

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI**

BUXORO MUHANDISLIK - TEXNOLOGIYA INSTITUTI

«ORGANIK KIMYO»

fanidan

MA'RUZALAR MATNI

5321400 - «kimyo texnologiyasi»

bakalavr yo`nalishlari uchun



BUXORO – 2016

Institut uslubiy kengashining
_____2016 y. № ____bayoni
bilan tasdiqlangan

«Kimyo»
kafedrasining_____2016 y.
№ ____ majlisida ko`rib chiqilgan.

Tuzuvchi:

dots. Mavlonov B.A.

Taqrizchilar:

S.F. Fozilov “NKST” kafedra dotsenti
G.A.Xudoynazarova
Buxoro davlat universiteti
«Kimyo» kafedrasi dotsenti, k.f.n.

Annotasiya

Ushbu ma`ruzalar matnida organik kimyo fanidan nazariy ma'lumotlar, shuningdek har bir sinf birikmalari nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, fizik-kimyoviy xossalari, ishlatilishi keltirilgan. Talabalar har bir mavzuni to'liq o'zlashtirish uchun foydaniladigan adabiyotlar ro'yxati, bilimlarini sinash uchun nazariy savollar va mavzuga oid tayanch iboralar keltirilgan. Mazkur ma'ruzalar matni « kimyoviy texnologiya » yo`nalishi bakalavrlariga mo`ljallangan.

Mundarija

1. Organik kimyoning nazariy asoslari. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi.....	4
2. Алканлар.....	53
3. Alkenlar.....	69
4. Alkinlar.....	84
5. Alkadienar.....	96
6. Uglevodorodlarning bir va ko'p galogenli hosilalari.....	106
7. Bir va ko'p atomli spirtlar.....	114
8. Aldegid va ketonlar.....	130
9. Monokarbon kislotalar.....	144
10. Dikarbon kislotalar.....	166
11. Nitrobirikmalar.....	170
12. Aminobirikmalar.....	174
13. Oksikislotalar.....	182
14. Aminokislotalar.....	187
15. Oqsillar.....	202
16. Uglevodlar.....	218
17. Disaxaridlar va polisaxaridlar.....	231
18. Sikloalkanlar.....	242
19. Aromatik uglevodorodlar.....	253
20. Benzol qatori aromatik uglevodorodlar.....	253
21. Aromatik galogenli hosilalar. Benzol qatorining galogenli hosilalari.....	276
22. Benzol qatori sulfokislotalari.....	291
23. Benzol qatori nitrobrikmalari.....	302
24. Aromatik aminlar.....	315
25. Aromatik diazo- va azobirikmalar.....	329
26. Fenollar.....	346
27. Ikki va uch atomli fenollar.....	364
28. Aromatik aldegid va ketonlar.....	372
29. Geterosiklik birikmalar.....	383
30. Bir geteroatomli olti a'zoli geterosikllar.....	397
31. Elementorganik birikmalar.....	408

1. Organik kimyoning nazariy asoslari

1.1. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi

Organik kimyo—organik moddalar va ular bo'ysunadigan qonuniyatlar to'g'risidagi fandir. U organik birikmalarning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari hamda ishlatilish sohalarini o'rganadi.

XIX asrning o'rtalariga qadar o'simlik va hayvonlar organizmlarida hosil bo'ladigan moddalarni o'rganuvchi fan organik kimyo deb yuritilardi. Shuning uchun «organik» atamasi «organizm» so'zidan kelib chiqqan. Tarixan paydo bo'lgan bu nomning mazmuni tubdan o'zgargan bo'lsa-da, u hozirgacha qo'llanilmoqda.

Organik kimyo yosh tabiiy-ilmiy fanlar jumlasiga kiradi. Uning mustaqil fan sifatida shakllanishi XIX asrning birinchi yarmidan, aniqrog'i 1828-yildan, ya'ni F.Vyoler ammoniy sianatni qizdirib mochevinani sintez qilgan vaqtdan boshlandi, desa bo'ladi. Bu tarixiy qisqa vaqt ichida organik kimyo taraqqiy etgan va juda tez sur'atlar bilan rivojlanayotgan fundamental fanlar qatoridan joy oldi hamda juda katta daliliy materialga ega bo'ldi. Hozirgi kungacha o'rganilgan barcha kimyoviy birikmalarning 90 foizdan ortig'i organik birikmalar bo'lib, ularning soni 10 milliondan oshib ketdi. Vaholanki, noorganik moddalarning soni esa bir necha yuz mingdan oshmaydi. Ilmiy va pedagogik faoliyat bilan band bo'lgan barcha kimyogarlarning yarmidan ko'pi organik-kimyogarlardir.

Odamlar o'simlik va hayvonlardan organik moddalarni ajratib olish va ulardan foydalanishni qadim zamonlardanoq bilganlar. Ular spirtli ichimliklar tayyorlash, vinoni achitib sirka olish, o'simliklardan bo'yoqlar, dori-darmonlar, xushbo'y moddalar olishni bilganlar. Lekin u davrdagi kishilar organik moddalarning aralashmalari bilan ish ko'rganlar. Sof organik moddalar esa birmuncha keyinroq olinib boshlandi. 1776-yilda A.Volta botqoqlik gazini tadqiq qilib metanni, 1769-1785-yillarda K.Sheele vino, limon, olma, sut, gall, oksalat va siydik kislotalarini, 1795-yilda J.Deyman etil spirtiga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib etilenni, 1825-yilda M.Faradey yoritgich gaz kondensatidan benzolni, 1836-yilda E.Devi atsetilenni sof holda ajratib oldi.

O'rganilgan barcha tabiiy va sintetik organik moddalar tarkibida uglerod borligiga asoslanib, 1806-yilda Y.Berselius, 1848-yilda L.Gmelin organik kimyoga uglerod birikmalari kimyosi deb ta'rif berishdi. Birinchi bo'lib 1808-yilda «organik modda» tushunchasini fanga kiritgan hamda kimyoni ikkita mustaqil-organik va noorganik kimyo fanlariga ajratgan ham Y.Berseliustir.

Lekin hozirgi vaqtda ham umumiy qabul qilingan (AQSH, Germaniya, Rossiya va boshqa mamlakatlarda nashr qilinayotgan darslik va o'quv

qo‘llanmalarda berilayotgan) bu ta’rif uglerodning organik moddalarga mansub bo‘lmagan birikmalari (uglerod oksidlari, karbonat kislota va karbonatlar, karbidlar, metallar karbonillari, sianid kislota, sian kislota $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, izosian kislota $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$ va ularning tuzlari) ham borligini inobatga olmaydi. Shuning uchun ham K.Shorlemmerning organik kimyo-uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosidir deb bergan ta’rifini ancha aniq va to‘g‘ri desa bo‘ladi.

XIX asrning birinchi yarmidanoq organik sintez bilan bir qatorda organik moddalarning tahlili ham rivojlandi. Y.Libix organik birikmalar tarkibidagi uglerod va vodorodni, J.Dyuma esa azotni aniqlash usullarini ishlab chiqdilar. 1879-yilda A.Bayerning indigo bo‘yog‘ini, 1904-yilda A.Piktnening nikotin alkaloidini sintez qilgani sintetik bo‘yoq va dorivor moddalar kimyosining yuksalishiga olib keldi.

XX asrning dastlabki yillarida organik kimyoga tadqiqotning fizikaviy usullari, elektron tuzilish nazariyasi, 1930-yillarda esa kvant kimyosi kirib kela boshladi, uglevodlar, polipeptidlar, purinlar, oshlovchi moddalar va boshqa tabiiy birikmalarning nozik sintezlari amalga oshirildi. AQSH olimi R.Vudvord strixinin va morfin alkaloidlari, xlorofill, B_{12} vitaminini, P.Ziber tarkibida 51ta aminokislota qoldig‘ini tutgan inson insulini gormonini, G.Koran 50dan ortiq nukleozid tutgan ribonuklein kislotalarini sintez qilib, organik sintezning imkoniyatlari cheksizligini isbotladilar.

Organik kimyoning juda tez sur‘atlar bilan rivojlanishi natijasida XX asrning 60-70-yillaridan boshlab, undan muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo‘lgan to‘rtta fan (bioorganik kimyo, yuqori molekulali birikmalar kimyosi, farmakologik kimyo va sanoat organik sintezi) ajralib chiqdi va mustaqil taraqqiy etmoqda.

Hozirgi kunda organik kimyoga oid yangiliklar ilmiy va referativ jurnallarda, referativ jurnallar ko‘rsatkichlarida, shuningdek, bibliografik asarlarda e‘lon qilib boriladi. Har yili organik kimyo yutuqlariga bag‘ishlangan 200-250 mingdan ortiq asar, risola, ilmiy maqola, monografiya va dissertatsiyalar nashr etilmoqda. Jahon miqyosida organik kimyo faniga doir ilmiy maqolalarning 60 foizi ingliz, 20 foizi rus, 10 foizi nemis va qolgan 10 foizi boshqa tillarda chop etilmoqda. Shuning uchun organik kimyo fanini chuqur o‘rganishni maqsad qilib qo‘ygan har bir o‘quvchi ingliz va rus tillarini mukammal bilishi lozim.

1.2. O‘zbekiston Respublikasida «Organik kimyo» fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish

«Organik kimyo» fanining vujudga kelishi va taraqqiy etishida jahon kimyogar olimlari – Y.Berselius, Y.Libix, M.Bertlo, Y.Vant-Goff, J.Le Bel, F.Vyoler, A.Vilyamson, A.Bayer, A.Gofman, V.Grinyar, A.Kekule, A.Kuper,

S.Kannitstsaro, K.Ingold, E.Mitcherlix, L.Paster, L.Poling, V.Prelog, A.Vyurs, R.Vudvord, V.Reppe, J.Natta, shuningdek, rus kimyogarlari – N.N.Zinin, A.M.Butlerov, V.V.Markovnikov, E.E.Vagner, N.D.Zelinskiy, A.E.Favorskiy, A.E.Chichibabin, A.N.Nesmeyanov kabilari (bu olimlarning ishlari bilan kitobning tegishli mavzularida tanishib borasiz) bilan bir qatorda o‘zbekistonlik olimlarning ham munosib hissalari bor. Jumladan, S.Y.Yunusov, O.S.Sodiqov, I.P.Sukervanik, H.U.Usmonov, N.Q.Abubakirov, M.S.Yunusov, S.I.Iskandarov, S.Sh.Rashidova singari o‘zbek kimyogarlarning organik birikmalarni o‘rganish borasidagi ilmiy tadqiqotlari va ulardagi yangiliklar nafaqat respublikamizda, balki jahon soha mutaxassislariga ham ma’lum.

O‘zbekiston Respublikasida mustaqillikning dastlabki kunlaridanoq «Organik kimyo» fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish Prezidentimiz I.A.Karimov hamda hukumat tomonidan ustuvor yo‘nalish sifatida qo‘llab-quvvatlanishi fan rivojiga sezilarli ta’sir ko‘rsatdi.

Yurtboshimiz 1992-yilning iyulida O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasiga qarashli qator kimyo institutlarida bo‘lib, bu mo‘jizakor fanni rivojlantirish davlat miqyosidagi masala ekanligiga alohida e’tibor qaratdilar va o‘zbek kimyogarlari oldiga tadqiqotchilik ishlarining samaradorligiga jiddiy yondashish, ilmiy yangiliklarni hayotga keng tatbiq etish, xalqaro hamkorlikni har tomonlama rivojlantirish, dunyo miqyosida raqobatbardosh kadrlar tayyorlashga erishish, xorijiy mamlakatlar grantlarini qo‘lga kiritish kabilarni muhim vazifa qilib qo‘ydilar.

Bugungi kunda organik kimyoning turli sohalari bo‘yicha ilmiy izlanishlar va fundamental tadqiqotlar O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi (O‘zR FA) tasarrufidagi akademik S.Y.Yunusov nomidagi O‘simlik moddalari kimyosi instituti, akademik O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti, Umumiy va noorganik kimyo instituti hamda Polimerlar fizikasi va kimyosi institutlarida olib borilmoqda. Zero, akademik S.Y.Yunusov nomidagi O‘simlik moddalari kimyosi instituti (O‘MKI) O‘zbekistondagina emas, balki xorijiy mamlakatlarda ham tanilgan ilmiy markazlardan biridir.

O‘MKI olimlari Markaziy Osiyoda o‘sadigan o‘simliklarning kimyoviy tarkibini o‘rganish, ajratib olingan moddalarning kimyoviy tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlash, ularning biologik faol analoglarini sintez qilish, «tuzilish-faollik» o‘rtasidagi bog‘liqlikni o‘rganish, ajratib olingan va kimyoviy tuzilishi to‘la aniqlangan moddalarning biologik faolligi yuqori bo‘lgan birikmalarni olish texnologiyasini ishlab chiqish va xalq xo‘jaligi amaliyotiga tatbiq etish bo‘yicha ilmiy izlanishlar olib boradilar. Ilmiy tadqiqotlar natijasida 1200dan ortiq alkaloid, 350dan ortiq glikozid, 500ga yaqin kumarin, flavonoid, murakkab efir, lakton, proantosianidin, 50dan ortiq lipid, 30dan ortiq polisaxarid

ajratib olindi. 550 ta yangi alkaloid, 250 ta glikozid, 400 dan ortiq yangi kumarin, flavonoid, terpenoid, murakkab efir, lakton va proantosianidinining kimyoviy tuzilishi aniqlandi, 2000dan ortiq tabiiy birikma farmakologik tekshiruvdan o'tkazildi.

O'simliklarni kimyoviy himoya qilish sohasida O'MKI organik kimyogarlari tomonidan hozirgacha 30 mingdan ortiq modda sintez qilindi va ularning gerbitsidlik, fungitsidlik, o'stiruvchanlik, akaritsidlik, insektitsidlik, defoliantlik xususiyatlari o'rganildi, Qishloq va suv xo'jaligi vazirligi qoshidagi Davlat Kimyo komissiyasi 20ga yaqin preparatni ishlatishga ruxsat berdi.

O'MKI olimlari tabiiy va sintetik moddalar asosida biologik tadqiqotlarda qo'llaniladigan bioreaktivlarni yaratish sohasida qizg'in ish olib bormoqdalar. Yaratilgan bioreaktivlar Fransiyaning «Latoksan» firmasi orqali sotilmoqda. Jisten konsentrati Fransiyaning «Kristian Dior» firmasida krem ishlab chiqarishda foydalanilmoqda.

O'MKI AQSH, Turkiya, Fransiya, Germaniya, Xitoy, Janubiy Koreya, Mo'g'uliston, Isroil, Pokiston, Rossiya, Ukraina, Qozog'iston hamda boshqa mamlakatlardagi ilmiy dargoh va firmalar bilan hamkorlikda ilmiy tadqiqotlar olib bormoqda. Shuningdek, O'MKI da chop etiladigan xalqaro «Tabiiy birikmalar kimyosi» ilmiy jurnali AQSH da Plenum Korporeyshn kompaniyasi tomonidan ingliz tiliga tarjima qilinib, dunyoning ko'p mamlakatlariga tarqatiladi.

Mashhur organik kimyogar va fan tashkilotchisi akademik Obid Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti (BOKI) Markaziy Osiyoda bioorganik kimyo sohasida tadqiqotlar olib boruvchi yagona ilmiy markaz hisoblanadi. BOKI ning ilmiy yo'nalishlari:

- hayvon va o'simlik organizmlaridagi bioorganik jarayonlarni o'rganish;
- kimyoviy birikmalar faolligi bilan ularning tuzilishi orasidagi bog'liqlikni tadqiq etish;
- o'simliklarni himoya qilishning ekologik toza vositalarini yaratish;
- hayvon va o'simliklardan ajratib olingan ikkilamchi xomashyoni qayta ishlashning yuqori ilmiy texnologiyalarini yaratishdan iborat.

BOKI olimlari tomonidan bir qator yuqori samarali texnologiyalar ishlab chiqildi, gossipol va uning hosilalari asosida 30dan ortiq dori preparatlari olindi. BOKI yiliga 200 mingdan ortiq kuzgi tunlash va 1,5 milliondan ortiq ko'sak qurti feromoni komplektlari ishlab chiqarib, respublika hududidagi paxta yetishtiruvchi xo'jaliklarni to'liq ta'minlamoqda.

O'zRFA Umumiy va noorganikkimyo institutining ishlan-malaridan kimyo, neftni qayta ishlash, oziq-ovqat va yog'-moy sanoatida, qishloq xo'jaligida, shuningdek, qurilish materiallari ishlab chiqarishda samarali foydalanilmoqda. Institut olimlari neft va neft mahsulotlarini suyultiruvchi moddalar, gaz kondensati asosidagi erituvchilar, suvda va moyda eruvchi sirt faol moddalar olishning

texnologiyasini ishlab chiqdilar. Institutda yaratilgan paxta chigitini tozalash qurilmasi «Fargʻona yogʻ-moy», «Qoʻqon yogʻ-moy», «Kogon yogʻ-moy», «Surxon oziq-ovqat sanoati» aksiyadorlik jamiyatlarida joriy etildi.

Qoʻshimcha neft mahsulotlari asosida olinayotgan «Ferplast» plastifikatori «Ohangaronlinplast» aksiyadorlik jamiyatida ishlatilmoqda. Buxoro neftni qayta ishlash zavodida issiqlik almashtiruvchi yuzalarni tozalash usuli joriy qilindi. Bu esa chetdan keltirilayotgan qimmatbaho «Alfa-fos» preparatini oʻrnini bosadi.

Institut erishayotgan ilmiy va amaliy yutuqlarini muassasaning oʻzida nashr etilayotgan «Oʻzbekiston kimyo jurnali» orqali eʼtirof etib boradi.

Umumiy va noorganik kimyo instituti xalqaro ilmiy hamkorlikni oʻrnatish va rivojlantirishda ham faol qatnashmoqda. Jumladan, Yosu Milliy universiteti (Koreya Respublikasi), Fransiyaning Lion universiteti, Germaniyaning Dortmund universiteti, Fransiyaning Loran nomli Milliy politexnika instituti va AQSH Texas qishloq xoʻjalik va mexanika universiteti institut hamkorlaridir.

OʻzR FA polimerlar fizikasi va kimyosi instituti (PFKI) sintetik va tabiiy polimerlar sohasi boʻyicha Oʻzbekistonda yetakchi ilmiy muassasa hisoblanadi. PFKI olimlari polimerlar fizikasi va kimyosining fundamental hamda amaliy muammolarni ishlab chiqishda munosib hissa qoʻshmoqdalar. Ular qishloq xoʻjaligi va tibbiyot uchun biologik faol polimerlarni sintez qilish, kimyoviy modifikatsiyalash usuli orqali tibbiyotda, ekologiyada, farmatsevtikada keng qoʻllanilishi mumkin boʻlgan polisaxaridlar olish, paxta momigʻidan turli maqsadlarda ishlatiladigan selluloza olish texnologiyasini ishlab chiqish singari ilmiy muammolarni yechish borasida katta yutuqlarga erishdilar.

Amaliy tadqiqotlar sohasida PFKI da qogʻozning barcha turlarini olish uchun ishlatiladigan «Paxta sellulozasi» dorilar uchun toʻldiruvchi va vaznni kamaytirish uchun dori-darmon sifatida qoʻllaniladigan mikrokristallik selluloza – «Mikrosel», qishloq xoʻjalik mashinasozligi va elektrotexnikada ishlatiladigan «PA-6 asosidagi konstruksion polimer materiallar», chorva mollarini gastroenterokolit kasalligini davolashda qoʻllaniladigan «Kovilon» profilaktik davolash usuli va hokazolar ishlab chiqildi.

OʻzR FA PFKI mustaqillik davrida chet el ilmiy markazlari bilan aloqani mustahkamlashda va oʻzining ilmiy potensialini rivojlantirishda ham yaxshi natijalarga erishdi. Institutda bir qator chet el universitetlari va ilmiy markazlari bilan hamkorlikda tadqiqotlar olib borilmoqda, bir qancha grantlar bajarilmoqda.

Organik kimyo va organik sintezga oid ilmiy tadqiqotlar Oʻzbekiston Milliy universiteti, Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent farmatsevtika instituti va respublikamizning boshqa bir qator oliy oʻquv yurtlarida ham olib borilmoqda.

Hozirgi kunda «Oʻz kimyosanoat» davlat-aksiyadorlik kompaniyasi tarkibiga kiradigan kimyo korxonalarida turli xil organik mahsulotlar ishlab chiqarilmoqda.

«Navoiyazot» ochiq aksiyadorlik jamiyati (OAJ) da poliakrilonitril kalava va shtapel, eritilgan texnik piroliz atsetilen, K-4 preparati (suvda eruvchan polimer), sirka aldegid, texnik metanol va texnik formalin, Fargʻona furan birikmalari

kimyo zavodida esa etil spirti, furfurool, kristall ksilit va paxta lintidan selluloza ishlab chiqariladi.

Yangiyo‘l biokimyo va Andijon gidroliz zavodlarida asosiy xomashyo-chigit sheluxasi hamda sholi qobig‘idan texnik etil spirti, furfurool, ozuqa achitqilari (xamirturush), furil spirti, ksilit, laprol, katalizatorlar va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yildi.

Andijon biokimyo zavodida, «Qo‘qon» ishlab chiqarish birlashmasida va Yangiyo‘l biokimyo zavodida 1990-yillar boshidan g‘alladan oziq-ovqat (etil) spirti ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yilib, oziq-ovqat, tibbiyot, atir-upa sanoati tarmoqlarini mahalliy spirt bilan ta‘minlana boshlandi. Bu korxonalarda karbon kislotalar ham ishlab chiqariladi.

Rezina mahsulotlari Angren «O‘zbekrezinotexnika» ishlab chiqarish birlashmasi (IChB) va Toshkent rezina mahsulotlari zavodida ishlab chiqariladi. «O‘zbekrezinotexnika» birlashmasida yengil va yuk avtomobillari uchun shinalar, Samarqand kimyo zavodida esa kalish ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yilgan.

«Farg‘onaazot» OAJda selluloza atsetati, o‘simliklarni himoya qilishning kimyoviy vositalari (defoliant, desikant, gerbitsid, insektitsid, fungitsid), Navoiy «Elektrokimyo» zavodida gerbitsidlar (kotoron, kotofor, agrodarm, bronotak), insektitsidlar (fazalon, treflan va boshqa mahsulotlar), Farg‘ona kimyoviy tolalar zavodida atsetat iplar ishlab chiqariladi. Farg‘ona kimyoviy iplar zavodi kaprolaktamni qayta ishlab, kapron iplari tayyorlaydi.

Angren «O‘zbekrezinotexnika» OAJ, Namangan «Karbonam» OAJ, Toshkent «Maishiy kimyo» OAJ va Toshkent «Lak-bo‘yoq zavodi» OAJ da turli xalq iste‘mol mollari, Toshkent «Lola» firmasida atir-upa mahsulotlari, «O‘zkimyofarm» birlashmasi (Toshkent kimyo-farmatsevtika zavodi)da dori-darmonlar ishlab chiqarilmoqda.

1997-yilning 22-avgustida ishga tushirilgan Buxoro neftni qayta ishlash zavodi nafaqat respublikamiz, balki jahonda neft va gaz sanoatining eng zamonaviy va noyob korxonalaridan biri hisoblanadi.

Mamlakatimiz iqtisodiyotida alohida salohiyatga ega mazkur sanoat majmuasida neft va gaz kondensatini qayta ishlab, avtobenzin, aviakerosin, dizel yonilg‘isi, erituvchi, mazut, suyultirilgan gaz, oltingugurt kabi mahsulotlar ishlab chiqariladi.

Keyingi yillarda zavodda yuqori oktanli «Ai-91», «Ai-93», «Ai-95» markali avtobenzinlar, shuningdek, «Boing» va «Aerobus» havo laynerlariga mo‘ljallangan «Djet A-1» aviatsiya yonilg‘isi ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yildi.

2012-2016-yillarda Buxoro neftni qayta ishlash zavodining qiymati 475 million AQSH dollariga teng ikkinchi navbati ham barpo etiladi.

2010-yilda O‘zbekistonda 2017,9 ming tonna neft, 2019,5 ming tonna gaz kondensati, 1413,8 ming tonna avtomobil benzini, 1127,9 ming tonna dizel yonilg‘isi, 321,7 ming tonna mazut, 369,8 ming tonna suyultirilgan gaz, 3629,4 ming tonna ko‘mir, 24,6 ming tonna kimyoviy tola va iplar, 146,4 ming tonna sintetik smola va plastik massalar, 0,3 ming tonna suyuq kukunlangan moyli bo‘yoq, 9,8 ming tonna polimer plyonkalar, 6,2 ming tonna sintetik kir yuvish vositalari, 5166,9 tonna mol yog‘i, 244,2 ming tonna o‘simlik moyi, 16,2 ming

tonna margarin mahsulotlari, 286,1 ming tonna shakar, 5292,5 ming tonna oziq-ovqat spirti, 56,0 ming tonna xo'jalik sovuni, 2501,9 tonna atir sovun ishlab chiqarildi.

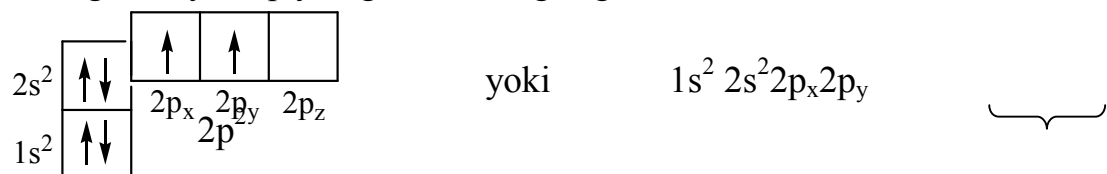
Istiqbolda kimyo sanoatini yanada rivojlantirish va selluloza, o'simliklarni kimyoviy himoya vositalari, toluol, polimerlar kabi muhim xomashyo turlarini ishlab chiqarish bo'yicha mustaqillikka erishish; mahalliy xomashyodan yangi mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasini yaratish, chet eldan olinayotgan kimyoviy mahsulotlarning asosiy turlarini respublikada ishlab chiqarilishini tashkil etish; sanoat korxonalari chiqindilarini qayta ishlash, ishlab chiqarish jarayonini avtomatlashtirish; xorijiy texnologiyalardan foydalanish; ekologik muammolarni hal etish, kimyo sanoatining eksport imkoniyatlarni kengaytirish yo'nalishlarida ish olib borish rejalashtirilmoqda.

1.3. Uglerod atomining o'ziga xos tuzilishi. Uning organik moddalar xarakterli xossalari hamda reaksiyon qobiliyatiga ta'siri

Uglerod–davriy sistema IV guruhining birinchi elementi bo'lib, atomining ikkita $1s^2$ holatdagi elektroni ichki (K-) qavatda, to'rtta $2s^2 2p^2$ holatdagi elektroni esa tashqi (L-) qavatda joylashgan.

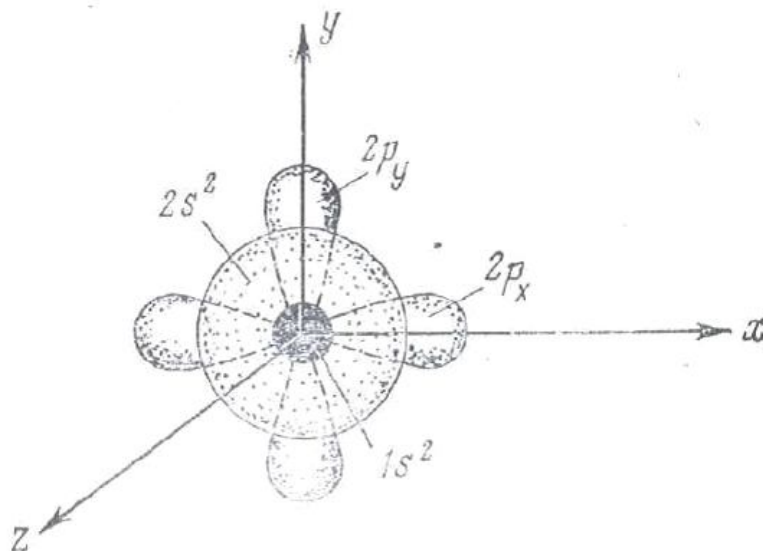
Lyuisning oktetlar qoidasiga asosan har bir atom o'z atrofida inert gazlarning barqaror elektron qobig'ini hosil qilish, ya'ni elektronlar sonini ikkitaga yoki sakkiztaga yetkazish uchun intiladi. Uglerod atomi dublet hosil qilish uchun L-qavatidan to'rtta elektron berishi, oktet hosil qilish uchun esa to'rtta elektron qabul qilishi kerak. To'rtta elektronni berib, C^{4+} kationini hosil qilish energetik jihatdan qulay emas, sababi uglerod atomining elektromanfiyligi o'rtacha qiymatga (2,5) ega. Shuningdek, to'rtta elektron qabul qilib C^{4-} anionini hosil qilishning ham ehtimolligi juda kam. Chunki elektronlar orasidagi itarilish kuchlarni yengish uchun katta energiya talab qilinadi. Normal sharoitda, C^{4+} yoki C^{4-} ionlarini hosil qilish (olish)ning imkoniyati yo'qligi, organik birikmalar uchun ionli bog'lanish emas, balki kovalent bog'lanish xarakterli ekanligini isbotlaydi. Demak, uglerod atomining tashqi qavatida to'rtta elektron bor. Bu elektronlar qobiq va orbitallarda qanday taqsimlanganligini ko'rib chiqamiz.

Uglerod atomining asosiy (qo'zg'almagan) holatidagi elektron konfiguratsiyasi quyidagi ko'rinishga ega:



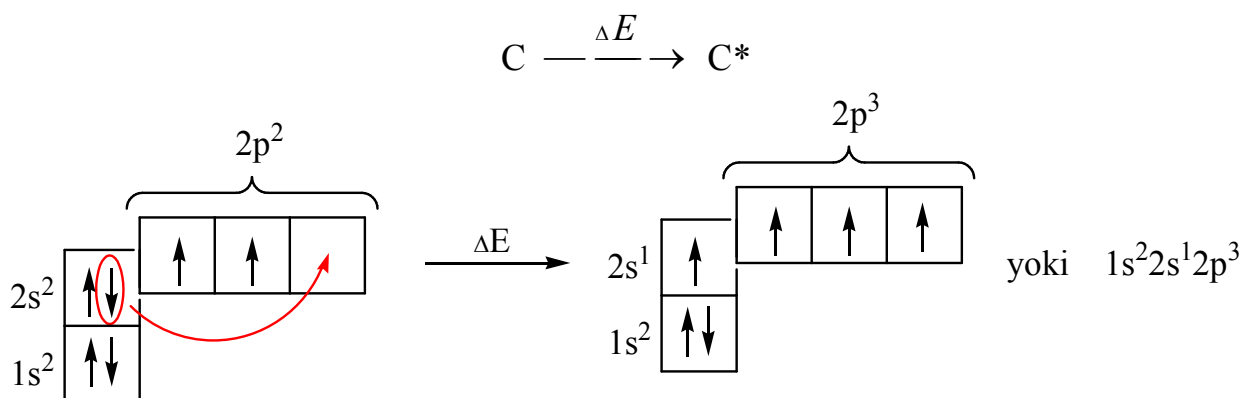
Qo'zg'almagan uglerod atomining elektron orbitallari 1-rasmda keltirilgan:

Yuqoridagi sxema va 1-rasmdan uglerod atomining qo'zg'almagan holatida ikkita toq elektron borligi ko'rinib turibdi. Elementning valentligi uning tashqi qavatidagi toq elektronlar soniga teng. Bu qoidaga asosan uglerod ikki valentli bo'lishi kerak, holbuki, organik birikmalarda u to'rt valentlidir. Bu nomutanosiblikni tushuntirish maqsadida uglerod atomining qo'zg'alishi to'g'risidagi qarashdan foydalanildi.



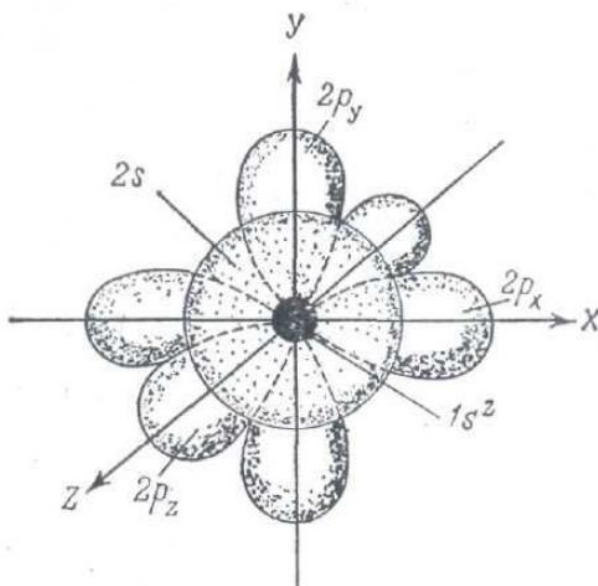
1-rasm. Qo'zg'almagan uglerod atomining elektron orbitallari

Uglerod ishtirokida boradigan reaksiyalarda ajralib chiqadigan (300 kJ/mol ga yaqin) energiya ta'sirida 2s-AO dagi ikkita elektronning bittasi 2p-AO ga o'tadi. Natijada uglerod atomining tashqi qavatida to'rtta toq elektroni bor qo'zg'algan holati (C*) hosil bo'ladi. Shuning uchun organik birikmalarda uglerod to'rt valentlidir:



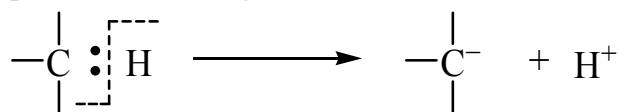
Qo'zg'algan uglerod atomining elektron orbitallari 2-rasmda keltirilgan. Uglerod atomining tashqi qavatidagi bitta s- va uchta p-elektronlar o'zaro ekvivalent to'rtta bog' hosil qila olmaydi. Har xil energiya va simmetriyaga ega bo'lgan s- va p-AO lar qo'shilib, energiyasi va simmetriyasi bir xil bo'lgan xuddi

shuncha gibridlangan orbitallarni hosil qiladi (gibridlanishlar kitobning tegishli mavzularida ko‘rib chiqiladi).

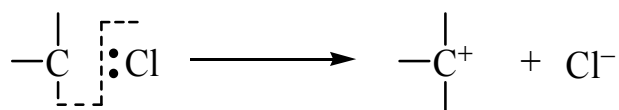


2-rasm. Qo‘zg‘algan uglerod atomining elektron orbitallari

Organik birikmalarning ba’zi reaksiyalarida kovalent bog‘ning geterolitik uzilishidan faol oraliq zarrachalar-organik ionlar hosil bo‘ladi:

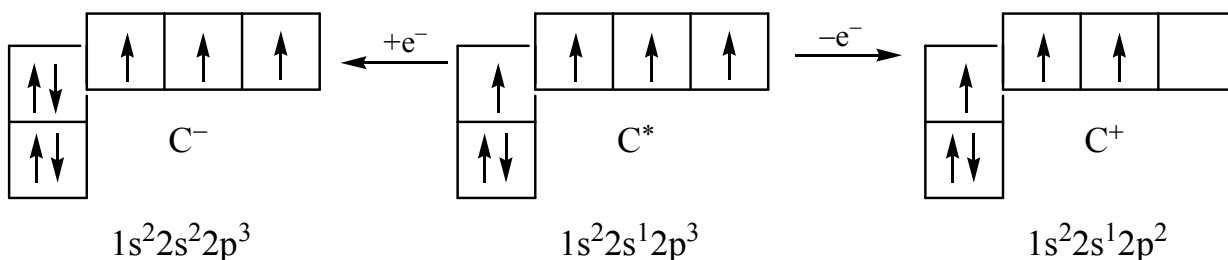


karbanion



karbkation

Uglerod atomi bitta elektron qabul qilsa, karbanion; yo‘qotsa karbkation hosil bo‘ladi:

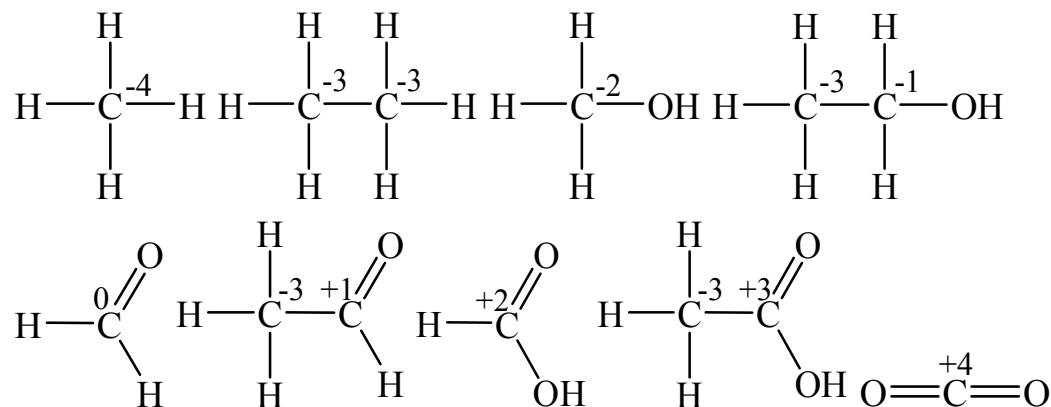


Ikki va undan ortiq elektronni uglerod atomiga birikishi yoki undan chiqib ketishi, ya’ni yuqori zaryadli uglerod atomlarining hosil bo‘lishi katta energiya sarfi bilan bog‘liq jarayon hisoblanadi. Shuning uchun bunday ionlarning hosil bo‘lish ehtimolligi kam.

Organik ionlar (karbanion va karbkationlar) faol zaryadlangan zarrachalar bo‘lganligi bois, erkin holda juda qisqa vaqt tura oladi. Lekin shunga qaramasdan ular

organik kimyoda muhim ahamiyatga ega. Chunki ko‘p reaksiyalar ularning ishtirokida boradi.

Uglerod turlicha (-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4) oksidlanish darajasini namoyon qila oladi:



Organik birikmalarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlanish darajasining ortishi oksidlanish, kamayishi esa qaytarilishdir.

Endi organik birikmalarning aksariyat noorganik birikmalardan farq qiladigan ba’zi xarakterli xossalarini keltiramiz:

1. Deyarli barcha organik moddalar yonadi. Holbuki ko‘pchilik noorganik moddalar yonuvchan emas.

2. Organik birikmalar tashqi ta’sirlarga, jumladan, qizdirishga juda seziluvchan. Hatto kuchsiz qizdirilganda ham ularning ko‘pchiligi o‘zgaradi, parchalanadi. Shuning uchun organik moddalar bilan ishlaganda spetsifik usullardan foydalaniladi.

3. Uglerod davriy sistemaning deyarli barcha elementlari, ayniqsa, vodorod, kislorod, azot, fosfor, oltingugurt, galogenlar, kremniy va ko‘pgina metallar bilan bog‘lanib, organik moddalar molekulalarini hosil qila oladi. Boshqa biror element bunday qobiliyatga ega emas.

4. Ikki va undan ortiq (1000gacha) uglerod atomlari bir-biri bilan bog‘lanib, $\text{C}-\text{C}$, $>\text{C}=\text{C}<$ va $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bog‘lari bor ochiq zanjirli hamda halqali organik birikmalarni hosil qila oladi.

5. Ko‘pchiligi ionli tuzilishga ega noorganik moddalardan farqli o‘laroq, aksariyat kovalent bog‘lanishli organik moddalar ionlarga dissotsiatsiyalanmaydi.

6. Organik birikmalarning reaksiyolari sekin boradi (ayrim reaksiyalar bundan istisno) va unumi kichik bo‘ladi. Ko‘p hollarda, reaksiyaning kutilgan asosiy mahsuloti bilan bir qatorda qo‘shimcha mahsulotlar ham hosil bo‘ladi.

7. Organik birikmalarda izomeriya hodisasi keng uchraydi.

Izomeriyaning keng uchrashi hamda uglerod atomlarining bir-biri va boshqa elementlar atomlari bilan kimyoviy bog'lar hosil qila olishi tufayli organik birikmalar son jihatdan juda ko'p.

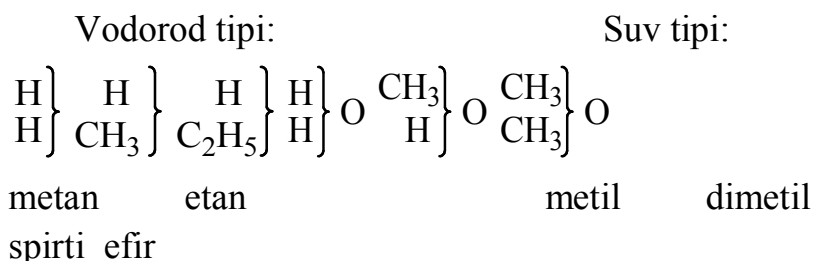
Organik birikmalarning son jihatdan juda ko'pligi, ularning katta amaliy ahamiyatga egaligi, o'simlik va hayvonlar organizmlarining hayot faoliyati jarayonlarida o'ziga xos rol o'ynashi hamda xossalari va reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan noorganik moddalardan sezilarli farq qilganligi uchun organik moddalar mustaqil organik kimyo fani sifatida o'qitiladi.

1.4. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

XIX asr o'rtalarida minglab yangi organik moddalar olindi va katta daliliy material to'plandi. Lekin dalil va ma'lumotlarni umumlashtiruvchi, kimyoviy o'zgarish va qonuniyatlarni asoslab beruvchi nazariyaning yo'qligi organik kimyoni yana-da rivojlanishiga to'sqinlik qildi.

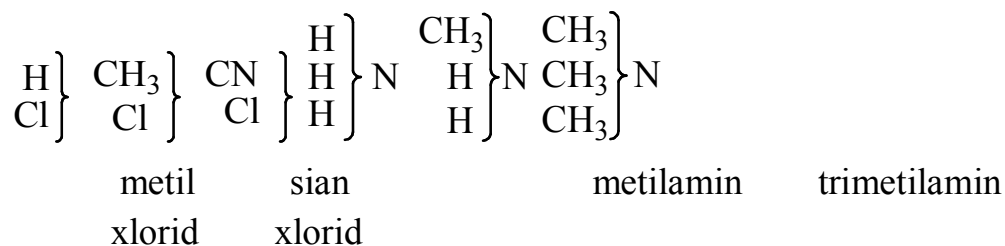
Dastlabki nazariya sifatida radikallar nazariyasi (Gey-Lyussak, Vyoler, Libix) vujudga keldi. Bu nazariyaga muvofiq noorganik moddalar atomlardan tuzilgani singari organik moddalar radikallar (bir yoki bir necha atomlardan iborat qoldiqlar)dan tuzilgan. Kimyoviy reaksiyalarda bu radikallar bir modda tarkibidan ikkinchisiga o'zgarmasdan o'tadi. Organik kimyoning rivoji radikallar nazariyasini tasdiqlaganday bo'ldi. Chunki CH_3 –metil, C_6H_5 –CO–benzoil kabi radikallar topildi. Lekin radikallarni sof holda ajratib olish ishlarining natijasiz chiqqanligi va ayrim reaksiyalarda radikallarning ham o'zgarishi aniqlanganligi sababli bu nazariya fanda uzoq hukm surmadi.

1853-yilda Sh.Jerar tiplar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga asosan organik moddalar noorganik moddalar (tiplar)dan bir yoki bir necha vodorod atomlari o'rnini organik qoldiqlar olishidan hosil bo'ladi. Dastlab organik moddalarning to'rtta tipi yaratildi:

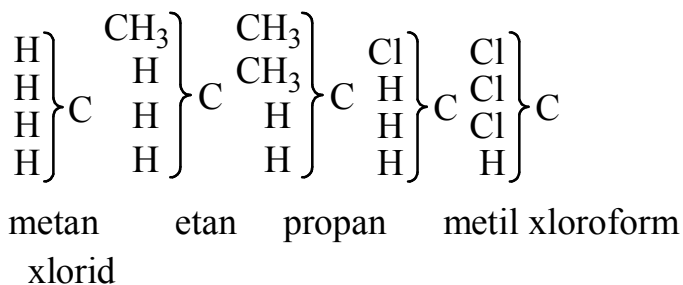


Vodorod xlorid tipi:

Ammiak tipi:



1858-yilda A.Kekule metan tipini taklif qildi:



Tiplarga asoslanib, organik birikmalarning sinflarga ajratilgani bu nazariyaning yutug'i edi. Tiplar nazariyasining kamchiligi shundaki, u kimyoviy usullar yordamida moddalarning tuzilishini o'rganish mumkinligini rad etdi.

1857-yilda A.Kekule va A.Kolbe uglerodning 4 valentligini, A.Kekule va A.Kuper uglerod atomlari o'zaro bog'lanib, zanjir hosil qilish qobiliyatiga egaligini aniqladilar. 1861-yilda A.M.Butlerov ko'p yillik nazariy va eksperimental tadqiqotlari asosida organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasini yaratdi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy qoidalari va undan kelib chiqadigan muhim xulosalar quyidagilardir:

1. Organik modda molekulasida atomlarning tartibsiz to'plami emas, undagi atomlar bir-biri bilan valentligiga muvofiq ravishda muayyan izchillikda va tartibda bog'lanadi.

Molekulaning fizikaviy va kimyoviy xossalarini uning tarkibidagi atomlar soni va ularning bog'lanish tartibi belgilaydi. Bu bog'lanish tartibi molekulaning tuzilish (struktura) formulasi deyiladi.

2. Har bir modda faqat bittagina tuzilish formulasiga ega.

3. Ikki va undan ortiq modda molekulalarining tarkibi va molekulyar massalari bir xil bo'lib, ulardagi atomlarning bog'lanish tartibi turlicha bo'lsa, izomeriya hodisasi kelib chiqadi. Bunday birikmalar izomerlar deyiladi.

4. Alohida reaksiyalarda butun molekula emas, balki uning bir qismi kimyoviy o'zgarishga uchraydi, shu sababli hosil bo'ladigan mahsulotlarni o'rganish bilan uning tuzilishi haqida aniq fikr yuritish mumkin. Moddaning

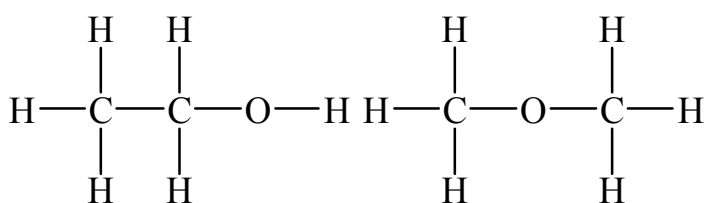
haqiqiy tuzilishi, uni boshqa aniq tuzilishli moddalardan sintez qilish yoki tuzilishi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantirish yo'li bilan isbotlanadi.

5. Modda tarkibiga kiruvchi atomlarning kimyoviy tabiati (boshqacha aytganda, moddaning reaksiyaga kirishish xususiyati) shu atomlar boshqa atomlar bilan qanday bog'langanligiga qarab o'zgaradi. Atomlar kimyoviy xususiyatining bunday o'zgarishi bevosita bog'langan atomlarning o'zaro ta'sirlashishidan kelib chiqadi. Bilvosita bog'langan atomlarning o'zaro ta'sirlashishi nisbatan kuchsiz bo'ladi.

Tuzilish nazariyasining eng katta yutuqlaridan biri shundaki, u izomeriya hodisasini tushuntirib berdi.

A.M.Butlerov tuzilish nazariyasiga asoslanib, propil spirtini ikkita, butil spirtini esa to'rtta izomer holida mavjud bo'lishini oldindan aytib berdi.

Tuzilish nazariyasining mohiyatini, ya'ni faqat tarkib (empirik formula) moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalarini ifodalay olmasligini quyidagi misolda tushuntirish mumkin. C_2H_6O tarkibli birikma uchun ikki xil tuzilish muvofiq keladi:



etil spirt

dimetil efir

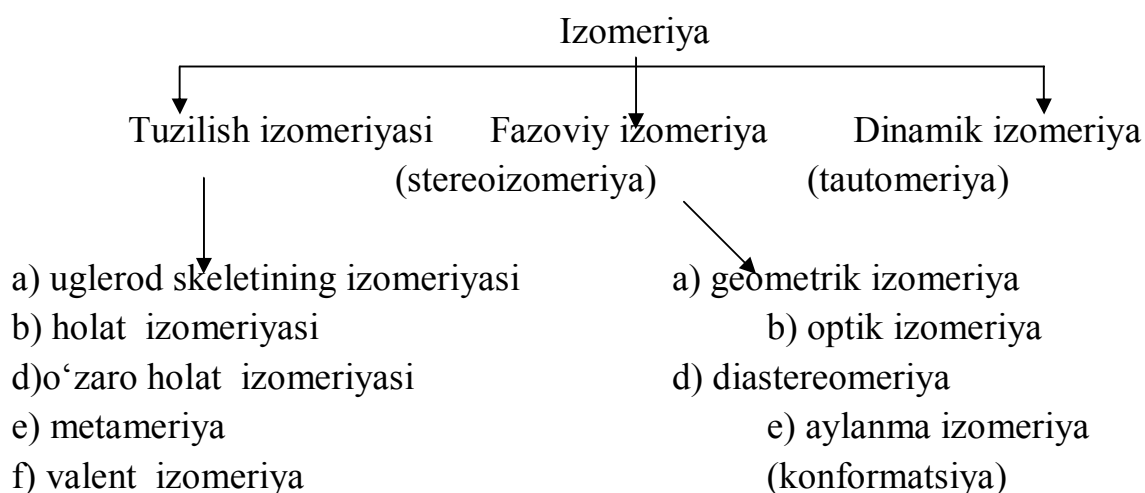
Etil spirt 78°C da qaynaydigan suyuqlik, dimetil efir esa -24°C da qaynaydigan gazsimon modda. Ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari ham birbiridan keskin farq qiladi. Demak, moddalarning xossalari ularning faqatgina tarkibiga emas, balki tuzilishiga ham bog'liq.

1874-yilda Vant-Goff va Le-Bellar organik birikmalar molekulalarida atomlarning fazoviy joylashish nazariyasi (tetraedrik nazariya)ni yaratib, organik kimyoning rivojiga katta hissa qo'shdilar.

1.5. Organik moddalar izomeriyasi

Organik birikmalarning son jihatdan juda ko'pligining asosiy sabablaridan biri ular orasida izomeriyaning keng uchrashidir. Izomeriya (grekcha isos-teng va meros-qism) atamasini fanga 1832-yilda Y.Y.Berselius kiritdi.

Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, tuzilishi va xossalari turlicha bo'lgan birikmalarga **izomerlar** deyiladi. Organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlarini quyidagicha sinflash mumkin:



Izomeriyaning turlari bilan tegishli mavzularda tanishib boramiz.

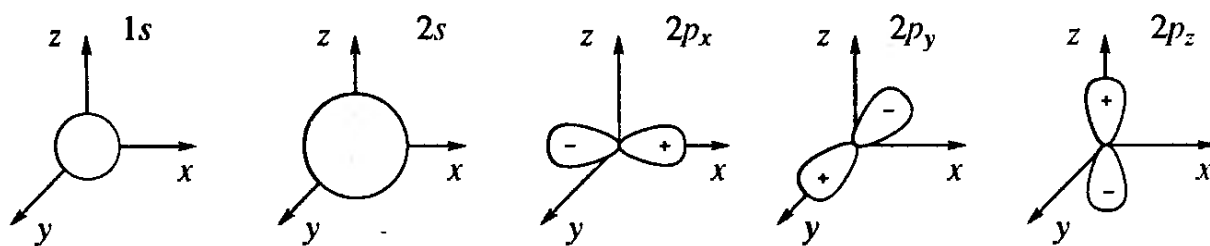
1.6. Organik birikmalardakimyoviy bog‘lanishning elektron nazariyasi

M.Plank (1900-yil), Lui-de-Broyl (1924-yil), E.Shredinger (1926-yil), Geyzenberg (1927-yil) va boshqalarning tadqiqotlari natijasida kvant mexanikasi yaratilgandan keyin kimyoviy bog‘ tabiatini to‘liq tushunish uchun imkoniyat tug‘ildi. Noorganik kimyo kursidan ma’lumki, energiyasi va fazoviy konfiguratsiyasi bilan farq qiladigan s-, p-, d-orbitallar va ulardagi elektronlar mavjud.

Barcha s-AO sferik simmetriyaga (fazoviy shakli sharsimon tuzilishga) ega. Boshqa elektron orbitallari esa sferik simmetriyaga ega emas. Masalan, p-AO fazoviy chegarasi gantelsimon bo‘lib, ular fazoning x,y,z-o‘qlari bo‘ylab aniq yo‘nalishga ega(3-rasm). Bu AO-orbitallar koordinata o‘qlariga nisbatan simmetrik va fazoviy yo‘nalishidan qat’iy nazar o‘zaro ekvivalentdir. Atomdagi uchala p-orbitallar o‘zaro perpendikulyar joylashadi.

p-Orbitallar ikki qismdan iborat. Bu qismlarni ajratuvchi nuqtada elektronning bo‘lish ehtimolligi nolga teng. Sxematik tarzda p-orbital ko‘pinchabelgisi bilan ifodalanadi.

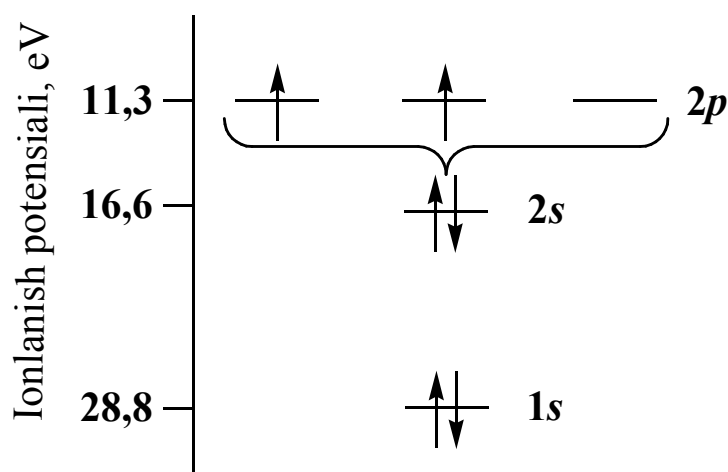




3-rasm. Uglerodning atom orbitallari

s- va p-orbitallardan tashqari d-orbitallar ham bor. Lekin organik birikmalar tarkibidagi atomlarda bu orbitallar deyarli uchramaydi. Sof s- va p-orbitallardan tashqari gibrid orbitallar ham mavjud (tegishli mavzularda ko'rib chiqiladi).

Kimyoviy bog' hosil bo'lishida atomlarning valent elektronlari- sirtqi (valent) qavatlaridagi elektronlarga ishtirok etadi. Chunki ichki qavatlarining elektronlari yadro bilan juda mustahkam bog'langan va yuqori ionlanish potentsiallariga ega (4-rasmda uglerodning turli AO laridagi elektronlar energiyalari taqqoslangan va tegishli ionlanish potentsiallarining qiymatlari keltirilgan).



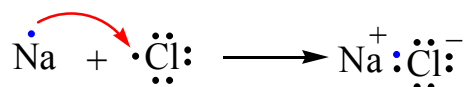
Uglerod atomi
(asosiy holati)

4-rasm. Uglerod atomi ionlanish potentsiallari qiymatlari

Atomlarning murakkab tuzilganligi aniqlangandan keyingina kimyoviy bog'lanish to'g'risida mukammal nazariyalar yaratish mumkin bo'ldi. Bunday nazariyani V.Kossel va G.Lyuis 1915-1916-yillarda yaratdilar. Ularning fikricha, atomlar kimyoviy bog'lanish hosil qilishda sirtqi elektron qavatlarini barqaror dublet yoki oktet holatiga keltirishga intiladi. Bu qanday amalga oshirilishini tushuntirishga kelganda, Kossel va Lyuis nazariyalaridagi farq ko'rinadi.

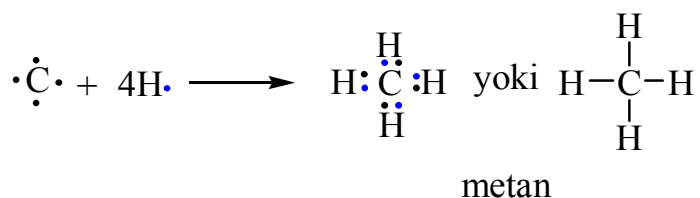
Ion bog'lanish. Kossel elementlar barqaror oktet hosil qilish uchun elektron qabul qiladi yoki elektron chiqaradi deb qaraydi. Natijada zaryadli zarrachalar-

ionlar hosil bo‘ladi. Elektron chiqargan atom musbat, qabul qilgani esa manfiy ionga aylanadi. Qarama-qarshi zaryadlar – ionlarning elektrostatik tortishishi tufayli molekula vujudga keladi:



Atomlar o‘rtasidagi bunday bog‘lanish **ion** yoki **elektrovalent**, ba‘zan **geteropolyar** bog‘lanish deb ataladi. Ko‘pchilik noorganik birikmalar uchun xarakterli bo‘lgan ion bog‘lanish elektromanfiyligi katta farq qiladigan atomlar orasida vujudga keladi.

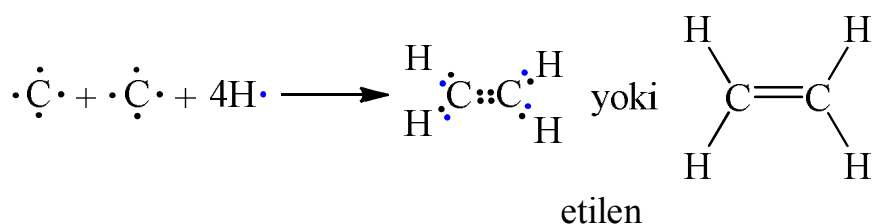
Kovalent bog‘lanish. Lyuis nazariyasiga ko‘ra valent elektronlarning umumlashuvi natijasida barqaror elektron qavat hosil bo‘ladi. Masalan, uglerod va vodorod atomlaridan metan molekulasi hosil bo‘lishida har bir atom bittadan elektronni «o‘rtaga» qo‘yadi:

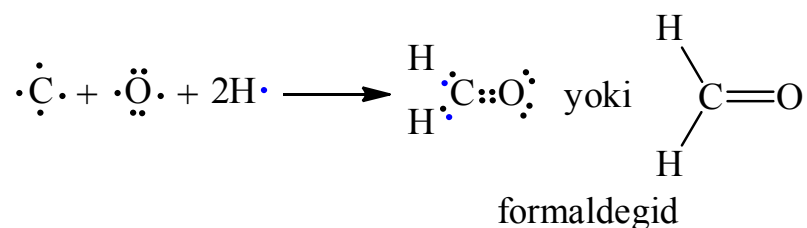
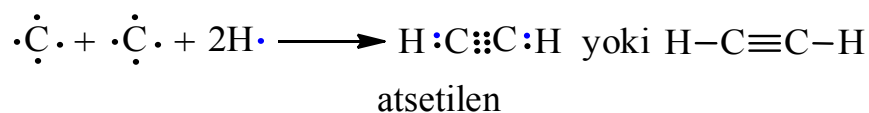


Hosil bo‘lgan to‘rtta elektron juftlar bitta uglerod va to‘rtta vodorod atomlari uchun umumiydir. Boshqacha aytganda, uglerod atomi uchun neon atominiki singari barqaror oktet, har bir vodorod atomi uchun esa geliy atominiki singari barqaror dublet qavat hosil bo‘ldi.

Bu tip bog‘lanishlar **kovalent**, goho **gomopolyar** bog‘lanish deyiladi. Demak, Lyuis nazariyasiga ko‘ra bog‘lanish hosil bo‘lishi uchun elektronlar jufti zarur. Bunda ikkita elektron umumiy orbitalga ega bo‘ladi. Pauli prinsipiga muvofiq ularning spinlari qarama-qarshi bo‘lishi kerak. Bog‘lardagi elektronlar sonini hamda kislorod, azot, oltingugurt, kremniy, fosfor singari organogenlar va geteroatomlardagi umumlashmagan elektron juftlarni ko‘rsatadigan formulalar «Lyuis formulalari» deb ataldi. Lyuis formulasida har bir elektron bitta nuqta bilan belgilanadi.

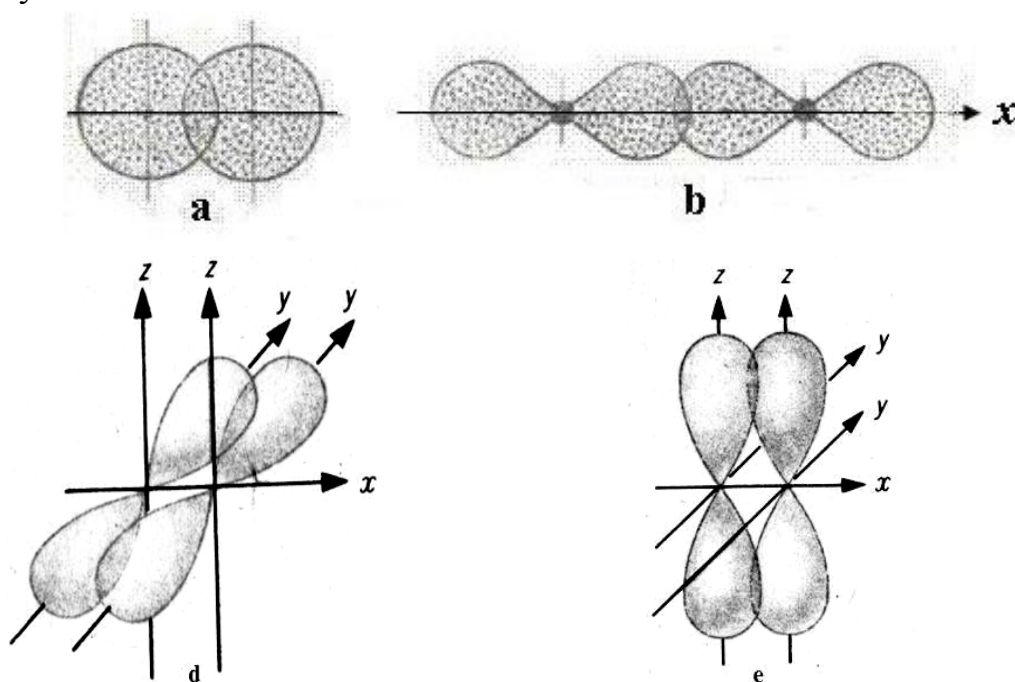
Tuzilish formulasidagi har bir chiziqcha(valent shtrix)ga Lyuis formulasidagi bitta elektronlar jufti to‘g‘ri keladi. Bunday formulalarni karrali (qo‘sh va uch) bog‘lari bor birikmalar uchun ham tuzish mumkin. Taqqoslash maqsadida tuzilish formulalarini ham keltiramiz:





Hozirgi zamon kvantomexanikaviy tasavvurlarga ko'ra, kimyoviy bog'lanish hosil bo'lishida atomlardagi valent elektronlar buluti (ya'ni, atom orbitallari) bir-birini qoplaydi. Natijada ikkita yadro o'rtasida elektron bulutining zichligi ortadi. Turli xil (s-, p-) elektronlar bulutlarining qoplanishi 5-rasmda ko'rsatilgan.

Shuni eslatib o'tish kerakki, s-orbital sferik simmetriyaga ega, ya'ni fazoda qanday joylashishining qoplanish uchun ahamiyati yo'q. p-Elektronlar orbitallari fazoda turli xil (x,y,z) o'qlari bo'ylab joylashishi mumkin. Fazoda bir xil yo'nalishga ega bo'lgan orbitallargina bir-birini qoplaydi. Masalan, p-orbitallarning x o'qida joylashgani faqat shu o'qda yotgan p- yoki d-orbitalni qoplaydi va hokazo.



5-rasm. s, p-Orbitallarning qoplanishi va bog'lanishlarning hosil bo'lishi

5-rasmga ko'ra s-orbitallarning o'zaro qoplanishi natijasida σ -bog' (a), p-orbitallarning x o'qi bo'ylab o'zaro qoplanishidan σ -bog' (b), y va z o'qlari bo'ylabikki tomonlama qoplanishidan esa π -bog' (d va e) hosil bo'ladi.

Agar atom orbitallar molekulada hosil qiladigan atom (yadro) lar markazlarini tutashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'ylab bir tomonlama qoplansa σ -bog'lar, agar orbitallar atomlar markazlarini tutashtiruvchi to'g'ri chiziqqa perpendikulyar yo'nalishda ikki tomonlama qoplansa π -bog'lar hosil bo'ladi.

s-Elektronlar faqat σ -bog', p-elektronlar esa σ - va π -bog'lar hosil qila olishi 5-rasmdan ko'rinib turibdi.

Bog' hosil bo'lganda, elektron bulutining zichligi molekulada turlicha taqsimlanadi. Masalan, orbitallarning qoplangan joyida zichligi ko'p bo'lsa molekulaning boshqa joylarida kamroq bo'ladi. Kimyoviy bog'lanishni xarakterlash uchun elektron bulutning molekulada taqsimlanishini topish zarur. Molekuladagi elektron zichlikni aniq hisoblash metodi yo'q, lekin asosan qoniqarli natijalar beruvchi ikkita metod mavjud:

1. Valent bog'lar nazariyasi yoki lokallashtgan elektron juftlar metodi.
2. Molekulyar orbitallar metodi (MOM).

Valent bog'lar nazariyasining mohiyati asosan quyidagilardan iborat:

1. Bu nazariyaga ko'ra molekulada atomlar bir yoki bir necha elektron juftlar bilan bog'langan. Elektron juftlar buluti ikkala atom o'rtasida lokallashtgan. Hosil bo'lgan bog'lanish esa ikki yadroli va ikki elektronlidir. Har ikki elektron ikkala yadroga tegishlidir.

2. Kimyoviy bog'lanish hosil bo'lishida antiparallel spinli valent elektronlar ishtirok etadi. Bu elektronlar bog'lanayotgan orbitallarni to'ldiradi. Sirtqi qavatda oktet (yoki dublet) hosil bo'lmaguncha orbitallarning elektronlar bilan to'lishi davom etaveradi. Elementning sirtqi elektron qavatidagi juftlashmagan elektronlari uning valentligini ko'rsatadi.

Bog' hosil bo'lishi uchun, albatta elektronlar jufti zarur, ya'ni elektron bulutlar bir-birini qoplashi lozim. Bitta elektron jufti bitta oddiy bog'ga to'g'ri keladi.

3. Lokallashtgan elektron juftlar u yoki bu struktura elektron(atom orbitallar)ning qanday juftlashishini bildiradi, shuning uchun ham bu metod lokallashtgan elektron juftlar deb ataladi. Orbitallarning juftlashishidan (qoplanishidan) kovalent bog'lar hosil bo'ladi.

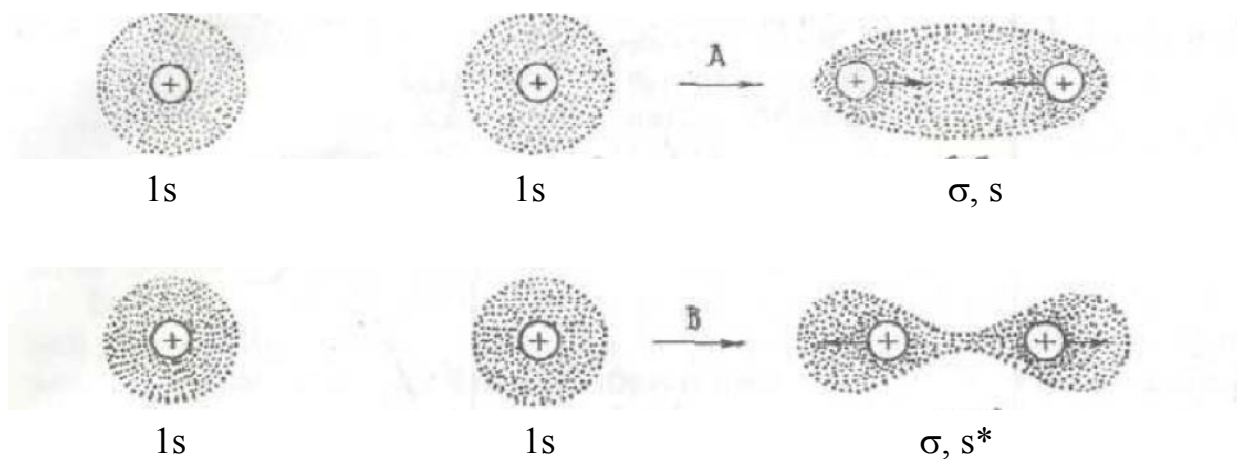
4. Valent bog'lar nazariyasi strukturalarni ifodalashda juda qulay metod hisoblanadi.

MOM atomlarning elektron tuzilishini molekulaga tatbiq qiladi, ya'ni atomda elektronlar atom orbitallari bo'ylab qanday taqsimlansa, molekuladagi jami elektronlar ham molekulyar orbitallar (MO)da xuddi shunga o'xshash prinsip asosida joylashadi, deb qaraydi.

MO atom orbitallarining qo'shilishidan (aniqrog'i qoplanishidan) hosil bo'ladi. MOning AOdan farqi, MO ikki markazlidir. AO esa bir markazli.

Boshqacha aytganda, MOda elektron (yoki elektron jufti) har ikkala yadroga ham yaqin joylashgan orbitalda harakat qilsa, AOda u faqat bitta yadro atrofidagi orbitalda harakatlanadi. MO va AOlarning o'xshashlik tomoni shundaki, MOning elektronlar bilan to'lishi Pauli prinsipi va Gund qoidasiga bo'ysunadi, MO ham kvant sonlari bilan xarakterlanadi. Demak, bitta MOda elektron ikkitadan ko'p bo'la olmaydi, bu elektronlarning ham spinlari Pauli prinsipiga binoan antiparallel bo'lishi zarur. Odatda, molekulada 2 xil MO mavjud deb qaraladi: 1) bog'lovchi; 2) ajratuvchi.

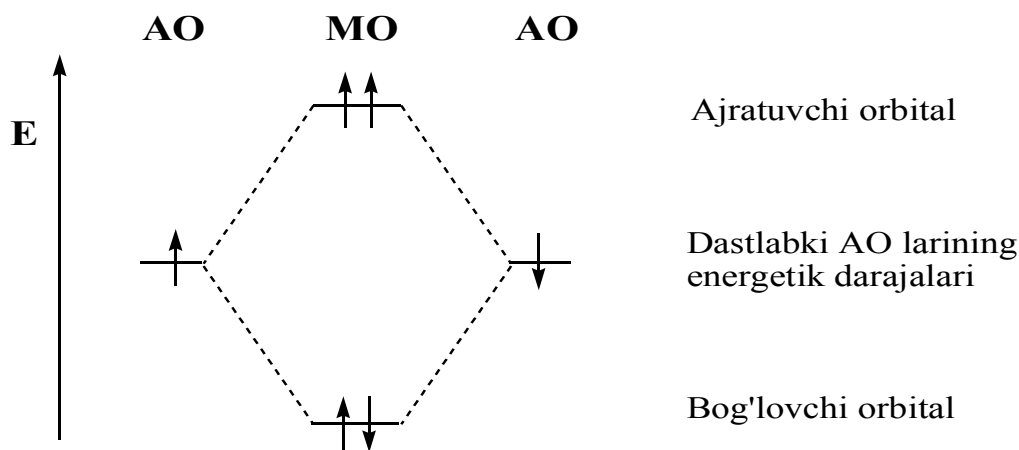
6-rasmda vodorod atomlarining 1s orbitallaridan vodorod molekulasi MO (MO) hosil bo'lishi ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, bog'lovchi MO (σ, s kabi belgilanadi) hosil bo'lganda elektron bulutlar ikkita yadro o'rtasida yig'ilgan. Yadrolarning elektron bulutlariga tortishish kuchi yadrolar o'rtasida itarilish kuchidan katta bo'lgani uchun H_2 hosil bo'ladi:



6-rasm. Vodorod atomi orbitallaridan vodorod MOning hosil bo'lishi

Ajratuvchi MO (σ, s^* kabi belgilanadi) hosil bo'lganda yadrolar o'rtasida elektron bulut zichligi kam, shuning uchun bu holda yadrolarning elektron bulutga tortilish kuchi juda kam, aksincha, bu kuch yadrolarning itarilish kuchi bilan bir yo'nalishda bo'lgani sababli molekula hosil bo'lmaydi.

Bog'lovchi MOdagi elektronlar energiyasi ajratuvchi MOdagi elektronlar energiyasidan kam bo'ladi. Shuningdek, bog'lanayotgan atomlar orbitallaridagi elektronlar energiyasidan ham kam. Bu grafik tarzda energetik diagrammalar ko'rinishida ifodalanadi(7-rasm).



7-rasm. Orbitallarning energetik sathi

Demak, AOlar bir-birini ikki xil qoplashi mumkin; birinchisida yadrolar oʻrtasidagi elektron bulutining zichligi ortadi, ikkinchisida kamayadi. Birinchi holda yadrolarning elektron bulutga tortilishi natijasida bogʻlanish hosil boʻladi (bogʻlovchi MO), ikkinchi holda esa elektron bulutlar shunday qoplanadiki, bunda yadrolarning elektron bulutga tortilish kuchi ikkala yadro oʻrtasidagi itarilish kuchi bilan bir yoʻnalishda boʻladi (ajratuvchi MO), natijada bogʻlanish yuzaga kelmaydi.

Kovalent bogʻlanish parametrlari. Kovalent bogʻ energiyasi, bogʻ uzunligi, bogʻ qutbliligi, bogʻ qutblanuvchanligi, bogʻ yoʻnalishi kabi qator tushunchalar kovalent bogʻlanish parametrlaridir.

Bogʻ energiyasiuning mustahkamligini bildiradi. Bogʻlanish energiyasi deganda shu bogʻni uzish uchun zarur energiya tushuniladi. Bu energiya kJ/mol yoki kkal/mol bilan oʻlchanadi. Molekulada bir xil bogʻlardan bir nechta boʻlsa, bogʻ energiyasini topish uchun molekulaning hosil boʻlish (yoki dissotsilanish) energiyasi bogʻlar soniga boʻlinadi. Masalan, CH_4 uchun dissotsiatsiya energiyasi 1660 kJ/mol ga, C–H bogʻ soni esa 4 ga teng. U holda

$$E_{\text{C-H}} = \frac{1660}{4} = 415 \text{ kJ/mol}$$

Demak, C–H oddiy bogʻning energiyasi 415 kJ/mol ga teng ekan.

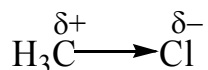
Bogʻ uzunligi molekulani hosil qiluvchi atomlar yadrolari orasidagi masofa boʻlib, angstrom ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) yoki nanometr ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) larda ifodalanadi va elektronografik yoki rentgenografik metodlar yordamida aniqlanadi.

Bogʻ yoʻnalishi. Molekuladagi yadrolarni birlashtiruvchi toʻgʻri chiziqlar orasidagi burchak **valent burchak** deyiladi. Valent burchaklar spektroskopik metodlar bilan aniqlanadi.

Bogʻ qutbliligi. Agar molekula hosil qilayotgan atomlarning elektromanfiyligi bir-biridan koʻproq farq qilsa, umumiy elektron bulut yadrolar oʻrtasida bir tekis taqsimlanmaydi. U elektromanfiyligi katta boʻlgan atomga tomon siljiydi. Natijada

molekulaning bir qismi manfiy, ikkinchi qismi esa musbat zaryadlanadi. Bunday bog‘lanish qutbli kovalent bog‘lanish deyiladi.

Organik birikmalarda elektron zichligining elektromanfiy atom tomoniga siljishi natijasida samarador yoki qisman (to‘liqmas) zaryadlar paydo bo‘ladi. Siljish to‘g‘ri ko‘rsatgich bilan ko‘rsatilib, qisman zaryadlar esa δ^+ va δ^- bilan belgilanadi:



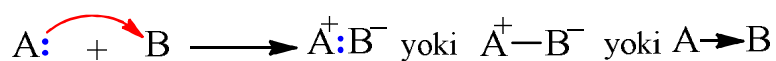
Bog‘ qutblanuvchanligi. Kovalent bog‘lar uchun qutblanuvchanlik – tashqi elektromagnit maydon ta’sirida o‘z qutbligini o‘zgartirish (oshirish) qobiliyati xosdir. Bunday maydonni kimyoviy reaksiyalar jarayonida yaqinlashayotgan molekula ham hosil qilishi mumkin. Shuning uchun qutblanuvchanlik muayyan darajada kimyoviy xossalarni belgilaydi. 1-jadvalda organik birikmalarda uchraydigan kovalent bog‘larning ayrim parametrlari keltirilgan.

1-jadval

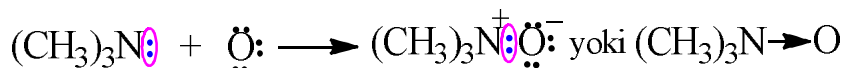
Kovalent bog‘larning ayrim parametrlari

Kovalent bog‘	Uzunligi, nm	Energiyasi, kJ/mol	Qutbligi, debay	Qutblanuvchanligi, sm ³
C–C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C–N	0,147	290	0,5	1,6
C=N	0,127	615	1,4	3,8
C≡N	0,115	880	3,1	4,8
C–O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
C–F	0,140	485	1,4	1,4
C–Cl	0,176	330	1,5	6,5
C–Br	0,191	280	1,4	9,4
C–I	0,212	240	1,3	14,6
H–C	0,109	415	0,4	1,7
H–O	0,096	465	1,5	1,7
H–N	0,101	390	1,3	1,8
N–N	0,148	160	0	2,0
N=N	0,124	420	0	4,1
N≡N	0,109	950	0	
N–O	0,137	200	1,0	2,4
N=O	0,122	400	3,0	4,0
H–S	0,134	340		4,8

Koordinatsion yoki donor-akseptor bogʻ. Bunday bogʻ hosil boʻlishida bitta zarracha elektron jufti bilan, ikkinchisi esa boʻsh elektron orbitali bilan qatnashadi:



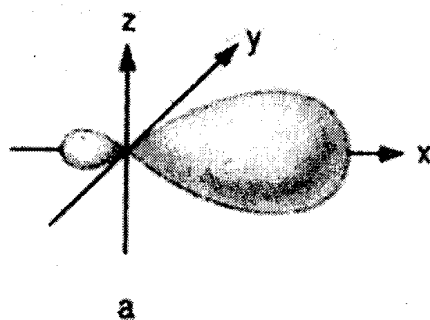
donor akseptor



Azot atomi (donor) musbat, kislorod (akseptor) esa manfiy zaryadlanadi. Trimetilamin oksidida azot bilan kislorod ham qarama-qarshi zaryadlarning tortilishi (ion bogʻ), ham elektron juft bilan (kovalent bogʻ) bogʻlangan. Bunday bogʻga **semipolyar** (yarim polyar) bogʻ deyiladi.

