) Қўш боғга бирикиш:



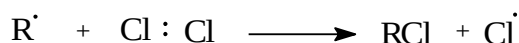
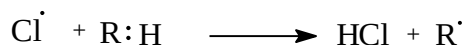
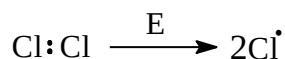
5) Алмашиниш:



Келтирилган реакциялар ичида радикалларнинг алмашиниш ва бирикиш реакциялари катта аҳамиятга эга. Бу реакциялар асосида лаборатория шароитида ҳамда саноатда муҳим моддалар олинади.

Муҳим радикал алмашиниш реакцияларига хлорлаш, бромлаш, сульфохлорлаш, сульфооксидлаш, оксидлаш, нитролаш, нитрозолаш, хлоркарбониллаш ва бошқалар мисол бўла олади.

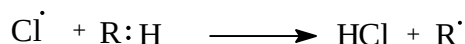
Хлорлаш:

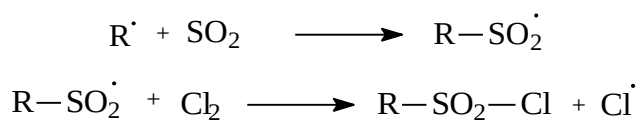


Бромлаш:

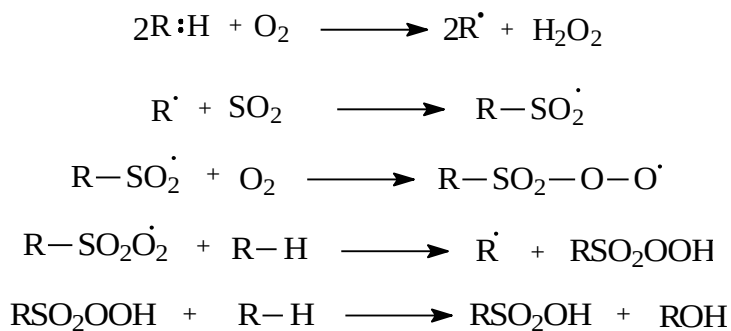
Бромлаш реакцияси ҳам юқоридаги механизм билан боради.

Сульфохлорлаш:

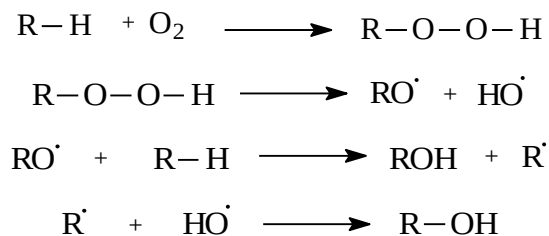




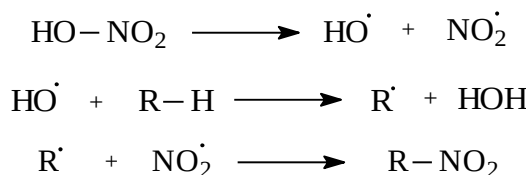
Сульфооксидлаш:



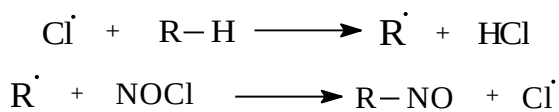
Оксидлаш:



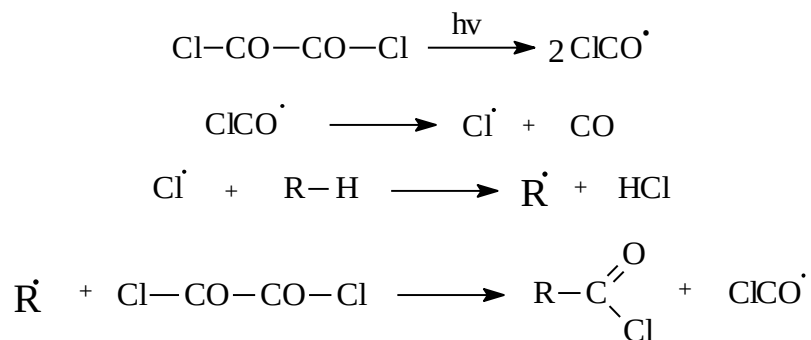
Нитролаш:



Нитрозолаш:



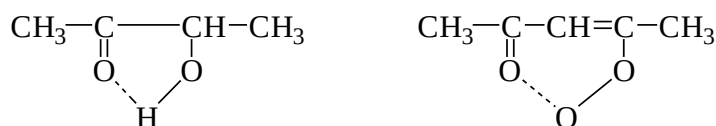
Хлоркарбониллаш:



Бу реакцияларнинг бориши учун эркин радикаллар ҳосил бўлишига юқорида келтирилган шароитлардан бири яратилиши керак.

