

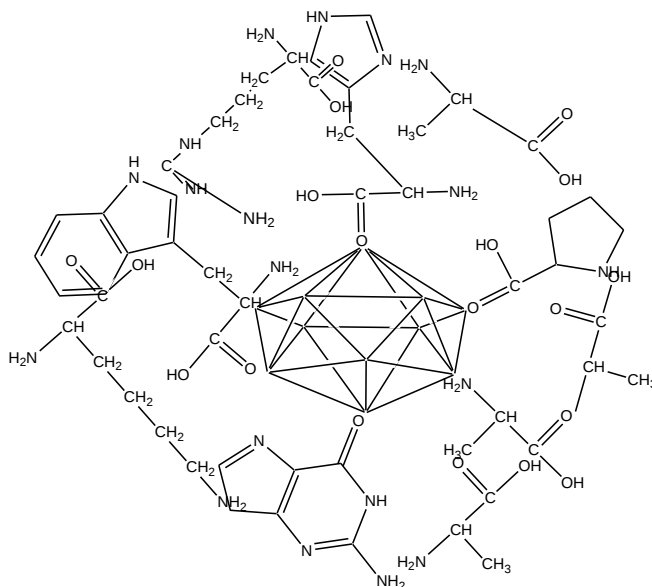
**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
УМУМИЙ КИМЁ КАФЕДРАСИ**

Гаппоров Х.Л., Дехқонов Р.С.

**ОРГАНИК СИНТЕЗДАН УСЛУБИЙ
КЎРСАТМА
(1-қисм)**

(амалий машғулотлар учун услубий кўрсатма)



Наманган-2003

Органик синтездан амалий машғулотлар бўйича услубий кўрсатма кимё йўналишлари бўйича дастурга мувофиқ ҳолда ёзилган.

Ушбу кўрсатма талабаларга коллоквиумларга тайёрланишда ва лаборатория ишларини бажаришда ёрдам кўрсатиш мақсадида тузилган. Ўтилган мавзуларни мустаҳкамлаш мақсадида назорат саволлари ва топшириқлар берилган.

Муаллифлар:

к.ф.н. Х.Л.Гаппоров
Р.С.Дехқонов

Такризчилар:

к.ф.н. М.Р.Қодирханов
проф. Ш.В.Абдуллаев

Ушбу услубий кўрсатма «Умумий кимё» кафедрасининг 29.04.2003 йил №8-сонли йиғилишида ва Кимё-биология факультетининг 30.04.2003 йил №7-сонли илмий кенгашида муҳокама этилган ва маъқулланган.

Наманган давлат университети ўқув-услубий кенгашининг 16.05.2003 йил №6-сонли йиғилишида кўриб чиқилиб нашрга тавсия қилинган.

© НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

I. К И Р И Ш

Таълим соҳасидаги ўзгаришлар, айниқса Президентимиз И.А.Каримов томонидан қабул қилинаётган фармонлар ёшларни таълим олишларига қаратилгандир. Бу ўринда табиий фанлар жумладан, кимё соҳасида илмий изланиш олиб бораётган ёш мутахассисларга ҳам алоҳида эътибор қаратилмоқда. Табиийки бу фанларга мактаб партасидан бошлаб асос қўйилади. Ўқувчининг фанга қизиқишига эса ўқитувчи маҳорати ва мавжуд илмий адабиётлар ёрдам беради. Шу нуқтаи назардан илмни шаклланишида китоблар, яъни ўқув қўлланмалар ва дарсликлар жуда муҳим рўл ўйнайди. Ҳар бир фанни ўзига яраша бир неча минглаб нусхада китоблари бор. Мана шу бир неча минг нусхадаги китоблар бир неча тилларда чоп этилган.

Ҳозирги кунда адабиётларнинг кўпчилиги деярли рус тили ва чет тилида яратилган адабиётлардир. Шунинг учун талабалар билимини мустаҳкамлашга бағишланган бошқа тилларда ёзилганларини ўзбек тилига ўгириш, қўлланма, кўрсатма ва бошқа адабиётларни янгиларини яратиш долзарб масалалардан биридир.

Шундай адабиётлардан бири «Органик синтез» махсус курси учун қўлланиладиган «Органик синтез» услубий қўлланмаси ҳисобланади.

Бу курсда асосан органик реакцияларнинг механизмлари, реагентлар ва реакциянинг бориш шарт-шароитлари ёритилган. Ундан ташқари реакциянинг ўзига хос томонлари, стереоқимёси ва катализаторларни танлаш усуллари кўрсатилган.

1. ЛАБОРАТОРИЯДА ИШЛАГАНДА ТЕХНИКА ХАВФСИЗЛИГИ.

Кимёвий лаборатория айниқса, органик кимёдан лаборатория ишлари осон суюқланувчан ва тез ёнувчи ҳамда заҳарли моддалардан фойдаланиш билан боғлиқ. Бунинг натижасида турли-туман кўнгилсизликлар келиб чиқиши мумкин. Кўпинча бахтсиз ҳодисалар этиборсизликдан келиб чиқади.

Лабораторияда бахтсиз ҳодисаларни қуйидагича ажратиш мумкин.

1. Ёнғин ва куйиш.
2. Кимёвий куйиш.
3. Кесиб олиш, жароҳат ва яралар.
4. Заҳарланиш.
5. Портлаш.

1. Ёнғин ва куйиш.

1 Ёнгил куйишда (I-даражали) терини спирт билан яхшилаб ювиш керак ва *n*-аминобензой кислотани 5%ли эритмасига ботирилган зарарсизлантирилган бинт билан боғлаш керак ёки борли вазелиндан юпқа қилиб суртиш керак. Оғир куйишлар ҳам бўлиши мумкин масалан, ёнғин вақтида айниқса, эритувчи тўкиб юборилган кийимни ёниши натижасида куйишлар оғироқибатларга олиб келиши мумкин.

Лабораторияда этиборсизликлар натижасида келиб чиқадиган катта ёнғинларни ўчириш учун карбонат ангидрид газини билан тўлдирилган ёнғин ўчириш мосламасидан фойдаланиш тавсия этилмайди. Тетрахлор метандан ҳам фойдаланиб бўлмайди, чунки улардан фойдаланишда жуда заҳарли бўлган фосген ажралиб чиқиши мумкин. Бундан ташқари, тетрахлорметанни Na метали билан таъсирланиши натижасида портлаш содир бўлиши мумкин.

а) Органик эритувчиларни ҳайдаш хавфсизлик қоидалари.

Эрувчиларни уларнинг қайнаш ҳароратига қараб 3 та гуруҳга бўлиш мумкин.

1) 50°C дан паст ҳароратда қайновчи эритувчилар (R-OR, петролей эфири ва углерод сульфид) улар билан ишлашда оловдан узоқроқда ишлаш керак. Углерод сульфид ($T_{\text{қай}} 46^{\circ}\text{C}$) электр плитанинг иссиқ юзасига ёки сув ҳаммомининг металл халқасига тегиши биланок буғланиб кетади. Ҳайдашдан олдин узоқ сақланган эфирни текшириш зарур. Таркибида перекисни бор йўқлигини билиш учун калий йодид эритмаси ва крахмал билан текшириш орқали билиш мумкин. Эритманинг кўк рангга бўялиши перекис борлигини кўрсатади.

2) 50°C - 100°C ҳароратда қайновчи эритувчилар. (C_6H_6 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, динзопропил спирт).

Бу эритувчиларни сув ҳаммомида электроплита ёрдамида қиздириш билан ҳайдаш керак. Бундан ташқари, буларни сув ҳаммомида газ горелкаси ёрдамида ҳам ҳайдаш мумкин.

3) 100°C дан юқори, ҳароратда қайновчи эритувчилар (толуол, ксилол ва ҳоказо) вакуумда ёки мой ҳаммомида ҳайдалади.

Иссиқ эритувчилар ҳайдаш учун махсус лаборатория столи зарур. Лаборатория хонасида оловга қарши восита, дорилар солинган қутича ва хоказолар бўлиши керак.

2. Кимёвий куйиш.

Кимёвий куйишлар териға ёмон таъсир этувчи кислота, ишқор, ўювчи моддалар таъсирида вужудға келади.

а) Кислоталар ичида энг хавфлиси концентрланган азотли кислота ҳисобланади. У билан қисқа вақт ичида таъсирлашиш натижасида тери сариқ рангга бўялишига олиб келади. Кислотани узоқ вақт таъсирлашиши эса қийин тузалувчан, жуда қаттиқ оғрийдиган яраларни ҳосил бўлишига олиб келади. Концентрланган сульфат кислотада териға тўкилса тезда латта билан артиш, спирт билан ювиш сўнгра, кўп миқдорда сув билан ювиш зарур. Бу кислота билан узоқ таъсирлашиш натижасида оқ доғлар

сўнгра жигарранг пуфакчалар пайдо бўлади. Кислотани сода билан нейтралланади. Сирка кислота-муз сирка кислота ва 80 % лиги терини куйишига олиб келади, хлорид кислота кўз учун жуда хавфли ҳисобланади.

б) Ишқор билан куйиш. Ишқорларнинг концентрланган, айниқса, қайноқ эритмалари кучли куйишга олиб келади, сўнгра секин тузалувчан яра ҳосил бўлади. Ишқорий металлларнинг гидроксидларини майдалашни ҳимояли ойна тақилган ҳолда амалга ошириш керак. Аммиак териға таъсир қилмайди, лекин кўзға тушса жуда оғир ҳолатларға, хаттоки кўрликкача олиб келиши мумкин. Кислотани натрий бикорбанат эритмаси билан нейтралланади, ишқорларни эса 1% ли уксус кислота ёки бор кислота эритмаси билан нейтралланади.

в) Баъзи бир моддаларнинг таъсири.

Фосфор қийин битувчи яраларни ҳосил қилади. Терида сарик фосфор ҳосил қилган ярани тозалаш учун сирт фаол моддалар тутган 25 % ли мис купоросидан фойдаланилади.

Бром қийин битадиган яра ҳосил қиладиган ва кўзға кучли таъсир қилади. Бром билан куйган жойни бензин ёки спирт билан бромнинг ҳиди кетгунча ювиш керак сўнг глицерин билан терини артиш зарур.

Фенол ва уларнинг ҳосилаларини иссиқ сув ва совун ёрдамида ювиш керак. Ювишдан сўнг зарарланган жойни борли вазелин билан боғлаш керак.

3. Кесиб олиш, жароҳат ва яралар.

Лабораторияларда кўпроқ ойнали найчалар ёки иш вақтида, пасайтирилган босим остида синган асбоблар билан эҳтиётсизлик билан ишлашда терини кесиб олиш ва яраларға олиб келади. Кесиб олинган жойдан ойна бўлакчаларини олиш ва спирт билан зарарсизлантириш керак, сўнгра қон кетганда жгут билан тўхтатиш керак.

4. Заҳарланиш.

Ҳар бир кимёгар ўзи ишлайдиган моддаларни заҳарлилик хоссалари билан яхши танишган бўлиши керак. Кўпинча заҳарланиш газлар билан содир бўлади. Углерод (II)-оксид (CO) жуда ҳам заҳарли ҳисобланади, агар у газ ҳаво таркибида 0,38% ни ташкил қилса, оғир ҳолатга хатто ўлим ҳолатига ҳам олиб келади. Ҳавода углерод (II)-оксид 7-19 % га эга бўлса ҳидидан билиш мумкин. Ис газидан заҳарланиш қулоқда шовқин ҳосил бўлиши ва ҳушдан кетиш, бош оғриғи, ҳолсизланиш, кўнгил айланиш ҳолларига олиб келади. Углерод (II)-оксид газидан заҳарланганда аввало ташқарига тоза ҳавога олиб чиқиб сунъий нафас олдириш керак.

Водород сульфид (H_2S) жуда ҳам хавфли газ, уни ҳидидан аниқлаш мумкин. Ҳавода водород сульфиднинг максимал концентрацияси 0,01 мг/л рухсат этилади. Баъзи ҳолларда нафас йўллари заҳарлаб кутилмаган ўлимга олиб келади. Агар тоза ҳавога чиқариш мумкин бўлса, тоза ҳавога чиқариб, сунъий нафас олдириш керак ва 5-7% CO_2 тутган кислород билан нафас олдириш керак.

Азот оксидларини таъсири тезда намоён бўлмайди. Унинг таъсири нафас йўлларида, кўзни ачишишида, томоқ қуришида чанқаш орқали намоён бўлади. Унинг ҳаводаги максимал концентрацияси 0,005- мг/л ни этади, 0,2-0,3 мг/л азот оксидлари тутган бўлса бу инсон ҳаёти учун хавф туғдиради.

Хлор билан жиддий заҳарланиш хлорнинг концентрацияси 0,2-0,3 мг/л га етганда кузатилади. 2,8 мг/л концентрация эса тезда ўлимга олиб келади. унинг максимал концентрация 0,002 мг/л ни ташкил этади. Хлорнинг концентрацияси катта бўлганда кучли бош оғриғи ва кўкрак қафасини оғриши билан кузатилади. Бром билан заҳарланиш хлор билан заҳарланиш билан бир хил фақат у кўзни хлорга нисбатан кучлироқ ачиштиради. Жабрланган одамга аммиак билан тўйинган ҳаво юбориш керак ва томоғини сода билан чайқатиш керак.

Фосген билан заҳарланиш тезда намоён бўлмайди. Олтингугурт (II)-оксид заҳарланиш эса йўталишига ва чучкиришига олиб келади. Аммиак

кўзга таъсир қилади. Аммиак билан заҳарланганда сирка кислотанинг тўйинган эритмаси ишлатилади.

Цианид кислотадан (HCN) заҳарланганда тез ердам чақириш зарур. Таркибида 250 мл сув 10 мл 3 % ли H_2O_2 ёки натрий тиосульфат эритмаси ишлатилади.