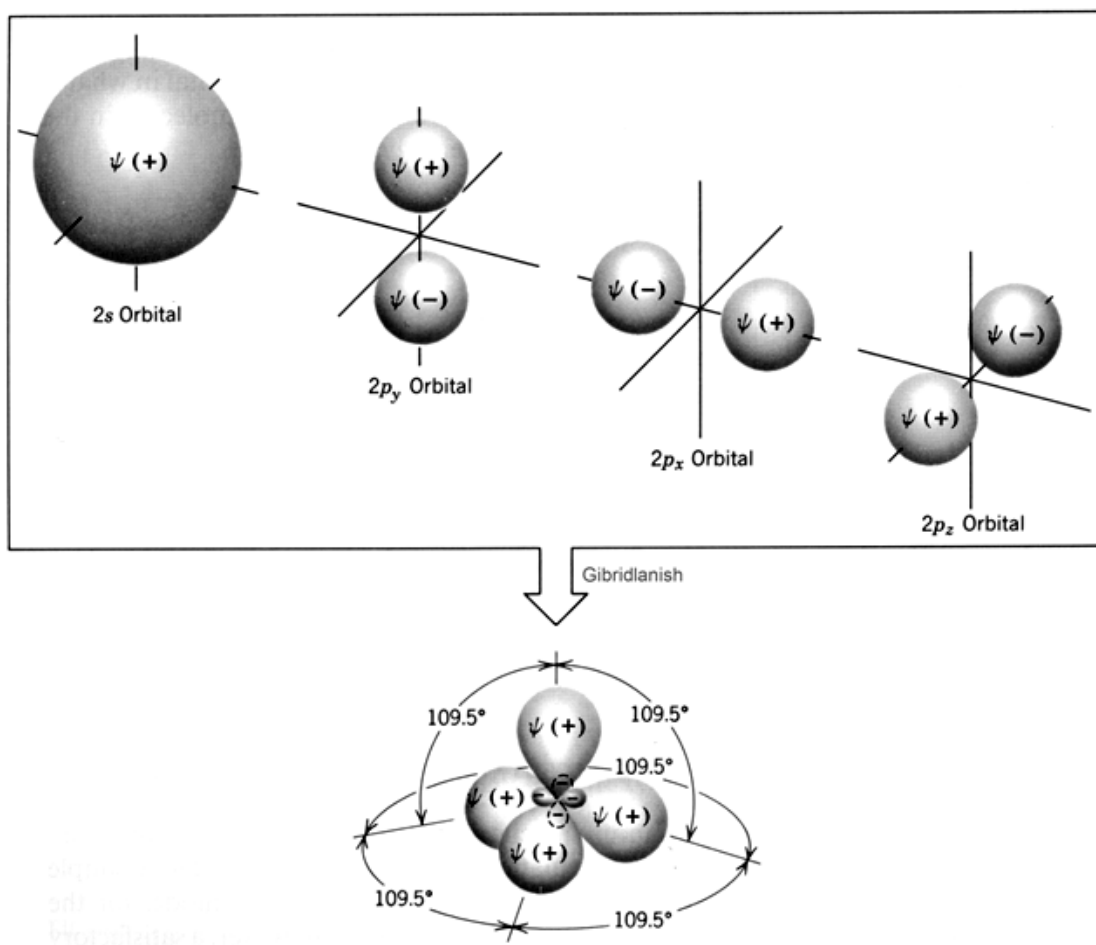
1.7. Atom orbitallarning gibridlanishi

Metan molekulasi hosil boʻlishida uglerod atomi bitta 2s- va uchta 2p-orbitali bilan, vodorod atomlari esa yagona 1s-orbitali bilan qatnashgani uchun, uning molekulasidagi uchta s-p bogʻ, toʻrtinchi s-s bogʻdan farq qilishi kerak edi. Metanning kimyoviy xossalarini hamda undagi C–H bogʻlarning ayrim parametrlari (bogʻ uzunligi, energiyasi, qutblanganligi)ni oʻrganish teskari natijalar berdi, yaʼni toʻrttala C–H bogʻning ham bir xil tabiat (energiya, uzunlik)ga va xossalarga egaligi aniqlandi. Shu dalilni tushuntirish maqsadida L. Poling 1931-yilda orbitallarning gibridlanishi (qoʻshilishi, chatishishi) toʻgʻrisidagi gipotezani ilgari surdi. Uning fikricha, metan va u singari CX₄ tipidagi organik moddalar hosil boʻlishida uglerod atomining bitta s- hamda uchta p-orbitali qoʻshilib, toʻrtta bir xil shakl va energiyaga ega sp³-gibridlangan orbital yuzaga keladi. Bu gibrid orbital 25% s va 75% p xarakterga ega boʻlib, unda s- va p-orbitallarning shakli muayyan darajada saqlanadi (8-rasm). Rasmdan koʻrinib turibdiki, gibrid orbitalning bir tomonida elektron buluti koʻp, ikkinchi tomonida esa kam. Gibrid orbital boshqa orbitalni ana shu elektron buluti koʻp tomoni bilan qoplaydi. Natijada qoplanish maksimal boʻladi, yadrolar oʻrtasida elektron bulutining zichligi ortadi, demak, yuzaga kelgan bogʻ barqaror boʻladi.



8-rasm. sp^3 -Gibrid orbital

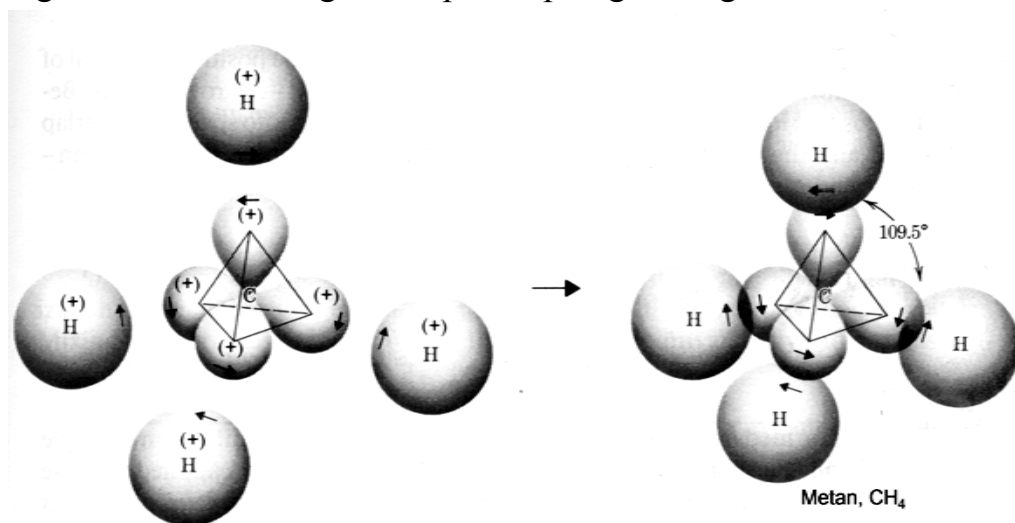
Uglerodning bitta 2s- va uchta 2p-orbitallaridan to'rtta sp^3 -gibridlangan orbital hosil bo'ladi(9-rasm):



9-rasm. sp^3 -Gibridlangan orbitalning hosil bo'lishi

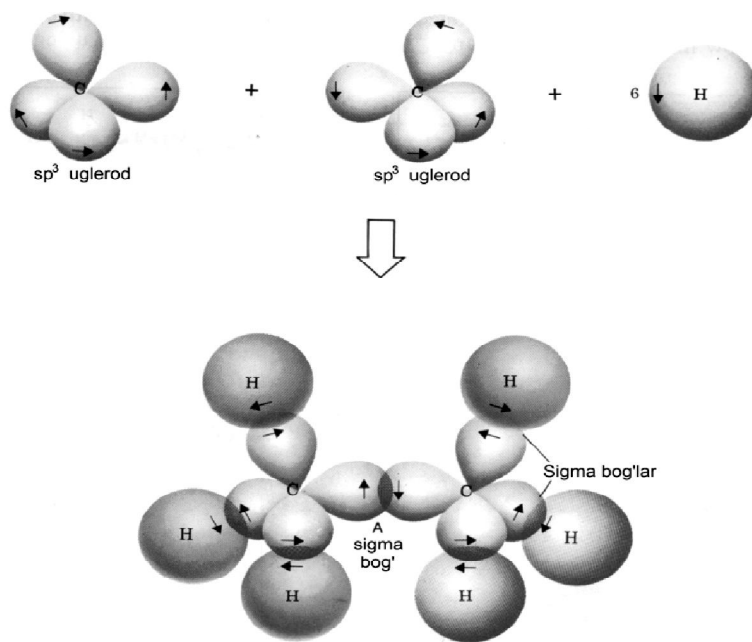
To'rttala gibrid orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon yo'nalib joylashganda, ularning o'zaro ta'sirlashishi kam bo'ladi. Ikkinchidan, gibrid orbitallar va 1s- orbitallardan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod atomlarining bir-biridan baravar uzoqlikda turishini ham ta'minlaydi(10-rasm). Gibrid orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^{\circ}28'$ ga teng.

Metan hosil bo'lganda sp^3 -gibridlangan orbitallar vodorod atomlarining 1s-orbitallari bilan gibrid orbitallarning o'qlari yo'nalishlarida qoplangani uchun metandagi to'rttala C-H bog' ham sp^3 -s tipidagi σ -bog'lardir.



10-rasm. Metan molekulasining hosil bo'lishi

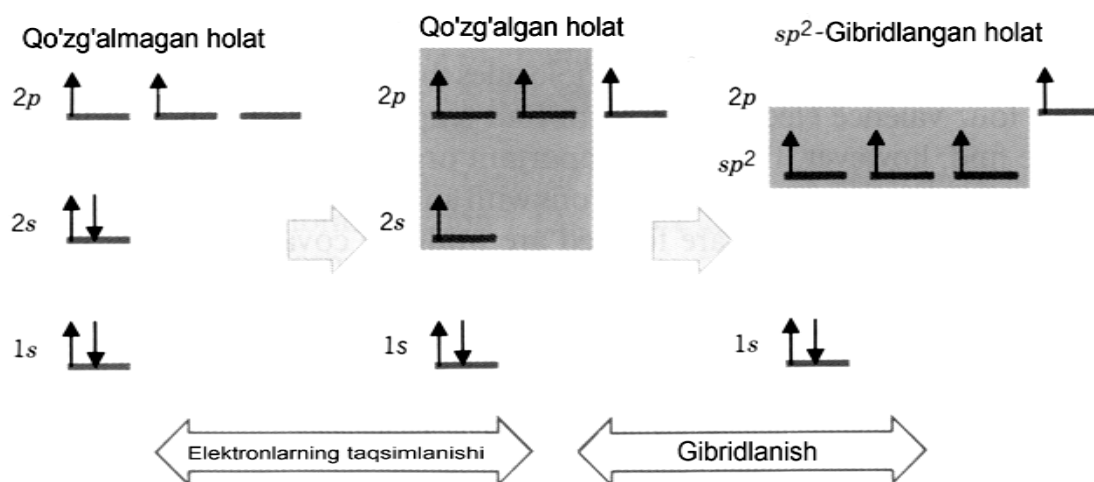
Etan molekulasining hosil bo'lishida ikkita uglerod atomining 8ta sp^3 -gibridlangan orbitali va 6ta vodorod atomlarining s orbitallari ishtirok qiladi(11-rasm).



11-rasm. Etan molekulasining hosil bo'lishi.

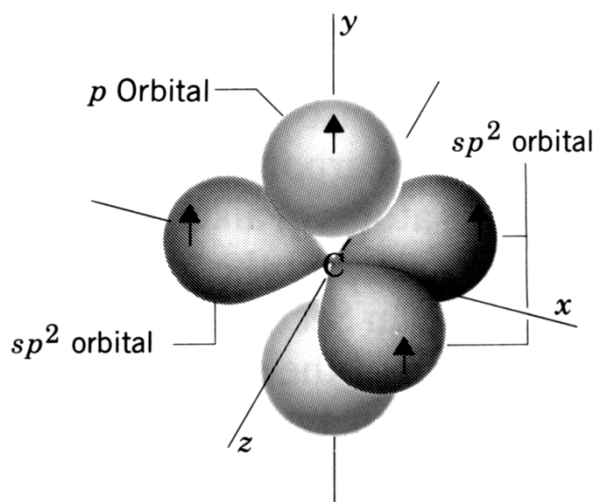
Uglerodning sp^3 -gibridlanishga ega bo'lgan holati, uning birinchi valentlik holati deyiladi. sp^3 -Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,5ga teng.

sp^2 -Gibridlanishda bitta s- va ikkita p-orbitaldan uchta teng qiymatli gibrid orbital hosil bo'ladi. Bitta p-orbital esa o'zgarmasdan qoladi(12-rasm).



12-rasm. Uglerod atomining sp^2 -gibridlanishi

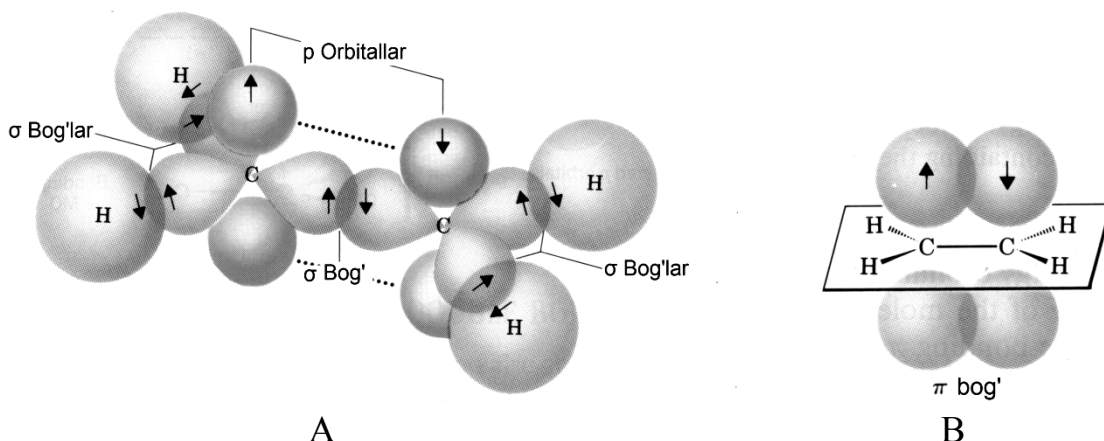
Uchta gibrid orbital bir-biridan 120° burchak ostida joylashsagina, ularning bir-biridan itarilishi minimal qiymatga ega bo'ladi. Tabiiyki, bu orbitallar fazoda bir tekislikda joylashadi(13-rasm).



13-rasm. sp^2 -Gibridlangan uglerod atomi

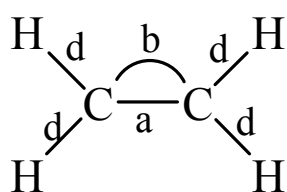
sp^2 -Gibridlangan ikkita orbitalning bir-birini qoplashi natijasida sp^2-sp^2 -tipidagi C–C σ -bog'i hosil bo'ladi (14-rasm, A).

Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan p-orbital etilen joylashgan tekislikka perpendikulyar yo'nalishda bir-birini qoplaydi. Natijada π -bog' yuzaga keladi. Etilen molekulasidagi σ - va π -bog'larning joylashishi 14-rasm, B da ko'rsatilgan.



14-rasm. Etilen molekulasi tuzilishi

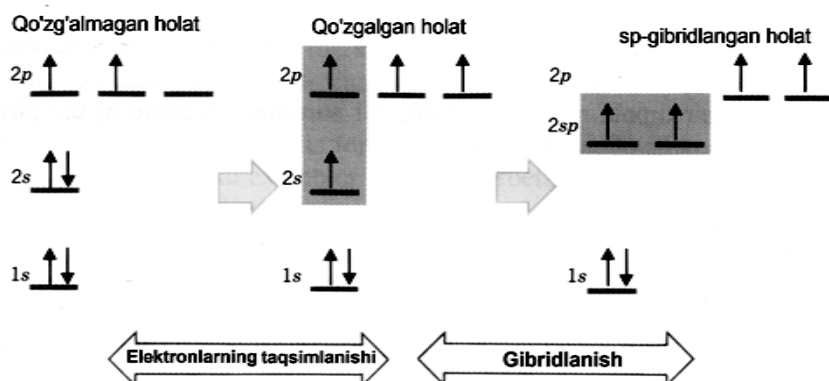
Demak, etilen molekulasidagi jami oltita bog'ning bittasi sp^2-sp^2 -tipidagi C–C σ -bog'i, bittasi 2p-2p-tipidagi π -bog', to'rttasi esa $2sp^2-1s$ tipidagi C–H σ -bog'lardir:



$$\begin{aligned} a &= \sigma \, 2sp^2 \, 2sp^2 \\ b &= \pi \, 2p \, 2p \\ d &= \sigma \, 1s \, 2sp^2 \end{aligned}$$

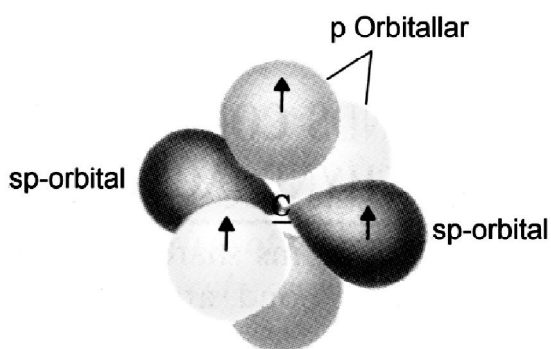
Uglerod atomining sp^2 -gibridlangan holatiga uning ikkinchi valentlik holati deyiladi. sp^2 -Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,8 ga teng.

Agar gibridlanish bitta s- va bitta p-orbital hisobiga sodir bo'lsa, bunday gibridlanish sp -gibridlanish deyiladi(15-rasm).



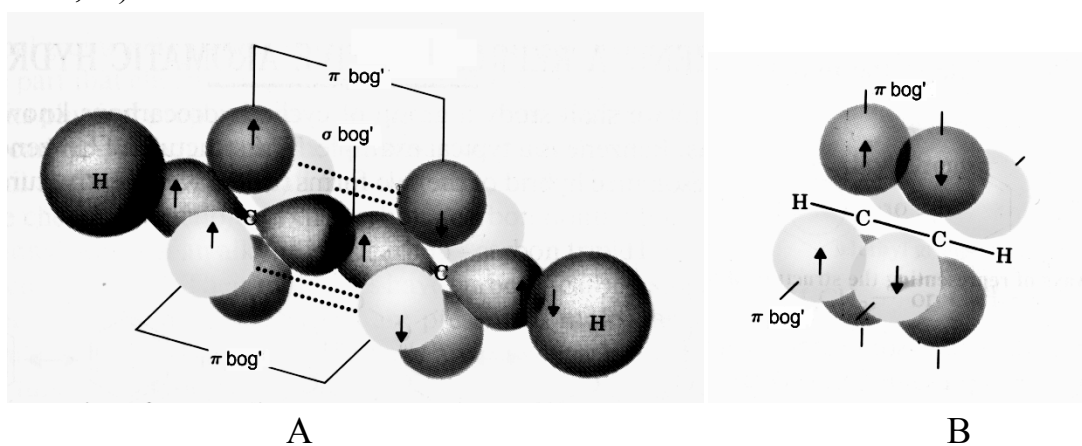
15-rasm. Uglerod atomining sp -gibridlanishi

Hosil bo'ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashsagina, ular o'rtasidagi o'zaro itarilish minimal bo'ladi(16-rasm).



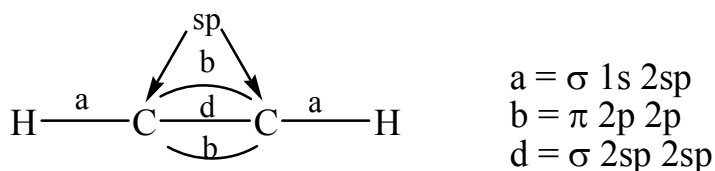
16-rasm. *sp*-Gibridlangan uglerod atomi.

sp-Gibridlanish holatidagi uglerod atomi «uchinchi valentlik holatda» deb ataladi. *sp*-Gibridlanishda ikkita «foydalanilmagan» sof orbital ortib qoladi. Ikkita *sp*-uglerod atomlaridan atsetilen molekulasini hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ -bog' hosil qilib bog'lanadi (17-rasm, A). Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitadan *p*-orbital esa bir-birini o'zaro perpendikulyar tekislikda qoplaydi (17-rasm, B).



17-rasm. Atsetilen molekulasining tuzilishi

Demak, atsetilen molekulasidagi uglerod atomlari ikkita π - va bitta σ -bog' orqali bog'langan:

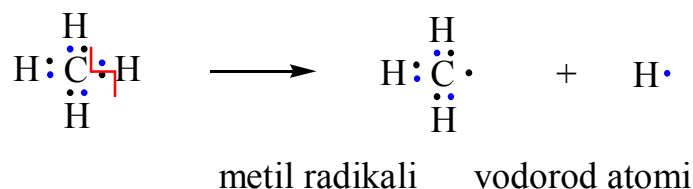


sp-gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 3,1 ga teng.

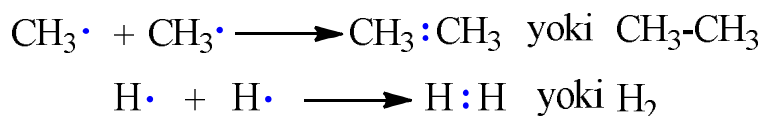
1.8. Organik birikmalardagi bog‘larning uzilish usullari

Organik birikmalardagi kovalentbog‘lar ikki xil (gomolitik va geterolitik) usulda uzilishi mumkin.

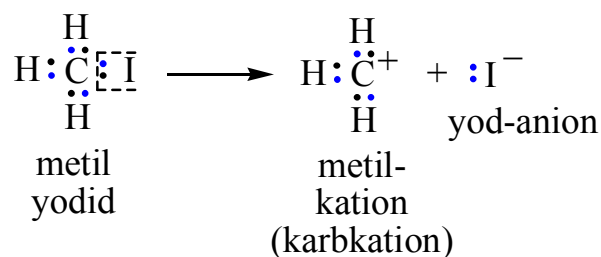
Qutblanmagan yoki kuchsiz qutblangan kovalent bog‘lar (C–C, N–N, C–H) yuqori harorat, ultrabinafsha nur yoki radioaktiv nurlanish ta’sirida **gomolitik** (radikal) uziladi. Natijada bitta toq elektroni bor elektroneytral zarrachalar – erkin radikallar hosil bo‘ladi:



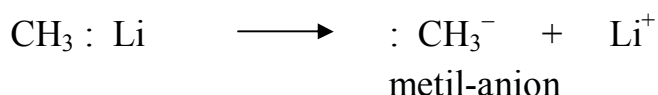
Erkin radikal va atomlar juda qisqa vaqt mavjud bo‘la oladigan, beqaror, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli oraliq zarrachalardir. Ular kimyoviy aylanishlar natijasida barqaror birikmalarga o‘tadi:



Kuchli qutblangan va oson qutblanadigan kovalent bog‘lar **geterolitik** (ionli) uzilishga moyil. Bunday uzilish natijasida zaryadlangan zarrachalar –kation va anionlar hosil bo‘ladi. Geterolitik uzilishda elektron jufti atomlarning biriga to‘liq o‘tadi. Elektron juftini qabul qilgan atom manfiy zaryadga ega bo‘lib, anionga aylanadi. O‘z elektronidan mahrum bo‘lgan ikkinchi zarracha esa musbat zaryadlanib, kationga aylanadi:



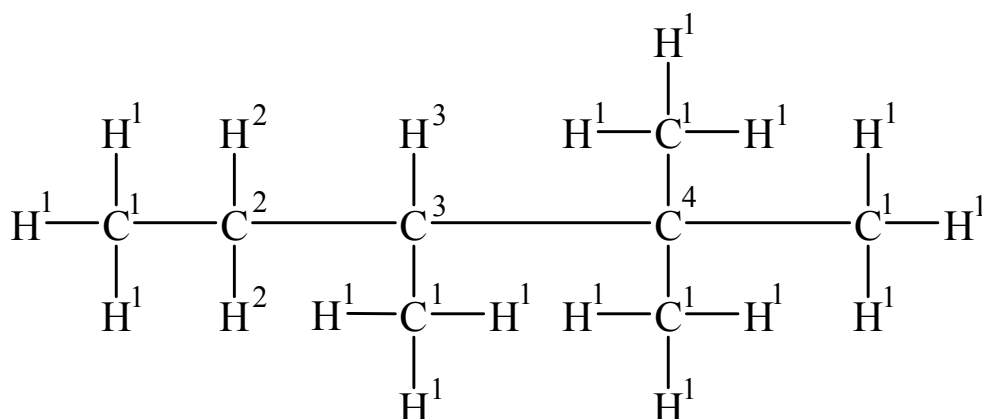
Kovalent bog‘ning geterolitik uzilishidan ba’zan organik anionlar (karbanionlar) ham hosil bo‘lishi mumkin:



Karbkation va karbanionlar ham erkin radikallar singari beqaror bo‘lib, ko‘p reaksiyalarda reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo‘lgan oraliq zarrachalar rolini o‘ynaydi.

1.9. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari

Uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlariga bo'linadi. Agar C atomi bitta qo'shni C atomi bilan bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita C atomi bilan -ikkilamchi, uchta C atomi bilan -uchlamchi va to'rtta C atomi bilan bog'langan bo'lsa to'rtlamchi C atomi deb aytiladi. Xuddi shuningdek, vodorod atomlari ham (nechalamchi C atomi bilan bog'langanligiga qarab) birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi H atomlariga bo'linadi. Quyidagi birikmada birlamchi C atomlari C^1 , ikkilamchilari – C^2 , uchlamchilari – C^3 , to'rtlamchilari – C^4 , birlamchi H atomlari H^1 , ikkilamchilari – H^2 , uchlamchilari – H^3 belgilari bilan tasvirlangan:



Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorod atomlari reaksiyaga kirishish qobiliyati jihatidan farq qiladi.

1.10. Organik reaksiyalarning turlari

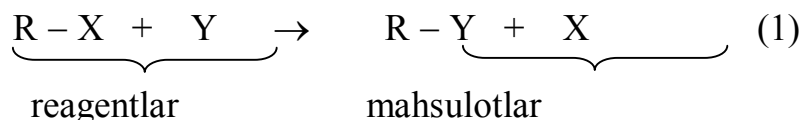
Aksariyat organik reaksiyalar sekin boradi, ularda asosiy mahsulotning unumi unchalik yuqori emas (50-80%ni tashkil qiladi). Buning sababi – asosiy mahsulot hosil bo'lish jarayonida, asosiy reaksiya bilan bir vaqtda bir necha qo'shimcha reaksiyalar ham boradi. Shuning uchun ham, ko'pincha organik reaksiya kimyoviy tenglama ko'rinishida emas, balki uning sxemasi shaklida ifodalanadi. Sxemada reaksiyaga kirishgan dastlabki moddalar, reaksiyaning asosiy mahsuloti, shuningdek, reaksiya sharoiti ko'rsatiladi, tenglik belgisi ($=$) o'rnida, moddalarning aylanish yo'nalishini ko'rsatuvchi ko'rsatgich ($\rightarrow$) ishlatiladi. Reaksiya tenglamasi ham qisqartirilgan holda yoziladi. Ko'rsatgich ustida reaksiyani o'tkazish sharoiti (katalizator, bosim, harorat, ba'zan reagentlar), ko'rsatgich ostida esa minus belgisini qo'yib ajraladigan qo'shimcha moddalar ko'rsatiladi.

Organik reaksiyalar yoʻnalishi, mexanizmi va molekulyarligiga koʻra sinflanadi.

Yoʻnalishiga koʻra ular toʻrt turga boʻlinadi:

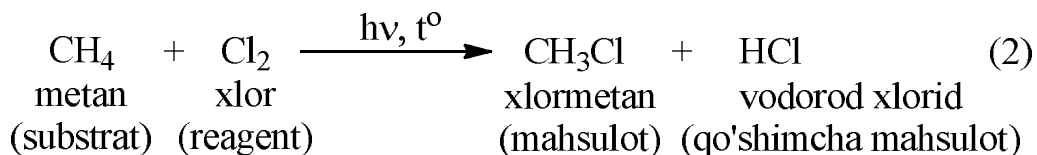
1. Oʻrin olish yoki almashinish reaksiyalari

Bu reaksiyalarda organik molekuladagi vodorod atomi yoki funksional guruh, boshqa funksional guruh yoki vodorod atomiga almashinadi. Masalan, $X \rightarrow Y$ oʻrin olish reaksiyasini umumiy koʻrinishda quyidagicha yozish mumkin:



Organik reaksiyalarda dastlabki moddalarni **reagentlar**, hosil boʻladigan birikmalarni esa **mahsulotlar** deyiladi.

Qulaylik uchun reagentlardan biri **substrat**, boshqasi esa **hujum qiluvchi reagent** deb ataladi. Odatda, substrat murakkabroq tuzilishga, hujum qiluvchi reagent esa koʻpincha noorganik tabiatga ega boʻladi. Masalan, metanning xlor bilan reaksiyasida metan-substrat, xlor esa hujum qiluvchi reagent hisoblanadi:

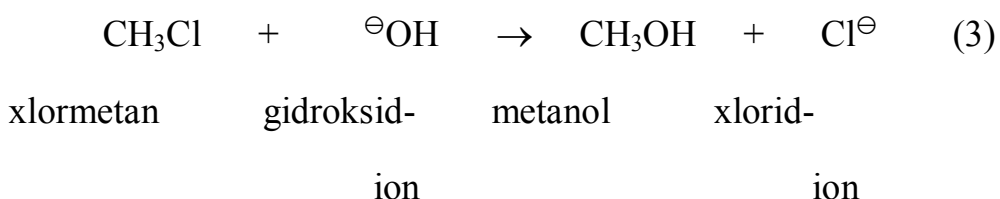


Oʻrin olish reaksiyalari lotincha S harfi bilan belgilanadi (inglizcha «substitution» – oʻrin olish).

Vodorod atomining almashinish reaksiyalari, koʻpincha kiritiladigan funksional guruhning nomi bilan ataladi. Masalan, (2) reaksiya xlorlash deyiladi ($H \rightarrow Cl$, yaʼni vodorod atomi xlor atomiga almashinadi).

Oʻrin olish reaksiyalarida nafaqat vodorod atomlari, balki turli funksional guruhlar ham almashinishi mumkin:

Masalan, $Cl \rightarrow OH$ almashinishi:

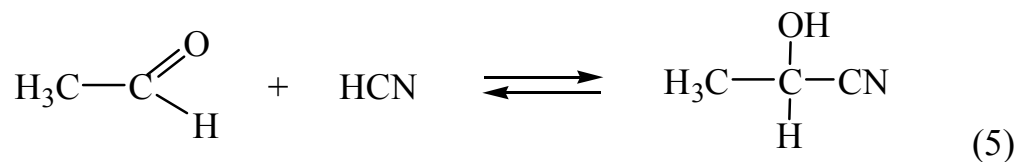


2. Birikish reaksiyalari. Bu reaksiyalarda reagent substrat molekulasining karrali (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N) bog‘lariga birikadi. Masalan:



etilen

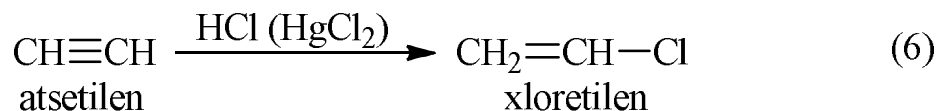
brometan



atsetaldegid

atsetaldegid

siangidrini

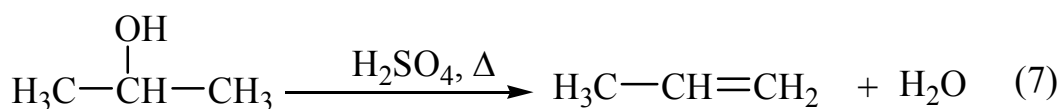


atsetilen

xloretilen

Birikish reaksiyalari lotincha Ad yoki A simvoli bilan belgilanadi (inglizcha «addition» – birikish).

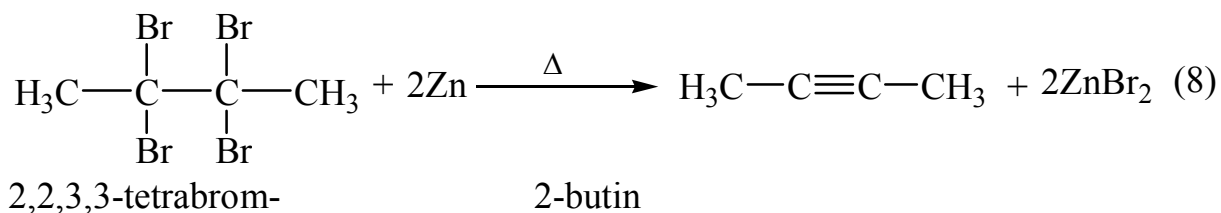
3. Ajralish reaksiyalari. Birikishga teskari bo‘lgan bu reaksiyalarda substratdan zarracha yoki molekula (suv, galogenvodorod, galogen va hokazo) ajraladi va aksariyat hollarda to‘yinmagan birikma hosil bo‘ladi. Masalan:



izopropil

propen

spirt



2,2,3,3-tetrabrom-

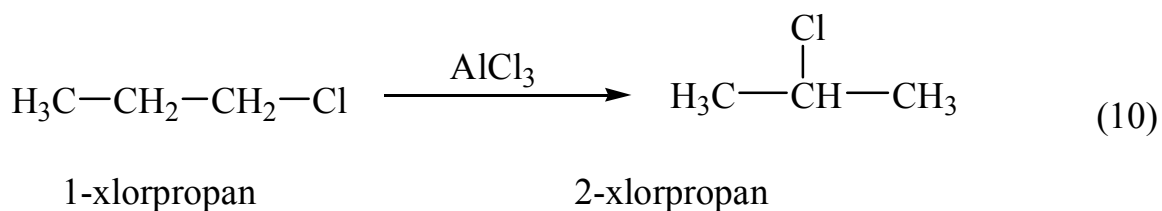
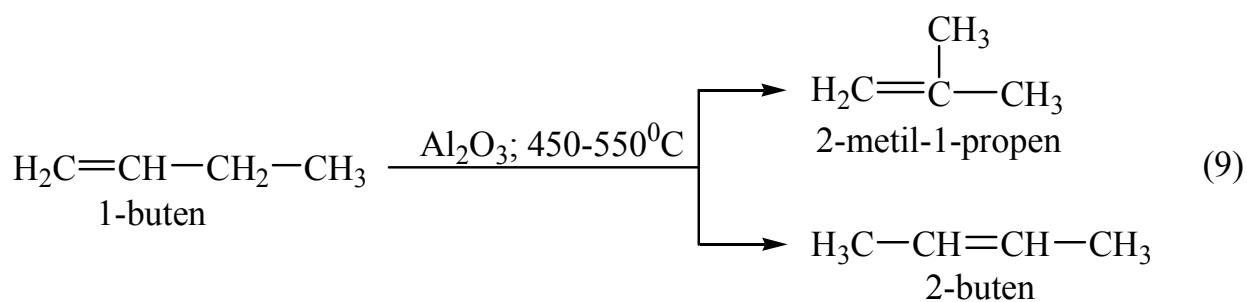
2-butin

butan

(7) reaksiya degidratlash, (8) reaksiya esa debromlash deyiladi.

Ajralish reaksiyalari lotincha E harfi bilan belgilanadi(inglizcha «elimination» – ajralish).

4. Qayta guruhlanishlar. Qayta guruhlanishlar turli organik reaksiyalar jarayonida borishi mumkin. Qayta guruhlanish reaksiyalarida substrat molekulasidagi atom yoki atomlar guruhining oʻrni oʻzgaradi, uning molekulyar formulasi oʻzgarmasdan dastlabki substratga izomer mahsulot hosil boʻladi. Masalan:

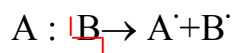


Qayta guruhlanishlar lotincha R harfi bilan belgilanadi (inglizcha «rearrangement» – qayta guruhlanish).

1.11.Organik reaksiyalarning mexanizmiga yoki bog‘larning uzilish turiga ko‘ra sinflanishi

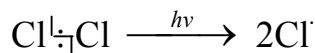
Reaksiyaning mexanizmi deganda barcha bosqichlarda uning qanday borishini to'la bilib olish tushuniladi. Mexanizmlarni o'rganishda eski kovalent bog'larning uzilishi va yangi kovalent bog'larning hosil bo'lishi qanday tartibda, qaysi faol zarrachalarning hosil bo'lishi orqali borishi aniqlanadi. Reaksiya jarayonida substrat va reagent orasida valent elektronlar qayta taqsimlanadi. Substrat molekulasidagi kovalent bog'ning uzilish tipiga ko'ra organik reaksiyalar **gomolitik** (radikal) va **geterolitik** (ionli) reaksiyalarga bo'linadi.

Radikal reaksiyalar (indeksi R) kovalent bog‘larning gomolitik uzilishi bilan boradi:

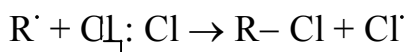


Bu reaksiyalarda erkin radikallar (toq elektroni bor elektroneytral atomlar yoki atomlar guruhi) reagent hisoblanadi. Yangi kovalent bog‘ hosil bo‘lishida

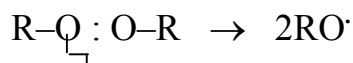
reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi. Masalan, alkanlarning xlorlanishi quyidagicha boradi:



substrat reagent



Elektromanfiyligi yaqin elementlar atomlaridan tuzilgan (qutbsiz yoki kuchsiz qutblangan C–C, N–N, C–H bog‘lari bor) organik moddalar yuqori harorat, yuqori energiyali nur (UB-nur, radioaktiv nurlanish) ta’sirida, shuningdek, erkin radikallarga oson parchalanadigan peroksidlar ishtirokida radikal reaksiyalarga kirishadi:



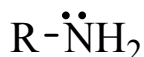
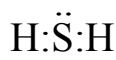
Bu reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda boradi va erkin radikallar bilan reaksiyaga oson kirishadigan ingibitorlar (kislorod, yod, gidroxinon va hokazo) ta’sirida juda sekinlashadi yoki butunlay to‘xtaydi.

Ionli yoki **qutbli** reaksiyalar kovalent bog‘larning geterolitik uzilishi bilan boradi:

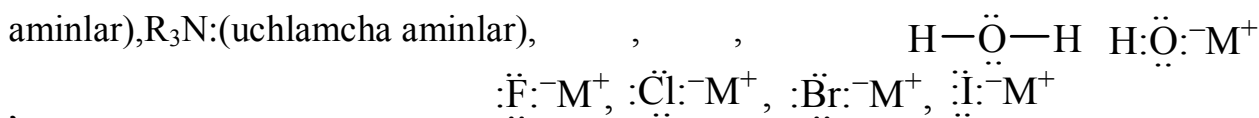


Kuchli qutblangan va oson qutblanadigan bog‘lar geterolitik uzilishga moyil bo‘ladi. Reagentlar xarakteriga qarab ionli reaksiyalar nukleofil (indeksi N) va elektrofil (indeksi E) reaksiyalarga bo‘linadi.

Nukleofil (yadroni sevadigan) reagentlar deb, reaksiyalarda umumlashmagan elektron juftini yoki qutbli bog‘ning ikkita bog‘lovchi elektronini oson berib, elektrofil bilan bog‘ hosil qiladigan elektronodonor zarrachalarga aytiladi.



H[–](gidrid-ion), :NH₃, (birlamchi aminlar),(ikkilamchi aminlar),R₃N:(uchlamcha aminlar), , ,



galogenid–ionlar(), alkenlar, alkadiyenlar, CN[–]va hokazo nukleofillar organik reaksiyalarda ko‘p ishlatiladi.

Nukleofil reagentlar organik substratning musbat reaksiyon markaziga hujum qiladi:



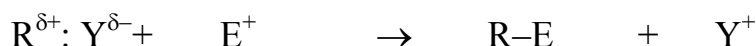
nukleofil substrat mahsulot chiqib ketuvchi

reagent

guruh (nukleofug)

Elektrofil (elektronni sevadigan) reagentlar nukleofil zarracha bilan uning elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladigan, elektronoakseptor xossasiga ega musbat zaryadlangan zarrachalardir. Elektrofil reagentlarga bo'sh orbitali bor erkin kationlar, kuchli qutblangan va oson ionlanadigan neytral birikmalar, elektron orbitali to'lmagan atomlar yoki elektronga moyilligi kuchli neytral molekullar kiradi: H^+I^- , H^+Br^- , H^+Cl^- , $\text{H}^+\text{O}^-\text{SO}_3\text{H}$, BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , FeBr_2 , FeCl_3 , SO_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 va hokazolar muhim elektrofillar hisoblanadi.

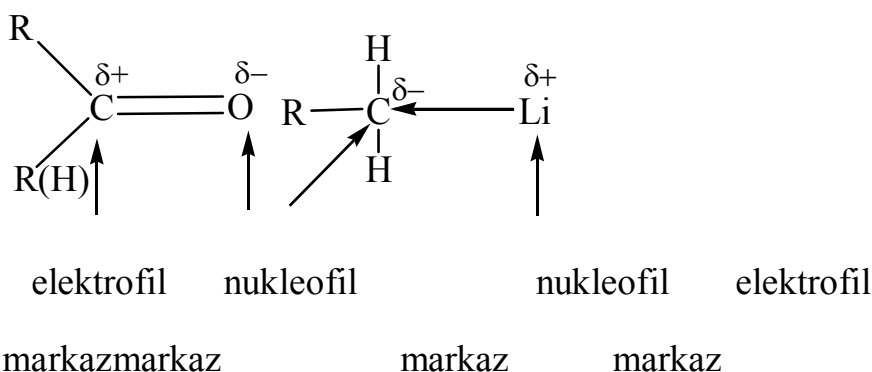
Elektrofil reagentlar organik substratning manfiy qutblangan markaziga hujum qiladi:



substrat elektrofil mahsulot chiqib ketuvchi

guruh (elektrofug)

Qutblangan molekullar va kimyoviy bog'larda doimo ikkita (nukleofil va elektrofil) reaksiyon markaz bo'ladi:



Demak, shunga mos ravishda geterolitik reaksiyaning borishi uchun ikkita (nukleofil va elektrofil) reagent ham bo'lishi kerak.

Nukleofil reaksiyalarda elektrofil zarracha yoki elektrofil markaz nukleofil zarrachalar bilan, elektrofil reaksiyalarda esa nukleofil zarracha yoki nukleofil markaz elektrofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Shunday qilib, organik kimyoda S, A yoki Ad, E belgilar va R, N, E indekslar bilan ifodalanadigan to‘qqiz turdagi reaksiyalar farqlanadi:

Reaksiyalar:	radikal	nukleofil	elektrofil
O‘rin olish	S_R	S_N	S_E
Birikish	A_R	A_N	A_E
Ajralish	E_R	E_N	E_E

Reaksiyalarning molekulyarligiga ko‘ra sinflanishi

Reaksiyaning molekulyarligi deganda uning tezligini belgilovchi bosqichda kovalent bog‘lari o‘zgaradigan moddalar soni tushuniladi. Molekulyarligiga ko‘ra organik reaksiyalar mono-, bi-, tri- va polimolekulyar bo‘lishi mumkin.

Aytaylik, reaksiya natijasida A modda molekulasi X moddaga aylandi yoki (X+Y)ga parchalandi. Bunday reaksiyalar monomolekulyar deyiladi, chunki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda faqat A modda molekulasi ishtirok qiladi va reaksiyaning tezligi A moddaning konsentratsiyasiga bog‘liq:

$$V=K [A]$$

A moddaning ikki molekulasi yoki A va B moddalar molekulalari qisqa muddatli to‘qnashuv natijasidagina bir-biri bilan reaksiyaga kirishsa (to‘qnashuvlar nazariyasi), bunday reaksiyalar bimolekulyar deyiladi va ularning tezligi ikkita moddaning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi:

$$V=K [A]^2 \quad \text{yoki} \quad V=K [A][B]$$

Trimolekulyar reaksiyalarning tezligi uchta (masalan, A, B va C) moddaning konsentratsiyasiga bog‘liq:

$$V=K [A][B][C]$$

To‘qnashuvlar nazariyasiga ko‘ra ayni bir vaqtda A, B va C moddalar molekulalarining to‘qnashishi ehtimoli juda kichik. To‘rtta modda molekulalarining reaksiya jarayonida o‘zaro to‘qnashishi ehtimoli esa yana-da kam bo‘ladi. Shuning uchun trimolekulyar va ayniqsa polimolekulyar reaksiyalar juda kam uchraydi.

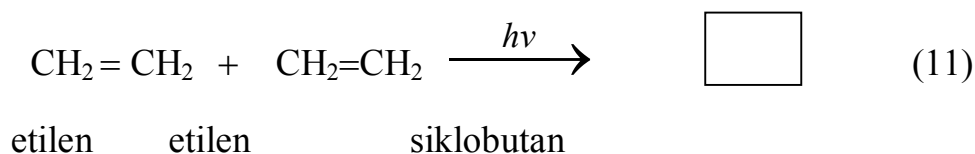
Reaksiyalarning faollashtirish turiga ko'ra sinflanishi

Katalizatorsiz boradigan, masalan, (3) va (4) reaksiyalarga **nokatalitik** reaksiyalar deyiladi. Bu reaksiyalar faqat haroratni oshirish orqali tezlashtiriladi va shuning uchun **termik reaksiyalar** deb ham yuritiladi. Faollashtirishning bu usuli t° yoki Δ bilan belgilanadi.

Nokatalitik reaksiyalarda kuchli qutblangan yoki zaryadlangan zarrachalar dastlabki reagentlar hisoblanadi.

Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalarga **katalitik reaksiyalar** deyiladi. Ishlatiladigan katalizatorning tabiatiga ko'ra bu reaksiyalar kislotali [masalan (7) va (10) reaksiyalar] kataliz (kislotalar katalizatorligida boradi) va asosli kataliz (asoslar katalizatorligida boradi) ga bo'linadi.

Nurlantirish bilan faollashtiriladigan reaksiyalarga **fotokimyoviy reaksiyalar** deyiladi. Faollashtirishning bu turi $h\nu$ bilan belgilanadi. Masalan, (2) reaksiya, shuningdek, etilenning dimerlanishi fotokimyoviy reaksiyalardir.



(11) reaksiya qorong'ida, hatto qizdirganda ham bormaydi

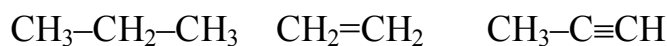
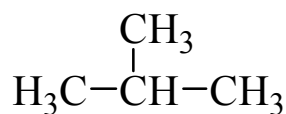
1.12. Organik birikmalarning sinflanishi

Organik birikmalarning son jihatdan juda ko'pligi va xilma-xilligi ularni guruh va sinflarga bo'lib o'rganishni taqozo etadi. Organik birikmalar uglerod skeletining tuzilishi va molekulasidagi funksional guruhlarga qarab sinflanadi.

Uglerod skeletining tuzilishiga qarab organik birikmalar uch guruhga bo'linadi:

1. Ochiq zanjirli (atsiklik yoki alifatik) birikmalar

Bu birikmalar tarmoqlanmagan (normal) va tarmoqlangan (izo tuzilishli), shuningdek, to'yingan va to'yinmagan bo'lishi mumkin:

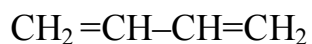


propan

izobutan

etilen

metilatsetilen



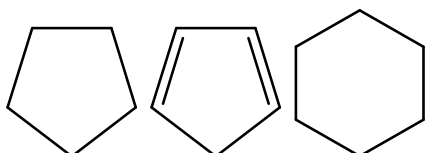
1,3 – butadiyen



vinilatsetilen

2. Karbosiklik (izosiklik) birikmalar molekulasida faqat uglerod atomlaridan iborat bitta yoki bir nechta halqa tutgan birikmalardir. Bular o'z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi:

a) Alitsiklik birikmalar:

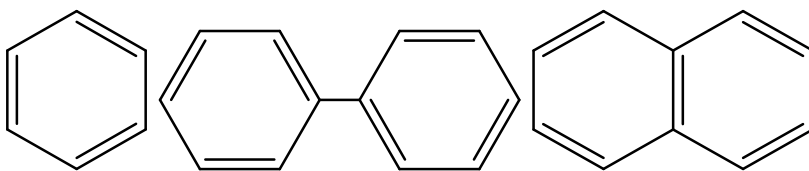


siklopentan

siklopentadiyen-1,3

siklogeksan

b) Aromatik birikmalar:

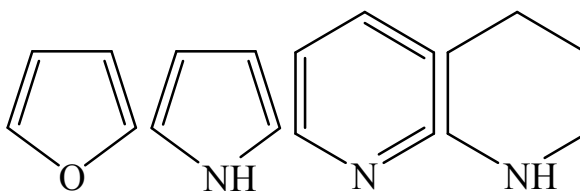


benzol

difenil

naftalin

3. Geterosiklik birikmalar molekulasida uglerod va boshqa element atomlari (geteroatomlar) dan tuzilgan halqalar bor yopiq zanjirli birikmalardir:



furan

pirrol

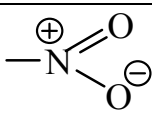
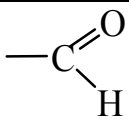
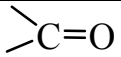
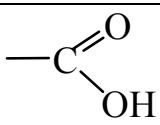
piridin

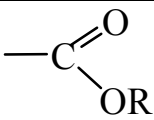
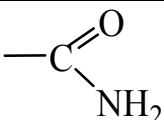
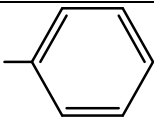
piperidin

Har bir guruh o'z navbatida molekulasidagi funksional guruhlarga qarab organik birikmalarning sinflariga bo'linadi (2-jadval).

Organik birikmalarning aksariyat reaksiyalari funksional guruhlarga hisobiga boradi, ularning uglerod skeleti esa o'zgarishga kam uchraydi.

Organik birikmalarning muhim sinflari

Funksional guruh	Guruhning nomi (old qo'shimchada)	Sinfning nomi	Sinfning ayrim vakillari
-F, -Cl, -Br, -I	Galogen -	Galogenli hosilalar	CH ₃ Cl (xlormetan) CH ₂ =CH-Cl (xloreten) C ₆ H ₅ Br (brombenzol)
-OH	Gidroksi -	Spirtlar	C ₂ H ₅ OH(etanol)
		Fenollar	C ₆ H ₅ OH (fenol)
-SH	Merkapto -	Merkap-tanlar	C ₂ H ₅ SH (etilmerkaptan, etantiol)
-OR	Alkoksi -	Odiy efirlar	(C ₂ H ₅) ₂ O(dietil efir)
-N=O	Nitrozo -	Nitrozo-birikmalar	C ₆ H ₅ N=O (nitrozobenzol)
	Nitro -	Nitrobirikmalar	CH ₃ NO ₂ (nitrometan) C ₆ H ₅ NO ₂ (nitrobenzol)
-NH ₂	Amino -	Aminlar	C ₆ H ₅ NH ₂ (anilin) C ₂ H ₅ NH ₂ (etilamin)
	Formil -	Aldegidlar	CH ₃ CHO (atsetaldegid) C ₆ H ₅ CHO (benzaldegid)
	Okso - (keto-)	Ketonlar	CH ₃ C(O)CH ₃ (atseton)
	Karboksi -	Karbon kislotalar	CH ₃ COOH(sirka kislota) C ₆ H ₅ COOH(benzoy kislota)

	Alkok-sikarbonil -	Murakkab efirlar	CH ₃ COOCH ₃ (metilatsetat) C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (etilbenzoat)
	Karbomoil	Amidlar	HC(O)NH ₂ (formamid) CH ₃ C(O)NH ₂ (atsetamid)
-C≡N	Siano -	Nitrillar	CH ₃ C≡N (atsetonitril)
-CH=CH ₂	Vinil - (etenil-)	Alkenlar	CH ₂ =CH ₂ (etilen, eten)
-C≡CH	Etinil -	Alkinlar	CH≡CH (atsetilen, etin)
	Fenil -	Aromatik uglevodorodlar	C ₆ H ₆ (benzol)

1.13. Elektron effektlar

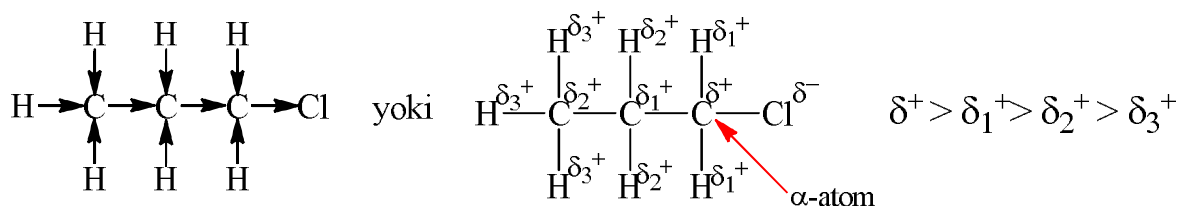
Organik birikmalarning reaksiya qobiliyati ko'p omillarga, ayniqsa, bog' tabiati va molekulada atomlarning o'zaro ta'siriga bog'liq.

Molekulada atomlarning bir-biriga ta'siri induktiv va mezomer effektlar ko'rinishida namoyon bo'lishi mumkin.

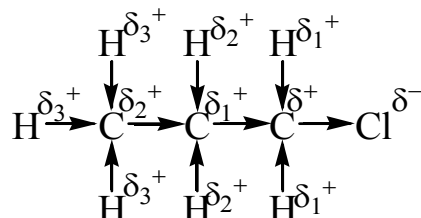
Induktiv effekt. Karrali (qo'sh va uch) bog'lari yo'q molekulalarda, elektromanfiyligi bilan farq qiladigan o'rinbosarlar (atom yoki atomlar guruhi) ta'sirida elektron zichligining σ -bog' bo'ylab siljishi induktiv effekt (I-effekt) deyiladi. Induktiv effekt σ -bog'lar zanjiri orqali beriladi va o'rinbosardan uzoqlashgani sari kamayib (so'nib) boradi, α -uglerod atomida esa uning ta'siri nisbatan kuchli bo'ladi. O'rinbosar σ -bog'lar elektron bulutini o'ziga tortsa, bu o'rinbosarda elektron zaryadining bir qismiga teng qisman manfiy zaryad yig'iladi. Uglerod atomida esa shuncha miqdorda qisman musbat zaryad hosil bo'ladi. Qisman (yoki samarador) zaryadlar δ^+ va δ^- bilan belgilanadi.

Induktiv effekt musbat (+I) va manfiy (-I) bo'ladi. Elektromanfiyligi uglerod yoki vodorod atomlarinikidan katta bo'lgan o'rinbosar(1-xlorpropanda xlor), manfiy induktiv effekt (-I-effekt) namoyon qiladi:

Elektronoakseptor o‘rinbosar ta’sirida elektron zichligining siljishini formulalarda to‘g‘ri ko‘rsatkich yoki samarador zaryadlar bilan ko‘rsatish mumkin:

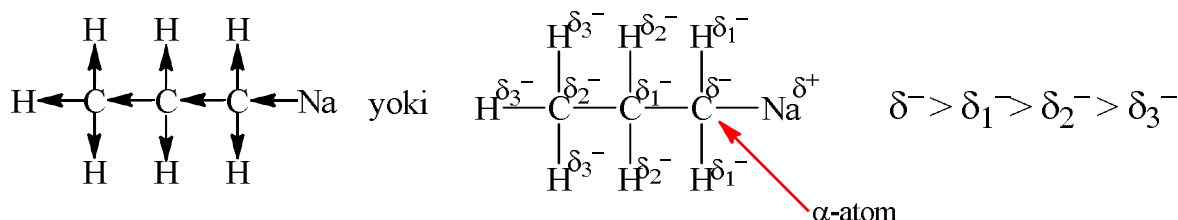


Bitta formulada to‘g‘ri ko‘rsatkich va samarador zaryadlarni qo‘ysa ham bo‘ladi:



Elektromanfiyligi yuqori bo‘lgan elementlar atomlari ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $=O$, $=S$), $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CHCl_2$, $-OH$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-OR$, $-CHO$, $-COOH$, $-COOR$, $-CN$ kabi guruhlar hamda to‘yinmagan uglevodorodlarning $-CH=CH_2$ va $-C\equiv CH$ tipidagi radikallari $-I$ -effekt namoyon qiladi.

Musbat induktiv effekt (+I-effekt) namoyon qiladigan o‘rinbosarlarga barcha metallar, tuzsimon moddalardagi O^- , S^- zaryadlangan atomlari, alkil radikallari $[-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C(CH_3)_3$] kiradi. Elektromanfiyligi uglerod va vodorodnikidan kichik bo‘lgan bu o‘rinbosarlar elektronodonor ta’sir ko‘rsatib, qo‘shni uglerod atomini manfiy zaryadlaydi:



Mezomer effekt. π -Bog‘i, p-elektronlari yoki musbat zaryadlangan uglerod atomi bor o‘rinbosar sp^2 yoki sp -gibridlangan uglerod atomi bilan bog‘langan birikmalarda mezomer effekt (M-effekt) namoyon bo‘ladi. Bunday birikmalarda o‘rinbosarning p- yoki π -orbitallari molekula asosiy qismining orbitallari bilan bir-birini qoplaydi. Natijada molekulaning asosiy qismi va o‘rinbosar odatdagi σ -

bog‘dan tashqari, uncha katta bo‘lmagan, qo‘shimcha π -elektron buluti bilan ham bog‘lanadi. Boshqacha aytganda, o‘rinbosarning p-elektronlari yoki π -bog‘i molekula asosiy qismidagi π -bog‘i bilan tutashish tizimini hosil qiladi:



vinilmetilketon

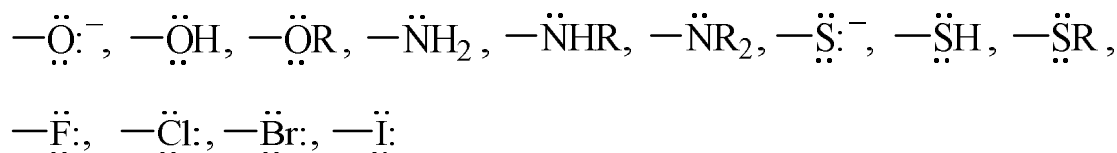
(3-buten-2-on)



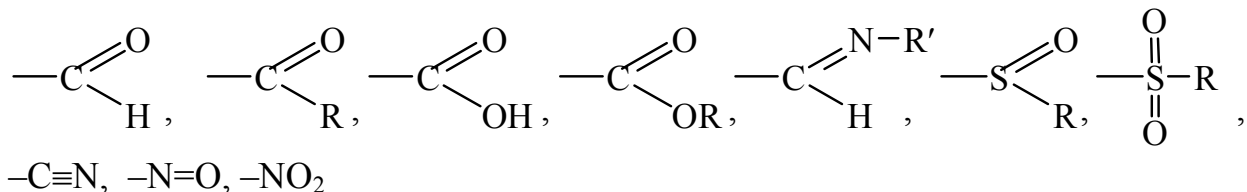
vinilxlorid

Formulalardagi egik ko‘rsatgichlar p- yoki π -elektronlar qaysi bog‘ yoki atom tomon siljishini ko‘rsatadi. Induktiv effektda σ -bog‘ning qutbliligi o‘zgarsa, mezomer effektda elektron buluti qo‘shni σ -bog‘ tomon qisman siljiydi.

Elektronlar juftini tutashishi bor zanjirga yoki aromatik halqaga beradigan quyidagi o‘rinbosarlar +M-effekt namoyon qiladi:



O‘rinbosar tutashish tizimidan elektron juftini o‘ziga tomon tortganda **manfiy mezomer effekt** (–M-effekt) namoyon bo‘ladi. –M-effekt beradigan o‘rinbosarlar quyidagilar:

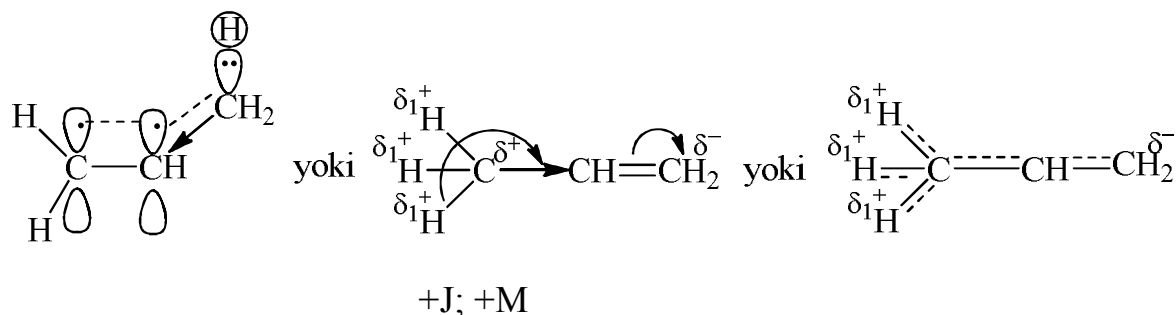


Bir xil atomlar orasida qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ tutgan guruhlar ($\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$) musbat va manfiy mezomer effektlarni o‘tkazuvchanlari hisoblanadi.

Giperkonyugatsiya. Alkil guruhlar (xususan, metil) qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ uglerodi bilan bog‘langan birikmalar ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, CH_3-CHO , $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) da qo‘sh yoki uch bog‘ning π -

elektron orbitallari alkil guruhining C–H bog‘lari orbitallari bilan qoplanadi. σ -Bog‘larning elektronlari ishtirok etadigan bunday delokallashtirish **giperkonyugatsiya** yoki σ , π -tutashish deyiladi.

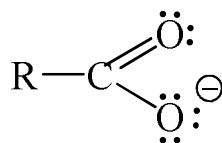
Giperkonyugatsiya alkil guruhlarining +I-effektini kuchaytiradi, ya’ni giperkonyugatsiya va +I-effektlarining yo‘nalishi bir xil bo‘ladi. Masalan, propenda –CH₃ guruhining +I- va +M-effektlarini turlicha aks ettirish mumkin:



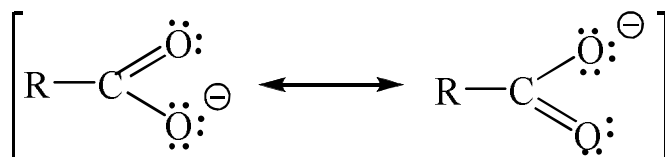
Giperkonyugatsiya tufayli qo‘sh yoki uch bog‘ uglerodlarining elektron zichligi bu effekt bo‘lmagandagiga nisbatan ancha ortadi. C–H bog‘larning vodorodlari qisman musbat zaryadlanadi. Tutash tizimi bor birikmalardagi elektron siljishlar (elektron effektlari) va ularning sinflanishi to‘g‘risidagi qarashlarni 1925-1933-yillarda K.Ingold ilgari surdi.

+M- va –M-effektlar tutashishli birikmalardagi bog‘larning uzunligiga, molekuladagi o‘rinbosar va asosiy qismining kimyoviy tabiatiga muayyan darajada ta’sir ko‘rsatadi.

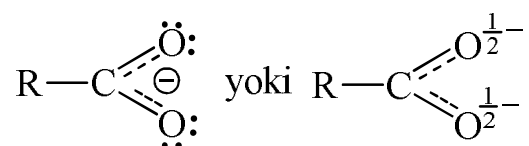
Rezonans. Shunday organik birikma, ion va radikallar borki, ularning haqiqiy tuzilishini bitta formula bilan ifodalab bo‘lmaydi. Masalan, karbon kislota anioni (karboksilat-anion)ning formulasi quyidagicha tasvirlanadi:



Lekin, karboksilat-anionda manfiy zaryad bitta kislorod atomida lokallashtirilmagan, kislorodning har ikkala atomi ham teng qiymatli. Rezonans nazariyasiga ko‘ra karboksilat-anion barqarorligi bir xil bo‘lgan ikkita rezonans strukturalar gibrididir:

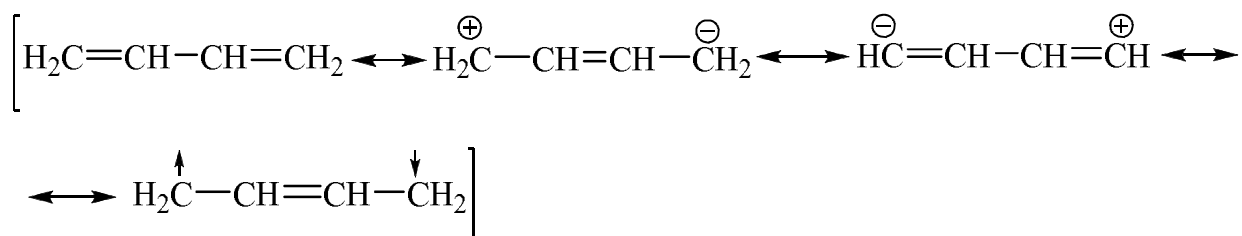


Manfiy zaryad ikkala kislorod atomi orasida teng taqsimlangan. Shuning uchun karboksilat-anionning tuzilishi quyidagi mezomer struktura bilan tasvirlanadi:



Mezomer struktura alohida olingan rezonans strukturalarga nisbatan energetik qulay.

Rezonans nazariyasiga ko'ra 1,3-butadiyenni quyidagi rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



Bu to'rtta strukturaning hech biri real emas va ularning hech qaysisi 1,3-butadiyenning haqiqiy strukturasiga muvofiq kelmaydi. Aniqrog'i, 1,3-butadiyen molekulasi ana shu to'rtta strukturani ham o'ziga birmuncha aks ettirgan oraliq gibrid struktura bilan ifodalanadi.

Rezonans strukturalar, boshqacha elektron izomerlar deyiladi. Tarkibida juftlashgan elektronlar soni baravar va molekulasidagi atomlarning fazoviy joylashishi bir xil, lekin molekulada elektronlar zichligining taqsimlanishi turlicha bo'lgan strukturalar **elektronizomerlar** deb ataladi. Molekula, ion yoki radikalning rezonans strukturalari kvadrat qavslarga olinib, ular orasida rezonans ko'rsatkichi ($\longleftrightarrow$) qo'yiladi.

Asosiy atamalar

Alkil guruhi – alkan molekulasidan bitta vodorod atomining ajralib chiqishidan keyin qoladigan fragment. Alkil guruhining umumiy belgisi sifatida lotincha R harfi qabul qilingan.

Atom orbital – atomda elektronlarning bo'lish ehtimoli ko'p sohani belgilash uchun qabul qilingan kvant-mexanikaviy tushuncha; AO da bitta, ikkita elektron bo'lishi yoki bitta ham elektron bo'lmasligi mumkin.

Birikish – reagent substrat molekulasining karrali bog'lariga birikadigan reaksiya.

σ -Bog' – σ -orbitallardan hosil bo'ladigan kovalent bog'.

π -Bog' – π -orbitallardan hosil bo'ladigan kovalent bog'.

Bog' uzunligi – kovalent bog'langan ikkita yadro orasidagi o'rtacha masofa.

Bog' energiyasi – bog'ning gomolitik parchalanishi uchun talab qilinadigan energiyaning o'rtacha qiymati (dissotsiatsiya energiyasi).

Delokallashgan kovalent bog' – ikkitadan ortiq atom orbitalning qoplanishidan hosil bo'ladigan bog'.

Elektronoakseptor guruhlar (o'rinbosarlar) – o'ziga elektronlarni tortadigan guruhlar (o'rinbosarlar).

Elektronodonor guruhlar (o'rinbosarlar) – o'zidan elektronlarni itaradigan guruhlar (o'rinbosarlar).

Elektromanfiylik – atomning o'z elektron qobig'iga elektronlarni tortish qobiliyati.

Elektrofil – substrat bilan kovalent bog' hosil qilish uchun reaksiya jarayonida elektron juftini qabul qiladigan reagent.

Funksional guruh – atom yoki o'zaro muayyan tartibda bog'langan atomlar guruhi bo'lib, uning borligi organik birikmaning xarakterli xossalarini va u yoki bu sinfga mansubligini belgilaydi.

Gomolitik uzilish (bog'ning gomolizi) – kovalent bog'ning uzilish usuli bo'lib, uning natijasida bog'ni hosil bo'lishida ishtirok etadigan atomlarning har birida bitta elektron saqlanadi.

Geterolitik uzilish (bog'ning geterolizi) – kovalent bog'ning uzilish usuli bo'lib, uning natijasida elektronlar jufti atomlarning bittasida qoladi va ko'pincha qarama-qarshi zaryadlangan ikkita ion hosil bo'ladi.

Ionlanish potentsiali – molekuladan elektronni tortib olish uchun zarur bo'lgan energiya.

Induktiv effekt – σ -bog'lar ichida elektron zichligining qayta taqsimlanishi bo'lib, bog'larning hosil bo'lishida ishtirok etadigan atomlarning elektromanfiyligi jihatidan farq qilishi natijasida paydo bo'ladi.

Karbanion – manfiy zaryadlangan uglerod atomi bor zarracha.

Karbkation—musbat zaryadlangan uglerod atomi bor zarracha.

Kation-radikal—neytral molekuladan elektronning ajralib chiqishi natijasida hosil boʻlgan zarracha.

Molekulyar orbital— molekulada elektronlarning boʻlish ehtimoli koʻp sohani belgilash uchun qabul qilingan kvant-mexanikaviy tushuncha.

Qutblanuvchanlik — bogʻning tashqi magnit maydoni, kimyoviy reagent yoki erituvchi taʼsirida qutblanish qobiliyati.

Reagentlar— organik reaksiyalarga kirishadigan dastlabki moddalar.

Rezonans— molekulaning real strukturasi rezonans strukturalar yordamida ifodalanishi.

Sinxron reaksiyalar— oraliq ion va radikallar hosil boʻlmasdan boradigan reaksiyalar. Eski bogʻlarning uzilishi va yangi bogʻlarning hosil boʻlishi bir vaqtda sodir boʻladi.

Tuzilish izomerlar— molekulyar formulalari bir xil, tuzilish (struktur) formulalari turli xil boʻlgan birikmalar.

Substrat —reaksiyaga kirishadigan reagentlardan biri. Odatda reagentga nisbatan murakkab tuzilishga ega boʻladi.

Tetraedrik sp^3 -gibridlanish— toʻrtta ekvivalent sp^3 -orbitallar tetraedr markazidan uning uchlariga tomon $109^\circ 28'$ burchak ostida yoʻnalgan gibridlanish turi.

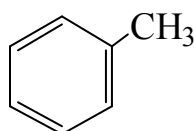
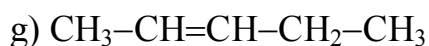
Trigonal sp^2 -gibridlanish— uchta ekvivalent sp^2 -orbitallar bir tekislikda, 120° burchak ostida joylashgan gibridlanish turi.

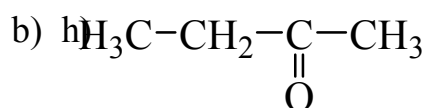
Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalar uchun Lyuis formulalarini yozing:

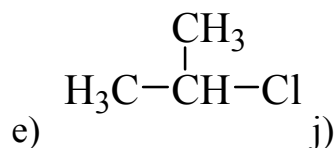
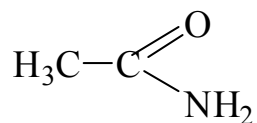
- a) C_2H_6 ; b) CH_3NH_2 ; d) C_3H_6 ; e) CH_3Cl ; f) CH_3CN ; g) CH_3OH ;
h) $HCHO$; i) C_3H_4 ; j) $HCOOH$; l) $CH_3-O-CO-O-CH_3$.

2. Quyidagi birikmalarni qaysi sinfga mansubligini aniqlang:

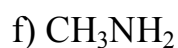
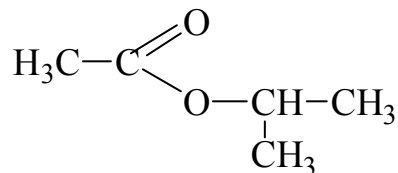




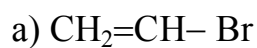
i)



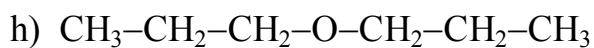
j)



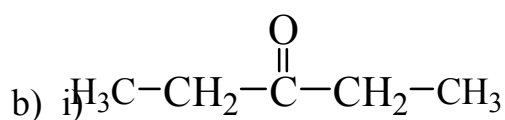
3. Quyidagi birikmalarda funksional guruhlarini aniqlang:



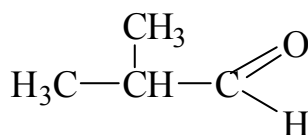
vinilbromid



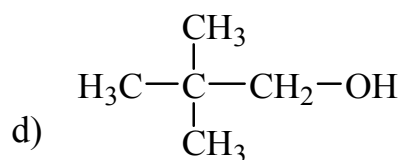
dipropil efir



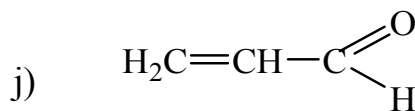
dietilketon



izomoy aldegid



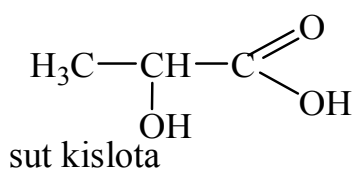
neopentil spirt



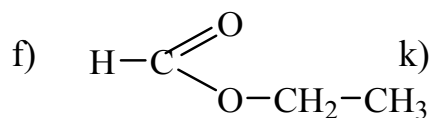
akrolein



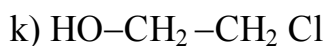
geksandiol-1,6



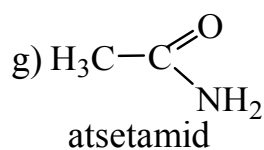
sut kislota



etilformiat



etilenxlorgidrin

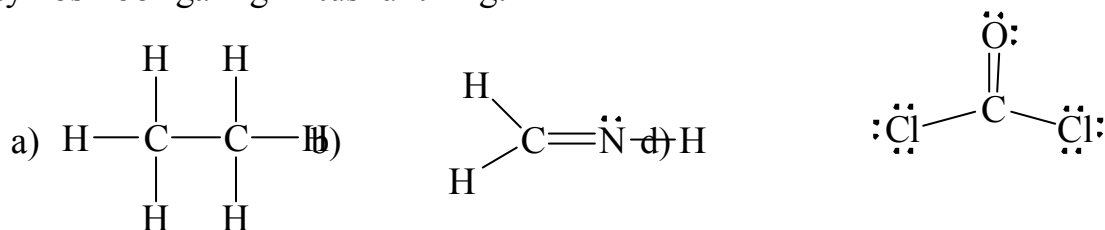


atsetamid

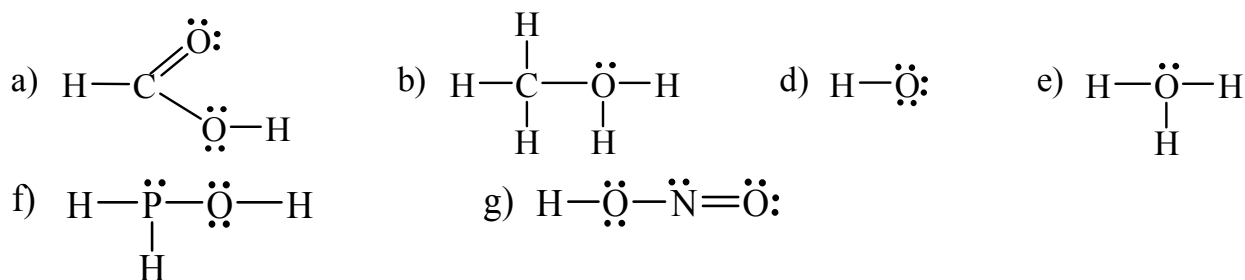
4. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) Dimetildiizobutilmetan; b) 4-metil-2-propil-4-geksen-1-ol;
 d) 5-yod-5-metil-1-geksin; e) 4,4-dimetil-2-penten;
 f) 1-xlor-2-butanol; g) 3-butanol;
 h) 2-butin; i) etilamin.

5. Quyidagi molekullardagi σ - va π -bog'larni ko'rsating. Bu bog'lar qanday hosil bo'lganligini tushuntiring:



6. Quyidagi strukturalardan qaysilari ionlar hisoblanadi?



7. Har bir molekulada nechta σ - va π -bog'lar bor?

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$; b) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 e) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; g) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

8. Quyidagi birikmalarni Lyuis formulalari bilan tasvirlang (H dan boshqa barcha atomlar elektronlar oktetiga ega bo'lishi kerak). Ularning qaysilarida semipolyar bog' bor?

- a) HCOOH ; b) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; d) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{NO}$;
 e) CH_3-NO_2 ; f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; g) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{NO}$.

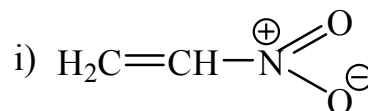
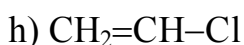
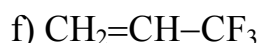
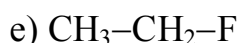
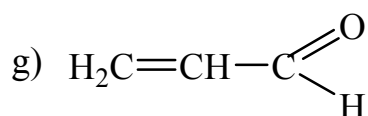
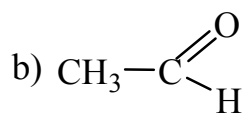
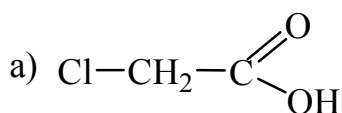
9. Quyidagi birikmalarda uglerod atomlari qanday gibridlangan?

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$; d) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

10. Quyidagi birikmalarni $\text{CH}_3\text{-C}$ bog'i uzunligining oshib borishi tartibida joylashtiring:

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$; d) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$.

11. Quyidagi birikmalarda induktiv va mezomer effektlar yo'nalishini ko'rsating. Funksional guruhlarining qaysilari elektrodonor, qaysilari esa elektronoakseptor?



12. Rezonans yordamida nitroguruh- NO_2 ning tuzilishini tushuntiring. Uning rezonans strukturalarini keltiring.

13. Tarkibida kislorod tutgan 10,02 mg birikma yondirilganda 26,46 mg CO_2 va 10,82 mg suv hosil bo'ldi. Birikmaning oddiy (empirik) formulasini chiqaring.

14. Gaz holatida (normal sharoitda) 1 litri 1,34 g keladigan 1,50 g modda to'liq yondirilganda 4,40 g CO_2 va 2,70 g suv hosil bo'ldi. Shu moddaning molekulyar formulasini aniqlang.

15. Yodetanda uglerod, vodorod va yod qanday foiz nisbatda bo'ladi?

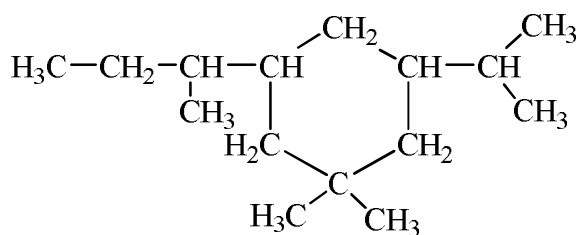
16. Quyidagi atom va guruhlarini manfiy induktiv effekt kuchining ortib borishi tartibida joylashtiring:



17. CH_3Cl ; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ qatorida:

a) xlorning induktiv effekti kuchi; b) uglevodorod radikallarining induktiv effekti kuchlarini taqqoslang.

18. Quyidagi birikmada nechtadan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomi bor?

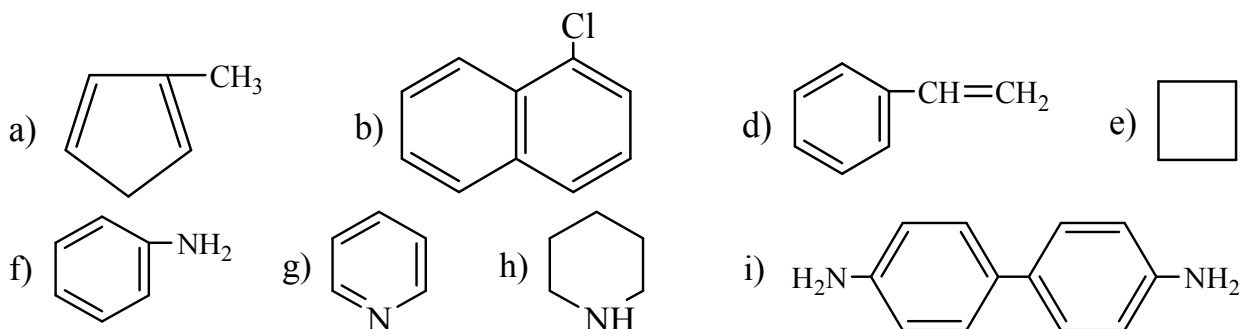


19. Quyidagi birikmalarda uglerod atomlari qanday gibridlangan?

a) propanda; b) 2-butenda; d) 1-butinda.