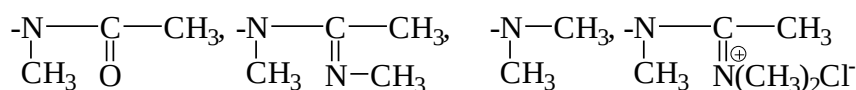
Саволлар

1. Пикрин кислотасининг механик таъсирдан портлаш реакция схемаси ва тенгламасини ёзинг.
2. Қора порохнинг портлаш реакцияси схемаси ва тенгламасини ёзинг.
3. Форманилиддаги N-H боғининг ИҚ-спектрида валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари CCl_4 эритмасида 3300 см^{-1} да диметилсульфоксид эритмасида эса 3300 см^{-1} да кузатилади. Бунга сабаб нима?
4. Қуйида келтирилган водород боғларининг қайси бири кучли:

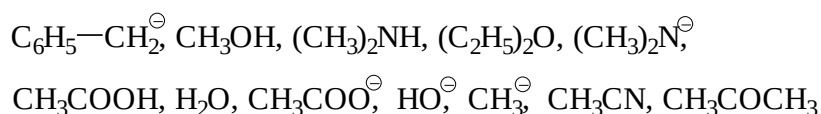


Тушунтиринг.

5. Пиридин N-оксиди, гуанидин, протонланган гуанидинларнинг структура ва электрон формулаларини ёзинг.
6. Натрий диазотат, фенилдиазоний хлорид, протонланган метилоранж, ацетофенон оксимининг структура, электрон ва фазовий тузилиш формулаларини ёзинг.
7. $\text{R}_3\text{N:} \rightarrow \text{R}_3\text{N}^\bullet + \text{e}^-$ схемаси бўйича борадиган қуйидаги аминларни уларнинг ионланиш потенциалларининг ортиб бориш қаторига жойлаштиринг: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2$.
8. Қуйидаги гуруҳларни уларнинг манфий индукцион таъсири ортиб боровчи қаторга жойлаштиринг: $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{SH}$.
9. N,N-диметиланилин кучли асосми, 2,6-диметил-N,N-диметиланилинми? Жавобингизни изоҳланг.
10. Қуйидаги гуруҳларни уларнинг манфий мезомер таъсири (-M) ортиб бориш қаторига жойлаштиринг.

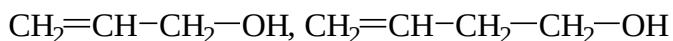


11. Фуран, тиофен, пиррол ва пиридин молекулаларининг ароматиклигидаги ўхшашлик ва фарқ нимадан иборат?
12. Нитробензол ва 2,6-диметилнитробензолларнинг электрон тузилишларини тасвирланг.
13. Қуйидаги асосларга мезомер бўлган кислоталарнинг формулаларини ёзинг:



14. Бензой кислота, о- ва п- этилбензой кислоталарни уларнинг кислоталигининг ортиб бориш қаторига жойланг ва бу қаторни изоҳланг.

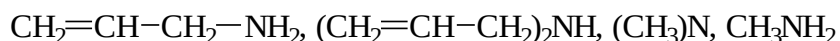
15. Қайси спиртнинг кислоталилиги катта:



16. Нима учун триэтиламиннинг асослилиги диэтиламиннинг асослилигидан кичик эканини тушунтиринг.

17. Этилен ва изобутиленнинг асосли хоссасини солиштиринг.

18. Қуйидаги аминобирикмаларни уларнинг асослилиги ортиб борувчи каторга жойлаштиринг:

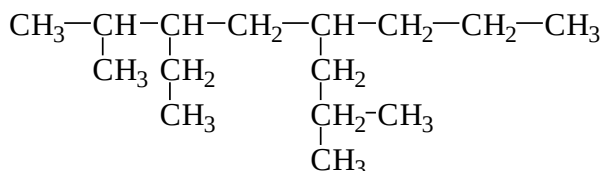


19. Натрий фенолятни метилбромид ва изопропил бромид билан алкиллаш натижаси бир хил бўладими? Нега? Тушунтиринг.

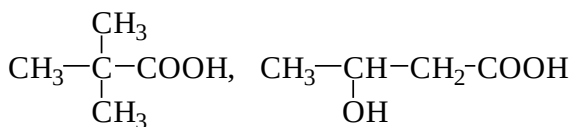
20. Натрий ацетосирка эфирининг метил йодид ва учламчи бутил йодидлар билан реакция тенгламаларини ёзинг. Реакциялар йўналишини тушунтиринг.