Агарда овқат ҳазм қилиш органларига заҳарли органик эритувчилар (ацетон формалин, нитил, олемия спирт анилин) тушадиган бўлса сунъий қустириш керак, сўнгра сут ва тухум оқини бериш керак.

Қаттиқ моддалардан заҳарланганда ҳам қустирадиган дорилар бериш зарур. Мишяк ёки симоб бирикмаларидан заҳарланганда қустирадиган моддалар сўнг гармдори ёки ош тузини иссиқ сувга аралаштириб бериш зарур.

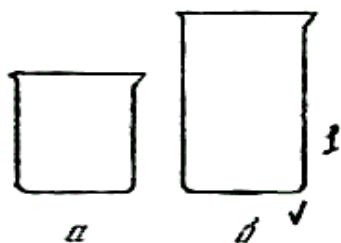
Ҳар бир лаборатория хонасида дори қутисида керакли дорилар бўлиши шарт.

2.ЛАБОРАТОРИЯДА ИШЛАТИЛАДИГАН АСБОБ УСКУНАЛАР.

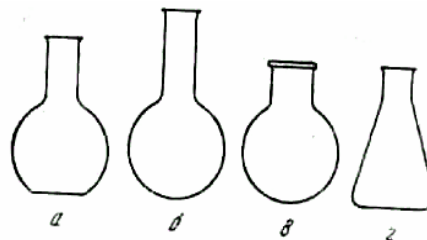
Стаканлар – стаканларни сувли эритмалар билан ишлаганда ёрдамчи идишлар сифатида қўлланилади. Органик суюқликлар билан иш олиб борилганда уларни одатда қўлланилмайди, ҳамда эритмаларни буғлатишда ҳам қўлланилмайди. Уларни асосан, 100°C дан ортмайдиган ҳароратда ўтадиган реакцияларда қўлланилади. Стаканларни икки тури қўлланилади: паст ва баланд стаканлар (расм-1).

Колбалар – ясси тубли колбалар, буларни оғзи яъни тепа қисми кенг ва тор ҳолда бўлади. Улар эритма тайёрлаш ва уларни сақлаш учун ишлатиладиган идишлар сифатида қўлланилади. Юқори ҳарорат айниқса, вакуумда олиб бориладиган жараёнларда улардан фойдаланилмайди. Юқори ҳароратда олиб бориладиган реакциялар учун юмалоқ тубли колбалар ишлатилади. Ҳайдаш мосламалари ҳисобланган дефлегматорлар ва ректификацион колонкалар билан жиҳозланган юмалоқ тубли

колбаларни ҳайдаш учун ишлатилади. Юқори қисми узун бўлган юмолоқ тубли колбаларни сув буғи билан ҳайдаш учун қўлланилади. Тепа қисми калта бўлган юмолоқ тубли колбаларни эса вакуумли ҳайдашларда қабул қилгичлар сифатида қўлланилади (расм-2).



1-расм. Кимёвий
стаканлар



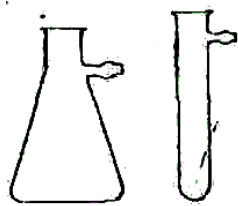
2-расм Колбалар.
а-ясси тубли. б-в юмалок тубли.
г-конуссимон колба

Конуссимон колбалар – бу колбалар ўзини шаклига кўра, буғлашни камайтиради ва биринчи навбатда уларни қайта кристаллашда ишлатилади. Мураккаброқ жараёнларда масалан, иситиш билан биргаликда реакцион ҳолда компонентларни реакцияга аста-секин киритиб ва суюқликни томчилаган ҳолда қўшиб, бундай жараёнлар учун икки ёки уч оғизли колбаларни қўллаш керак. Агар бундай колбалар йўқ бўлса, махсус шишали мосламалар–форштослар билан жиҳозланган юмолоқ тубли колбаларни қўлланилади. (расм-2).

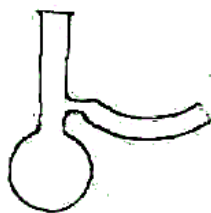
Сўриб олиш колбалари–(Бунзен колбалари). Бу колбаларни деворлари қалин бўлади ва вакуум остида сўриб олиш учун қўлланилади. (расм-3).

Ҳайдаш колбалари – Олиб кетувчи найчалар билан жиҳозланган, найчаси юқори қисмига ўрнатилган колбада паст ҳароратда қайнайдиган моддаларни ҳайдалади. Юқори ҳароратда қайнаётган эритмаларни эса колба бўғзининг пастки қисмига уланган найчали колбаларда ҳайдалади. (расм-4).

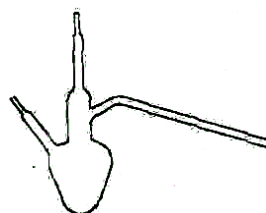
Клайзен колбаси – вакуумда ҳайдаш учун қўлланилади, улар оддий ва дефлегматорли бўлади. Кам миқдордаги суюқликларни ҳайдашда ноксимон Клайзен колбалари ва Фаворский колбалари жуда қулайдир. (расм-5).



3-расм. Суриб олиш колбалари



4-расм. Хайдаш колбаси.



5-расм. Клайзен колбаси

Совутгичлар - Юқори ҳароратда ҳайдалаётган суюқликлар учун ҳаво совутгичларини қўлланилади, паст ҳароратда ҳайдаланилаётган суюқликлар учун эса Либих совутгичлар қўлланилади. Ўйвчи суюқликларни иситилганда ҳар хил турли қайтарувчилар қўлланилади. (расм).

Кальцийхлорли колбалар – Идиш ичидаги аралашмани нам киришидан сақлаш учун кальций хлорид билан ёки бошқа сув буғини ёки карбонат ангидридни ютувчи модда билан тўлдирилган найчалар қўлланилади. (расм).

Томизгич ва ажратгич воронкалар. Томизгич ва ажратгич воронкалари реакцион аралашмага суюқликни қуйиш ва ажратиш учун узун найча билан жиҳозланган оддий, катта бўлмаган ўлчамли нок симон ва цилиндрик томизгич воронкалар қўлланилади. (расм).

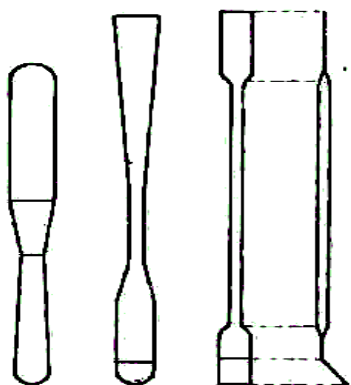
Воронкалар – Оддий шиша воронкалар учун ёки калта найчали бўлади. Суюқликларни бир идишдан иккинчи идишга қуйишда ва оддий босимда филтрлашда қўлланилади. Кичик босимда филтрлаш учун шиша форфорли ёки сеткали воронкалар қўлланилади. (расм). (Бюхнер воронкаси).

Шлифли жиҳозлар – Пўкакли ва резинали тикинларни ҳамда резинали найчаларни, жиҳозлар қисмларини ўраш ва идишларни оғзини

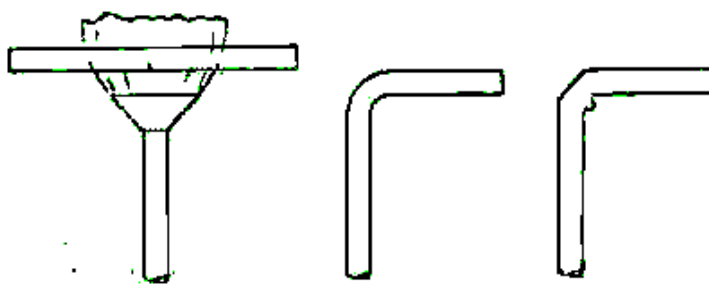
беркитиш учун қўлланилади, булар ҳарорат ва кўпинча кимёвий реагентлар таъсирига жуда чидамсиздир. Масалан, 140⁰Сда резинали тикинлар ва найчалар чидамайди. Бир қатор эритувчилар бензол, толуол, эфир ва ацетон таъсирида бўкиб, яроқсиз ҳолатга келади. Реактивлар бунда ифлосланади, реакция машғулоти ҳам ифлосланади. Шиша ҳарорат кўтарилишига ва реагентлар таъсирига чидамлироқдир, шунинг учун ҳам кимёвий жиҳозлар қисмларини шишали шлифлар ёрдамида уланиш қулайдир. Бундай жиҳозлар билан иш олиб бориш натижасида олинган препаратлар ҳам тоза ҳолда олинади.

Шпателлар – Шпателлар темирли, никелли ва фарфордан тайёрланган шпателлар кўпроқ қўлланилади. Шпатилларни асосан, идиш деворларидан, филтрлардан чўкмаларни олиш учун, қоғозга солиш учун ҳамда реактивларни идишдан олиш учун қўлланилади. (расм-10).

Шиша найчалар – Жиҳозларни алоҳида қисмларни улаш учун ҳар хил диаметрли ва деворлари ҳар хил қалинликда бўлган шиша найчалар қўлланилади. Шунга боғлиқ равишда ҳар қандай кимёгар кесиш, эгиш найчаларни беркитиш элементар усулларни билиши керак. (расм-11).



10-расм. Шпателлар



11-расм. Шишанайчалар

Пўкакли ва резинали тикинлар – шиша жиҳозларни оғзини маҳкам беркитиш учун ва уларни бир-бирига улаш учун пўстлоқли ва резинали тикинлар қўлланилади.

Одатда яхши сифатли пўкакли тикинлар идиш оғзини яхши герметик беркитади. Агарда идиш оғзини маҳкамроқ беркитиш керак бўлса, резинали тикинлар қўлланилади. Буларни яна бир қулай жойи

шундаки, улар тез тайёрланади. Буларни битта камчилиги бор улар ҳарорат ва реагентлар таъсирида бузилади.

Вакуум насос. Ҳар қандай вакуум насосларнинг ишлаши қуйидаги параметрлар билан характерланади:

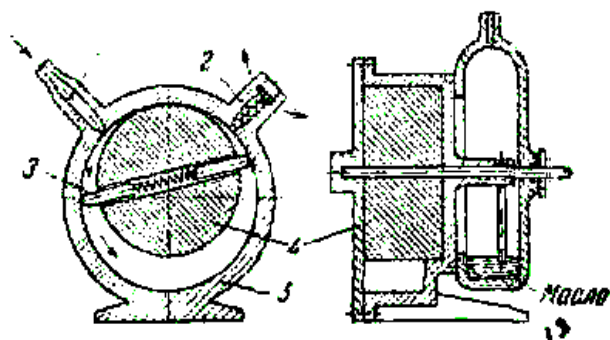
1. Насос ўз ишига керак бўлган бошанғич ҳавосиз ҳолат.
2. Максимал ҳавосиз ҳолат. Бу ҳолатни пик муҳитда насос ёрдамида олинади.
3. Сўриш тезлиги.

Лаборатория шароитида қўлланиладиган насос турларини уларни иши бўйича қуйидаги гуруҳларга бўлиш мумкин.

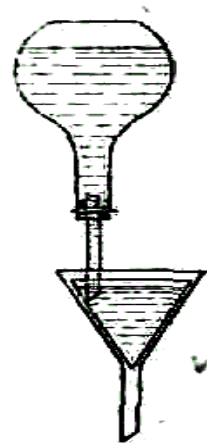
- а) газ ҳажмини кенгайтириш.
- б) ҳаракатланаётган сирти билан газ заррачаларини катталаштириш.
- в) газ заррачаларини суюқлик оқими билан катталаштириш.
- г) газ заррачаларини буғ оқими билан катталаштириш.

Лаборатория шароитида кўпинча ротацион насослар ишлатилади. Ротацион насосларни ютуғи шундаки, хизмат кўрсатиш осонлиги, ёқирилиши тезлиги ва сўриб олиш нисбатан тезлигилан иборат. Буларни камчилиги шундаки, буларни мойи осон ифлосланади ва натижада вакуумга эриши камаяди.

Филтрлаш - Қаттиқ фазадан суюқ фазани ажратиш учун лабораторияда бир қатор усуллардан фойдаланилади. Оддий ҳолатда қаттиқ чўкмани суюқликдан декантация йўли билан олинади, яъни суюқлигини тўкиб ташлашдир. Агар чўкма коллоидли хоссаларга эга бўлса ёки жуда кам миқдорда чўкмани ажратиш керак бўлса, центрифугалашни қўлланилади. Лекин лаборатория шароитида филтрлаш катта аҳамиятга эга.



12-расм. Вакуум насоси



13-расм. Филтрлаш мосламаси

3. ЛАБОРАТОРИЯДА АСОСИЙ ЖАРАЁНЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ.

Шиша идишларни ювиш, тозалаш ва қуритиш.

Кимёвий шиша идишларни ва жиҳозларни ишлатилгандан кейин ювилишини шарт, чунки бир оз вақтдан кейин идишлар ва жиҳозларда қолган физикавий ва кимёвий ўзгаришларга учраган чўкмалар ва қолдиқлар ювиш қийин бўлади. Бундан ташқари ишқорий чўкмалар ва эритмалар шишани емириб ташлайди. Идишларни ювиш учун ҳар хил эритувчилар қўлланилади. Уларни идишнинг ифлослигига қараб танлаб олинади.

Асосли характерга эга бўлган моддаларни концентрланган минерал кислотлар билан ювилади. Кислотали моддаларни эса сода ёки ишқор эритмаси билан ювилади. Органик моддаларни эритиш учун спиртлар, ацетон, бензин, эфирлар ва ҳоказолар қўлланилади. Смолали қолдиқларни реакциядан сўнг хромли аралашма билан ювилади, бунда идишни олдин сув билан чайилади, кейин хромли аралашма билан тўлдирилиб маълум вақтга қолдирилади, ниҳоят қиздирилади.

Хромли аралашма билан ювилганидан сўнг идишни олдин дистирланган сувда сўнг оқар сувда ювиб қуритилади.

Қиздириш.

100⁰С дан ортмаган қиздириш ҳароратгача қиздириш учун, сув ҳаммомларидан фойдаланилади.