20. Birinchi, ikkinchi va uchinchi valentlik holatidagi uglerod atomlari bor oddiy uglevodorodning tuzilish formulasini yozing va uni IUPAC nomenklaturasiga binoan nomlang.

21. Quyidagilarning qaysilari alitsiklik, aromatik va geterosiklik birikmalarga mansub?



22. Elektron konfiguratsiyalarning qaysi biri karbkationdagi, qaysi biri karbaniondagi uglerod atominiki?

a) $1s^2 2s^2 2p^2$; b) $1s^2 2s^1 2p^2$; d) $1s^2 2s^1 2p^3$; e) $1s^2 2s^2 2p^3$.

23. 7,36 mg metil xlorid natriy peroksid bilan qizdirilganda ajralgan xlorid-ion 20,68 mg kumush xloridni hosil qildi. Metil xlorid tarkibidagi xlorning massa ulushini aniqlang.

24. Oldingi (23-) masaladagi 7,36 mg metil xlorid o'rnida: a) 7,36 mg metilen xlorid olinsa, necha mg kumush xlorid hosil bo'ladi? b) 7,36 mg trixlorometandan-chi? d) 7,36 mg tetraxlorometan-dan-chi?

25. 3,51 mg anilin Keldal usuli bilan analiz qilinganda ajralgan ammiakni titrlash uchun 3,69 ml 0,0103 n. HCl sarf bo'ldi. Anilinda necha foiz azot borligini hisoblang.

2. Алканлар

Molekulalari oʻzaro faqat σ -bogʻlar bilan bogʻlangan uglerod va vodorod atomlaridan tuzilgan birikmalar **alkanlar** deyiladi. Alkanlarning molekulalarida uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda (uglerod atomining birinchi valentlik holati) boʻlib, uglerod zanjirini hosil qilishda sarf boʻlmagan valentlik birliklari vodorod atomlari bilan batamom toʻyingan. Shuning uchun ham ular **toʻyingan uglevodorodlar** deyiladi. Alkanlarning umumiy formulasi C_nH_{2n+2} boʻlib, gomologik qatori 3-jadvalda keltirilgan.

2.1. Gomologik qator haqida tushuncha

Tuzilishi oʻzaro oʻxshash, kimyoviy xossalari esa yaqin boʻlib, tarkibi bir yoki bir necha metilen ($-CH_2-$) guruhi bilan farq qiluvchi moddalar qatoriga **gomologik qator** deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa **gomologlar** deb ataladi. Gomologik qatordagi aʼzolarining fizikaviy xossalari biridan boshqasiga oʻtganda asta-sekin oʻzgarib boradi. Qatordagi ayrim aʼzolarining xossalarini oʻrganish bilan quyi va yuqori gomologlarining xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

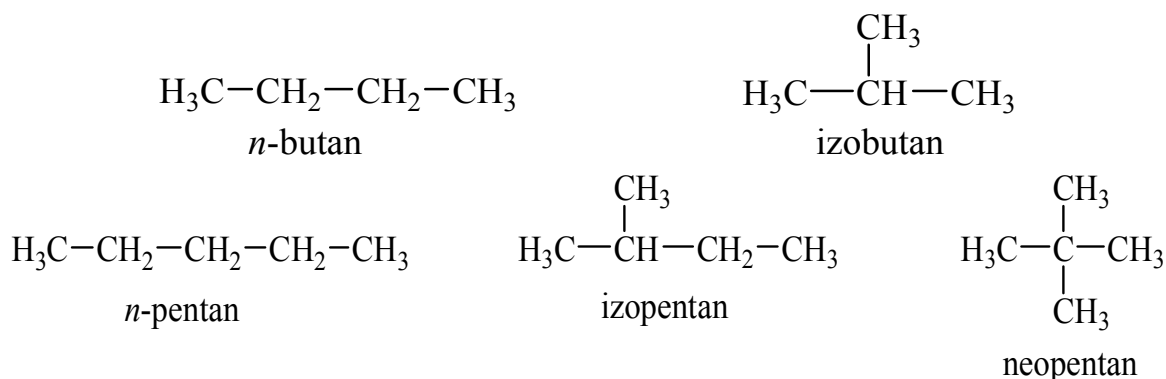
3-jadval

Alkanlar gomologik qatorining ayrim aʼzolari va ularning fizikaviy doimiyliklari

Alkanlar	Formulasi	Suyuq-lanish harorati, °C	Qaynashharorati, °C	d_4^{20}	Izomerlar soni
Metan	CH_4	-182,5	-161,7	-	1
Etan	C_2H_6	-183,3	-88,6	-	1
Propan	C_3H_8	-187,7	-42,1	-	1
<i>n</i> -Butan	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	-	2
<i>n</i> -Pentan	C_5H_{12}	-129,8	36,1	0,5572	3
<i>n</i> -Geksan	C_6H_{14}	-95,3	68,7	0,6603	5
<i>n</i> -Geptan	C_7H_{16}	-90,6	98,4	0,6837	9
<i>n</i> -Oktan	C_8H_{18}	-56,8	125,7	0,7026	18
<i>n</i> -Nonan	C_9H_{20}	-53,5	150,8	0,7177	35
<i>n</i> -Dekan	$C_{10}H_{22}$	-29,7	174,0	0,7299	75
<i>n</i> -Eykozan	$C_{20}H_{42}$	36,8	343,0	0,7886	366319
<i>n</i> -Trikontan	$C_{30}H_{62}$	65,8	449,7	0,8097	4111846763
Polietilen	-	-	-	0,9650	-

2.2. Izomeriyasi va nomenklaturasi

Alkanlar gomologik qatorida uglerod skeletining izomeriyasi butandan boshlanadi. Butanning ikkita, pentanning esa uchta izomeri bor:

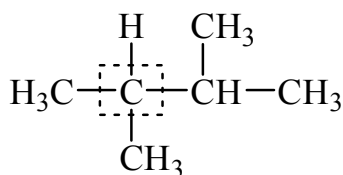


n-Butan va *n*-pentandagi uglerod atomlari o‘zaro bog‘lanib, to‘g‘ri zanjirni hosil qilgan. Bunday tuzilishga ega bo‘lgan alkanlar normal zanjirli deyiladi va *n*-harfi bilan belgilanadi. Izobutan, izopentan va neopentan molekulalarida uglerod zanjiri (skeleti) esa tarmoqlangan bo‘lib, bunday birikmalar izo-birikmalar deyiladi.

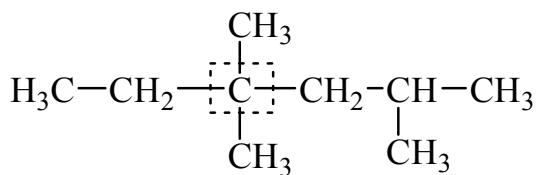
Alkanlar molekulasida uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan izomerlarining soni ham ortadi(3-jadval).

n-Alkanlar gomologik qatorining dastlabki to‘rt vakili – metan, etan, propan va butan tasodifiy (trivial) nomlangan. Ulardan keyingi gomologlarning nomlari esa yunon sonlari nomlarining bosh bo‘g‘inlari(pent-, gek-, gept- va hokazo)ga **-an** qo‘shimchasi qo‘shib hosil qilinadi (pentan, geksan, geptan va hokazo).

Ratsional nomenklaturaga binoan barcha alkanlar metanning hosilalari, ya’ni metan molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarining alkil guruhlariga almashinishidan hosil bo‘lgan deb qaraladi. Bunda uglevodorodni nomlash uchun markaziy atom bilan bevosita bog‘langan barcha alkil guruhlarining nomi alifbo tartibida aytilib, oxirida metan so‘zi qo‘shiladi:



dimetilizopropilmetan

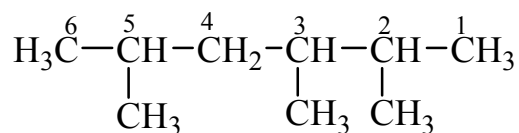


dimetiletilizobutilmetan

Alkanlarning ratsional nomenklaturasi modda molekulalarining tuzilishini aks ettiradi va nisbatan oddiyligi uchun qulaydir. Lekin molekula murakkab zanjirli, katta yoki tarmoqlangan tuzilishga ega vakillarini bu nomenklaturaga asosan nomlab bo‘lmaydi.

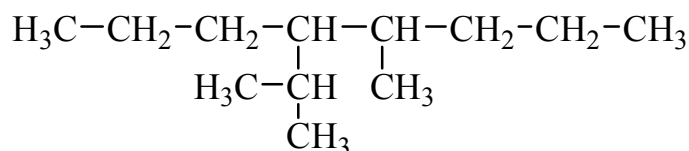
Sistematik nomenklaturaga binoan to‘yingan uglevodorodlar nomi **-an** qo‘shimchasiga ega bo‘lib, alkanlar deb yuritiladi. Normal tuzilishli alkanlarning

yuqorida bayon qilingan trivial nomlari sistematik nomenklaturada ham o'zgarishsiz qoladi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar esa normal tuzilishli alkanlarning o'rinbosarlar sifatida bitta yoki bir nechta alkil guruhi bor hosilalari deb qaraladi va quyidagi tartibda nomlanadi. Dastlab bosh zanjir (uglerod atomlarining eng uzun zanjiri) tanlanadi. Bordi-yu, uzun zanjir ikkita yoki undan ko'p bo'lsa, eng murakkabi, ya'ni eng ko'p tarmoqlangani bosh zanjir deb olinadi. So'ngra bosh zanjirdagi uglerod atomlari yon zanjir (alkil) yaqin turgan tomondan boshlab raqamlanadi:



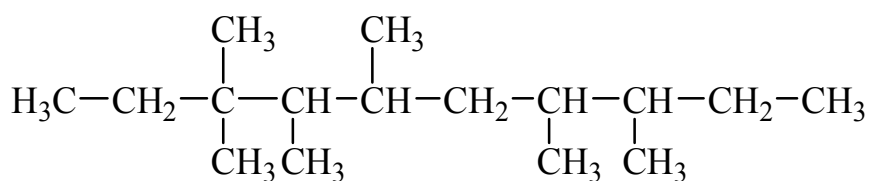
2,3,5-trimetilgeksan

Ikki yoki undan ortiq o'rinbosar bosh zanjir uchlaridan teng uzoqlikda bo'lsa, raqamlash alifbo tartibida birinchi aytiladigan o'rinbosar yaqin tomondan boshlanadi:



4-izopropil-5-metiloktan

Bosh zanjirning bir uchidan yoki boshqa uchidan boshlab raqamlaganda, raqamlarning bir-biridan farq qiladigan qatorlari hosil bo'ldi, deylik. Raqamlarning oshib borishi tartibida qatorlarga joylashtirib, so'ngra ular taqqoslanadi. Birinchi farq qiladigan raqami kichik qatorning raqamlari kichik hisoblanadi (masalan, 2,3,5 kichik 2,4,5 dan yoki 2,7,8 kichik 3,4,9 dan va hokazo) va nomlashda e'tiborga olinadi.

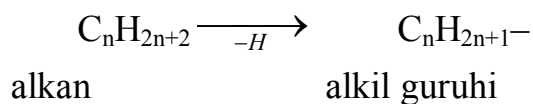


3,3,4,5,7,8-geksametildekan

(3,4,6,7,8,8-geksametildekan deyish noto'g'ri)

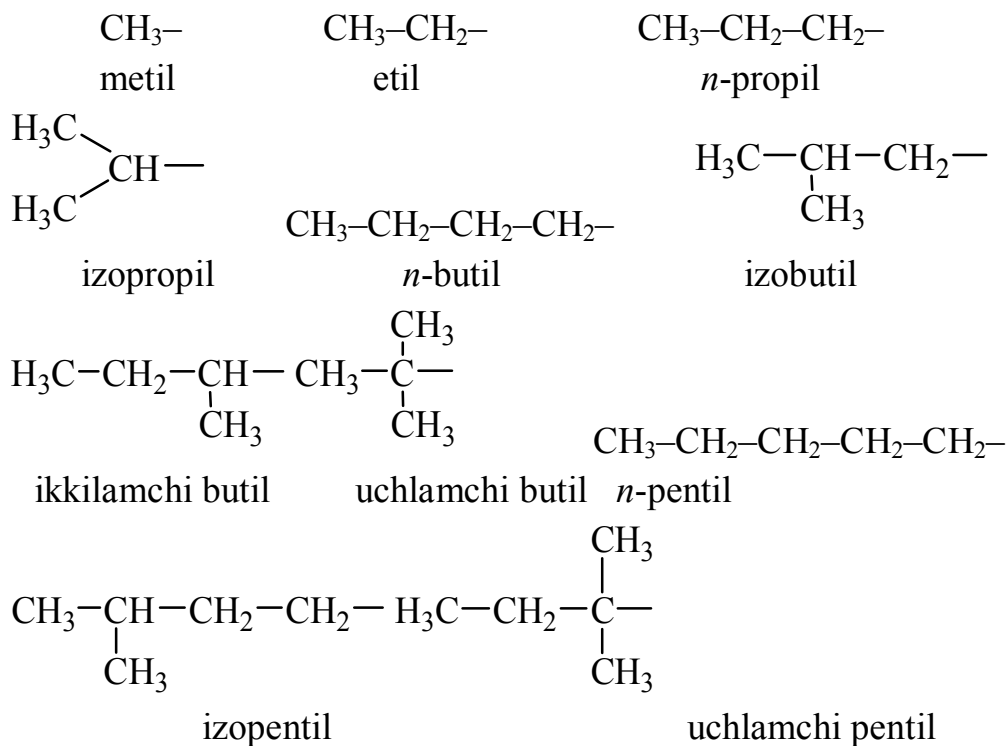
Alkanlar (umuman organik birikmalar)ni ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha to'g'ri nomlash uchun, alkil o'rinbosarlarining nomlarini yaxshi bilish kerak.

Alkan molekulasidan bir vodorod atomini tortib olinishidan hosil bo'ladigan alkan qoldig'iga alkil guruhi (alkil o'rinbosari) deb aytiladi:

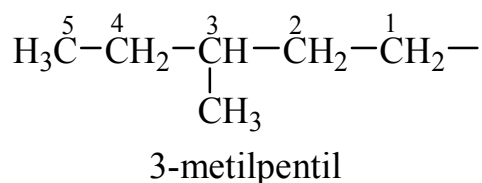


Alkil guruhlarining nomlari tegishli alkanlar nomlaridagi **-an** qo‘shimchasini **-il** ga almashtirish bilan hosil qilinadi.

Muhim bir valentli alkil guruhlari quyidagilar:



Tarmoqlangan alkil guruhlarini nomlashda zanjirni raqamlash bo‘sh valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



2.3. Tabiiy manbalari va olinish usullari

Alkanlar tabiatda keng tarqalgan. Ularning quyi vakillari (metan va oz miqdorda etan, propan, butan) tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil etadi. Neft ham alkanlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri hisoblanadi. Tog‘mumi (ozokerit) qattiq alkanlar aralashmasidir. Metan og‘ir planetalar (Saturn, Yupiter, Uran va Neptun) atmosferalarida juda ko‘p miqdorda uchraydi. Og‘ir planetalarda metanning miqdori shunchalik kattaki, hatto uzoq kelajakda uni yerga transportirovka qilish (tashib kelish) bo‘yicha fantastik loyihalar taklif qilingan. Yerdan ham «metanogen» bakteriyalarning o‘simlik va hayvonlar organizmlari qoldiqlarini havo (kislorod) kirmaydigan sharoitda parchalashi natijasida juda ko‘p

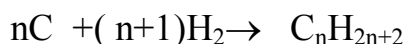
miqdorda (har yili ~ 2 mlrd t) metan hosil bo‘ladi. Masalan, botqoqlik gazining 99 foizi metandan iborat. Bu mikrobiologik usul yordamida biosferani ifloslantiruvchi turli chiqindilarni qimmatli yonilg‘iga aylantirish mumkin.

A. Sanoat usullari

1. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan alkanlar aralashmasi, benzinni fraksiyalab haydash usuli bilan esa individual alkanlarni olish mumkin.

2. Ko‘mirni katalitik gidrogenlash

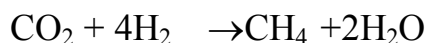
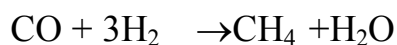
Toshko‘mir yoki qo‘ng‘ir ko‘mirni 460-470°C harorat va 250 atm bosimda temir katalizatori ishtirokida gidrogenlaganda suyuq alkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi:



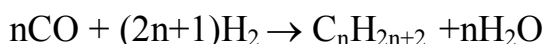
Shu reaksiya asosida sintetik benzin olinar edi. Lekin hozirgi vaqtda sanoatda benzin bu usul bilan ishlab chiqarilmaydi.

3. CO₂ va CO ni katalitik gidrogenlash

CO va CO₂ 250-400°C da Ni yoki Co katalizatori ishtirokida vodorod bilan reaksiyaga kirishganda CH₄ hosil bo‘ladi (Sabate va Sanderan, 1902-yil):

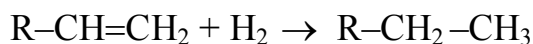


4. CO va H₂ aralashmasi (sintez-gaz) dan 200-300°C haroratda, temir-kobalt katalizatori ishtirokida yuqori alkanlar olinadi (Fisher-Tropsch usuli, 1923-yil)

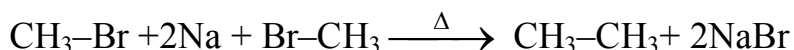


B. Laboratoriya usullari

1. Alkenlarni katalitik gidrogenlash. Alkenlarni katalizator (Ni, Pd yoki Pt) ishtirokida, uncha katta bo‘lmagan bosimda, vodorod bilan qizdirish alkanlar olishning muhim laboratoriya usulidir:



2. Monogalogenalkanlarni natriy bilan qizdirish (Vyurs reaksiyasi, 1855-yil). Monogalogenalkanlar natriy bilan oson (kaliy bilan yana-da oson) reaksiyaga kirishib, alkanlarni hosil qiladi:

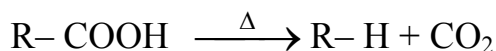


Agar reaksiyaga ikki xil monogalogenalkan kiritilsa, uch xil alkan aralashmasi hosil bo‘ladi. Aralashmadan individual alkanlarni ajratish qiyin va olingan moddalarning unumi oz bo‘ladi. Shuning uchun R-R turdagi (bir xil alkil

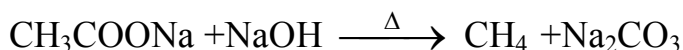
guruhlari tutgan) simmetrik alkanlarni sintez qilishdagina Vyurs reaksiyasini qo'llash mumkin. $R-R'$ ($R \neq R'$) turdagi nosimmetrik alkanlarni olishda bu usul deyarli qo'llanilmaydi. Monogalogenalkanlarning Vyurs reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:



3. Karbon kislotalar va ularning tuzlarini dekarboksillash. Karbon kislotalarni dekarboksillash uglevodorodlar olishning umumiy usulidir:



To'yingan monokarbon kislotalarning suvsiz natriyli tuzlari o'yuvchi natriy, natron ohak yoki bariy gidroksid bilan aralashtirib qizdirilganda ham alkanlar hosil bo'ladi (Dyuma):



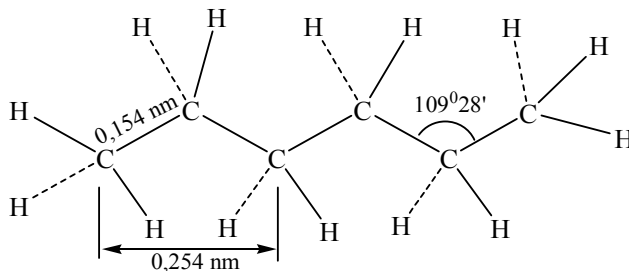
4. To'yingan monokarbon kislotalar tuzlarining suvdagi eritmasini elektroliz qilish (Kolbe, 1849-yil).



2.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Normal alkanlarning dastlabki to'rttasi odatdagi sharoitda gaz, keyingilari (C_5-C_{17}) suyuqlik, C_{18} dan boshlab esa qattiq moddalardir. Gazsimon va qattiq alkanlar hidsiz, suyuq alkanlar esa o'ziga xos benzin va kerosin hidiga ega. Gomologik qatorda uglerod atomlarining soni ortishi bilan alkanlarning suyuqlanish va qaynash harorati hamda solishtirma og'irligi oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirli izomerlarining qaynash harorati normal zanjirli izomerlarning qaynash haroratidan past bo'ladi. Alkanlar benzol, efir singari qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbli erituvchilarda erimaydi. Alkanlarning fizikaviy doimiyliklari 3-jadvalda keltirilgan.

Uch va undan ortiq uglerod atomlarini tutgan alkanlarning uglerod skeleti to'g'ri chiziqli emas, balki zigzagsimon (egri-bugri) tuzilishga ega:



Bunday tuzilish uglerod atomi valent bog'larining tetraedr uchlariga qarab yo'nalganligidan kelib chiqadi.

Alkanlar (masalan, etan)dagi $\text{C}-\text{C}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog' lari- ning ayrim parametrlari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

Etandagi $\text{C}-\text{C}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog'larning ayrim parametrlari

Bog' tipi	Bog' energiyasining o'rtacha qiymati, kJ/mol(kkal/mol)	Bog' uzunligi, Å	Dipol momenti, Debay,D	Qutblanuvchanligi, sm ³
C _{sp3} —C _{sp3}	347-356 (83-85)	1,54	0	1,30
C _{sp3} —H	402-423 (96-101)	1,11	0	1,68

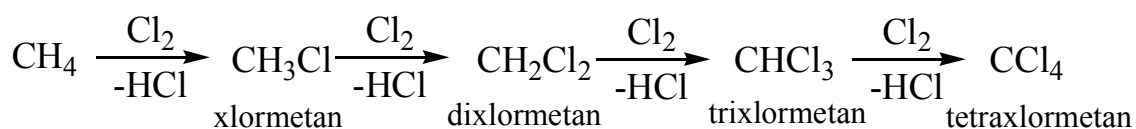
2.5. Kimyoviy xossalari

Alkanlar odatdagi sharoitda kimyoviy jihatdan ancha inert moddalardir. Ular odatdagi sharoitda konsentrlangan sulfat va nitrat kislotalari, konsentrlangan ishqorlar, kuchli oksidlovchi va qaytaruvchilar bilan reaksiyaga kirishmaydi, chunki alkanlardagi C—C va C—H σ -bog'lari juda kuchsiz qutblangan bo'lib, yuqori mustahkamlikka ega. Shuning uchun alkanlar katta energiya talab qiladigan karbokation va karbanionlarning hosil bo'lishi bilan boradigan ionli (geterolitik) reaksiyalarga faqat maxsus sharoitda, ya'ni kuchli katalizatorlar ishtirokidagina kirishadi.

Alkanlardagi C—H bog'larining gomolitik uzilishi uchun esa energiya nisbatan kam talab qilinadi. Shuning uchun ham ularga xarakterli bo'lgan radikal o'rin olish reaksiyalari[simvoli S_R(inglizcha substitution radikalik)]dan galogenlash, nitrolash va sulfolash reaksiyalari bilan tanishamiz.

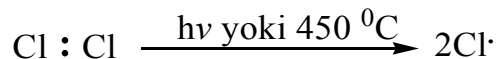
Galogenlash. Alkanlar fluor bilan juda shiddatli, xlor bilan nur ta'sirida, brom bilan esa nur va qizdirish ta'sirida reaksiyaga kirishadi. Yod bilan alkanlar reaksiyaga kirishmaydi.

Metan bilan xlor quyosh nuri, yaxshisi UB-nur ta'sirida (fotokimyoviy xlorlash) yoki 450°C haroratda (termik xlorlash) shiddatli reaksiyaga kirishadi va metan molekulasidagi vodorod atomlarining birin-ketin xlor atomlariga almashinishi natijasida metanning bir, ikki, uch va to'rt xlorli birikmalari hosil bo'ladi:



Metanni xlorlash reaksiyasi zanjirli erkin radikal o‘rin olish (S_R) mexanizmi bo‘yicha bir necha bosqichda boradi:

I bosqichda xlor molekularining nur yoki yuqori harorat ta‘sirida gomolitik parchalanishidan xlor atomlari (juftlashmagan elektroni borligi uchun xlor erkin radikali ham deyiladi) hosil bo‘ladi:

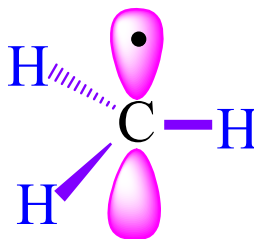


Xlor erkin radikali ham boshqa erkin radikallardek reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli bo‘lgan zarrachadir, chunki u o‘zining toq elektronini juftlashtirishga intiladi.

II bosqichda xlor erkin radikali metan molekulasiidagi C–H bog‘ga hujum qiladi va undan bir atom vodorodni elektroni bilan tortib olib, vodorod xlorid molekulasi va metil erkin radikalini hosil qiladi:



Metil erkin radikali deyarli tekis tuzilishga ega bo‘lib, uning to‘rttala atomi ham bir tekislikda joylashgan. Undagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda, toq elektron esa gibridlanmagan $2p_z$ - orbitalda lokallashtirilgan:



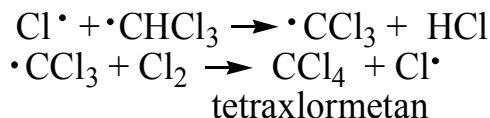
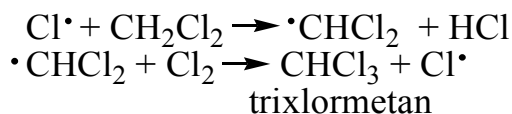
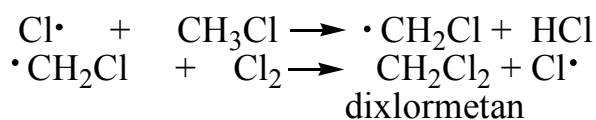
Metil erkin radikali ham toq elektron saqlagani va energiyaga boy bo‘lgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchlidir. U bitta elektronni biriktirib, oktet qobig‘ini to‘ldirishga va yangi kimyoviy bog‘ hosil qilishga intiladi.

Shuning uchun metil erkin radikali III bosqichda xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, xlormetan va yangi xlor erkin radikalini hosil qiladi:

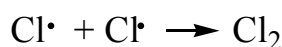


Atomar xlor, o‘z navbatida, xlormetan molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, metilen xlorid radikali $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ni hosil qiladi. $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ esa yana xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi. Shu yo‘sinda jarayon takrorlanaveradi.

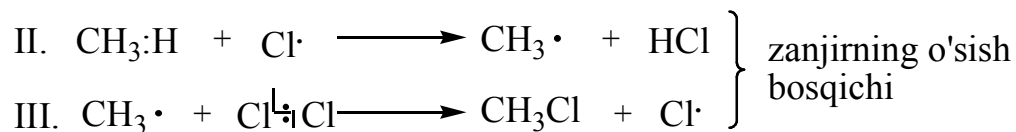
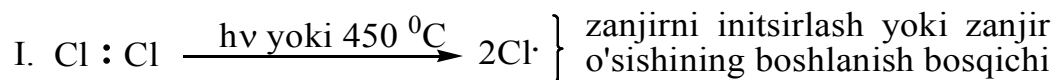
Metanning xlor bilan o‘zaro reaksiyasi natijasida di-, tri- va tetraxlormetanlar ham hosil bo‘lishi mumkin:



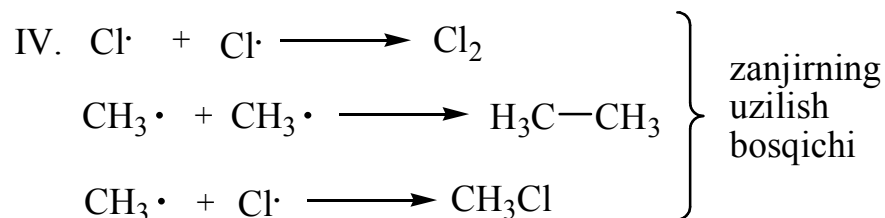
IV bosqichda zanjir reaksiyasi erkin radikallarning rekombinatsiyasi natijasida uziladi:



Yuqorida bayon qilingan fikrlardan foydalanib, metanning zanjirli erkin radikal xlorlanish reaksiyalari mexanizmini quyidagi sxemada umumlashtirish mumkin:



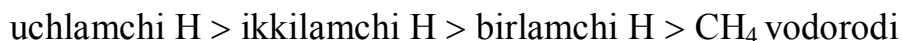
Yana II, III; II, III; II, III va hokazo zanjir uzilganicha



Etan, propan, butan va boshqa alkanlarni xlorlash ham xuddi metanni xlorlash singari boradi. Lekin alkanlar molekulasidagi birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorod atomlari xlorga almashinish qobiliyati jihatidan bir-biridan keskin farq qiladi.

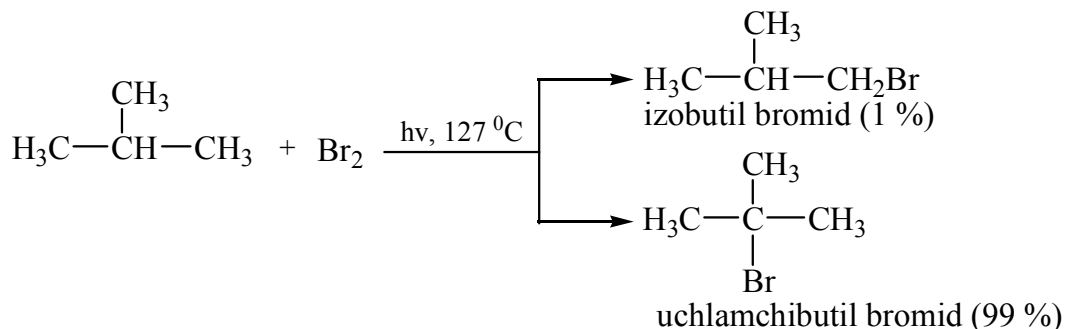
Etan molekulasidagi har bir vodorod atomi metandagi vodorodga nisbatan xlorga taxminan 270 marta oson almashinadi.

Alkanlarni xlorlash reaksiyalarida vodorod atomlarining xlorga almashinish tezligi quyidagi tartibda o'zgaradi:

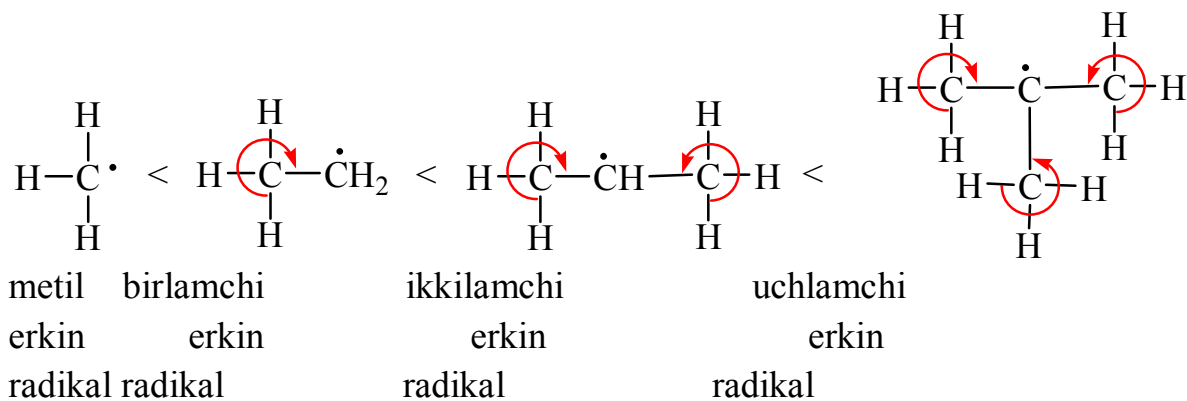


Alkan xona haroratida xlorlanganda uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlarining xlorga almashinish tezligi (bir vodorod atomi uchun) tegishli ravishda 5,0: 3,8:1,0 kabi bo‘ladi.

Alkanlarni bromlashda uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatidagi farq yana-da keskin namoyon bo‘ladi. Alkanlar UB-nur ta’sirida, 127°Cda bromlanganda bu atomlarning bromga almashinish tezligi tegishli ravishda 1600:82:1 ni (har bir vodorod atomi uchun) tashkil etadi. Masalan, izobutanni UB-nur ta’sirida, 127°Cda bromlaganda 1% izobutil bromid va 99% uchlamchi butil bromid hosil bo‘ladi:



Erkin radikal qanchalik barqaror bo‘lsa, u shunchalik oson hosil bo‘ladi. Uglevodorod radikallarining barqarorligi qatorda quyidagicha oshib boradi:

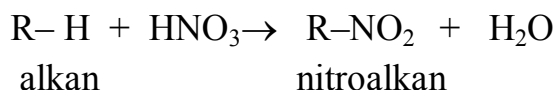


Erkin radikallarda toq elektroni bor uglerod atomi bilan bog‘langan alkil guruhlarining soni oshib borgani sari, toq elektronning qo‘shni C–H bog‘lar elektroni bilan p, σ-ta’sirlashish imkoniyati oshib boradi. Natijada toq elektronning delokallanish darajasi ortadi. Toq elektron qanchalik ko‘p delokallashgan bo‘lsa, erkin radikal shunchalik barqaror bo‘ladi. Barqaror erkin radikallarning hosil bo‘lishi bilan kechadigan reaksiyalarning esa unumi katta bo‘ladi.

Nitrolash. Organik moddamolekulasiga nitroguruh (-NO₂) ni kiritish bilan C–N bog‘ini hosil qilish jarayoniga **nitrolash** deyiladi. Konsentrlangan nitrat kislota odatdagi haroratda alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa C–C bog‘larni uzib, ularni oksidlaydi.

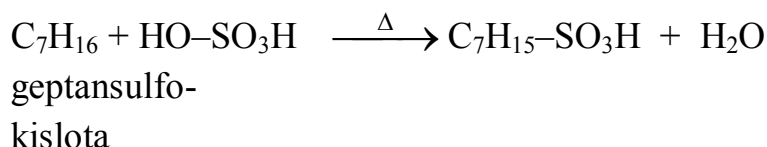
M.I.Konovlov alkanlarni 10-20%li nitrat kislota bilan 120-150°Cda nitroladi (Konovlov reaksiyasi, 1888-yil). Hozirgi vaqtda alkanlarni sanoat

miqyosida nitrolash 40-70%li nitrat kislota ta'sirida suyuq fazada 100-150°Cda, gaz fazasida esa 350-500°Cda amalga oshiriladi:



Alkanlardagi uchlamchi vodorod atomlari NO₂ga eng oson, ikkilamchi vodorodlar qiyinroq, birlamchi vodorod atomlari esa eng qiyin almashinadi.

Sulfolash. Organik modda molekulasiga sulfoguruh (–SO₃H yoki –SO₂OH) ni kiritish bilan C–S bog'ini hosil qilish jarayoni sulfolash deb ataladi. Konsentrlangan sulfat kislota odatdagi sharoitda alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa ularni oksidlaydi. Oleum alkanlarning metandan boshqa gomologlariga ta'sir qiladi. Geksan, heptan va oktan oleum ishtirokida qaynash haroratigacha qizdirilsa, tegishli sulfoalkanlar hosil bo'ladi:



Alkanlarning oktadekan (C₁₈H₃₈) gacha bo'lgan boshqa vakillarini ham oleum ta'sirida sirkaetil efir muhitida sulfolash mumkin.

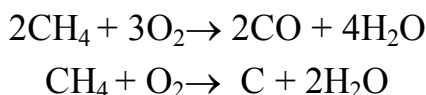
Oksidlash. Oksidlovchilar, hatto xromli aralashma va kaliy permanganat singari kuchli oksidlovchilar ham odatdagi haroratda *n*-alkanlarga ta'sir qilmaydi. Molekulalarida uchlamchi uglerod atomi bor alkanlar oson oksidlanadi.

Alkanlarning to'liq oksidlanishi (yonishi)da CO₂ va suv hosil bo'ladi:

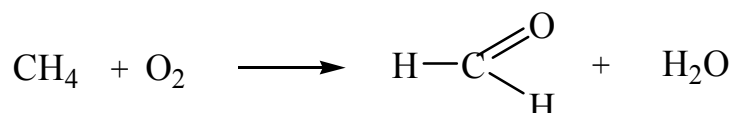


Alkanlarning to'liq oksidlanishiga, ularning issiqlik elektrostansiyalarida yonilg'i sifatida ishlatilishi va ichki yonish dvigatellarida benzin fraksiyalarining qo'llanilishi misol bo'la oladi.

Alkanlar qisman oksidlanib, CO va elementar uglerodni hosil qilishi ham mumkin:



Sanoatda metanni azot oksidlari katalizatorligida 500-600°Cda havo kislorodi bilan chala oksidlab, formaldegid olinadi:

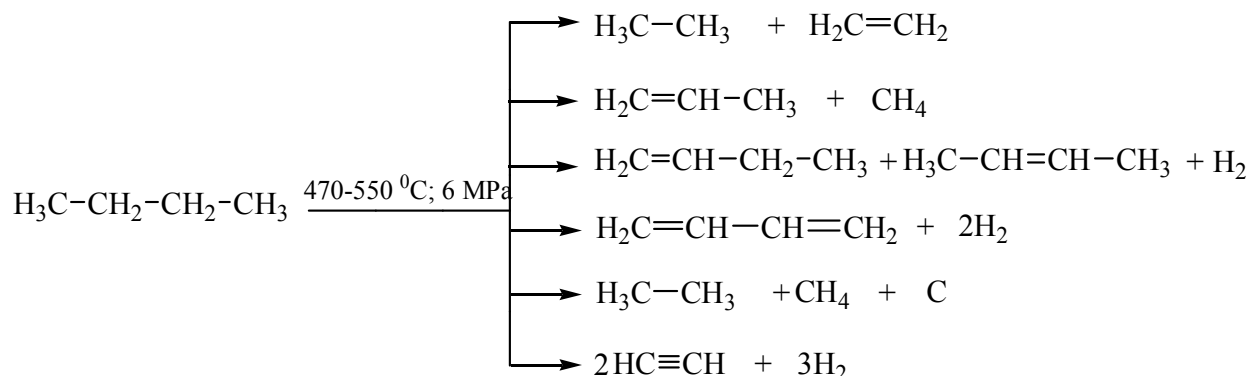


Termoliz. Alkanlarning yuqori harorat ta'sirida parchalanish jarayoni termoliz yoki piroliz deyiladi.

Alkanlarning molekulyar massasi qanchalik katta bo'lsa, ularning termik parchalanishi shunchalik oson boradi. Katalizatorlar parchalanish haroratini pasaytiradi.

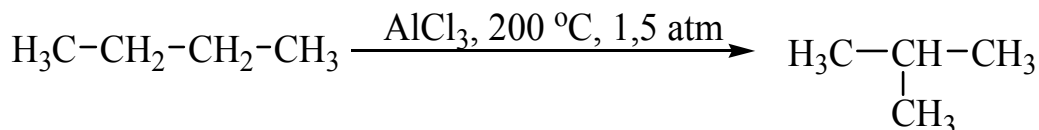
Alkanlarning termolizida C–C va C–H bog‘larining uzilishi, uglevodorodlarning degidrogenlanish, izomerlanish, halqali birikmalarning hosil bo‘lishi, sintez jarayonlari sodir bo‘ladi va sharoitga qarab, turli mahsulotlar hosil bo‘ladi.

Endi butan termoliz qilinganda boradigan reaksiyalardan ba’zilarini keltiramiz:



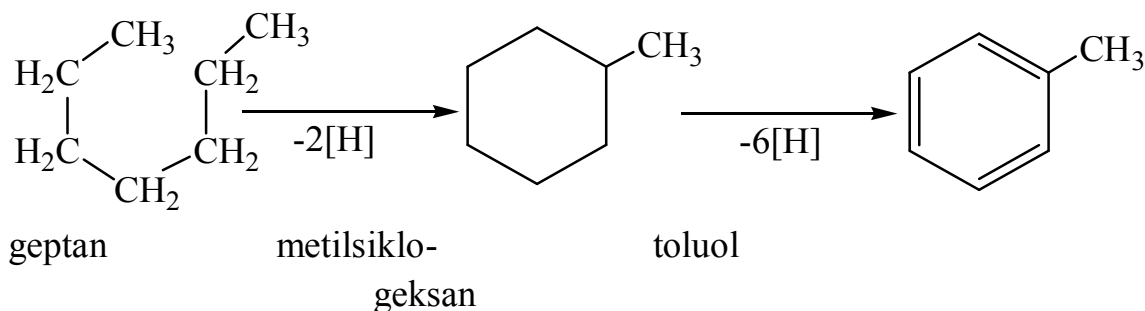
Uglevodorodlarning termik parchalanishiga **kreking** deb ham aytiladi. Termik va katalitik kreking neft mahsulotlarini kimyoviy qayta ishlashda katta ahamiyatga ega.

Izomerlanish. Molekulasida to‘rtta va undan ortiq uglerod atomi bor normal tuzilishli alkanlar AlCl_3 yoki AlBr_3 ishtirokida yuqori haroratda, protoni o‘ta faol kislotalar ($\text{BF}_3 + \text{HF}$, $\text{SbF}_5 + \text{HF}$, $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H}$) ta’sirida esa xona haroratida izotuzilishli alkanlarga izomerlanadi. Masalan, neftning kreking gazlari tarkibidagi *n*-butanning izomerlanishidan izobutan olinadi:



Izobutan «oktan soni» katta bo‘lgan yuqori sifatli motor yonilg‘ilari-izooktan (2,2,4-trimetilpentan) va neogeksan olishda ishlatiladi.

Degidrosikllanish. Uglerod atomlari sonioltitadan kam bo‘lmagan alkanlar $\sim 500^\circ\text{C}$ da katalizator (Cr_2O_3) yoki $\sim 300^\circ\text{C}$ da platina ustidan o‘tkazilganda, degidrosikllanish reaksiyasi borib, oldin sikloalkanlar, so‘ngra esa aromatik uglevodorodlar hosil bo‘ladi:

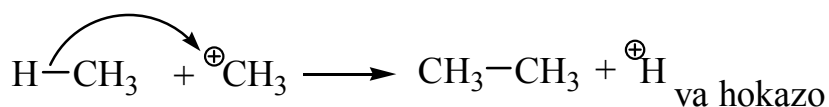
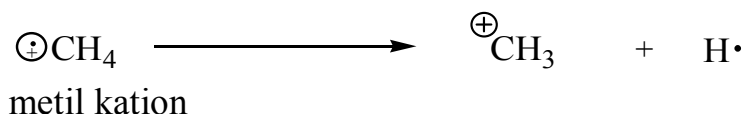
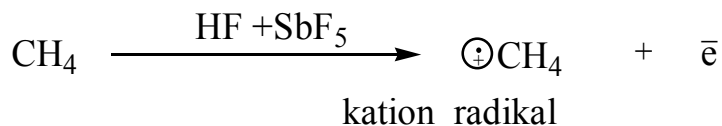


Ionli reaksiyalar. Alkanlar ionli reaksiyalarga faqat o‘ta kuchli elektrofil reagentlar ta’siridagina kirishadi. Bunday reaksiyalarni o‘rganishda juda katta

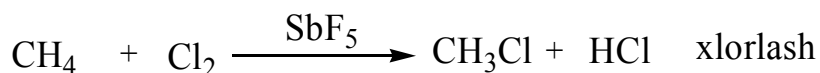
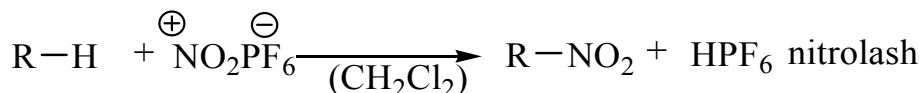
yutuqlarga erishgani uchun J.Ola 1994-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi. U quyi alkanlarning o'ta kuchli kislotalar («superkislotalar»), masalan $\text{HF} + \text{SbF}_5$ ta'sirida oligomerlanishini aniqladi.

Oligomerlar (yunoncha «oligos» – «ko'p emas») – tarkibida ikkitadan o'ntagacha dastlabki quyi molekulyar moddalar fragmentlarini saqlagan birikmalardir.

Oligomerlarning hosil bo'lish jarayoniga oligomerlanish deyiladi. Masalan, metanning oligomerlanishidan uning gomologlari olinadi:



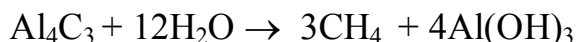
Alkanlar o'ta kuchli va kuchli kislotalar ishtirokida boshqa elektrofil reagentlar bilan ham ionli reaksiyalarga kirishadi. Masalan:



2.6. Alkanlarning muhim vakillari

Metan – botqoqlik yoki kon gazi deyiladi. Chunki u botqoqliklarda havo kirmaydigan sharoitda o'simlik qoldiqlari (asosan selluloza) ning mikroorganizmlar ta'sirida chirishi hamda yer ostidagi ko'mirning sekin parchalanishidan hosil bo'ladi. Metan tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismidir (90-98%). Ko'p miqdorda neftning yo'ldosh gazlari va kreking gazlarida, shuningdek, yog'och, torf, toshko'mirni quruq haydashda hosil bo'ladigan gazlar tarkibida uchraydi.

Metan laboratoriyada alyuminiy karbidning gidrolizi bilan olinadi:



Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. U rangsiz va hidsiz gaz bo'lib, suvda yomon eriydi, zangori (ko'kimtir) alanga berib yonadi. Metan bir qator qimmatli kimyoviy moddalarni olishda xomashyosifatida keng ishlatiladi. Sanoat miqyosida undan qurum, atsetilen, sianid kislota, chumoli aldegid, xlorli hosilalar, plastmassalar, metil spirt, uglerod sulfid, alkenlar va ko'pgina boshqa mahsulotlar olinadi.

Etan—suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Tabiiy gazda (0,6-5%), neftning yoʻldosh gazlarida (3-19,5%) va neftning kreking gazlari tarkibida uchraydi. U xlorli hosilalar, etilen, etilen oksidi, polietilen, etilenglikol, akrilonitril, etilbenzol va boshqa moddalarni olishda xomashyo hisoblanadi.

Propan—suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Baʼzi yoʻldosh gazlar tarkibida 18% gacha propan boʻlib, shu gazlardan ajratib olinadi. Undan propen, izopropilbenzol, atseton, fenol, glitserin, polipropilen, izopropil spirt kabi moddalar sintez qilinadi.

Propan bilan butan aralashmasi (ballonlarda tashiladigan suyuqlantirilgan gaz) yonilgʻi sifatida ishlatiladi.

Butan C_4H_{10} va pentanlar C_5H_{12} tegishli ravishda divinil va izopren olishda qoʻllaniladi.

Metan gomologik qatorining oʻrta aʼzolari C_7-C_{17} erituvchilar va motor yonilgʻisi sifatida ishlatiladi.

Yuqori alkanlar (parafinlar) $C_{18}H_{38}$ yuqori kislota va spirtlar, sintetik yogʻlar, surkov moylari, plastifikatorlar va toʻyinmagan birikmalar ishlab chiqarishda qoʻllaniladi.

Asosiy atamalar

Alkanlar – faqat oddiy bogʻlar tutgan, chiziqsimon yoki tarmoqlangan tuzilishli, C_nH_{2n+2} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan atsiklik uglevodorodlar.

Bimolekulyar nukleofil almashinish (S_N2) – alifatik toʻyingan uglerod atomida boradigan bir bosqichli nukleofil almashinish reaksiyasi. Reaksiya umumiy tezligini belgilaydigan sekin boradigan bosqichida ikkita zarracha ishtirok etadi.

Bimolekulyar ajralish ($E2$) – sekin boradigan bosqichida ikkita zarracha (substrat va asos) qatnashadigan ajralish reaksiyasi.

Birlamchi alkil guruhi $-RCH_3$ alkan molekulasidagi birlamchi uglerod atomidan vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida hosil boʻladigan RCH_2- fragment.

Ikkilamchi alkil guruhi $-R_2CH_2$ alkan molekulasidagi ikkilamchi uglerod atomidan vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida hosil boʻladigan R_2CH- fragment.

Monomolekulyar nukleofil almashinish (S_N1) –alifatik uglerod atomida boradigan ikki bosqichli nukleofil almashinish reaksiyasi. Reaksiya tezligini belgilaydigan sekin boradigan bosqichda substratdan chiqib ketuvchi guruh (nukleofug) ajralib, karbokation hosil boʻladi.

Monomolekulyar ajralish (E1) – sekin boradigan bosqichida faqat substrat molekulasi qatnashadigan ajralish reaksiyasi.

Zaysev qoidasi– bu qoida ajralish reaksiyasining regiosektivligini belgilaydi. Chiqib ketuvchi guruh neytral molekula bo‘lib, vodorod nisbatan kam gidrogenlangan qo‘shni uglerod atomidan ajraladi. Reaksiya natijasida qo‘sh bog‘ bilan bog‘langan uglerodlari ko‘p almashingan alken hosil bo‘ladi.

Geminal digalogenalkanlar – ikkita galogen atomi bitta uglerod atomi bilan bog‘langan digalogenli hosilalar.

Vitsinal digalogenalkanlar – ikkita galogen atomi ikkita qo‘shni uglerod atomi bilan bog‘langan digalogenli hosilalar.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

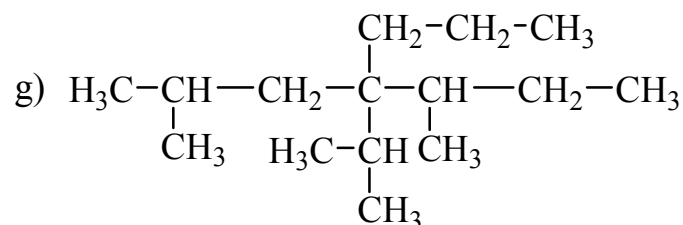
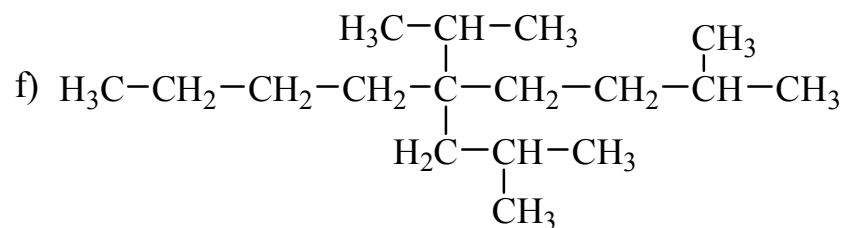
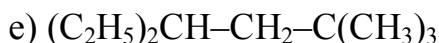
- a) 6–izopropil –2,3–dimetildekan; b) 4–uchlamchibutil –3–metiloktan;
d) C_7H_{16} tarkibli to‘qqizta alkan; e) 5–izobutil –3–metildekan.

2. Quyidagi moddalar to‘g‘ri nomlanganmi?

- a) 3-propilgeptan, b) 2-metil-3-etilbutan, d) 4-butil-4-izobutilnonan, e) 4-izopropil-5-butildekan, f) 3,4-dimetilpentan, g) 4-izopropil-5-uchlamchibutildekan, h) 3-metil-5-izobutildekan, i) 3-etil-4-propiloktan.

Noto‘g‘ri nomlanganlarini tuzating.

3. Quyidagi birikmalarni IUPAC nomenklaturasiga muvofiq nomlang:



4. Oktanning bir vaqtning o‘zida ham birlamchi, ham ikkilamchi, ham uchlamchi va ham to‘rtlamchi uglerod atomlari bor izomerlarining tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklatura bo‘yicha nomlang.

5. Vyurs reaksiyasidan foydalanib: a) geksan; b) 2,5-dimetilgeksan; d) 2,2,5,5-tetrametilgeksan; e) $C_{40}H_{82}$ (tetrakontan); f) $C_{62}H_{126}$ (dogeksakontan) ni sintez qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

6. Turli xildagi uchta alkenni etanolda nikel' ishtirokida gidrogenlaganda 2-metilbutan hosil bo'ldi. Alkenlarning tuzilish formulalarini yozing.

7. Quyidagi moddalar natron ohak bilan qizdirilganda qanday alkanlar hosil bo'ladi? a) CH_3-CH_2COONa ; b) $(CH_3)_2CHCOONa$; d) $(CH_3CH_2)_2CHCOONa$.

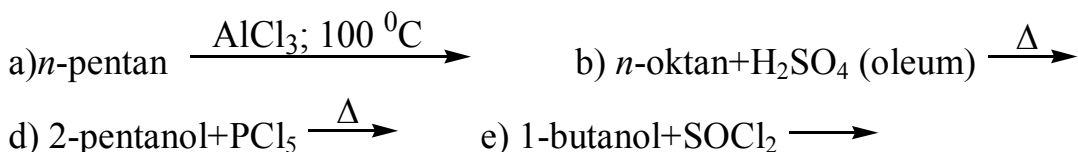
8. a) 41 g suvsiz CH_3COONa dan Dyuma usulida necha millilitr (n.sh.) metan olish mumkin? b) shu usulda 20 l etan (n.sh.) olish uchun qancha CH_3-CH_2COONa kerak?

9. Quyidagi alkanlarni bromlaganda necha xil monobromalkan hosil bo'lishi mumkin? Ko'p miqdorda hosil bo'ladigan izomerni ko'rsating:

- a) propan; b) 2,2,3-trimetilbutan; d) 2,3-dimetilbutan;
e) 2,2,4-trimetilpentan; f) 2,2-dimetilbutan.

10. a) etan; b) izobutan; d) neopentanni suyuq fazada nitrolash (Konovalov) reaksiyalari sxemalarini yozing. Reaksiyalarning borish sharoitlarini ko'rsating.

11. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing va hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang:



12. C_6H_{14} tarkibli izotuzilishli alkanning monoxlorlanishidan birlamchi va ikkilamchi monoxloralkanlar aralashmasi hosil bo'ldi. Alkanning tuzilishini aniqlang.

13. C_5H_{12} tarkibli alkanning monoxlorlanishidan birlamchi xloralkan, Konovalov reaksiyasi bo'yicha nitrolanishidan esa birlamchi nitroalkan olindi. Alkanning tuzilishini aniqlang.

14. Gaz holatdagi 0,5 l alkanning yonishidan (n.sh.da) 2 l CO_2 va 2,009 g suv, uning monoxlorlanishidan birlamchi va uchlamchi xloralkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Alkanning tuzilishini aniqlang.

15. O'yuvchi kaliyning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda 2-metil-2-penten, ishqoriy gidrolizlanganda esa uchlamchi spirt hosil qiladigan $C_6H_{13}Cl$ tarkibli xloralkanning tuzilishini aniqlang.

16. Quyidagi galogenalkanlarni KOH yoki NaOH ning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda asosiy mahsulot sifatida qanday alkenlar hosil bo'ladi?

- a) 2-xlorpropan; b) 3-brom-2,2-dimetilpentan; d) 3-brom-2-metilpentan;
e) 2-brom-3-metilbutan.

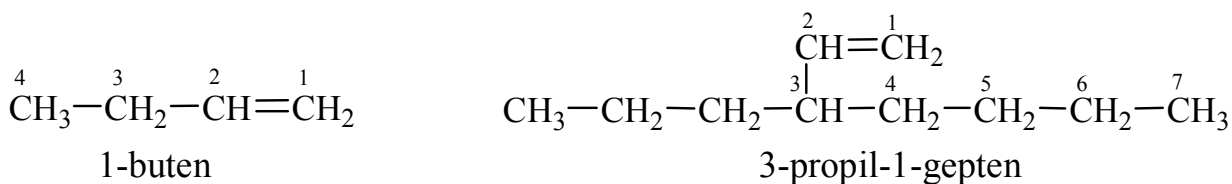
Bu reaksiyalarning sxemalarini yozing. Qaysi galogenalkanlarning degidrogalogenlanishi Zaysev qoidasiga asosan borishini ko'rsating.

3. Alkenlar

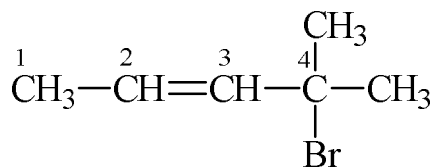
Molekulasida bitta qo'shbog' tutgan to'ynmagan uglevodorodlarga **alkenlar** (etilenuglevodorodlar) deyiladi. Alkenlar gomologik qatorining umumiy formulasi C_nH_{2n} . Alkenlar sikloalkanlarga izomer hisoblanadi.

3.1.Nomenklaturasi va izomeriyasi

Sistematik nomenklaturaga binoan etilen uglevodorodlar alkenlar deyiladi va ularning nomi tegishli alkanlar nomidagi **-an** qo'shimchasini **-en** ga almashtirish orqali hosil qilinadi. Qo'shbog' tutgan zanjir asosiy zanjir deb olinadi va raqamlash qo'shbog' zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi:

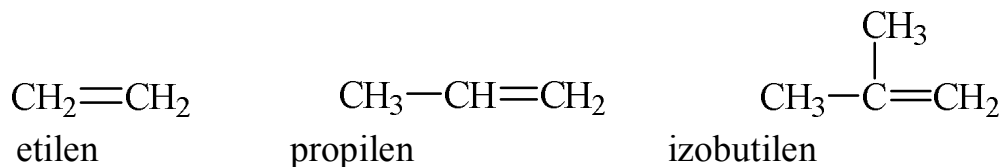


Qo'shbog' hamda alkil guruhlar va galogenlar zanjir chetidan baravar uzoqlikda joylashgan bo'lsa, raqamlash qo'shbog' yaqin tomondan boshlanadi:

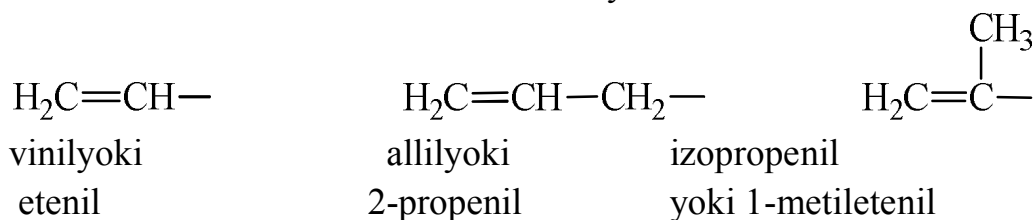


4-brom-4-metil-2-penten

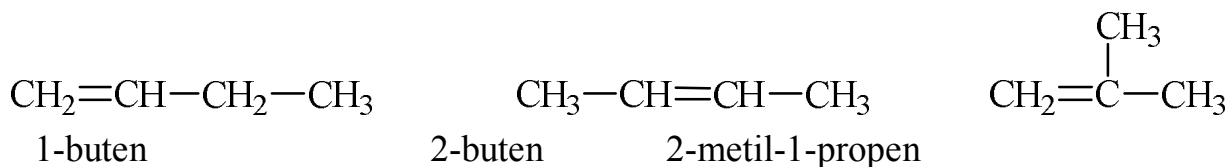
Oddiy tuzilgan va ko'p uchraydigan alkenlar uchun **trivialnomlar** (tegishli alkil guruhi nomiga **-en** qo'shimchasini qo'shib hosil qilinadi) ham ishlatiladi:



Alkenlarning radikallari (alkenillar) ning nomlari **-enil** qo'shimchaga ega. Zarur bo'lganda qo'shbog'ning o'rnini raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi. Oddiy alkenil radikallar uchun sistematik nomlari o'rnida trivialnomlardan foydalansa ham bo'ladi:



Alkenlarda izomeriyaning uch turi (uglerod skeletining izomeriyasi, qo'shbog'ning holat izomeriyasi va geometrik izomeriya) uchraydi. Buni C_4H_8 – butilen izomerlari misolida ko'rib chiqamiz:

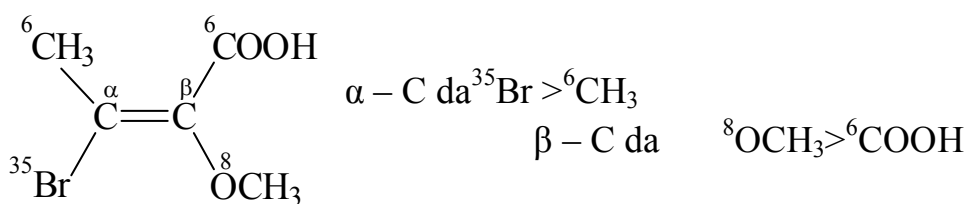


Formulalardan ko‘rinib turibdiki, 1-buten 2-butendan qo‘shbog‘ning zanjirdagi holati bilan, 1- va 2-butenlar, 2-metil-1-propendan esa uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi. C=C qo‘shbog‘ atrofida erkin aylanishning sodir bo‘lmasligi natijasida $\text{abC}=\text{Cab}$ ($\text{a} \neq \text{b}$) tipidagi alkenlar ikki xil fazoviy izomer holida uchraydi. O‘rin bosarlar qo‘shbog‘ tekisligining bir tomonida joylashgan bo‘lsa, **sis**-izomer, turli tomonlarida joylashgan bo‘lsa, **trans**-izomer deyiladi:

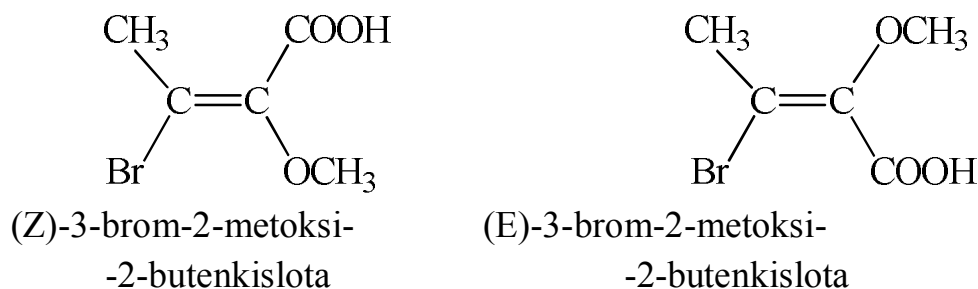


Lekin, qo‘shbog‘ uglerodlari bilan bog‘langan uchta yoki to‘rtta turli xil o‘rinbosaribor alkenlar va ularning hosilalari (masalan, 3-brom-2-metoksi-2-butenkislota)ni *sis-trans*-nomenklaturaga binoan aniq nomlab bo‘lmaydi.

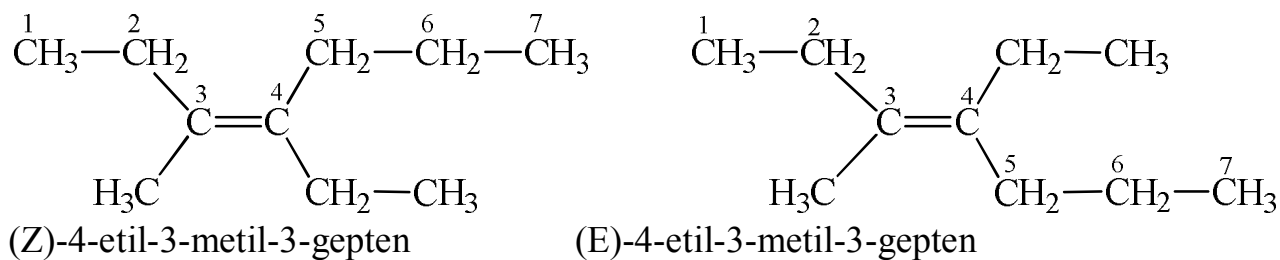
Bunday hollarda IUPAC qoidalari tavsiyaqilgan **E,Z-nomenklatura** qo‘l keladi. Buning uchun oldin o‘rinbosarlarni katta-kichikligi aniqlanadi. Qo‘shbog‘ uglerodlari bilan bevosita bog‘langan o‘rinbosarlarning katta-kichikligi ularning elementlar davriy sistemasidagi tartib raqami bilan aniqlanadi:



Demak, α -C bilan bog‘langan ${}^{35}\text{Br}$, β -C bilan bog‘langan ${}^8\text{OCH}_3$ katta hisoblanadi. Katta o‘rinbosarlar π -bog‘ tekisligining bir tomonida joylashgan bo‘lsa, **Z**-(nemischa Zusammen – birga)-izomer, turli tomonlarda joylashgan bo‘lsa, **E** – (nemischa Entgegen- ro‘parada, qarshitomonda)-izomer deyiladi:

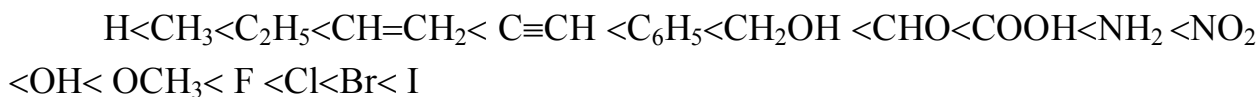


Bordi-yu qo'shbog' uglerodlari bilan o'rinbosarlar sifatida uglevodorod radikallari bog'langan bo'lsa, uglerod zanjiri uzunroq radikal katta hisoblanadi:



3 - Cda $\text{CH}_3-\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$, 4 - C da $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-$

O'rinbosarlarni kattaligining oshib borish tartibida qatorda quyidagicha joylashtirish mumkin:

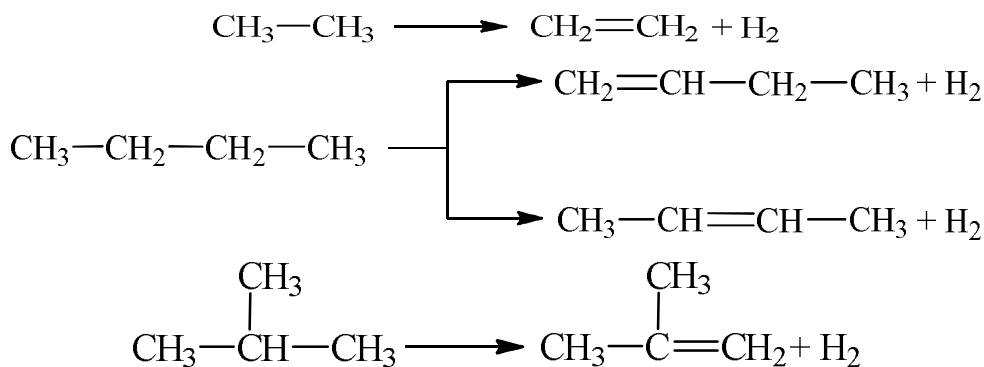


3.2.Olinish usullari

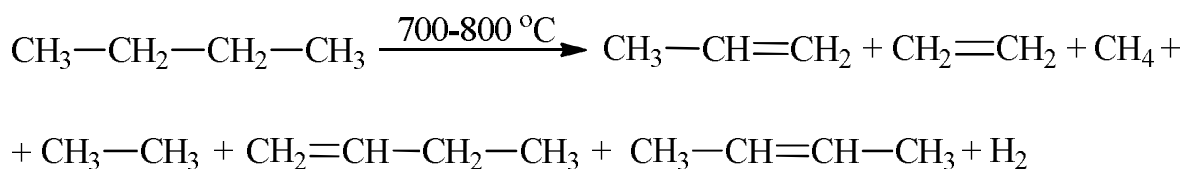
Alkanlardan farqlio'laroq, alkenlar tabiatda kam uchraydi. Quyi alkenlar oz miqdorda neft gazi tarkibida, yuqori alkenlar esa ayrim (Kanada) neftlar tarkibida uchrashi mumkin.

Alkenlar sanoatda quyidagicha olinadi:

Alkanlarni degidrogenlash va krekinglash. Alkanlarni Cr_2O_3 katalizatorligida, yuqori haroratda degidrogenlash bilan sanoatda etandan etilen, butandan butenlar, izobutandan esa izobutilen olinadi:

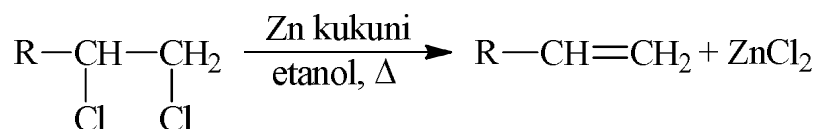


Neftning kreking gazlarida etilen, propilen va butilen, kreking-benzinlarda esa suyuq alkenlar ko'p bo'ladi. Tabiiy va yo'ldosh gazlar hamda neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan gazlardan ajratiladigan gazsimon alkanlarni 700-800°Cda piroliz qilib, 50%ga yaqin unum bilan C_2-C_5 alkenlar (asosan etilen va propilen) olinadi. Masalan, butandan quyidagi uglevodorodlar hosil bo'ladi:

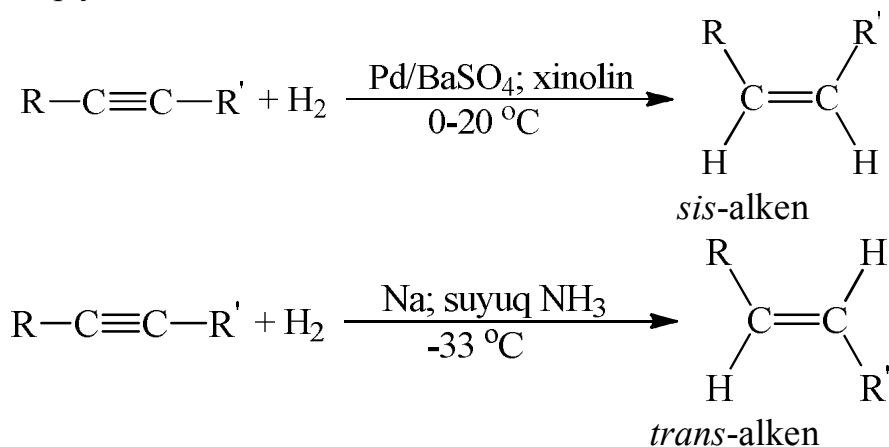


Alkenlar laboratoriyada quyidagi usullar bilan olinadi:

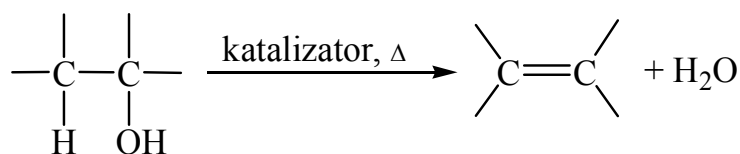
Vitsinal digalogenalkanlarni degalogenlash. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun 1,2-digalogenalkanlarning spirtidagi eritmasiga rux kukuni ta'sir ettiriladi:



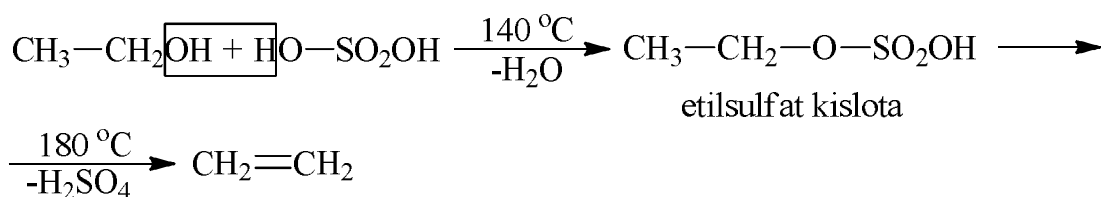
Alkinlardan olish. Alkinlar selekti v katalizatorlar ishtirokida *sis-* va *trans-* alkenlarga qaytariladi:



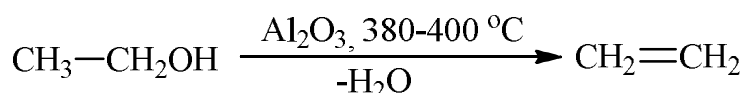
Spirtlarni degidratlash. Spirtlardan suvning ajralishi katalizatorlar (kons. H_2SO_4 , kons. H_3PO_4 yoki Al_2O_3) ishtirokida, yuqori haroratda qizdirish bilan boradi:



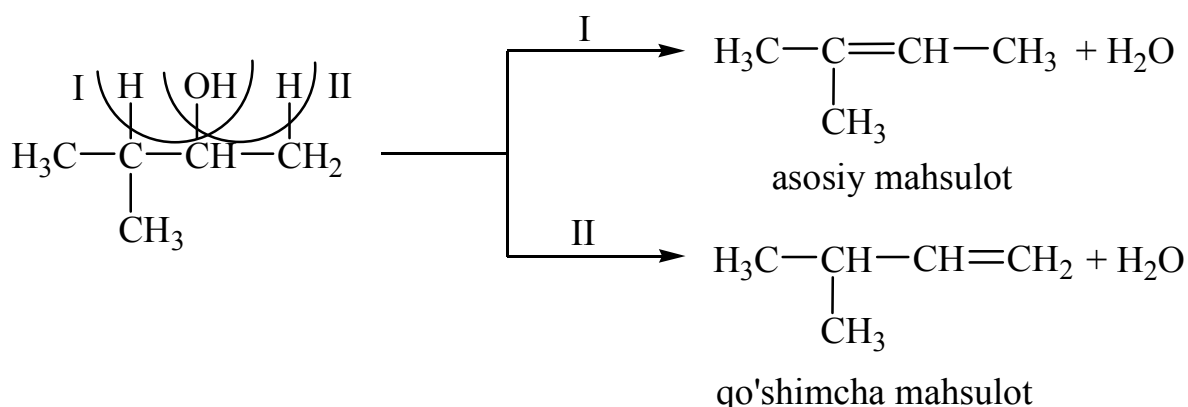
Laboratoriyada etanolni kons. H_2SO_4 ishtirokida degidratlaganda dastlab murakkab efir (etilsulfatkislota) hosil bo'ladi, so'ngra etilen va H_2SO_4 ga parchalanadi:



Spirtlarning bug‘i 350-400°C da qattiq katalizatorlar (Al_2O_3 , toriy yoki volfram oksidlari) ustidan o‘tkazilganda ham alkenlar hosil bo‘ladi:



Spirtlarni degidratlanishida proton, asosan, gidroksil guruhi bilan bog‘langan uglerod atomiga qo‘shni bo‘lgan va eng kam vodorod saqlagan uglerod atomidan ajraladi (A.M.Zaysev qoidasi):



3.3.Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Alkenlar gomologik qatorining dastlabki uchta a‘zosi – etilen, propilen va butilenlar odatdagi sharoitda gaz, uglerod atomlari soni 5 dan 17gacha bo‘lganlari suyuqlik, undan yuqori a‘zolari esa qattiq moddalardir. Alkenlar suvda erimaydi, benzol, efir, xloroform, ligroinsingari erituvchilarda eriydi. Ba’zi alkenlarning fizikaviy doimiyliklari 5-jadvalda keltirilgan.

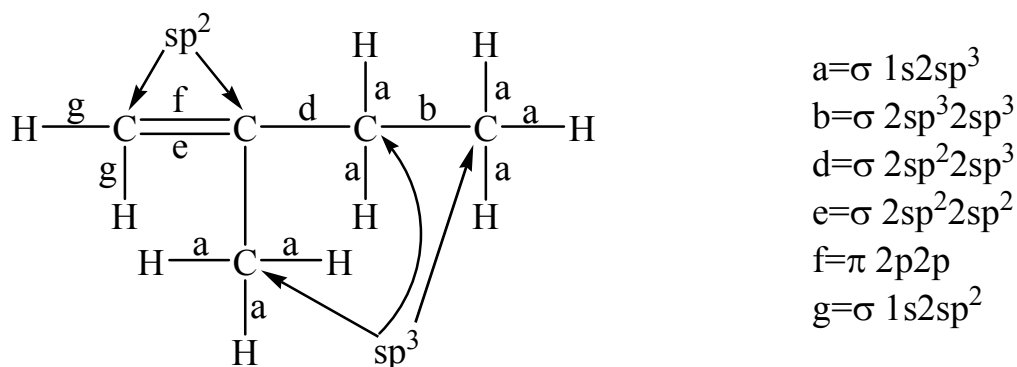
5-jadval

Ba’zi alkenlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanishh arorati, °C	Qaynashhar orati, °C	Zichligi, g/sm ³ (0°C da)
Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,1	-103,7	0,5700
Propilen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-187,6	-47,7	0,6100
1-Buten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-185,3	-6,3	0,6300
1-Penten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-165,2	30,1	0,6400
1-Geksen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-139,8	63,5	0,6730
1-Gepten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93,6	0,6970
1-Okten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-101,1	121,3	0,7140
1-Nonen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-81,4	146,8	0,7290
1-Detsen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-66,3	170,6	0,7410

sp^2 -Gibridlanish va etilen molekulasi tuzilishi 34-35-betlarda ko'rib chiqilgan edi. Etilenda $C=C$ bog' uzunligi $1,33\text{\AA}$ ($0,133\text{nm}$)ga, energiyasi esa 146 kkal/mol (611kJ/mol)ga teng. $C-C$ σ -bog' energiyasi 339 kJ/mol ga, π -bog' energiyasi esa hisoblaganimizda $611-339 = 272\text{ kJ/mol}$ ga teng. Demak, π -bog' σ -bog' singari mustahkam emas, uni uzish uchun σ -bog'ni uzishga nisbatan kam energiya talab qilinadi. σ -Bog'ning elektron buluti molekulaning «ichida» π -bog'larning «panasida» joylashgan. Har qanday reagentning hujumi avvalo π -bog'ga yo'nalgan bo'ladi va reaksiya π -bog'ning uzilishi hisobiga amalga oshadi.

Endi, 2-metil-1-buten molekulasi tuzilishi misolida har bir uglerod atomining gibridlanish holatini, shuningdek $C-C$, $C=C$ va $C-H$ bog'lar qaysi orbitallarning qoplanishidan hosil bo'lganligini ko'rsatamiz:



3.4. Kimyoviy xossalari

Alkenlar uchun birikish, oksidlanish, oligomerlanish, o'rin olish va boshqa reaksiyalar xos.