21. CH_3I нинг CH_3F бирикмасига нисбатан барқарор ёки беқарор эканлигини тушунтиринг.

22. Қуйидаги углеводородни халқаро (илмий, систематик) номенклатура бўйича номланг



23. Қуйидаги моддаларни рационал номенклатура бўйича номланг.



24. C_5H_{10} таркибли углеводород формулаларида изомериянинг қандай турлари мавжуд?

25. Галоид бирикмаларга хос реакциялар ва уларнинг механизмлари тўғрисида маълумот беринг.

26. Альдегид ва кетонларга хос реакциялар.

27. Карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилаларига характерли реакциялар.

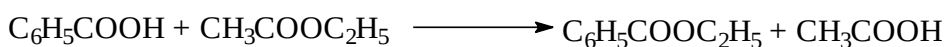
28. Этилен углеводородларга хос реакциялар.

29. Этилпропионатнинг натрий этилат иштирокидаги конденсация реакция тенгламасини ёзинг.

30. Фтал ангидридининг фенол ва резорцинлар билан конденсация реакция тенгламаларини ёзинг.

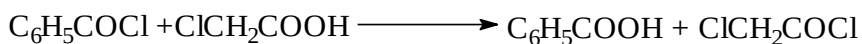
31. Бензой альдегидининг нитроэтан, этилпропионат, ва сирка ангидриди билан реакция тенгламаларини ёзинг.

32.



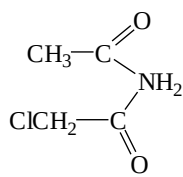
реакциясини тушунтиринг.

33.



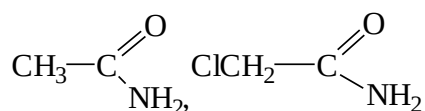
реакция механизмини ёзинг.

34.



бирикма хлорид кислота таъсири остида протонни қайси атом ҳисобига бириктиради.

35. Қайси амид осон гидролизга учрайди:



Тест саволлари

1. Органик бирикмалар тузилиш назариясининг замонавий таърифини кўрсатинг.

А) Мураккаб заррачанинг табиати унинг таркибига кирувчи элементлар заррачаларнинг табиатига, уларнинг миқдорига ва кимёвий тузилишига боғлиқ.

В) Органик бирикманинг физик ва кимёвий хоссалари унинг таркибидаги атомларнинг бир-бири билан бирикиш тартибига боғлиқ.

С) Органик бирикманинг физик ва кимёвий хоссалари унинг таркибидаги атомларнинг электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ.

Д) Органик бирикмаларга изомерия хоссаси хос бўлиб, таркиби бир хил, тузилиши ҳар хил бўлган бирикмалар изомерлар дейилади.

Е) Органик бирикманинг физик ва кимёвий хоссалари унинг таркибига ҳамда кимёвий, электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ.

2. 2,3-Дибромпентан кислотаси таркибидаги қайси углерод атомининг оксидланиш даражаси юқори?

А) 1, В) 2, С) 3, Д) 4, Е) 5

3. σ -Боғни қайси электронлар ҳосил қилади?

1. s, 2. p, 3. sp^3 , 4. sp^2 , 5. sp

А) 1, 3. В) 1, 2, 3. С) 1, 2, 3, 4. Д) 1, 3, 5. Е) ҳаммаси.

4. Қуйидаги қаторларнинг қайси бирида элементлар электроманфийлик киймати ортиб бориш тартибида жойлаштирилган.

А) Be, C, O, N, B. В) C, N, Be, O, B. С) O, N, C, B, Be.

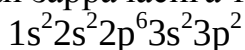
Д) B, Be, C, N, O. Е) B, Be, O, N, C.

5. Бирикмаларда оксидланиш даражалари -2, +4, ва +6 бўладиган элемент қайси гуруҳ ва даврда жойлашган?

А) IV гуруҳ 2-даврда; В) V гуруҳ 3-даврда; С) VI гуруҳ 2-даврда;

Д) VII гуруҳ 3-даврда; Е) VI гуруҳ 3-даврда.

6. Қуйида келтирилган электрон конфигурация қайси элементнинг оксидланиш даражаси +2 бўлган заррачасига тааллуқли?



