

## МАЪРУЗА № 2

### МАВЗУ: ОРГАНИК БИРИКМАЛАРДА АТОМЛАРНИНГ ЎЗARO ТАЪСИРИ ВА УНИНГ УЗАТИШ УСУЛЛАРИ. ТАЪСИРЛАНИШ. АРОМАТИКЛИК. ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТАЛИГИ ВА АСОСЛИГИ.

Маърузага ажратилган вақт - 2 соат.

#### 1. МАВЗУНИНГ МАҚСАДИ:

Талабаларни органик модда молекуласидаги атом ва атом гуруҳларини ўзаро таъсири натижасида келиб чиқадиган хоссалари билан таништириш. Табиий системаларнинг термодинамик турғунлигини органик молекулалар тузилиши, улардаги таъсирланиш ва ароматиклик ходисалари билан боғлашни ўргатиш. ўринбосарларни модданинг фаоллигига таъсирини ўргатиш учун индуктив ва мезомер самараларнинг молекуладаги электрон зичлик тақсимланишидаги ахамиятини кўрсатиш, шунингдек органик бирикмаларнинг кислота ва асос хоссалари билан таништириш.

#### 2. КЎРИЛАДИГАН МАСАЛАЛАР

- органик бирикмаларда кимёвий боғ табиати
- органик бирикмаларда атом ва атом гуруҳларининг ўзаро таъсири
- индуктив ва мезомер электрон самаралар
- $\pi$ ,  $\pi$  ва  $\pi$ - $\rho$  таъсирланиш турлари
- ароматиклик
- Бренстед кислоталари
- Бренстед асослари

#### 3. КУТИЛАДИГАН НАТИЖАЛАР

Ушбу маъруза тугагандан сўнг талабалар қуйидагиларни билишлари керак:

- органик молекулада таъсирланиш ходисасини ва унинг турларини
- таъсирланишни молекуланинг турғунлиги учун ахамиятини
- локалланган ва делокалланган системаларни
- ароматиклик мезонларини ва бирикмалар ароматиклигини исботлашни
- ўринбосарларни электронодонор ва электроноакцептор турларига бўлинишини
- ўринбосарлар таъсирида индуктив самара кузатилганда органик молекулада электрон зичликни қайта тақсимланиши ва шунинг асосида реакцион марказни аниқлашни

- ўринбосарлар таъсирида мезомер самара кузатилганда органик молекулада электрон зичликни қайта тақсимланиши ва шунинг асосида реакция марказни аниқлашни
- органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларини билиш, уларга таъсир этувчи омиллар тўғрисида тушунчага эга бўлиш

#### 4. МАЪРУЗАНИГ МАЗМУНИ

Молекуласида қўш боғларнинг бир бирига нисбатан жойлашишига қараб, полиенлар уч турга бўлинади: туташган (кумулланган), таъсирланган ва ажратилган.

#### Полиенлар турлари

**Таъсирланган** -  $-C=C-C=C-C=C-$

(Бутадиен 1,3;  $\beta$ -каротин, ретинол (витамин А))

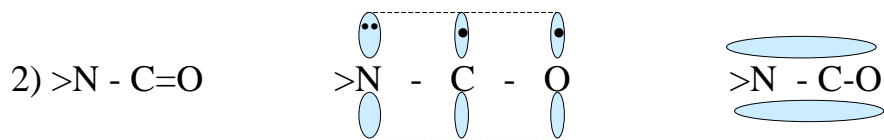
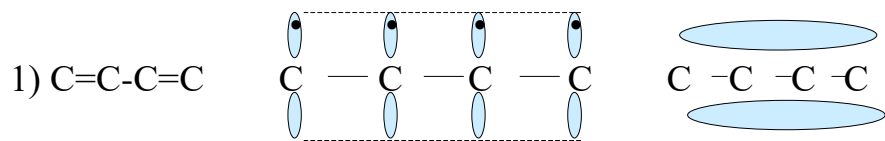
Электрон зичликнинг учта ва ундан ортиқ атомлар уртасида тенг тақсимланиши **делокалланиш** дейилади ва бундай боғлар **делокалланган** дейилади.