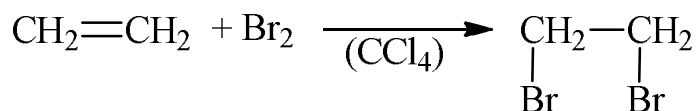
Birikish reaksiyalari

Gidrogenlash. Alkenlarga vodorodning birikishidan alkanlar hosil bo'ladi:



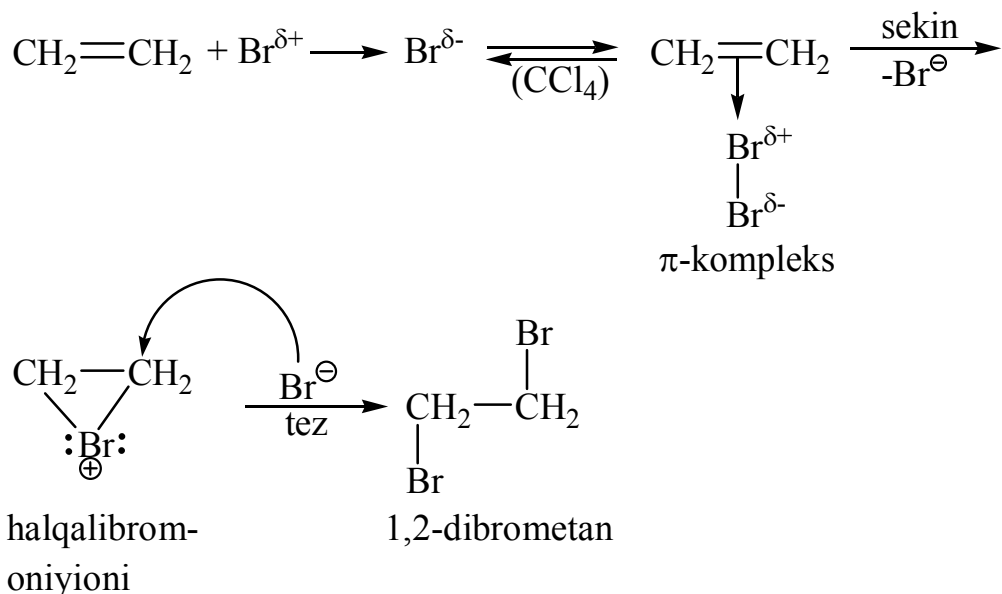
Gidrogenlash tezligi katalizatorning faolligi, reaksiya sharoiti va alkenning tuzilishiga bog'liq. Reaksiya Pt, Pd katalizatorligida xona haroratida, Ni ishtirokida esa 5-10 atm bosim va $50-100^\circ\text{C}$ qizdirish bilan boradi:

Galogenlash. Alkenlarni galogenlash qutbsiz erituvchilar (CCl_4 , $CHCl_3$)da olib boriladi:

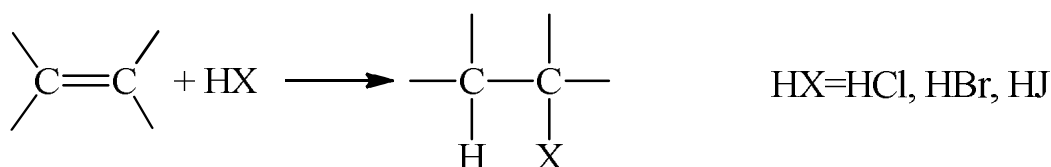


Etilenga bromning birikishi elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi:

Reaksiyaning 1-bosqichida etilenning π -elektron buluti ta'sirida brom molekulasini qutblanadi. Qutblangan brom molekulasini ($\text{Br}^{\delta+} \leftarrow \text{Br}^{\delta-}$) o'zining musbat qutbi bilan π -bog'ga elektrofil hujum qiladi va beqaror π -kompleks hosil bo'ladi. 2-bosqichda brom anioni ajralib chiqadi va π -kompleks bromoniy ioniga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromoniy ioniga nukleofil hujum qiladi va natijada uch a'zoli halqa ochilib, vitsinal dibrometan hosil bo'ladi:



Gidrogalogenlash. Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishidan galogen alkanlar hosil bo'ladi:



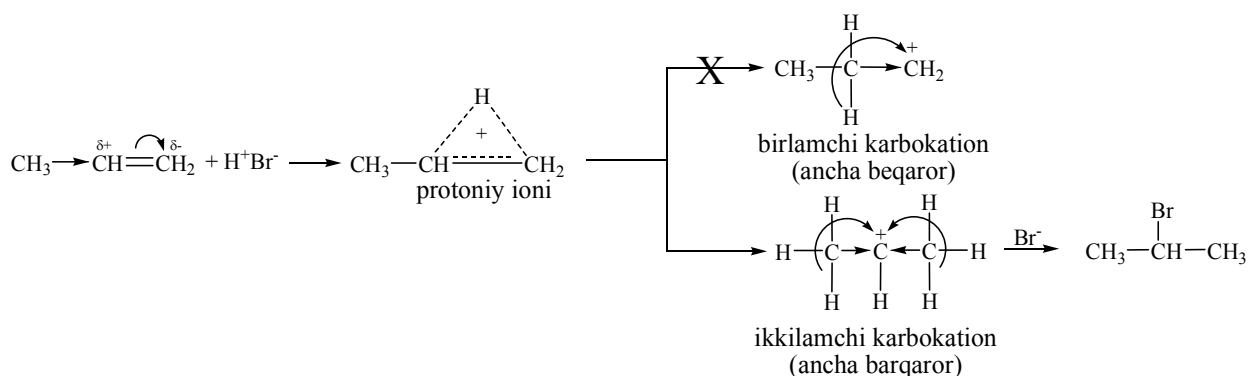
Vodorod galogenidlarning alken qo'shbog'I bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati qatorda quyidagicha kuchsizlanib boradi:



Nosimmetrik alkenlarga vodorod galogenidlarning elektrofil birikishi odatdagi sharoitda V.V.Markovnikov qoidasiga (1869-yil) binoan boradi, ya'ni vodorod galogenidning vodorod atomi alkenning qo'shbog' bilan bog'langan vodorodga bo'yug'lerod atomiga, galogen esa vodorodi kam ug'lerod atomiga birikadi.

Markovnikov qoidasiga quyidagicha ham ta'rif berish mumkin:

Alkenlarga vodorod galogenid protonining birikishi nisbatan barqaror karbkatyonning hosil bo'lishi bilan boradi:

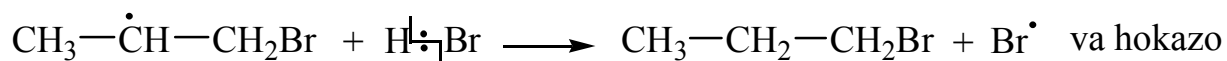
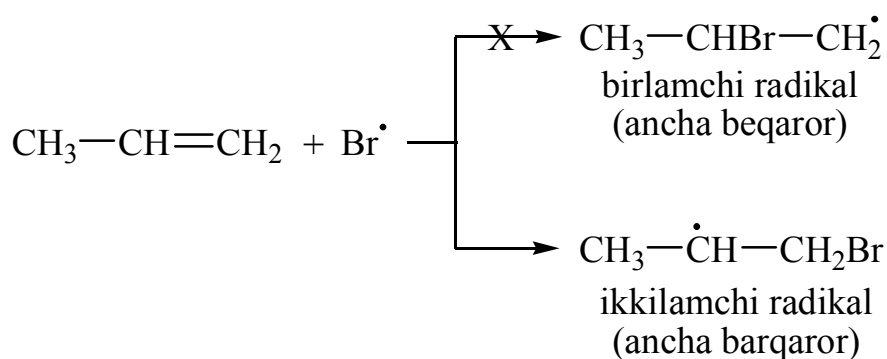
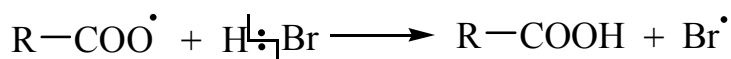
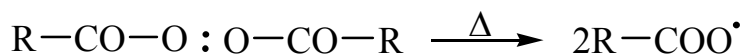


Reaksiyaning birinchi bosqichida HBr protonining propilenga birikishidan hosil bo'lgan ikkilamchi karbkation (izopropilkation) ning musbat zaryadini ikkita metil guruhining +I- effekti, birlamchi karbkation (*n*-propil kation) ning musbat zaryadini esa faqat bitta radikalning +I- effekti neytrallaydi. Shuning uchun musbat zaryadi ko'proq neytrallangan ikkilamchi karbokation birlamchiga nisbatan ancha barqaror bo'lib, uning hosil bo'lishi oson va tez amalga oshadi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida ikkilamchi karbkation bromanionini biriktirib, 2-brom propanga aylanadi.

Nosimmetrik alkenlarga HBr ning birikishi peroksidlar ishtirokida V.V.Markovnikov qoidasiga qarshi boradi (M.Xarash, F.Mayo, 1933-yil):

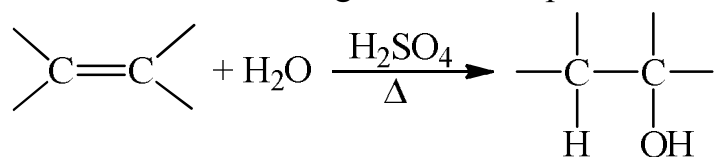


Bu reaksiyaning erkin radikal mexanizmi quyidagicha:



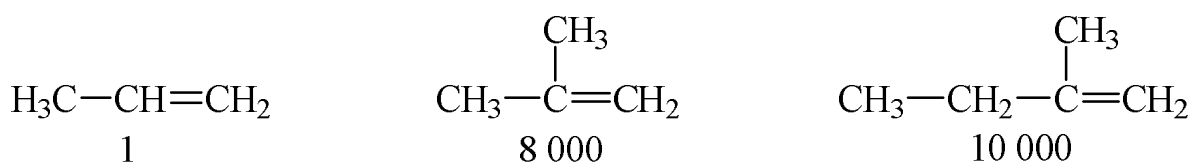
Nosimmetrik alkenlarga HBr ning bunday mexanizm bo'yicha birikishi **Xarashning peroksid effekti** deb ham ataladi. Bu effekt faqat HBr uchun kuzatiladi. HI, H₂O, H₂SO₄ vaqisman HCl ning alkenlarga V.V.Markovnikov qoidasi bo'yicha birikishiga peroksidlar ta'sir qilmaydi.

Gidratlash. Alkenlarga kons. H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , ZnCl_2 vaboshqakatalizatorlar ishtirokida suvning birikishida spirtlar hosil bo'ladi:

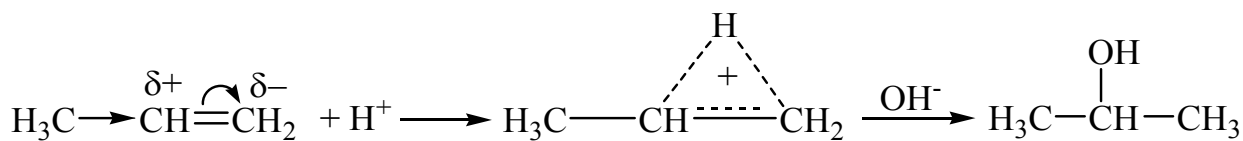


Etilenni gidratlash $300-350^\circ\text{C}$ harorat, $9,8 \cdot 10^6$ Pa bosimda katalizator (fosfat va volfram kislotalar ishimdirilgan silikagel) ishtirokida amalga oshiriladi.

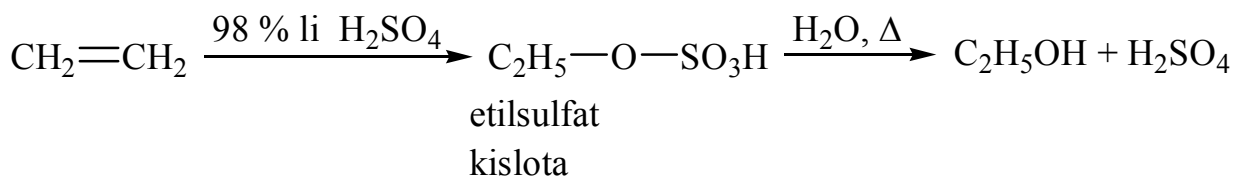
Alkenlarning gidratlash reaksiyasiga kirishish qobiliyati uglerod zanjirining uzayishi va qo'shbog' bilan bog'langan alkil guruhlarining sonining oshishi bilan kuchayib boradi. Masalan, ba'zi alkenlarning gidratlanish nisbiy tezligi quyidagicha:



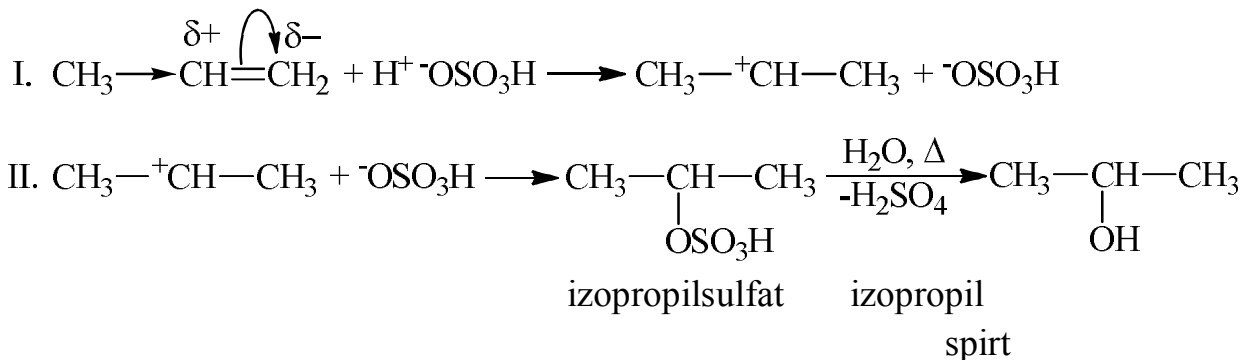
Nosimmetrik alkenlarga kislotalar ishtirokida suvning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan elektrofil birikish mexanizmidan boradi:



Sulfat kislotalarining birikishi. H_2SO_4 alkenlarga oson birikib, alkil sulfat kislotalarini hosil qiladi. Alkil sulfat kislotalarini sof holda ajratib olish qiyin. Ular suv ta'sirida spirt va H_2SO_4 ga parchalanadi:



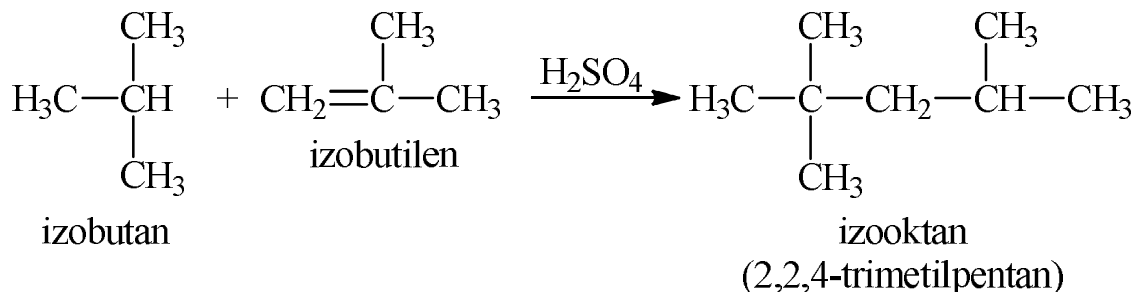
Nosimmetrik alkenlarga sulfat kislotalarining birikishi ham ikki bosqichda, Markovnikov qoidasiga muvofiq elektrofil birikish mexanizmidan boradi:



Bu reaksiyadan sanoatda neftning arzon kreking gazlaridagi alkenlardan spirtlar (etanol va izopropil spirt) olishda foydalaniladi.

Alkenlarni alkanlar bilan alkillash. Organik moddalar molekulasiga turli alkil guruhlarini kiritish reaksiyalariga **alkillash** deyiladi.

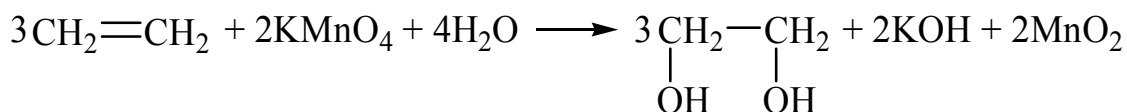
Alkenlarni alkanlar bilan sulfat yoki fosfat kislota ishtirokida alkillash, uglerod zanjirini uzaytirish imkoniyatini beradi. Bu reaksiyalar bilan ko‘pincha ichki yonar dvigatellari uchun yuqori oktanli yonilg‘I hisoblangan izotuzilishli alkanlar olinadi. Masalan:



Oksidlanish reaksiyalari

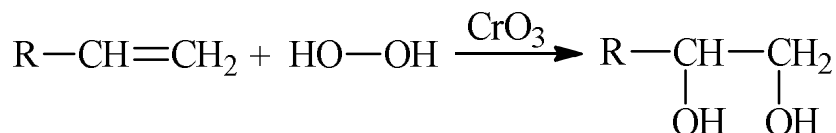
Alkenlar oson oksidlanadi. Alkenning tuzilishi, oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga qarab turli mahsulotlar hosil bo‘ladi.

1. Alkenlar neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanganda 1,2-diollar (glikollar) hosil bo‘ladi (E.E.Vagner reaksiyasi, 1888-yil):

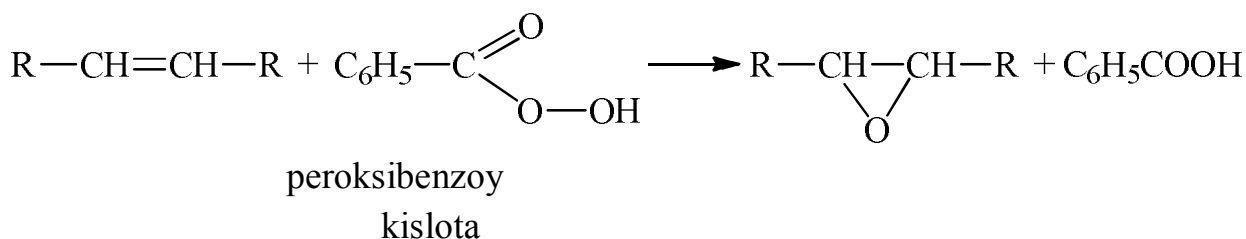


Bu reaksiya C=C qo‘shbog‘ini aniqlash uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi.

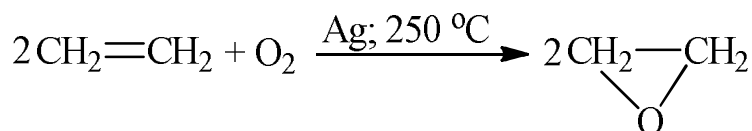
Alkenlarni CrO₃, OsO₄ va boshqa katalizatorlar ishtirokida ham glikollargacha oksidlash mumkin:



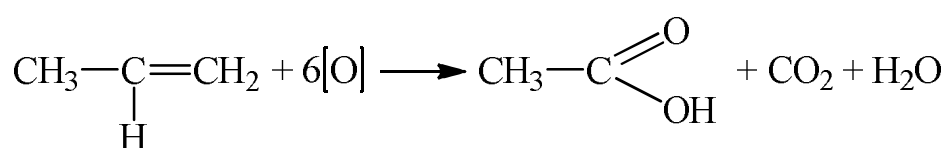
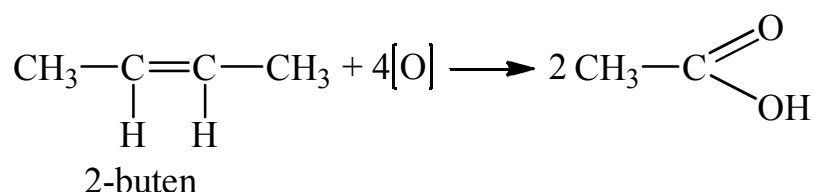
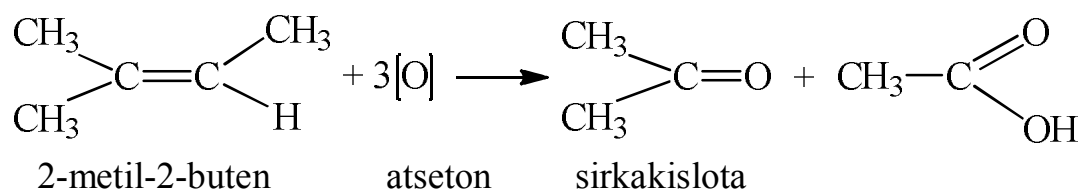
2. Alkenlar peroksi kislotalar bilan oksidlanganda epoksid (halqali oddiy efir) lar hosil bo‘ladi (N.A.Prilejyev reaksiyasi, 1909-yil)



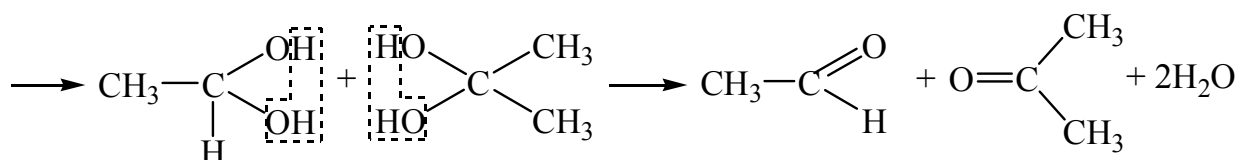
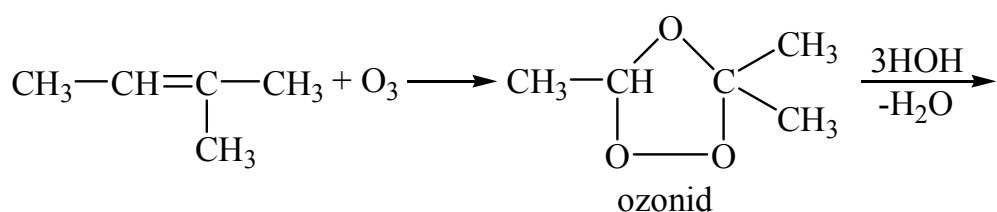
Etilenni sanoatda 250°Cda tarkibida kumush tutgan katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab etilen oksidi olinadi:



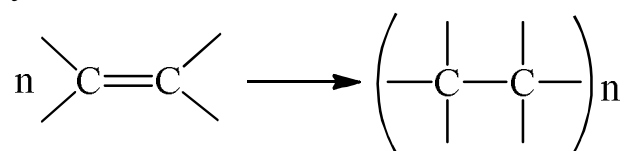
3.Kuchli oksidlovchilar ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $KMnO_4 + H_2SO_4$, HNO_3) bilan oksidlaganda alkenlarning $C=C$ qo'sh bog'i uzilib, karbon kislotalar, ketonlar va karbonat angidrid hosil bo'ladi. Reaksiya mahsulotlariga qarab, oksidlangan alkenlarning tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin:



4.Ozonoliz. Ozonlash alkenlar molekulasidagi qo'sh bog'ning holatini aniqlashda va preparativ sintezlarda keng ishlatiladi. Bu reaksiyada oldin oson portlaydigan kristall ozonidlar, so'ngra ularning gidrolizidan aldegid yoki ketonlar hosil bo'ladi:



Polimerlanish reaksiyalari. Polimerlanish ko'p sonli monomer molekularining o'zaro kimyoviy birikib, yuqori molekulali modda-polimer zanjirini hosil qilish jarayonidir:

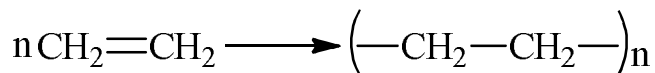


monomer

polimer

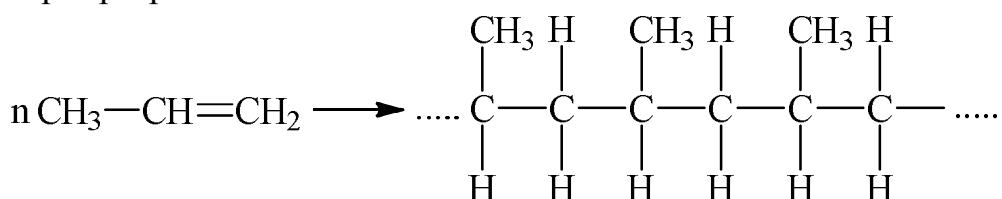
Alkenlardan etilen, propilen va butenlar monomerlar sifatida keng ishlatiladi.

Etilenni 60-70°C harorat, past (1-6 atm) bosimda Sigler-Natta kompleks katalizatorlari $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va TiCl_4 yoki $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ va TiCl_3] ishtirokida benzin yoki boshqa inert organik erituvchi muhitida polimerlab polietilen olinadi:

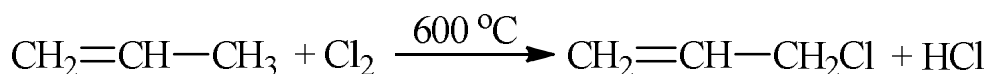


Bu usul bilan olingan polietilen tarmoqlanmagan zanjirli to'yingan uglevodorod tuzilishiga ega bo'lib, qimmatli xossalari tufayli turli sohalarda keng ishlatiladi. Undan trubalar, shlanglar, idishlar, qishloq xo'jaligi mahsulotlari va o'g'itlar uchun qoplar, turli qalinlikdagi plyonkalar, kabellarni izolyatsiya qilish uchun materiallar va hokazolar tayyorlanadi.

Yuqoridagi usul bilan propilendan makromolekulalari stereoregulyar tuzilgan polipropilen olinadi va turli sohalarda ishlatiladi.



O'rin olish reaksiyalari. 500-600°Cda alkenlar galogenlar bilan radikal o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, xlor va propilen aralashmasidan 82% unum bilan allilxlorid hosil bo'ladi (M.D.Lvov reaksiyasi):



3.5. Muhim vakillari

Etilen – rangsiz, kuchsizhidli, suvdakam, dietil efirda esayaxshi eriydigangaz. U etan, propan va neftni termik kreking qilish bilan olinadi. Etilen eng ko'p ishlab chiqariladigan organik moddalardan biri. Dunyo miqyosida har yili bir necha o'n million tonna etilen ishlab chiqariladi. Chunki u asosiy organik sintezning eng muhim xomashyo manbai bo'lib, etilenglikol, etilenoksid, etanol, akrilonitril, dioksan, atsetaldegid, sirkakislotsi, stirol, propionaldegidi, 1-propanol, vinilxlorid, vinilatsetat, dixloreten, polietilen ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Propilen – kuchsizhidli, rangsizgazbo'lib, ahamiyati jihatidan alkenlarorasida etilendan keyinturadi. Neft xomashyosini piroliz va kreking qilib olinadi. Toza propilen propanni degidrogenlash bilan sintez qilinadi. U organik sintezda bir qator muhim mahsulotlar (izopropilbenzol, izopropilspirt, glitserin, atseton, fenol, epixlorgidrin, akrilonitril, sintetikkauchuk) niolishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Butenlar –neftning qayt aishlash mahsulotlarini kreking qilish jarayonida hosil bo‘ladi. Butenlar kuchsiz hidli, rangsiz gazlardir, 1-buten va 2-buten asosan 1,3-butadiyenni, shuningdek, butilspirtlar, butandiollarni olishda ishlatiladi. Izobutildan poliizobutilen, izopren va izooktan olinadi.

Asosiy atamalar

Alkenlar– C_nH_{2n} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, bitta $C=C$ qo‘shbog‘ ibor, to‘yinmagan atsiklik uglevodorodlar.

Alkenlarning E- va Z- izomerlari –qo‘shbog‘ ga nisbatan o‘rin bosarlarning joylashishi bilan farq qiladigan stereoizomerlar.

E-izomerlar– katta o‘rinbosarlar π -bog‘ tekisligining turli tomonlarida joylashgan geometrik izomerlar.

Z- izomerlar– katta o‘rinbosarlar π -bog‘ tekisligining bir tomonida joylashgan geometrik izomerlar.

Brom oniyioni–brom atomi musbat zaryadlangan siklik tuzilishli kation. Bromon iyionida har uchala atom sakkiztadan elektronga ega bo‘lganligi bois u nisbatan barqaror.

Zaysev qoidasi– galogen alkanlar va spirtlarning ajralish reaksiyalarida proton kam gidrogenlangan uglerod atomidan ajraladi.

Elektrofil birikish –tezligini belgilaydigan bosqichi elektrofil zarrachaning hujumi bilan boradigan birikish reaksiyasi.

Markovnikov qoidasi–nosimmetrik alkenlarning elektrofil birikish reaksiyalarida reagentning protoni qo‘shbog‘ bilan bog‘langan vodorodga boy uglerod atomiga birikadi.

Xarash effekti– peroksidlar ishtirokida Hbrning nosimmetrik alkenlarga birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi boradi.

Masala va mashqlar

1. C_6H_{12} tarkibli alken izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

2. 2,2,4-trimetilpentanni katalitik degidrogenlaganda hosil bo‘ladigan C_8H_{16} tarkibli barcha alkenlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

3. Quyidagi birikmalarning geometrik izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni Z,E – nomenklaturaga muvofiq nomlang:

- a) 4-metil-2-geksen; b) 2-metil-3-geksen;
- d) 3-brom-2-metil-4-nitro-3-penten; e) 2,4,8-trimetil-4-nonen.

4. Qaysi spirtlarni degidratlash bilan 2-metil-2-buten va 4-metil-1-pentenni olish mumkin?

5. a) 2-metil-2-xlorbutanni; b) 2-metil-3-xlorbutanni; d) 2-brom-2,3-dimetilbutanni; degidrogalogenlaganda, e) $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ vaf) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ nidegalogenlaganda qanday uglevodorodlar hosil bo'ladi? Reaksiyalarni amalga oshirish uchun qanday reaktivlar ishlatiladi? Olingan birikmalarni nomlang.

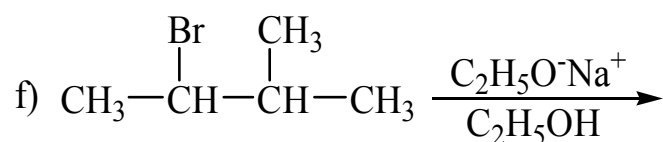
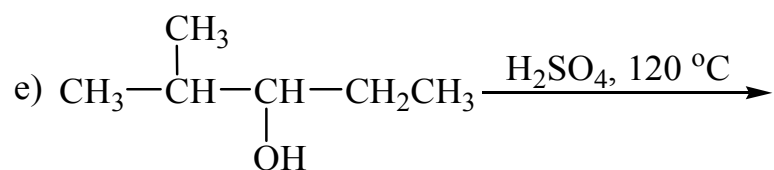
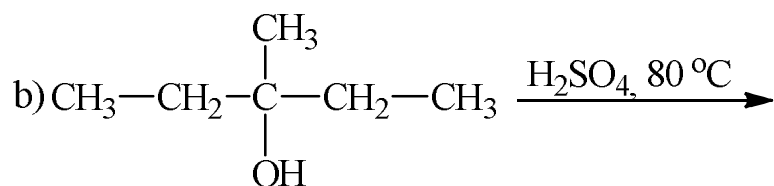
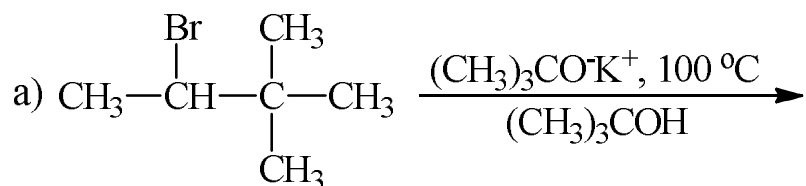
6. To'rtta to'yinmagan uglevodorod 85,7% uglerod va 14,3% vodoroddan iborat bir xil tarkibga ega. Ular bug'ining havoga nisbatan zichligi, tegishli ravishda 0,97, 1,45, 1,93 va 2,41 ga teng. Bu uglevodorodlarning formulalarini aniqlang.

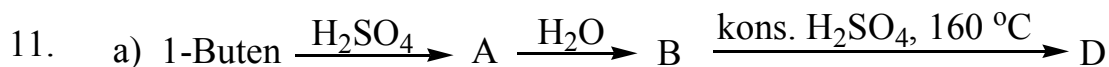
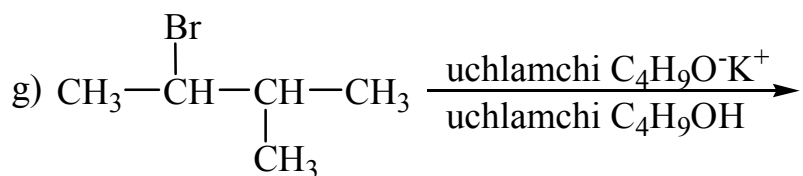
7. 1-Buten, *sis*-2-buten va *trans*-2-buten HCl bilan reaksiyaga kirishib, bir xil oraliq mahsulotni hosil qiladi. Bu mahsulotni nomlang va alkenlarni HCl bilan reaksiyaga kirishish faolligining ortib borishi tartibida joylashtiring.

8. 2-Geptenni radikal bromlaganda eng ko'p hosil bo'ladi gan mahsulotni nomlang. Reaksiyaning boshqa mahsulotlarini ham ko'rsating.

9. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ tarkibli A birikma $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ eritmasi bilan qizdirilganda, asosiy B va qo'shimcha D alken (C_7H_{14}) lar aralashmasi hosil bo'ldi. B va D ni gidrogenlaganda 3-etilpentan hosil bo'ladi. A, B va D birikmalarning tuzilish formulalarini aniqlang.

10. Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing. Asosiy va qo'shimcha mahsulotlarni ko'rsating. Dastlabki birikmalar va reaksiya mahsulotlarini nomlang:





Aylanishlarni amalga oshiring. Hosil bo'ladigan oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.

12. Quyidagi alkenlar ozonoliz qilinganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

a) 2-metil-1-buten; b) 3-metil-1-buten; d) 2-metil-2-buten

13. Tuzilishi noma'lum alkenlarni xromli aralashma bilan oksidlaganda quyidagilar hosil bo'ldi:

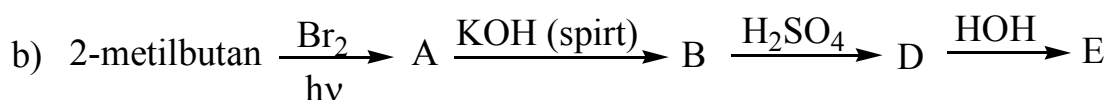
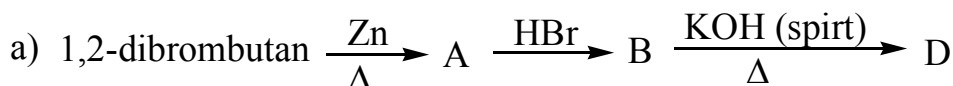
a) metilpropilketon $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ va sirka kislota;

b) izovalerian kislota $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ va moy kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

d) *n*-valerian kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ va CO_2

Oksidlangan alkenlarning tuzilishini aniqlang.

14. Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing, oraliq va oxirgi mahsulotlarini nomlang.



15. 2,8 l propilen (n.sh.da) olish uchun necha gramm izopropilspirtni degidratlash kerak?

16. 300 g butilbromid KOHning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda 12 l (n.sh.da) 1-buten hosil bo'ladi. Nazariy unumga nisbatan reaksiyaning unumi necha foizni tashkil qilishini hisoblang.

17. C_8H_{16} uglevodorod brom eritmasini rangsizlantiradi, kons. H_2SO_4 da eriydi, katalitik gidrogenlaganda 2,5-dimetilpentanga aylanadi, xromli aralashma bilan oksidlaganda esa izomoy kislota $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ni hosil qiladi. Uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

18. 7 g alken 16 g bromni biriktiradi. Alkenning molekul yarmassasini toping.

19. 14 g izomer butenlar aralashmasi qancha bromni biriktira oladi?

20. 5,6 l etilen (n.sh.da) brom bilan reaksiyaga kirishib, 42,3 g 1,2-dibrometan hosil qildi. Nazariy unumga nisbatan reaksiyaning unumi necha foiz ni tashkil qilishini hisoblang.

21. 2 lpropilenning to'liq yonishi uchun qancha hajm havo sarflanadi? Gazlarning hajmlari bir xil sharoitda o'lchangan.

22. 0,5 mol etilen xlor bilan reaksiyaga kirishganda 1 mol vodorod xloridi hosil bo'ldi. Reaksiyaga kirishgan xlor miqdorini hisoblang.

23. Birinchi uglerod atomida qo'shbog'I bor normal tuzilishli 0,84 g alken ko'pi bilan 1,6 g bromni biriktiradi. Alkenning formulasini aniqlang va uni nomlang.

24. To'yingan va to'yinmagan uglevodorodlardan iborat gazlar aralashmasi bir xil molekulyar massaga ega. Aralashmaning geliyga nisbatan zichligi 14 ga teng. Uglevodorodlarning molekulyar formulasini aniqlang, kamida uchta izomerining tuzilish formulasini iyozing va ularni nomlang.

25. Alken xlor bilan qorong'ida reaksiyaga kirishganda 42,3 g dixlorid, tetraxlorometanda brom bilan reaksiyaga kirishganida esa 69 g dibromid hosil bo'ldi. Dastlabki uglevodorodning tuzilish formulasini aniqlang.

26. 0,1 mol noma'lum organik birikmani kaliy permanganatning kislotali eritmasi bilan oksidlaganda 4,48 l (n.sh.) CO_2 , 36,24 g MnSO_4 , 20,88 g K_2SO_4 va suv hosil bo'ldi. Oksidlangan moddani aniqlang.

4. Alkinlar

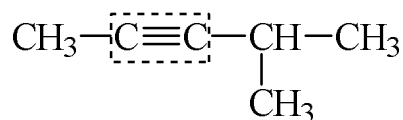
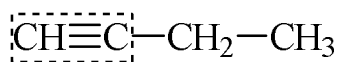
Molekulasida bitta $\text{C}\equiv\text{C}$ uch bog'I bor to'yinmagan uglevodorodlarga **alkinlar** (atsetilenuglevodorodlar) deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ bo'lib, gomologik qatori atsetilendan boshlanadi. Alkinlar diyenlarga izomer hisoblanadi.

4.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ayrim alkinlarning trivial nomlari hozir ham ishlatiladi. Masalan, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ atsetilen.

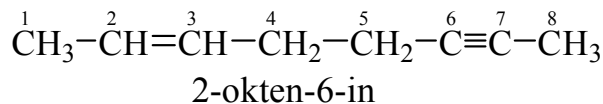
Ratsional nomenklaturaga ko'ra oddiy alkinlar atsetilenning hosilalari deb qaraladi.

Sistematik nomenklaturaga ko'ra atsetilen uglevodorodlarga **alkinlar** deyiladi. Ularning nomlari tegishli alkanlar nomidagi **an** qo'shimchasini **in** ga almashtirish bilan hosil qilinadi. Uch bog'I bor zanjir asosiy hisoblanadi va uni raqamlash uch bog' chetga yaqin tomondan boshlanadi. Qo'shbog' va uchbog' zanjir chetidan baravar uzoqlikda joylashgan bo'lsa, raqamlash qo'shbog' yaqin tomondan boshlanadi:

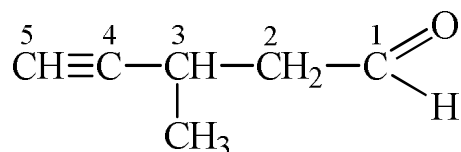
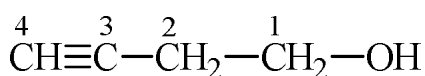


1-butin(S),
etilatsetilen(R)

4-metil-2-butin (S),
izopropilmetil atsetilen (R)



Uch bog‘I va yoki $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, >C=O OH singari funksional guruhi bor birikmalar va nomlanadi: quyidagicha raqamlanadi

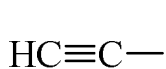


3-butin-1-ol

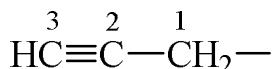
3-metil-4-pentinal

Uch bog‘ zanjirning chetida joylashgan bo‘lsa, **terminal** yoki 1-alkinlar, chetda bo‘lmasa **ichki alkınlar** deyiladi.

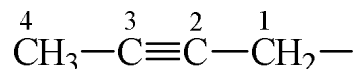
Alkinlarning bir valentli radikallari (**alkinillar**) quyidagicha nomlanadi:



etinil



propinil-2 (propargil)



butinil-2

Alkinlarda tuzilish izomeriyasining ikki turi (uglerod skeletining izomeriyasi va uchbog‘ning holat izomeriyasi) uchraydi. Masalan, C_5H_8 – propil atsetilenning uchta izomeri (1-pentin, 2-pentinva 3-metil-1-butin) bor. Bu izomerlarning tuzilish formulalarini o‘zingiz yozing.

4.2. Olinish usullari

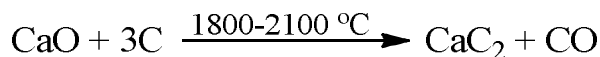
Atsetilen va uning gomologlari tabiatda erkin holda uchramaydi. Ular quyidagi sintetik usullar bilan olinadi:

A.Sanoat usullari

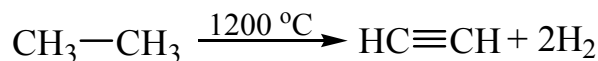
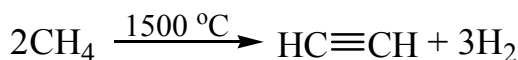
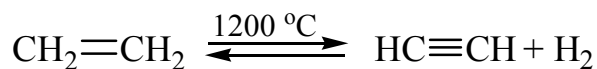
1. Karbid usuli. Kalsiy karbidga suv ta’sir ettirilganda atsetilen hosil bo‘ladi (F.Vyoler, 1862-yil)



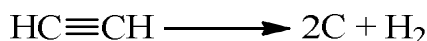
Kalsiy karbid so‘ndirilmagan ohakni ko‘mir bilan qizdirib olinadi:



2.Uglevodorodlarning pirolizi. Etilenni, metanni va etanni juda yuqori haroratda piroliz qilib atsetilen olinadi:



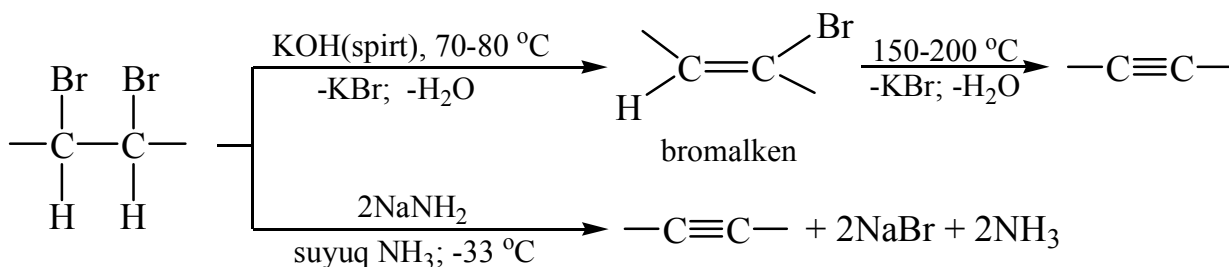
Bunday yuqori haroratlarda hosil bo'lgan atsetilen ham parchalanishi mumkin:



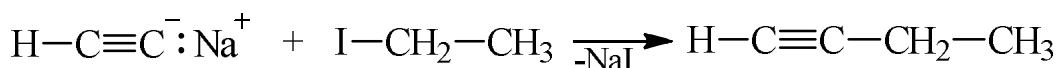
Shuning uchun etilen, etan va metan yuqori harorat zonasidan tez o'tkaziladi. Shunday qilinganda atsetilen parchalanishga ulgurmaydi.

B. Laboratoriya usullari

1. Vitsinal va geminal digalogenalkanlarni KOH ning spirtidagi eritmasi yoki yaxshi sisuyuq ammiakdagi NaNH₂ bilan degidrogalogenlash:

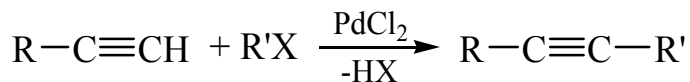


2. Atsetilen gomologlari atsetilenidlar (atsetilenning metalli hosilalari) ni alkillash bilan olinadi:



Natriyatsetilenidi

Bu reaksiya yordamida C≡C uch bog'I bor uglerod zanjirini uzaytirish mumkin. 1-alkinlar PdCl₂ ishtirokida galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishganda ham uglerod zanjiri uzaygan ichki alkinlar hosil bo'ladi.



4.3.Fizikaviy xossalari va tuzilishi

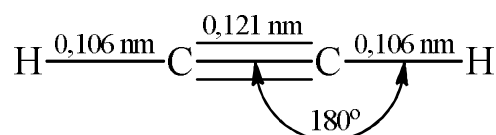
Etin, propin va butinlar odatdagi sharoitda gaz, C₅H₈dan C₁₅H₂₈ gacha bo'lgani suyuqlik, C₁₆H₃₀dan boshlab yuqori gomologlari qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari hamda zichligining o'zgarish qonuniyatlari alkanlar va alkenlarning gomologik qatorlari o'zgarishiga o'xshaydi (7-jadval).

Ayrimalkinlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ , (0°Cda)
Etin	HC≡CH	-82	-75	0,620 (-80°Cda)
Propin	HC≡C-CH ₃	-101,5	-23	0,678 (-27°Cda)
1-Butin	HC≡CCH ₂ CH ₃	-122	9	0,678 (-0°Cda)
1-Pentin	HC≡C(CH ₂) ₂ CH ₃	-98	40	0,695
1-Geksin	HC≡C(CH ₂) ₃ CH ₃	-124	72	0,719
1-Geptin	HC≡C(CH ₂) ₄ CH ₃	-80	100	0,733
1-Oktin	HC≡C(CH ₂) ₅ CH ₃	-70	126	0,747
1-Nonin	HC≡C(CH ₂) ₆ CH ₃	-65	151	0,763
1-Detsin	HC≡C(CH ₂) ₇ CH ₃	-36	182	0,770

Alkinlar suvda erimaydi, ligroin, efir, benzol, tetraxlormetan singari erituvchilarda yaxshi eriydi.

Atsetilen molekulasi $\text{C}\equiv\text{C}$ uchbog'ining energiyasi 810 kJ/mol bo'lib, uzunligi 0,121 nm, C–H bog'larining uzunligi esa 0,106 nm gateng:



Endi etan, etilen va atsetilendagi bridlanish xarakterining o'zgarishi, ularning tuzilishi va xossalariga qandayta sirqilishini ko'rib chiqaylik:

$\text{CH}_3\text{--CH}_3$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; $\text{HC}\equiv\text{CH}$ qatorida chapdan o'ngga borgan sari quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi:

1. C–H bog'larining uzunligi kamayadi (0,110 nm; 0,109 nm; 0,106 nm);
2. C–H bog'ning dipol momenti oshib boradi (0,307 D; 0,629 D; 1,05 D);
3. Uglerodatmlarining elektromanfiyligi oshib boradi (2,50; 2,69; 2,75);
4. Kislota xossalari kuchayib boradi $-K_{\text{dis.}}$ ($<10^{-40}$; $\sim 10^{-40}$; $\sim 10^{-22}$).

Atsetilenning C–H bog'larini hosil qilishda s-elektronlarning hissasi katta. s-Elektronlarning gibridlanishdagi hissasi qancha katta bo'lsa, gibrid elektronlar yadroga shuncha yaqin joylashadi. Natijada bu elektronlar elektrofillar ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalarga qiyinroq kirishadi. Ikkinchi tomondan esa

atsetilenning molekulasini chiziqli tuzilishga ega bo'lganidan, undagi uglerod yadrolariga nukleofil reagentlar oson hujum qilishi mumkin. Atsetilenda p-elektronlar bir-birini etilendagiga nisbatan kuchliroq qoplagan. Shuning uchun atsetilendagi π -bog' etilendagiga nisbatan mustahkam. Demak, alkinlar elektrofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan qiyinroq kirishadi. Atsetilenda uglerod atomlari orasidagi masofa (0,121 nm) etilendagi (0,133 nm) ga nisbatan qisqa bo'lganidan ularga hujum qiladigan elektrofil reagentlarning reaksiyasi sekin boradi. Lekin alkinlar nukleofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan osonroq kirishadi.

sp-Gibridlangan uglerod sp^2 - va sp^3 -gibridlangan uglerodga qaraganda elektronlarni kuchliroq tortib turadi, natijada atsetilendagi C–H bog'lar etilendagiga nisbatan kuchliroq qutblangan bo'ladi. C–H bog'ning bunday qutblanganligi atsetilen va monoalkilatsetilenlarning kislota xossasini namoyon qilishiga olib keladi:

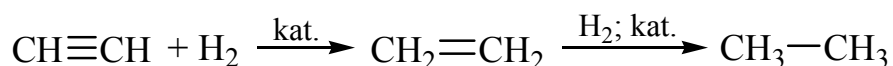


4.4. Kimyoviy xossalari

Alkinlar birikish, oksidlanish, qaytarilish, polimerlanish, o'rinolish, izomerlanish va boshqa reaksiyalarga kirishadi.

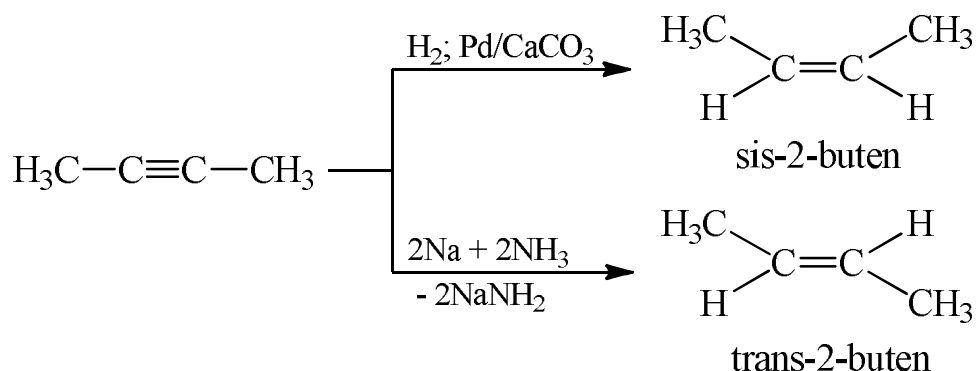
Birikish reaksiyalari

Gidrogenlash. Alkinlarni katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida vodorodni alkenlarga nisbatan oson biriktiradi. Reaksiya ikki bosqichda boradi:

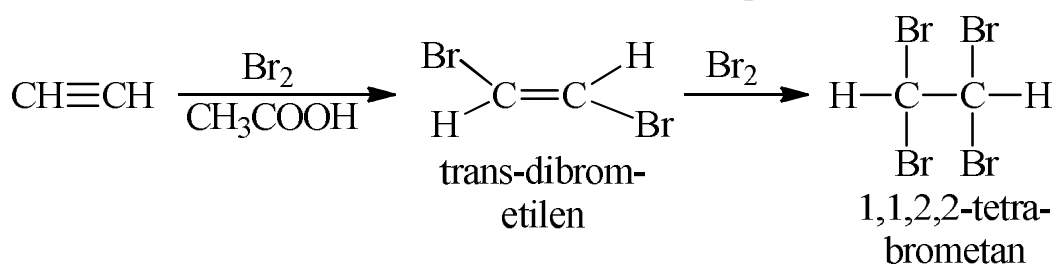


Qaytarishning turli usullaridan foydalanib, jarayonni stereoselektiv amalga oshirish mumkin.

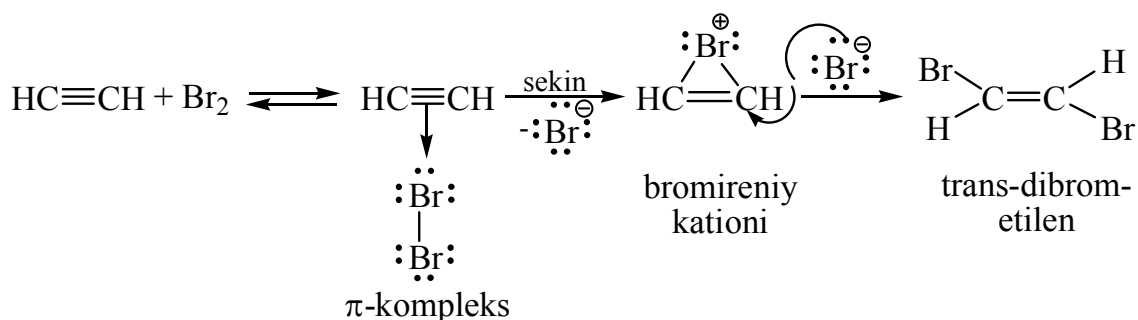
Lindlar katalizatori $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ bilan zaharlangan Pd/CaCO_3 ishtirokida faqat uch bog' gidrogenlanadi va vodorod *sis*-holatga birikadi. Natriy yoki litiy bilan suyuq ammiakda qaytarganda esa *trans*-birikish boradi:



Galogenlash. Alkinlarni galogenlash alkenlarni galogenlashga nisbatan sekin boradi. Masalan, atsetilen sirka kislotada ikki bosqichda bromlanadi:

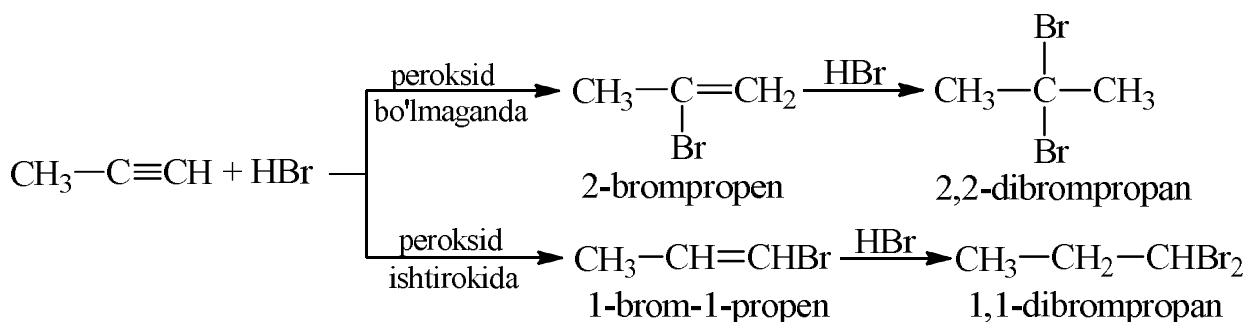


Reaksiya elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda π -kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydigan 2-bosqichda π -kompleks ko'prikchali bromireniy kationiga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromireniy kationiga birikadi. Bromid $-ion$ bromireniy kationida gibromga asosan qarama-qarshi bo'lgan tomondan hujum qiladi va natijada **anti**-birikish amalga oshadi:

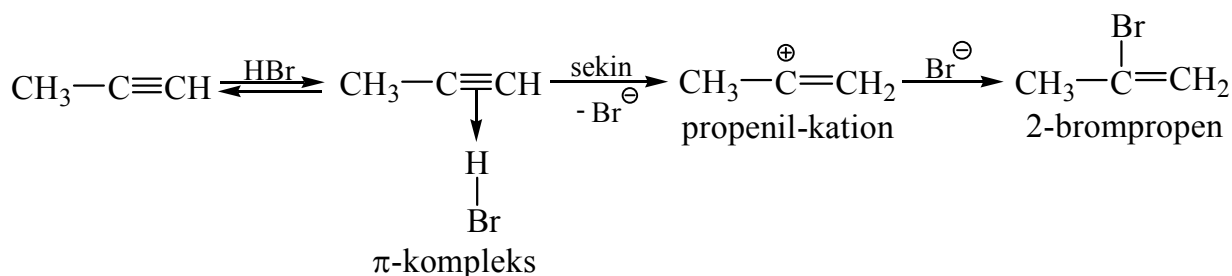


Bromli suvning rangsizlanishi uch bog‘ga sifat reaksiyasi hisoblanadi.

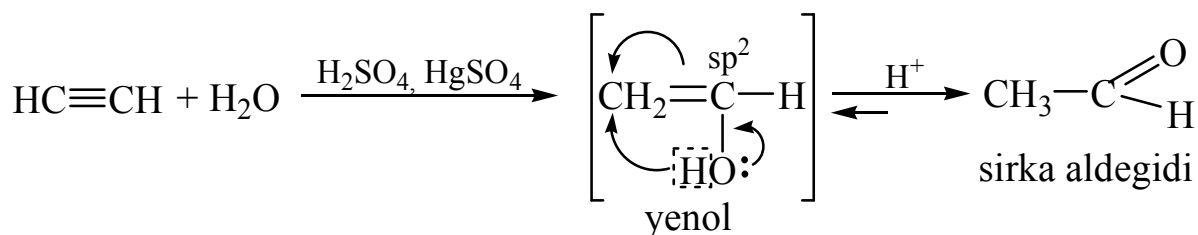
Gidrogalogenlanish. Alkinlar alkenlarga nisbatan sekin gidrogalogenlanadi. Vodород galogenidlari (HBr , HCl , HI) ning nosimmetrik alkinlarga birikishi ikki bosqichda Markovnikov qoidasiga asosan boradi. HBr peroksidlar ishtirokida Markovnikov qoidasiga qarshi birikadi (Xarashning peroksid effekti kuzatiladi):



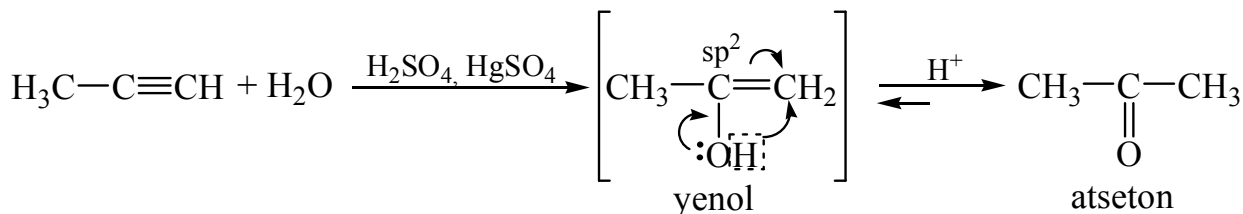
Alkinlarning Markovnikov qoidasi bo'yicha gidrohalogenlanishi elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmidagi uch bosqichda, oraliq propenil-kationning hosil bo'lishi bilan boradi. 1-bosqichda π -kompleks, 2-bosqichda esa propenil-kation hosil bo'ladi. 3-bosqichda karbkation bromid-ion bilan reaksiyaga kirishib, barqarorlashadi, ya'ni reaksiya mahsuloti (2-brompropen) hosil bo'ladi:



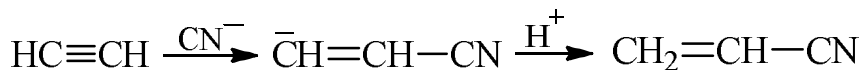
Gidratlanish. Alkinlar suvni sulfat kislota va simob (II) tuzlari ishtirokida biriktiradi (Kucherov reaksiyasi, 1881-y.). 1-bosqichda suvning $\text{C}\equiv\text{C}$ uch bog'ga nukleofil hujumi natijasida beqaror yenollar hosil bo'ladi. So'ngra yenollar kislota katalizatorligida aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi (A.P. Eltekov qayta guruhlanishi, 1887-y.):



Atsetilen gomologlarining gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi. Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:

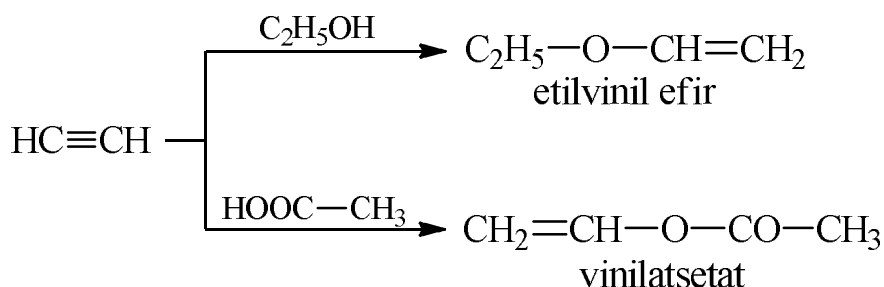


HCN ning birikishi. Vodorod sianidning CuCl_2 ishtirokida atsetilenga nukleofil birikish reaksiyasi asosida sanoatda akrilonitril olinadi:



Akrilonitril **nitron** sintetik tolasini olishda monomer sifatida ishlatiladi.

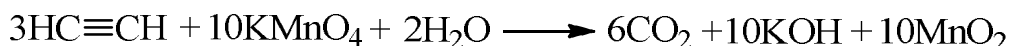
Spirtlar va karbon kislotalarning birikishi. Atsetilen va 1-alkinlarga katalizatorlar (ishqoriy metallarning gidroksidlari va alkogolyatlari) ishtirokida spirtlarning birikishidan oddiy alkenil efirlari, **ZnO yoki H_3PO_4** ishtirokida karbon kislotalarning birikishidan esa murakkab alkenil efirlari hosil bo'ladi:



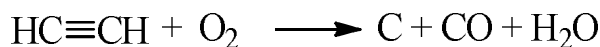
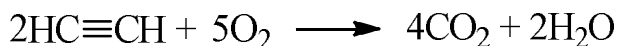
Vinil atsetat polivinilatsetatning monomeridir.

Polivinilatsetatdan polivinilspirti olinadi.

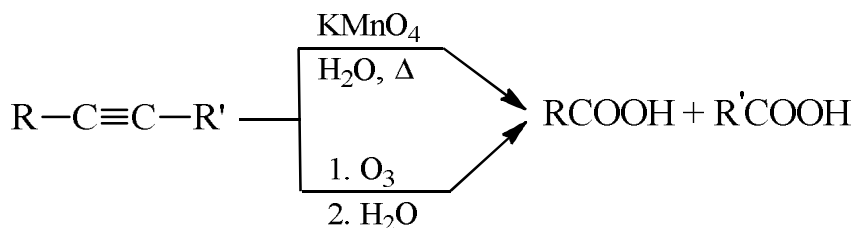
Oksidlanish reaksiyalari. Alkinlar oson oksidlanadi. Atsetilenni KMnO_4 ning suvdagi eritmasidan o'tkazilganda eritma tezda rangsizlanadi:



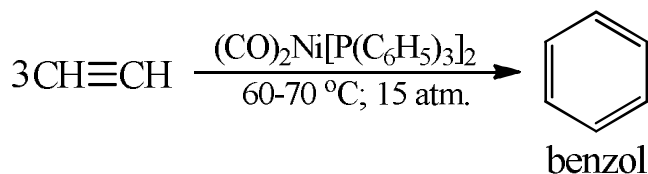
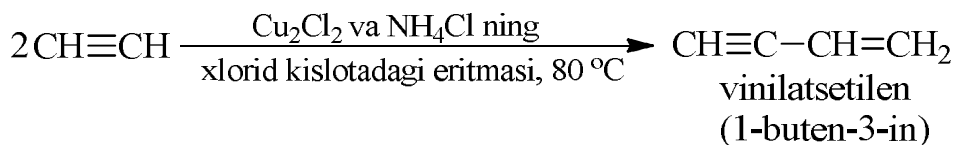
Atsetilen havoda to'liq yonganda CO_2 va suv, chalayonganda esa uglerod (qurum), CO va suv hosil bo'ladi:

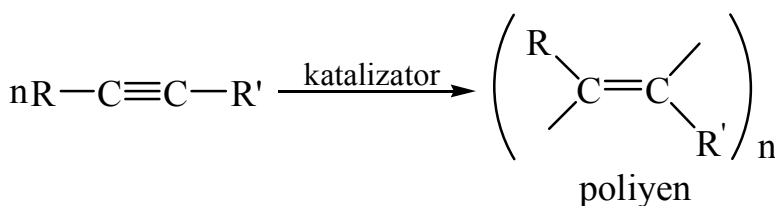


Kuchli oksidlovchilar ta'sirida, shuningdek, ozonlaganda uch bog' uziladi va karbon kislotalar hosil bo'ladi:

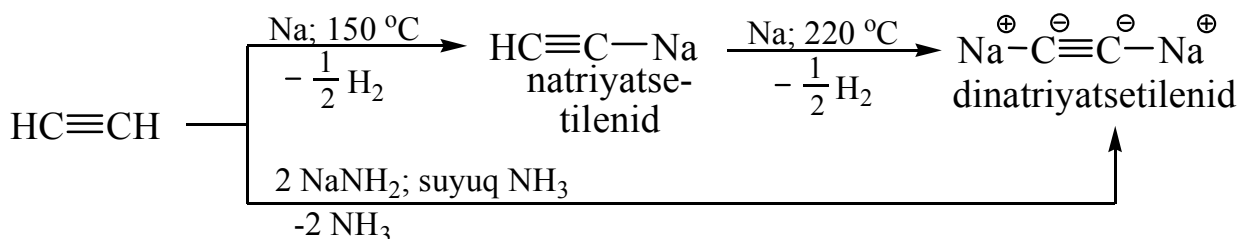


Polimerlanish reaksiyalari. Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimer, halqali trimer va tetramer hamda chiziqli polimerlarni hosil qiladi. Katalizatorlar uch bog'ni faollashtiradi:

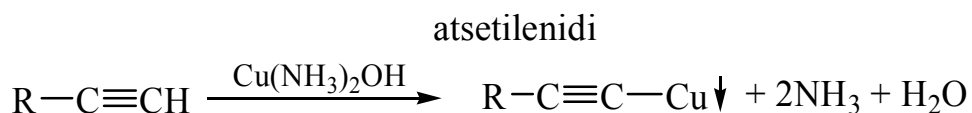



$$n\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{O}_2; \text{CuCl}_2} \left[\underset{\text{karbin}}{\text{—C}\equiv\text{C—}} \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$$
$$=C=C=C=C=C=$$

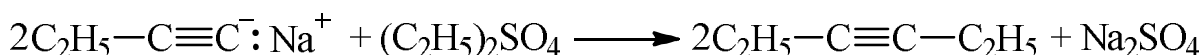
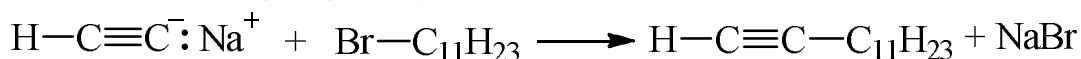
150°Cgacha qizdirilgan natriy ustidan o'tkazilganda atsetilen natriy atsetilenidga aylanadi. Natriy atsetilenidni ~220°Cga qizdirib dinatriy atsetilenid olinadi. Natriy va kaliy atsetilenidlarini tegishli amidlar ta'sirida past haroratda ham olsa bo'ladi:


$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}} \text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}\downarrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

kumush



Mis va kumush atsetilenidlar quruq holda beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda yoki zarba ta'sirida portlab parchalanadi. Kumush atsetilenidning hosil bo'lishi $\equiv\text{C}-\text{H}$ guruh uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Atsetilenidlar turli sintezlarda (masalan, uch bog'i bor zanjirni uzaytirishda) ishlatiladi. Buning uchun atsetilenidlar alkil galogenid yoki dialkil sulfatlar bilan alkillanadi:



5. Muhim vakillari

Atsetilen. Atsetilen rangsiz gaz, sof holda salgina efir hidiga ega. Uning elementlardan hosil bo'lish issiqligi 243 kJ/mol, yonish issiqligi 1307 kJ/molga teng. Atsetilen elementlardan hosil bo'lishida ko'p issiqlik yutilishi va shuning oqibatida yonganda ancha issiqlik chiqishi sababli u havo bilan o'tolish va portlash xavfi katta aralashmalar hosil qiladi. Yuqori bosimda va ayniqsa suyuq yoki qattiq holatda atsetilen juda oson portlaydi. Atsetilen suvda yomon, atseton va xloroformda yaxshi eriydi. Shuning uchun ham uning atsetondagi eritmasi temir ballonlarda bosim ostida saqlanadi va tashiladi. Atsetilen ravshan alanga berib yonadi va juda ko'p qurum hosil qiladi. Har yili dunyoda 6 mln. Tonnadan ziyod atsetilen ishlab chiqariladi. U avtogen payvandlash va metallarni qirqishda (atsetilen yonganda harorat 3150°Cga yetadi), propargil spirt, vinilxlorid, dixloretilen, akrilonitril, vinilatsetat, vinilatsetilen va hokazolarni olishda ishlatiladi.

Vinil atsetilen (1-buten-3-in). 5°Cda qaynaydigan gaz bo'lib, atsetilenni dimerlash bilan olinadi. Vinil atsetilen 2-xlor-1,3-butadiyen (xloropren), vinil metilketon, 1,3-butadiyen va hokazolarni olishda ishlatiladi.

Asosiya tamalar

Alkinlar— $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, bitta $\text{C}\equiv\text{C}$ uch bog'i bor, to'yinmagan atsiklik uglevododlar.

Anti-birikish—bromid ion bromireniy kationida gibromning qarama-qarshi tomoniga birikishi.

Bromireniy kationi—musbat zaryadlangan brom atomi va bitta oddiy $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'i bor siklik tuzilishli kation.

Yenol—gidroksil guruhi sp^2 -gibridlangan atombilan bog‘langan beqaror birikma. U karbonil guruhi bor birikmaning tautomer shakli.

Nukleofil birikish —tezligini belgilaydigan bosqichi nukleofil zarrachaning hujumi bilan boradigan birikish reaksiyasi.

Terminalalkinlar (1-alkinlar) $-C\equiv C$ uch bog‘i zanjirning chetida joylashgan alkinlar.

Masala va mashqlar

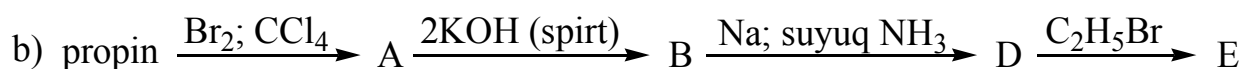
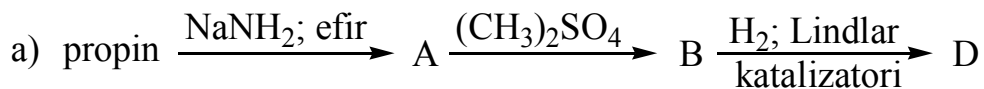
1. 2-metil-1-penten-4-in molekulasining elektron formulasini yozing. Har bir uglerod atomining gibridlanish holatini, shuningdek, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$ va $C-H$ bog‘lar qaysi atom orbitallarning qoplanishidan hosil bo‘lganligini ko‘rsating.

2. C_6H_{10} tarkibli izomer alkinlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

3. Normal sharoitda 11,2 l atsetilen olish uchun necha gramm vinilxlorid o‘yuvchi kaliyning spirtidagi eritmasi bilan reaksiyaga kirishadi?

4. Quyidagi birikmalarni degidrogalogenlaganda qanday alkinlar hosil bo‘ladi: a) 2,3-dibrom-5,6-dimetilheptanni; b) 2,5-dimetil-3,3-dixlorheksanni; d) 1,1-dixlorbutanni.

5. Reaksiyalarning tenglamalarini oxirigacha yetkazing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:



6. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring. Reaksiyalarning qanday sharoitda va qaysi reaktivlar ta’sirida borishini ko‘rsating:

a) kalsiykarbonat $\rightarrow$ 1-oktin

b) 4-metil-1-penten $\rightarrow$ 5-metil-3-geksin

d) 2,2,3,3-tetrabrombutan $\rightarrow$ 2-butin

7. Kumush oksidning ammiakdagi eritmasi bilan reaksiyaga kirishmaydigan, xromli aralashma bilan oksidlaganda propion va izomoy kislotalar aralashmasini, katalitik gidrogenlaganda 2 mol vodorodni biriktirib, 2-metilheptanni hosil qiladigan C_8H_{14} tarkibli uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

8. Bitta idishda pentan, ikkinchisida 1-penten, uchinchisida esa 1-pentinbor. Idishlardagi uglevodorodlarni qanday usullar bilan aniqlash mumkin?

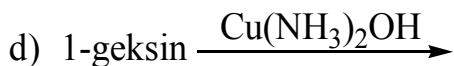
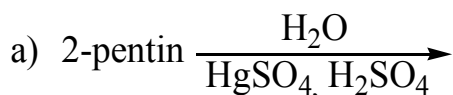
9. Quyidagi alkinlarni xromli aralashma bilan oksidlaganda qanday karbon kislotalar hosil bo‘ladi:

a) 1-geksinni;

b) 3-geksinni;

d) 2-geksinni.

10. Reaksiyalar sxemalarini oxirigacha yetkazing va ularning mahsulotlari
ninoqlang:



11. 2-Geksinni $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aralashmasi bilan ishlov berganda $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.
tarkibli ikkita mahsulot olindi. Ularning tuzilish formulalarini yozing.

12. Qanday reaksiyalaryordamida etindan quyidagi birikmalarni olish mumkin?
Reaksiyalar tenglamalarini yozing:

a) propin; b) 2-butin; d) 1-pentin; e) 2-geksin; f) 3-geksin

13. Qanday qilib, propindan quyidagi birikmalarni olish mumkin?

a) sis-2-buten; b) trans-2-buten; d) 1,3-butadiyen;
e) 1-brombutan; f) (Z)-2-brom-2-buten.

14. Atsetilendan ikki bosqichda siklogeksan olish reaksiyalari tenglamalarini
yozing.

15. 15,6 g atsetilen 43,8 g vodorod xloridni biriktirdi. Reaksiya mahsuloti
tuzilishini aniqlang.

16. 1-butin va 2-butin aralashmasidan 2-butinni kimyoviy yo'l bilan qanday
ajratish mumkin?

17. Kalsiy karbidga suv ta'sir ettirganda n.sh.da 5,6 l atsetilen ajralib chiqdi.
Reaksiyaga kirishgan kalsiy karbidning massasini aniqlang.

18. 5,4 g 1-butin, 1,3-butadiyen va 2-butin aralashmasi bilan necha millilitr
bromning tetraxlorometandagi 5%li eritmasi (zichligi 1,6 g/ml) to'liq reaksiyaga
kirisha oladi?

19. Bromli suvi bor sklyanka orqali etan va atsetilen aralashmasi
o'tkazilganda sklyankaning massasi 1,3 grammga oshdi, uglevodorodlar
aralashmasining to'liq yonishidan esa n.sh.da 14 l CO_2 ajraldi. Etanning
aralashmadagi massa ulushini aniqlang.

20. Bosh zanjirida beshta uglerod atomi bor alkin kumush oksidning
ammiakdagi eritmasi bilan reaksiyaga kirishmaydi, ko'pi bilan 80 g bromni
biriktirib, 104 g reaksiya mahsulotini hosil qiladi. Alkinning tuzilishini aniqlang.

21. Kalsiy karbiddan hosil bo'lgan 1,12 l (n.sh.) rangsiz gaz, 2,925 g osh
tuziga kons. H_2SO_4 ni ta'sir ettirib olingan vodorod xloridni biriktiradi. Birikish
mahsulotining polimerlanishidan 2,2 g polimer hosil bo'ldi. Qaysi polimer
olingan? Nazariy unumga nisbatan polimerlanish unumi necha foizga teng?

5. ALKADIYENLAR

Molekulasida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlar **alkadiyenlar** (diyen uglevodorodlar) debataladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bilan ifodalanadi. Diyenlar alkinlarga izomer hisoblanadi.

5.1. Sinflanishi, nomenklaturasi va izomeriyasi

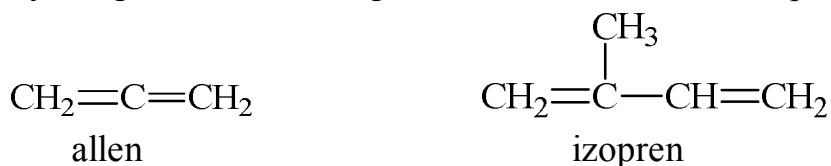
Alkadiyenlar ikkita qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab uch turga bo'linadi:

1. Kumulyativ qo'shbog'li diyenlar (allenlaryoki 1,2-alkadiyenlar).
Bularga allen va uning $CH_2=C=CH_2$ gomologlari kiradi.

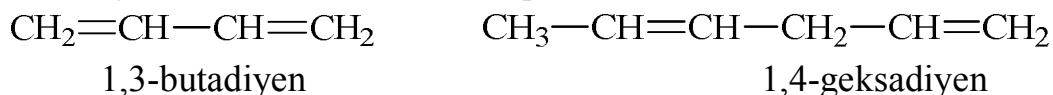
2. Konyugirlangan (oralatma) qo'shbog'li diyen uglevodorodlar yoki 1,3-alkadiyenlar $\left(>C=C-C=C < \right)$ Bularda ikkita qo'shbog' bitta oddiy bog' bilan ajratilgan bo'ladi.

3. Izolyatsiyalangan yoki ajratilgan qo'shbog'li diyen uglevodorodlar yoki 1,4-, 1,5-, 1,6- va hokazo alkadiyenlar. Bularda ikkita qo'shbog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan. $\left(>C=C-CH_2-CH_2-C=C < \right)$

Ba'zi diyen uglevodorodlarning trivial nomlari hozir ham qo'llaniladi:

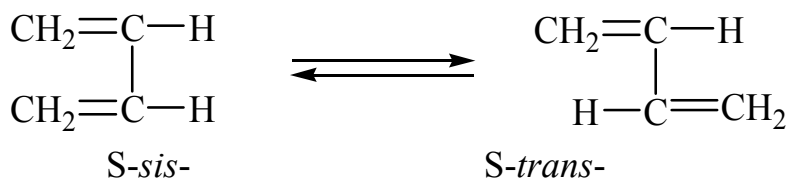


Sistematik nomenklaturaga ko'ra diyen uglevodorodlar **alkadiyenlar** deyiladi. Ularning nomlari tegishli alkanlar nomida gi oxirgi harfni **-diyen** qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi:



Alkadiyenlarda uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'larning holat izomeriyasi, aylanma izomeriya va geometrik izomeriya uchraydi.

1,3-butadiyen ikkita tekis (*S-sis* va *S-trans*) aylanma izomer shaklida bo'ladi va ular oddiy C-C bog' atrofida aylanish natijasida bir-biriga o'tib turadi. Xona haroratida 1,3-butadiyenning taxminan 99 foizi barqaror *S-trans*-, 1 foizi esa *S-sis* shaklida bo'ladi.

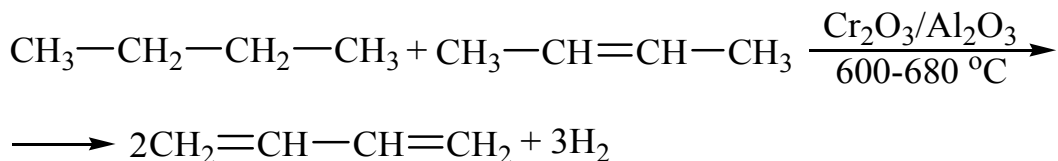


Diyen uglevodorodlardan 1,3-butadiyen va izopren katta amaliy ahamiyatga ega. Chunki ularning polimerlanish mahsulotlari (tabiiy va sintetik kauchuklar) xalq xo'jaligida keng ishlatiladi.

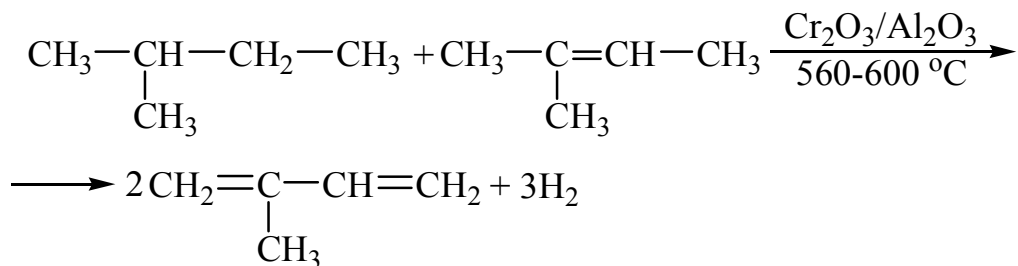
Shuning uchun 1,3-butadiyen va izoprenning olinish usullari bilan tanishamiz.