Узоқ давом этадиган қиздириш учун автоматик сув берувчи ва қуйгичли сув ҳаммоми қулайдир. Интервали 100⁰С дан 240⁰С гача бўлган ҳароратгача мойли ҳаммомларда қиздириш лозим.

200⁰С дан 400⁰С гача керак бўлган ҳароратга металл ҳаммомлари орқали эришиш мумкин. Бундан ҳам юқори ҳароратгача қиздирилганда металлни тез оксидланишини содир этади.

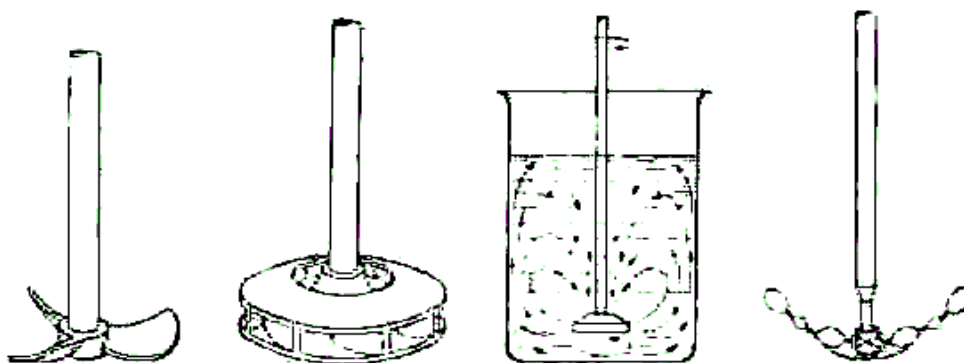
Қумли ҳаммомларда графитли ёки никелли идишларга 2 см дан 5 см гача қум солинади. Улар бир неча юз градус иссиқлик керак бўлганда қўлланилади.

Совутиш.

Совутишнинг энг оддийси–қайтарма совутгичдан фойдаланиш ҳисобланади. Сув энг оддий совутгич ҳисобланади. 0⁰С ҳароратгача совутиш учун муздан фойдаланилади 0⁰С дан паст ҳароратларгача совутиш учун эса совутадиған аралашмалар қўлланилади. MgCl₂ нинг 1 қисмига 3 қисм майдаланган муз билан аралаштирилса -5⁰дан -18⁰ ҳароратга эришиш мумкин. Бундан ҳам паст ҳароратга эришиш учун кристалл CaCl₂ нинг 3 қисмини майдаланган музни 4 қисми билан аралаштирилади ва ушбу аралашма орқали -40⁰С дан -50⁰ С гача эришиш мумкин.

Аралаштириш.

Таёқча ёки аралаштиргичлар ёрдамида аралаштиришни реакция тезлиги юқори бўлган жойда ва очик идишларда ўтказилган ҳолларда қўлланилади. Кўпчилик ҳолларда механик аралаштиргичлар қўлланилади. (расм-14)



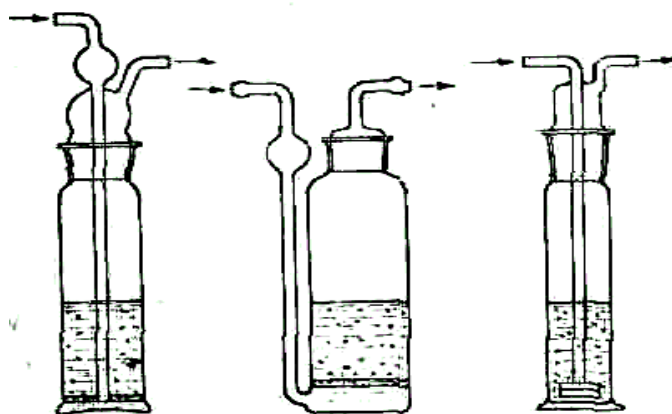
14-расм. Аралаштиргичлар.

Зарарли газларни ютилиши

Реакция пайтида соғлиқ учун зарарли бўлган газларни ҳар хил газларни адсорбция қилувчи моддалар билан юттирилади. Газларни оддий юттириш усули суюқликка юттириш ҳисобланади. Реакцион аралашмадан чиқаётган зарарли газлар трубка орқали чиқаётган газларни трубкага уланган чеккалари суюқлик сатҳидан биров пастроқ бўлгунча чўктирилган воронка орқали идишдаги суюқликка юттирилади.

Газларни тозалаш ва қуриштириш.

Лабораторияда олинаётган газлар ҳамда баллонлардаги сиқилган газлар қандайдир миқдорда ифлосликка эгадир. Тозалаш ва қуриштириш учун уларни баъзи суюқликлардан ёки қаттиқ реагентлар қатламидан ўтказилади. Бунинг учун ювадиган идишлар ва колонкалар қўлланилади. (расм-15)



15-расм. Газларни тозалаш ва
куритиш жихлзлари

Ҳароратни ўлчаш.

-35⁰С дан 350⁰С гача бўлган ҳароратни ўлчаш учун симобли термометрлар қўлланилади. 350⁰С дан 600⁰С гача ҳароратни ўлчаш учун азот билан тўлдирилган симобли термометрлар қўлланилади.

-35⁰С дан – 60⁰С гача бўлган ҳароратни ўлчаш учун бўялган спирт билан тўлдирилган термометрлар қўлланилади. – 180⁰С гача бўлган ҳароратни ўлчаш учун эса пентан билан тўлдирилган термометрлар қўлланилади.

Назорат саволлари:

1. Лаборатория хонасида ишлаганда қандай қоидаларга риоя қилиш керак?
2. Лабораторияда инсон организмига таъсир қилувчи зарарли газлар билан захарланганда қандай биринчи тиббий ёрдам кўрсатилади?
3. Органик кимё лабораториясида қандай асбоб ускуналардан фойдаланилади?
4. Лабораторияда асосий жараёнларни бажаришда қандай усуллардан фойдаланилади?

4.ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ ТОЗАЛАШ

Кимёвий синтезни асосий мақсади тоза модда олишдан иборат. Бирор модда синтез қилинаётганда реакцион аралашмада кўпинча бошқа бирикмалар синтез учун олинган моддаларнинг реакцияга киришмай қолган қисми, реакцияни олиб боришда ишлатилган эритувчи, реакция

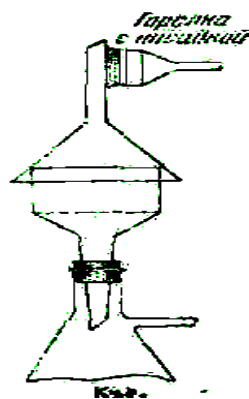
натижасида ҳосил бўладиган оралиқ ёки олинаётган асосий модда билан биргаликда ҳосил бўлаётган қўшимча моддалар билан аралашган ҳолда бўлади. Шунинг учун уларни тозалаш лозим. Реакция натижасида олинган моҳсулотларни тозалаш усуллари шу моддаларни кимёвий ва физикавий хоссаларига боғлиқ. Суюқликларни ҳайдаш усули билан қаттиқ моддаларни кристаллаш ёки сублиматлаш усули билан тозаланади. Юқори буғ босимида эга бўлган моддаларни оддий босимда ҳайдалади, кийин учувчан ва кам эрувчи моддаларни сув буғи билан ёки вакуумда ҳайдалади.

4.1. Кристаллаш.

Қаттиқ органик моддаларни кўпинча кристаллаш йўли билан тозаланади. Кристаллантириш – бирор қаттиқ моддани маълум бир эритувчида қайноқ ҳолда эритиб, совитилганда асосий модданинг аралашмалардан тозаланиб, яна қаттиқ ҳолатга ўтишидир. Кристаллаш вақтида қуйидаги жараёнлар тартиби амалга оширилади.

- а) Мос келувчи эритувчида модда тўйинган эритмасини истилган ҳолда тайёрлаш.
- б) Иссиқ эритмани механик ифлосликлардан ва эримайдиган бирикмалардан филтрлаш.
- в) Модда кристалланишини содир этадиган қ совутиш.
- г) Эритмадан кристалларни ажратиш.
- д) Кристалларни ювиш ва уларни қуриштиш.

Кристаллашни бир неча марта ўтказилади ва бунда доимий эриш ҳароратли модда олиш зарур. (расм-16)



16-Кристаллаб
куритиш
мосламаси

4.2. Экстракция.

Экстракция органик моддалари эритмадан ёки қаттиқ модда аралашмаларидан ажратиб олиш усулларида биридир. Экстракция олинаётган модда ва аралашмаларнинг ҳар хил эритувчиларда турлича эришга асослангандир.

Бирор синтез натижасида олинган реакцион аралашмадан ёки ўсимликлардан олинган моддалар аралашмасидан маълум бир моддани экстракция қилиш усули билан ажратиб олиш учун, сувли аралашма ажраткич воронкага солиниб, унга олиниши керак бўлган моддани эрита оладиган ва сув билан аралашмадиган эритувчилардан бири, масалан диэтил эфир қуйилади ва воронканинг оғзи ўзининг тикини билан беркитилиб чайқатилади ва вақти вақти билан воронканинг қуйиш найчаси юқорига қаратилиб, эритувчининг буғланиши натижасида ҳосил бўлган босимни воронканинг жўмрагини аста-секин очиш билан чиқариб юборилади, сўнгра жўмрак беркитилиб аралашма яна чайқатилади. Бунда сувдаги модда эфирда эриб сувдан эфирга ўтади.

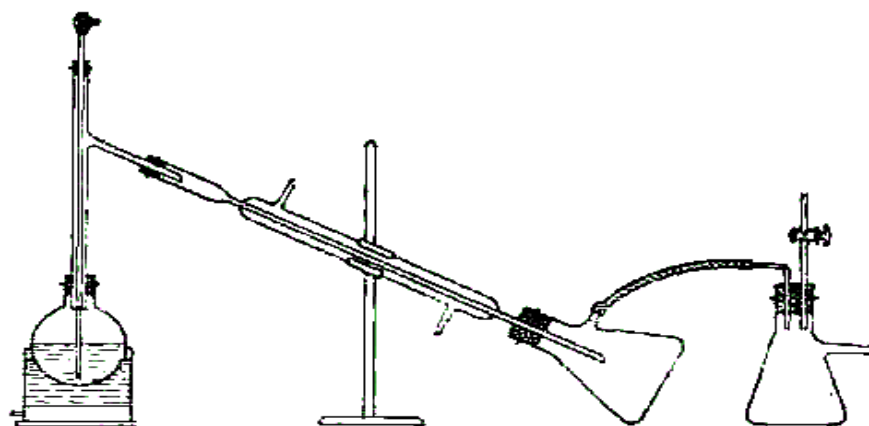
Ажраткич воронка штативга ўрнатилиб, суюқликларнинг тинишини ва икки қаватга ажралишини бир оз кутилади. Шундан сўнг воронка оғзидаги тикин олинади, юқориги қават (эфирли экстракт) эса бошқа идишга қуйиб олинади. Ҳамда йиғилади.

Шундай йўл билан модданинг сувдаги эритмаси бир неча марта эритувчи билан ишланиб маълум бир моддани сувли эритмадан ажартиб

олинади. Агар сувли эритмадан бирор моддани ажратиб олишда диэтил эфир ўрнига хлороформ ишлатилса хлороформ сувдан оғир бўлгани учун у пастки қаватда бўлади. Воронкадан хлороформли экстракт қуйиб олинганда, воронкада сувли эритма қолади. Уни яна бир неча марта хлороформ билан экстракция қилиб модда ажратиб олинади.

Агар модда экстракция қилиш учун ишлатилаётган эритувчида яхши эрийдиган бўлса, экстракцияни бир неча марта такрорлаб модданинг деярли ҳам масини сувли эритмадан ажратиб солиш мумкин.

Олинган эфирли ёки хлороформли экстрактлар бирлаштирилиб олинаётган моддани қайси синфга киришига ва унинг хусусиятига қараб маълум қуриткичда, масалан сувсизлантирилган кальций хлорид, поташ, натрий сульфат ёки магний сульфат ёки магний сульфат қўшиб қуритилади (17-расм).



17-расм. Экстракция қилиш жихозлари

4.3. Қуритиш.

Енгил учувчан органик эритувчиларда кристаллантирилган барқарор моддалар одатда уй ҳароратида соат ойнасида, чинни ёки шиша косачаларда қуритилиши мумкин. Юқори ҳароратда суюқланувчи моддалар маълум ҳароратда қуритгич шкафта қуритилади.

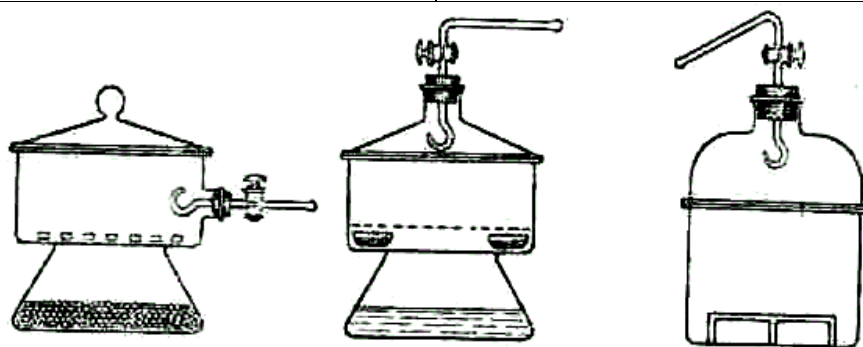
Қарорсиз ва микроскопик моддалар вакуум–эксикаторларда қуритилади. Бунда қуритилаётган модданинг кимёвий хоссасига қараб ҳар хил қуритувчилар (кальций хлорид, фосфор ангидрид, концентрланган сульфат кислота ва очиклар) ишлатилади.

Моддаларни сув ва спирт қолдиқларидан қуритишда кальций хлорид, натрон оҳаги ёки силикагель ишлатилади.