**Кумулланган** -  $-C-C=C-C-C-$

Электрон зичлик 2 та углерод атомида тупланган бўлса боғ **локалланган** дейилади

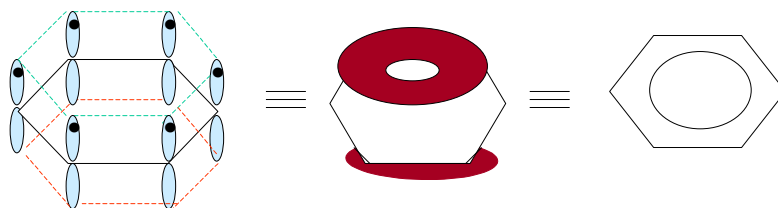
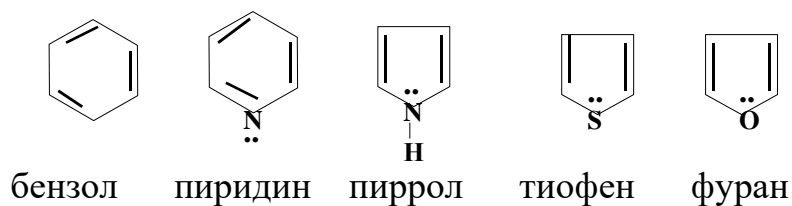
**Ажратилган** -  $-C-C=C-C-C-C=C-C-$

Булар ичида таъсирланган системалар алоҳида ахамиятга эга. Таъсирланган системаларда қўш боғлар битта оддий боғ оралаб келиб, улар томонидан яратилаётган электрон зичлик барча атомлар ўртасида тенг тақсимланиб, умумий электрон булут ҳосил қилади. Бундай ҳолат атомларнинг р-орбиталлари ўзаро қопланиши, яъни таъсирланиши натижасида вужудга келади. Электрон зичликнинг учта ва ундан ортиқ атомлар ўртасида тенг тақсимланиши делокалланиш дейилади ва бундай боғлар делокалланган дейилади. Ажратилган ва туташган системаларда электрон зичлик икки ёки учта атомлар ўртасида тўпланган, яъни локалланган бўлади. Агар таъсирланиш  $\pi$ -боғ ҳосил қилаётган р-орбиталлар туташини натижасида юз берса бундай таъсирланиш  $\pi$ - $\pi$  таъсирланиш дейилади.



1)  $\pi - \pi$  таъсирланиш      2)  $\pi - p$  таъсирланиш

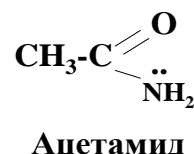
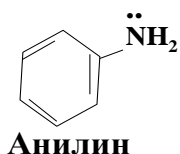
Бу турдаги таъсирланиш очик занжирли системалардан бутадиен -1,3,  $\beta$ - каротин, ретинол, ретиналь, акролеин, акрилонитрил ва халқали углеводородлардан -бензол, пиридин ва бошқаларда кузатилади.



Бу моддаларда углерод атомларнинг барчаси  $sp^2$  гибридланган бўлиб, таъсирланиш боғлар узунлигини тенглашишига ва системанинг турғунлиги ортишига олиб келади. Таъсирланиш узунлиги қанчалик катта бўлса молекула шунчалик турғун бўлади. Табиий системалар, масалан  $\beta$ - каротин ўз таркибида 11та қўш боғни таъсирланган ҳолда тутди, ва шунинг учун ҳам турғунлиги юқори бўлади. Агар таъсирланишда  $\pi$ - боғлар орбиталлари гетероатомлар S, O, N ва бошқаларнинг бўлинмаган жуфт электронли p- орбиталлари билан қопланса  $\pi$ -p таъсирланиш кузатилади.

## **$\pi$ -р - таъсирланиш**

Агар таъсирланиш  $\pi$ -боғ хосил килган орбиталлар ( $\pi$ -орбиталлар) билан бошқа атомнинг р – орбиталлари туташishi натижасида юз берса, бундай таъсирланиш  **$\pi$  - р таъсирланиш** дейлади (винилхлорид, винилметил эфири, ацетамид, ацетат иони, карбонат иони, анилин, аллил- ионлари ва радикали, пиррол ва б.)



Очиқ занжирли органик бирикмалардан бундай таъсирланиш ацетонитрил, винилметил эфири, ацил- гурухида кузатилса, халқали углеводородлардан анилин, пиррол, тиофен, фуран ва б. кузатилади. Агар занжирида гетероатом бўлмаса  $\pi$ -р таъсирланиш фақат катион, анион ёки радикал заррачаларда кузатилади.