5.2. Olinish usullari

1,3-Butadiyen sanoatda asosan neft krekingida hosil bo'ladigan butan-butenli fraksiyani katalitik degidrogenlash bilan olinadi:

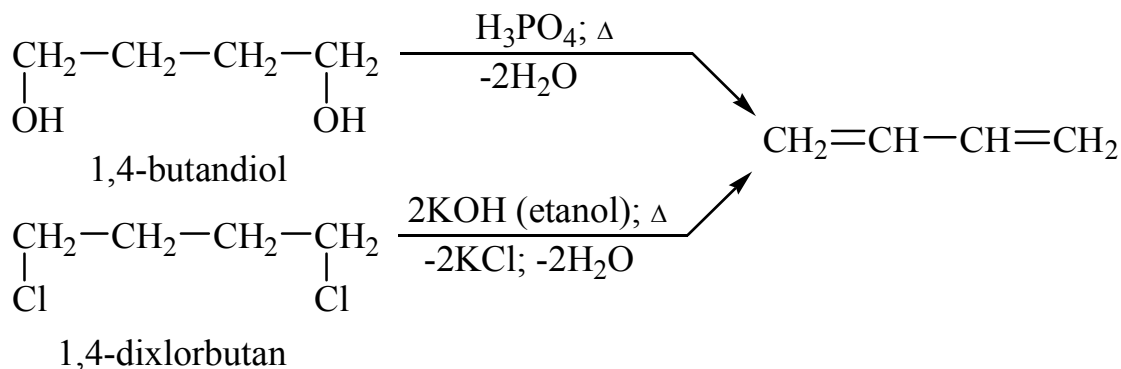


Izopren sanoatda neft krekingida hosil bo'ladigan pentan-penten lifraksiyani katalitik degidrogenlash bilan olinadi:

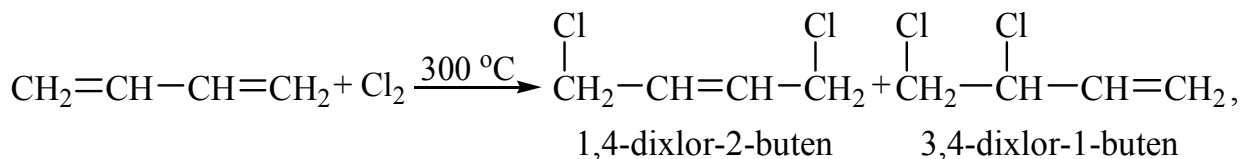


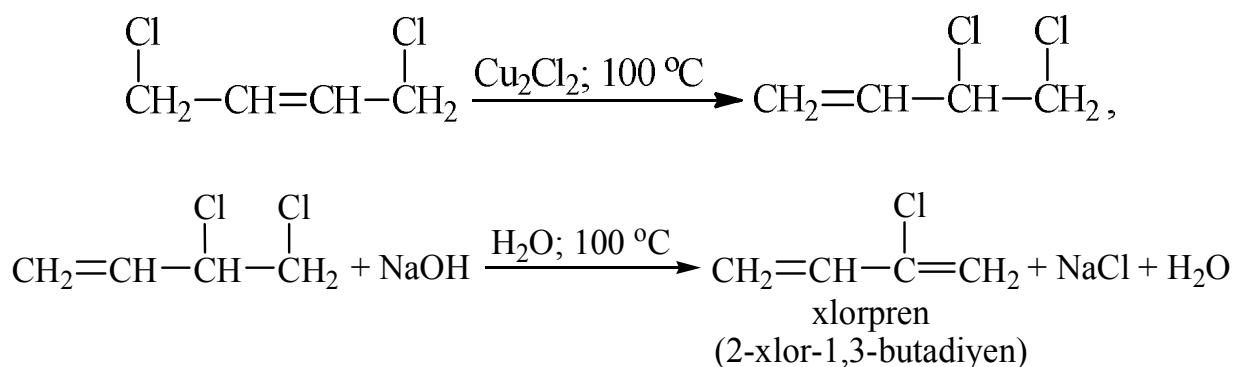
Sintetik kauchuk olish uchun dunyo miqyosida har yili bir necha million tonna 1,3-butadiyen va izopren ishlab chiqariladi.

1,3-Butadiyenni 1,4-butandiolni degidratlash, shuningdek, 1,4-dixlorbutanni degidrogalogenlash bilan ham olish mumkin:



Xlorpren hozirgi vaqtda 1,3-butadiyendan quyidagi arzon usul bilan olinmoqda:





Xlorpren xlorprenli (neoprenli) kauchuk ishlab chiqarish uchun monomer hisoblanadi.

5.3.Fizikaviy xossalari va tuzilishi

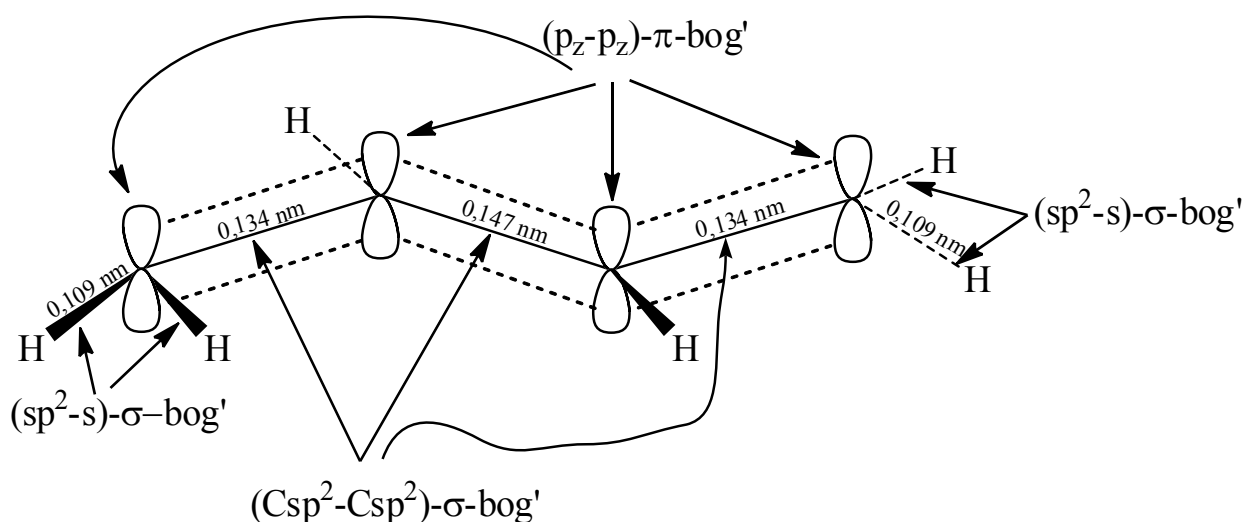
1,3-Butadiyen odatdagi sharoitda gaz, izopren va metilizopren esa suyuqliklardir (6-jadval).

6-jadval

Ayrim 1,3-alkadiyenlarning fizikaviy doimiyligi

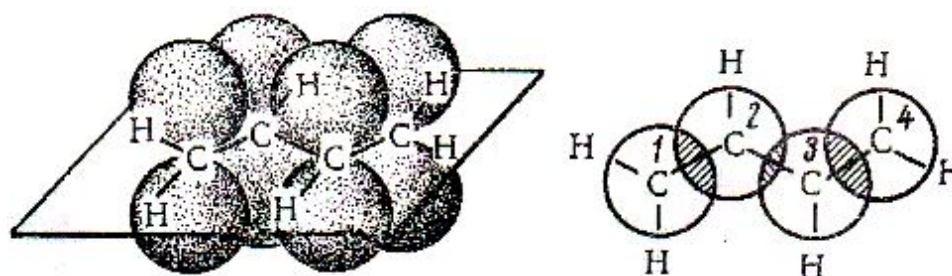
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ , D ₄ ²⁰
1,3-butadiyen	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-108,9	-4,5	0,6270
2-metil-1,3-butadiyen	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-145,9	34,1	0,6810
2,3-dimetil-1,3-butadiyen	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	-76	69,6	0,7260
1,3-pentadiyen	CH ₂ =CH-CH=CH-CH ₃	-87,5	42	0,6760

1,3-Alkadiyenlarning o'ziga xos kimyoviy tabiatini tushunish uchun 1,3-butadiyenning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. 1,3-Butadiyenda uglerod atomlari sp²-gibridlangan va molekula tekis tuzilishga ega bo'lib, undagi σ-bog'lar ham bir tekislikda yotadi. Har qaysi uglerod atomida bittadan p_z-elektron bo'lib, ular o'z bulutini molekula tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naltiradi. Molekula tekisligiga perpendikulyar yo'nalgan tekislikda 1- va 2-, shuningdek, 3- va 4-uglerod atomlarining p_z-elektron bulutlari bir-birini qoplaydi va ikkita π-bog' hosil bo'ladi.



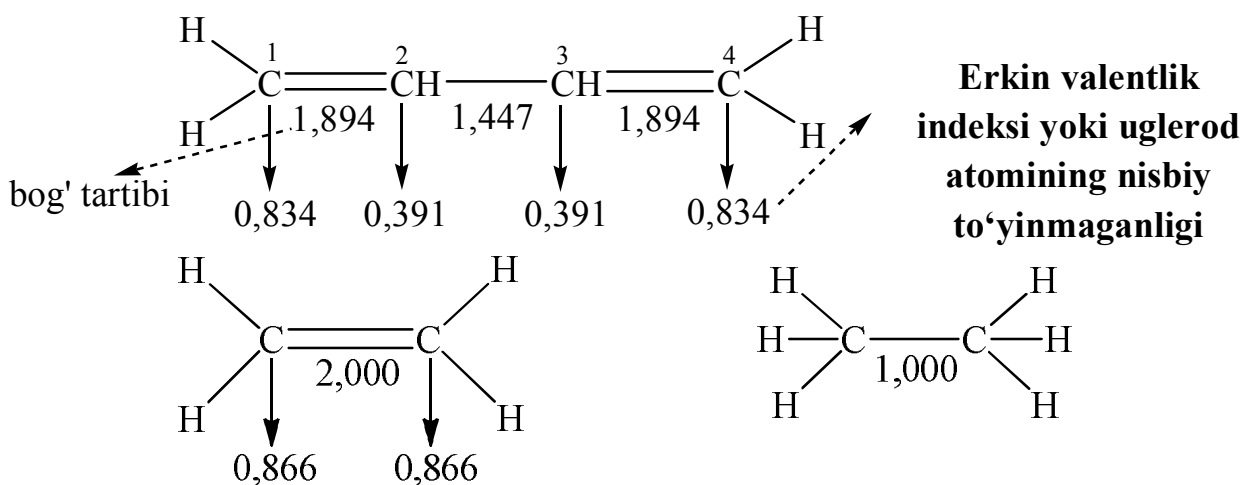
Shu bilan bir qatorda bir-biriga yaqin turgan 2- va 3- uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari ham bir-birini qisman qoplaydi (24-rasm). Natijada molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π -bulut hosil bo'ladi. Lekin, 1-va 2-, 3-va 4-uglerod atomlari orasidagi elektron zichligi 2- va 3-uglerod atomlari orasidagi izichlikdan katta. Chunki 1- va 2-, shuningdek, 3- va 4- uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari bir-birini kuchliroq, 2- va 3- uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari esa bir-birini kuchsizroq qoplaydi. 1,3-Butadiyendagi p -elektron bulutlarining bunday ta'sirlashuvi natijasida uglerod-uglerod bog'larining uzunligi o'zgaradi. 1- va 2-, 3- va 4- uglerod atomlari orasidagi bog'larning uzunligi (0,134 nm), etilendagi $C=C$ qo'shbog'ining uzunligi (0,133 nm)dan katta, 2-va 3-uglerodlar orasidagi bog'ning uzunligi (0,147 nm) esa etandagi $C-C$ oddiy bog'ining uzunligi (0,154 nm) dan kichik bo'lib qoladi. Demak, 1,3-butadiyen molekulasidagi uglerod atomlari orasida haqiqiy qo'sh bog' ham, oddiy bog' ham yo'q. Uchala $C-C$ bog'lari ham oraliq tabiatga ega bo'lib, qo'sh bog'lar oddiy bog'ga, oddiy bog' esa o'z tabiati bilan qo'sh bog'ga birmuncha yaqinlashadi. 1,3-Butadiyenning haqiqiy tuzilishini bitta formula bilan ifodalab bo'lmaydi.

Rezonans nazariyasi gako'ra 1,3-butadiyenni to'rtta strukturaning rezonans gibridi deb qarash mumkin.



24-rasm. 1,3-Butadiyen molekulasida π -bog'larning hosil bo'lishi.

1,3-Butadiyen molekulasida uchun hisoblangan bog' tartibi va erkin valentlik indeksi qiymatlariuning molekulyar diagrammasida keltirilgan. Taqqoslash uchun etilen va etanning molekulyar diagrammalarini ham keltiramiz. Molekulyar diagrammadan ko'rinib turibdiki, 1-2 va 3-4 bog'lar qariyb qo'shbog'lar hisoblanadi. Chunki bubog'larning tartibi (1,894) va chetdagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,834) etilen molekulasidagi qiymatlarga juda yaqin. O'rtadagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,391) esa benzol molekulasidagi uglerod atomining erkin valentlik indeksi (0,399)ga juda yaqin turadi. Shun dayqilib, 1,3-butadiyen molekulasida chetdagi uglerod atomlari, o'rtadagilariga qaraganda ko'proq to'yinmagandir.

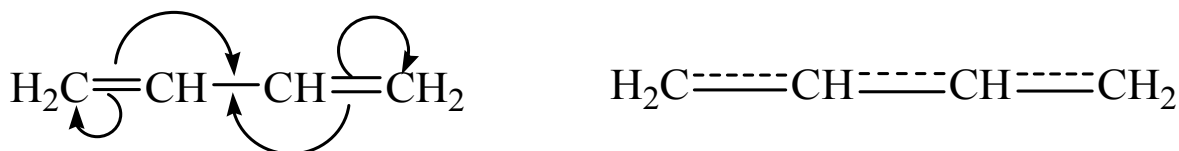


1,3-Alkadiyenlar ajratilgan qo'shbog'li diyenlarga nisbatan energetik jihatdan ancha barqarordir. Buni 1,3- va 1,4-pentadiyenlarning gidrogenlanish issiqliklari miqdorini taqqoslash misolida ko'rish mumkin. Ikkala uglevodorod ham gidrogenlanganda ikki mol vodorod nibiriktirib, bir xil birikmaga—*n*-pentanga aylanadi. Lekin 1,3-pentadiyenni gidrogenlaganda 226 kJ/mol, 1,4-pentadiyennigidrogenlaganda esa 256 kJ/mol energiyaaajraladi. 1,3- pentadiyenni gidrogenlaganda 1,4-pentadiyenni gidrogenlashdagiga nisbatan 30 kJ/mol energiyaning kam chiqishi, uning kam energiya saqlashini, ya'ni, tutash qo'shbog'li 1,3-pentadiyen ajratilgan qo'sh bog'li 1,4-pentadiyenga nisbatan barqaror ekanligini ko'rsatadi. Shuningdek, alkenlarni katalitik gidrogenlaganda o'rtacha 126 kJ/mol energiya ajralgani holda, 1,3-butadiyenni gidrogenlaganda 252 kJ/mol emas, balki 236 kJ/mol energiya ajraladi. Demak, qo'shbog'larning navbatlashib kelishi (π, π - tutashish) ikkita qo'shbog'ning energiyasini 15 kJ/molga kamaytiradi. Bunga **mezomeriya** yoki **tutashish effekti** yoki **rezonans energiyasi** deyiladi.

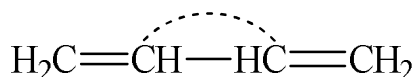
1,3-Alkadiyenlarni hosil bo'lish issiqligi ham ajratilgan qo'shbog'li diyen uglevodorodlarnikidan kichik. Molekulaning hosil bo'lishida issiqlik qanchalik

kam ajralsa, uning bog‘larini uzish uchun shunchalik kam energiya talab qilinadi. Shuning uchun ham 1,3-alkadiyenlardagi qo‘shbog‘larning uzilishi ajratilgan qo‘shbog‘larning uzilishiga nisbatan oson. Shuning uchun 1,3-alkadiyenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati alkenlar va ajratilgan qo‘shbog‘li diyenuglevodorodlarga nisbatan yuqoridir.

1,3-Butadiyendagi π, π -tutashishni egik ko‘rsatkichlar bilan yoki bog‘larning bir-biriga yaqinlashuvini, ya’ni molekula uchun umumiy bo‘lgan to‘rt elektronli π -bulut hosil bo‘lishini punktir chiziq bilan tasvirlash mumkin:



π -Bog‘larning o‘zaro ta’sirlashuvini tasvirlash uchun ba’zan quyidagi formuladan ham foydalaniladi:



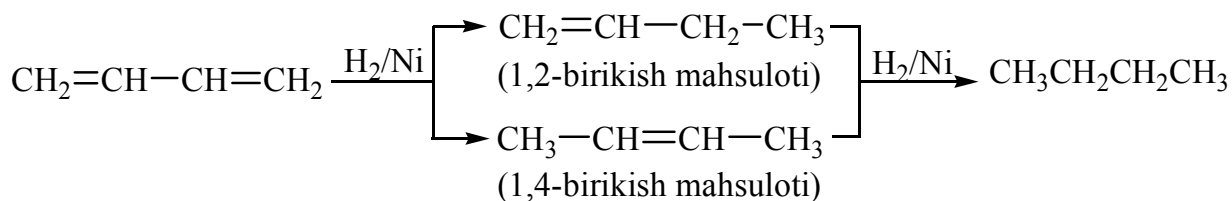
1,3-Butadiyen molekulasidagi qo‘shbog‘larning bunday ta’siriga π, π -tutashishning *statiky* oki *mezomer effekti* deyiladi. Reaksiya jarayonida reagentlar ta’sirida tutashish kuchayadi va uning *dinamik effekti (tautomer effekt)* vujudga keladi.

5.4. Kimyoviy xossalari

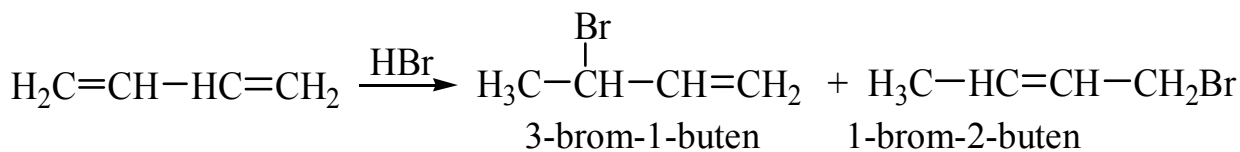
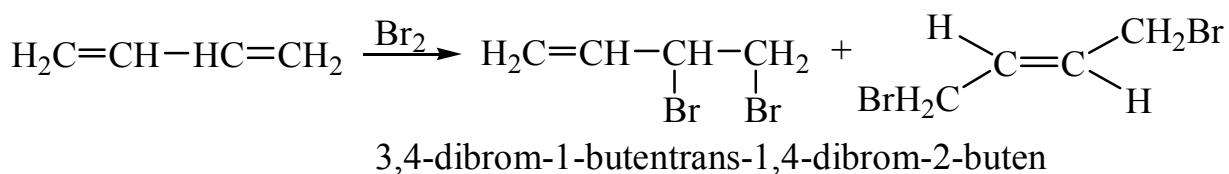
Izolyatsiyalangan yoki ajratilgan qo‘shbog‘li diyenlar alkenlar xossalari namoyon qiladi.

1,3-Alkadiyenlar uchun esa birikish va polimerlanish reaksiyalari xos. Ularning birikish reaksiyalarida 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo‘ladi. Birikish mahsulotlarining nisbati alkadiyenlarning tuzilishi, reaksiya harorati, erituvchining qutbliligi va reagentning tabiatiga bog‘liq.

1. Gidrogenlash. 1,3-Alkadiyenlarni katalitik gidrogenlaganda alkenlar va alkanlar hosil bo‘ladi:



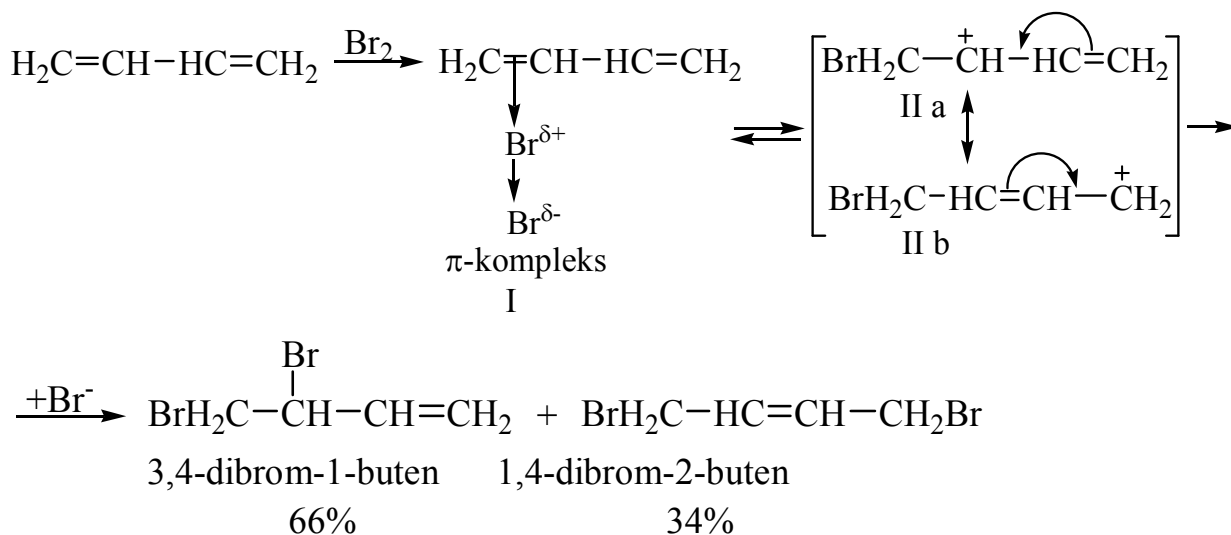
2. Elektrofil reagentlarning birikishi. 1,3-Alkadiyenlarga vodorod galogenidlar, galogenlar va boshqa elektrofil reagentlar birikkanda 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining aralashmasi hosil bo‘ladi:



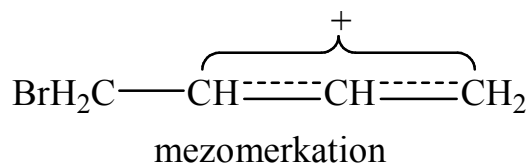
1,3-Butadiyenga bir mol bromning birikish reaksiyasi 80°Cda CCl_4 eritmasida olib borilsa, 80% 1,2- birikish va 20% 1,4-birikish mahsuloti, 40°Cda esa aksincha, 20% 1,2-birikish va 80% 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi. Xuddi shuningdek, 1,3-butadiyenga vodorod bromidning birikish reaksiyasi 40°Cda olib borilsa, 80% 1,4- birikish va 20% 1,2-birikish mahsuloti, 80°Cda esa aksincha 80% 1,2- birikish va 20% 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi.

1,3-Alkadiyenlarga elektrofil reagentlarning birikishi ionli (elektrofil) va radikal mexanizmlarda borishi mumkin. Bu mexanizmlarni 1,3-butadiyenga bromning birikishi misolida ko'rib chiqamiz.

Bromning elektrofil mexanizm bo'yicha birikishida dastlab uning musbat zaryadlangan (kation) qismi 1,3-butadiyen molekulasidagi bitta qo'shbo'g'ning p-elektronlariga hujum qilib, beqaror π -kompleks (I)ni hosil qiladi. π -Kompleks tezlik bilan allil tipidagi to'yinmagan oraliq karbokationga aylanadi. Bu karbokationning tuzilishini II a va Iib rezonans formulalar bilan tasvirlash mumkin. Brom anioni to'yinmagan karbokationning 2-uglerod atomiga birikib 1,2-, 4-uglerod atomiga birikib 1,4-birikish mahsulotini hosil qiladi:

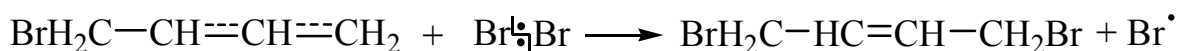
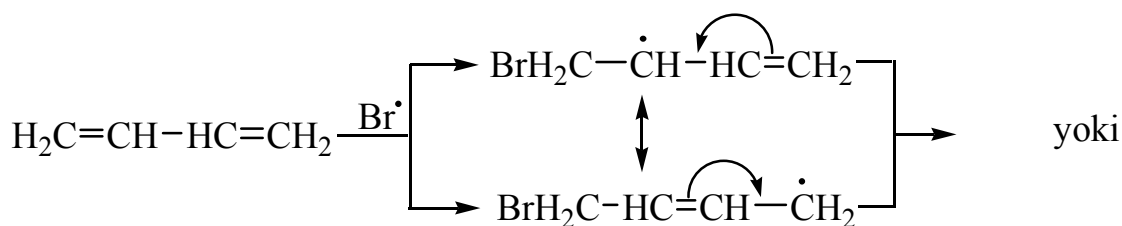


IIa va Iib rezonans formulalar bir-biridan faqat elektronlarning joylashishi bilangina farq qiladi. Bu strukturalar alohida-alohida emas, balki, π -elektronlari va zaryadi delokallashgan nisbatan barqaror oraliq (mezomer) kation holida mavjud bo'ladi, degan fikrlar ham bor:



Brom anioni C_2 gabiriksa, 1,2-birikishmahsuloti, C_4 gabiriksa 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi.

1,3-Butadiyen gabromning radikal birikishida asosan 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi:

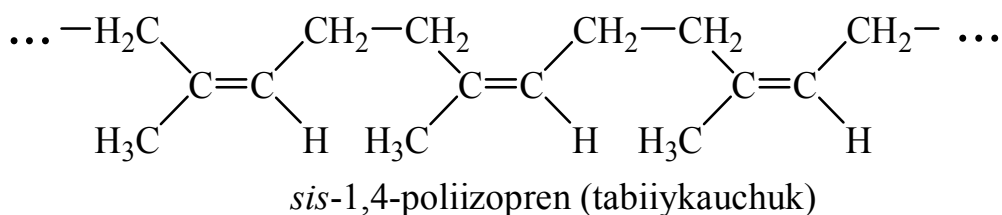


Tabiiy kauchuk. Tabiiy kauchuk geveya, gwayulla, ko'ksag'iz, tog'sag'iz va boshqa kauchukli o'simliklarning sutsimon shirasi (lateksi) dan olinadigan yuqori molekulyar elastik moddadir. Janubiy Amerika hindlari bu sutsimon shirani **kaochou** («kao»-daraxt, «chou»-yig'lash), ya'ni daraxt ko'z yoshi deb ataganlar. Keyinchalik bu moddaning xossalarini o'rgangan fransuz olimlari unga kauchuk deb nom berdilar.

Qator tropik mamlakatlarda kauchuk hozir ham ko'p miqdorda geveya daraxtidan olinadi.

Tabiiy kauchuk molekulyar massasi turlicha (50000dan 3 000 000gacha) bo'lganpolimergomologlararalashmasibo'lib, uningasosiyqisminimolekulyarmassasibirmilliondankattaroqbo'lganfraksiyalartash kilqiladi.

Rentgen struktur tahlil usuli yordamida olib borilgan tadqiqotlar tabiiy kauchukni stereoregulyar *sis*-1,4-poliizopren tuzilishiga (ya'ni, metilen guruhlar qo'shbog'ga nisbatan bir tomonda joylashgan) ega ekanligini ko'rsatdi. Shunday qilib, tabiiy kauchukning chiziqsimon makromolekulalari minglab izopren qoldiqlari (zvenolari) dan tuzilgan:



Asosiy atamalar

Alkadiyenlar – C_nH_{2n-2} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, ikkita $C=C$ qo'sh bog' ibor, to'yinmagan atsiklik uglevodorodlar.

Aylanmaizomerlar–oddiy $C-C$ bog' atrofida aylanish natijasida hosil bo'ladigan va bir-biriga o'tib turadigan izomerlar. Masalan, *S-sis*- va *S-trans*-butadiyenlar.

Ajratilganqo'shbog'lar–bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy bog' bilan ajratilgan qo'shbog'lar.

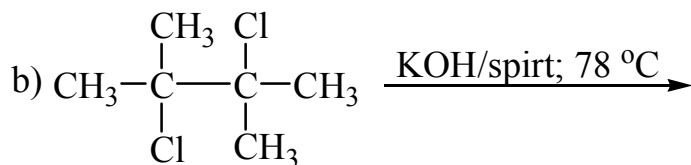
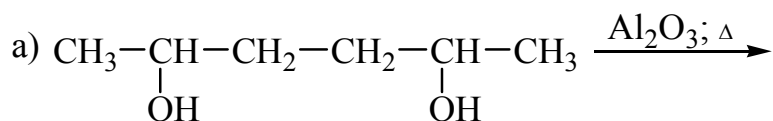
1,4-birikish– reagentning substrat tutashishli zanjirining ikki uchiga birikishi va qo'sh bog'ning migratsiyasi (ko'chishi) bilan boradigan reaksiya.

Kumulyativ qo'shbog'lar–bitta uglerod atomi bilan bog'langan qo'sh bog'lar.

Konyugirlangan qo'shbog'lar–bir-biridan bitta oddiy bog' bilan ajratilgan qo'sh bog'lar.

Masala va mashqlar

1.Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing va hosil bo'ladigan mahsulotlarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:



2.Quyidagi aylanishlarni qanday amalga oshirish mumkin? Reagentlar va reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating:

a) 1-buten→1,3-butadiyen;

b) 1-penten→1,3-pentadiyen;

d) 2-buten→ 1-brom -2-buten;

e) propilen→1,5-geksadiyen;

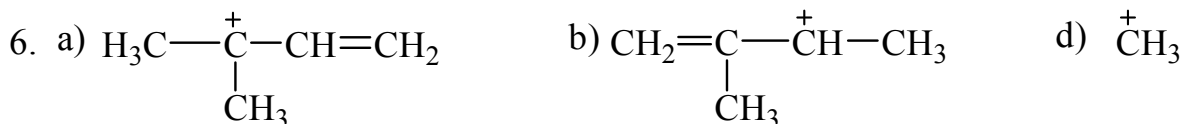
f) 2,3,3,4-tetraxlorpentan + $\text{Zn} \xrightarrow{\Delta}$

3. Bosh zanjirida 5 ta uglerod atomi bor C_7H_{12} tarkibli izomer diyenlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.

4.a) 2,4-dimetil-1,3-geksadiyen; b) 4-metil-1,3-geksadiyen;
 d) 2,4,5,5-tetrametil-1,3-geksadiyen e) 4,4,5,5-tetrametil-1,6-oktadiyenning
 tuzilish formulalarini yozing.

5. Quyidagi birikmalar tuzilish formulalarini yozing:

a) (Z,Z)-2,4-geksadiyen; b) (E,E)-2,4-geksadiyen; d) (Z,E)-2,4-geksadiyen;
 e) (E,Z)-2,4-geksadiyen. Bular orasida qaysilari bir xilligini ko'rsating.



Karbokationlarni barqarorligini oshib borish tartibida joylashtiring.

7. a) 2-metil-1,3-pentadiyen + HCl →

b) 2-metil-1,3-pentadiyen + Br₂ →

d) 2-metil-1,3-pentadiyen + 2Br₂ →

e) 1,4-pentadiyen + HBr →

Reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

8. Quyidagi birikmalar ozonolizi reaksiyalarining tenglamalarini yozing:

a) izoprenni; b) 2,3-dimetil-1,3-butadiyenni; d) 3-metil-1,4-heptadiyenni

9. C₆H₁₀ tarkibli uglevodorod katalitik gidrogenlanganda 2 mol vodorod nibiriktirib *n*-geksanni, ozonoliz qilinganda esa sirka aldegid va glioksal (OHC-CHO)ni hosil qildi. Shu uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

10. 2,3-dimetil-1,3-butadiyen quyidagi reagentlar bilan reaksiyaga kirishganda nisbatan ko'p hosil bo'ladigan mahsulotlarning tuzilish formulasini yozing va ularni nomlang.

a) 1 mol H₂, Pt; b) 1 mol HCl, - 60°C;

d) 1 mol HCl, 40°C; e) 1 mol Br₂, - 60°C;

f) 1 mol Br₂, 40°C; g) 2 mol Br₂.

11. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 3,4-oktadiyen; b) (3E,5E)-3,5-oktadiyen; d) (2E,4Z,6E)-2,4,6-oktatriyen.

12. Ortiqcha vodorod bilan katalitik gidrogenlanganda 2,6-dimetilheptan, xromli aralashma bilan oksidlanganda esa atseton va malon kislota (HOOC-CH₂-COOH) hosil qiladigan C₉H₁₆ tarkibli uglevodorodning tuzilish formulasini aniqlang.

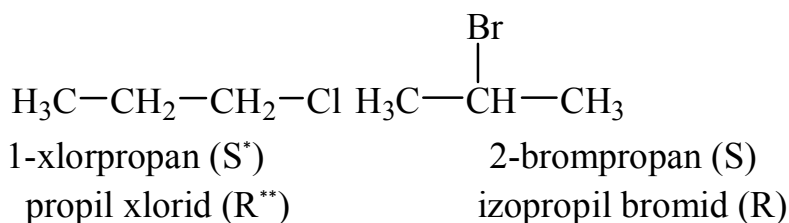
13. Bromning suvdagi 2,5% li 89,6 g eritmasi orqali 1,3-pentadiyen o'tkazilganda bromli hosilalarning 2:3 molyar nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ldi (aralashmada og'irroq hosilaning miqdori kam). Shuncha miqdor pentadiyenni to'liq oksidlash uchun qancha hajm (n.sh) kislorod kerak?

6. Uglevodorodlarning bir va ko'p galogenli hosilalari

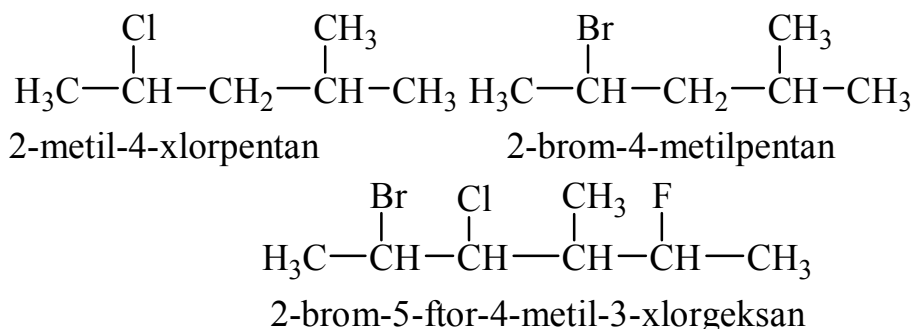
Alkanlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo'ladigan birikmalarga ularning galogenli hosilalari deyiladi. Alkanlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab mono-, di- va poligalogenli hosilalarga bo'linadi.

Monogalogenalkanlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}X$ ($X=F, Cl, Br, I$). Galogen atomining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab, monogalogenalkanlar birlamchi RCH_2X , ikkilamchi R_2CHX va uchlamchi R_3CX bo'lishi mumkin.

Galogenalkanlarning nomlanishi quyidagi misollarda keltirilgan:



Sistematik nomenklaturada bosh zanjirni raqamlash alifbo tartibida birinchi aytiladigan o'rinbosar yaqin tomondan boshlanadi:

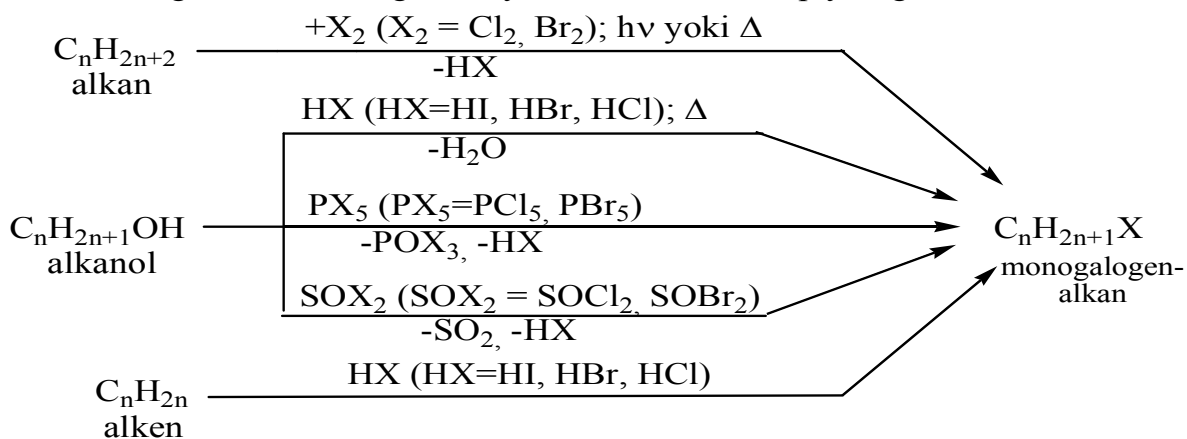


Monogalogenalkanlarda uglerod skeletining va galogenning holat izomeriyasi uchraydi. Masalan, C_4H_9Cl tarkibli monoxloralkanning to'rtta strukturaviy izomeri (1-xlorbutan, 2-xlorbutan, 2-metil-1-xlorpropan, 2-metil-2-xlorpropan) bor. Bu izomerlarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

*S- sistematik

**R-ratsional

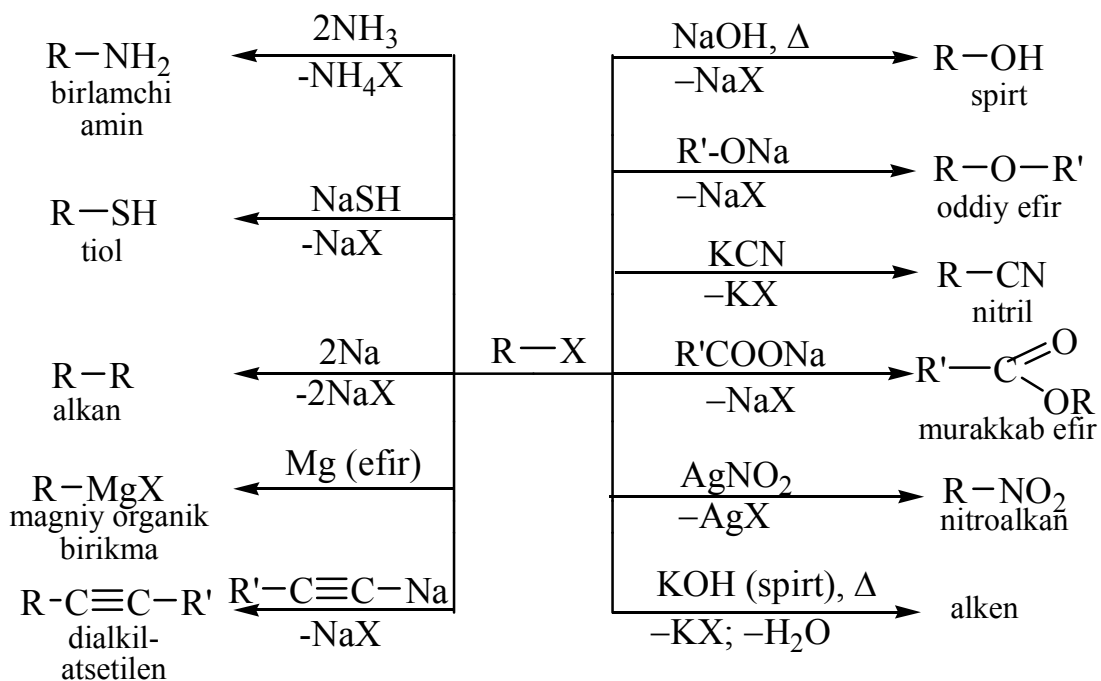
Galogenalkanlarning asosiy olinish usullari quyidagi sxemada keltirilgan:



Galogen atomining elektromanfiyligi katta bo'lgani uchun galogenalkanlarda uglerod-galogen bog'i elektron bulutining zichligi galogenga tomon siljigan (galogen atomining $-I$ - effekti).

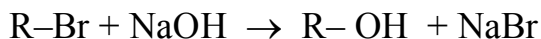
C–F, C–Cl, C–Br, C–I qatorida kimyoviy bog‘ning energiyasi kamayib, uzunligi va qutblanuvchanligi esa ortib boradi. C–I bog‘ining energiyasi eng kichik, qutblanuvchanligi eng katta bo‘lganligi bois yodalkanlar nukleofil almashinish reaksiyalariga eng oson, ftoralalkanlar esa, aksincha eng qiyin kirishadi (amalda kirishmaydi).

Monogalogenalkanlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo‘lgan organik moddalar jumlasiga kiradi. Ular kirishadigan ayrim reaksiyalar quyidagi sxemada keltirilgan:

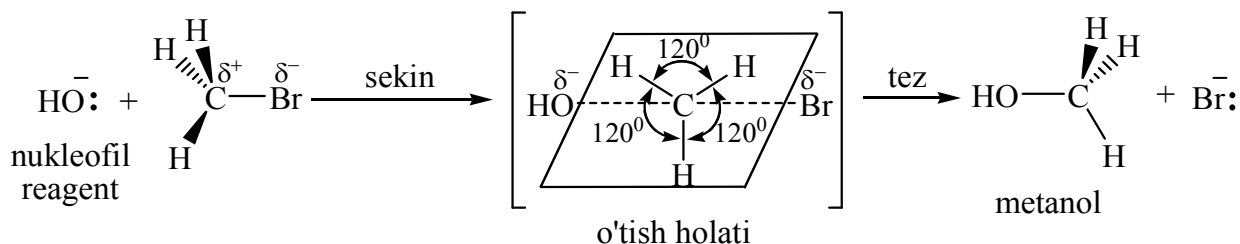


Reaksiyalar sxemasidan ko‘rinib turibdiki, galogenalkanlar yordamida organik birikmalarning deyarli barcha sinflariga mansub bo‘lgan moddalarni sintez qilish mumkin.

Nukleofil almashinish reaksiyalarining mexanizmi. Monogalogenalkanlar uchun xarakterli bo'lgan nukleofil almashinish reaksiyalari, galogen atomi bilan bog'langan alkil guruhlarining tuzilishiga qarab S_N1 -(monomolekulyar nukleofil almashinish) va S_N2 -(bimolekulyar nukleofil almashinish) mexanizmlari bo'yicha boradi. Bu mexanizmlarni monogalogenalkanlarning ishqor bilan reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:



Metil bromidning ishqoriy muhitda gidrolizlanishi asosan S_N2 -mexanizm bo'yicha boradi:



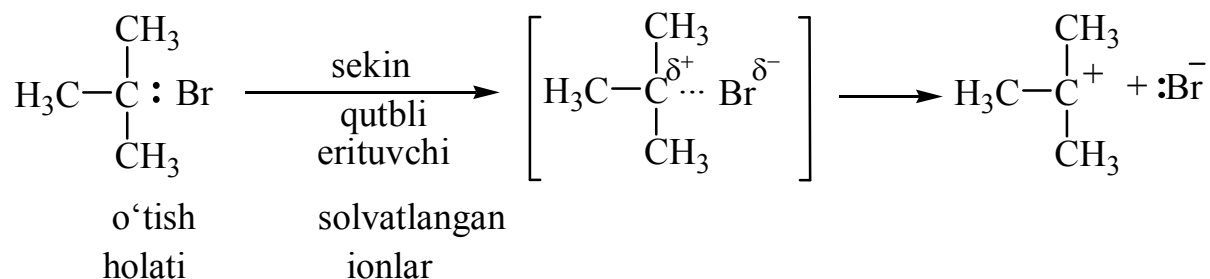
Bu reaksiyaning tezligi ikkita zarracha (HO^- va CH_3Br) ning konsentratsiyasiga bog'liq.

$$V = K[CH_3Br][:OH^-]$$

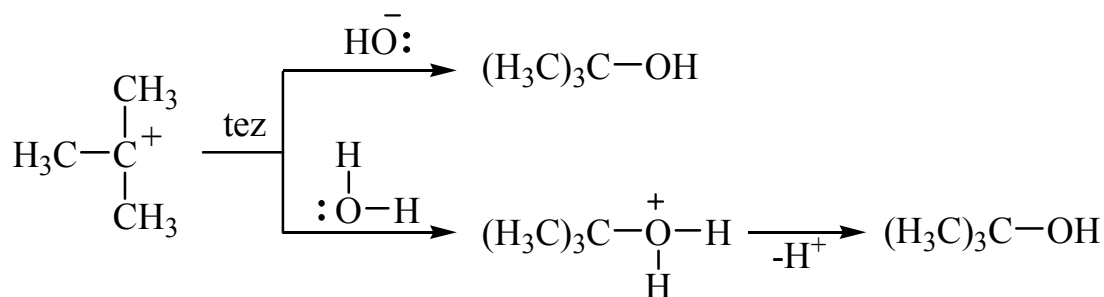
Shuning uchun bu mexanizm S_N2 -(bimolekulyar nukleofil almashinish) deyiladi.

Uchlamchi galogenalkanlarning gidrolizlanishi S_N2 -mexanizm bormaydi. Chunki uchta hajmli alkil guruhlarining molekulaning galogenga qarama-qarshi bo'lgan tomonini to'sib, ^-OH ning qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga yaqinlashuvini qiyinlashtiradi. Shuning uchun uchlamchi galogenalkanlarning, (masalan, uchlamchi butil bromidning) ishqoriy muhitda gidrolizlanishi S_N1 -mexanizm ikki bosqichda boradi.

Birinci (sekin boradigan) bosqichda faqat bitta modda (uchlamchi butil bromidi) molekulasida kovalent bog' uzilgani uchun bunday mexanizm monomolekulyar deyiladi:



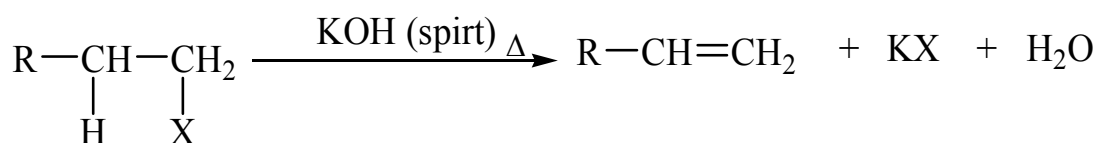
Tez boradigan ikkinchi bosqichda karbokation nukleofil bilan reaksiyaga kirishib, uchlamchi butil spirtni hosil qiladi:



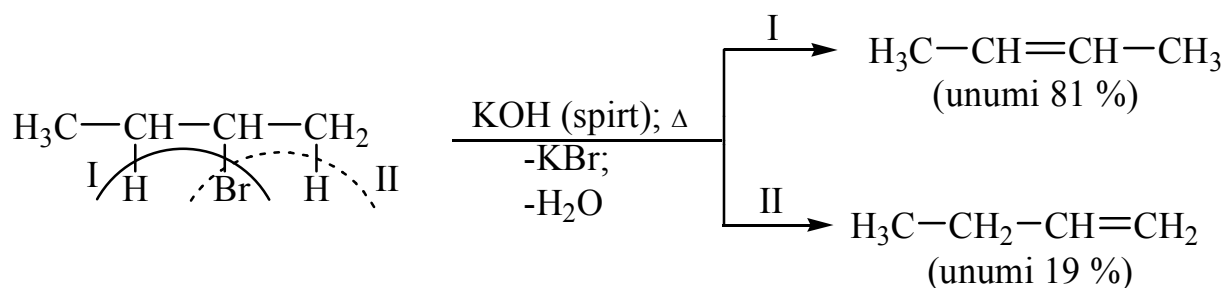
Bu ikki bosqichli reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi butil bromidning konsentratsiyasiga (uning ionlanish tezligiga) bog'liqbo'lib, :OH^- ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas:

$$V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Galogenalkanlarni degidrogalogenlash. Galogenalkanlar KOH yoki NaOH ning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda, vodorod galogenid ajralib, alkenlar hosil bo'ladi:



Agar bir necha izomer alkenlarning hosil bo'lishi kutilsa, degidrogalogenlanish A.M.Zaysev qoidasiga muvofiq boradi, ya'ni vodorod, asosan, galogen bilan bog'langan uglerod atomiga qo'shni bo'lgan va eng kam vodorod saqlagan uglerod atomidan ajraladi:



6.1. Galoidalkillar izomerlanishi, olish usullari

Uglevodorodlarning galogenli hosilalari.

Alifatik qator uglevodorodlarining monogalogenli hosilalari.

Nomlanishi, sinflanishi, izomerlanishi.

Galoidalkillarni sanoat, laboratoriyada olish usullari

Uglevodorodlarning galogenli birikmalarini klassifikatsiya qilishda uglerod atomining gibridlanishi asos qilib olinadi. Gibridlanish sp^3 , sp^2 , sp bo'lganligi uchun uglerod atomining atrofida o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi tetraedrik, trigonal, diagonal bo'ladi.

I. C(sp³)-X bog‘li galoidbirikmalar: RCH₂-X, RCHXR, R₃CX, RCX₃, RCHX₂, CX₄

II. C(sp²)-X bog‘li galoidbirikmalar: R₂CqCRX

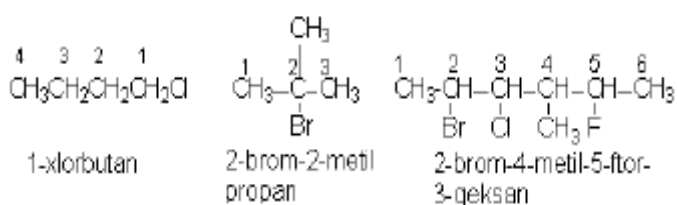
III. C(sp)-X bog‘li galoidbirikmalar: R-C^oC-X

Bu birikmalar bir-biridan o‘zlarining fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan keskin farq qiladi.

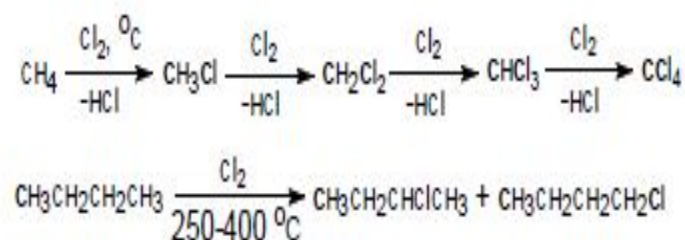
Birinchi tur C(sp³)-X galoid birikmalari. To‘yingan uglevodorodlarning bitta yoki bir necha vodorodlarining galogenga almashishidan galogenli birikmalar hosil bo‘ladi. CH₃Br, CH₂Br₂, CHBr₃, CBr₄, CH₃CH₂I, CH₂ClCH₂Cl, CCl₃CCl₃.

Galogenli birikmalarda izomerlanish uglevodorod skeletining tuzilishiga va zanjirdagi galogen atomining holatiga bog‘liq. Izomerlanish qatorning uchinchi a‘zosidan boshlanadi. Oddiy galogenli birikmalarni nomlash uchun radikalning nomiga galoidning nomi qo‘shib aytiladi: CH₃Cl - metil xlorid, CH₃CH₂Cl - etil xlorid, CH₃CH₂CH₂Br - propil bromid, CH₃(CH₃)CHBr - izopropil bromid va hokozo. Ayrim galogenli birikmalrni tasodifiy nomda nomlash mumkin: CHCl₃ - xloroform, CHBr₃ - bromoform, CHI₃ - yodoform. To‘la galogenlangan uglevodorodlarni nomlash uchun *per*- qo‘shimchasi qo‘shiladi. C₂F₆-perftoretan, C₃Cl₈-perxlorpropan, C₅F₁₂-perftorpentan.

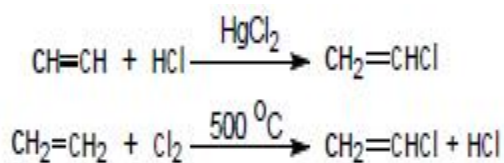
Galogenuglevodorodlarni nomlash uchun eng uzun zanjir tanlab olinadi va uglerod atomlari nomerlanadi. So‘ngra alfavit tartibida o‘rinbosarlarning nomi yoziladi: Galogenbirikmalar tabiatda sof holda uchramaydi. Ular turli usullar bilan bilan sintez qilinadi.



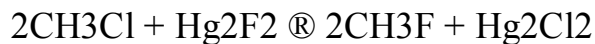
Sanoat usullari. Sanoatda alkanlarni yuqori haroratda xlorlash olib boriladi:



Reaksiya natijasida xlorli birikmalarning aralashmasi hosil bo‘ladi. Bu aralashmani haydab toza moddalar ajratib olinadi yoki aralshmaning o‘zi ishlatiladi. Texnik jihatdan muhim galogenli birikmalar atsetilendan va etilendan olinadi:



Ftorli birikmalar esa xlormetan va tetraxlormetandan ftorning metall tuzlaridan quyidagicha olinadi:



qilinadi:

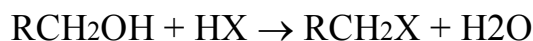


Galogenli birikmalar laboratoriyada quyidagi usullar bilan sintez qilinadi:

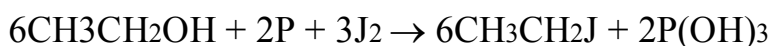
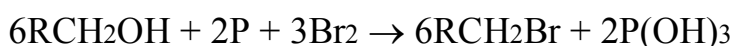
1. Ayrim alkanlardan olinadi:



2. Spirtlardan olish:



Spirtlardan PCl_3 , POCl_3 , PCl_5 va boshqalar yordamida olish mumkin:



Reaksiya spirtning tuzilishiga qarab, $\text{CN}1$ yoki $\text{CN}2$ mexanizmida ketadi.

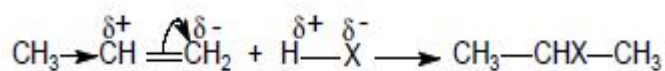
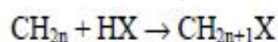
Spirtlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:



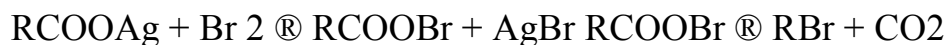
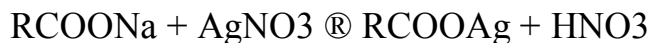
Toza holdagi alkil xloridlarni olishning eng yaxshi usuli spirtlarni tionilxlorid bilan reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya tez va qo'shimcha mahsulot hosil qilmasdan boradi:

Bu reaksiya $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmida boradi.

3. Alkenlardan H-elektrofillar yordamida olish:



4. Karbon kislota tuzlaridan galogen ta'sir ettirib olish:



Galoidbirikmalar gaz yoki suyuq moddalardir. Ular suvdan og'ir va unda erimaydi.

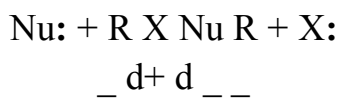
Yodli birikmalardan ftorli birikmalarga o'tgan sari qaynash harorati kamayadi:



Birlamchi galoidalkillarning fizik konstantalari

Formulasi nomi	va Qaynash harora-ti, °C	Formulasi nomi	va Qaynash harora- ti, °C	Formulasi nomi	va Qaynash harora-ti, °C
CH ₃ Cl metil xlorid	-23,7	CH ₃ Br metil bromid	Q3,6	CH ₃ I metil yodid	42,5
C ₂ H ₅ Cl etil xlorid	Q12,4	C ₂ H ₅ Br etil bromid	38,4	C ₂ H ₅ I etil yodid	72,3
C ₃ H ₇ Cl propil xlorid	46,6	C ₃ H ₇ Br propil bromid	71	C ₃ H ₇ I propil yodid	102,5
C ₄ H ₉ Cl butil xlorid	78,5	C ₄ H ₉ Br butil bromid	101,6	C ₄ H ₉ I butil yodid	130,4
C ₅ H ₁₁ Cl amil xlorid	108,4	C ₅ H ₁₁ Br amil bromid	127,9	C ₅ H ₁₁ I amil yodid	154,2

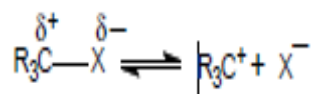
Galoidbirikmalarning uglerod-galogen bogʻi qutblangan boʻlganligi uchun turli reaksiyalarga oson kirishadi. Bu reaksiyalar nukleofil mexanizmida boradi. Nukleofil almashinish reaksiyasida nukleofil reagent-Nu: oʻzining taqsimlanmagan elektron jufti bilan substrat (Rd⁺-Xd⁻) molekulasining elektron buluti zichligi nisbatan kamaygan reaksiya markaziga hujum qilib, p- bogʻni geterolitik uzadi va uglerod bilan bogʻlangan X: ni elektron jufti bilan siqib chiqaradi:



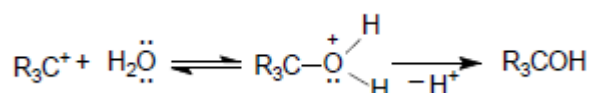
Nukleofilning hujumi bilan boradigan reaksiyalarga nukleofil almashinish reaksiyalari deyiladi. Nukleofil reagentlar deb, taqsimlanmagan elektron juftini yoki qutbli bogʻning ikkita bogʻlovchi elektronini reaksiyalarda oson berib, elektrofil bilan bogʻ hosil qiladigan elektronodonor xossaga ega boʻlgan zarrachalarga aytiladi. Bularga taqsimlanmagan elektron jufti tutgan anionlar, ion juftlari va kuchli ionlanishga miol boʻlgan qutbli neytral molekula kiradi. Atomlari taqsimlanmagan elektron juftlari tutgan yoki nisbatan kichik ionlanish energiyasiga ega boʻlgan neytral birikmalar ham nukleofil birikmalarga kiradi. Nukleofil almashinish reaksiyasining ikki xil mexanizmi bor:

1. *Monomolekulyar* nukleofil almashinish reaksiyalari, belgisi SN 1;
2. *Bimolekulyar* nukleofil almashinish reaksiyalari, belgisi SN2; 1 soni monomolekulyar, 2 soni esa bimolekulyar reaksiya ekanligini bildiradi.

Uchlamchi radikal tutgan galogenalkanlarning reaksiyasi SN 1 mexanizmda ikki bosqichda



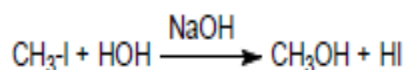
Ikkinchi bosqichda karbokation nukleofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi:



Reaksiyaning tezligi R₃CX ning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

$$u = k [R_3CX]$$

Birlamchi galogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyasi CH₂ mexanizmda boradi. Bunga metil yodidning reaksiyasi misol bo'ladi:



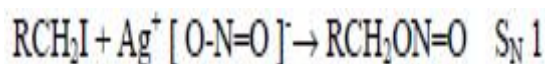
Reaksiyaning tezligi metil yodid va ishqorning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir: $u = k [CH_3I] [OH^-]$

Galoidbirikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati xlorli birikmalardan bromli birikmalarga va iodli birikmalarga o'tgan sari ortib boradi. Galoidbirikmalarni reaksiyaga kirishish qobiliyatiga qarab uch turga bo'linadi:

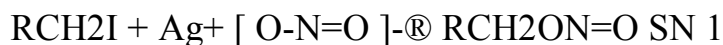
1. Normal reaksiyaga kirishadigan galoid birikmalar: CH₃I, CH₃CH₂Br, (CH₃)₂CHCl, (CH₃)₃CBr;
2. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan galoid birikmalar: CH₂=CH-CH₂Cl, CH₃CH=CHCH₂Cl, C₆H₅CH₂Cl, (C₆H₅)₂CHBr, (C₆H₅)₃CBr;
3. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yomon bo'lgan galoidbirikmalar: CH₂=CHCl, CH₂=CHBr, C₆H₅Cl, C₆H₅Br.

Galoidbirikmalarni reaksiyaga kirishishdagi farqini sezish uchun bir xil sharoitda ularni gidroliz reaksiyasi olib boriladi. Birinchi tur galoidbirikmalari reaksiyaga normal kirishadi. Ikkinchi tur birikmalari esa juda oson va uchinchi tur galoidbirikmalar yomon reaksiyaga kirishadi.

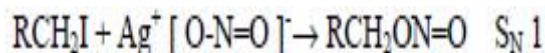
Galogenalkanlardan nitrobirikmalar yoki efir olish mumkin.



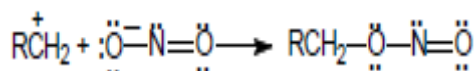
Agar galogenalkan bilan reaksiyaga kiritilsa asosan efir hosil bo‘ladi:



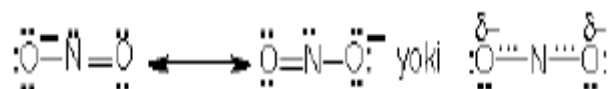
Reaksiya SN1 mexanizmda boradi. Kumush ioni galoidbirikmadan galoidni tortib oladi va karbokation hosil bo‘ladi.



Nitrat anion elektron zichligi yuqori bo‘lgan kislorod atomi bilan karbkationga hujum qiladi:

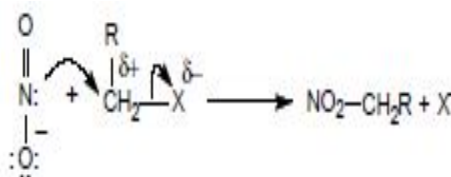


Nitrit anion ambident ion bo‘lib, u ikki xil reaksiyaga kirishadi:



Bu reaksiya uchun NaNO₂, va DMFA ishlatilsa nitrobirikma hosil bo‘ladi:

Reaksiya SN2 mexanizmda boradi va nukleofil faolligi yuqori bo‘lgan azot atomining taqsimlanmagan elektron juftining hujumi bilan boshlanadi:



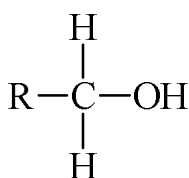
7.BIR VA KO‘P ATOMLI SPIRTLAR

Molekulasida bir yoki bir necha gidroksil guruhi bor uglevodorodlarning hosilalariga **spirtlar** deyiladi.

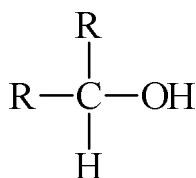
Gidroksil guruh soniga qarab ularbir, ikki, uch va ko‘p atomli spirtlarga bo‘linadi. Spirtlar ochiq zanjirli va halqali, to‘yingan va to‘yinmagan bo‘ladi.

Bir atomli to‘yingan spirtlar (alkanollar)

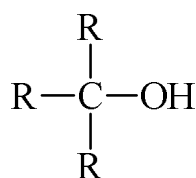
Bir atomli to‘yingan spirtlarning umumiy formulasi **C_nH_{2n+1}OH** yoki **C_nH_{2n+2}O** bilan ifodalanadi. Gidroksil guruhning birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomi bilan bog‘langanligiga qarab spirtlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo‘ladi:



birlamchi



ikkilamchi



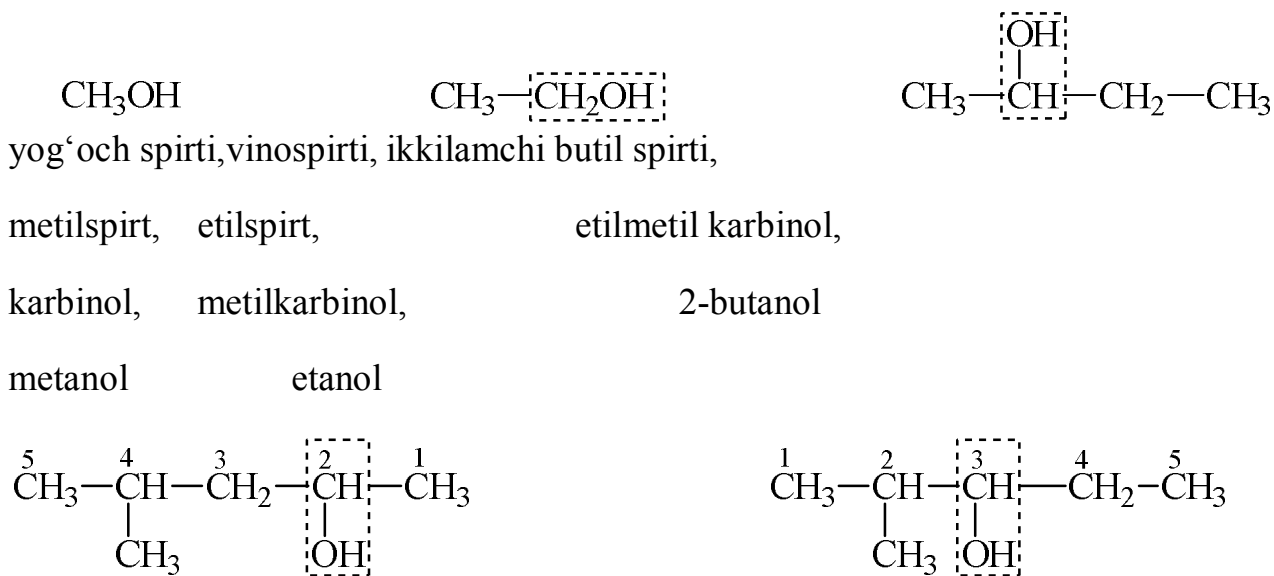
uchlamchi

R=CH₃, C₂H₅ va
boshqa alkillar

7.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ko'pincha spirtlarning nomlari gidroksil bilan bog'langan alkil guruhi nomiga spirt so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra bir atomli to'yingan spirtlar – metanol (karbinol)ning hosilalari deb qaraladi.

Sistematik nomenklaturaga ko'ra bir atomli to'yingan spirtlar **alkanollar** deyiladi va ularning nomlari tegishli alkan nomiga **-ol** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomi (lokant)ning raqami spirt nomining oldiga yoki oxiriga qo'yiladi. Spirt bosh zanjirini raqamlash gidroksil guruhi chetga yaqin turgan tomondan boshlanadi:



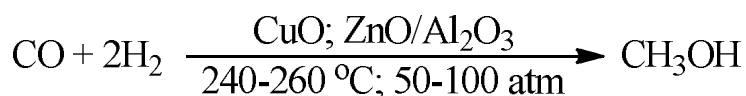
4-metil-2-pentanol

2-metil-3-pentanol

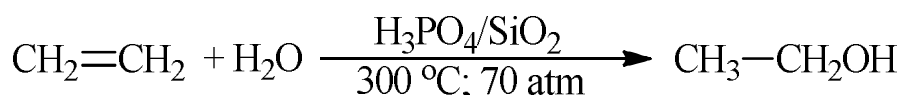
Alkanollarda tuzilish izomeriyasining ikkituri (uglerod skeletinin gizomeriyasi va gidroksilning holat izomeriyasi) uchraydi. Masalan, butilsiprti C₄H₉Ohning bir-biridan uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhining zanjirdagi holati bilan farq qiladigan to'rtta izomeri [1-butanol (*n*-butilsiprti), 2-butanol (ikkilamch ibutil spirti), 2-metil-1-propanol (izobutilsiprti) va 2-metil-2-propanol (uchlamchi butil spirti)] bor. Buspirtlarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

7.2.Olinish usullari

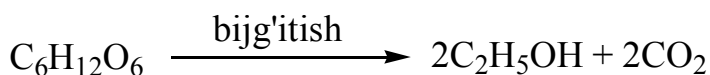
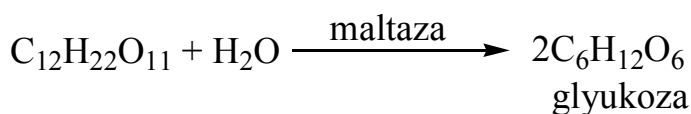
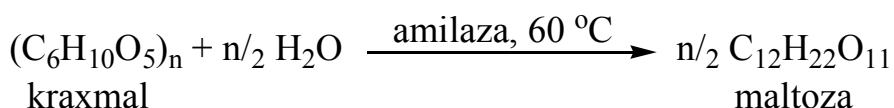
Metanol sanoatda CO nimis – ruxli katalizator ishtirokida, past bosimda katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



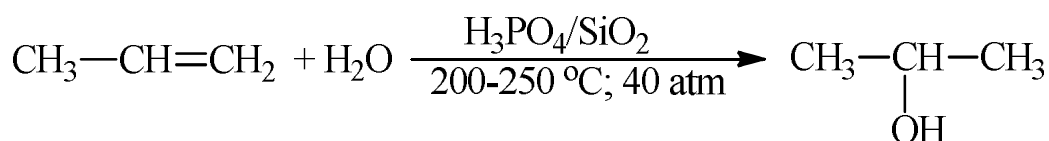
Etanolni sintez qilishning hozirgi zamon asosiy sanoat usuli -85%li H_3PO_4 va qattiq SiO_2 ishtirokida etilenni gidratlashdir:



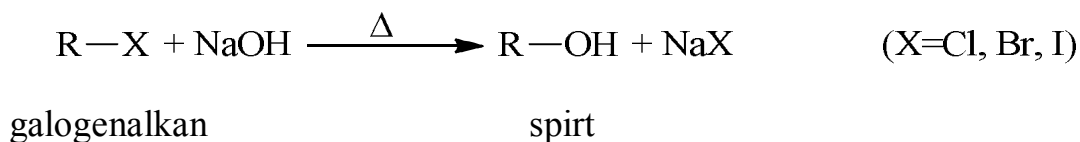
Oziq-ovqat va farmatsevtika sanoatida ishlatiladigan etanol tarkibida kraxmal saqlagan mahsulotlar (kartoshka, bug‘doy, makkajo‘xori, javdar, arpa) dan biokimyoviy yo‘l bilan olinadi:



Izopropil spirt sanoat miqyosida propilenni katalitik gidratlash bilan olinadi:



Monogalogen alkanlar (ayniqsa, birlamchilari) ni ishqorning suvdagi eritmasi bilan gidrolizlash orqali ham spirtlarni olish mumkin:



Ishqorlar gidroliz tezligini oshiradi va reaksiyani qaytmas qiladi. Sanoatda shu usul bilan amil (pentil) spirtlari aralashmasi olinadi:

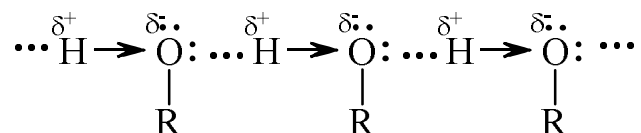


7.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

C_1 – C_{11} alkanollar suyuq, C_{12} – C_{20} –moysimon va undan yuqori vakillari qattiq moddalar. Quyi alkanollar o‘ziga xos hidga ega. Butanollar, pentanollar va C_6 – C_{11} alkanol larbadbo‘y, yuqori alkanollar esahidsiz.

Alkanollar molekulyar massalari yaqin bo‘lgan tegishli alkanlar va hatto galogen alkanlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi.

Buning asosiy sababi alkanollarning molekulari assotsilangan bo‘lib, ular o‘rtasida vodorod bog‘lanish mavjudligidadir. Alkanollarning gidroksil guruhidagi vodorod atomi qisman musbat, kislorod atomi esa qisman manfiy zaryadlangan, chunki kislorod bilan vodorod o‘rtasidagi elektron bulutining zichligi elektro manfiy kislorod tomonga siljigan. Demak, OH- guruhi qutblangandir. Shuning uchun ham alkanollar molekularidagi vodorod atomlari bilan kislorod atomlari o‘rtasida o‘zaro elektr ostatic tortishuv, ya’ni molekulararo vodorod bog‘lanish vujudga keladi:



Vodorod bog‘lanish ionli va kovalent bog‘lanishlarga qaraganda zaif bo‘ladi. Uning hosilbo‘lish energiyasi 20-30 kJ/mol dan oshmaydi. Vodorod bog‘lari zaif bo‘lsa ham spirtlarning fizikaviy xossalariga ta’sir qiladi, uchuvchanligini kamaytiradi.

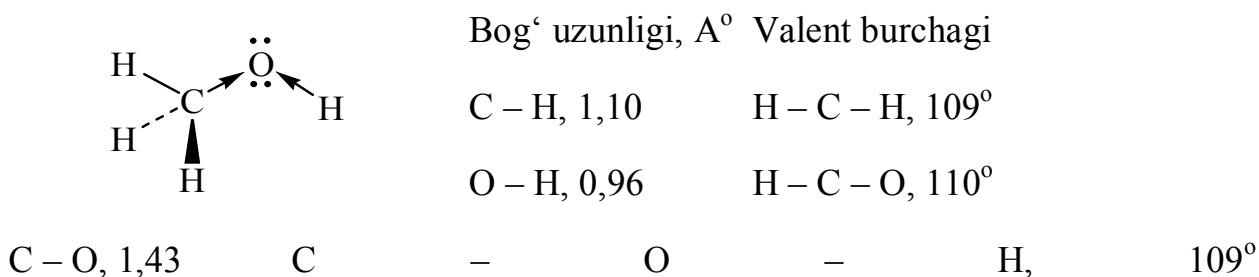
Spirtning qaynashida molekulararo vodorod bog‘lanishlarni uzish uchun qo‘shimcha energiya talab qilinadi. Ikkinchi tomondan, spirt molekularida vodorod bog‘lanish hisobiga assotsilanish hodisasining mavjudligi imolekulyar massaning oshishiga olib keladi. Bu esa ularning uchuvchanligini kamaytiradi. Spirtlar suvda eriganda suv va spirtlarning qutblangan molekulari orasida ham vodorod bog‘lanish sodir bo‘ladi. Spirtlar molekulyar massalarining ortib borishi bilan suvda eruvchanligining kamayishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Spirt molekulari ikkiqismdan–gidrofil gidroksil guruhdan va gidrofob uglevodorod radikalidan tuzilgan.

Uglevodorod radikali kichik bo‘lsa, spirt gidroksil guruhining suv molekulari bilan hosil qilgan vodorod bog‘lari spirt molekulasini saqlab tura oladi. Agar spirt molekulasining uglevodorod zanjiri uzun bo‘lsa, gidroksilning spirt xossalariga ta’siri kamayadi va spirt suvda erimaydi. Spirtlarning molekulyar massasi ortib borishi bilan uglevodorod radikalining ta’siri oshib boradi. Buning natijasida molekulyar massalari juda katta bo‘lgan alkanollarning fizikaviy xossalari tegishli alkanlarning xossalariga juda yaqin bo‘ladi (11-jadval).

Ba'zi alkanollarining fizikaviy doimiyligi

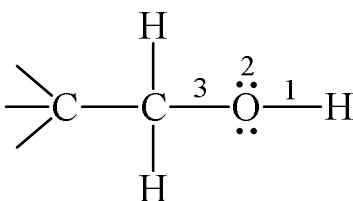
Alkanol	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C
Metanol	CH ₃ OH	-97,9	64,5
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-114,2	78,4
1-Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	-127	97,2
1-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-80	117,5
1-Pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	-79	138
1-Geksanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	-52	157
1-Geptanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	-34	176,3
1-Oktanol	CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	-16	194,0
1-Dodekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH	26	259

Spirtlar molekulasiidagi bog'larning ayrim parametrlarini metil spirtining tuzilishi misolida keltiramiz.



Valent burchaklarining 109 va 110° ga tengligi nafaqat uglerod atomining, balki kislorodning ham sp^3 -gibridlanganligini ko'rsatadi. Kislorodning ikkita umumlashmagan elektronlar jufti sp^3 -gibrid orbitallar dajoylashgan.

Spirit molekulasida uchta reaksiyon markaz bor:



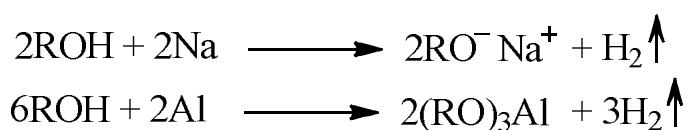
1) O–H – bog‘: O–H – bog‘ning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar spirtning kislotaligini belgilaydi;

2) kislorod atomining umumlashmagan elektronlar jufti spirt molekulasining asosligi va nukleofilligini belgilaydi;

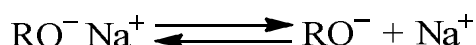
3) C–O – bogʻ: C–O – bogʻning uzilishi nukleofil almashinish va β -ajralish reaksiyalari uchun xarakterli.

7.4. Kimyoviy xossalari

Faol metallar bilan reaksiyasi. Suvsiz alkanollarga ishqoriy, ishqoriy-yermetallari, shuningdek, Mg, Zn, Al vaboshqa faol metallar ta'sir ettirilganda vodorod ajralib chiqib, alkogolyatlar hosil bo'ladi:



Alkogolyatlar **alkoksidlar** debhamyuritiladi. Ulardagi O–Me bog‘I kuchli qutblangan bo‘lib, spirtida yaxshi eriydi va dissotsilanib, **alkoksidionlarini** hosilqiladi:

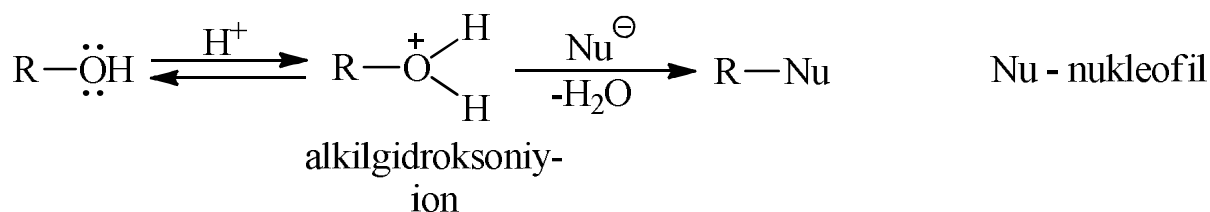


Natriy va kaliy alkogolyatlar NaOH va KOH ga nisbatan ancha kuchli asoslar hisoblanadi.

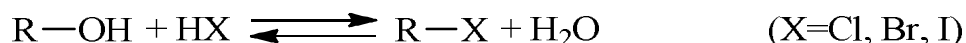
Alkogolyatlarning hosil bo'lish reaksiyalarida alkanollar suvdan ham ancha kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Suv alkanollarga nisbatan kuchli kislota bo'lganidan, ularni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:



Gidroksi guruhning nukleofil almashinishi. C–OH bog‘ining uzilishi bilan boradigan gidroksi guruhning nukleofil almashinishi faqat kuchli kislotalar ishtirokida amalga oshadi. Kuchli kislota qiyin chiqib ketuvchi gidroksid-ion (OH^-) ni oson chiqib ketuvchi suv molekulasiga aylantiradi:

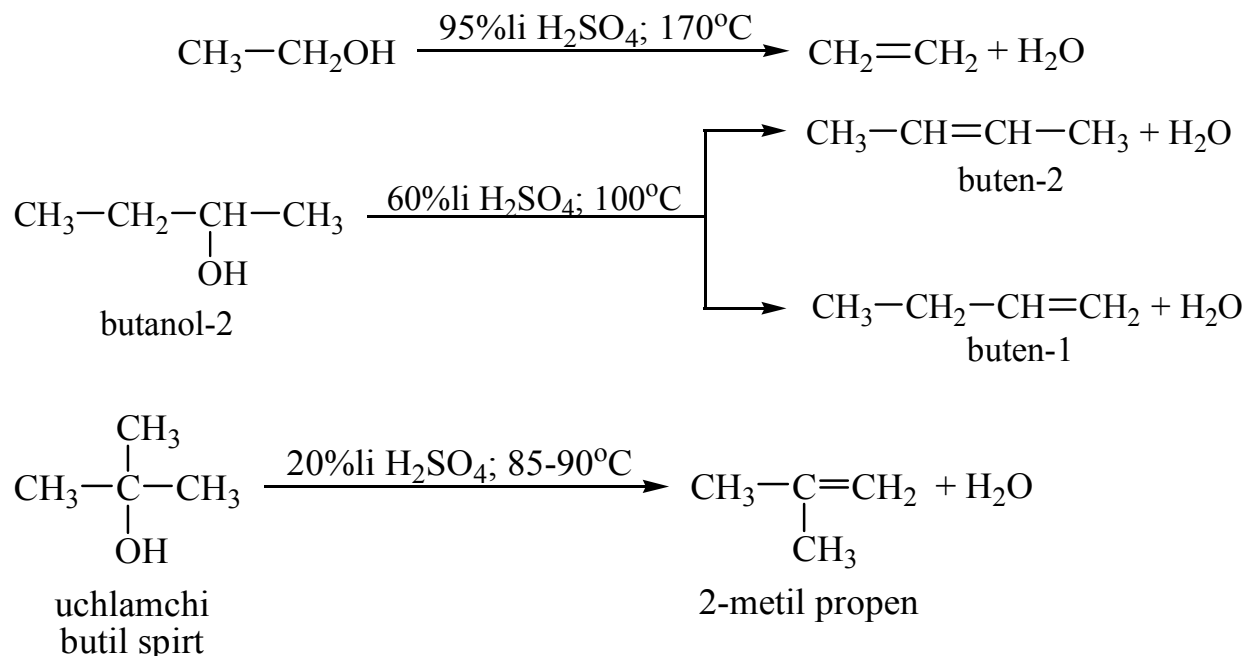


Galoid vodorodlar bilan reaksiyasi. Bu reaksiyalarda alkanollarning gidroksil guruhi galogenlarga almashinadi:

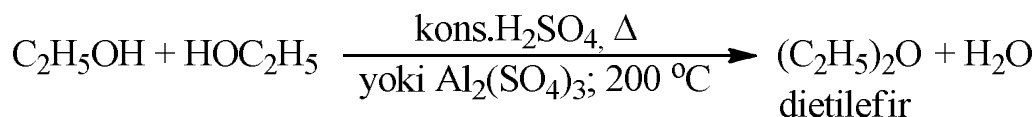


Reaksiya qaytar bo'lgani uchun uni amalga oshirishda spirtga quruq vodorod galogenid yuboriladi yoki spirt galogenid kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan suvni tortib oluvchi reagentlar ishtirokida qizdiriladi.