Бирор эритмани ёки суюқ органик моддани қуритиш учун унга сувни тортиб олувчи ва кристаллигидрат ҳосил қилувчи қуритгич моддалар қўйилади. Қуритгич сифатида ишлатиладиган моддалар қуритилаётган эритма ёки модда билан реакцияга киришмаслиги ва унда эримаслиги шарт. Шунинг учун ҳар бир модда ва эритмага мос қуритувчи танлаш керак.

Органик моддалар ва уларни қуритишда ишлатиладиган қуритгичлар қуйидаги жадвалда келтирилган.

ОРГАНИК МОДДАЛАР	ҚУРИТГИЧЛАР
1. Спиртлар.	K_2CO_3 , $MgSO_4$, $CaSO_4$, CaO
2. Алифатик ва ароматик углеводородларнинг галлоидли ҳосилари.	$CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 , P_2O_5
3. Эфирлар.	$CaCl_2$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 , P_2O_5
4. Тўйинган углеводородлар.	
5. Ароматик углеводородлар.	
6. Альдегидлар.	Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$
7. Кетонлар.	Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$
8. Алинлар.	$NaOH$, KOH , CaO
9. Кислоталар.	Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$



18-расм. Қуритиш асбоблари

4.4. Ҳайдаш.

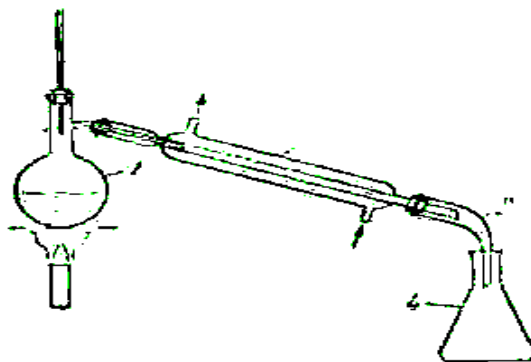
Органик моддаларни тозалашда ва ажратиш олишда ҳайдаш усулидан кенг фойдаланилади. Ҳайдаш кўпинча суюқ моддаларни улар билан аралшган моддалардан тозалаш ёки ҳар хил қайнаш ҳароратига эга бўлган суюқ моддалар аралашмаларини бир-биридан ажратиш учун ишлатилади. Ҳар бир модда ўзининг маълум қайнаш ҳароратига эга

бўлганлиги учун уларни шу ҳароратда ҳайдалишига қараб ҳам қанчалик тоза эканлигини билиш мумкин.

Моддаларни ҳайдашдан олдин улар (кимё хоссаларига қараб) юқорида кўрсатилган қуритгичларда қуритилиши, яъни улардаги намлик йўқотилиши лозим.

Ҳайдаш қуйидаги турларга бўлинади.

1. Оддий шароитда ҳайдаш.
2. Фракцияларга бўлиб ҳайдаш.
3. Сув буғи билан ҳайдаш.
4. Вакуумда ҳайдаш.



19-расм. Ҳайдаш
асбоблари

1. Оддий шароитда ҳайдаш.

Оддий шароитда ҳайдаш ён томонида қияроқ найчаси бўлган юмалоқ тубли колба – Вюрц колбасида олиб борилади. Бирор суюқликни оддий шароитда ҳайдаш учун термометр билан жиҳозланган Вюрц колбасини штативга ўрнатиб, пробка ёрдамида совитгичга уланади. Ҳайдалаётган модданинг қайнаш ҳароратга қараб катта ёки кичик совиткич олинади. Совитгичда конденсатланган суюқлик йиғгичга форштос орқали туширилади.

Ҳайдалаётган суюқликнинг қайнаш ҳароратига қараб сув ҳаммомида (агар модда 80°C гача қайнаса), асбест сеткасида газ алангасида ёки электр плиткаларида қиздирилади. Баъзан юқори ҳароратда қайнайдиган моддалар қум ёки мой ҳаммоми ёрдамида ҳам ҳайдалади.

2. Фракцияларга бўлиб ҳайдаш.

Аралашмани ҳайдаб турли ҳароратда қайнайдиган суюқликларни айрим-айрим идишларга йиғиб олиш усули фракциялаб ёки майдалаб ҳайдаш усули деб аталади. Қайта фракциялаб ҳайдаш йўли билан аралашма таркибий қисмларга ажратилади. Аралашмадаги суюқликларни бир-биридан ажратиш ёки аралашмалардан бирор компонентни ажратиб олиш учун лаборатория ва саноатда ҳайдаш усулидан кенг фойдаланилади.

3. Сув буғи билан ҳайдаш.

Сув буғи билан ҳайдаш – аралашмаларни ажратиш ва моддаларни тозалаш усулларида бири ҳисобланади. Лабораторияда ва техникада сувда кам эрийдиган ва сув билан реакцияга киришмайдиган баъзи моддаларни аралашмалардан ажратиб олиш учун сув буғи билан ҳайдалади. Сув буғи билан ҳайдаш орқали кўпгина мураккаб моддаларни аралашмалардан ажратиш ва тозалаш мумкин.

4. Вакуумда ҳайдаш.

Олинаётган органик моддаларнинг ичида шундай бирикмалар бўладики, уларни ўзларининг қайнаш ҳароратларигача қиздирилгунга қадар парчаланиб кетадилар. Бундай моддаларни оддий шароитда юқори ҳароратда ҳайдаб олиш қийин бўлади.

Маълумки, моддаларнинг қайнаш ҳарорати атмосфера босимида боғлиқ. Моддалар камайтирилган босим – вакуумда оддий шароитга қараганда анча паст ҳароратда қайнайди. Масалан, ўзининг қайнаш ҳароратида парчаланиб кетувчи моддаларни вакуум ёрдамида ўзгаришсиз осон ҳайдаб олиш мумкин. Вакуумда ҳайдаш моддаларининг учувчанлигини орттиради, моддаларда азеотроп аралашмалар ҳосил бўлишини камайтиради ва шу билан бирга аралашмаларнинг бўлинишини ҳам осонлаштиради. Модда вакуумда ҳайдалаётганда босим қанчалик кам бўлса, у шунчалик паст ҳароратда қайнайди. Масалан, босим 760 мм.дан

10-25 мм симоб устунигача камайтирилганда (бундай вакуум, кўпинча сув насослари ёрдамида ҳосил қилинади) моддаларнинг қайнаш ҳарорати тахминан 100°C га, босим 1-2 мм симоб устинигача камайтирилганда (бундай кучли вакуум мой насослари ёрдамида ҳосил қилинади) қайнаг ҳарорати 200°C га пасаяди.

4.5. Сублимация.

Сублиматлаш – кристалл ҳолдаги моддани махсус асбобда қиздирилганда буғланиши ва асбобнинг совитилаётган қисмида конденсатланиб қайтадан кристалланишидир.

Баъзи моддалар (хинон, бензой кислотаси, камфора ва бошқалар) қаттиқ ҳолда ҳам учувчан бўлганлиги учун уларни суюқклантирмай туриб ҳайдаш, яъни (сублиматлантириш) мумкин. Бу моддаларнинг буғлари совитилганда суюқ ҳолга айланмай қаттиқ ҳолга ўтади.

Кристаллантириш йўли билан тозаланиши қийин бўлган моддаларни, одатда сублимация, йўли билан тозаланади. Кўп ҳолларда учувчан моддаларни улардаги учиши қийин бўлган аралашмалардан тозалаш учун, қийин ва узок давом этадиган кристаллантириш ўрнига бир марта сублиматлаш қилиш кифоядир. Бунда тозаланаётган модданинг миқдори кристаллашдаги нисбатан кўпроқ чиқади. Шунини қайд қилиш керакки, сублиматлаш усули билан олинган модда жуда тоза бўлади. Агар сублиматлаш қилинадиган модда камроқ учувчан бўлса, бунда сублиматлашни тезлаштириш учун у вакуумда олиб борилади.

Назорат саволлари:

1. Органик моддаларни тозалаш учун қандай усулларидадан фойдаланилади?
2. Қайси моддалар кристаллаш орқали тозаланилади?
3. Экстракция усули нимага асосланган?
4. Органик моддаларни қуриштириш учун қандай моддалардан фойдаланилади?
5. Қандай моддалар вакуумда ҳайдалади?

5. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ ФИЗИК КОНСТАНТАЛАРИНИ АНИҚЛАШ.

Органик моддаларни тозалигини аниқлаш усулларида бири бу уларнинг физик константаларини аниқлашдан иборат. Агар модда адабиётларда маълум бўлса, унинг физик катталиклари шу адабиётлардаги барча физик катталикларга мос келса бундай моддани тоза деб қабул қилиш мумкин бўлади. Асосий физик катталикларга суюқланиш, қайнаш ҳарорати, зичлиги, нурни синдириш кўрсаткичи ва бошқалар киради.

5.1. Суюқланиш ҳароратини аниқлаш.

Модда суюқлана бошлаган ва суюқланиб бўлган ҳароратлар оралиғи модданинг суюқланиш ҳарорати деб белгиланади.

Модда таркибида озгина аралашма бўлса ҳам суюқланиш ҳарорати анча пасайиб кетади. Агар модда тоза бўлса, у жуда кичик ҳарорат ($0,5-1^{\circ}\text{C}$) ҳам суюқланиб кетади. Баъзи органик бирикмалар маълум бир ҳароратда суюқланмайди.

$200-250^{\circ}\text{C}$ дан юқори ҳароратда суюқланувчи моддаларнинг суюқланиш ҳароратини латундан ясалган махсус блокда аниқланади.

Текширилаётган ва маълум моддаларни суюқланиш ҳарорати бир ҳиллигига ёки яқинлигига қараб идентификация қилиш ҳар доим ҳам тўғри бўлавермайди. Чунки ҳар хил моддалар бир хил ёки бирига яқин ҳароратда суюқланиш мумкин. Шунинг учун текширилаётган модда билан маълум модданинг бир хил эканлигини тўла исботлаш мақсадида улар аралашмасининг суюқланиш ҳарорати аниқланади. Агар бунда моддалар ҳар хил бўлса, улар бир-бирига нисбатан аралашма ҳисобланиб, уларнинг суюқланиш ҳарорати тоза модданинг суюқланиш ҳароратига нисбатан пасайиб кетади, агар моддалар бир хил бўлса, аралашманинг суюқланиш ҳарорати маълум модданинг суюқланиш ҳарорати билан бир хил бўлади. Демак суюқланиш ҳароратини аниқлаш билан текширилаётган модданинг

фақат тозалиги билинмай, уни олдиндан маълум бўлган модда билан бир хил эканлиги ҳам аниқланади.

5.2. Қайнаш ҳароратини аниқлаш.

Суюқ органик бирикмаларни идентификация қилишда ва тозалигини билишда уларни қайнаш ҳарорати аниқланади. Бунда оддий ҳайдаш асбобидан фойдаланилади. қайнаш ҳарорати аниқланиши керак бўлган модда истилганда унинг буғлари колбанинг юқори қисмига кўтарилиб термометрдаги симоб устунини кўтаради ва ҳарорат модданинг қайнаш ҳароратига етганда симоб устуннинг кўтарилиши тўхтайди. Агар модда тоза бўлса, ҳайдаш вақтида термометр доимо бир хил ҳароратни кўрсатиб туради. Бу ҳарорат шу модданинг қайнаш ҳарорати ҳисобланади. Агар ҳайдалаётган модда аралашма бўлса, унда ҳарорат бетўхтов кўтарилиб боради.

Модданинг қайнаш ҳароратига атмосфера босими сезиларли даражада таъсир қилади.

5.3. Зичликни аниқлаш.

Кўпинча суюқ моддаларни характерлашда зичлик ўрнига физикавий константалардан бири бўлган солиштирма оғирликдан фойдаланилади.

Зичлик жисм массасининг ҳажмига нисбатидир:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

бу ерда: m – масса грамм ҳисобида,

V – ҳажми см^3 ҳисобида.

Солиштирма оғирлик эса жисм оғирлигининг ҳажмга нисбатидир.

$$\gamma = \frac{G}{V} \quad \text{бу ерда } G - \text{ жисм оғирлиги грам ҳисобида } V - \text{ ҳажми } \text{см}^3$$

ҳисобида.

Амалда моддалар кўпинча нисбий зичлиги билан характерланади: маълум ҳажмдаги жисм массасини худди шундай ҳажмдаги 4°C ли сув массасига нисбати нисбий зичлик деб аталади.

Суюқликнинг нисбий зичлигини аниқлашда пикнометр, Мор тарозиси ва турли ареометрлардан фойдаланилади.

Одатда модданинг нисбий зичлигини 4°C даги сувнинг оғирлигига нисбатан ҳисоблаш қабул қилинган, у тахминан 1 гр/см^3 га тенгдир.

Лаборатория иши №1

1. Этил спирти.

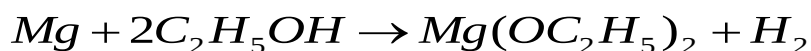
Оддий спирт –ректификат таркиби 95,6% этанол ва 4,4% сувни ташкил этади. Бундай таркибга эга бўлган азеотропли аралашма ҳайдаш колонкасида ҳайдаб олинади. Махсус метод бўйича спиртни таркиби сувсизлантирилади. Таркибидаги бензол билан ҳайдалган азеотропли аралашма таркибида ҳам озроқ миқдорида бензол бўлади. Лаборатория шароитида ректификатни сувсизлантиришни бир неча усуллари мавжуд. 99,5% этил спиртни кальций оксиди билан узоқ қайнатиб тайёрланади. 1-2 соат аввал электр печида техник кальций оксидни куйдириб олинади ёки темирли идишда газ горелкасида куйдириб олинади.