### **Органик молекулаларнинг ароматиклиги**

Халқали углеводородларда таъсирланиш фазода (халқанинг усти ва остида), барча углерод атомларни бирлаштирувчи  $\pi$ -система (умумий электрон булут) вужудга келишига олиб келади. Бу булут хосил бўлишида Хюккель қоидасига асосан ( $4n+2$ ) та  $\pi$ - электронлар қатнашиши керак. Шунинг асосида хулоса қилиш мумкинки, модда ароматик бўлиши учун 3 та қоидага (мезонларга) амал қилиши керак экан:

- 1) ясси халқага эга бўлиши
- 2) умумий  $\pi$ -электрон булутга эга бўлиши
- 3) Хюккель қоидасига риоя қилиши, яъни электронлар сони ( $4n+2$ ) формулага тушиши

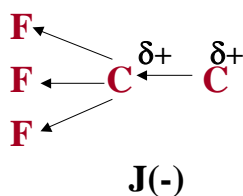
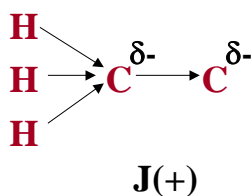
Ароматиклик мезонларига жавоб берадиган бирикмалар бу – бензол, пентадиенил аниони, нафталин, пиридин, пиррол, пурин ва х. Бундай моддалар юқори турғунликка эга бўлади ва кўпчилик табиий бирикмалар (нуклеин кислоталар таркибидаги азотли асослар, пурин, пиридин ва б. ароматик моддалар тутган доривор моддалар) нинг асосини яратади.

## Электрон эффектлар (самара)

Органик молекулада ўринбосарлар 2 турга бўлинади: электронодонор ва электроноакцептор. Электронодонор ўринбосарлар ўзидан электрон зичликни боғлар томон узатади, электроноакцептор ўринбосарлар эса молекуладаги электрон зичликни ўзига қараб тортади.

### Индуктив самара

Молекулада уринбосарларнинг таъсири остида электрон зичликни  $\delta^-$  боғлар занжири буйлаб силжиши туфайли вужудга келадиган электрон самара *индуктив самара* дейилади.

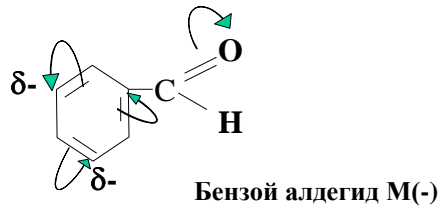
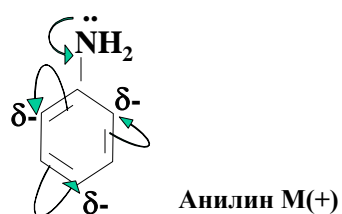
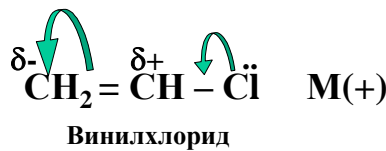
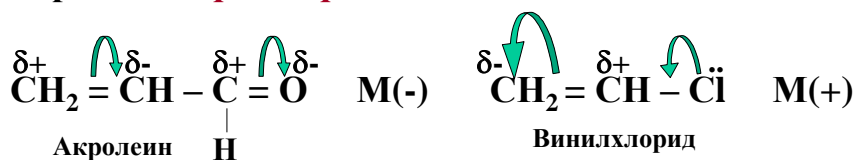


J(+)<sup>–</sup> электронодонор уринбосарлар (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H)

J(-)<sup>–</sup> электроноакцептор уринбосарлар (Hal, OH, NO<sub>2</sub>, COOH ва б. хамда катионлар)

Алкил радикаллари мусбат индуктив самара берса, гетероатом тутган ўринбосарлар манфий индуктив самара кўрсатади. Индуктив самара боғлар бўйлаб тўғри стрелка ёрдамида ифодаланади.

Таъсирланган  $\pi$ - системаларда уринбосарлар таъсири остида электрон зичликнинг силжиши туфайли вужудга келадиган электрон самара *мезомер самара* дейилади.



Агар ўринбосар ўз таркибида бўлинмаган электрон жуфтини тутса, яъни таъсирланган системада электрон зичликни оширса у мусбат мезомер самара

кўрсатади. Бундай ўринбосарлар электронодонор ўринбосарлар ҳисобланади ва улар қаторига киради: OH, Hal, OR, NH<sub>2</sub> гуруҳлари. Бу гуруҳлар мусбат мезомер самара беради. Агар ўринбосар системада электрон зичликни камайтирса, у электроноакцептор ўринбосар ҳисобланади. Бундай ўринбосар ўз таркибида тўйинмаган гуруҳлар ёки тўлиқ мусбат заряд тутади: NO<sub>2</sub>, -CON, -COOH, -SO<sub>3</sub>H ва б. Бу гуруҳлар манфий мезомер самара беради. Мезомер самара қўш боғдан ёки қўш боғга қаратилиб эгилган стрелка билан ўрсатилади. Электрон самаралар молекулада манфий ёки мусбат зарядлар қандай тақсимланганлигини ва бу молекуланинг кимёвий хоссаларини олдиндан айтиб беришга имконият беради.