- А) олтингугурт; В) фосфор; С) хлор;
 D) бром; Е) азот.
7. Аммоний ионида азот атомининг водород атомлари билан ҳосил қилган боғлари қандай табиатга эга?
 1. ионли. 2. кутбли ковалент. 3 кутбсиз ковалент.
 4. водород боғ. 5. донор-акцептор.
 А) 2,4; В) 1,2; С) 1,3; D) 1,4; *Е) 2,5.
8. Қуйидаги молекулаларнинг қайси бирида донор-акцептор боғ қатнашган?
 А) NO; В) H₂; С) CO; D) F₂; Е) HF.
9. Қайси реакциялар оксидланиш-қайтарилиш турига тааллуқли?
 1. Na + H₂O →
 2. Na₂O + HCl →
 3. Zn(NO₃)₂ + H₂S →
 4. SO₃ + H₂O →
 5. Cr(OH)₃ $\xrightarrow{t^0}$ →
 6. Al + HCl →
 А) 2,3; В) 4,5; С) 2,4; D) 4,6; Е) 1,6.
10. Ортофосфат кислотанинг график формуласида нечта кимёвий боғлар бор?
 А) 8; В) 7; С) 6; D) 9; Е) 10.
11. +уйидаги моддаларнинг қайси бири салицил кислотаси учун реактив ҳисобланади?
 А) AlCl₃; В) FeCl₃; С) KCl; D) KOH; Е) ZnCl₂
12. Сирка кислотаси билан этил спиртининг реакцияси қайси реакция турига киради?
 А) Бирикиш; В) Конденсатлаш; С) Гидратланиш;
 D) Алмашилиш; Е) Полимерланиш.
13. Қайсикислота кучли?
 А) Бензой кислота В) п-фторбензой кислота. С) п-хлорбензой кислота.
 D) п-бромбензой кислота. Е) п-йодбензой кислота.
14. Қайси асос кучли?
 А) N,N-диметиланилин. В) N,N-диметил-N-циклогексиламин.
 С) N,N-диметил-N-аллиламин. D) N,N-диметил-N-виниламин.
 Е) N,N-дифенил-N-метиламин
15. Қуйидаги кислоталарнинг қайси бири энг кучли?
 А) HF; В) HOCl; С) H₃PO₄; D) HNO₂; Е) HNO₃.
16. Қуйидаги кислоталарнинг қайси бири энг кучсиз?
 А) CF₃COOH; В) CH₃COOH; С) HCOOH;
 D) ClCH₂COOH; Е) NH₂-CH₂-COOH.
17. Фреон -12 деб аталувчи фторхлоруглеводороднинг формулси қандай?
 А) CHF₂Cl₂; В) CHFCl₂; С) CF₂Cl; D) CF₃Cl; Е) CH₂FCl.
18. Қайсимодда энг кучсиз кислоталик хусусиятига эга?
 А) 4-Нитрофенол; В) Фенол; С) 4-метилфенол;
 D) 2,4-Диметилфенол; Е) 2,4,6-Триметилфенол
19. Қайси спиртнинг кислоталик кучи юқори?

- A) CH_3OH ; B) $n \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; C) $\text{CH}_3\text{CHONCH}_3$;
 D) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; E) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

20. Альдегидлар учун сифат реакцияси ўтказишда қандай реактив ишлатилади?

- A) HCN ; B) NaHSO_3 ; C) AgCl ; D) H_2 ; E) H_2SO_4 .

21. Қайси кислота кучли?

- A) Сирка кислота; B) Пропион кислота; C) Карбонат кислота;
 D) Акрил кислота; E) Мой кислота.

22. Қайси молекула кутблироқ?

- A) 2-Нитротолуол; B) 3-Нитротолуол; C) 4-Нитротолуол;
 D) Фенилнитрометан; E) Толуол.

23. Пропилбензол қуёш нури таъсири остида бромланганда қайси модда ҳосил бўлади?

- A) 1-Фенил-3-хлорпропан; B) 1-Фенил-1-хлорпропан;
 C) 1-Фенил-2-хлорпропан;
 D) 2-Фенил-2-хлорпропан; E) 1-Пропил-2-хлорбензол.

24. Кремний (IV) оксидда кремний атомининг гибридланиш тури қандай?

- A) sp^2 ; B) sp^3 ; C) sp ; D) dsp^2 ; E) d^2sp .

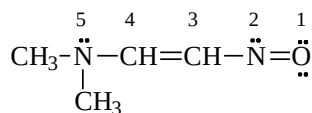
25. Қайси бирикма молекулалари водород боғи ҳосил қилиши мумкин?

- A) Ацетон; B) Метилэтилкетон; C) Ацетилацетон;
 D) Диацетил; E) Ацетофенон.

26. Органик бирикмалар таркибидаги қайси атомлар водород боғи ҳосил қилиш хусусиятига эга?

1.N. 2. P. 3. O. 4. F. 5.S.