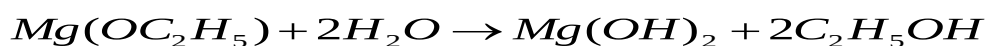
2 литрли шиша колбага қуйилган 1 литр 95,6% ли спиртга 250 грамм кальций оксиди солинади. Кальций оксиди билан тўлдирилган трубкани қайтарма совитгичга ўрнатилган ҳолда аралашма 6 соат мобайнида қайнатилади. Спирт совитилгандан сўнг сувсиз эритувчиларни ҳайдаш асбобида спирт ҳайдаб олинади. Шу йўли билан олинган спирт 99,5 фоизга тенг бўлади.

Кейинги сувсизлантириш эса турли хил методлар ёрдамида амалга ошириш мумкин.

Магний ёрдамида сувсизлантириш.

Бу метод спирт билан реакцияларга асосланган. Ҳосил бўлган спирт таркибидаги сувни ҳосил бўлган магний алкоголятининг гидролизланиши натижасида боғлаб олади.





Хлор кальцийли трубка билан беркитилган ва қайтарма совиткич ўрнатилган 1,5 литр ҳажмли юмалоқ тубли колбага 75-100 мл 99,5% этил спирт қуйилади, 5 грамм майдалаб олинган магний ва 0,5 грамм йод солинади. Совитилган ҳолда ёки озгина қиздирилганда водород ажралиб чиқишни бошлайди. Магнийни тўлиқ эриб кетгунга қадар аралашмани қиздирилади. Реакцияни тезлатиш учун қўшимча миқдорда 0,5 грамм йод қўшилади. Лекин, қўшилган йоднинг умумий миқдори 1 граммдан ошмаслиги керак. Ҳамма қўшилган магний тўлиқ эриб кетгандан сўнг, колбага қайтарма совиткич орқали 99,5 фоизли этил спирtdан 900 мл ва аралашма 30 минут давомида қайнатилади. Сўнгра спирт ҳайдаб олинади. Бу вақтда йиғгич кальций хлорли трубка билан беркитишни эсдан чиқармаслик керак. 25 мл атрофидаги ҳайдаб олинган спиртни ташлаб юборилади. Юқорида кўрсатилган метод бўйича 99,95 % ли этил спирт олиш мумкин.

Назорат саволари:

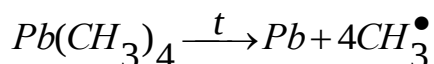
1. Қандай катталиклар органик моддаларни физик константаларига киради?
2. Моддаларни суюлтириш ва қайнатиш ҳарактерларини аниқлашда қандай жихозлар қўлланилади?
3. Органик моддаларни зичлиги қандай аниқланади?

6. АЛИФАТИК ҚАТОРДА РАДИКАЛ ОММАЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Ковалент боғнинг гамолитик узилиши натижасида кимёвий жихатдан реакцияга кириши қобилияти кучли бўлган заррачалар ҳосил бўлади. Улар битта жуфтлашмаган электронга эга бўлган, атомлар ёки молекулалар бўлиб, эркин радикаллар деб аталади. Радикаллар ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларга радикал алмашиниш реакциялар (S_R) дейилади.

6.1. Радикалларни ҳосил қилиш усуллари ва барқарорлиги.

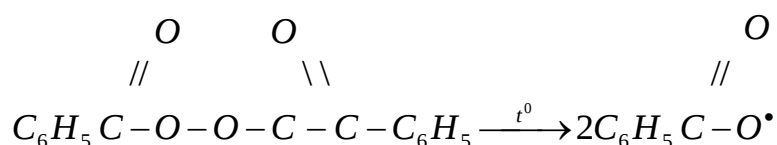
Эркин радикалларни бир неча усуллар билан ҳосил қилиш мумкин. Биринчи марта 1929 йили Панет радикалларнинг ҳосил қилиш ва ўрганиш мумкинлигини аниқлаган. У металлоорганик бирикма $Pb(CH_3)_4$ ни юқори ҳароратда парчалаб, метил радикалини ҳосил қилган



Эркин радикал ҳосил қилишни қуйидаги усуллари мавжуд:

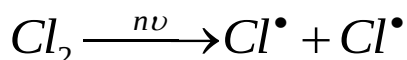
а) Моддаларни қиздириш йўли билан (термик усул) эркин радикаллар ҳосил қилиш.

Кимёвий моддалар таркибидаги боғлар тузилишига қараб турли ҳароратларда радикал узилишига учрайди.



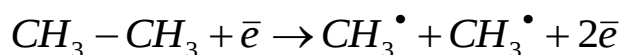
2. Моддаларга ёруғлик нури таъсир эттириб эркин радикаллар ҳосил қилиш (фотолиз).

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



3. Нурланишлар таъсирида эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши.

Кимёвий боғлар моддалар ^{60}Co манбаидан чиқаётган γ -нурлар билан нурлантирилганда ҳам гомолитик тарзда узилади. γ -нурларнинг энергияси жуда катта бўлганлиги учун у деярли барча кимёвий боғларни гомолитик тарзда узади:



бу ерда $\bar{e}$ - γ -нурлар таъсирида ҳосил бўладиган энергияга бой электрон.

4. Моддаларни механик майдалаш билан эркин радикаллар ҳосил қилиш.

Механик энергия ёрдамида боғларни узиш мумкин. Ультратовуш ёрдамида тебранишлар, жуда тез аралаштириш, тебранма тегирмонларда майдалаш органик модда молекула боғларини радикал парчалашга олиб келади.

Боғларни механик энергия ёрдамида радикал ҳосил қилиб парчалашга механокимё деб юритилади.

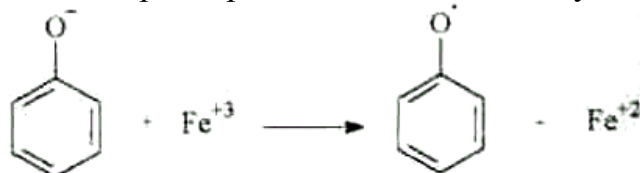
5. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари натижасида эркин радикалларни ҳосил бўлиши.

Кимёвий бирикмаларга оксидловчиларнинг, қайтарувчиларнинг таъсир қилиши ёки электролиз вақтидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида ҳам эркин радикаллар ҳосил бўла олади.

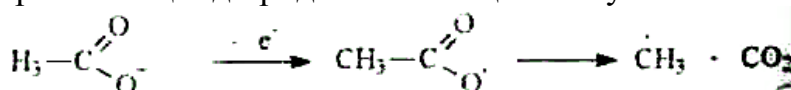
1) Қайтарувчи таъсирида радикалнинг ҳосил бўлиши.



2) Оксидловчи таъсирида радикалнинг ҳосил бўлиши.

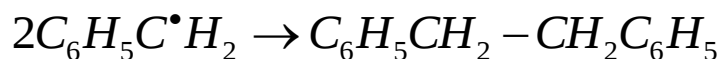


3) Электролиз вақтида радикалнинг ҳосил бўлиши.

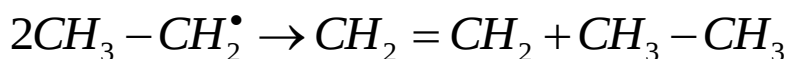


Турли усуллар билан ҳосил бўлган радикаллар:

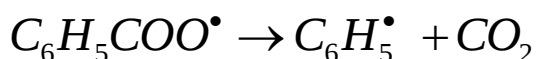
1) Рекомбинацияланиш:



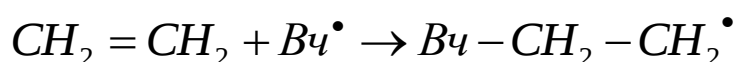
2) Диспропорцияланиш:



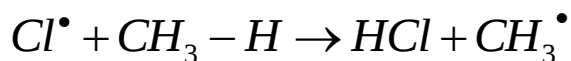
3) Бошқа радикалга айланиш:



4) Қўш боғга бирикиш:

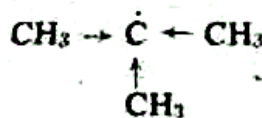
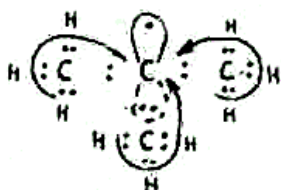


5) Алмашиниш:



реакцияларига кириши мумкин.

Тармоқланган занжир тутган радикаллар энг барқарордир, чунки улардаги жуфтлашмаган электрон бошқа атом ва гуруҳларнинг индукцион ҳамда фазовий эффектлари таъсирида делокаллашган.



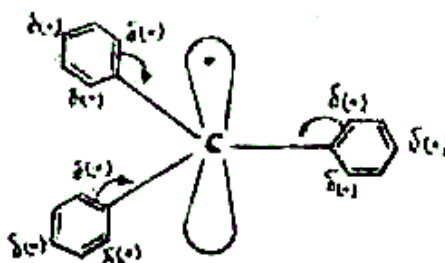
Радикалларнинг қарорлиги қуйидаги тартибда ортиб боради.



радикалнинг қарорлиги уни жуфтлашмаган электронини молекуланинг қолган қисми билан қанчалик таъсирида эканлигига боғлиқ.

Аллил ва бензил радикаллари осон ҳосил бўлади ва турли реакцияларга яхши киришади. Улар оддий эркин алкил радикалларга қараганда ҳам қарорли, улар узоқроқ вақт давомида мавжуд.

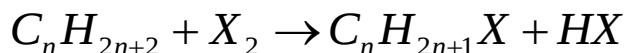
Трифенилметил – радикал аллил ва бензил-радикалларга нисбатан ҳам барқарордир. Агар жуфтланмаган электрон тутган углерод атомида бензол халқасини сони қанча кўп бўлса радикал шунча барқарордир. Трифенил метилрадикалнинг жуфтлашмаган электрони учта бензол халқасининг π -электронлари билан тасирланиши ҳисобига делокаллашган.



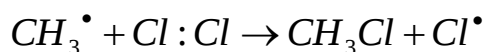
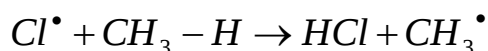
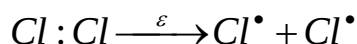
Умуман эркин радикаллар қанча кўп барқарор бўлса, улар шунча осонроқ ҳосил бўлади. Аммо радикалнинг барқарорлиги ошган сари, унинг реакция қобилияти пасаяди. Кўпинча, ўрин босарларнинг мезомер эффекти таъсирида радикалларнинг барқарорлиги ошади.

6.2. Радикал алмашиниш реакциялари.

Алифатик қатор углеводородлари учун характерли бўлган радикал алмашиниш реакцияларига тўйинган углеводородларни галогенлаш мисол бўлади. Реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин.



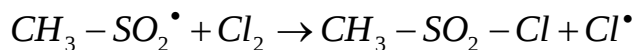
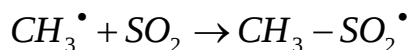
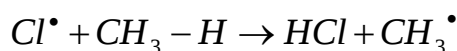
Галлогенлашга хлорлаш, бромлашлар мисол бўла олади.



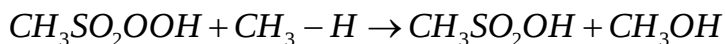
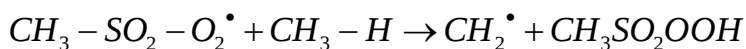
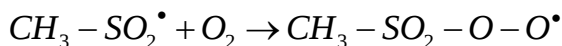
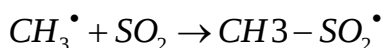
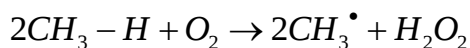
бромлаш реакцияси ҳам юқоридаги механизмда боради.

Бундан ташқари, муҳим бўлган радикал алмашиниш реакцияларига сульфохлорлаш, сульфооксидлаш, оксидлаш, нитролаш, нитрозлаш, хлор карбониллаш ва бошқалар мисол бўлади.

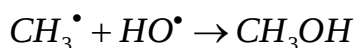
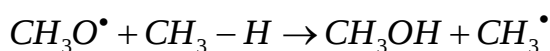
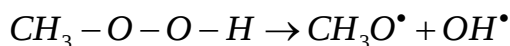
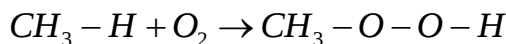
Сульфохлорлаш:



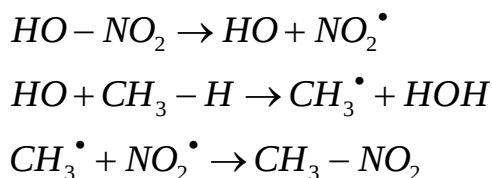
Сульфооксидлаш:



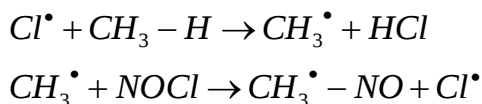
Оксидлаш:



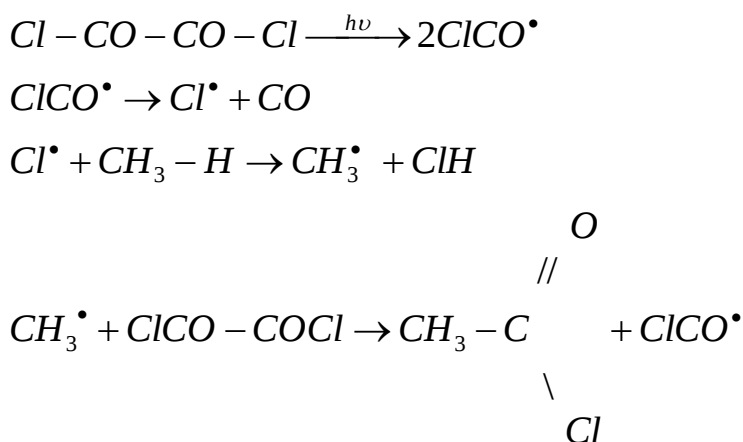
Нитролаш:



Нитрозалаш:



Хлоркарбониллаш:



Назорат саволлари:

1. Қандай реакцияларга радикал алмашиниш реакциялари дейилади?
2. Реакцияни қандай ҳосил қилади?
3. Реакцияни барқарорлиги нималар боғлиқ?
4. Радикал занжирли реакцияларга қандай реакциялар киради?

7. НУКЛЕОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

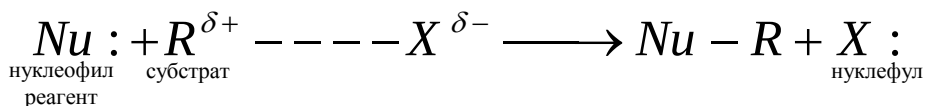
Нуклеофиль алмашиниш реакцияси органик кимёда жуда кенг тарқалган реакция тури бўлиб, органик моддалар синтезида кўп ишлатилади.

Тўйинган углерод атомида борадиган нуклеофиль алмашиниш реакцияси ҳозирги даврда батафсил ўрганилган.

7.1. Нуклеофиль алмашиниш реакция механизми.

Тўйинган углерод атомидаги нуклеофил алмашиниш реакцияси деб, sp^3 гибридланган углерод атомидаги нуклеофил ўринбосар X ни

(қисман манфий зарядланган атрофида электрон зичлик катта бўлган Х ўринбосарни) нуклеофил реагент – Nu: (манфий зарядли Nu: заррача ёки лоақал битта бўлинмаган электрон жуфтига эга бўлган нейтрал Nu: молекула) томонидан алмашилишга айтилади. Умумий ҳолда реакция қуйидагича ёзилади.



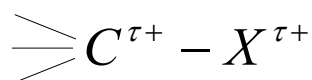
Нуклеофил реагентлар деб, тақсимланмаган электрон жуфтини ёки қутбли боғнинг иккита боғловчи электронини осон бериб, электрофил билан боғ ҳосил қиладиган электронодонор хоссага эга бўлган заррачага айтилади.

Нуклеофил атомининг турига қараб, нуклеофил реагентлар классификацияланади.

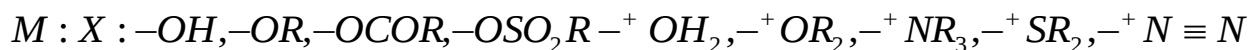
1. H – нуклеофиллар – $H:^-$ (гидрит иони), $Li^K AlH_4^-$, $Na^K BH_4^-$.
2. N – нуклеофиллар – $R_2\ddot{N}:^- M_e^3$ (метал оксидлари ва уларнинг хоссалари), $R_3N:$, $R_2\ddot{N}H$, $R\ddot{N}H_2$, $:NH_3$
3. C–нуклеофиллар – $R:^- M^K$ (карбониллар), $R^{a-} - M^{\tau+}$ (металлорганик бирикмалар), алкенлар, алкадиенлар, аренлар.
4. S – нуклеофиллар $H:\ddot{S}:^- M^+$, $R:\ddot{S}:^- M^+$, $H-\ddot{S}-H$, $R-\ddot{S}-R$
5. P – нуклеофиллар – R_3P .
6. Галлогенид ионлар - $:\ddot{F}:^- M^+$, $:\ddot{Cl}:^- M^+$, $:\ddot{Br}:^- M^+$, $:\ddot{I}:^- M^+$

Субстрат қутбланган молекулалар бўлиб, таркибида мусбат зарядланган реакция марказига эга бўлган алкилгалогенидлар, моноалкил-сульфатлар, толуол сульфокислоталар ва бошқа бирикмалар киради.

Алмашинадиган ўринбосарлар (X) электронакцентор хоссага эга бўлиши керак. Шунга кўра C-X боғ қутбли бўлади ва углерод атоми электрофил, яъни қисман мусбатланган бўлади.



Нуклеофил реагент Nu : мана шу қисман зарядланган углерод атомига ҳужум қилади. Алмашинадиган X гуруҳ зарядсиз ёки мусбат зарядли ўринбосар бўлиши мумкин.



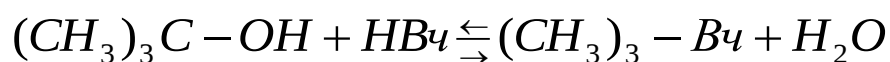
Эски боғнинг ($R-X$) узилиши ва янги боғнинг ($R-Nu$) ҳосил бўлиши синхрон ёки асинхрон, яъни бир вақтда ёки кетма-кет содир бўлишига қараб нуклеофил алмашинишининг икки хил идеал механизми бўлиши мумкин.

1) Асинхрон механизм, карбокатионли механизм, мономолекуляр нуклеофил алмашиниш S_N1 механизм. Бу механизм «тортиб олиниш-бирикиш» механизми деб ҳам аталади.

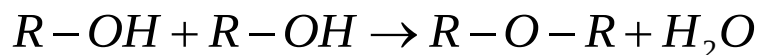
2) Синхрон механизм, бимолекуляр нуклеофил алмашиниш, S_N2 механизм.

Нуклеофил алмашиниш реакцияларига спиртлардан галлогеналканларни олиш ва уларнинг турли хил реакциялари мисол бўла олади.

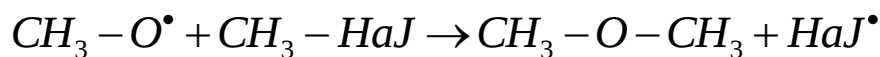
Энг оддий нуклеофил алмашиниш бу спирт ва водород галлогенидларнинг ўзаро таъсири натижасида спирт гидроксил гуруҳининг галлогенга алмашиниш реакциясидир.



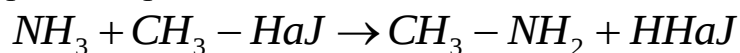
Оддий эфирларни олиш.



Вильялесон усули бўйича оддий эфир олиш.



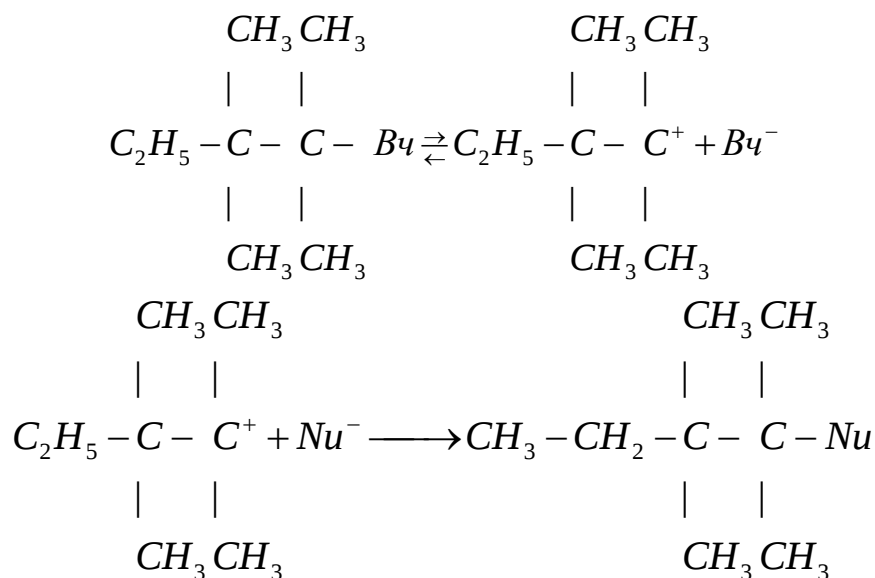
Амино бирикмалар олиш.



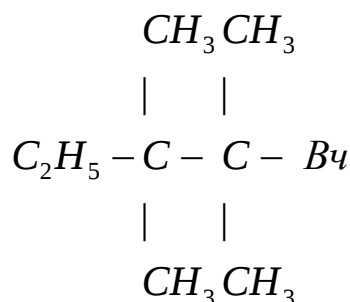
7.2. S_N1 – реакциялари.

Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциялари, белгиси S_N1 .

S_N1 реакция икки босқичда, яъни асинхрон тарзда кетади. Реакциянинг биринчи босқичда карбонатион ҳосил бўлади, иккинчи босқичда эса карбонатион нуклеофил реагент билан реакцияга киришади. S_N1 реакциясининг схемасини қуйидагича кўрсатиш мумкин.



Маҳсулотни белгиловчи босқич.



Секинлик билан диссоциаланади ва шу босқич реакциянинг умумий тезлигини белгилайди. Шунинг учун реакция маномолекуляр.

S_N1 -реакцияси қуйидаги ўзига хос хусусиятларга эга:

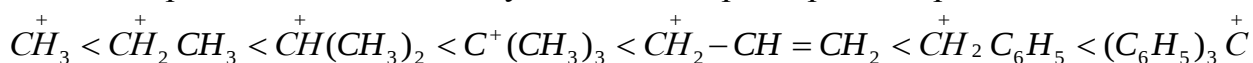
1) Реакция тезлигини белгиловчи оралиқ ҳолатда фақат битта модда $R-X$ иштирок этади ва унинг ҳосил бўлишида Nu^- нинг иштироки бўлмайди.

2) Карбокатионни реакцияга киришувчан, фаоллиги юқори бўлган нуклеофиллар, масалан, N_3^- , SCN^- , HaJ^- ва бошқаларни қўшиш билан аниқлаш мумкин, чунки карбокатион мана шу нуклеофиллар билан реакцияга киришиб, тегишли маҳсулотлар ҳосил қилади.

3) Реакцион марказдаги углерод атоми оптик фаолликка эга бўлган бирикмалар рацематланишга учрайди, яъни оптик фаоллигини йўқотади.

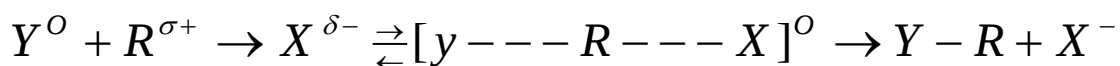
4) S_N1 реакциясининг тезлиги карбокатионнинг қарорлилиги ортиши билан ортади. Карбокатионнинг қарорлилиги ички (ўринбосарларнинг қутблантирувчи таъсири) ёки ташқи (эритувчининг таъсири) таъсир туфайли ортиши мумкин.

S_N1 реакцияни тезлиги қуйидаги қаторда ортиб боради.

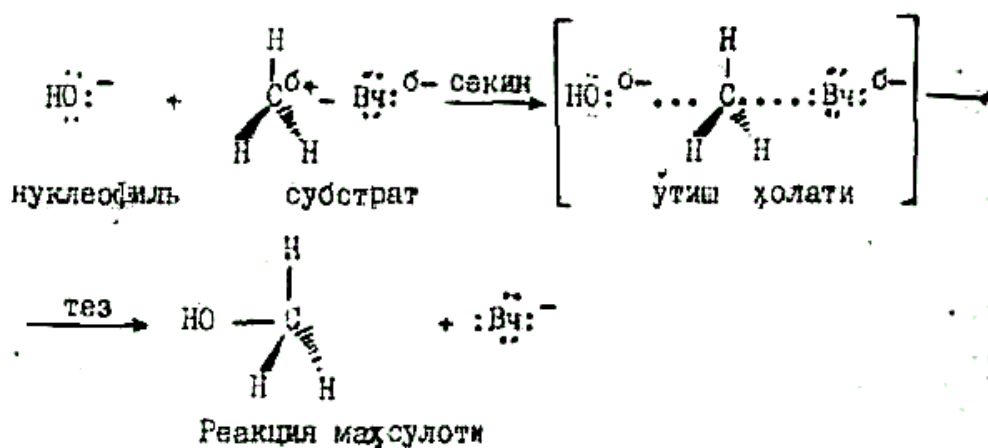


7.3. S_N2 реакциялар.

S_N2 нуклеофил алмашилиш реакцияси бир босқичда синхрон тарзда содир бўлади ва субстрат ҳам, реагент ҳам тезликни белгиловчи босқичда иштирок этади. Шу босқисда оралик (ўтиш) ҳолати вужудга келади.



Бирламчи галоген алканларнинг нуклеофил алмашилиш реакцияси S_N2 механизмда боради. Бунга метилбромидни ишқорнинг сувли эритмаси билан реакцияси типик мисол бўлади.



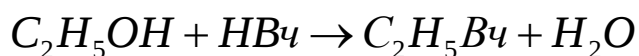
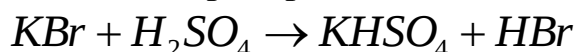
реакция маҳсулоти реакциянинг умумий тезлиги метилбромид ва ишқорнинг концентрациясига тўғри пропорционал

$$\mathcal{J} = k[CH_3Br][OH^-]$$

Реакция икки хил заррачаларнинг ўзаро тўқнашуви натижасида боради. Нуклеофил реагент – гидроксил анион субстрат метилбромид молекуласининг мусбат зарядланган марказига электростатик жиҳатдан жуда қулай бўлган ва чиқиб кетадиган бром анионига қарши томондан

ҳужум қилади. Гидроксил анион маълум бир масофадан бошлаб, субстрат молекуласининг мусбат зарядланган марказига электростатик жиҳатдан жуда қулай булган ва чиқиб кетадиган бром анионига қарши томондан ҳужум қилади. Гидроксил анион маълум бир масофадан бошлаб, субстрат молекуласининг мусбат зарядланган маркази билан таъсирлаша бошлайди. Бир вақтнинг ўзида углерод ва бром атомлари орасидаги масофа узая боради. Эски боғ бутунлай узилмасдан янгиси тўлиқ ҳисоб бўлмасдан вужудга келган ҳолатга «ўтиш» ҳолати дейилади. Ўтиш ҳолатига реакцияга киришаётган системанинг максимал энергияси тўғри келади (фаоллаштириш энергияси). Янги модда – CH_3OH ҳосил бўлиш жараёнидаги системанинг энергияси, реагент-гидроксил анион ва субстрат CH_3Br бир-биридан йироқда бўлгандаги дастлабки энергия қийматидан кичик бўлади.

Лаборатория иши № 2.