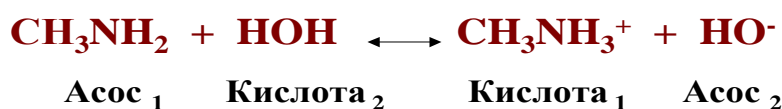
## ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КИСЛОТАЛИГИ ВА АСОСЛИГИ

### Бренстед ва Лоурининг кислота ва асослар учун протолитик назарияси

Органик бирикмалар кислоталиги ва асослиги Бренстеднинг протолитик назарияси ва Льюиснинг кислота ва асослар назариясига асосланади. Бренстед назариясига кўра протон берувчи ҳар қандай заррача кислота ва протон қабул қилувчи ҳар қандай заррача асос бўлиб ҳисобланади. Шу протонни ушлаб турувчи гетероатомнинг турига қараб органик моддалар C-H, N-H, S-H, O-H ва COO-H кислоталарга бўлинади.

**Бренстед кислоталари** – протон донори була оладиган ҳар қандай молекула ёки ион

**Бренстед асослари** – протон акцептори була оладиган ҳар қандай молекула ёки ион



**ОН-кислоталар** – карбон кислота, фенол, спиртлар

**SH-кислоталар** – тиоллар

**NH-кислоталар** – аминлар, амидлар, имидлар

**СН-кислоталар** – углеводородлар ва хосилалари

## Органик бирикмаларнинг кислотали ва асосли хоссаларига таъсир этувчи омиллар

Бренстед кислота ва асосларининг кислоталик ёки асосли хоссалари, яъни кислоталарнинг кучи оралиқда ҳосил бўлаётган анионнинг турғунлигига боғлиқ бўлади. Анионнинг турғунлигига кислотали марказдаги гетератом табиати таъсир кўрсатади. Қанчалик гетероатомнинг электрманфийлиги юқори бўлса, унинг манфий заряд ушлаб туручи қобилияти шунчалик юқори бўлади. Шунинг учун органик моддаларнинг кислоталик кучи карбон кислоталардан аминларга қараб камайиб боради. Ўз навбатида NH- кислоталар SH- кислоталардан кучлироқ ҳисобланади, SH- кислоталарнинг ўз қаторида алканлардан, алкенларга ва алкинларга қараб кислоталик кучи ортиб боради. Кислотали марказ гетероатомининг радиуси қанчалик катта бўлса унинг қутбланиш хусусияти шунчалик юқори бўлади. Бу эса манфий зарядни каттароқ ҳажмда тақсимланишига олиб келиб, органик бирикманинг кислоталик кучини оширади. Шунинг учун электрманфийлиги пастроқ бўлишига қарамай SH- кислоталарнинг кучи OH- кислоталарникидан юқорироқ бўлади.

Анионнинг турғунлиги таъсирланган системаларда юқорироқ бўлади. Шунинг учун карбон кислоталар OH-кислоталар спиртлардан кучлироқ. Карбон кислоталар диссоциациясида ҳосил бўладиган ацилат  $\text{RCOO}^-$  ионлар органик анионлар ичида энг барқароридир. Анион турғунлиги манфий заряднинг делокалланишига боғлиқ бўлганлиги учун, ацилат ионида  $p, \pi$ - таъсирланиш айнан шу электрон зичликнинг анион бўйича тақсимланишига олиб келади ва бу заррача кислоталикни таъминловчи водород атомини кучсизроқ ушлаб туради. Шу сабабдан феноллар ( $\pi, \pi$ - таъсирланиш) ҳам спиртларан фарқли равишда кислоталик хоссасига эга бўлади.

Кислоталик маркази билан боғланган ўринбосарларнинг табиати ҳам анион турғунлигига таъсир кўрсатади. Манфий индуктив самара берадиган электрноакцептор гуруҳ кислота кучини оширади, мусбат индуктив самара берадиган электронодонор ўринбосарлар кислота кучини оширади. Бунинг сабаби ҳам электрон зичликнинг кислота марказида делокалланишидир.

Анион турғунлиги шунингдек эритувчининг сольватлаш қобилияти билан ҳам боғлиқ бўлади. Ион қанчалик кўп сольватланган бўлса, бу бирикма шунчалик кучли кислота бўлади. Органик бирикмаларнинг асослик хусусияти шу қаторда тесқари тартибда ўзгариб боради. Ва шу қоидага асосан N-H асослар энг кучли асослик хоссасига эга бўлади.