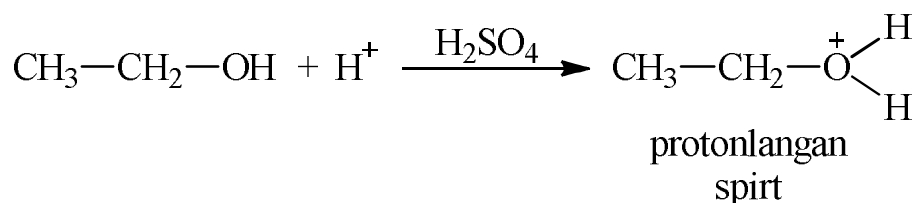
Degidratlanishi. Alkanollarga suvni tortib oluvchi moddalar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , $KHSO_4$, $CuSO_4$ va hokazo) ta'sir ettirilganda reaksiya haroratiga qarab, alkenlar yoki oddiy efirlar hosil bo'lishi mumkin. Degidratlanishi jihatidan spirtlar bir-biridan keskin farq qiladi. Uchlamchi spirtlar oson, ikkilamchi spirtlar qiyinroq, birlamchi spirtlar esa ancha qiyin degidratlanib, alkenlarni hosil qiladi. Shuning uchun spirtlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga qarab, degidratlanish reaksiyasi turli sharoitda o'tkaziladi:



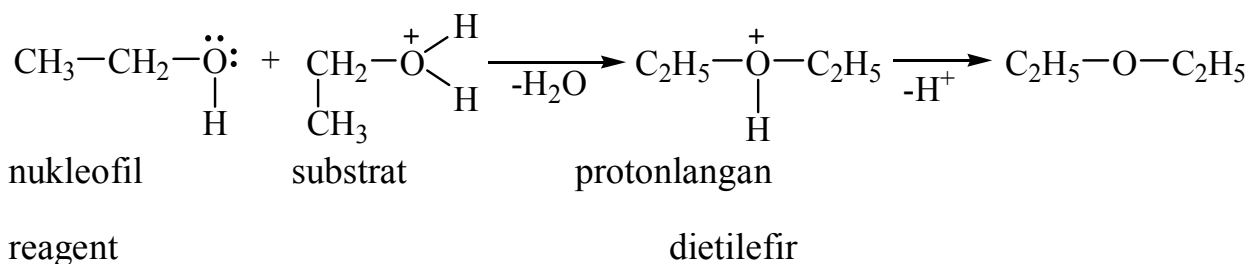
Agar reaksiyaga spirt mo'l miqdorda olinib, kons. H_2SO_4 bilan nisbatan past haroratda yoki kukunsimon suvsiz $Al_2(SO_4)_3$ bilan $200^{\circ}C$ da qizdirilsa molekulalararo degidratlanish borib, asosan oddiy efirlar hosil bo'ladi:



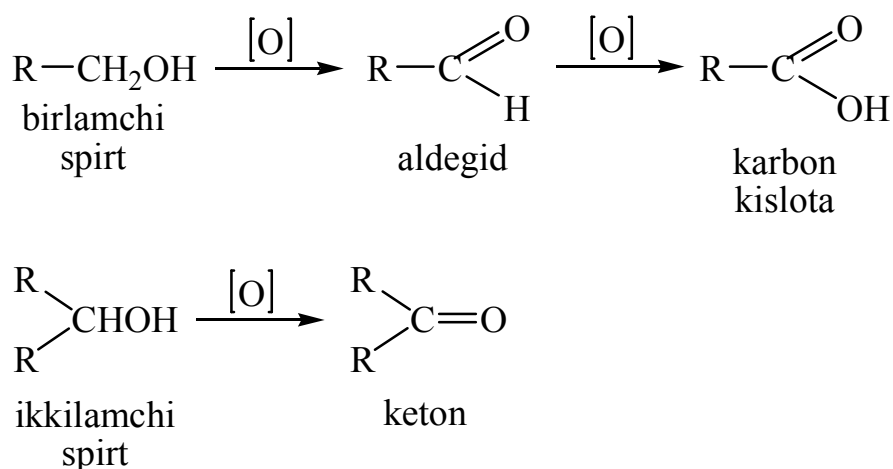
Oddiy efirning hosil bo'lishi nukleofil almashinish reaksiyasiga misol bo'lib, unda protonlangan spirt substrat, spirtning ikkinchi molekulasini esa nukleofil reagent hisoblanadi. Reaksiyada spirt kislota protonini biriktirib oladi va oksoniy ionini hosil qiladi:



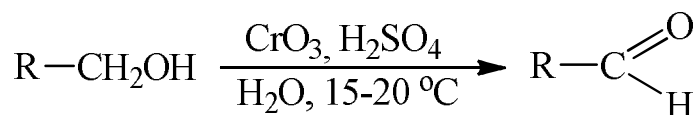
Spirtning ikkinchi molekulasini oksoniy ioni bilan quyidagicha ta'sirlashadi va oddiy efir hosil bo'ladi:



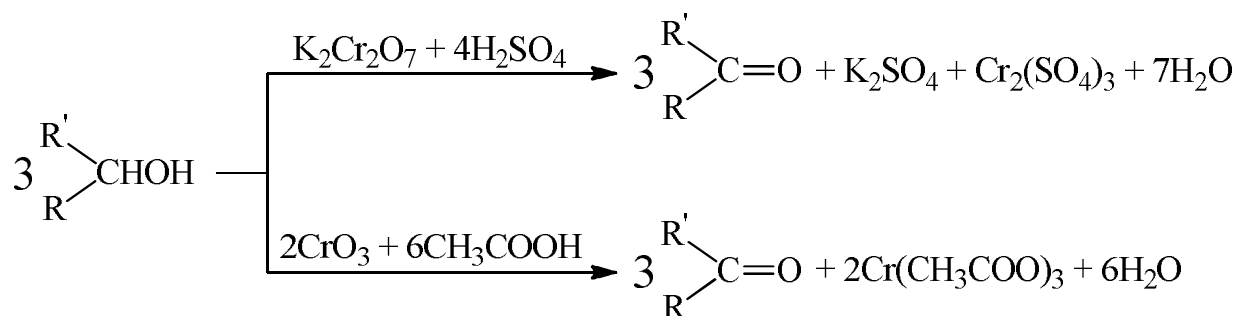
Oksidlanishi. Oksidlash uchun Cu yoki Zn katalizatorligida va 300-600°Cda havo kislorodi, shuningdek, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 , KMnO_4 va boshqa oksidlovchilar ishlatiladi. Birlamchi spirtlar oksidlanganda oldin aldegidlar, so'ngra karbon kislotalar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar hosil bo'ladi:



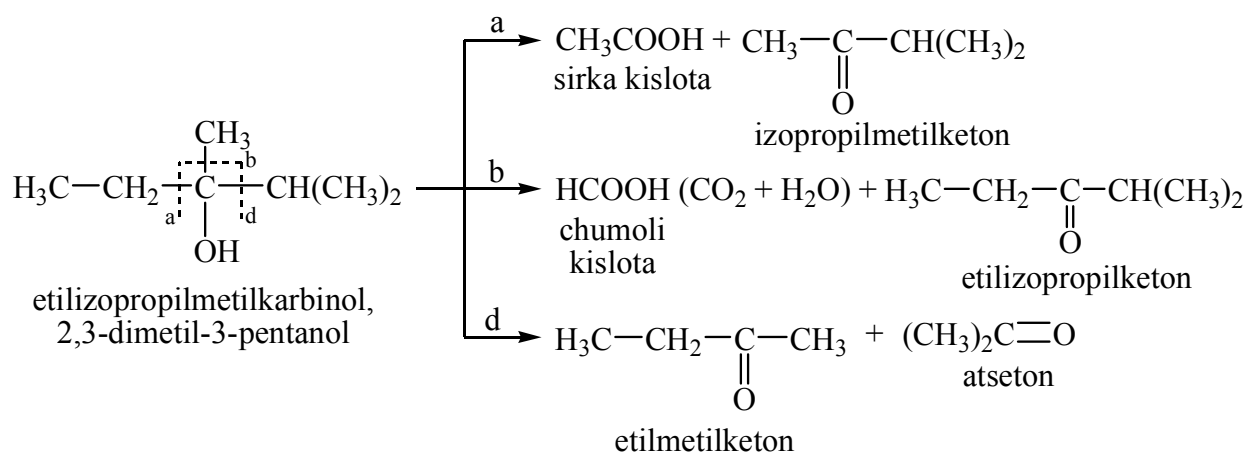
Birlamchi spirtlarni oksidlashda H_2CrO_4 yoki CrO_3 ning suyultirilgan sulfat kislotadagi eritmasi (**Jons reagenti**) ishlatiladi:



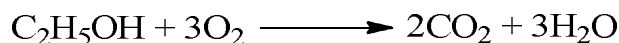
Ikkilamchi spirtlar oksidlovchilar ta'siriga nisbatan chidamli. Ular kaliy bixromatning suyultirilgan sulfat kislotadagi eritmasi yoki CrO_3 ning sirka kislotadagi eritmasi ta'sirida ketonlargacha oksidlanadi:



Uchlamchi spirtlar qiyin oksidlanadi. Bunda gidroksi guruhga yaqin turgan C—C— bog'lar iuzilib, oksidlangan uchlamchi spirtga nisbatan kam uglerod atomlari bor kislorodli birikmalar hosil bo'ladi:



Spirtlar to'liq oksidlanganda (yonganda) CO_2 va suv hosil bo'ladi:



7.5. Muhim vakillari

Metanol –kuchsiz spirt hidli, zaharli suyuqlik. Metanol formaldegid, dimetilamin, metilamin, murakkab efirlar, bo'yoqlar, dorivor moddalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Undan yuqori oktanli yonilg'i olinadi.

Organik sintezda metanol metillovchi agent (organik birikmaga metil guruhini kiritish uchun vosita) sifatida ishlatiladi.

Metanol – kuchli zahar. Ichganda uning kam miqdori (5-10 ml) ko‘rqiladi, 30 ml dan ko‘pi esa o‘ldiradi (ovqat hazm qilish traktida metanol formaldegid va chumoli kislotaqa aylanadi). Baxtsiz hodisalarning oldini olish maqsadida sanoatda va laboratoriyalarda u «**Metanol – zahar**» nomi bilan yuritiladi, kimyoviy laboratoriyalarda maxsus muhrlangan metall seyf va shkaflarda saqlanadi.

Etanol –o‘ziga xoshidli, rangsiz suyuqlik. Ulak, dori, bo‘yoq va atir-upa mahsulotlari ishlab chiqarishda, shuningdek, sintezlarda arzon erituvchi sifatida, sirka aldegid, sirkakislota, xloroform, xloral, dietil efir, karbon kislotalarning etil efirlari va boshqa moddalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Propanol-2 erituvchi sifatida, organik sintezda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Uning ko‘p miqdori atseton ishlab chiqarishga sarflanadi.

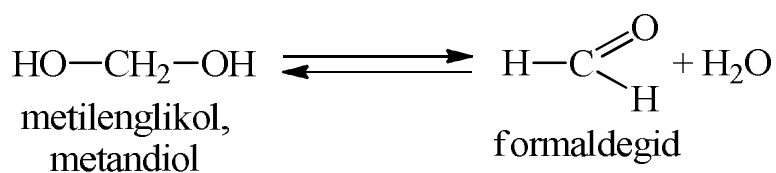
Butanol-1 uglevodlarni bijg‘itib etanol olishda qo‘shimcha mahsulot sifatida, shuningdek, propenni karbonillash (oksosintez) jarayonida hosil bo‘ladi. U lak-bo‘yoq sanoatida erituvchi sifatida, murakkab efirlar olishda ishlatiladi.

Amil spirtlar vaularning efirlari erituvchi sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

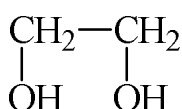
7.6. Ikki atomli spirtlar (glikollar yoki alkandiollar)

Glikollar alkanlarning turli uglerod atomlari bilan bog‘langan ikkita gidroksil guruhi bor hosilalaridir. Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Gidroksil guruhlari bitta uglerod atomi bilan bog‘langan ikki atomli spirtlar (gem-diollar) erkin holatda beqaror bo‘lib, suvni oson ajratadi, ya’ni degidratlanadi:

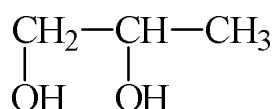


Glikollar ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



etilenglikol (R),

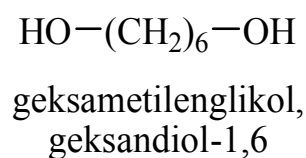
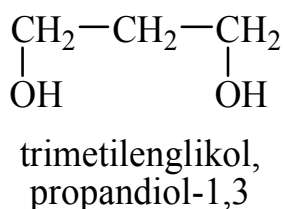
etandiol-1,2 (S)



propilenglikol (R)

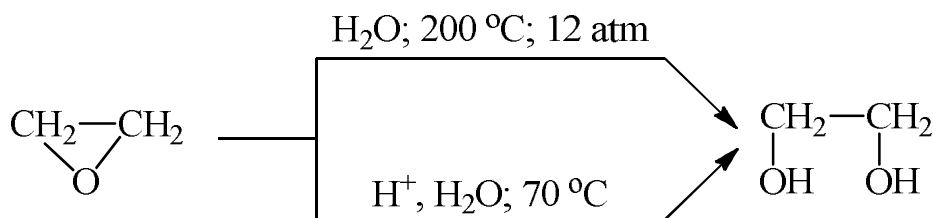
propandiol-1,2 (S).

OH – guruhlari zanjir chetida joylashgan glikollar quyidagicha nomlanadi:

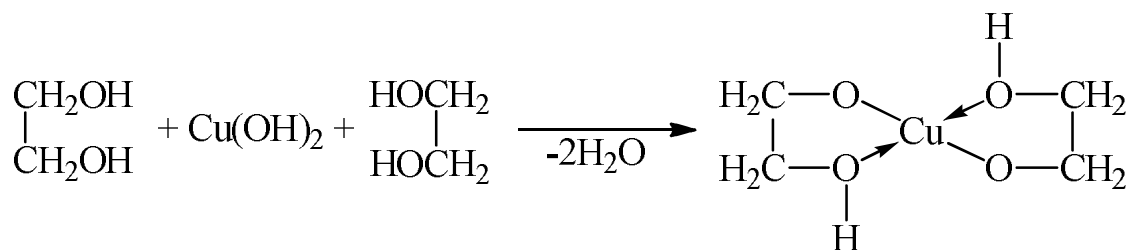


Glikollarning tuzilish izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi holatiga bog‘liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ tarkibli glikolning 6ta tuzilish izomeri (1,2- 1,3-, 1,4-, va 2,3- butan diollar, 3-metil-1,2-propan diol va 2-metil-1,3-propandiol) bor. Ularning tuzilish formulalarini o‘zingiz yozing.

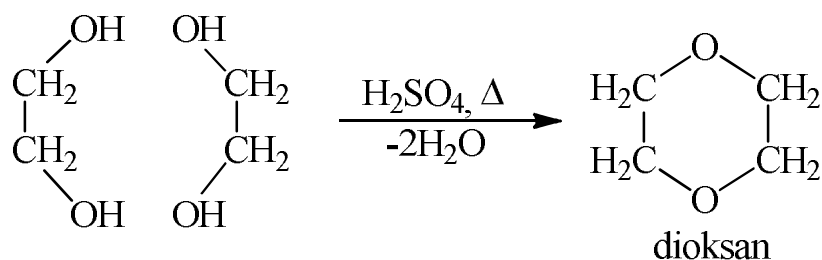
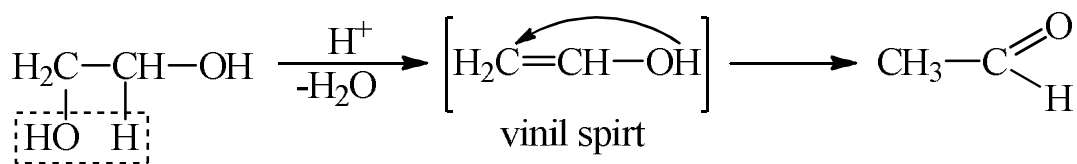
Glikollarning muhim vakili – etilenglikol sanoatda etilen oksidini neytral muhitda 200°C harorat va 12 atm bosimda gidrolizlash yoki **sulfat kislotaning suvdagi 0,5%li eritmasi bilan 70°C harorat va odatdagi bosimda gidroliz qilish bilan olinadi**. Har ikkala variantda reaksiya unumi 90%ga teng.



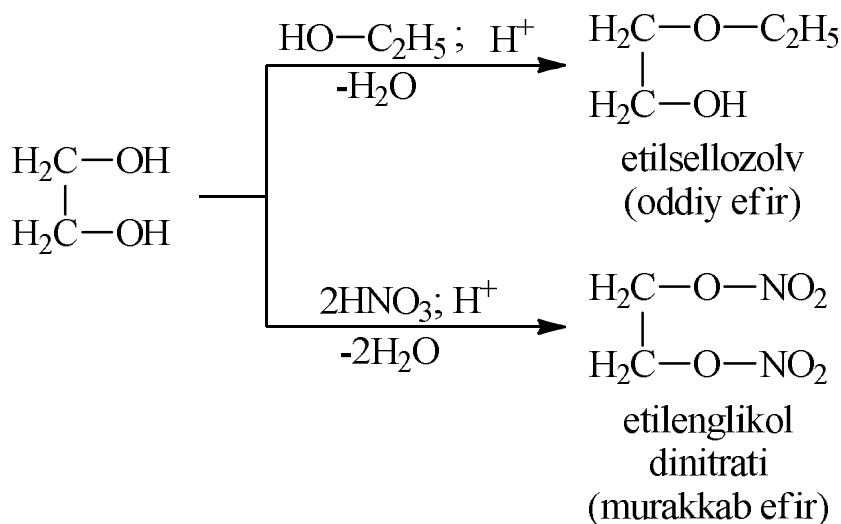
Glikollar bitta yoki ikkala gidroksil guruhi hisobidan alkanollarga xos deyarli barcha reaksiyalarga kirisha oladi. Vitsinal glikollar alkanollarga nisbatan kuchli OH – kislotalardir. Chunki gidroksil guruhlaridan birining –I- effekti ta’sirida ikkinchisidagi vodorod atomining harakatchanligi oshadi. Shuning uchun glikollar nafaqat faol metallar (Na, K, Mg, Al) ta’sirida glikolyat (alkogolyat)larga aylanadi, balki mis va boshqa ayrim polivalentli og‘ir metallarning gidroksidlari bilan reaksiyaga kirishib, chiroyli zangori rangli kompleks birikmalarni ham hosil qiladi:



Etilen glikolning kuchli kislotalar ishtirokida ichki molekulyar degidratlanishidan sirka aldegid, molekulararo degidratlanishidan esa halqali efir–dioksan hosil bo‘ladi:



Glikollarning spirtlar bilan reaksiyasidan oddiy efirlar, noorganik va organik kislotalar bilan reaksiyasidan esa murakkab efirlar hosil bo'ladi:

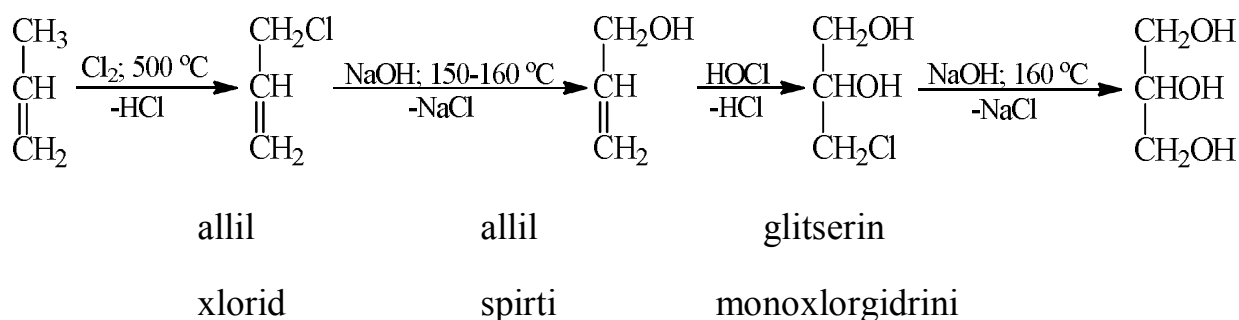


Etilen glikol – shirin ta'mli, hidsiz, suvda yaxshi eriydigan, qovushqoq suyuqlik bo'lib, uning katta miqdori lavsan va boshqa poliefir tolalar, erituvchilar (dioksan, glikolning oddiy efirlari) olishda sarflanadi. Etilenglikolning suv bilan aralashmasi pastharoratda (-75°C gacha) muzlaydi. Shuning uchun undan antifriz (radiatorlar uchun muzlamaydigan suyuqlik)lar tayyorlanadi.

7.7. Uch atomli spirtlar (alkantriollar)

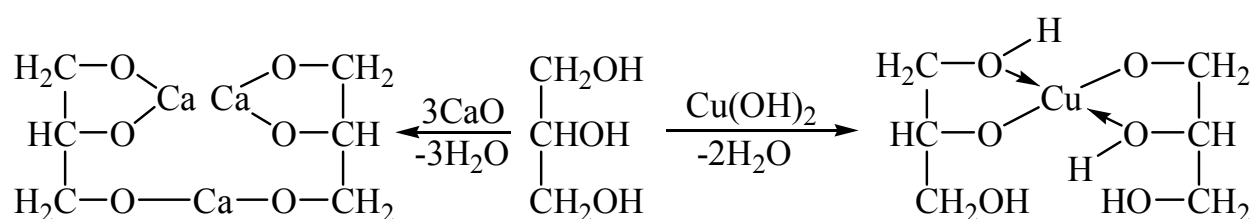
Uch atomli spirtlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$, muhim vakili glitserin (1,2,3-propantriol) $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Glitserin– shirin ta'mli, rangsiz, suvdayaxshi eriydigan, siropsimon suyuqlik bo'lib, yog' va moylar tarkibiga kiradi. U sanoatda propilendan quyidagi sxema bo'yicha olinadi:

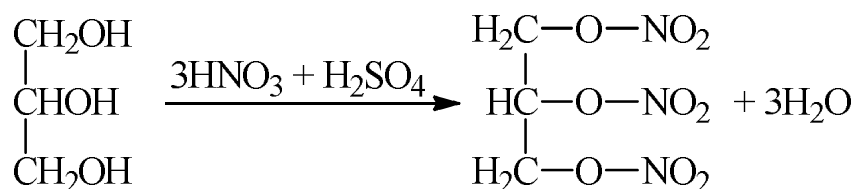


Glitserin yog'larni gidrolizlash (287-288-betlar) bilan ham olinadi.

Glitserin kimyoviy xossalari jihatidan etilenglikolga o'xshaydi. Ishqoriy metallar, metall oksidlari va og'ir metallarning gidroksidlari bilan glitseratlar hosilqiladi:



Glitseringa nitrolovchi aralashma ta'sir ettirilganda, nitrat kislotaning murakkab efiri – glitserintrinitrati hosil bo'ladi (Sabrero, 1847-y.):



Glitserin trinitrat (ko'pincha bu birikma nitroglitserin deb noto'g'ri nomlanadi)-suvda erimaydigan, lekin spirtda yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik. Uning spirtdagi 1%li eritmasi tibbiyotda tomirlarni kengaytiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

Glitserin plastmassalar ishlab chiqarishda, to'qimachilik, atir-upa, ko'pchilik va oziq-ovqat sanoatida, bosmaxona bo'yoqlari va portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. U antifrizlar, malhamlar va tormoz suyuqliklari tarkibiga kiradi.

Asosiy atamalar

Alkoksid-ion—alkogolyatlarning dissotsilanishida hosil bo'ladigan ion.

Birlamchi spirt— molekulasidagi gidroksi guruh birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

Jons bo'yicha oksidlash– spirtni CrO_3 ning suyultirilgan eritmasi bilan H_2SO_4 ning suyultirilgan eritmasida oksidlash.

Gem-diol– molekulasidagi ikkita gidroksi guruh bitta uglerod atomi bilan bog'langan beqaror birikma.

Ikkilam chispirt– molekulasidagi gidroksi guruh ikkilamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

Lokant– spirt molekulasidagi gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomi.

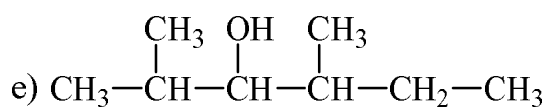
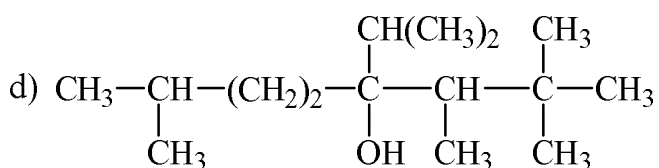
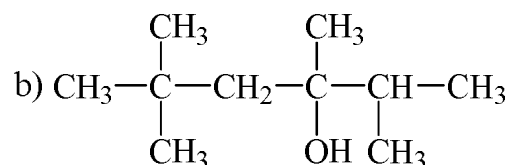
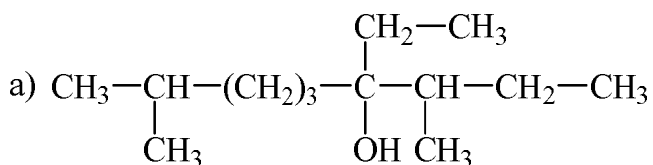
Uchlam chispirt–molekulasidagi gidroksi guruh uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

Ichki molekulyar degidratlanish– bir molekula spirtidan bir molekula suvning ajralishi.

Molekulalararo degidratlanish– ikki molekula spirtidan bir molekula suvning ajralishi.

Masala va mashqlar

1. Birikmalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:



2. Quyidagi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 3-metil-4-heptanol; b) 3-etil-2-metil-3-pentanol;

d) 2-metil-2-geksanol; e) dietilmetilkarbinol

3. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ tarkibli ikkilamchi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

4. $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{OH}$ tarkibli uchlamchi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

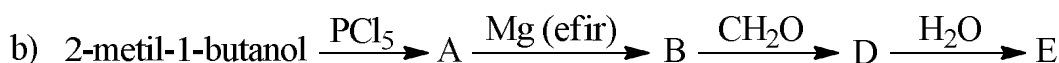
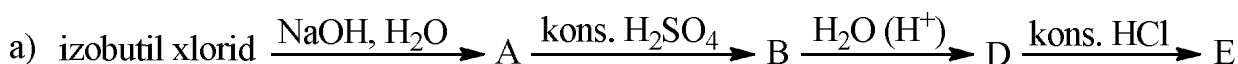
5.a) 2-metil-2-pentanol; b) uchlamchibutilsirt;

d) 3-metil-2-pentanol; e) 2,2,4,6-tetrametil-4-oktanol

olish uchun qaysi alkenlarni katalitik gidratlash kerak?

6. Propan va boshqa reagentlardan foydalanib: a) *n*-propil spirtini; b) izopropil spirtini sintez qiling. Bu reaksiyalarning borish sharoitlarini ko'rsating.

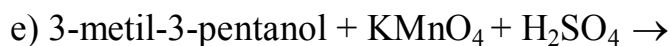
7. Quyidagi kimyoviy o'zgarishlar natijasida hosil bo'ladigan oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:



8. Molekulyar massasi 62 ga teng bo'lgan spirt CH_3MgI bilan reaksiyaga kirishganda 1,33 ml (n.sh.) gaz ajralib chiqdi. Spirt molekulasida nechta faol vodorod atomlari borligini va uning tuzilishini aniqlang.

9. Degidrogenlanganda aldegid, degidratlanganda 2-metil-1-buten, etilmagniy bromid bilan reaksiyaga kirishganda esa etan hosil qiladigan $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ tarkibli spirtning tuzilish formulasini aniqlang.

10. Glitserin va a) KHSO_4 (Δ); b) CH_3COOH (H_2SO_4 ishtirokida); d) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (H^+ ; 200°C); e) Na orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing va hosil bo'ladigan moddalarni nomlang.



Reaksiya tenglamalarini oxirigacha yozing va koeffitsientlarini tenglashtiring.

12. Etanolni glitserindan qanday farqlash mumkin? Javobingizni reaksiyalar tenglamalari bilan tasdiqlang.

13. Uchta metil guruhi bor $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ tarkibli glikol va uning izomerlari tuzilish formulalarini yozing.

14. Suvdan yengil va unda yaxshi eriydigan, rangsiz, suyuq A modda kons. H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda havodan yengil B gaz hosil bo'ldi. B bromvodorod bilan reaksiyaga kirishib og'ir suyuqlik D ni hosil qildi. A, B va D moddalarning formulalarini aniqlang. Reaksiyalar tenglamalarini yozing.

15. 25 g metanolning degidratlanishi 80%li unum bilan borganda hosil bo'ladigan oddiy efirning massasini hisoblang.

16. 18,4 g etanoldan 6,0 goddiy efir olindi. Degidratlash reaksiyasida mahsulotning unumini hisoblang.

17. Etanol, etilenglikol va glitserinning kislota xossalarini taqqoslang.

18. Glyukozadan olingan $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ tarkibli A birikma natriy bilan reaksiyaga kirishib, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$ birikmani, kons. H_2SO_4 bilan qizdirilganda esa C_2H_4 va $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ tarkibli ikkita moddani hosil qiladi. Bu moddalarning bittasi bromli suv va kaliy permanganat bilan reaksiyaga kirishadi. A birikma natriy dixromatning kislotali eritmasi bilan reaksiyaga kiritilganda $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ tarkibli uchuvchan birikmaga aylanadi. A birikmani nomlang va tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

19. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ tarkibli A birikma natriy bilan reaksiyaga kirishadi va oksidlanganida $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ birikmaga aylanadi. Anikons. H_2SO_4 bilan qizdirilganda $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ tarkibli yagona mahsulot hosil bo'ladi. A ning tuzilishini aniqlang va tegishli reaksiyalar sxemalarini yozing.

20. Alkanolning degidratlash mahsulotiga ortiqcha bromvodorod bilan ishlov berilganda 65,4 g (nazariy unumga nisbatan 75%) bromid olingan. O'shancha miqdor alkanolning natriy bilan reaksiyaga kirishganida esa 8,96 l (n.sh.) gaz ajraladi. Qanday alkanol reaksiyaga kiritilganligini aniqlang.

21. 30 g noma'lum tarkibli alkanolning molekulalararo degidratlanishidan 3,6 g (nazariy unumga nisbatan 80%) suv ajraldi. Molekulasida ikkita metil guruhi borligini inobatga olib, dastlabki alkanolning tuzilishini aniqlang.

22. Birlamchi alkanolga natriy ta'sir ettirganda 6,72 l (n.sh.) gaz ajraldi. Shuncha massali alkanolni degidratlaganda massasi 33,6 g alken hosil bo'ladi. Alkanolning molekulyar formulasini aniqlang.

23. 11,2 g alkenga kaliy permanganatning suvdagi eritmasidan ortiqcha ta'sir ettirib, 18 g simmetrik tuzilgan ikki atomli spirt olindi. Dastlabki alkenning tuzilishini aniqlang.

24. Hajmlari teng etilenglikol (zichligi 1,1 g/ml), etanol (zichligi 0,8 g/ml) va propion kislota (zichligi 0,99 g/ml) aralashtirildi. Shunday aralashmaning 10 grammi bilan reaksiyaga kirishadigan natriyning maksimal miqdorini aniqlang.

25. 10,6 g ko'p atomli spirtga 10 g natriy xloridning ortiqcha kons. H_2SO_4 bilan reaksiyasidan hosil bo'lgan xlorovodorod ta'sir ettirganda monoxlorli birikma hosil bo'ladi. Olinadigan gazlar aralashmasining zichligi oltingugurt oksidining zichligiga teng bo'lishi uchun monoxlorli hosilaning 1 l bug'iga etanol bug'idan qancha hajm qo'shish kerak?

26. 15,2 g ikkita alkanolalar aralashmasini 100%li unum bilan degidrogenlash uchun 24 g mis (II)-oksidi sarflandi. Hosil bo'lgan aralashmaga kumush oksidining ammiakdagi eritmasidan ortiqcha ta'sir ettirib, 86,4 g cho'kma olindi. Spirtlarning tuzilishini va ularning dastlabki aralashmadagi miqdorini aniqlang.

27. Ikkita noma'lum tuzilishli bir atomli spirtlar aralashmasini molekulalararo dehidratlaganda 10,8 g suv ajraldi va organik birikmalarning bitta sinfiga mansub uchta organik birikmaning teng molyar miqdordagi 36 g aralashmasi hosil bo'ldi (unum 100%). Dastlabki spirtlarning tuzilishini aniqlang.

28. 50 g bir atomli to'yingan spirtga kons. H_2SO_4 ta'sir ettirib, 67% unum bilan olingan gaz 1000 g kaliy permanganatning 5%li eritmasiga to'liq yuttirilganda 26,1 g cho'kma tushdi. Spirtning molekulyar formulasini aniqlang.

8. Aldegid va ketonlar

Molekulasida **karbonil (okso-)** guruh tutgan $>C=O$ birikmalarga **karbonilbirikmalar** yoki **oksobirikmalar** deyiladi. Oksobirikmalar to'yingan va to'yinmagan, ochiq zanjirli va halqali bo'lishi mumkin. Karbonil guruhining soniga qarab, ular monokarbonil, dikarbonil va polikarbonil birikmalarga bo'linadi.

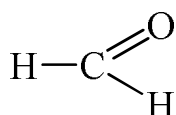
Monokarbonil birikmalarga aldegid va ketonlar kiradi.

To'yingan aldegidlar uglevodorod radikali bilan bog'langan aldegid guruhi – CHO ni tutgan birikmalardir. Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}-CHO$.

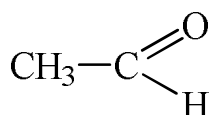
Ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan karbonil guruhi bor birikmalarga ketonlar deyiladi. To'yingan ketonlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$.

8.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

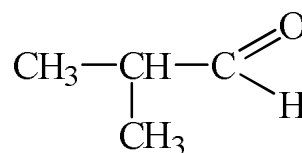
Aldegidlarning trivial nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli karbon kislotalar nomida gikislota so'zini aldegid so'zi bilan almashtirib hosil qilinadi:



chumoli
aldegid

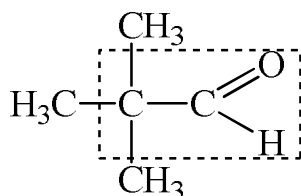


sirka
aldegid

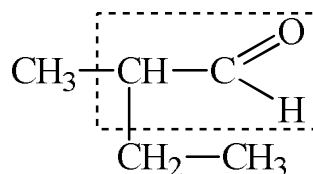


izomoy
aldegid

Ratsional nomenklaturada nisbatan murakkab aldegidlar sirka aldegidning hosilas ideb qaraladi:

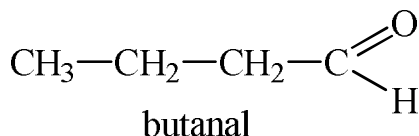


trimetilsirka aldegid

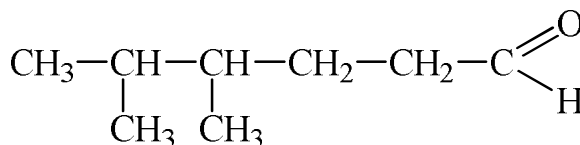


etilmetilsirka aldegid

Sistematik nomenklaturaga ko'ra aldegidlarning nomlari tegishli alkan nomiga **-al** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi:

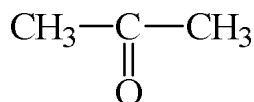


butanal



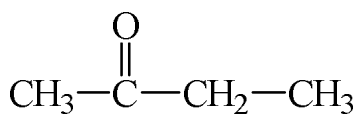
4,5-dimetilgeksanal

Ayrim ketonlarning trivial nomlari hozir ham ishlatiladi. Masalan:

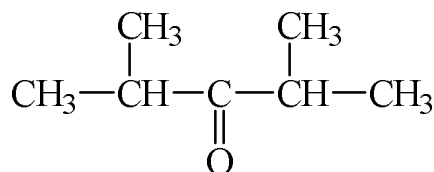


atseton

Ratsional nomenklaturaga binoan ketonlarning nomlari karbonil guruhi bilan bog'langan alkil radikallari nomiga keton so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:

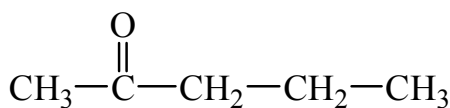


etilmetilketon

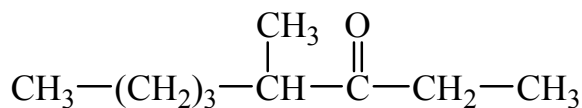


diizopropilketon

Sistematik nomenklaturaga ko'ra ketonlarning nomlari tegishli alkan nomiga **-on** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi va karbonilning zanjirdagi holati raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash karbonil zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi:



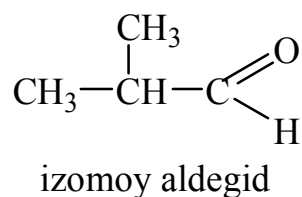
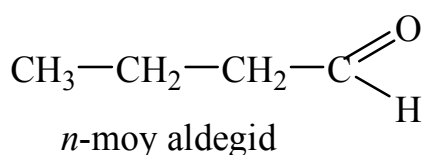
2-pentanon



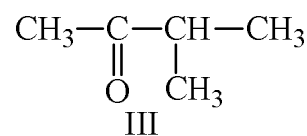
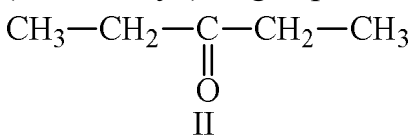
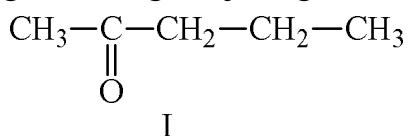
4-metil-3-oktanon

Aldegid guruhi doimo zanjir oxirida joylashganligi uchun, aldegidlarda holat

izomeriyasi bo'lmaydi. Ularning tuzilish izomeriyasi alkil radikalining tuzilishiga bog'liq. Bu radikal normal yoki izotuzilishli bo'lishi mumkin:



Ketonlarning izomeriyasi alkil radikallarining tuzilishi va karbonil guruhining zanjirdagi holatiga (metameriya) bog'liq. Masalan,

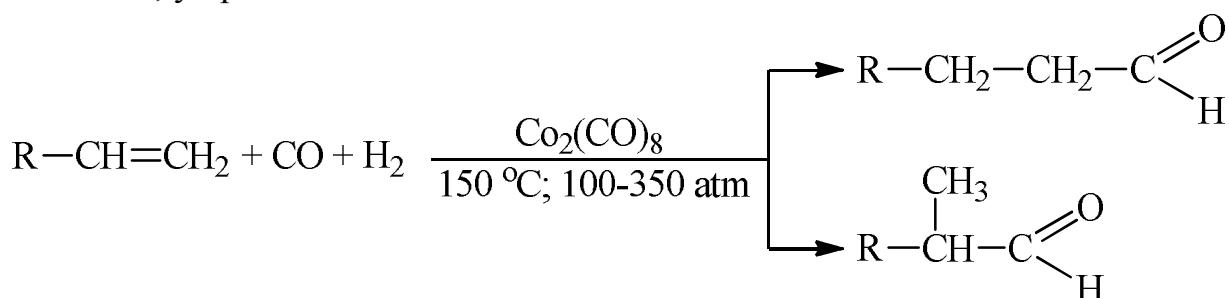


I va II izomerlar bir-biriga metamerdir.

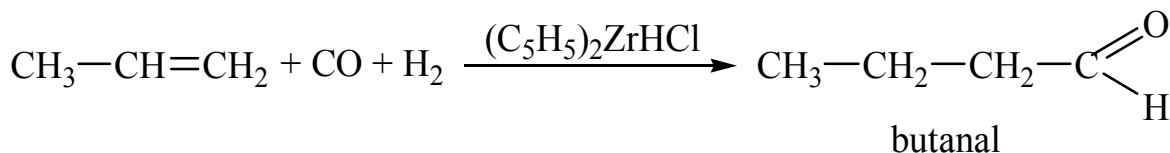
8.2. Olinish usullari

Spirtlarni oksidlash bilan olish. Alkinlarni gidratlash

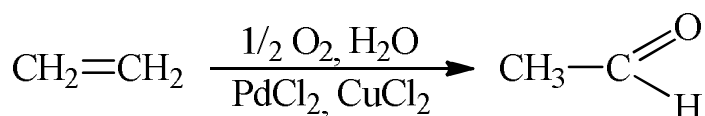
Alkenlarni gidroformillash (oksosintez). Sanoatda aldegidlar CO va H₂ ni alkenlarga to'g'ridan-to'g'ri birlashtirish (oksosintez) bilan olinadi. Reaksiya oktakarbonil dikobalt yoki boshqa gomogenmetall kompleksli katalizatorlar ishtirokida, yuqori harorat va bosimda olib boriladi:



Reaksiya disiklopentadiyenil sirkoniygidroxloridi (C₅H₅)₂ZrHCl katalizatorligida olib borilsa, asosan normal tuzilishli aldegid hosil bo'ladi:

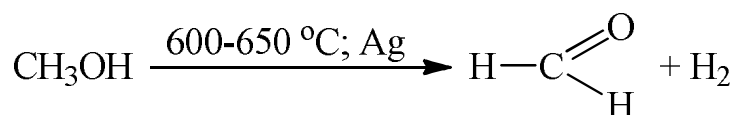


Alkenlarni PdCl₂ va CuCl₂ ishtirokida oksidlash. Bu usul bilan sanoatda etilendan ko'p miqdorda sirka aldegid olinadi. Etilenni oksidlash PdCl₂ va CuCl₂ning suvdagi eritmasida olib boriladi:

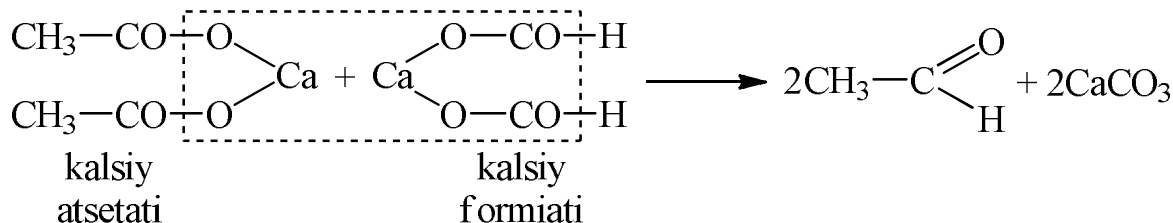


Bu usul atsetilenni gidratlash yoki etanolni katalitik degidrogenlash bilan sirka aldegid olishga nisbatan ancha katta ahamiyatga ega.

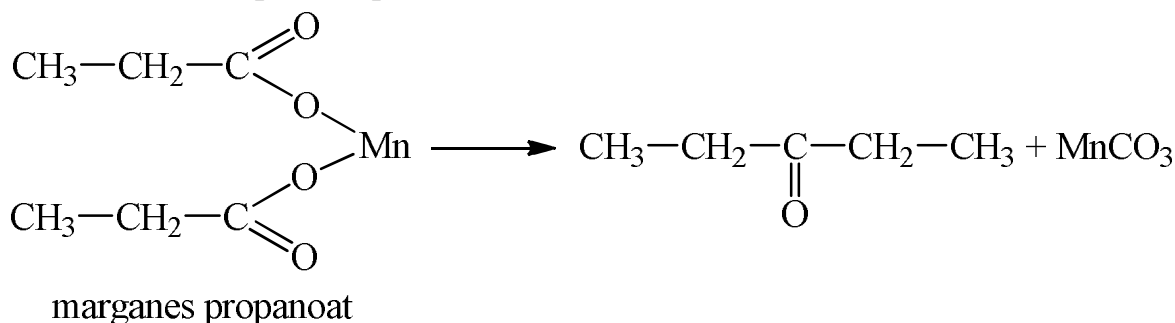
Formaldegid sanoatda metanolni katalitik degidrogenlash bilan olinadi:



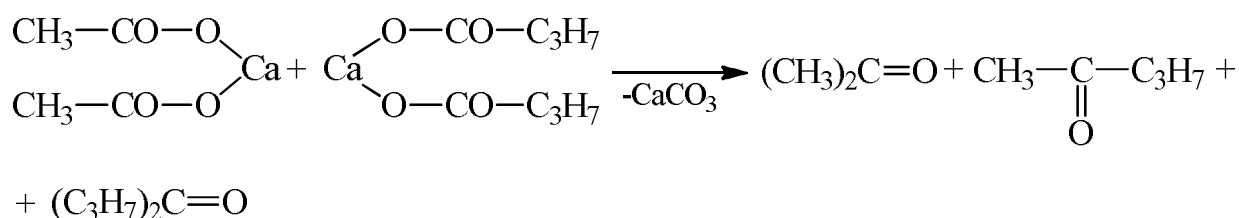
Karbon kislotalarning kalsiy, bariy, marganes yoki toriyli tuzlarini piroliz qilish bilan aldegid va ketonlarni olish mumkin. Masalan, chumoli va sirka kislota tuzlari aralashmasining pirolizi natijasida sirka aldegid hosil bo'ladi:



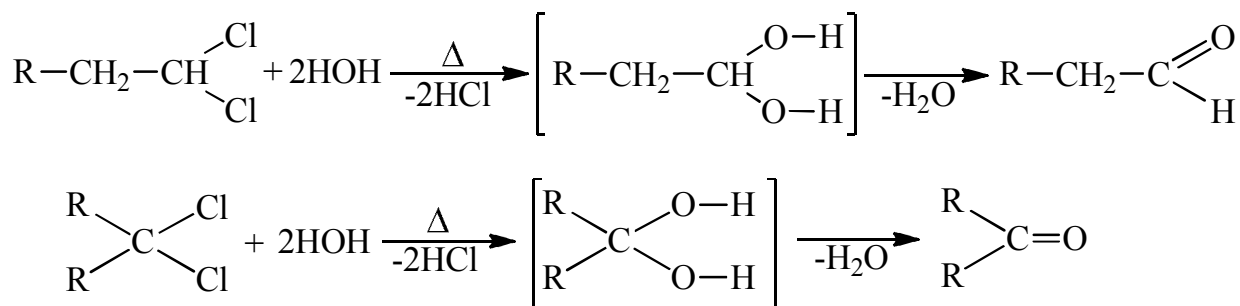
Molekulasida bir xil radikal tutgan simmetrik ketonlarni olishu chun bir xil karbon kislota tuzi piroliz qilinadi:



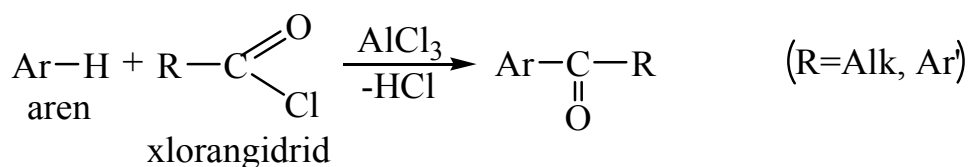
Ikki xil karbon kislota tuzi aralashmasi piroliz qilinganda uch xil keton hosil bo'ladi:



Digalogen alkanlarni gidrolizlash. Geminal digalogen alkanlarning gidrolizlanishi natijasida beqaror gem-diollar orqali aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:



Fridel-Krafts reaksiyasi. Sof aromatik va alkilarilketonlarni olish uchun Fridel-Krafts reaksiyasi qo'llaniladi:



8.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Chumoli aldegid odatdagi sharoitda oʻtkir hidli gaz, gomologik qatorning (12-jadval) oʻrtasida joylashgan aldegidlar oʻtkir hidli suyuqliklar, yuqori aldegidlar esa qattiq birikmalardir.

12-jadval

Baʼzi aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyligi

Birikma	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/ml
Formaldegid, metanal	H-CHO	-93	-21	0,82 (-20°Cda)
Atsetaldegid, etanal	CH ₃ -CHO	-123	21	0,78
Propionaldegid, propanal	CH ₃ -CH ₂ -CHO	-81	49	0,81
Moyaldegid, butanal	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	-99	76	0,82
Valerianaldegid, pentanal	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -CHO	-91	103	0,82
Kapronaldegid, geksanal	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -CHO	-57	131	0,83
Enantaldegid, geptanal	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -CHO	-45	155	0,85
Atseton	CH ₃ COCH ₃	-95	56	0,79
Butanon	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	-86	80	0,80
2-Pentanon	CH ₃ (CH ₂) ₂ COCH ₃	-78	102	0,81
2-Geksanon	CH ₃ (CH ₂) ₃ COCH ₃	-57	127	0,83
2-Geptanon	CH ₃ (CH ₂) ₄ COCH ₃	-36	151	0,82

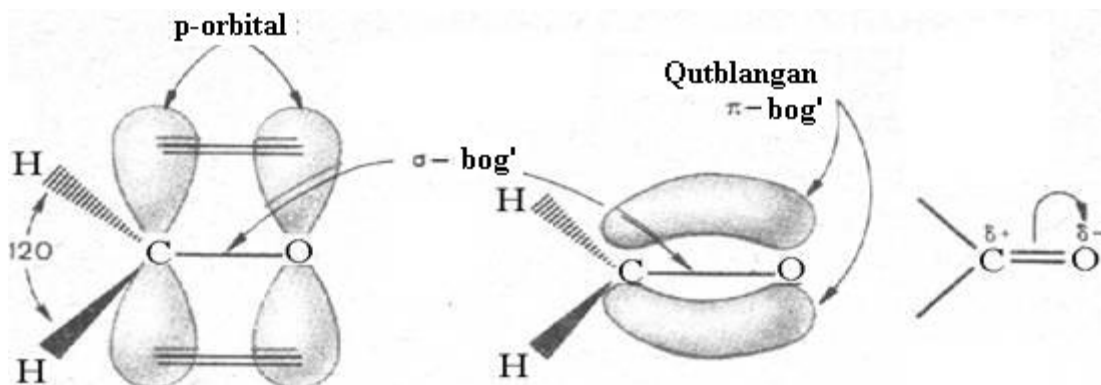
Atseton va uning gomologlari oʻziga xos hidli suyuqliklar, yuqori ketonlar esa qattiq moddalardir. Aldegid va ketonlarda molekulalararo vodorod bogʻlanish yoʻqligidan, ular tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Lekin, dipol-dipolli oʻzaro taʼsirlashuvlar borligi uchun, ularning qaynash harorati molekulyar

massasi yaqin bo'lgan alkenlar va boshqa uglevodorodlarnikidan bir muncha yuqori bo'ladi.

Aldegid va ketonlarni quyi vakillari suvda yaxshi eriydi. Molekulyar massaning oshishi bilan ularning suvda eruvchanligi kamayib boradi. Barcha aldegid va ketonlar organik erituvchilar (spirt, efir va boshqalar)da yaxshi eriydi.

Aldegid va ketonlarning xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karbonil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Karbonil guruhining uglerodi uchta boshqa atom bilan σ -bog'lar orqali bog'langan. Bu uchta σ -bog'ni hosil qilish uchun uglerod o'zining to'rtta valent elektronidan uchtasini (bitta s- va ikkita p-elektron) sarflaydi.

Kislorod, karbonil uglerodi va bu uglerod bilan bevosita bog'langan ikki atom, shuningdek, ular o'rtasidagi σ -bog'lar bir tekislikda joylashgan bo'lib, bog'larorasi burchak 120° ga yaqin. Uglerodning sarf bo'lmagan to'rtinchi elektron buluti gorizontall tekislikning usti va ostiga qarab perpendikulyar yo'nalgan. Kislorod atomi elektronlarining bulutlari ham bir-biriga nisbatan perpendikulyar holda joylashadi. Bu elektron bulutlaridan bittasi uglerod atomi bilan σ -bog' hosil qilishda ishtirok etadi. Ikkinchisi esa oldingi tekislikka perpendikulyar bo'lgan tekislikda uglerod atomi p-elektronining buluti bilan bir-birini qoplab, π - bog'ni hosil qiladi (26-rasm).

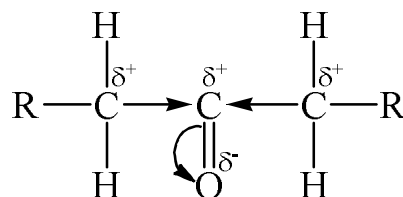
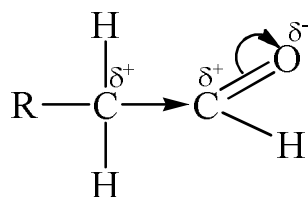


26-rasm. Chumoli aldegid molekulasiining elektron tuzilishi

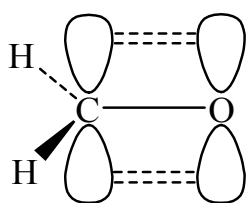
Shunday qilib, uglerod va kislorod qo'sh bog' bilan bog'lanadi.

Kislorodatomi elektron bulutini kuchli tortadi va o'zining atrofida elektron buluti zichligini oshiradi. Uglerod atomida esa zichlik kamayadi. Kislorod qisman manfiy, uglerod esa qisman musbat zaryadlanadi. Demak, aldegid va ketonlardagi uglerod bilan kislorod o'rtasidagi bog' kuchli qutblangan. Karbonil guruhining qutblanganligi molekuladagi qo'shni C-C va C-H bog'larga ham ta'sir qiladi. Karbonil guruh qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari (α -vodorodatomi)ning kimyoviy faolligini oshiradi. Chunki, qo'shni C-H

bog‘lar elektron bulutlari zichligining karbonil guruh tomoniga qarab siljishi natijasida karbonil uglerodi bilan unga qo‘shni uglerod o‘rtasidagi bog‘ 0,008 nm ga qisqaradi. C–H bog‘lar esa zaiflashib, α -vodorodlarning almashinishi osonlashadi:



Chumoli aldegidi molekulasidagi valent burchaklar va bog‘ uzunligi qiymatlari quyidagicha:



Bog‘ uzunligi, Å

C=O 1,203

C–H 1,101

Valent burchak, grad

H–C=O 121,8

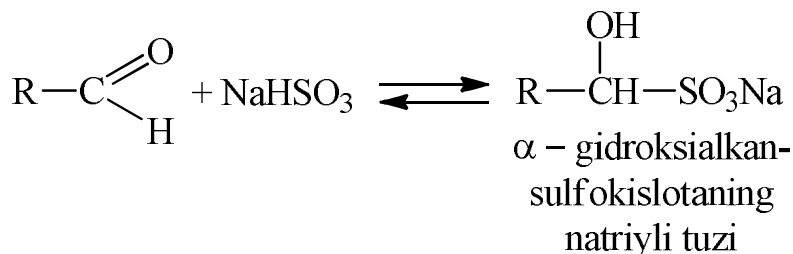
H–C–H 116,5

8.4. Kimyoviy xossalari

Ketonlar va ayniqsa aldegidlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo‘lgan birikmalardir. Ular uchun birikish, almashinish, polimerlanish, oksidlanish, kondensatlanish va boshqa reaksiyalar xos. Harakatchan α -vodorod atomi bo‘lmagan karbonil birikmalar [H–CHO, R₃C–CHO, R₃C–CO–C(CH₃)₃] ba’zi reaksiyalari bilan α -vodorod atomi bor aldegid va ketonlardan farqqiladi.

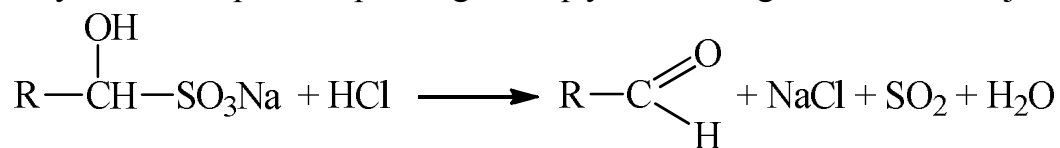
Karbonil guruhga nukleofil birikish reaksiyalari

Natriy gidrosulfitning birikishi. Aldegidlar va metilketonlar natriy gidrosulfitning suvdagi konsentrlangan (40%li) eritmasi bilan chayqatilganda gidrosulfitlihosilalar– α -gidroksialkan sulfokislotalarning tuzlari cho‘kmaga tushadi:



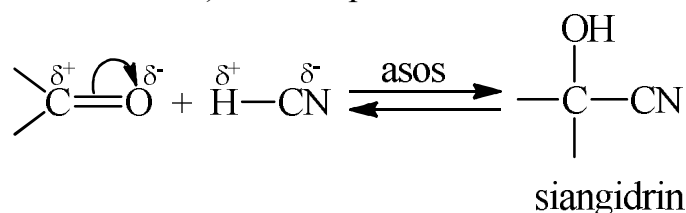
Bu reaksiya qaytar bo‘lib, muvozanatni o‘ngga siljitish, ya’ni birikish mahsuloti unumini oshirish uchun natriy gidrosulfit eritmasi mo‘l miqdorda olinadi.

Gidrosulfitli hosilalarning suvdagi eritmasiga suyultirilgan ma'dan kislotalar yoki natriy karbonat qo'shib qizdirilganda qaytadan aldegid va ketonlar ajraladi:



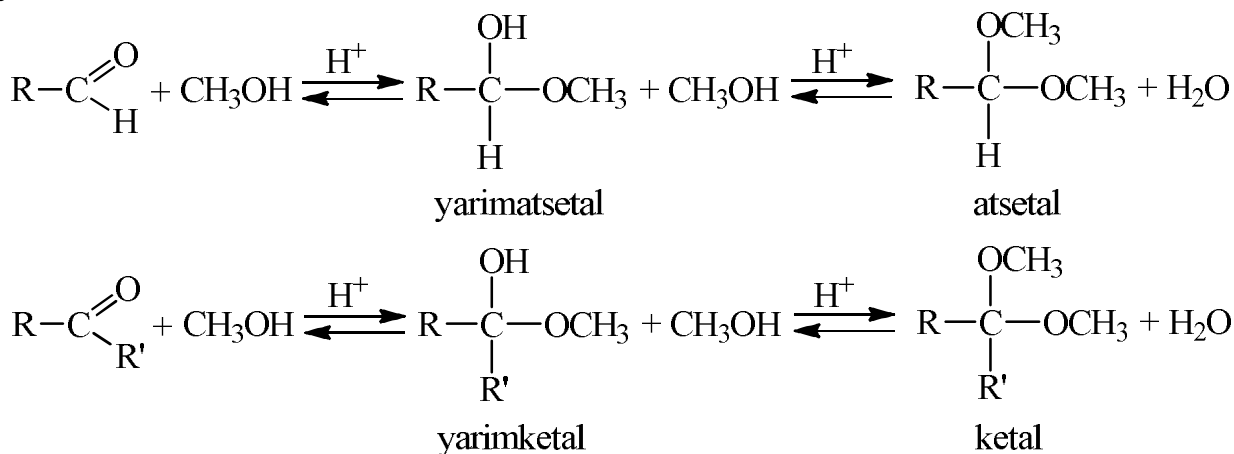
Gidrosulfitli hosilalar kristall moddalar bo'lganligi uchun aldegid va ketonlarni aralashmalardan ajratish va tozalashda ishlatiladi.

Vodorod sianidning birikishi. Aldegid va ketonlar asoslar (NaOH, H₂O, K₂CO₃, KCN, uchlamch iaminlar) katalizatorligida vodorod sianidni biriktirib, siangidrinlar (α-gidroksinitrillar)ni hosil qiladi:



Siangidrinlarda nitril guruhi borligi tufayli, ularni kislotaning suvdagi eritmasi bilan qaynatganda gidrolizlanib, α-gidroksi kislotalar yoki to'yinmagan kislotalarni hosil qiladi.

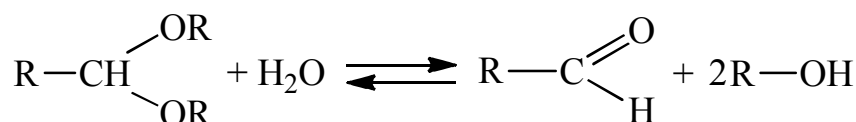
Spirtlarnin gbirikishi. Quyi birlamchi spirtlar (CH₃OH, C₂H₅OH, HOCH₂-CH₂OH) kislota va asoslar katalizatorligida aldegid va ketonlar bilan ikki bosqichda reaksiyaga kirishadi. Dastlab, aldegidga bir mol spirtning birikish mahsuloti – **yarim atsetal**, so'ngra esa yarim atsetal gidroksi guruhining alkilash mahsuloti –**atsetal** hosil bo'ladi. Ketonlar reaksiyaga kiritilganda tegishli ravishda yarim ketal va ketal hosil bo'ladi:



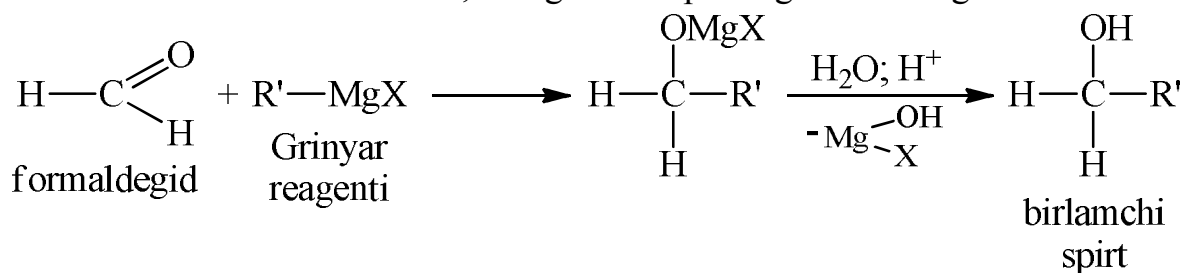
Yarim atsetal va yarim ketallar ikki atomli spirtlar (gem-diollar)ning monoefirlaridir. Ular beqaror birikmalar bo'lib, spirtni osongina ajratadi va dastlabki aldegid va ketonlarni hosil qiladi.

Atsetallar va ketallar ikki atomli spirtlar (gem-diollar)ning diefirlari hisoblanadi. Atsetallar suvda yomon eriydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar

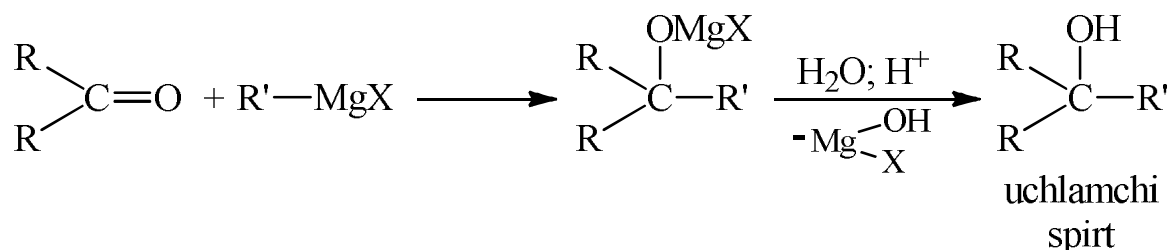
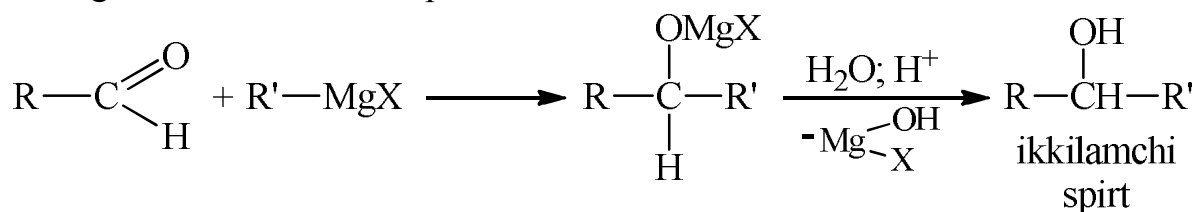
bo‘lib, suyultirilgan ma‘dan kislotalar bilan qizdirilganda spirt va aldegidga gidrolizlanadi:



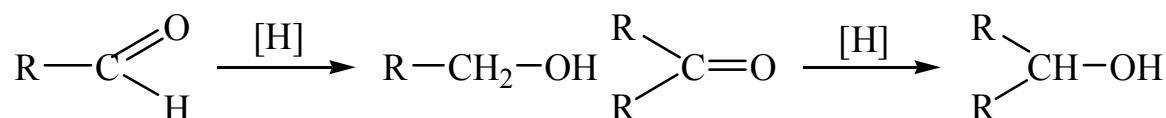
Grinyar reaktivlarining birikishi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni sintez qilish uchun qo‘llaniladigan bu reaksiyada oldin magniyning aralash alkoksidlari hosil bo‘ladi, so‘ngra ular spirtlargacha oson gidrolizlanadi:



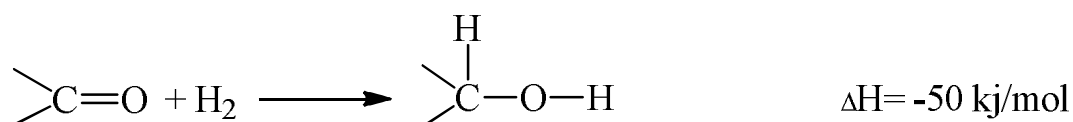
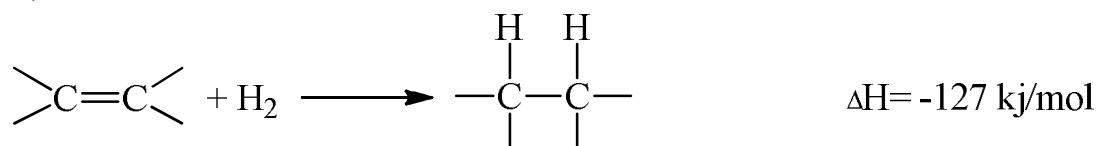
Bu reaksiyaga boshqa aldegidlar kiritilsa ikkilamchi spirtlar, ketonlar kiritilganda esa uchlamchi spirtlar hosil bo‘ladi.



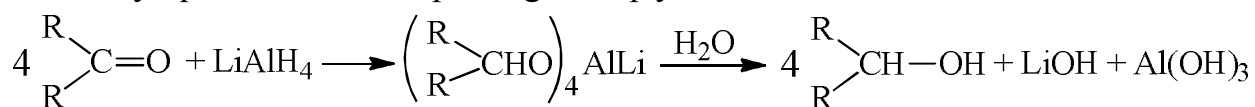
Qaytarilishi. Katalizatorlar (Ni, Pt, Pd, Co) ishtirokida qaytarilganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan ikkilamchi spirtlar hosil bo‘ladi:



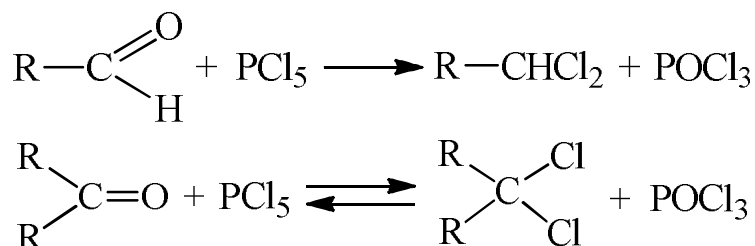
Karbonil birikmalarni gidrogenlash alkenlarni gidrogenlashga nisbatan qiyin kechadi. Chunki C=C bog‘ga nisbatan C=O bog‘ qisqa, uning energiyasi (710 kJ/mol) esa kattadir:



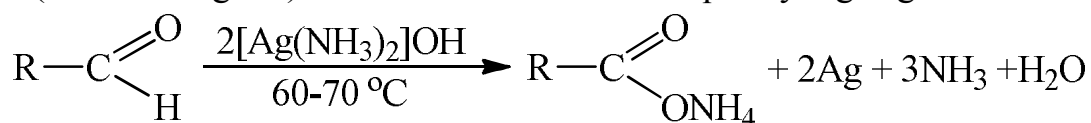
Metallarning gidridlari (LiAlH_4 va NaBH_4) ta'sirida ham aldegid va ketonlar oson va yuqori unum bilan spirtlargacha qaytariladi:



Almashinish reaksiyalari. Aldegid va ketonlar fosfor va oltingugurt galogenidlari bilan reaksiyaga kirishganda karbonil guruh kislorodi ikki atom galogenga almashinib, geminal digalogenli birikmalar hosil bo'ladi. Bu reaksiyalarda reagent sifatida ko'pincha PCl_5 ishlatiladi:

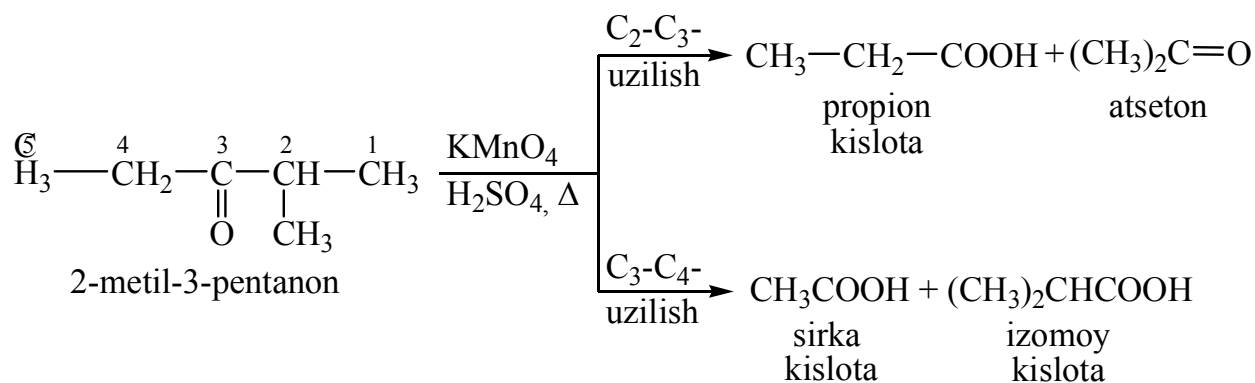


Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar KMnO_4 ning suyultirilgan eritmasi, CrO_3 ning H_2SO_4 dagi eritmasi, H_2O_2 , Ag_2O va peroksi karbon kislotalar ta'sirida karbon kislotalargacha oson oksidlanadi. Ular kumush oksidning ammiakdagi eritmasi (Tollens reagenti) ta'sirida ham oksidlanish qobiliyatiga ega:



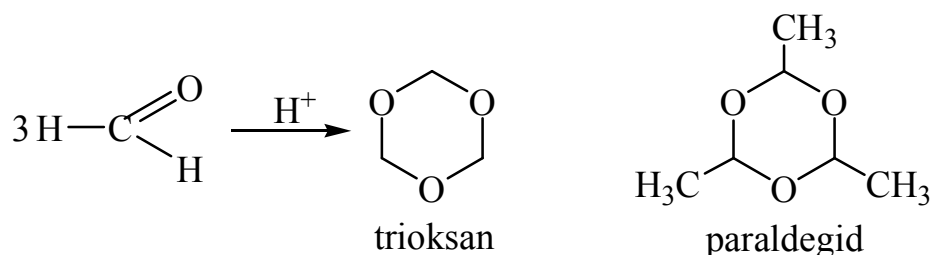
Ajralgan kumush probirka devorlarida ko'zguga o'xshash qavatni hosil qiladi («kumush ko'zgu» reaksiyasi). Bu reaksiya aldegidlarni sifat jihatdan aniqlashda foydalaniladi.

Ketonlarni oksidlash qattiq sharoitda (kislotali va ishqoriy muhitda kuchli oksidlovchilar ta'sirida) $\text{C}-\text{C}$ bog'larining uzilishi bilan boradi. Bunda ketonlarning uglerod zanjiri karbonil guruhining har ikkala tomonidan uzilib, karbon kislotalar yoki karbon kislota va ketonlar aralashmasi hosil bo'ladi:

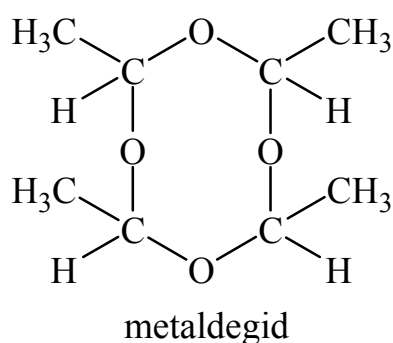


Aldegidlarning siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari. Formaldegid oligomer va polimer, boshqa aldegidlar esa halqali trimer va

tetramerni hosil qilish qobiliyatiga ega. Formaldegid suyultirilgan kislotalar ta'sirida trimerlanib, halqali trioksimetilen(trioksan)ni, sirka aldegidni esa paraldegidni hosil qiladi.



Sirka aldegidning ozroq sulfat yoki xlorid kislota ishtirokida 0°Cdan past haroratda tetramerlanishidan qattiq metaldegid (qattiq yonilg'i sifatida ishlatiladigan «qattiq spirt») hosil bo'ladi:



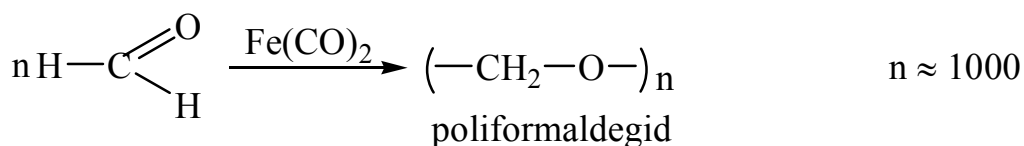
Formaldegidning suvdagi 40%li eritmasi (formalin) suv hammomida bug'latilganda yoki uzoq vaqt turganda, paraformaldegid (paraform) cho'kmaga tushadi:



Paraformdan sintezlarda gazsimon formaldegid o'rnida foydalaniladi.

Suyultirilgan ma'dan kislotalar ishtirokida qizdirilganda trioksan va paraform depolimerlanib formaldegidga, paraldegid va metaldegid esa sirka aldegidga aylanadi.

Quruq gazsimon formaldegid temirkarbonili katalizatorligida polimerlanib, poliformaldegidga aylanadi:

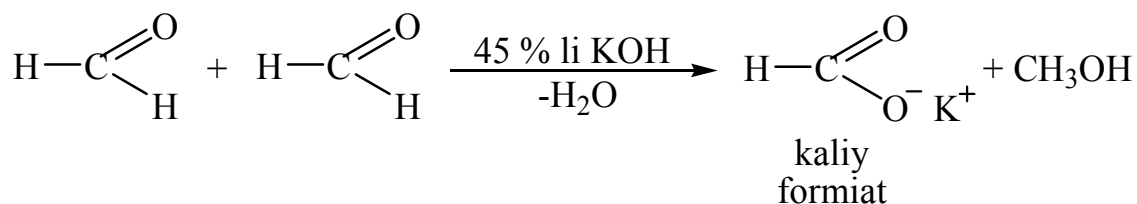


Poliformaldegid 185°C da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, odatdagi sharoitda hechbir erituvchida erimaydi. U sintetik tolalar va turli buyumlar (quvurlar, mashinalarning detallari va hokazo) tayyorlashda keng ishlatiladi.

Ketonlar oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi.

Kannitssaro reaksiyasi. Harakatchan α-vodorodlari yo'q aldegidlar [H—CHO, (CH₃)₃C—CHO, C₆H₅—CHO] ishqorning suvdagi konsentrlangan eritmasi

ta'sirida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishib, spirt va karbon kislota tuzining ekvimolekulyar aralashmasini hosil qiladi:



Kannitssaro reaksiyasida aldegidning bir molekulasini spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasini esa karbon kislota gacha oksidlanadi.

8.5. Muhim vakillari

Chumoli aldegid suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli gaz bo'lib, sanoatda metanolni katalitik degidrogenlash va metanni havo kislorodi bilan katalitik oksidlab olinadi. U organik sintezda gidroksimetil (HOCH_2), xlorometil (ClCH_2) va aminometil (H_2NCH_2) guruhlarini kiritishda, fenol-formaldegid, karbamid va boshqa sintetik smolalar, bo'yoq, farmatsevtik preparatlar, sintetik kauchuklar, portlovchi moddalar va hokazolarni ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Sirka aldegid $20,8^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, suvda va ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. U sanoatda atsetilenni katalitik gidratlash, etanolni katalitik degidrogenlash hamda etilenni PdCl_2 va CuCl_2 ishtirokida oksidlash bilan olinadi. U sirka kislota, peroksi sirka kislota, butadiyen, pentaeritrit va boshqa muhim birikmalarni olishda qo'llaniladi.

Atseton suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda propendan olinadi. U erituvchi sifatida (ayniqsa, nitroselluloza, atsetilselluloza va atsetilenni eritishda) keng ishlatiladi. Organik sintezda undan keten, izopren, mezitiloksidi va hokazolar olinadi.

Asosiy atamalar

Aldegid— $\text{R}-\text{CHO}$ yoki $\text{Ar}-\text{CHO}$ umumiy formulali, formil guruhi bor birikma.

Atsetal—gem-efir, ikki molekula spirtning aldegid bilan birikish mahsuloti.

Geminal digalogenalkan— molekulasidagi ikkita galogen atomi bitta uglerod atomi bilan bog'langan digalogen alkan.

Gidroksinitril (siangidrin) —bir molekula vodorod sianidning aldegid yoki keton karbonil guruhiga birikish mahsuloti.

Fridel-Krafts bo'yicha atsillash– AlCl_3 yoki Lyuisning boshqa kislotalari katalizatorligida aren va atsilxloridlardan atsilalmashingan aromatik birikmaning olinishi.

Kannitssaro reaksiyasi– α -C-atomi bilan bog'langan vodorodi yo'q ikki molekula aldegidan spirt va karbon kislotatuzining hosil bo'lish reaksiyasi.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 3,4-dimetilgeptanal; b) diizobutylketon; d) 2,6-dimetil-4-geptanon; e) 4-izopropiloktanal

2. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ tarkibli izomeraldegid va ketonlarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

3. Bosh zanjirida beshta uglerod atomi bor $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ tarkibli izomeraldegidlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

4. a) izomoyaldegid; b) metiletilketon; d) trimetilsirka aldegid;
e) 3,4-dimetil-2-pentanoni olish uchun qaysi spirlarni katalitik degidrogenlash kerak? Reaksiyalar tenglamalarini yozing va ularning borish sharoitini ko'rsating.

5. a) 1-butenga; b) 1-pentenga; d) 1-geptenga CO va H_2 to'g'ridan-to'g'ri birikishi (okso sintez)dan qanday aldegidlar hosil bo'ladi?

6. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring. Bu reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating:

- a) 2-xlorpropan → propanal
- b) atsetilen → 2-butanon
- d) izobutilen → izomoyaldegid
- e) propen → propanal

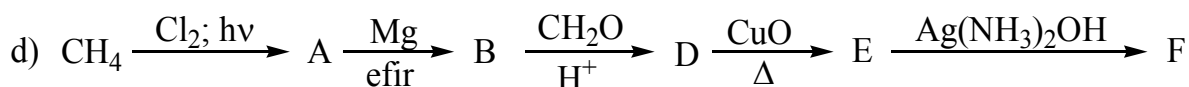
7. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ tarkibli modda kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi, PCl_5 ta'sirida $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ tarkibli birikmani, katalitik qaytarilganda esa 1-butanolni hosil qiladi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.

8. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring. Bu reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating:

- a) butanal → 2-pentanol
- b) propanal → 2-pentanol
- d) 2-butanon → 2-metil-2-butanol
- e) formaldegid → 1-butanol

9. Atsetilen va boshqa reaktivlardan metiletilketonni sintez qiling.

10. Etanoldan 3-geksanonni sintez qiling.
11. Etanol va noorganik reaktivlardan 2-metil-3-pentanonni sintez qilish sxemasini tuzing.
12. Massasi 19,3 g bo'lgan sirka va propionaldegidlari aralashmasi katalitik gidrogenlanganda 8,06 l (n.sh.) vodorod sarf bo'ldi. Dastlabki aralashmadagi sirka aldegidning massa ulushini (%) aniqlang.
13. Etilenni 5,6 l (n.sh.) kislorod bilan oksidlaganda hosil bo'ladigan sirka aldegidning massasini hisoblang.
14. Uchta kavsharlangan ampulada uch xil gaz (butan, propan va formaldegid) bor. Qaysi ampulada qanday gaz borligini aniqlang. Zarur reaksiyalar tenglamalarini keltiring.
15. Aldegid va 1-propanolning 1,17 g aralashmasiga 5,8 g kumush oksidining ammiakdagi eritmasidan qo'shib, sekin qizdirildi. Tushgan cho'kma filtrlandi va reaksiyaga kirishmagan kumush oksidini massasi 2,87 g gateng bo'lgan kumush xloridiga aylantirildi.
- Dastlabki aralashmada aldegid va spirtning molyar nisbati 3:1 ga tengligini hisobga olib, aldegidning tuzilishini aniqlang.
16. Vodorodga nisbatan zichligi 4,5 ga teng bo'lgan formaldegid va vodorod aralashmasini kelli katalizator ustidan o'tkazilib, 0°C ga cha sovutilgandan so'ng vodorodga nisbatan zichligi 3 ga teng bo'ldi. Reaksiya mahsulotining unumini hisoblang.
17. 28,2 g fenol kislota ishtirokida ortiqcha formaldegid bilan qizdirilganda 5,116 g suv hosil bo'ldi. Fenol reaksiyaga to'liq kirishgan va polikondensatlanish faqat chiziqsimon borgan deb hisoblab, olingan yuqori molekulyar reaksiya mahsulotining o'rtacha molekulyar massasini aniqlang.
18. 17,8 g chumoli va sirka aldegidlar aralashmasini tegishli spirtlarga katalitik gidrogenlash uchun 11,2 l (n.sh.) vodorod sarf bo'ldi. Aldegidlar aralashmasi tarkibini (massa bo'yicha % larda) aniqlang.
19. Qaysi reaksiyalar yordamida 1-butanoldan butanon olish mumkin?
20. $C_4H_8Cl_2$ tarkibli, tuzilishi noma'lum birikmani natriygidroksidining suvdagi eritmasi bilan qizdirib, A organik modda olindi. A ni mis(II)-gidroksid bilan oksidlaganda $C_4H_8O_2$ tarkibli B birikmaga aylandi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.



Aylanishlarni amalga oshiring. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.

9. Monokarbon kislotalar

Molekulasida karboksil guruhi – COOH bor birikmalarga karbon kislotalar deyiladi.

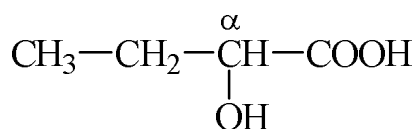
Karbon kislotalar molekulasidagi karboksil guruhining soniga ko‘ra bir, ikki va ko‘p asosli, uglevodorod radikalining tuzilishiga ko‘ra ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to‘yingan va to‘yinmagan bo‘ladi.

Bir asosli to‘yingan karbon kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}-COOH$ yoki $C_nH_{2n}O_2$.

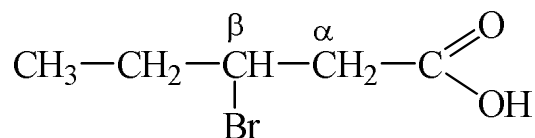
9.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ba’zi karbon kislotalar birinchi marta ajratib olingan tabiiy manbaning nomi bilan yuritiladi. Masalan, chumoli kislota $H-COOH$ qizil chumolidan, sirk kislota CH_3-COOH sirkadan, *n*-moy kislota $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ sigir moyidan, valerian kislota $n-C_4H_9-COOH$ valerian o‘simligining ildizidan, kapron kislota $n-C_5H_{11}-COOH$ (kapra - echki) echki yog‘idan ajratib olingan. Bu trivial nomlar hozir ham keng qo‘llaniladi.

Almashingan karbon kislotalarning trivial nomlarida o‘rinbosarlar α , β , γ , δ va hokazo grek harflari bilan belgilanadi:

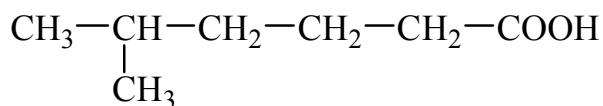
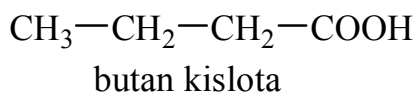


α -gidroksimoy kislota



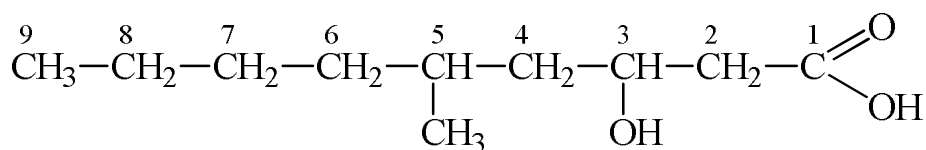
β -bromvalerian kislota

Sistematik nomenklaturada to‘yingan monokarbon kislotalarning nomlari tegishli alkanning nomiga kislota so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi. Bosh zanjirni raqamlash karboksil uglerodidan boshlanadi:



5-metilgeksan kislota

Almashingan karbon kislotalarni nomlashda karboksil guruhi bor eng uzun zanjir tanlanadi:



3-gidroksi-5-metilnonan kislota

To'yingan monokarbon kislotalarning izomeriyasi aldegidlar izomeriyasiga o'xshash bo'lib, karboksil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq.

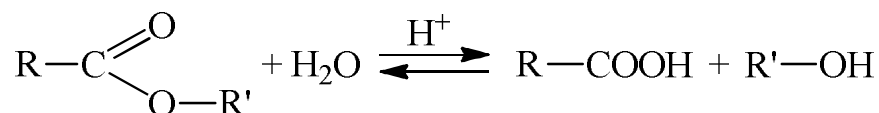
Gomologik qatorning (13-jadval) birinchi uchta vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar)ning izomeri yo'q. Moy kislotaning ikkita (moy va izomoy), valerian kislotaning esa to'rtta (pentan, 2-metilbutan, 3-metilbutan va 2,2-dimetilpropan kislotalar) izomeri bor.

Moy va valerian kislotalar izomerlari tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

9.2. Olinish usullari

To'yingan monokarbon kislotalar va ularning hosilalari (ayniqsa, murakkab efirlari) tabiatda keng tarqalgan.

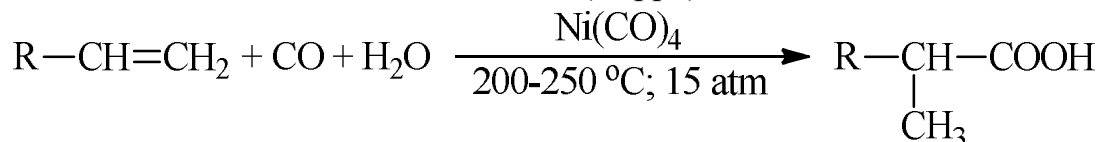
Murakkab efirlar gidroliz qilinganda karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Shunga qaramay, karbon kislotalar asosan sintetik usullar bilan olinadi.

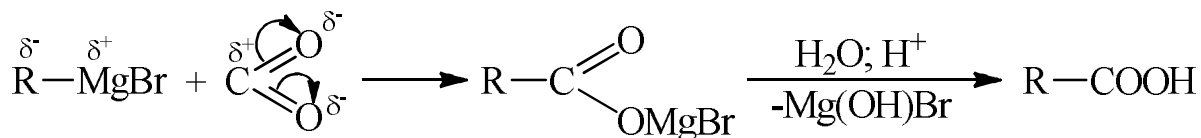
Oksidlanish reaksiyalari. Ko'pchilik organik moddalar (alkanlar, alkenlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar) oksidlanishining oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi (I, III, VIII va XI -boblarga qarang).

Alkenlarni karbonillash. Alkenlar nikel tetrakarbonili ishtirokida, yuqori harorat va bosimda CO va suvni biriktiradi (Reppe):



Bu usul bilan sanoat miqyosida karbon kislotalar olinadi.

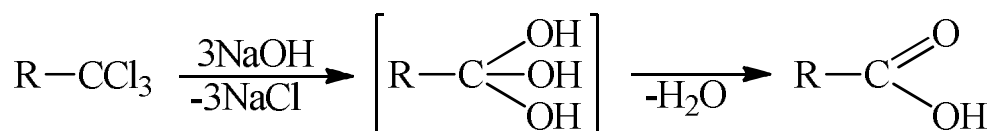
Grinyar reaktivlarini karboksillash:



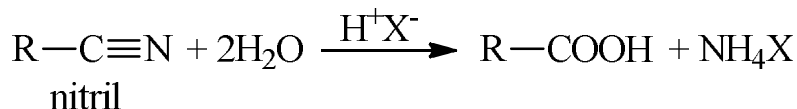
Alkanollarni karbonillash. Sanoat ahamiyatiga molik bu reaksiya kobalt-tetrakarbonilgidridi katalizatorligida boradi:



Uchta galogen atomi bitta uglerod atomi bilan bog'langan alkanlarning hosilalarini gidrolizlash:



Nitrillarni gidrolizlash. Nitrillar ma'dan kislotalarning suvdagi eritmalari bilan qizdirilganda (qaynatilganda) gidrolizlanadi:



9.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

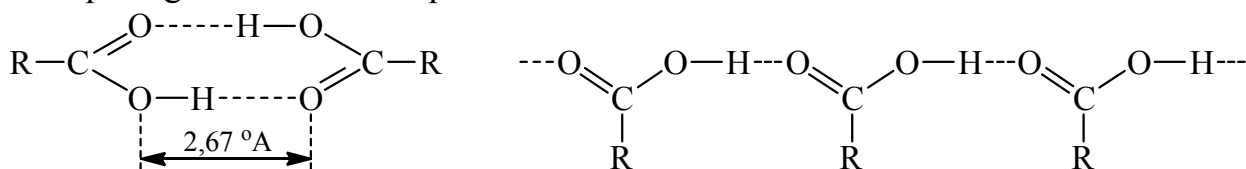
To'yingan monokarbon kislotalar gomologik qatorining uchta quyi vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar) suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan, o'tkir hidli suyuqliklardir. Molekulasidagi uglerod atomlari soni to'rttadan o'ntagacha bo'lgan kislotalar suvda yomon eriydigan, badbo'y moysimon suyuqliklar. Yuqori kislotalar (C_{10} dan keyingilari) esa hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir. Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyliklari 13-jadvalda keltirilgan.

13-jadval

Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning
fizikaviy doimiyliklari

Kislota	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/ml
Chumoli	HCOOH	+8,5	101	1,22
Sirka	CH_3COOH	+16,5	118	1,05
Propion	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-21	141	0,99
Moy	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	-6	163,5	0,96
Izomoy	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	-46	154,5	0,95
Valerian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-34	186	0,94
Kapron	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-4	205	0,93
Enant	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-7,5	223	0,92
Kapril	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16	240	0,91
Pelargon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	12	254	0,90
Kaprin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31,5	269	0,88
Palmitin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	64	390	0,85 (65°Cda)
Stearin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	71,5	376	0,84 (80°Cda)

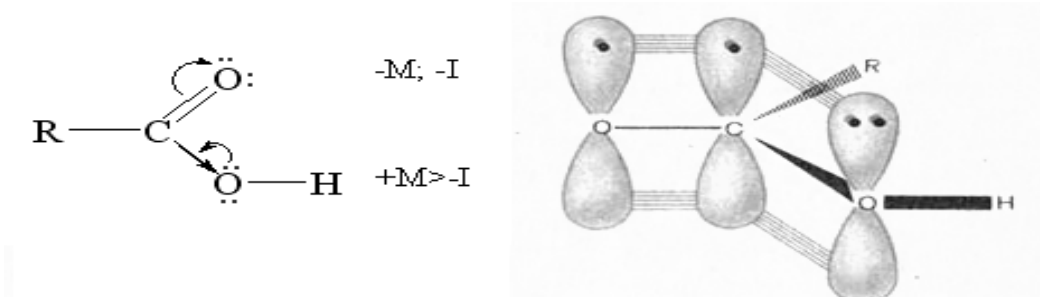
To'yingan monokarbon kislotalar molekulasidagi uglerod atomlari soni teng bo'lgan tegishli spirt va aldegidlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Chunki ularning molekullari vodorod bog'lanish hisobiga assotsilanib, halqali dimer va chiziqli oligomerlarni hosil qiladi:



Karbon kislotalardagi vodorod bog'lanish energiyasi (29,3 kJ/mol) spirtlardagiga (12,5 kJ/mol) nisbatan mustahkamroqdir. Kislotalarning dimerlari qattiq, suyuq va hatto gazsimon holatida ham barqaror. Faqat yuqori harorat (masalan, sirka kislota 250°Cdan yuqori haroratda) ta'sirida assotsiatlar alohida molekullarga parchalanadi.

To'yingan monokarbon kislotalarning kimyoviy xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karboksil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Karboksil guruhining o'zida p, π -tutashish bor. Bu tutashish gidroksil kislorodi p-orbitali bilan karbonil uglerodi p-orbitalining o'zaro qoplanishi hisobidan amalga oshadi. Natijada gidroksil guruhi kislorodining erkin elektronlar jufti va karbonil π -bog'i elektronlarining delokallanishi, ya'ni p, π -tutashish sodir bo'ladi (27-rasm). Karbonil guruhi gidroksil guruhga nisbatan elektronakseptor va aksincha OH-guruhi esa +M-effekt hisobidan elektondonor rolini o'ynaydi, ya'ni elektron zichligini karbonil uglerodi tomon siljitadi.

Karbonil guruhida elektron zichlik elektromanfiy kislorod atomi tomon siljigan. Karbonil kislorodining umumlashmagan elektron juftlari tutashishda ishtirok qila olmaydi. Bunday elektron tuzilish natijasida $O \leftarrow H$ bog' spirtlardagi O-H bog'ga nisbatan kuchli qutblanadi va karboksil guruhda OH-kislotali markaz paydo bo'ladi. Karboksil guruhdagi kuchli musbat qutblangan uglerod va vodorod atomi elektrofil markazlar, ikkala kislorod atomlaridagi erkin elektron juftlari esa nukleofil markazlardir:



27-rasm. Karboksil guruhining elektron tuzilishi va p, π - tutashish

Chumoli kislota molekulasidagi bog‘lar uzunligi va valent burchaklarining qiymatlari quyidagicha:

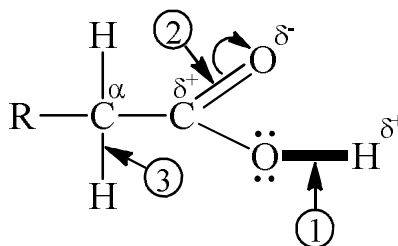
	bog‘ uzunligi, Å	valent burchagi, grad
	C=O 1,202	H-C=O 124
	C-O 1,343	O-C=O 125
	O-H 0,972	H-C-O 111
	H-C 1,097	H-O-C 106

Valent burchaklarning 120° ga yaqinligi va karboksil guruhining yassi tuzilganligi karboksil uglerodining sp^2 -gibridlanganligini ko‘rsatadi. Gibridlanishda ishtirok etmagan uglerod atomining p-orbitali va kislorodning p-orbitalidan π -bog‘ hosil bo‘ladi.

Karboksil guruhi elektronakseptor o‘rinbosar bo‘lib, o‘zi bilan bog‘langan (α -holatdagi) metil va metilen guruhlaridagi vodorod atomlarining kimyoviy faolligini oshiradi.

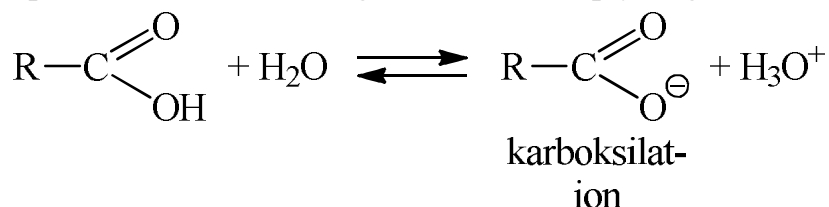
9.4. Kimyoviy xossalari

Karbon kislotalarda uchta reaksiya markazi bor:

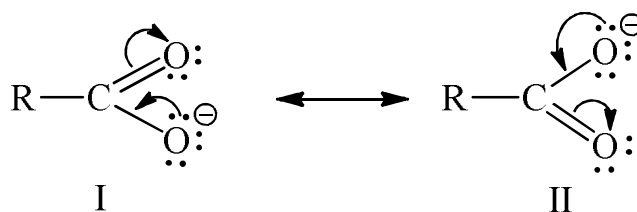


- 1) O–H bog‘i. Kislota dissotsilanganda bu bog‘ uziladi;
- 2) karbonil guruhi C=O. Bu guruh nukleofil reagentlarni biriktirish qobiliyatiga ega;
- 3) α -uglerod atomidagi kimyoviy faol C–H bog‘lar.

Kislota xossalari. Barcha karbon kislotalar kislota xossalariga ega bo‘lib, ko‘k lakmusni qizartiradi. Ular suvdagi eritmalarida quyidagicha dissotsilanadi:



Karboksilat-ionda manfiy zaryad bitta kislorod atomida lokallashmagan. Rezonans nazariyasiga ko‘ra karboksilat-ion barqarorligi bir xil bo‘lgan ikkita (I va II) rezonans strukturalar gibrididir:



Manfiy zaryad ikkala kislorod atomi orasida teng taqsimlanganligi uchun, karboksilat-ionning tuzilishi quyidagi mezomer struktura bilan tasvirlanadi:

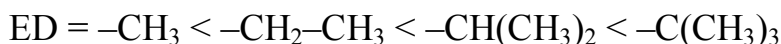
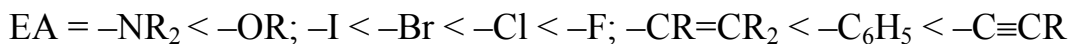


Mezomer struktura alohida olingan I va II rezonans strukturalarga qaraganda energetik qulay. Karboksilat-ionda manfiy zaryad kislorod atomlari orasida teng taqsimlanganligini bog'lar uzunligidan bilsa bo'ladi. Masalan, chumoli kislotada bitta C=O qo'sh bog'i va bitta C–O oddiy bog'i bor. Shuning uchun bu bog'larning uzunligi ham har xil. Natriy formiatda esa ikkita o'zaro ekvivalent uglerod-kislorod bog'ining uzunligi bir xil:



Karboksilat-ionning bunday tuzilishi rentgenstrukturaviy tahlil yordamida isbotlangan.

To'yingan monokarbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq. Elektronakseptor (EA) o'rinbosarlar –I-effekt namoyon qilib, karboksilat-ionni barqaror qiladi va kislota kuchini oshiradi, elektrondonor (ED) o'rinbosarlar esa +I-effekt namoyon qilib, karboksilat-ionni beqaror qiladi va kislota kuchini kamaytiradi:



Karboksil bilan bog'langan alkil guruhlarida C atomlari sonining ortishi bilan kislota kuchi kamayib boradi. Masalan, sirka kislota chumoli kislotaga nisbatan ~10 marta kuchsiz, moy kislota esa sirka kislotadan ham kuchsiz.

Kislotalarning dissotsilanish qobiliyatini ko'rsatish uchun dissotsilanish konstantasi K_a (a–inglizcha *acid*–kislota) o'rnida uning manfiy logarifmi pK_a dan foydalanish qulay. pK_a qiymati qanchalik kichik bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan:

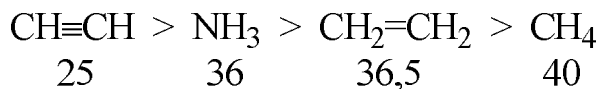
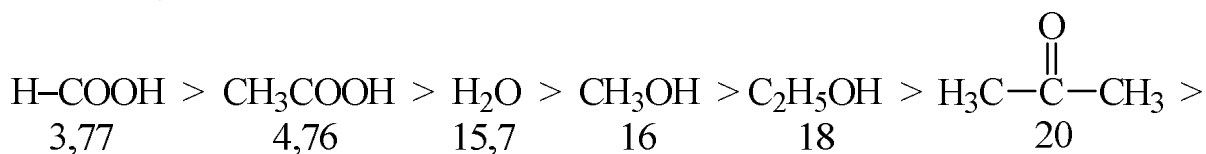
Kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_3COOH	HCOOH	$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl} \leftarrow \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \leftarrow \text{COOH}$
pK_a	4,86	4,76	3,77	2,85	0,66

α -Uglerod atomi bilan bog'langan elektronakseptor o'rinbosar kuchli ta'sir qiladi. O'rinbosar karboksil guruhidan uzoqlashgani sari uning ta'siri kuchsizlanadi, kislota kuchi kamayadi:

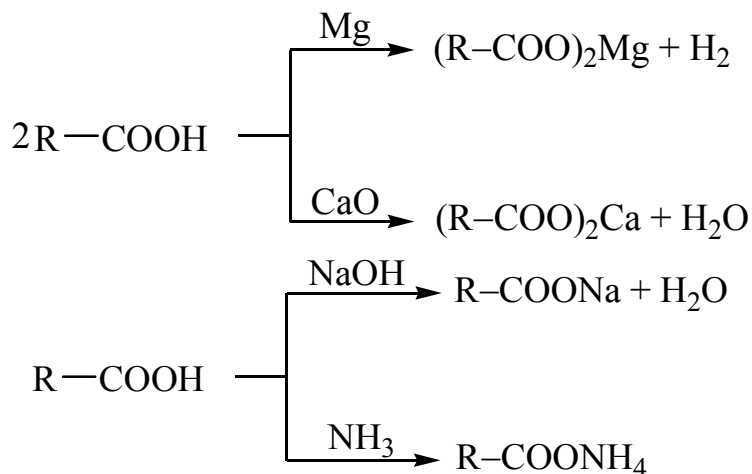
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{\uparrow}{\text{CH}}} - \text{COOH}$ α -xlormoy kislota	pK_a 2,86	$\text{CH}_3 - \overset{\text{Cl}}{\underset{\uparrow}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ β -xlormoy kislota	pK_a 4,05
--	-----------------------	---	-----------------------

$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ γ -xlormoy kislota	4,52	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ n -moy kislota	4,82
---	------	---	------

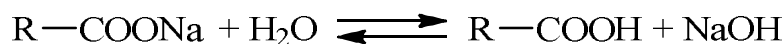
Taqqoslash maqsadida ayrim birikmalarning pK_a qiymatlarini (kislotalik kuchi kamayib borish tartibida) keltiramiz:



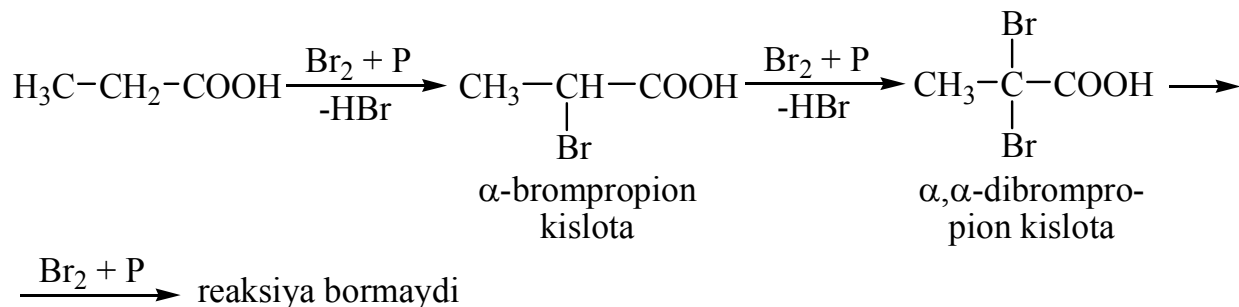
Tuzlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar faol metallar, ularning oksidlari va gidroksidlari, karbonatlar va ammiak bilan reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladi:



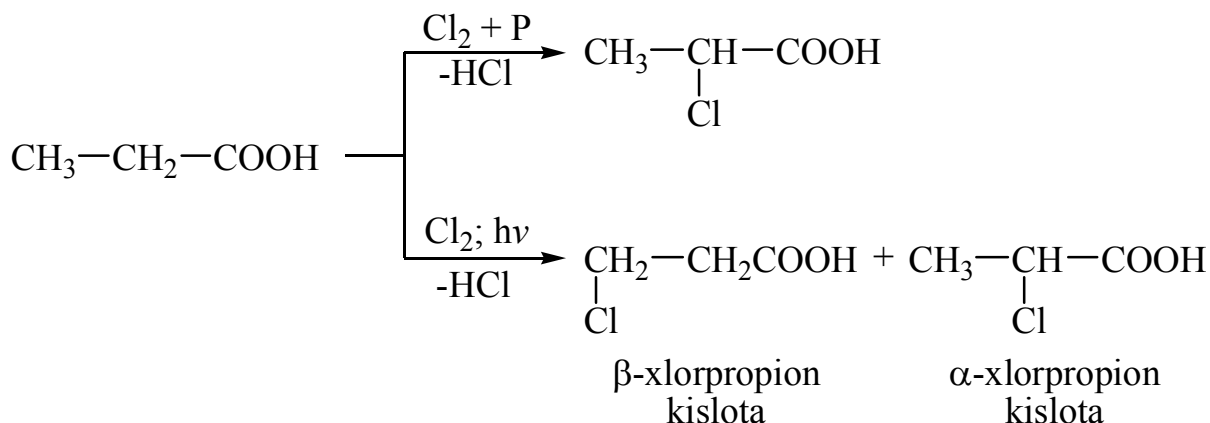
Karbon kislotalarning tuzlari suvdagi eritmalarida oson gidrolizlanadi:



α -Vodorod atomlarining almashinishi. Oz miqdordagi fosfor ishtirokida karbon kislotalar brom va xlor bilan reaksiyaga oson kirishib, α -galogenkarbon kislotalarni hosil qiladi (Gel-Folgart-Zelinskiy reaksiyasi):



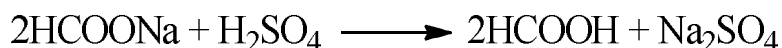
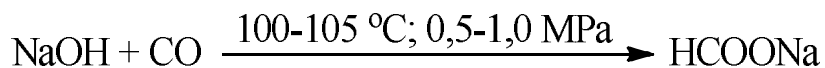
Xlorlash ham bromlashdek boradi. Lekin elektrofil xlorlash bilan bir vaqtda radikal xlorlash ham borishi mumkin:



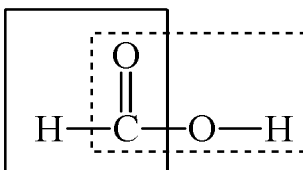
9.5. Muhim vakillari

Chumoli (metan) kislota. O'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, XVII asrda qizil chumolilarni haydab olingan. U sof holda o'simliklar (qichitqi o't, archa), qon, mushak to'qimalari tarkibida ham bo'ladi.

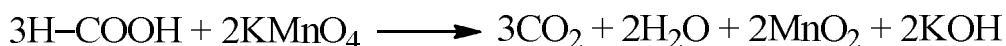
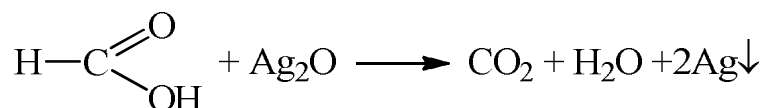
Sanoatda chumoli kislota uglerod (II)-oksid va o'yuvchi natriydan olinadi:



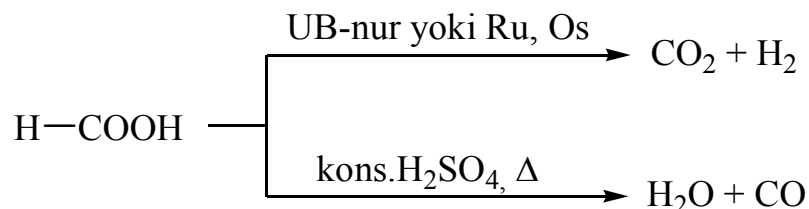
Chumoli kislota ham kislota, ham aldegid deb qarash mumkin:



Shuning uchun u aldegidlardek kuchli qaytaruvchi bo'lib, kumush oksid va kaliy permanganat ta'sirida oson oksidlanadi:



Chumoli kislota UB-nur yoki katalizator (Ru, Os) ishtirokida dekarboksillanish, kons. H_2SO_4 bilan qizdirilganda esa degidratlanish reaksiyalariga kirishadi:

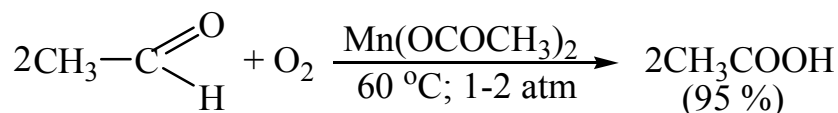


Chumoli kislota to'qimachilik va ko'n sanoatida, tibbiyotda, organik sintezda (formamid, dimetilformamid, shovul kislota olishda) va boshqa sohalarda ishlatiladi.

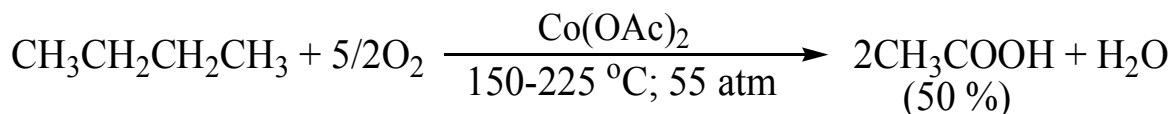
Sirka (etan) kislota. Odatdagi haroratda o'tkir hidli, nordon ta'mli rangsiz suyuqlik. $16,6^\circ\text{C}$ da muzlaydigan suvsiz sirka kislota kristallari tashqi ko'rinishidan muzga o'xshagani uchun uni muz sirka kislota deb yuritiladi. Uning suvdagi 70-80%li eritmasiga sirka essensiyasi, 3-5%li eritmasiga esa oshxona sirkasi deyiladi.

Sintetik sirka kislota sanoatda bir necha usullar bilan olinadi:

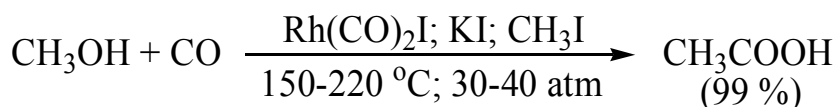
1. Sirka aldegidni oksidlash:



2. Butanni havo kislorodi bilan kobalt (II)-atsetati ishtirokida oksidlaganda 50% unum bilan sirka kislota olinadi:



3. Metanolni karbonillaganda yuqori (99%) unum bilan sirka kislota hosil bo'ladi:



Yuqoridagi usullar bilan dunyo miqyosida har yili taxminan 5 mln. t. sirka kislota ishlab chiqariladi.

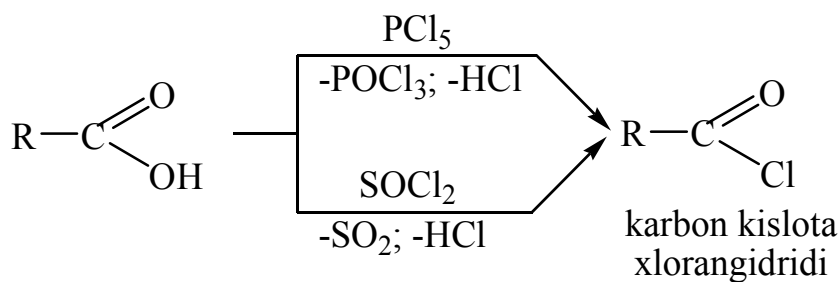
Sirka kislota erituvchi sifatida, sun'iy tolalar (atsetat ipak), bo'yoqlar, murakkab efirlar, dori-darmonlar, xlorsirka kislota, sirka angidridi, tuzlar (atsetatlar) ishlab chiqarishda, oziq-ovqat sanoatida, organik sintezda va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi.

Palmitin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari tabiatda keng tarqalgan. Palmitin kislota yog'larni ishqor bilan gidrolizlab (sovunlanish reaksiyasi) olinadi. Palmitin kislota va uning hosilalari sirt-faol moddalar sifatida ishlatiladi.

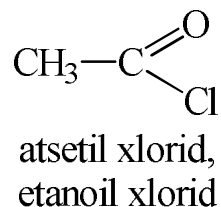
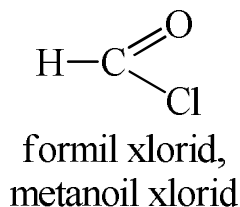
Stearin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari yog'lar tarkibiga kiradi. Yog'larni sovunlaganda stearin va palmitin kislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashma shamlar tayyorlashda, stearin kislota esa organik sintezda, boshqa sirt-faol moddalarni olishda qo'llaniladi.

9.6. Karbon kislotalarning galogen anhidridlari

Galogenanidridlardan xlorangidridlar katta ahamiyatga ega. Karbon kislotalar fosfor va oltingugurt xloridlari (PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2) bilan reaksiyaga kirishib, atsilxloridlar(xlorangidridlar)ni hosil qiladi:

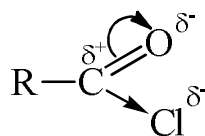


Xlorangidridlar quyidagicha nomlanadi:

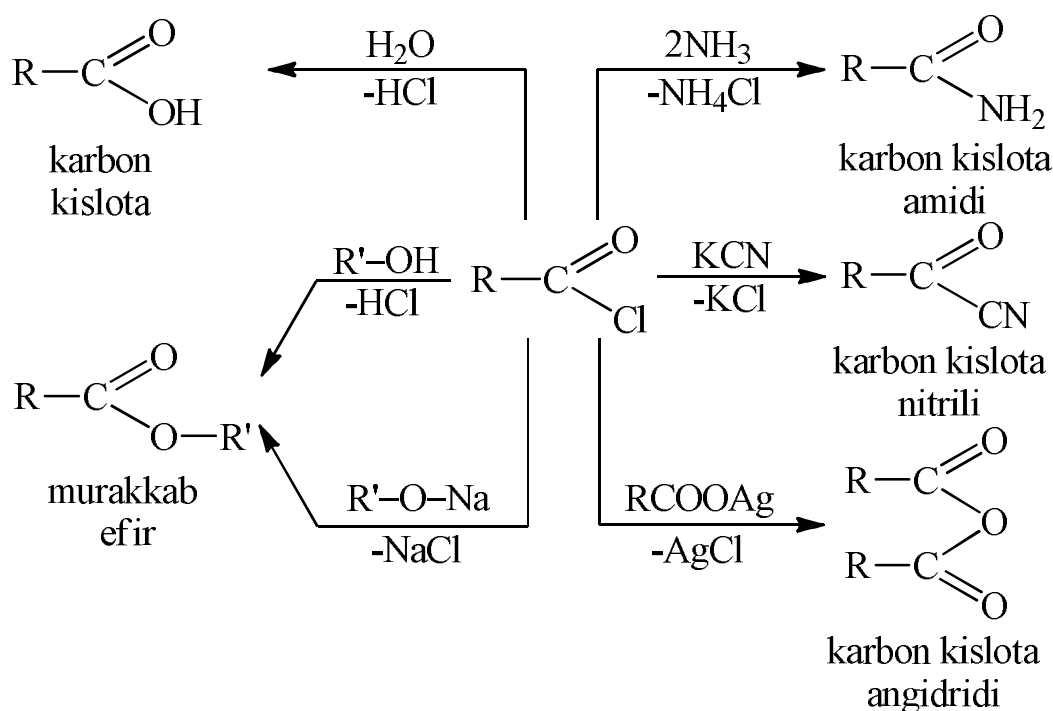


Xlorangidridlar o'tkir hidli rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, suvda kam eriydi, lekin u bilan reaksiyaga oson kirishadi (shiddatli gidrolizlanadi).

Elektronakseptor xlor atomi ta'sirida xlorangidridlardagi bog'lar kuchli qutblangan:



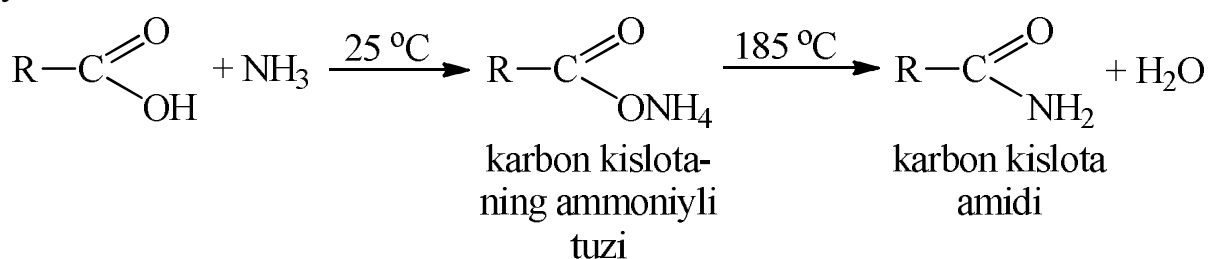
Xlorangidridlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lib, ular uchun nukleofil almashinish reaksiyalari xos.



Bu nukleofil almashinish reaksiyalarida spirt, alkogolyat, ammiak, kaliy sianid kabi nukleofil reagentlar molekulasida tarkibiga atsil guruhi kiritildi. Shuning uchun xloranidridlar atsillanish reaksiyalarida faol atsillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

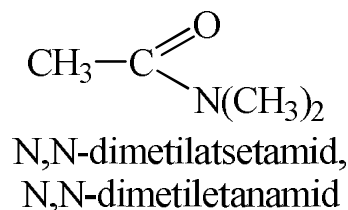
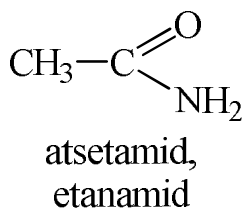
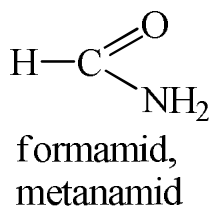
9.7. Karbon kislotalarning amidlari

Karbon kislotalar xona haroratida ammiak bilan reaksiyaga kirishib, ammoniyli tuzlarni hosil qiladi. Bu tuz qizdirilganda karbon kislota amidiga aylanadi:



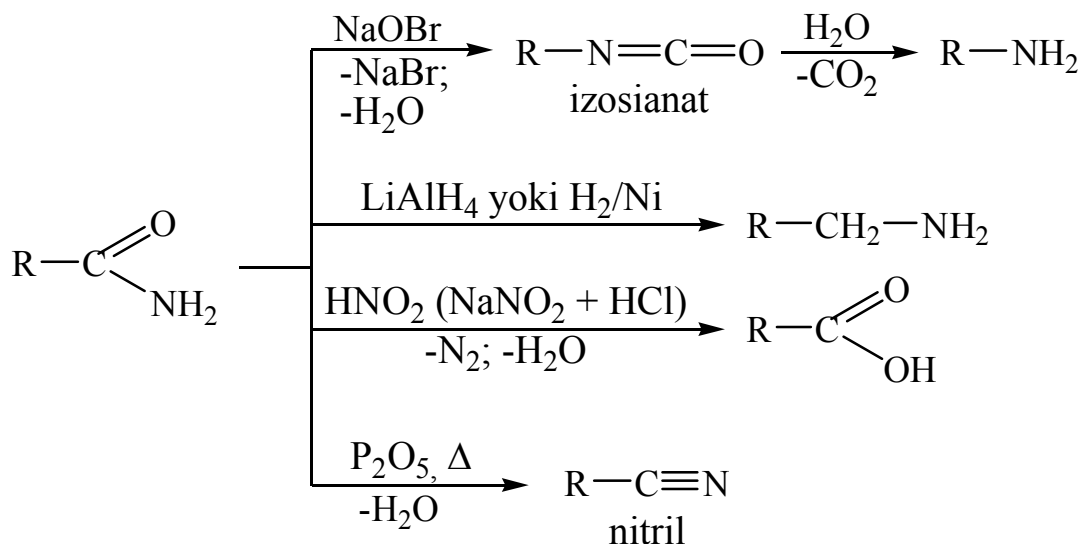
Bu reaksiya sanoatda yuqori haroratda qaynaydigan karbon kislotalar amidlarini olishda qo'llaniladi.

Kislota amidlari tarixiy va sistematik nomenklaturaga binoan nomlanadi:



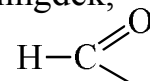
Amidlar organik erituvchilarda eriydigan rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, aminlarga nisbatan kuchsiz asoslar hisoblanadi. N–H bog'i bor amidlar kuchsiz NH- kislota xossalarini namoyon qiladi.

Amidlar NaOBr ta'sirida aminlarga qayta guruhlanadi (Gofman qayta guruhlanishi), LiAlH₄ yoki etanolda natriy bilan qaytarilganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlarni hosil qiladi. Ularning nitrit kislota bilan reaksiyasidan karbon kislotalar, degidratlanishidan esa nitrillar hosil bo'ladi:



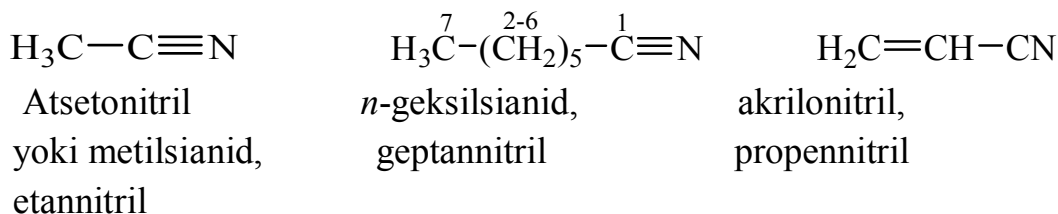
Formamidni 300°Cda degidratlab sanoatda sianid kislota olinadi. Formamid erituvchi va organik sintezda xomashyo sifatida ishlatiladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA) ilmiy tadqiqotlarda va sanoatda keng qo'llaniladigan qimmatbaho biqutbli aprotionli erituvchidir. U shuningdek, formillash reaksiyalarida (formil guruhini kiritishda) reagent sifatida ishlatiladi.

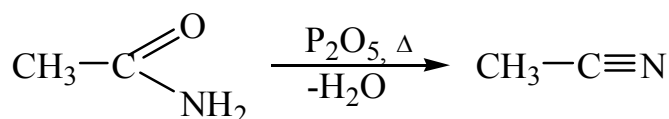
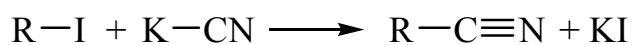


9.8. Karbon kislota nitrillari (sianidlar)

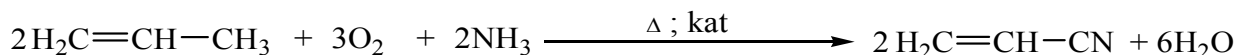
Nitrillar tarixiy va sistematiq nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



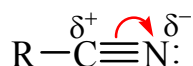
Nitrillar galogenalkanlarga KCNni ta'sir ettirish hamda amidlarni degidratlash bilan olinadi:



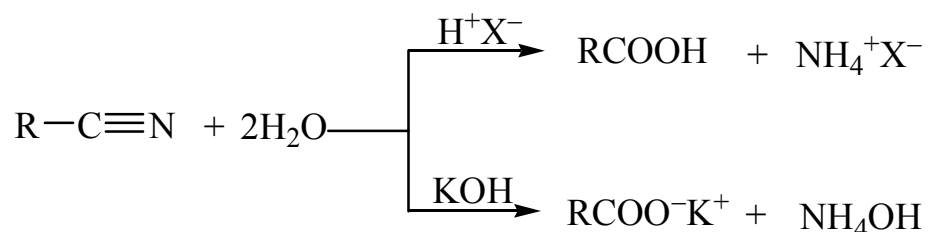
Nitrillarning muhim vakili akrilonitril sanoatda eng arzon va xavfsiz usul (propilenni 400-450°C haroratda, vismut fosfomolibdati katalizatorligida oksidlash-ammonolizlash) bilan olinadi:



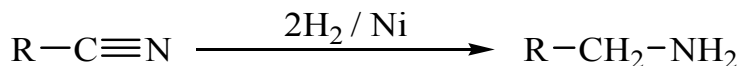
Nitrillar o'ziga xos hidli, suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Elektronakseptor sian ($-\text{C}\equiv\text{N}$) guruhidagi har ikkala atom *sp*-gibridlangan bo'lib, bu guruh nitroguruhga nisbatan birmuncha kuchsiz $-I$ - va $-M$ -effektlarni namoyon qiladi.



Nitrillar amidlardan ham kuchsiz N-asoslar bo'lib, $\text{C}\equiv\text{N}$ -bog'ga nukleofil birikish nitrillarning asosiy reaksiyalaridir. Ma'dan kislota va ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan qizdirilganda nitrillar gidrolizlanadi (sovunlanadi):

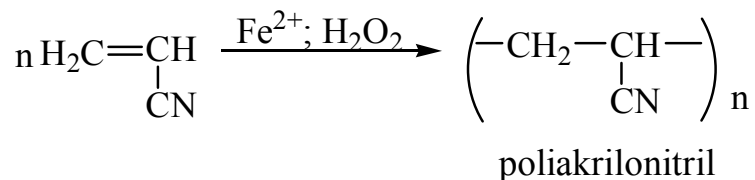


Nitrillarni LiAlH_4 , spirtida natriy bilan yoki katalitik qaytarganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Atsetonitril (etannitril) 82°Cda qaynaydigan, kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, erituvchi sifatida ishlatiladi.

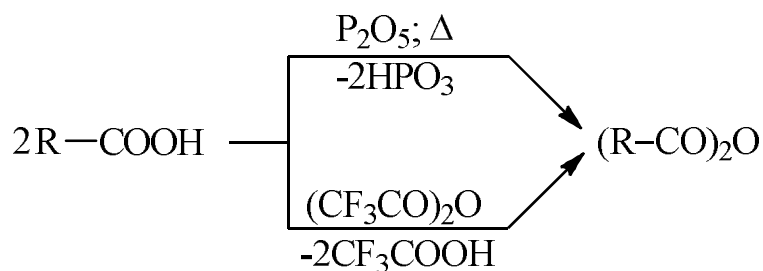
Akrilonitril (propennitril) 78°Cda qaynaydigan, suvda eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz suyuqlikdir. Uni Fenton reaktivi (FeSO_4 va H_2O_2) initsiatorligida polimerlab, jun o'rnida ishlatiladigan nitron (AQSHda orlon, akrilan) sintetik tolasi olinadi:



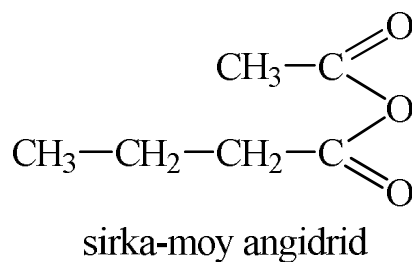
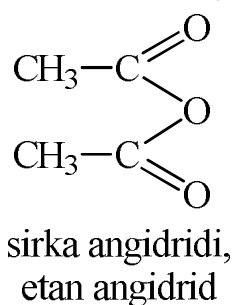
Moy va benzin ta'siriga chidamli butadiyen-nitril kauchuk butadiyen-1,3 bilan akrilonitrilning sopolimeridir.

9.9. Karbon kislotalarning anhidridlari

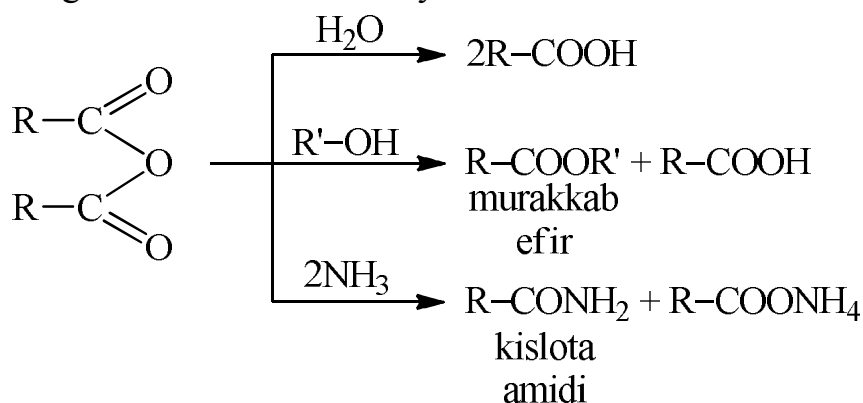
Karbon kislotalarni P_2O_5 yoki triftorsirka kislota anhidridi kabi suvni kuchli tortuvchi reagentlar bilan qizdirganda, ularning anhidridlari hosil bo'ladi:



Karbon kislotalar angidridlarini nomlashda tegishli kislotalarning trivial va sistematik nomlaridagi kislota soʻzi angidrid bilan almashtiriladi:



Karbon kislotalarning angidridlari rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalar boʻlib, quyi vakillari oʻtkir hidga ega. Ular nukleofil reagentlarni atsilgalogenidlarga nisbatan sekin atsillaydi:



Karbon kislotalar angidridlarining muhim vakili sirka angidrididir. U sanoatda keten va sirka kislotadan olinadi:

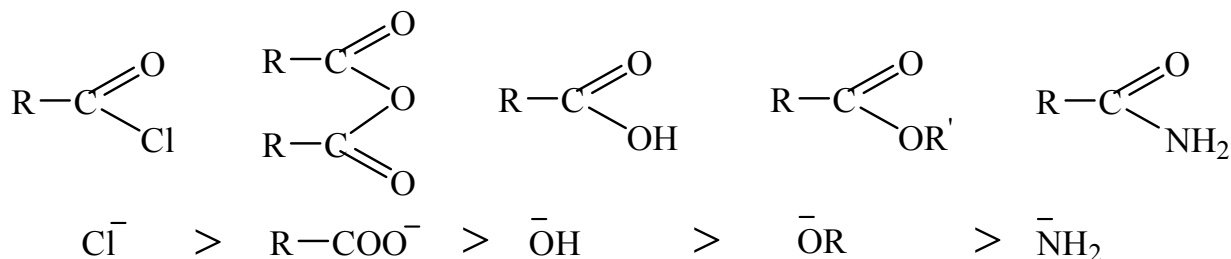


Sirka angidrid atsillash reaksiyalarida atsillovchi reagent, baʼzi kondensatlanish reaksiyalarida esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

Endi karbon kislotalar va ularning hosilalari (xlorangidridlari, angidridlari, murakkab efirlari, amidlari)ning nukleofil oʻrin olish (atsillash) reaksiyalariga kirishish qobiliyatini taqqoslaymiz.

Ajralib chiqadigan guruh qanchalik barqaror boʻlsa, atsillash reaksiyalari shunchalik oson boradi. Xlorangidrid va angidridlar bilan atsillashda barqaror anionlar – xlorid ion (Cl^-) va karboksilat ion (RCOO^-) ajraladi. Shuning uchun ham ularning atsillash faolligi yuqori. Karbon kislota, murakkab efir va ayniqsa

amidlarning atsillash reaksiyalariga kirishish qobiliyati kuchsiz, chunki ajraladigan gidroksid, alkoksid va amid ionlarining barqarorligi kichik:

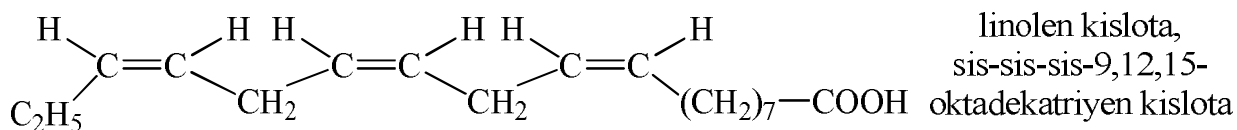
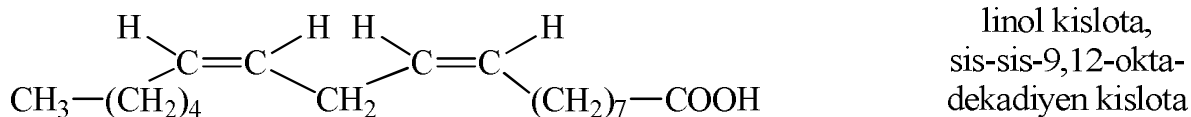
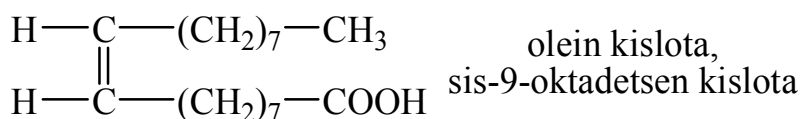
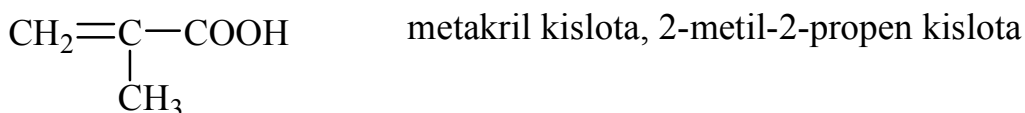
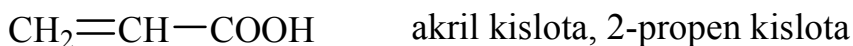


Qatorda birikmalarning atsillash qobiliyati kuchsizlanib, ajraladigan ionlarning barqarorligi kamayib boradi.

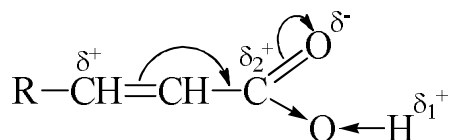
9.10. To'yinmagan monokarbon kislotalar

Molekulasida bir yoki bir nechta qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan monokarbon kislotalarga to'yinmagan monokarbon kislotalar deyiladi. Bitta qo'sh bog' tutgan monokarbon kislotalarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, ikkita qo'sh bog' tutganlarniki $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ va hokazo bo'ladi.

To'yinmagan monokarbon kislotalar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



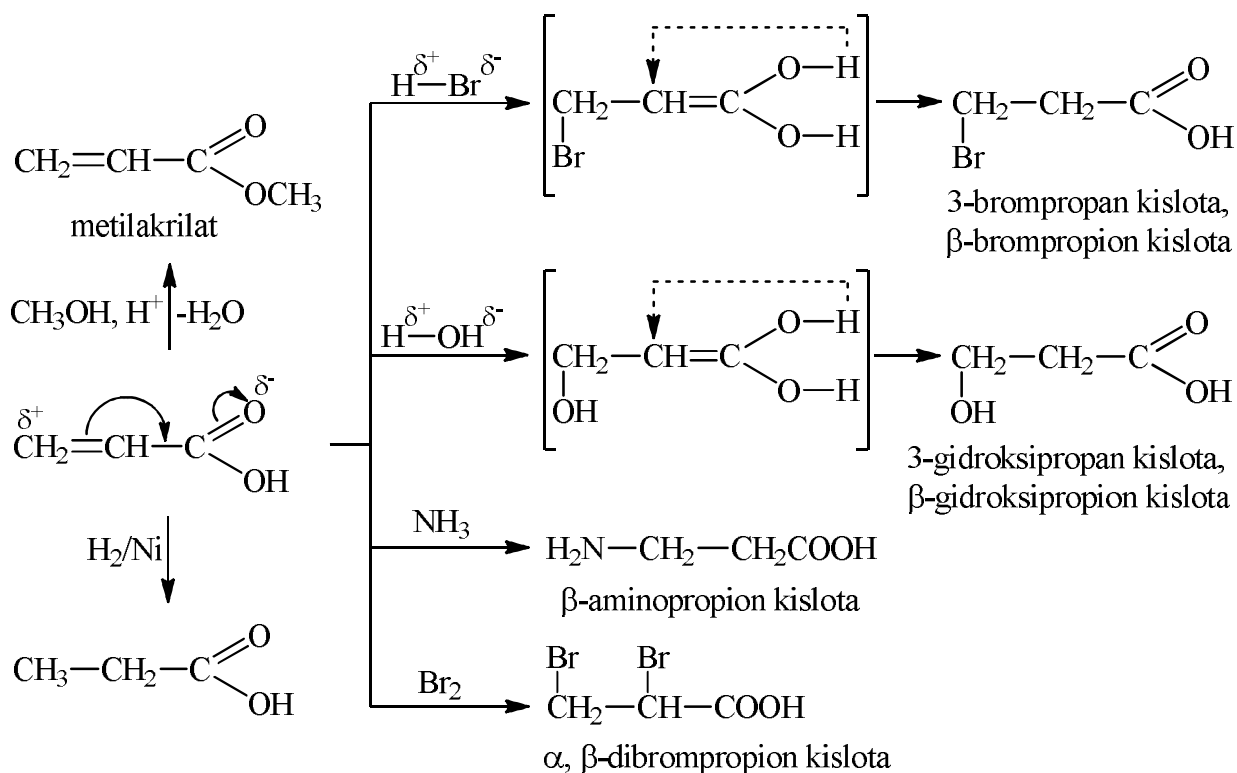
α , β – To'yinmagan monokarbon kislotalar molekulalarida $\text{C}=\text{C}$ va $\text{C}=\text{O}$ qo'sh bog'lar π , π -tutashish hosil qiladi. Buning natijasida $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ tipidagi to'yinmagan kislotalarda karboksil guruhi qo'sh bog'dan uzoqlashganligi uchun, tutash tizim hosil bo'lmaydi. Shuning uchun bunday kislotalar alkenlar va karbon kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi.

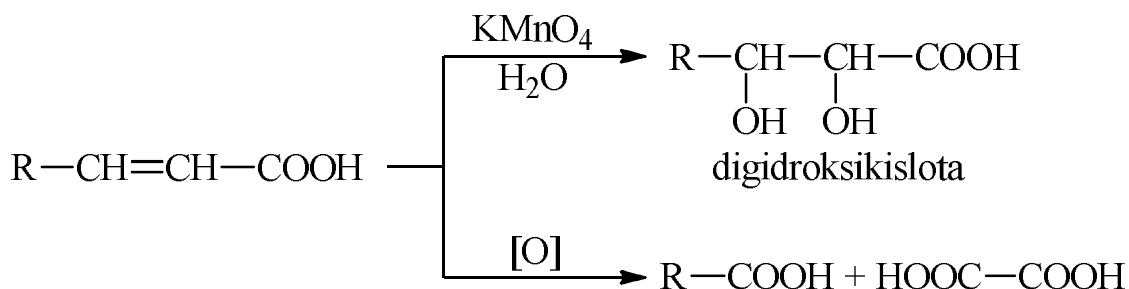
To'yinmagan monokarbon kislotalar tegishli to'yingan monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki molekulaga kiritilgan $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog' o'zining $-I$ -effekti ta'sirida kislota kuchini oshiradi. Karboksil guruhidan qo'sh bog' uzoqlashgani sari ularning o'zaro ta'siri kuchsizlanadi. Shuning uchun α , β -to'yinmagan kislotalarda $-I$ -effekt kuchli namoyon bo'ladi. Masalan, propion kislota ning pK_a qiymati 4,87ga, akril kislota niki esa 4,26ga teng.

To'yinmagan karbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuz, galogenangidrid, angidrid, murakkab efir va boshqa hosilalarni, qo'sh bog' hisobiga esa alkenlar singari birikish, oksidlanish, polimerlanish reaksiyalari mahsulotlarini hosil qiladi:



To'yinmagan karbon kislotalar alkenlar singari ozon oksidlanadi. KMnO_4 ning suvdagi suyultirilgan eritmasi bilan oksidlaganda digidroksikislotalar, kuchli

oksidlovchilar ta'sirida esa uglerod zanjiri qo'sh bog'idan uzilib, bir va ikki asosli to'yingan dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:

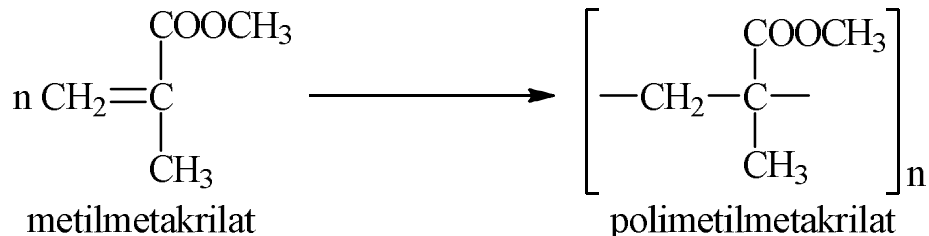


Akril kislota 141°Cda qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlikdir. Metilakrilat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ va akrilonitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ uning muhim hosilalaridir.

Akril kislota, metilakrilat va akrilonitril polimer materiallar ishlab chiqarishda monomer sifatida qo'llaniladi.

Metakril kislota 160,5°Cda qaynaydigan rangsiz suyuqlikdir. Sanoatda myetakril kislota va uning metil efiri (metilmetakrilat) atsetondan olinadi.

Metilmetakrilatning polimerlanishidan poli-metilmetakrilat (organik shisha yoki pleksiglas) olinadi:



Olein kislota rangsiz, hidsiz, moysimon suyuqlik bo'lib, glitserinning murakkab efirlari shaklida deyarli barcha tabiiy yog' va moylar tarkibiga kiradi. U ba'zi moylar tarkibida 50%dan ko'p (masalan, bodom moyida 77%, araxis moyida 50-80%, zaytun moyida 70-85%) va faqat ayrim yog'lar tarkibidagina 10%dan kam bo'ladi. Olein kislota o'simlik moylarini gidroliz qilib olinadi. U nafaqat ovqatning muhim komponenti sifatida, balki texnikada ham katta ahamiyatga ega. Olein kislota plastmassalar ishlab chiqarishda plastifikator sifatida, uning murakkab efirlari lak va bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Olein kislota natriyli va kaliyli tuzlari sovunlardir.

Linol kislota suvda erimaydigan, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik bo'lib, ko'p yog' va moylarning triglitseridlari, fosfolipidlari tarkibiga kiradi. Kungaboqar va makkajo'xori moylarida uning miqdori 60-70%ga

yetadi. Linol kislotasini tutgan moylar olif, bo‘yoq va laklar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

Linolen kislota rangsiz suyuqlik bo‘lib, nasha, lub, paxta va boshqa o‘simlik moylarining glitseridlari tarkibiga kiradi. Lub moyi tarkibida 30-50% linolen kislota bo‘ladi.

Linol va linolen kislotalar almashinmaydigan yog‘ kislotalar jumlasiga kiradi. Chunki odam va hayvonlar organizmi ularni boshqa moddalardan sintez qilolmaydi. Shuning uchun bu kislotalar ovqat bilan organizmga kiritilishi lozim. Tarkibida linol va linolen tipidagi to‘yinmagan kislotalarni tutgan moylar muhim texnik xususiyatga ega. Ularni yupqa qavat qilib materialning yuzasiga surtilsa, havo kislorodi ta’sirida qattiq, mustahkam plyonka qavatiga aylanadi.

Asosiy atamalar

Atsilgalogenidlar (karbon kislotalarning galogenangidrid-lari)– galogenangidrid guruhi bor $R-C(O)X$ umumiy formulali birikma.

Atsillash reaksiyasi – organik birikma molekulasiga atsil guruhini kiritish reaksiyasi.

Gel–Folgart–Zelinskiy reaksiyasi – karbon kislotaaning fosfor ishtirokida galogenlanish reaksiyasi.

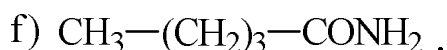
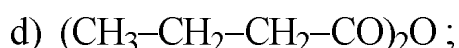
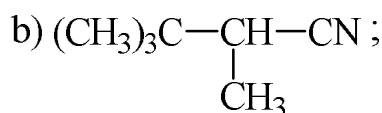
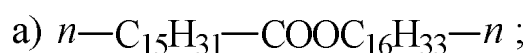
Karbon kislota – karboksil guruhi $COOH$ bor birikma

Karbon kislotaaning amidi – karbamid guruhi $R-C(O)NH_2$ tutgan birikma

Masala va mashqlar

1. $C_6H_{12}O_2$ tarkibli izomer to‘yingan monokarbon kislotalarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

2. Birikmalarni nomlang:



3. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) valerian kislotaning nitrili; b) geksan kislotaning amidi;
d) gekzanoil xlorid; e) propion-valerian angidrid;
f) N,N-dimetil propanamid.

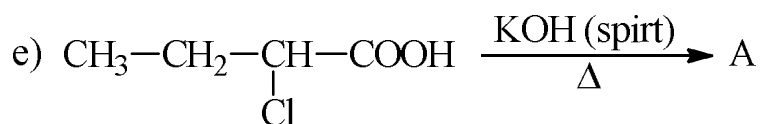
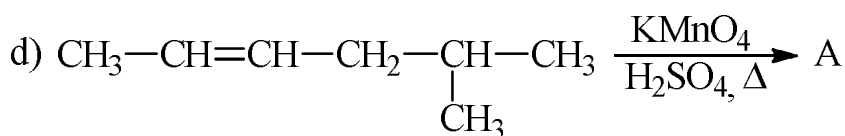
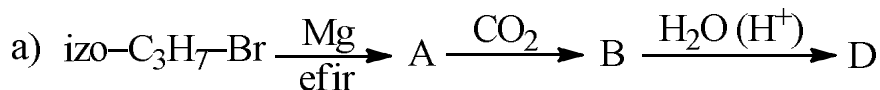
4. $C_5H_8O_4$ tarkibli dikarbon kislota izomerlarining tuzilish formulalarini yozing. Ularni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

5. $C_4H_8O_3$ tarkibli bir asosli ikki atomli izomer gidroksikislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlang. Optik faol vakillarini ko'rsating.

6. a) izomoy kislota; b) 3-metilgeksan kislota; d) 2-metilbutan kislota;
e) trimetilsirka kislota olish uchun qanday spirt va aldegidlarni oksidlash kerak?

7. Grinyar reaksiyasidan foydalanib: a) *n*-moy kislota; b) izo-kapron kislota;
d) 2,3-dimetilgeptan kislota sintez qiling.

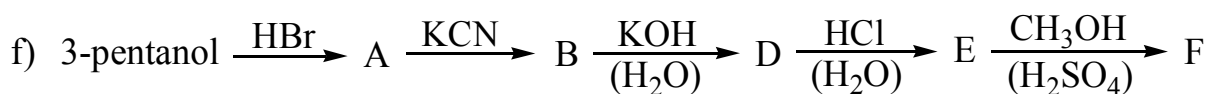
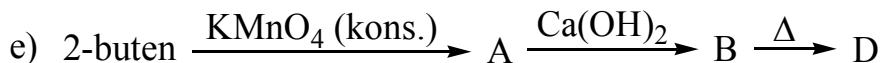
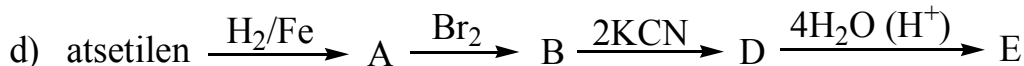
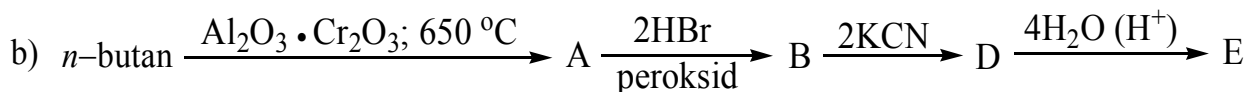
8. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yozing va hosil bo'lgan mahsulotlarni nomlang:



9. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

- a) atsetilen $\rightarrow$ qahrabo kislota;
b) 3-metil-1-buten $\rightarrow$ izopropilqahrabo kislota;
d) propilen $\rightarrow$ metilqahrabo kislota;
e) *n*-butan $\rightarrow$ adipin kislota.

10. Quyidagi aylanishlarni amalga oshiring:



11. a) sirka; b) malon; d) adipin; e) oksalat kislotalarni kislota kuchining oshib borishi tartibida joylashtiring.

12. Bosh zanjirda oltita uglerod atomi bor $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ tarkibli to'yingan monokarbon kislotalar tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

13. 92 g etanol oksidlanganda qancha hajm 70%li sirka kislota (zichligi 1,07 g/ml) hosil bo'ladi?

14. 30 kg sirka kislota olish uchun nazariy jihatdan qancha hajm butan (n.sh.) kerak?

15. 0,2 mol olein kislota gidrogenlaganda hosil bo'ladigan stearin kislota massasini hisoblang.

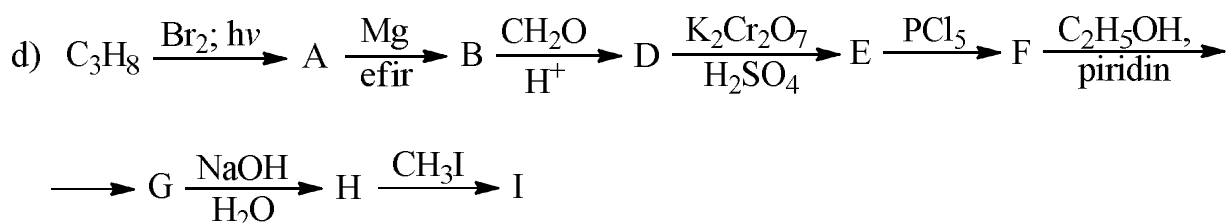
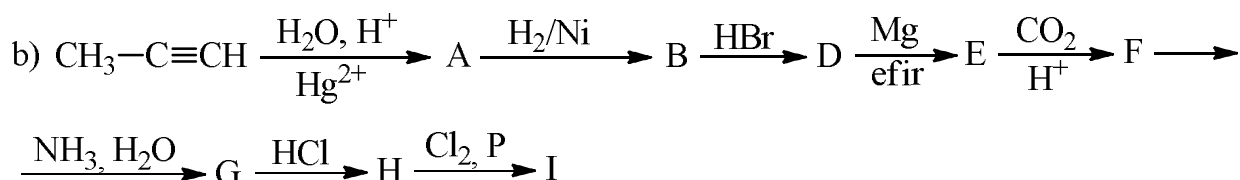
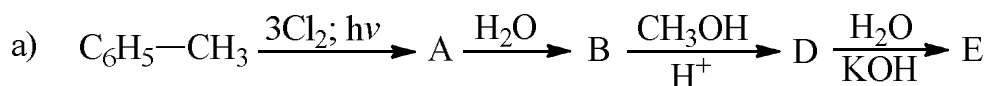
16. Tarkibida kislorod tutgan A birikmaning suvdagi eritmasi kislotali xossaga ega bo'lib, bromli suvni rangsizlantiradi va spirtlar bilan reaksiyaga kirishganda suvda erimaydigan suyuqliklarni hosil qiladi. A ning oddiy formulasini aniqlang va barcha reaksiya tenglamalarini yozing.

17. 1 g sirka kislota va 1 g chumoli kislota iborat aralashmani neytrallash uchun kaliy gidroksidning suvdagi 10 %li eritmasi (zichligi 1,09 g/ml) dan qancha hajm kerak?

18. 400 g chumoli kislota suvdagi eritmasini kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan oksidlaganda 8,64 g cho'kma hosil bo'ldi. Dastlabki eritmada kislota massasi ulushini hisoblang.

19. 37 g noma'lum tuzilishli to'yingan monokarbon kislotani natriy gidrokarbonatning suvdagi eritmasi bilan neytrallandi. Ajralib chiqqan gazni ohakli suvdan o'tkazganda 50 g cho'kma hosil bo'ldi. Qaysi kislota olinganligini va ajralib chiqqan gazning hajmini (n.sh.) aniqlang.

20. Aylanishlarni amalga oshiring. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:



21. Monokarbon kislota natriyli tuzining suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda anoda geliyga nisbatan zichligi 12,17ga teng bo'lgan gazlar aralashmasi ajraldi. Noma'lum tuzning nomini ayting va elektroliz reaksiyasi tenglamasini yozing.

22. Massalari teng sirka kislotaning 12%li eritmasi, natriy gidrokarbonatning 16,8%li eritmasi va xlorsirka kislotaning 18,9%li eritmasi aralashtirildi. Hosil qilingan eritmani quruq holigacha bug'latildi. Qoldiqning tarkibini aniqlang.

23. Sirka kislota, atsetaldegid va etanolning 26,6 g aralashmasini neytrallash uchun kaliy gidroksidning 25%li eritmasidan 44,8 g sarflandi. Shuncha miqdor (26,6 g) aralashma ortiqcha natriy bilan reaksiyaga kirishganda n.sh.da 3,36 l gaz ajraldi. Dastlabki aralashmada moddalarning massa ulushlarini hisoblang.

24. 200 g chumoli va sirka kislotalar aralashmasining suvdagi eritmasini neytrallash uchun kaliy gidroksidning 10%li eritmasi (zichligi 1,1 g/ml)dan 382 ml sarflandi. Neytral eritmani bug'lat-gandan so'ng massasi 68,6 g ga teng qoldiq olindi. Dastlabki eritma tarkibini massa bo'yicha foizlarda aniqlang.

25. Etil spirt va monokarbon kislotaning 13,8 g aralashmasiga natriy ta'sir ettirilganda 3,36 l gaz (n.sh.), natriy gidrokarbonatning to'yingan eritmasini ta'sir ettirganda esa 1,12 l gaz (n.sh.) ajraladi. Karbon kislotaning tuzilishini va dastlabki aralashma tarkibini (massa bo'yicha %da) aniqlang.

26. $C_4H_8O_3$ tarkibli optik faol modda ko'k lakmusni qizartiradi, u HCl bilan reaksiyaga kirishib, $C_4H_7O_2Cl$ tarkibli moddani, PCl_5 ta'sirida $C_4H_6OCl_2$ birikmani, suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirilganda esa aldegidni hosil qiladi. $C_4H_8O_3$ moddaning tuzilishini aniqlang.

27. Quyidagi aylanishlarni amalga oshiring:

- a) etanol $\rightarrow$ propion kislota;
- b) etanol $\rightarrow$ valerian kislota;
- d) propan $\rightarrow$ propion kislota xlorangidridi;
- e) sirka kislota $\rightarrow$ 3-gidroksi-3-metilmoy kislota;
- f) etanol $\rightarrow$ sirka va propion kislotalar aralash angidridi.

Reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating, oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.

28. Chumoli va sirka kislotalar aralashmasi konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida 100%li 46 ml etanol ($\rho=0,8$) bilan reaksiyaga kirishganda 64,8 g murakkab efirlar aralashmasi olingan. Mahsulotlarning miqdoriy tarkibini aniqlang.

29. Sirka va chumoli kislotalar aralashmasining 24,4 g massasiga 10%li ($\rho=1,1$ g/ml) natriy ishqorining eritmasidan 227,3 ml qo'shildi. Ortib qolgan ishqorning 2,8 l CO_2 bilan reaksiyasi natijasida nordon tuz olindi. Boshlang'ich aralashmaning miqdoriy tarkibi qanday bo'lgan?

30. Uchta probirkada chumoli kislota, etanol va xlorid kislotalarning suvdagi eritmaları bor. Qaysi probirkada qanday eritma borligini aniqlang. Tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

31. To'yingan monokarbon kislotalarning natriyli tuzini natriy gidroksid bilan qizdirganda 11,2 l (n.sh.) gazsimon organik birikma (zichligi 1,965 g/l) hosil bo'ldi. Necha gramm tuz reaksiyaga kirishganligini va qanday gaz ajralib chiqqanligini aniqlang.

32. Karbon kislotalarning 1 mol miqdori 1 mol bromni biriktira oladi. Bu kislotalarning muayyan miqdori to'liq yonganda 15,84 g CO_2 va 6,12 g suv hosil bo'ldi. Dastlabki kislotalarning formulasini aniqlang.

10. Dikarbon kislotalar

10.1. To'yingan dikarbon kislotalar

Molekulasida ikkita karboksil guruhi bor kislotalarga ikki asosli yoki dikarbon kislotalar deyiladi. Ular ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to'yingan va to'yinmagan bo'ladi. Ochiq zanjirli to'yingan dikarbon kislotalarning umumiy formulasi $\text{HOOC}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOH}$.

To'yingan dikarbon kislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$	oksalat (shovul) kislota (T), etandi kislota (S)
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	malon kislota (T), metandikarbon kislota (R), propandi kislota (S)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	qahrabo kislota, 1,2-etandikarbon kislota, butandi kislota
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	glutar kislota, 1,3-propandikarbon kislota, pentandi kislota
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	adipin kislota, 1,4-butandikarbon kislota, geksandi kislota

To'yingan dikarbon kislotalarning izomeriyasi ikkita karboksil guruhi bilan bog'langan uglerod zanjirining tuzilishiga bog'liq. Masalan, $\text{HOOC}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{COOH}$ tarkibli dikarbon kislota ning to'rtta izomeri (glutar, metilqahrabo, etilmalon va dimetilmalon kislotalar) mavjud.

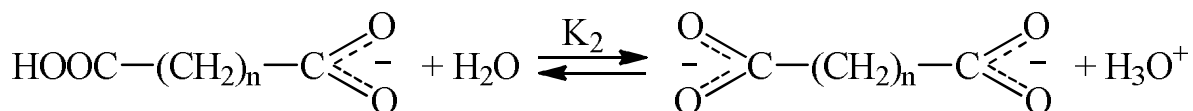
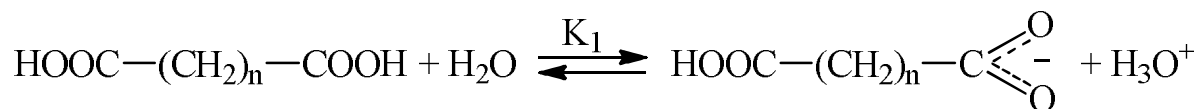
Bu izomerlarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

To'yingan dikarbon kislotalarning ayrim vakillari (oksalat, malon va qahrabo kislotalar) tuzlar holida o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ularning sintetik olinish usullari to'yingan monokarbon kislotalarning olinish usullariga o'xshaydi. Lekin dikarbon kislotalarni olishda dastlabki mahsulot sifatida karboksil guruhga aylanish qobiliyatiga ega ikkita funksional guruhi bor birikmalar ishlatiladi.