РЕАКТИВЛАР

Этил спирти – 110 гр.
Калий бромид – 119 гр.
 H_2SO_4 – d 1,84 280 гр.
Натрий бикарбонат
 CaCl_2 сувсиз

ЖИҲОЗЛАР

Юмалоқ тубли колба 1-литр.
Ажратувчи воронка 250 мл
Томчиловчи воронка 100 мл
Алонж – 150 мл
Ҳайдаш колбаси – 150 мл
Либих совутгичи
Конуссимон колба
Қумли ҳаммом

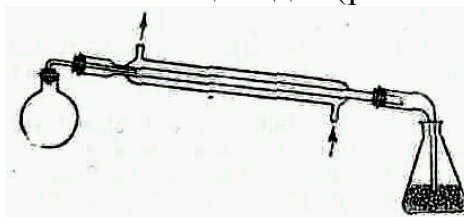
Ишнинг бориши.

Юмалоқ тубли колбада 260 грамм концентрланган сульфат кислота билан 110 грамм этил спиртни аралаштирилади. Колбани сув билан совитиб бир вақтни ўзида аралашмага 80 грамм музлив сув сўнгра майдаланган калий бромид қўшилади. Колбани эгилган най ёрдамида Либих совитгичи билан уланади ва аралашмани қумли ҳаммомда тез истилади. Бромли этил ажралади. Унинг қайнаш ҳарорати жуда паст (38-

39⁰С) бўлганлиги сабабли, жуда узун совитгич қўллаш лозим. Совитгични бир тарафига алонжни кийдирилади ва йиғгични ўрнатилади. Этил бромид сув қатламини тагида йиғилади. реакцияни совитгичдан суюқ сувда эримайдиган бромли этил оқими тўхтагунга қадар давом эттирилади. Дистиллятни сув билан бирга ажратиш варонкасига олинади ва пастки бромли этил қатламини 250 мл ҳажмли конуссимон колбага олинади. Колбани музли идишга жойлаштирилади ва чайқатган ҳолда томчилаб сульфат кислота қўшилади. Бу билан реакция жараёнида ҳосил бўлган эфирдан маҳсулот тозаланади. Бу жараён иссиқлик ажралиши билан кетади ва шунинг учун кислотани аста секин қўшиш лозим ва аралашмани совитиб турилади. Сульфат кислотани (10 грамм) колбадаги суюқлик қатламларга ажралгунча қўшилади. Колбадаги аралашмани ажратувчи варонкага қуйилади. Кислотали қатлам ажралади ва бромли этилни кетма–кет ювилади. Ювишда натрий бикарбонат суюлтирилган эритмаси билан сувдан фойдаланилади ва кальций хлор остида қурилади.

Маҳсулотни кичик ҳайдаш колбасида ҳайдалади. Совитгични бир томонига ёнида чиқарувчи найи бўлган бўлган алонж кийдирилади ва шу чиқарувчи най орқали пробка билан йиғгичга уланади. Бромли этил 38-39⁰С да қайнайди.

Унум 89-94 граммни ташкил қилади. (расм-20)



20-расм. Этилбромид ҳайдаб олиш
учун мослама

Назорат саволлари:

1. Нуклеофиллар деб нимага айтилади?
2. S_n1 реакциялар неча босқичдан иборат?
3. Нима учун S_n1 реакцияда актив моддалардан рацематлар ҳосил бўлади?
4. S_n2 реакцияда қандай ҳолатга ўтиш ҳолат дейилади?

5. S_{n1} ва S_{n2} реакцияларига таъсир қилувчи омилларга нималар киради?

8. ЭЛЕКТРОФИЛ БИРИКИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Электрофил бирикиш деб, мусбат зарядланган заррачаларнинг алкен молекуласига ҳужуми билан борадиган реакцияларга айтилади.

Электрофил реагентлар деб, ўзининг шериги билан унинг электрон жуфти ҳисобига боғ ҳосил қиладиган, электроноакцентор хоссасига эга бўлган мусбат зарядланган заррачаларга айтилади.

Электрофил реагентларга бўш орбиталга эга бўлган эркин катионлар, ион жуфтлар, кучли қутбланган ва осон ионларниши мумкин бўлган нейтрал бирикмалар киради.

Н-электрофил - $H^+ X^-$ ($H^+ J^-$, $H^+ Br$, $H^+ Cl^-$ кучли кислоталар).

С-электрофил $R_3C^+ X^-$ (карбокатионлар), кучли қутбланмаган боғ тутган бирикмалар $R_3C^{\alpha+} - X^-$, хинонлар (электронга мойиллиги кучли).

В – электрофил - BF_3 , BCl , BR_3

О – электрофил - $R - O^{\delta+} - X^{\delta-}$, $R - O - O - R$ (пероксид)

Н – электрофил - $NO^+ X^-$ (нитрозоний тузлар) $NO_2^+ X^-$ натрий тузлар.

С – электрофил - $R - S^{\delta+} - X^{\delta-}$, $HSO_3^+ X^-$, SO_3^+

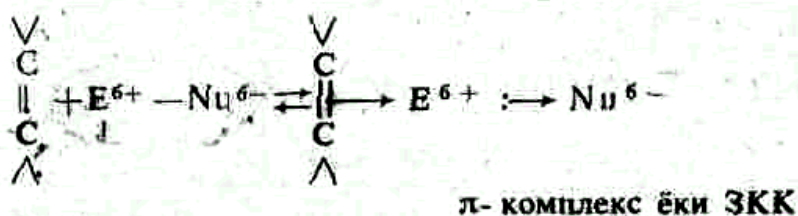
Галлогенлар – F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ,

Ме электрофил – $FeCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$

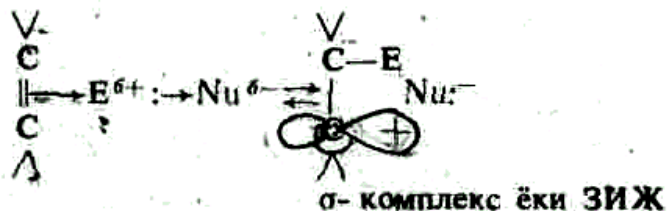
8.1. Электрофил бирикиш реакцияларни механизми ва босқичлари.

Алкен молекуласининг π -боғи осон қутбланади ва электрофил реагентлар ҳужуми учун жуда қулай. Алкенлар электронодонор ёки нуклеофил хоссага эга бўлган бирикмалардир. Алкенларни электрофил реагентлар билан реакцияси қуйидаги босқичлар орқали боради.

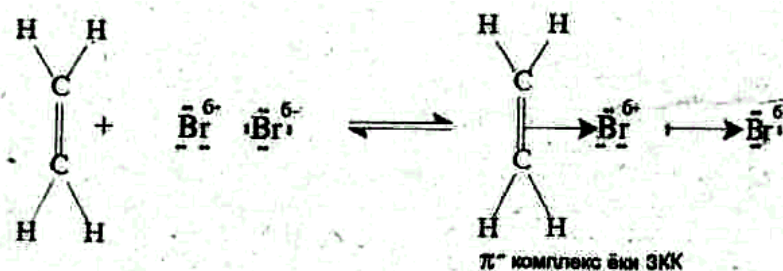
а) Алкен қўш боғининг π -электронлари билан электрофил реагентнинг бўш 2р орбиталари орасида ўзаро таъсирлашишидан π -комплекс (ёки заряд кўчган комплекс - ЗКК) ҳосилбўлади



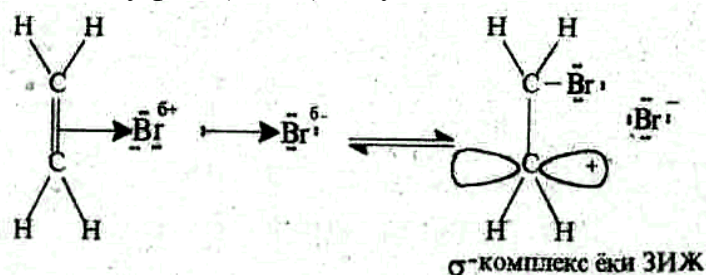
б) Электрофил π-боғнинг иккита электронини тортиб олиб, σ-комплексга (зич ион жуфти - ЗИЖ) ўтади.



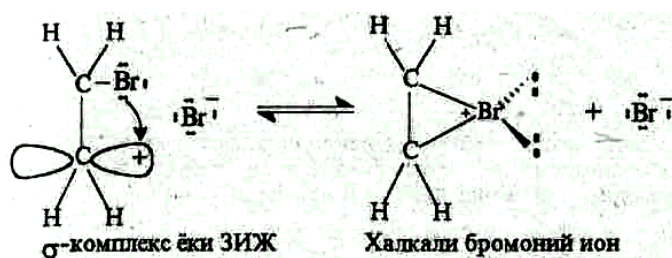
1) Бром молекуласининг қисман мусбат зарядланган қисми алкеннинг π-боғи билан таъсирланиб, π-комплекс ёки заряд кўчган комплекс ЗКК ҳосил бўлади.



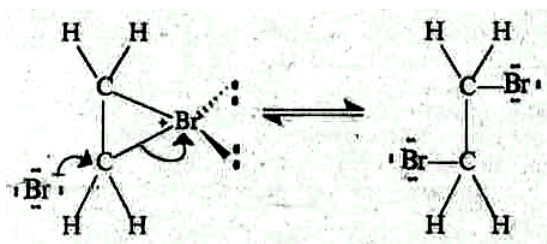
2) Электрофил - Br^{6+} π-боғнинг электрон жуфтini тортиб олиб, σ-комплекс ёки зич ион жуфти (ЗИЖ) га ўтади.



3) σ-комплекс (ЗИЖ) бром атомининг тақсимланмаган электрон жуфти sp^2 -гибридланган углерод атомининг бўш орбитаси билан таъсирлашади ва халқали бромоний ионни ҳосил қилади.

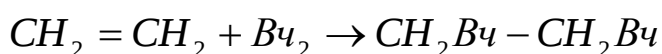
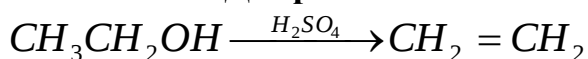


6) Нуклеофил бром анион халқали броминий ионга қарши томондан ҳужум қилади ва транс бирикиш кетади.



ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ № 3.

Дибромэтан.



РЕАКТИВЛАР

Этил спирти – 125 гр.
 H_2SO_4 (d-1.84)–270 гр.
 Br_2 – 160 гр.
 Кум – 60 гр.
 NaOH , CaCl_2 сувсиз

ЖИҲОЗЛАР

Юмалоқ тубли колба 3-литр.
 Томчиловчи воронка 250 мл
 Ювиш идишлари 3 та 200 мл
 3та оғизли идиш
 ажратиш воронкаси – 250 мл Т
 шаклли найча ҳайдаш колбаси- 250
 мл
 Либих совутгичи
 Конуссимон колба – 250 мл

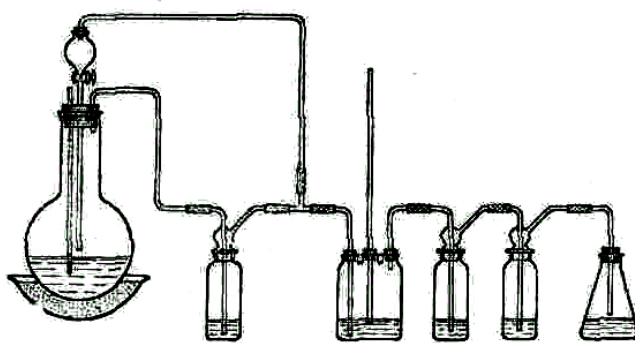
Ишнинг бориши.

Этил спиртнинг этиленгача дегидродациясини юмалоқ тубли колбада олиб борилади. Унга пробка орқали томчилайдиган варонкага узун найчаси билан бирга термометр ва этиленни олиб кетиш учун эгилган найча ўрнатилган бўлади. Олиб кетиш найчасини концентрланган сульфат кислотали идиш билан уланади. Бу ерда ҳосил бўлган этиленни спирт ва эфир буғларидан тозаланади. Бу идишни совуқ сувга солинади. Сульфат кислота билан ювилган газ 4 Н натрий ишқори эритмаси тутган 3 оғизли идишга тушади. Бу ерда олтингугур (II)-оксиди юттирилади. Идишнинг ўртадаги оғзига 50 см ли шиша найини ўрнатилади. Унинг пастки томони эритмага тушган бўлади. Ювадиган идиш ва 3 оғизли идиш Т шаклли най билан уланади. Унинг уч томони эгилган най орқали томизиш варонкаси билан уланади.

Тозаланган этиленни бром билан тўлдирилган Дрексел идишларидан ўтказилади. 160 грамм бром тортилади ва иккала идишга тенг миқдорда

қўшилади. Буғланганда бром сарфини камайтириш учун ҳар бир идишга бром тепасидан оз миқдорда сув қуйилади. Иккала бромли идишларни совуқ сувга жойлаштирилади ва реакция вақтида сувни бир неча марта алмаштириб турилади. Бром буғлари 2 Н натрий ишқори этирмаси билан юттирилади. Конуссимон колбани иккинчи идиш билан най орқали уланади. Колбага 60 грамм қум, 25 грамм этил спирти ва 150 грамм концентрланган сульфат кислота қўшилади. Колбани қум ҳаммомида қиздирилади ва бунда реакцион аралашма ҳарорати 160°C дан ортмаслиги керак. Аста-секин томчилаш воронкасида спирт ва кислота аралашмасида қўшилади. Аралашмани қўшиш тезлигини шундай созлаш керакки газ пуфакчалари суюқлик қатламидан битта битта ўтиши керак, лекин бир оқимда ўтмаслиги керак. 2-2,5 соатдан кейин 1 идишдаги бром этиленга тўлиқ бирикади. Буни эритмани рангсизланишидан билинади. Сўнгра бундан кейин 2 идишдаги ранг ҳам йўқолади. Реакциялар тўхтатилади. Нам дибромэтанни ажратиш воронкасига жойлаштирилади. Сув билан сўнг тўлиқ ранги йўқолгунча натрий ишқори билан ювилади бир неча маротаба. Маҳсулотни кальций хлор остида қуритилади ва ҳайдалади. Қайнаш ҳарорати $130-131^{\circ}\text{C}$.