### Льюис кислота ва асослари

Льюиснинг кислота ва асослар назарияси атомларнинг ташқи электрон қаватининг тузилишига асосланади. Уларнинг кислотали ёки асосли хоссалари электрон жуфтини бериш ёки қабул қилиши билан боғлиқ бўлади.

Льюис кислоталари – бу электрон жуфтининг акцептори бўлан ҳар қандай заррачалар бўлса, Льюис асослари электрон жуфтининг донори бўлган ҳар қандай заррача бўла олади. Бу назария бўйича  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,

$C_2H_5^+$ ,  $H^+$  Льюис кислоталари,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RSH$ ,  $OH^-$ ,  $RO^-$ ,  $I^-$ ,  $H^-$  кабилар Льюис асослари бўлади.

### **Юмшоқ ва қаттиқ кислота ва асослари**

Бу назарияга кўра Льюиснинг кислота ва асослари ўз навбатида юмшоқ ва қаттиқ турларга бўлинади. Кичик электрманфийликка эга бўлган, кам қутбланадиган, қийин оксидланадиган электрон донорлари қаттиқ асос ҳисобланади. Бундай заррачалар ўз жуфт электронини қаттиқ ушлаб туради. Бу  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $OH^-$ ,  $RO^-$  заррачаларидир.  $RSH$ ,  $RS^-$ ,  $H^-$ ,  $I^-$  заррачалари юмшоқ асос ҳисобланади. Чунки улар юқори қутбланган, электрманфийлиги паст, осон оксидланадиган заррачалардир.

Қаттиқ кислоталарда атомлар кичик ўлчамли, кам қутбланувчи, ва юқори электрманфийликка эга бўлади. Бу –  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $AlCl_3$  каби заррачалардир. Юмшоқ кислоталар – бу заряди кичик бўлиб, ўлчами катта бўлган, электрманфийлиги кичик бўлган атомларни тутган заррачалардир. Бу  $-Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $I^+$ ,  $Br^+$  заррачалари. Қаттиқ кислоталар кўпроқ қаттиқ асосли марказга таъсир этса, юмшоқ кислоталар асосан юмшоқ асосли марказни танлаб таъсир этади.

## **5. НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ**

1. Изопрен, пентадиен-1,4 ва гексатриен-1,3,5 лар тузилишини солиштиринг ва уларнинг термодинамик турғунлигидаги фарқни тушинтириб беринг
2. Тиофеннинг тузилишини келтиринг ва унинг ароматиклигини тушинтириб беринг
3. Электронодонор ва электроноакцептор ўринбосарлар деб нимага айтилади? Этил спирти ва фенол молекуласидаги гидроксид гуруҳини қандай ўринбосар эканлигини тушинтиринг
4. Пуриннинг тузилишини келтиринг ва унинг ароматик модда эканлигини исботлаб беринг
5. Мусбат ва манфий индуктив самарали моддаларга мисоллар келтиринг.
6. Ксилол молекуласидаги индуктив самарани кўрсатинг
7. Мусбат ва манфий мезомер самарали моддаларга мисоллар келтиринг
8. Сульфанил кислота молекуласидаги мезомер самарани кўрсатинг
9. Нима учун фенолнинг кислотали кучи спиртникидан юқорироқ?
10. Энг кучли органик асосларни номланг

## **6. ТАВСИЯ ЭТИЛГАН АДАБИЁТЛАР**

### **I. Асосий:**

1. А.Г.Махсумов, А.Ж.Жўраев. Биоорганик кимё. «Ибн Сино», Тошкент, 2007.
2. С.С.Қосимова, С.М.Машарипов, Қ.О.Нажимов. Умумий ва биоорганик кимёдан амалий машғулотлар. «Ибн Сино», Тошкент 2001.
3. И.М.Примухамедов. Органик кимё. «Медицина», Тошкент, 1990.

4. Ш.У.Абдуллаев ва бошқалар. Биоорганик кимёдан лаборатория машғулоти учун методик кулланмалар. Тошкент, 1988.

**Кушимча:**

1. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. «Медицина», М., 1993.

2. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. «Медицина» М., 1985.

3. А.Абдусаметов, С.Искандаров, Р.Шоймарданов. Органик химия. «Ўқитувчи», Тошкент. 1979.

4. Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. «Просвещение», М., 1987.

5. А.Райлс ва б. Основы органической химии. «Просвещение», М., 1983.

6. З.Б. Гауптман ва б. Органическая химия. «Просвещение», М., 1983.

7. Дж. Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. «Мир», М., 1978.

8. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, 1982.