- A) 1, 2, 3. B) 1, 3, 4. C) 1, 3, 5. D) 2, 3, 4. E) 1, 4, 5.



27. _____ бирикмаси протонни бириктириб олганда реакция қайси атом ҳисобига кетади?

- A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5

28. Қайси бирикма ароматик хусусиятга эга?

- A) Циклобутadiен-1,3; B) Циклопентадиен-1,3;
 C) Циклогексадиен-1,4; D) Фуран; E) Циклооктатераен

29. Натрий фенолятни этил бромид билан алкиллаш натижасида этилфеноллар ҳам ҳосил бўлади. Ядродаги водороднинг бу реакцияси қайси механизм бўйича боради?

- A) Радикал; B) Электрофил; C) Нуклеофил;
 D) Молекуляр; E) Аниқ эмас.

30. Қайсимодда HBr ни Марковников қоидаcига тескари бириктиради?

- A) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$; B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$; C) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
 D) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$; E) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$.

31. Галоид бирикмаларнинг қайнаш температуралари ошиб бориши тўғри тасвирланган қаторни кўрсатинг.

- A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$;

- В) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} < \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 С) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$
 D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_3\text{CBr} < \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$
 E) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_3\text{CBr} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
32. Қайсимодданинг қайнаш температураси энг юқори?
 А) Аллихлорид; В) 1-Хлопропен-1; С) n-Пропилхлорид;
 D) 2-Хлопропен-1; Е) 1-Хлорпропен-1.
33. Триметилвиниламмонийхлоридга HI таъсир эттирилганда нима ҳосил бўлади?
 А) Триметил-β-йодэтиламмонийхлорид;
 В) Триметил-α-йодэтиламмонийхлорид;
 С) Триметил-β-йодэтиламмониййодид;
 D) Триметил-α-йодэтиламмониййодид;
 Е) Триметил-γ-йодэтиламмонийхлорид.
34. Қайси реакция ёрдамида бутандиол-1,3 ни бутандиол-2,3дан фарқлаш мумкин?
 А) Оксидланиш; В) Қайтарилиш; С) Хлорлаш;
 D) Нитролаш; Е) Мумкин эмас.
35. Қаҳрабо кислотаси ($\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$) калийли тузининг сувли эритмаси электролиз қилинганда қандай моддалар ҳосил бўлади?
 А) KOH, H_2 , C_2H_6 , CO_2 ; В) K, H_2O , C_2H_4 , CO_2 ; С) KOH, H_2 , C_2H_4 , CO_2 ;
 D) KOH, H_2 , O_2 , C_2H_2 , CO_2 ; Е) KOH, O_2 , C_2H_2 , CO_2 .
36. Винацетат ишқорий муҳитда (NaOH) гидролиз қилинса қандай моддалар ҳосил бўлади?
 А) Сирка кислота ва ацетон; В) Сирка кислота тузи ва этанол;
 С) Натрий ацетат ва сирка альдегид; D) Сирка кислота ва метанол;
 Е) Гидролиз бормайди.

Дарсликлар ва ўқув қўлланмалар рўйхати

1. Х.С. Тожимухамедов. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва реакция қобилияти. I қисм. Молекулада атомларнинг ўзаро таъсири. Т.: 1997 й.
2. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: «Высшая школа», 2003 г.
3. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. М.: «Экзамен», 2005 г.
4. Р.В. Хоффман. Механизмы химических реакций. Нем.тил.тарж. М.: «Химия» 1979.
5. Тожимухамедов Х.С., Шохидоятов Ҳ.М. Органик бирик-маларнинг тузилиши ва реакция қобилияти. II қисм. Органик реакцияларнинг механизмлари. Т.: «Абу Али Ибн Сино». 2001 й.
6. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, А.А. Цветков. Основы номенклатуры неорганических веществ. Под.ред. Б.Д. Степина. М.: «Химия», 1983 г.

7. В.М. Потапов Органическая химия. Пособие для учителя М.: Прос.1983.
8. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бином, Лаборатория знаний. В 4-х т. 2004-2005 гг.
9. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Химия, 2002, -848 с.
10. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т.1. -842 с. Т. 2. - 888 с. Перевод с англ. под редак. акад. А.Н. Несмеянова. М.: Мир, 1988.
11. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. М.: Мир, 1981. Т. 1. -678 с. Т. 2. -651 с.
12. Марч Дж. Органическая химия. В 4-х томах. М.: Мир, 1985. Т. 1-4.
13. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х томах. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. Т. 1. -727 с., Т. 2. -582 с.
14. Shohidoyatov H.M., Xo'janiyozov H.O', Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo. T.: Fan va texnologiyalar, 2014. -800 b.