Унум 125-150 граммни ташкил этади.



21-расм. Дибромэтан олиш учун мослама

Назорат саволлари:

1. Қандай реакция электрофил бирикиш реакциялари дейилади?
2. Электрофил бирикиш реакцияларининг қандай босқичлари бор?
3. ЗКК деб нимага айтилади?

9. АРОМАТИК БИРИКМАЛАРДА ЭЛЕКТРОФИЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

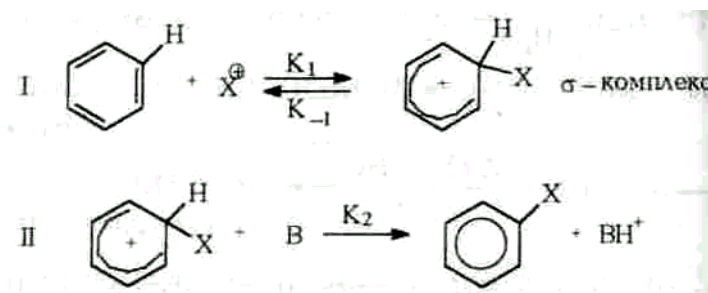
Ароматик бирикмалар органик бирикмалар орасида энг кўп тарқалган синф бирикмалари ҳисобланиб, назарий ва амалий жиҳатдан муҳим бирикмалар ҳисобланади. Уларнинг ҳосилаларини янада кўпайтириш мақсадида улар асосида турли реакцияларни амалга ошириш мумкин. Бундай реакцияларга мисол қилиб электрофил ва нуклеофил алмашилиш реакцияларини келтириш мумкин.

9.1. Ароматик углеводларнинг электрофил алмашилиш реакциялари

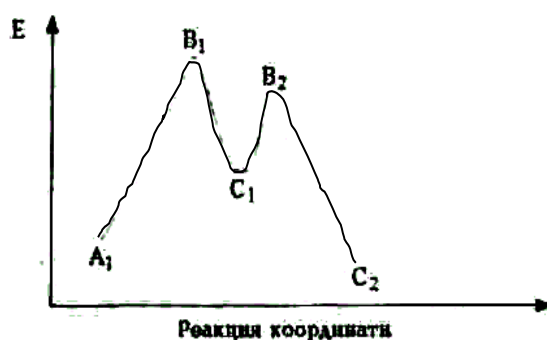
Ароматик углеводларнинг электрофил реагентлар билан реакциясининг натижаси—алмашилишдир. Электрофил реагент одатда протоннинг ўрнини олади. Аммо баъзи ҳолларда Br^- , OH^- , SO_3H каби гуруҳлар ҳам электрофил реагент томонидан сиқиб чиқарилади. Ароматик ядродаги водороднинг электрофил алмашилиши реакцияларига қуйидаги мисолларни келтириш мумкин:

1. $\text{Ar} - \text{H} + \text{HaJ}_2 \xrightarrow{\text{каб}} \text{Ar} - \text{HaJ} + \text{HNaJ}$ галлогенлаш, бу ерда $\text{HaJ}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ ва J_2
2. $\text{Ar} - \text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ar} - \text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ сулфолаш.
3. $\text{Ar} - \text{H} + \text{HONO}_2 \longrightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ нитролаш.
4. $\text{Ar} - \text{H} + \text{R} - \text{HaJ} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar} - \text{R} + \text{HaJ}$ Фридель – Крафтс реакцияси бўйича ациллаш.
5. $\text{Ar} - \text{H} + \text{RCOH} - \text{HaJ} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar} - \text{CO} - \text{R} + \text{HNaJ}$ Фридель – Крафтс реакцияси бўйича ациллаш.
6. $\text{Ar} - \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{MeXl}_3} \text{Ar} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ хлорметиллаш.
7. $\text{Ar} - \text{H} + \text{R}_2\text{H} - \text{CH} = \text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{POCl}_3} \text{ArCHO}$ Вильсмейер реакцияси.

Ароматик ядрода содир бўладиган электрофил алмашилиш учун икки босқичли механизм ва $\text{S}_{\text{E}}2$ белги қабул қилинган.

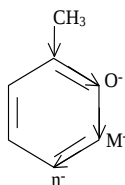


π -комплекс тез ҳосил бўлгани учун у умумий реакция тезлигига таъсир қилмайди. Реакциянинг энергетик диаграммаси қуйидаги кўринишга эга.



9.2. Электрофил алмашиниш реакцияларида ароматик ядродаги ўринбосарлар таъсири. 1- ва 2-тур ориетантлар.

I гуруҳ ўринбосарлари бу гуруҳга индукцион таъсир (ҚJ) -М кўрсатувчи гуруҳлар киради. Булар алкил (R) гуруҳларидир. Бензол ҳалқасида алкол гуруҳ бўлган вақтда ядродаги ҳолатларнинг реакция қобилияи қуйидаги тартибда камайиб боради: о->м->п- бунга сабаб алкил гуруҳ, масалан, метил (CH₃) бензол ядроси томон электронларни силжитиб, ядродаги электрон зичлики оширади. Бу таъсир масофа узоқлашган сари камайиб боради. Электрофил реагентнинг ҳужум қилиш эҳтимоллиги ҳам шу қаторда камайиб боради.



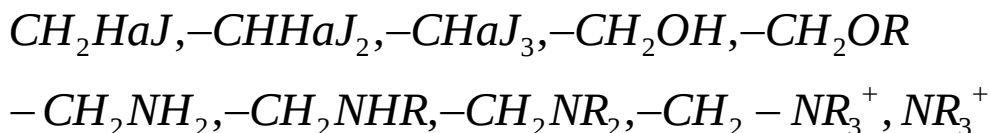
Аммо амалда толуол ядросидаги алмашинишда, асосан орта ва пара изомер маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бунда пара изомер кўпинча кўпроқ бўлади. Бунга сабаб алкил гуруҳларининг мусбат индукцион таъсиридан

ташқари мусбат σ , π -мезомер таъсирининг (гиперконъюгациянинг) мавжудлигидир.

Толуол ядросидаги орта ҳолатда алмашишниш кўп бўладиган ҳоллар ҳам мавжуд. (М: сирка кислотаси эритмасида хлорлаш, NOBrKHCIO_4 таъсирида бромлаш). Бундай ҳолларда кўпроқ фазовий таъсир роль ўйнайди. – кириб келаётган реагентнинг ҳажми қанчалик кичик бўлса, орта ҳолатдаги алмашишниш шунчалик кўп бўлади. Табиийки бензол ҳалқасид а этил, изопропил, учламчи бутил гуруҳлар бўлган вақтда ҳам фазовий таъсир туфайли толуолдан учламчи бутилбензолга томон О– ҳолатда алмашишниши маҳсулотнинг миқдори камайиб боради. Бунга сабаб алкил гуруҳининг ҳажми ортиб борган сари О-ҳолат фазовий жиҳатдан тўсилади. Реагентнинг ҳажми ортиб борган сари толуол ядросидаги алмашишнишда О–изомернинг миқдори камайиб боради.

II – гуруҳ ўринбосарлари.

Бу гуруҳга манфий индукцион таъсир (-J), ҚМ берувчи ўринбосарлар кирази. Улар қуйидаги ўринбосарлардир

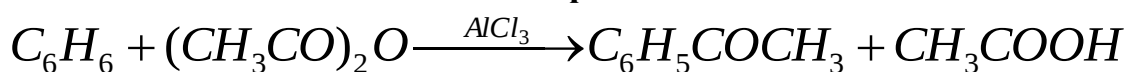


Бу гуруҳлар бензол ҳалқасида бўлганда ядродаги умумий электрон зичликни камайтиради. Бу таъсир айниқса, орта – ҳолатда сезиларли даражада бўлади.

Ядродаги водородаларнинг электрофил реагентлар таъсирида алмашишнишдаги реакцион қобилияти қуйидаги каторда ортиб боради: о- < м- < п-яъни бундай гуруҳлар таъсири остида бўлган ядродаги алмашишниш кўпроқ иккинчи ҳолатда содир бўлади.

ЛАБОРАТОРИЯ ИШИ № 4.

Ацетофенон.



РЕАКТИВЛАР

Сувсиз бензол 88 гр (100 мл)
 AlCl_3 сувсиз 80 гр.
 Сирка ангидрид 25 гр.

ЖИҲОЗЛАР

Юмалоқ тубли колба
 уч оғизли 200 мл симоб затворли
 аралаштиргич. Совутгич.

Диэтил эфири
водород хлорид 10%
NaOH 10% эр-си
MgSO₄ сувсиз
KCl грануллаланган

Томчилатувчи воронка .
U шакли найча.
Шишали воронка.
400 мл ва 1 литрли стаканлар.
Ажратувчи воронка
сув ҳаммоми
хайдаш колбаси.
Ҳаволи совутгич ва йиғгичлар.

Ишнинг бориши.

1) Уч оғизли юмалоқ тубли 500 мл колбага, термометр аралаштиргични ва совутгични ўрнатилади. Сўнг 100 мл тоза бензол қуйилади.

2) 80 грамм (0,6 моль) майданланган алюминий хлорид қўшилади. Қайтарма совитгичдаги форштос 2 та тешикли пробка билан беркитилади. Бирига томчиловчи воронка ўрнатилади иккинчисига эса кальций хлор билан тўлдирилган U шакли найча билан улаб қўйилади. U шакли найчанинг бошқа тарафини тўнтарилган варонканинг ингичка қисми билан уланади. Варонкани эса сувли стаканга сув юзасига 1 см қолгунча тушурилади. Реакцияон аралашма аралаштирилиб, 25 грамм сирка ангидридни томчилатиб қўшилади. Шу билан биргаликда колбани совуқ сув билан совитилади. Сирка ангидридни қўшиш вақти 30 минут. Реакцияни тугаллаш учун сув ҳаммомида 70-80⁰С да иситилади 45 минут давомида. Сўнг совитилади ва реакцион аралашмани 150 грамм музли сувга (стаканда) қуйилади. Агар алюминий гидроксид чўкмаси ажралса чўкма эригунча суюлтирилган вадород хлорид қўшилади. Сўнг аралашмани ажратувчи варонкага олинади. 50 мл эфир қўшилади ва эфир бензолли қатламини ажратилади. Сувли қатламдан янада 30 мл эфир олинади. Бирлашган эритмаларни кетма-кет равишда сув билан 50 мл 10% ли натрий ишқори ва сув билан ювилади. Сувсиз магний сулфат билан қуритилади. Эритувчиларни ҳайдалгандан кейин ацетофенни ҳайдаб олинади. Бунда 199⁰С-200⁰С да қайнаётган фракция олинади. Тоза ацетофенонни қайнаш ҳарорати 202⁰С га тенг. Совутилгандан сўнг маҳсулот рангсиз пластинкаларни ҳосил қилади, эриш ҳарорати 20⁰С. Ацетофен сувда эримайди фақат спирт ва эфирда эрийди.

Умум 25%ни ташкил этади.

Назорат саволлари:

1. π δ комплексларини барқарорлиги?
2. 1-2 тур ўринбосарларига қандай гуруҳлар киради?
3. δ комплекс ва π комплексларни ҳосил бўлиш энергияларини солиштиринг?
4. Ароматик бирикмаларда нуклеофил алмашилиш реакцияларига мисоллар келтиринг?

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ.

1. Под редакцией Н.С.Вульфсона. Препаративная органическая химия. Москва, 1959.
2. Ҳ.С.Тожимуҳаммедов, Ҳ.М.Шоҳидоятов. Органик бирикмаларни тузилиши ва реакцион қобилияти. II қисм Органик реакцияларнинг механизмлари. Абу Али ибн Сино нашриёти. Тошкент. 2001.
3. О.Содиқов, А.Каримжонов. Органик кимёдан практикум. Ўқитувчи нашриёти. Тошкент. 1973.
4. А.Е.Агрономов и др. Задачи и упражнения по органической химии. Москва. Из-во МГУ, 1971.
5. Х.М.Шаҳидоятов. Хиназалони – 4 и их биологическая активность. Тошкент. Фан. 1988.

М У Н Д А Р И Ж А

Органик синтезга кириш.	3
1. Лабораторияда ишлаганда техника хавфсизлиги.	4
2. Лабораторияда ишлатиладиган асбоб ускуналар.	7
3. Лабораторияда асосий жараёнларнинг бажарилиши.	11
4. Органик моддаларни тозалаш.	14
4.1. Қайта кристаллаш.	14
4.2. Экстракция.	15
4.3. Қуритиш.	16
4.4. Ҳайдаш.	17
4.5. Сублимациялаш.	19
5. Органик моддаларни физик константаларини аниқлаш.	20
5.1. Суюқланиш ҳароратини аниқлаш.	20
5.2. Қайнаш ҳароратини аниқлаш.	21
5.3. Зичлигини аниқлаш.	21
Лаборатория иши №1	22
6. Алифатик қаторда радикал алмашилиш реакциялари.	23
6.1. Радикалларни ҳосил қилиш усуллари ва барқарорлиги.	23
6.2. Радикал алмашилиш реакциялари.	26
7. Нуклеофил алмашилиш реакциялари.	28
7.1. Нуклеофил алмашилиш реакцияси механизми.	28
7.2. S_N1 реакциялари.	29
7.3. S_N2 реакциялари.	31
Лаборатория иши №2	32
8. Электрофил бирикиш реакцияси механизми.	33
8.1. Электрофил бирикиш реакцияси босқичлари.	34
Лаборатория иши №3	35
9. Ароматик бирикмаларда электрофил алмашилиш реакциялари.	37
9.1. Ароматик бирикмаларда электрофил алмашилиш реакциялари механизми.	37
9.2. Электрофил алмашилиш реакцияларида ароматик ядродаги ўринбосарлар таъсири. 1- ва 2-тур ориентантлар.	38
Лаборатория иши	39