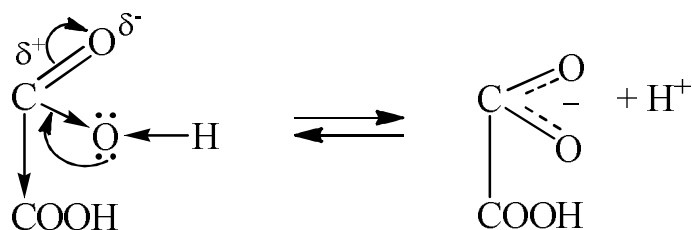
Barcha dikarbon kislotalar rangsiz kristall moddalar bo'lib, ularning quyi vakillari suvda yaxshi eriydi.

Dikarbon kislotalarning kuchi va xarakterli kimyoviy xossalari, asosan, ular molekulasidagi ikkita karboksil guruhining bir-biriga nisbatan joylashishiga bog‘liq.

Ular suvdagi eritmada ionlarga bosqichli dissotsilanadi:

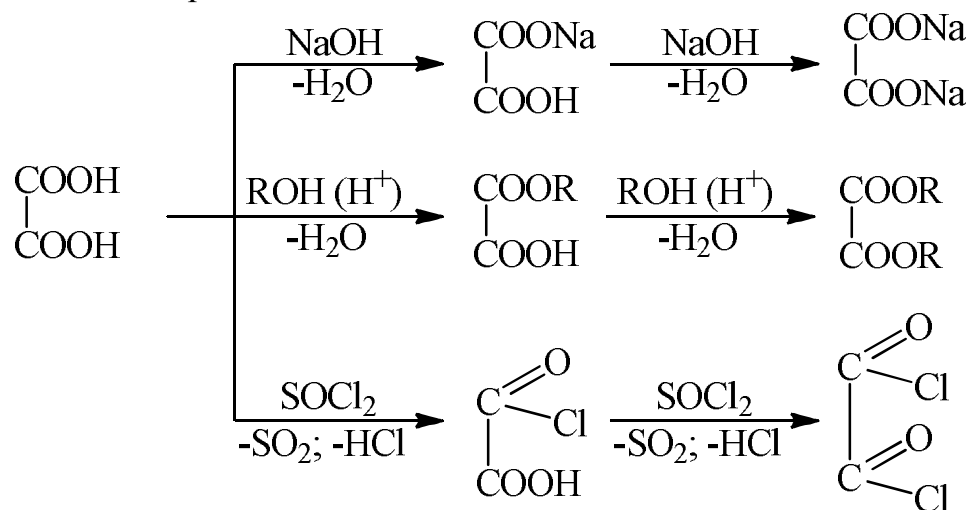


Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlaridan bittasi elektronlarning akseptori sifatida induktiv ta’sir qilib, ikkinchisining ionlanishini osonlashtiradi:



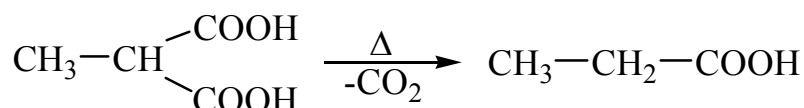
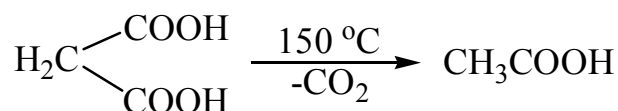
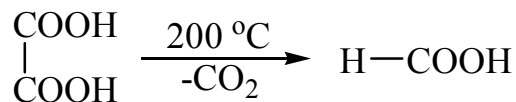
Hosil bo‘lgan karboksilat-anion karboksil guruhining dissotsilanish qobiliyatini pasaytirgani uchun ikkinchi protonning ajralishi qiyinlashadi, shuning uchun $K_1 > K_2$.

Dikarbon kislotalar tegishli monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Karboksil guruhlar qanchalik yaqin joylashsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli ta’sir qiladi. Shuning uchun ham to‘yingan dikarbon kislotalarning eng kuchlisi oksalat kislota hisoblanadi. Dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar uchun xarakterli bo‘lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular bitta yoki ikkala karboksil guruhi hisobidan tuz, efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni hosil qiladi:

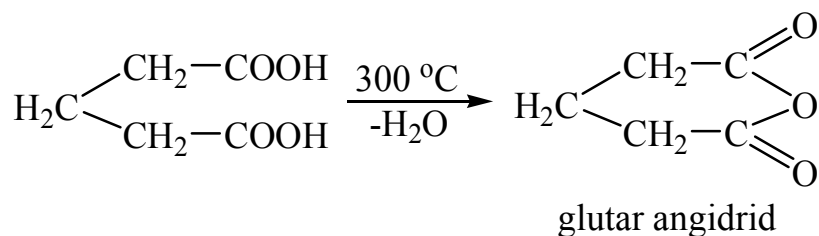
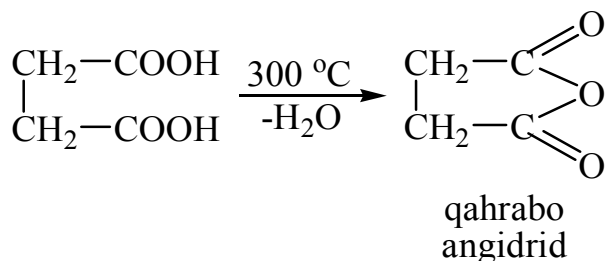


Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishining ta'siri avvalo ularning qizdirishga turlicha munosabatida namoyon bo'ladi.

Oksalat, malon, alkilmalon va dialkilmalon kislotalar qizdirilganda dekarboksillanib, monokarbon kislotalarga aylanadi:

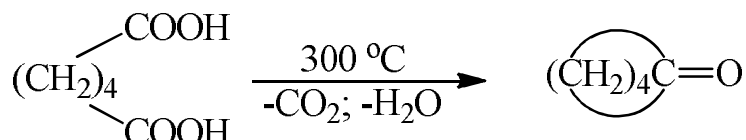


Qahrabo va glutar kislotalar, shuningdek, ularning gomologlari qizdirilganda suv molekulasini ajralib, halqali anhidridlar hosil bo'ladi:



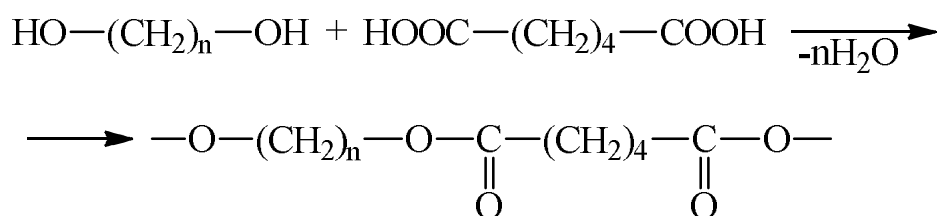
Dikarbon kislotalardan faqat qahrabo, glutar kislotalar va ularning gomologlariga anhidrid hosil qila olishi, bu kislotalardagi karboksil guruhlarining fazoda bir-biriga yaqin joylashganligi hamda hosil bo'ladigan besh va olti a'zoli halqalarning barqarorligi bilan tushuntiriladi.

Adipin kislota 300°Cgacha qizdirilganda CO₂ va suv ajralib halqali keton hosil bo'ladi:



Oksalat kislota 189°Cda suyuqlanadigan, suvda va spirtida eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p o'simliklarda uchraydi. Sanoatda u natriy formiatdan olinadi:

Adipin kislota glikollar bilan reaksiyaga kirishib, poliefirlarni hosil qilish qobiliyatiga ega:

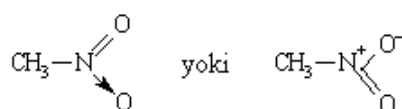


11. NITROBIRIKMALAR

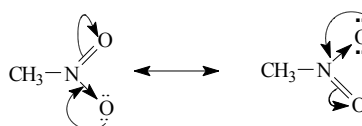
Nitrobirikmalarning tuzilishi va nomlanishi.

Nitrobirikmalarning olinishi, fizik va kimyoviy xossalari, ishlatilishi

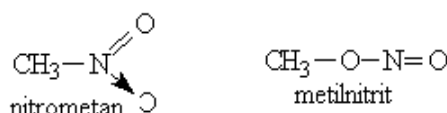
Nitrobirikmalar-uglevodorodlar tarkibidagi vodorod atomining nitroguruh- NO_2 ga almashishi natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Ularning tuzilish formulasida azot bevosita uglerod atomi bilan bog'langandir. Masalan, nitrometan:



Ulardagi ikkita kislorod atomi mezomeriya tufayli bir xildir:

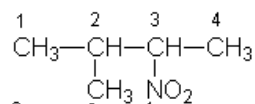


Nitrobirikmalarda azot to'rt valentli bo'lib, azotning bitta kislorod atomi bilan hosil qilgan bog'i-yarim qutbli kovalent bog'dir. Nitrobirikmalar nitrit kislota efirlariga izomer moddalardir. M-n:

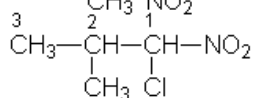


Metilguruhining o'rnida etil, propil, izopropil, uchlamchi-butil va h.k guruhlar bo'lganda mos ravishda nitroetan, 1-nitropropan, 2-nitropropan va 2-metil-2-nitropropanlar hosil bo'ladi. Bu nitrobirikmalar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga misol bo'ladi.

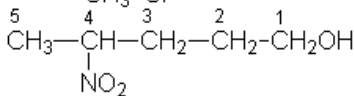
Nitrobirikmalarni nomlashda tegishli uglevodorod nomining oldiga *-nitro* qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Agar zanjirda nitroguruhdan katta funksional guruhlar ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$) bo'lmasa uglerod atomlarini nomerlash nitroguruh yaqin tomondan amalga oshiriladi. Yon zanjirdagi galoid atomlari, alkil guruhlar, nitroguruh alfavit tartibida yoziladi. Bunda alfavit tartibida birinchi keluvchi guruh turgan uglerod atomiga kichik nomer beriladi. M-n:



2-metil-3-nitrobutan



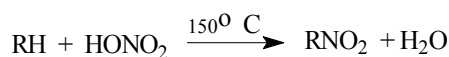
2-metil-1-nitro-1-xlorpropan



4-nitropentanol-1

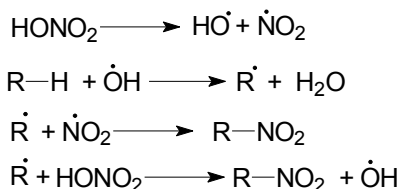
Nitrobirikmalar asosan ikkita usul bilan olinadi:

1. *Konovalov* usuli: to'yingan uglevodorodlarga yuqori haroratda (150^0) suyultirilgan (10%) nitrat kislota ta'sir ettirish usuli;



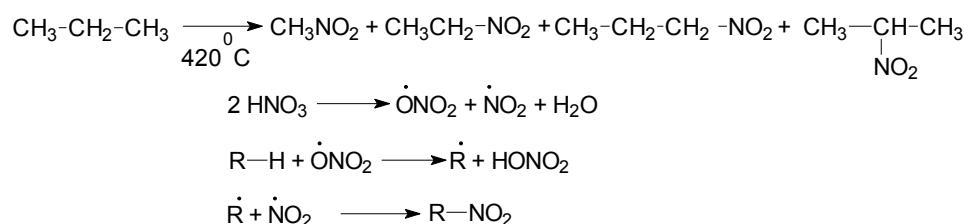
Bu reaksiyada uchlamchi uglerod atomidagi vodorodlar eng oson, birlamchi uglerod atomidagi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi. Reaksiya radikal mexanizmida boradi.

Konovalov reaksiyasining mexanizmini A.V. Topchiyev va A.N. Titovlar o'rganib quyidagi sxemani taklif qilganlar:

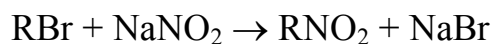


Qo'shimcha mahsulot sifatida karbon kislotalari hosil bo'ladi.

Alkanlar nitrat kislota yoki azot oksidlari yordamida $420-480^0\text{S}$ da nitrolanganda nitrobirikmalar aralashmasi hosil bo'ladi (X. Gess, 1930 y). Reaksiya juda qisqa muddatda olib boriladi. Uning sxemasi va mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



2. Galoidalkillarga nitrit kislota tuzlarining ta'siri:

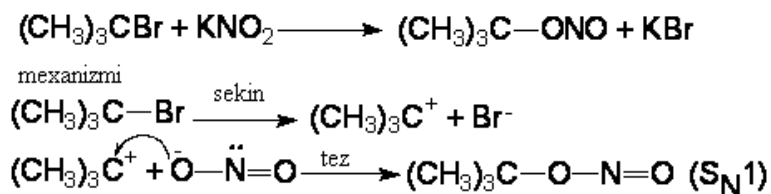


Bu reaksiyada alkilnitritlar ham hosil bo'ladi:



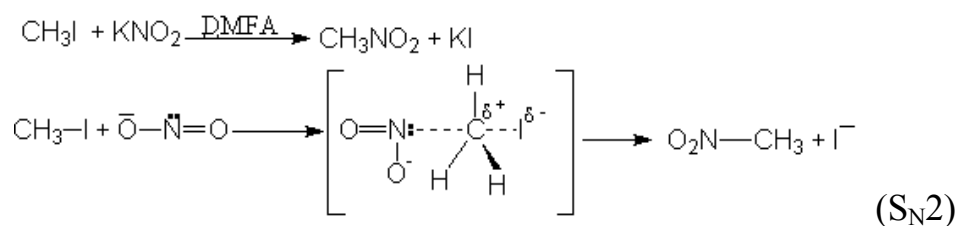
Ular ko'proq uchlamchi galoidalkillar reaksiyasida hosil bo'ladi.

Bu reaksiyaning mexanizmi nukleofil almashinishdir

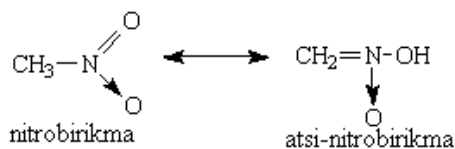


Bu reaksiyada nukleofil Kornblyum qoidasiga muvofiq elektron zichligi yuqori bo'lgan kislorod atomi bilan reaksiyaga kirishadi.

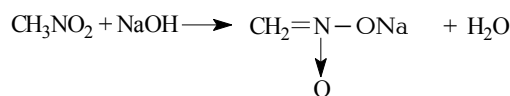
Birlamchi galoidbirikmalar CH_2 mexanizmi bo'yicha reaksiyaga kirishib, nitroalkanlar hosil qiladi. Bunda nukleofil qutblanuvchanligi katta bo'lgan azot atomi bilan reaksiyaga kirishadi:



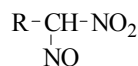
Nitrobirikmalar sariq rangli, zaharli suyuq yoki qattiq moddalardir. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitroguruhning kuchli elektronoakseptorlik xossasi tufayli tautomer kislota formasiga o'tib turadi;



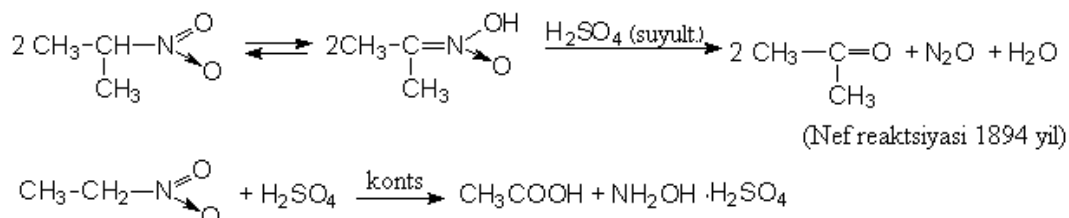
Shuning uchun ular ishqor eritmasida eriydi;



Vodorod bilan qaytarib aminobirikmalar- RNH_2 , nitrit kislotasi ta'sirida nitrozonitrobirikmalar olinadi:

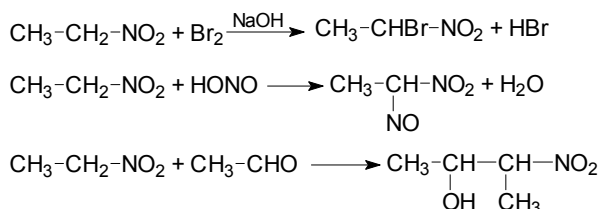


Sulfat kislota ta'sirida karbon kislotalar, aldegid yoki ketonlar hosil qiladi. Bunda birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar kislotalarning suvli eritmasida aldegid yoki ketonlar, konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida esa birlamchi nitrobirikmalar karbon kislotasini hosil qiladi:

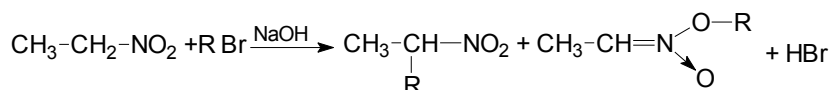


Oxirgi reaksiyada karbon kislotadan tashqari gidroksilamin ham hosil bo'ladi va bu reaksiya gidroksilamin olishning sanoat usuli hisoblanadi. Bu reaksiyada birlamchi nitrobirikma o'rniga ikkilamchi nitrobirikma olinsa ketonlarning oksimi hosil bo'ladi.

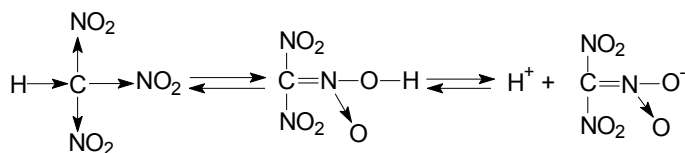
Nitrobirikmalar α -uglerod atomidagi vodorodlar hisobiga galogenlar bilan galogenlash, nitrit kislota bilan nitrozillash, aldegid va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi.



Nitrobirikmalar ishqoriy muhitda alkilglogenidlar bilan alkillash reaksiyasiga kirishadi. Bunda ham α -uglerod atomida almashinish ketadi. Reaksiya ikki yo'nalishda ketishi mumkin:



Nitrobirikmalar qutbli moddalar bo'lgani uchun ular suyuq yoki qattiq holda bo'ladi. Ular sariq rangli zaharli moddalardir. Molekulyar massasi ortib borishi bilan ularning qaynash harorati ortib boradi. Masalan, nitrometan, nitroetan va 1-nitropropan qatorida ularning qaynash haroratlari mos ravishda 101,2⁰S, 114,1⁰S va 131,2⁰S larni tashkil etadi. Nitrometanning kislotali xossasi fenolga yaqin. Dinitrometan va ayniqsa, trinitrometan (nitroform) kuchli kislotadir. Uchta nitroguruh ta'siri ostida vodorod juda kuchli protonlashadi:



Nitrometan polimer moddalarning erituvchisi va raketa yoqilg'isi sifatida ishlatiladi. Nitrotsiklogeksan-kaprolaktam olishda ishlatiladi. Trixlornitrometan (xlorpikrin) qishloq xo'jalik zararkunandalariga qarshi kurashda va dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Nitrobirikmalar portlovchi va zaharli moddalar olishda ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. Nitrobirikmalar bilan alkilnitritlarning tuzilishidagi farq nimadan iborat.
2. Nitrometanda azotning valentligi va oksidlanish darajasi nimaga teng.
3. To'yingan uglevodorodlarni Konovalov reaksiyasi bo'yicha nitrolanganda qanday qonuniyat kuzatiladi.
4. To'yingan uglevodorodlarni gomolitik nitrolashda qanday qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi.
5. Galoidalkillarga nitrit kislotasining tuzlari ta'sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi.
6. Nega nitrobirikmalar kislotali xossa namoyon qiladi.
7. Hamma nitrobirikmalar ham ishqor eritmasida eriydimi. Javobingizni izohlang.
8. Nitroguruh nitroalkan molekulasidagi qaysi vodorodni faollashtiradi.

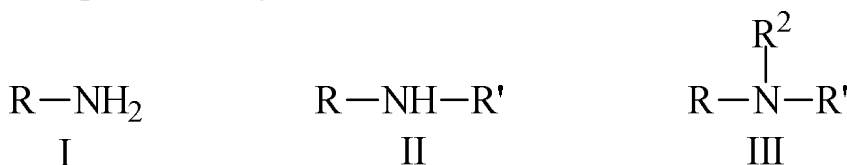
Adabiyot:

1. O.YA.Neyland Organicheskaya ximiya. M.: «Viysshaya shkola». 1990. S. 368-377.
2. A.N.Nesmeyanov, N.A.Nesmeyanov Nachala organicheskoy ximii. Kniga 1. M.:1969. S. 216-222.

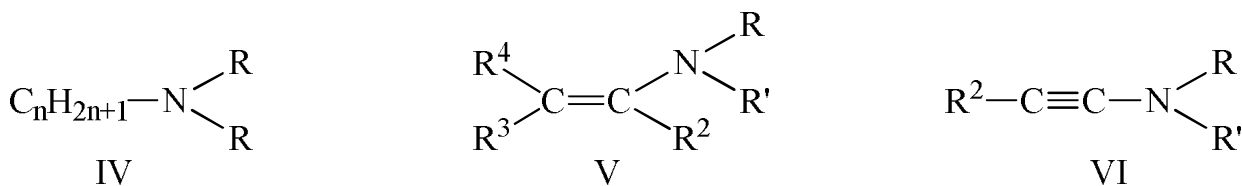
12.AMINOBIRIKMALAR

Aminlar ammiakning vodorod atomlari uglevodorod qoldiqlariga almashingan hosilalaridir.

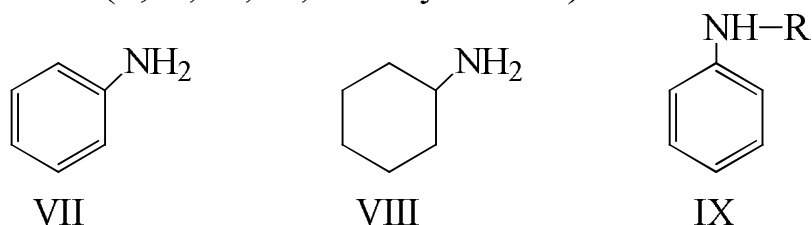
Aminlar molekulasidagi uglevodorod qoldig'ining soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminlarga, aminoguruhning soniga ko'ra esa mono-, di-, tri- va poliaminlarga bo'linadi.



To‘yingan (IV) va to‘yinmagan (V,VI), shuningdek, ochiq zanjirli (I-VI), aromatik (VII), alitsiklik (VIII) va aralash (IX) aminlar bor:



(R, R', R², R³, R⁴=H yoki alkil)

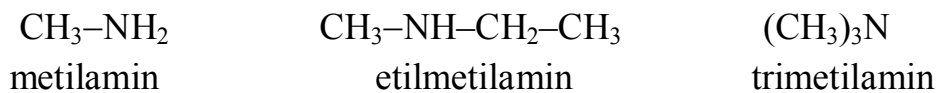


Turli (alifatik va aromatik) radikal saqlagan aminlarga aralash yoki alkilaromatik aminlar deyiladi.

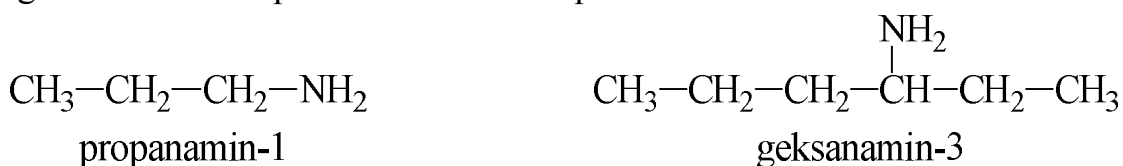
O‘rganishni to‘yingan alifatik aminlardan boshlaymiz.

12.1. Nomlanishi va izomeriyasi

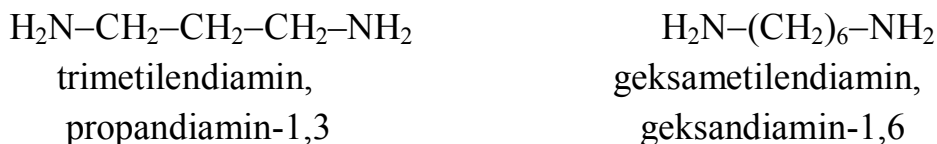
Ratsional nomenklaturaga binoan to‘yingan ochiq zanjirli aminlarning nomlari azot atomi bilan bog‘langan uglevodorod radikallari nomiga **amin** so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



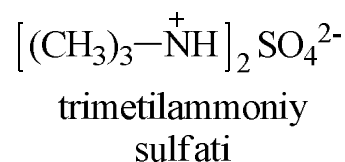
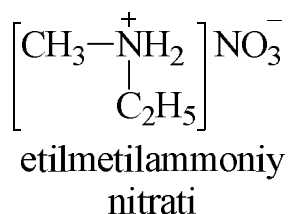
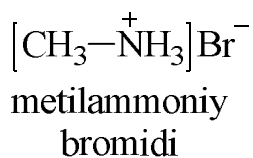
Sistematik nomenklaturaga ko‘ra aminlarning nomlari tegishli uglevodorod nomiga **amin** so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



Diaminlar ratsional va sistematik nomenklaturada quyidagicha nomlanadi:



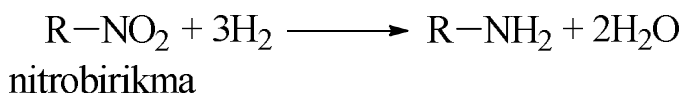
Aminlarning tuzlarini nomlash uchun aminlar nomidagi amin so‘zini ammoniy so‘ziga almashtiriladi va anion (xlorid, nitrat, sulfat va hokazo)ning nomi ko‘rsatiladi:



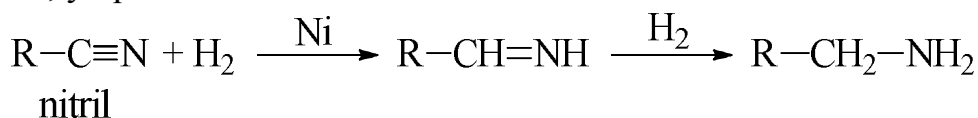
Alkilaminlarning tuzilish izomeriyasi aminoguruhning uglerod zanjirida turlicha joylashishiga, uglevodorod radikallarining tabiati va soniga bog'liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ tarkibli amin 8ta izomer (butilamin, ikkilamchibutilamin, izobutilamin, uchlamchibutilamin, metilpropilamin, metilizopropilamin, dimetiletamin va dietilamin) holida uchraydi. Metilpropilamin va dietilamin esa bir-biriga metamerdir. Bu izomerlarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

11.2. Olinish usullari

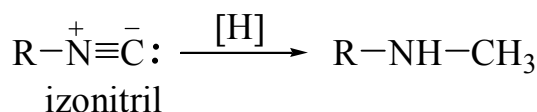
1. Nitrobirikmalar (nitrometan, nitroetan, nitropropan)ni nikel katalizatori ishtirokida, metanolda $40-50^\circ\text{C}$ va $6 \cdot 10^3 - 10 \cdot 10^3$ Pa da qaytarilganda 92-98% unum bilan aminlar hosil bo'ladi:



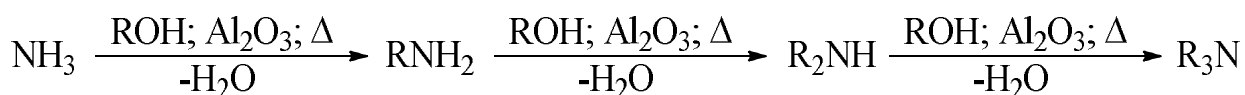
2. Nitrillarni Ni yoki Co ishtirokida $100-130^\circ\text{C}$ va 0,1–10 MPada katalitik gidrogenlab, yuqori unum bilan birlamchi aminlar olinadi:



Nitrillarni aminlargacha qaytarish uchun LiAlH_4 va NaBH_4 ham ishlatiladi. Ikkilamchi aminlarni olish uchun izonitrillar qaytariladi:



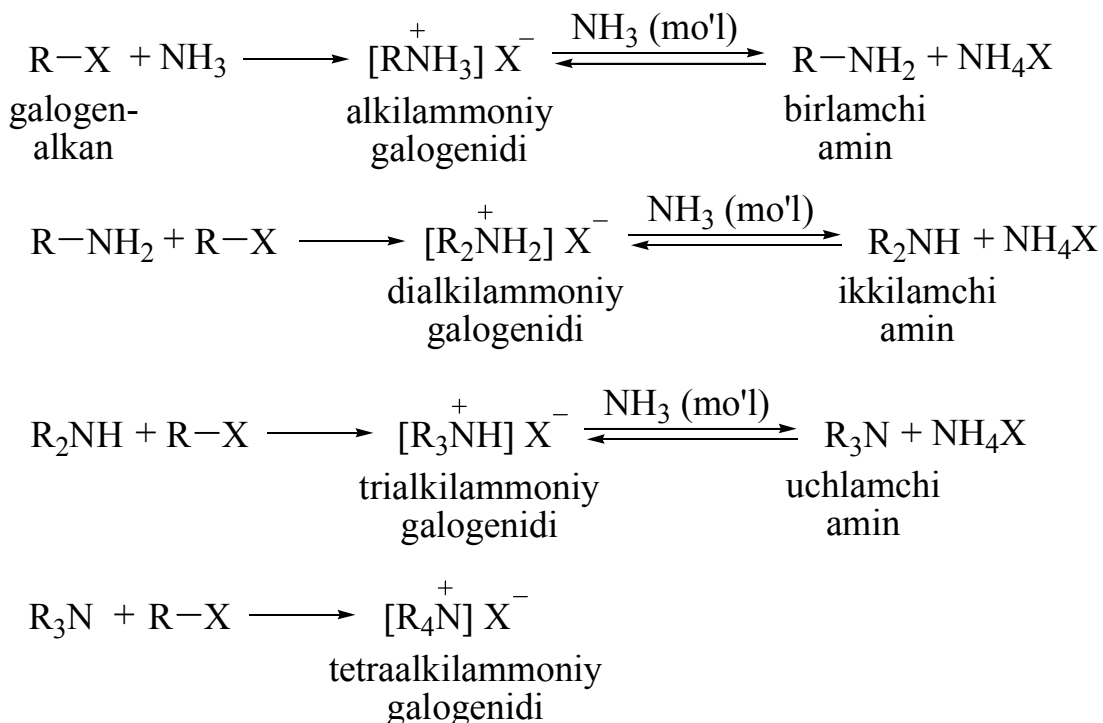
3. **Aminlarni spirtlar bilan alkillash.** Sanoatda aminlar degidratlash katalizatorlari (Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 va hokazo) ishtirokida, $300-500^\circ\text{C}$ da spirtlarni ammonoliz qilish orqali olinadi. Bunda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi:



4. **Galogenalkanlarni aminlash** (ammiak va aminlarni galogenalkanlar bilan alkillash).

Galogenalkanlarni spirtli eritmada ammiak bilan bosim ostida qizdirganda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi (A.Gofman, 1849-yil). Reaksiyaning birinchi bosqichida alkil guruhining ammiak azotiga birikishidan alkilammoniy tuzi hosil

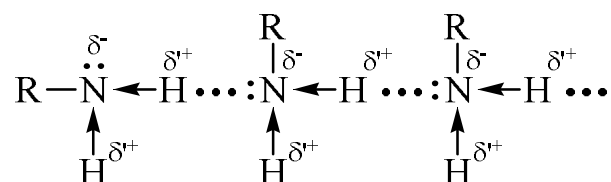
bo‘ladi. Bu tuz ortiqcha ammiak ta’sirida alkilamin va ammoniy galogenidga parchalanadi. Alkilamin galogenalkan bilan reaksiyaga kirishib, dialkilammoniy, trialkilammoniy va nihoyat tetraalkilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Ammiak mo‘l olinganda asosan birlamchi amin hosil bo‘ladi:



12.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Metilamin, dimetilamin va trimetilamin suvda yaxshi eriydigan gazlar, qolgan quyi aminlar ammiak hidli suyuqliklar, yuqori aminlar esa suvda erimaydigan, hidsiz qattiq moddalardir.

Aminlar molekulararo vodorod bog‘lanish hosil qiladi, ammo N–H bog‘ O–H bog‘ga nisbatan kuchsiz qutblanganligidan aminlardagi vodorod bog‘lanish alkanollardagi vodorod bog‘lanishga nisbatan kuchsizdir:



Shuning uchun alkilaminlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydi(14-jadval).

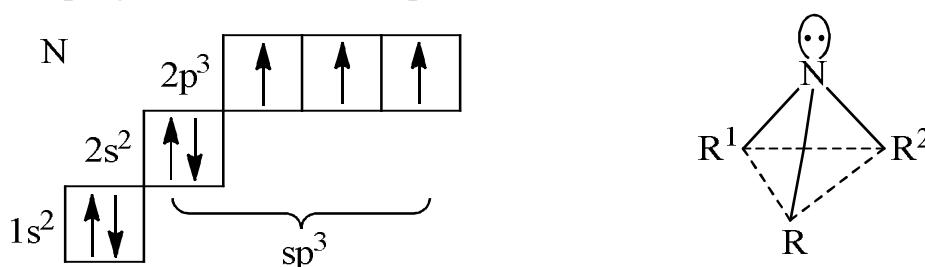
14-jadval

Ba’zi aminlarning fizikaviy doimiylıkları

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	d_4^{20}
Metilamin	-94	-6,5	0,6628
Etilamin	-81	16,6	0,6829

<i>n</i> -propilamin	-83	47,8	0,7173
<i>n</i> -butilamin	-49	77,8	0,7414
Dimetilamin	-93	7,4	0,6804
Dietilamin	-48	56,3	0,7056
Dipropilamin	-40	110	0,7400
Trimetilamin	-117	2,9	0,6356
Trietilamin	-114	89,7	0,7256
Tripropilamin	-94	155	0,7558

Azot atomi ammiakdagi singari aminlarda ham sp^3 -gibridlangan holatida bo‘lib, to‘rtta sp^3 -gibrid orbital hosil qiladi:

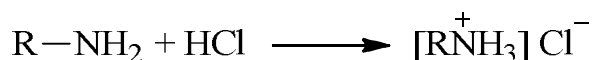


Aminlar ammiak singari uchida azot atomi bor uch qirrali piramida tuzilishiga ega bo‘lib, $R-N-R^1$, R^1-N-R^2 va $R-N-R^2$ bog‘lar orasidagi burchaklar $106-108^\circ$ ga, C–N bog‘ va N–H bog‘lar uzunligi tegishli ravishda 0,145 nm va 0,1 nmga teng.

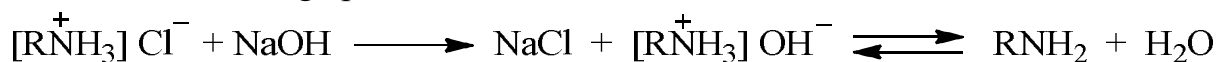
12.4. Kimyoviy xossalari

Aminoguruh –I-effekt namoyon qiladigan o‘rinbosar bo‘lib, aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan shu guruh hisobidan boradi.

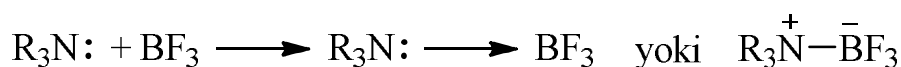
1. Asos xossalari. Alkilaminlar kuchli asoslar bo‘lib, ma‘dan kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



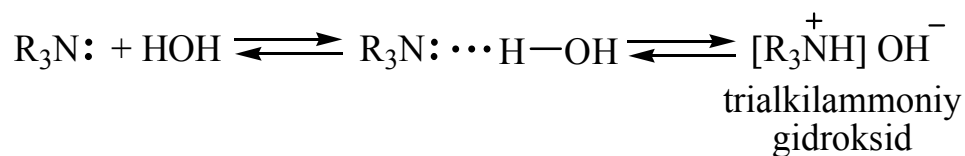
Aminlarning tuzlari suvda eriydigan, hidsiz kristall moddalar bo‘lib, ishqorlar ta‘sirida aminlarga parchalanadi:



Aminlar Lyuis kislotalari (masalan, BF_3)ni biriktirib, kompleks birikmalarni hosil qiladi:



Aminlar suvda eriganda oz miqdorda ionli birikmalar (ammoniy asoslari) ham hosil bo‘ladi:



Aminlarning suvdagi eritmalari ammiakning suvdagi eritmasiga nisbatan kuchliroq asos xossalariga ega. Azot atomida elektron zichligi qanchalik katta bo'lsa, amin shunchalik kuchli asos hisoblanadi. Alkil guruhleri + I –effekt namoyon qilib, azot atomidagi elektron zichligini oshirgani tufayli alkilaminlar ammiakka nisbatan kuchli asoslardir.

Gaz fazasida va qutbsiz erituvchilarda aminlarning asos xossalari quyidagi tartibda kuchayib boradi:

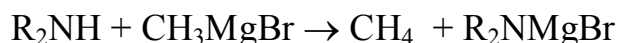
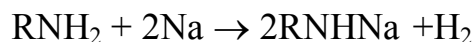


Suvdagi eritmalarida esa bu tartib quyidagicha:



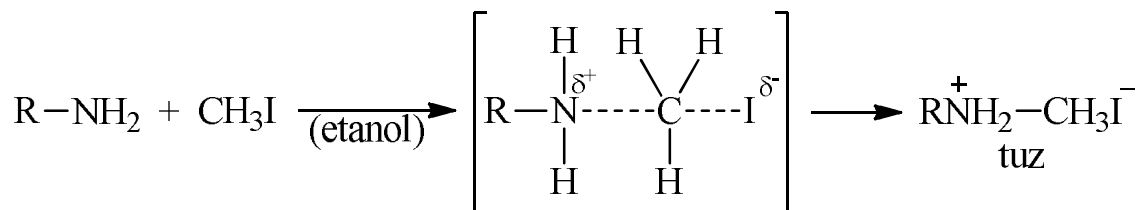
Suvdagi eritmalarida uchlamchi aminlarning birlamchi va ikkilamchi aminlarga nisbatan kuchsiz asos xossalarini namoyon qilishiga sabab solvatlanish effektidir. Uchlamchi aminlarda azot atomi atrofidagi fazo alkil guruhleri bilan band bo'lganligidan erituvchi molekulalarining azot atomidagi musbat zaryadni barqarorlashtirishi qiyin. Gaz fazasida esa erituvchi yo'qligi uchun uchlamchi aminlarda asos xossalarining ikkilamchi va birlamchi aminlarga nisbatan kuchli ekanligi yaqqol namoyon bo'ladi.

2. Kislota xossalari. Birlamchi va ikkilamchi aminlar ammiakdan ham kuchsiz ($\text{pK} \approx 33-35$) NH-kislotalardir. Ularning kislota xossalari ishqoriy metallar va metallorganik birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda namoyon bo'ladi:

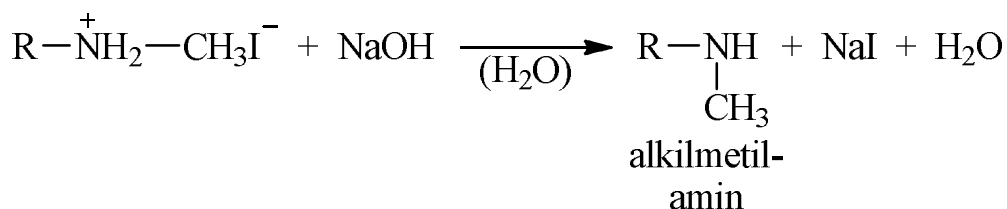


3. Elektrofil reagentlarning ta'siri. Aminlar kuchli nukleofillar bo'lganligi uchun turli elektrofillar bilan reaksiyaga oson kirishadi.

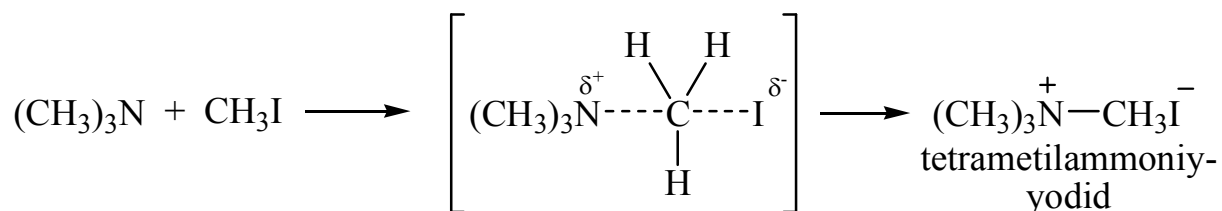
A. Alkillanishi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar galogenalkanlar va spirtlar bilan alkillash reaksiyalariga kirishadi:



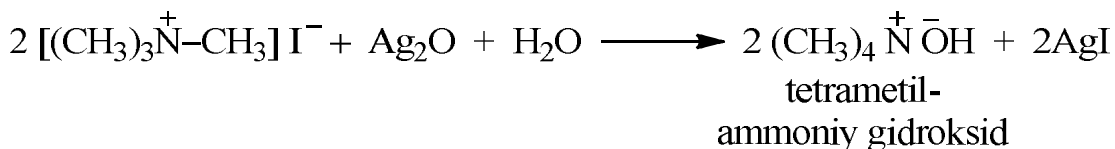
Tuzga NaOHning suvdagi eritmasini ta'sir ettirib, aminning alkillash mahsulotini erkin holda ajratib olinadi:



Uchlamchi aminlarni alkilaganda to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi. Masalan, trimetilamin metilyodid bilan xona haroratida reaksiyaga shiddatli kirishib, tetrametilammoniyyodidni hosil qiladi:

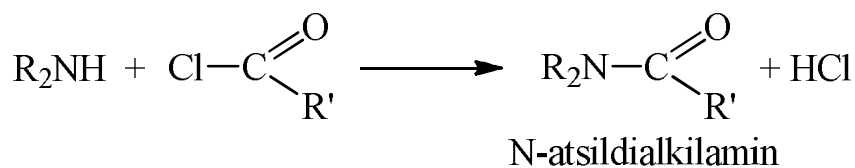
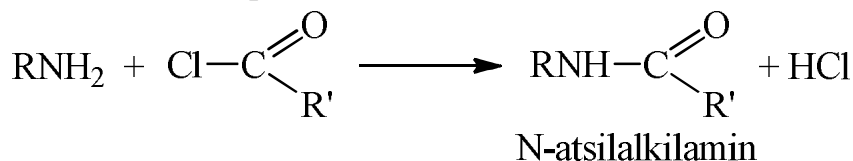


To'rtlamchi ammoniy tuzlari ho'l kumush gidroksid ta'sirida tetraalkilammoniy gidroksidlari (to'rtlamchi ammoniy asoslari) ga aylanadi:



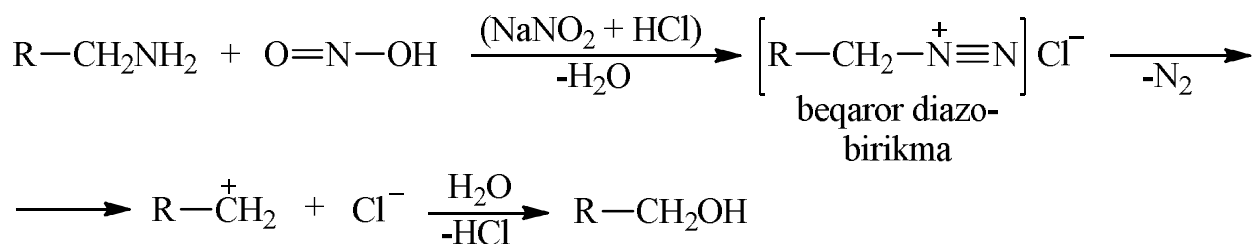
To'rtlamchi ammoniy asoslari suvdagi eritmalarida to'liq dissotsialanganligi uchun, ishqoriy metallarning gidroksidlari singari kuchli asoslar hisoblanadi.

B. Atsillanishi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar karbon kislotalar, ularning anhidridlari, xloranidridlari va murakkab efirlari bilan qizdirilganda atsillanib, N-almashingan aminlarni hosil qiladi:

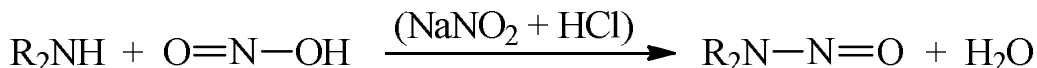


D. Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga turlicha kirishadi.

Birlamchi alkilaminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganda spirtlar, azot va suv hosil bo'ladi. Nitrit kislota erkin holda uchramaganligi sababli u reaksiya jarayonida natriy nitritning suvdagi eritmasiga ma'dan kislotaning suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirib hosil qilinadi. Reaksiya beqaror alifatik diazobirikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradi:

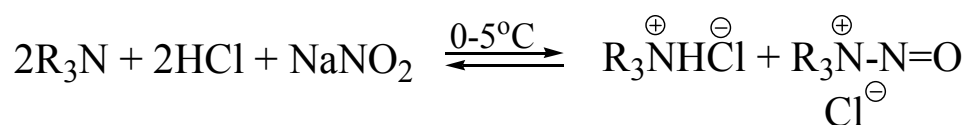


Ikkilamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganda, nitrozoaminlar hosil bo‘ladi:



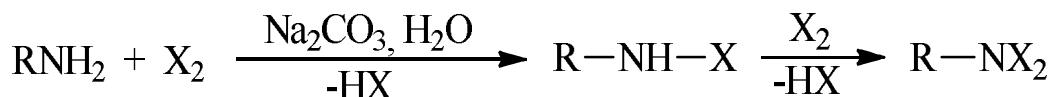
Nitrozoaminlar suvda erimaydigan, kuchsiz asoslardir.

Uchlamchi alkilaminlar nitrit kislota bilan qaytar reaksiyaga kirishib, amin tuzini va N-nitrozoammoniyli tuzni hosil qiladi:



N-nitrozotrialkilammoniy tuzi faqat 0°Cdan past haroratda nisbatan barqaror bo‘lib, qizdirilganda parchalanadi. Shuning uchun bu reaksiyaning ahamiyati yo‘q.

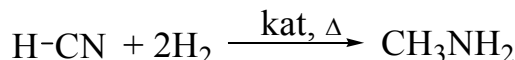
E. Galogenlarning ta’siri. Birlamchi va ikkilamchi aminlar kuchsiz ishqoriy muhitda galogenlar bilan reaksiyaga kirishib, N-galogenaminlarni hosil qiladi:



N-xlor-, N-brom- va N-yodaminlar ancha beqaror moddalardir. Ftor reaksiyaga shiddatli kirishganligi sababli N-ftoraminlar maxsus usul bilan olinadi.

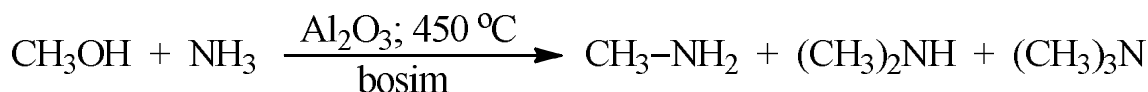
12.5. Muhim vakillari

Metilamin – suvda yaxshi eriydigan, o‘tkir hidli, rangsiz gaz bo‘lib, sanoatda vodorod sianidni katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



U bo‘yoqlar, dorivor va sirt faol moddalarni sintez qilishda ishlatiladi.

Dimetilamin – suvda yaxshi eriydigan, badbo‘y gaz bo‘lib, ammiakni metanol bilan katalitik alkillab olinadi:

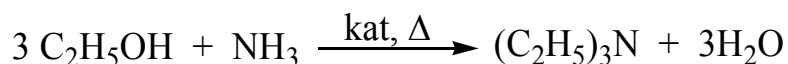


U kauchukni vulkanlashda tezlashtirgich sifatida, erituvchilar (dimetilformamid) va dorilar olishda qo‘llaniladi.

Trimetilamin bo‘yoqlar va dorilar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

Etilamin – to‘qimalarni bo‘yashda, tibbiyotda, raketa yonilg‘isining komponenti sifatida ishlatiladi.

Trietilamin – aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, sanoatda ammiakni etanol bilan katalitik alkillash yo‘li bilan olinadi:



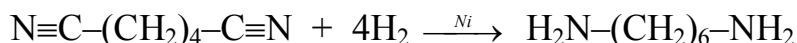
U organik sintezda xomashyo, erituvchi va asosli katalizator sifatida ishlatiladi.

Etilendiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 117°Cda qaynaydigan, ammiak hidli suyuqlik bo‘lib, dixloretnan va ammiakdan olinadi:



Undan sirt faol moddalar va fungitsidlar olinadi.

Geksametilendiamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 42°Cda suyuqlanadi-gan, suvda eriydigan kristall modda. U sanoatda adipin kislota dinitrilini katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



Undan poliamidlar va naylon sintetik tolasi olinadi.

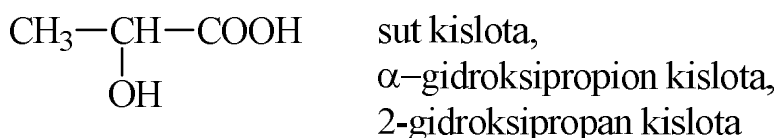
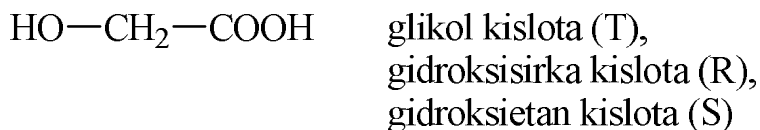
13.Oksikislotalar

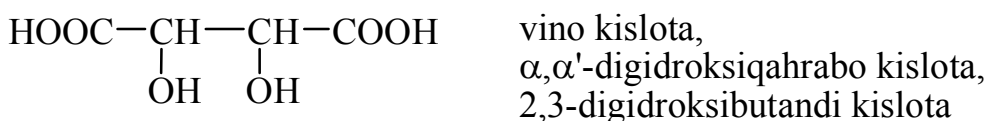
Molekulasida ham karboksil, ham gidroksil guruhlarini tutgan aralash funksiyali organik birikmalarga gidroksikislotalar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $(\text{COOH})_n-\text{R}-(\text{OH})_m$

Gidroksikislotalar molekulasidagi karboksil guruhlarining soniga qarab bir, ikki, uch va hokazo asosli, gidroksil guruhlarining soniga qarab (karboksillarning gidroksillari ham hisobga olinadi) esa ikki, uch, to‘rt va hokazo atomli bo‘ladi. Masalan, vino kislota $(\text{HOOC})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ikki asosli, to‘rt atomli gidroksikislotaldir.

Karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, α -, β -, γ -, δ -, ϵ - va hokazo gidroksikislotalar farqlanadi.

Gidroksikislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlanadi:



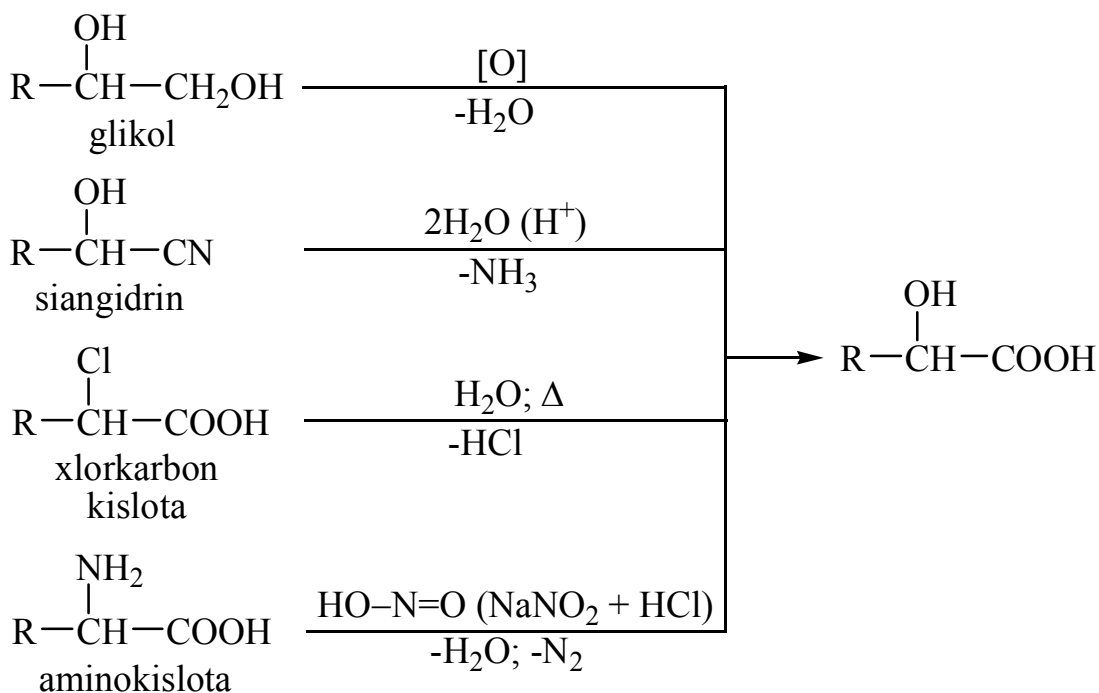


Gidroksikislotalarda uglerod skeletining tuzilishi hamda karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishi bilan farq qiladigan izomerlar uchraydi. Masalan, to'rtta uglerod atomi bor gidroksikislota beshta strukturaviy izomer (α -gidroksimoy, β -gidroksimoy, γ -gidroksimoy, α -gidroksiizomoy va β -gidroksiizomoy kislotalar) holida uchraydi.

Bu izomerlarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

Ko'pchilik gidroksikislotalar uchun fazoviy izomeriya ham xos. Izomeriyaning bu turi bilan sut kislota misolida (263-bet) tanishamiz.

Gidroksikislotalar glikollarni oksidlash, siangidrinlar va galogenkarbon kislotalarni gidrolizlash, aminokislotalarga nitrit kislotani ta'sir ettirish va boshqa usullar bilan olinadi:



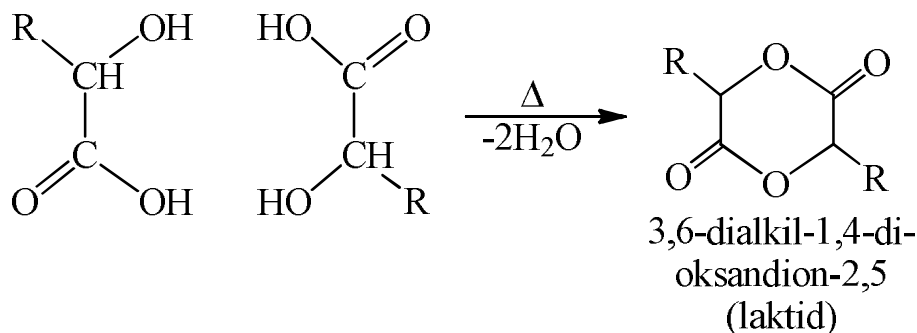
Gidroksikislotalar suvda eriydigan, nordon ta'mli, rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir.

Gidroksil guruhining $-I$ -effekti tufayli barcha gidroksikislotalar tegishli karbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Gidroksil karboksilga qanchalik yaqin joylashgan bo'lsa, gidroksikislota shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan, glikol kislolaning dissotsilanish konstantasi sirka kislotanikidan 8,5 marta katta.

Gidroksikislotalar karbon kislotalar singari tuz, murakkab efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni, spirtlar singari esa alkogolyat, oddiy efir, galogenli hosila, oksidlanish mahsulotlari va hokazolarni hosil qiladi.

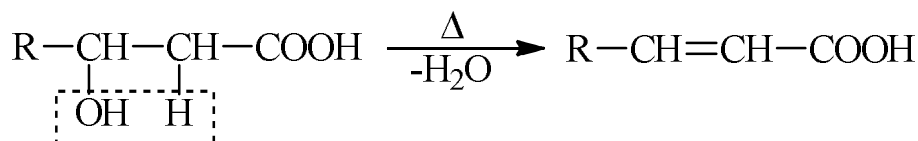
Faqat gidroksikislotalar uchun xos bo'lgan (karboksil va gidroksil guruhlarini birgalikda ishtirok qiladigan) quyidagi reaksiyalari ham bor. α -, β -, γ - va δ -gidroksikislotalar qizdirishga bo'lgan munosabati jihatidan bir-biridan farq qiladi.

α -Gidroksikislotalar qizdirilganda halqali murakkab efirlar – laktidlar hosil bo'ladi:

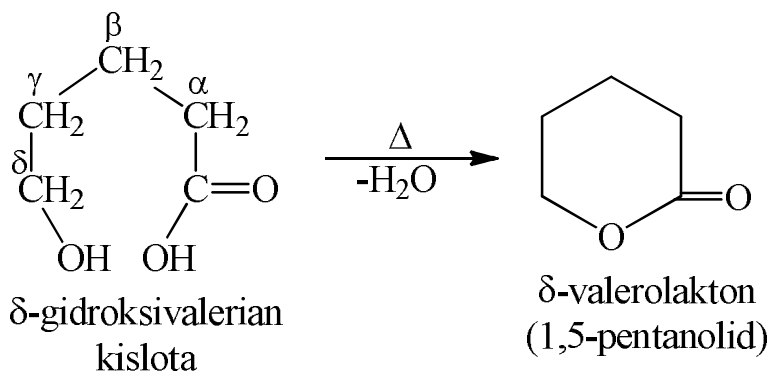
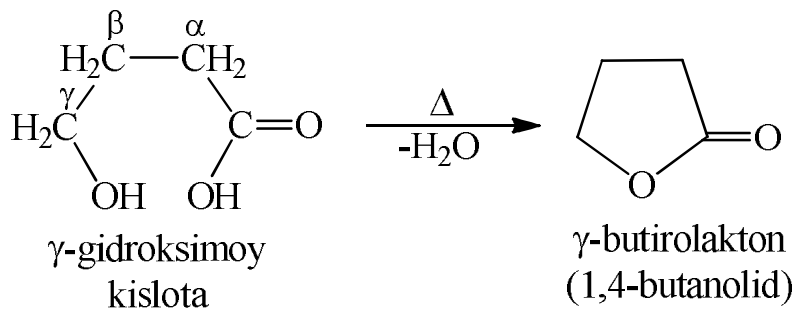


Birinchi marta sut kislotasidan olingani uchun **laktid** deb nom berilgan.

β -Gidroksikislotalar qizdirilganda dehidratlanib, α , β -to'yinmagan karbon kislotalarga aylanadi:



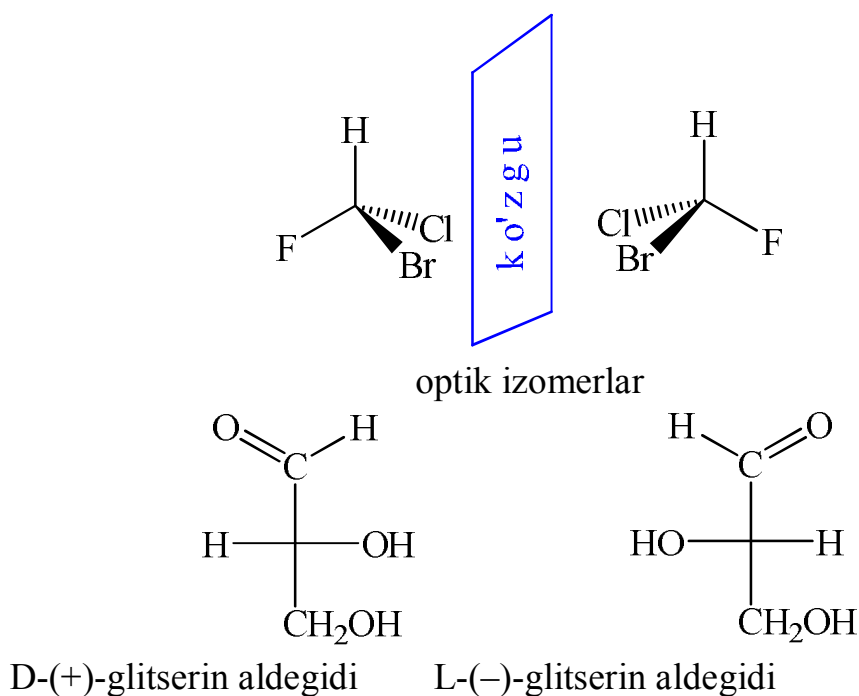
γ - va δ -gidroksikislotalar qizdirilganda γ - va δ -laktonlarni hosil qiladi:



Gidroksikislotalarning vakillaridan **glikol kislota** suvda yaxshi eriydigan, rangsiz modda bo'lib, tabiiy mahsulotlar (pishmagan uzum, qand lavlagi va shakarqamish) tarkibida uchraydi. U organik sintezda qo'llaniladi.

Optik izomeriya

Optik izomeriya tarkibida bir yoki bir necha asimmetrik uglerod atomi (C*) bor organik birikmalarda uchraydi. To'rtta turli o'rinbosar (atom yoki atomlar guruhi) bilan bog'langan uglerod atomiga asimmetrik uglerod atomi yoki xiral markaz deyiladi. Asimmetrik uglerod atomi bor aksariyat organik moddalar optik faol bo'lib, ularning eritmalar qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga burish xususiyatiga ega. Bitta asimmetrik uglerod atomi bor organik moddalar molekulasi ikkita optik yoki ko'zgu izomerlari (enantiomerlar yoki optik antipodlar) holida mavjud bo'ladi. Optik izomerlar bir-biriga xuddi predmet va uning ko'zgudagi aksiga o'xshaganligi bois, ular ko'zgu izomerlari deb ham aytiladi:

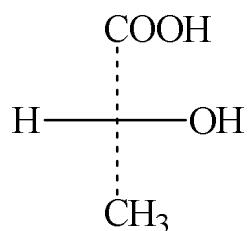


Fisherning proeksion formulalarida vertikal va gorizontal chiziqlar kesishgan nuqtada asimmetrik uglerod atomi bor deb tushuniladi. (+) va (-) belgilar qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda o'ngga yoki chapga burishini, D va L harflar esa OH guruhining tegishli ravishda o'ngda va chapda joylashganligini ko'rsatadi. D(+) va L(-) – glitserin aldegidlarning teng miqdordagi aralashmasi bir-birining optik faolligini so'ndiradi va bu optik faolligi yo'qolgan aralashmaga **ratsemat** deyiladi.

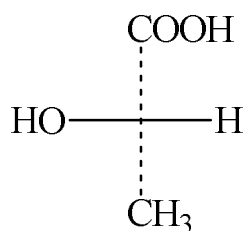
Optik izomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari (suyuqlanish va qaynash harorati, zichligi, eruvchanligi, reaksiyalarga kirishish qobiliyati va hokazo) bir xil bo'lib, ular bir-biridan optik faolligining qarama-qarshi belgisi bilan farq qiladi. Bitta optik izomerning eritmasi qutblangan nur tekisligini o'ngga bursada, ikkinchisidiki o'sha burchakka, lekin chapga buradi.

Optik izomerlar bir-biridan o'rinbosarlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan stereoizomerlardir. Y.X. Vant-Goff tomonidan 1874-yilda ilgari surilgan uglerod atomining tetraedrik tuzilishi to'g'risidagi gipoteza stereoizomeriyaning rivojlanishi uchun katta ahamiyatga ega bo'ldi.

Sut kislota ikkita enantiomer (optik izomer) va bitta ratsemat holida uchraydi:



D (-)-sut kislota yoki
R (-)-sut kislota

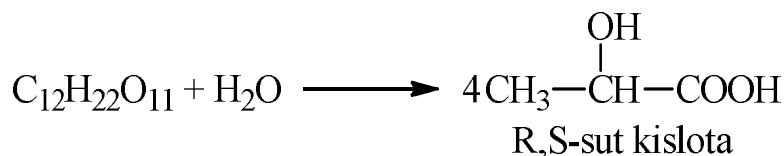


L (+)-sut kislota yoki
S (+)-sut kislota

R(-)- va S (+)-sut kislotalarining teng miqdordagi aralashmasi optik faolmas ratsemat yoki RS (±)- sut kislota deyiladi.

R(-)- va S (+)-sut kislotalar 26°Cda suyuqlanadigan qattiq moddalar, R, S-sut kislota esa 18°Cda qaynaydigan qovushqoq suyuqlikdir. Sut kislotaning tuzlariga **laktatlar** deyiladi.

S (+)-sut kislota (go'sht-sut kislota) mushak to'qimasida uchraydi. R, S-sut kislota sanoatda laktoza, maltoza yoki glyukozani sut kislotali bijg'itish bilan olinadi:



Sut kislota oziq-ovqat sanoatida ba'zi mahsulotlarga nordon ta'm berishda, mahsulotlarni konservalashda, ko'pchilikda chirmaga ishlov berishda, to'qimachilik sanoatida, gazlamalarni bo'yashda, o'zi va tuzlari dori-darmon sifatida ishlatiladi.

14. AMINOKISLOTALAR

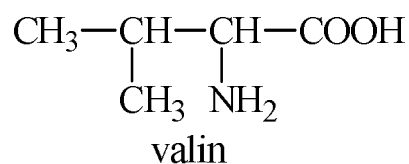
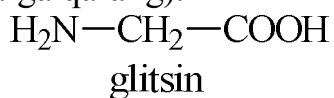
Aminokislotalar molekulasida ham amino-, ham karboksil guruhlari bor geterofunksional birikmalardir.

1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

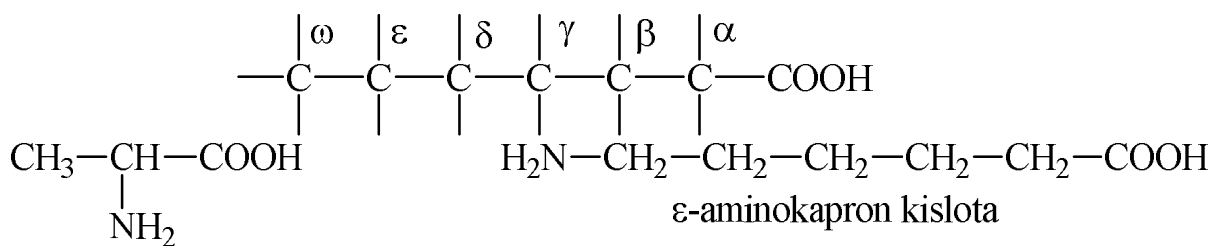
Aminokislotalar tarkibidagi ikkita funksional guruhning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab α -, β -, γ -, δ -, ϵ - va hokazo aminokislotalarga, funksional guruhlarning soniga qarab esa monoaminokarbon, monoaminodikarbon, diaminomonokarbon va hokazo kislotalarga bo'linadi. Amino- va karboksil guruhlari bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab alifatik, aromatik va geterosiklik aminokislotalar farqlanadi. Amino- va karboksil guruhlaridan tashqari gidroksi- va tiol guruhlarini tutgan aminokislotalar ham bor.

Aminokislotalar tabiiy (o'simlik va hayvon organizmlarida topilgan) va sintetik (laboratoriyalarda sintez qilingan, tabiiy analoglari yo'q) aminokislotalarga bo'linadi. Tabiiy aminokislotalar esa o'z navbatida proteinogen (oqsillar tarkibiga kiruvchi) va noproteinogen (oqsillar tarkibiga kirmaydigan) aminokislotalarga bo'linadi. Hayvon va odam organizmi sintez qila olmaydigan tabiiy aminokislotalar *almashinmaydigan* aminokislotalar guruhiga ajratiladi. Lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leysin, valin va izoleysin odam organizmi uchun almashtirilmaydigan aminokislotalar bo'lib, ular ovqat bilan qabul qilinishi kerak. Hozirgi kunda tabiiy ob'yektlarda 150dan ortiq aminokislota topilgan bo'lib, ularning 26tasi oqsillar tarkibiga kiradi.

Ko'pchilik aminokislotalarning trivial nomlari keng ishlatiladi (15-jadvalga qarang).



Ratsional nomenklaturaga binoan aminokislotalarning nomlari tegishli karbon kislotalarning trivial nomlari va *amino* old qo'shimchasidan hosil qilinadi. Aminoguruhning zanjirdagi holati α -, β -, γ - va hokazo grek harflari bilan ko'rsatiladi. Belgilash karboksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi:



α -aminopropion kislota

Aminokislotalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli karbon kislotaning sistematik nomiga *amino* old qo'shimchasi qo'shiladi va aminoguruhning zanjirdagi holati raqam bilan ko'rsatiladi. Uglerod zanjiri karboksildan boshlab raqamlanadi:

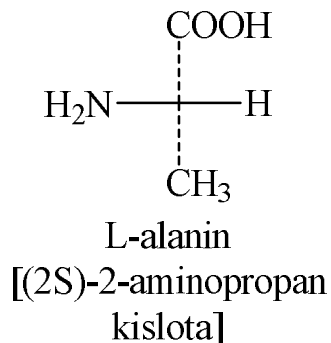
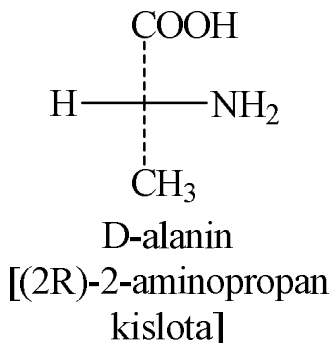


2-amino-3-metilbutan kislota

2-aminopentandi kislota

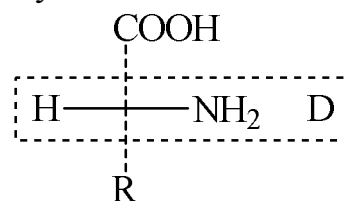
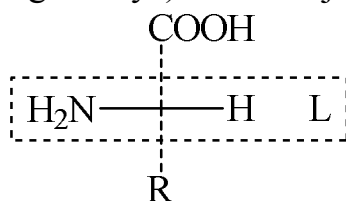
Aminokislotalarning izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga va aminoguruhning karboksilga nisbatan joylashishiga bog'liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ tarkibli aminokislotaning beshta izomeri (2-, 3- va 4-aminobutan kislotalar hamda 2-amino-2-metil- va 3-amino-2-metilpropan kislotalar) bor. Bu aminokislotalarning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing.

Glitsin(aminosirka kislota)dan boshqa tabiiy aminokislotalar molekulasida bitta yoki bir nechta asimmetrik uglerod atomi bo'ladi. Xuddi uglevodlardek ular optik faol enantiomerlar holida mavjud bo'ladi. Masalan, alaninda bitta asimmetrik uglerod atomi borligi uchun, uning ikkita optik faol enantiomeri va bitta ratsemi mavjud:



D va L harflari aminokislotalarning D va L-qatorga mansubligini ko'rsatsa, (+) va (-) ishoralari qutblangan nurning burilish yo'nalishini bildiradi.

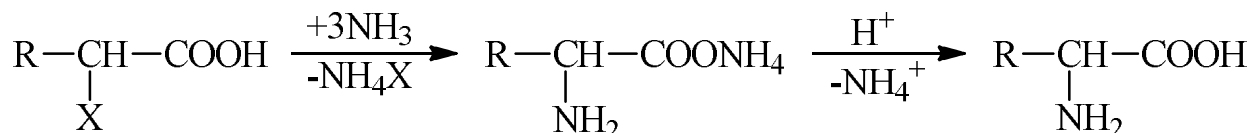
Barcha tabiiy α -aminokislotalar L-qatorga (S-konfiguratsiya) mansub bo'lib, quyidagi fazoviy tuzilishga ega. D-qator aminokislotalari (R-konfiguratsiya) tabiatda juda ham kam uchraydi.



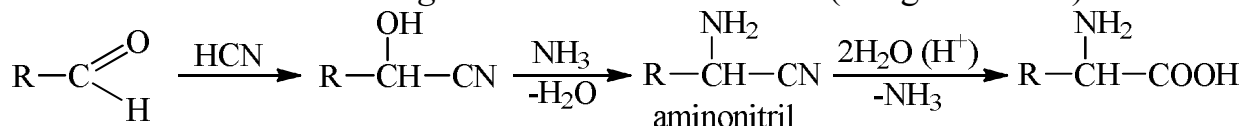
2. Olinish usullari

1. *Oqsillarning gidrolizi*. Oqsillarni ferment, kislota yoki ishqor ishtirokida gidroliz qilganda α -aminokislotalarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan ayrim aminokislotalarni sof holda ajratib olish usullari ishlab chiqilgan.

2. *α -Galogenkarbon kislotalarni aminlash* (U.Perkin, 1858-yil). α -Galogenkarbon kislotalar mo'l olingan ammiak bilan reaksiyaga kirishganda α -aminokislotalarning ammoniyli tuzi hosil bo'ladi:

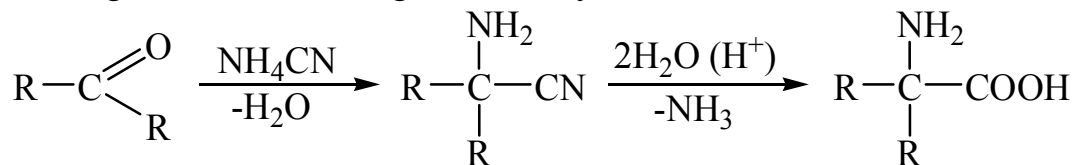


3. *α -Gidroksinitrillarga ammiakni ta'sir ettirish* (siangidrin usuli):

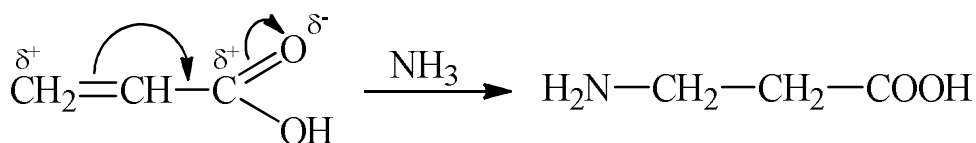


Shtrekker sintezi deb yuritiladigan bu reaksiya yordamida aldegid va ketonlardan aminokislotalarga o'tish mumkin.

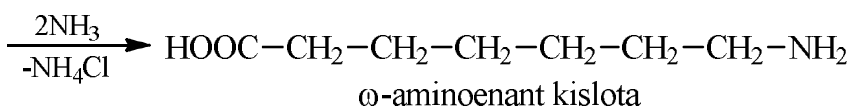
N.D.Zelinskiy usulida α -aminokislotalarni olish uchun aldegid yoki ketonlarga kaliy sianid bilan ammoniy xloridning suvdagi eritmalarini aralashtirganda hosil bo'ladigan ammoniy sianid ta'sir ettiriladi:



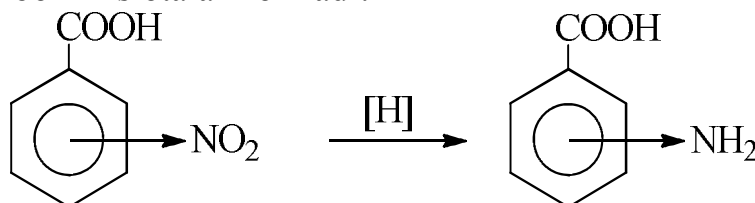
4. *α , β -To'yinmagan karbon kislotalarga ammiak yoki aminlarning birikishidan* β -aminokislotalar hosil bo'ladi. Ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:



5. ω -Aminoenant, ω -aminopelargon va ω -aminoundekan kislotalari etilen va uglerod tetraxloridning telomerlanish mahsulotlaridan sintez qilinadi. Masalan, telomerlar aralashmasidan 1,1,1,7-tetraxlorgeptan ajratiladi va undan ω -xlorenant kislota olinadi. Ammiak ta'sirida bu kislota ω -aminoenant kislotaga aylantiriladi:



6. Nitroarenkarbon kislotalarni qaytarish. Bu usul bilan aminoarenkarbon kislotalari olinadi:



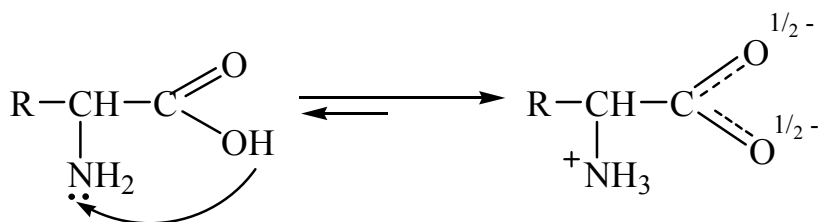
Ayrim aminokislotalar (D, L-metionin, D, L-triptofan, D, L-glutamin kislota, D, L-lizin va boshqalar) arzon va qulay maxsus usullar bilan sintez qilinadi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Aminokislotalar yuqori haroratlarda suyuqlanadigan(15-jadval), rangsiz, kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi, organik erituvchilarda esa yomon eriydi. Ko'p hollarda D-qator aminokislotalari shirin ta'mli, L-qator aminokislotalari esa achchiq yoki ta'msiz bo'ladi.

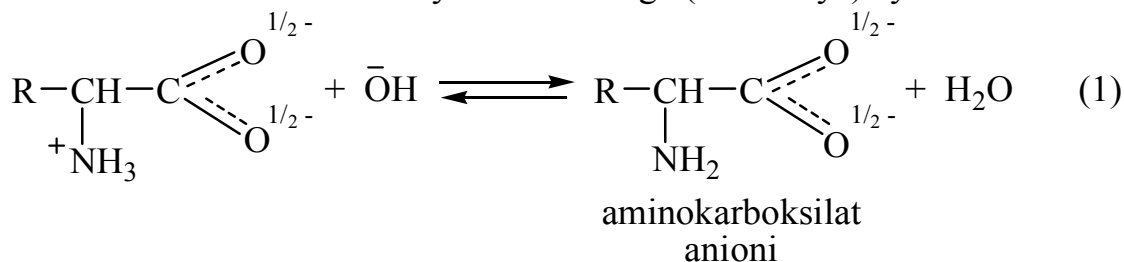
Tuzilishi va kislota-asos xossalari

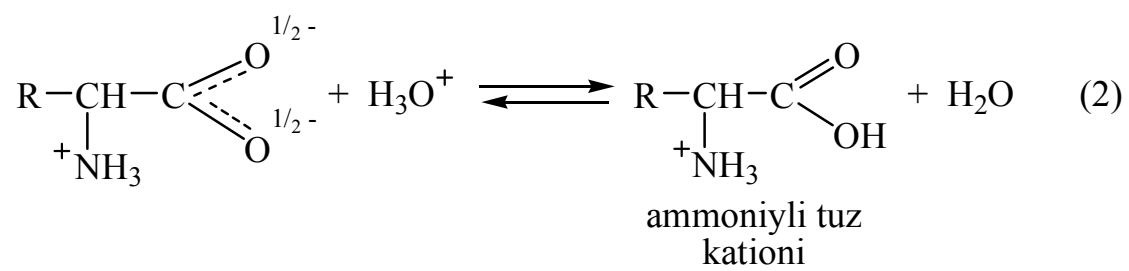
Aminokislotalar molekulalarida kimyoviy tabiati jihatidan bir-biriga qarama-qarshi ikkita funksional guruh (asos xossalariga ega aminoguruh va kislota xossalarini namoyon qiladigan karboksil guruh)ning borligi ichki tuzlarning hosil bo'lishi uchun imkoniyat yaratadi. Shuning uchun monoaminomonokarbon kislotalar kristall va suvdagi eritmalarida ichki tuzlar (biquibli yoki svitter-ionlar) holida mavjud bo'ladi. Bu ichki tuzlar aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladi:



Aminokislotalarning konsentratsiyasi biquibli ion-betainning konsentratsiyasiga qaraganda nihoyatda (10^5 - 10^6 marta) kichik.

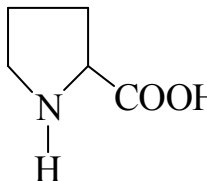
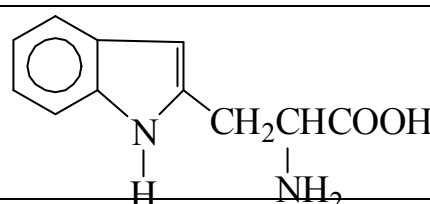
Biquibli ion ishqoriy muhitda aminokarboksilat anioniga (1-reaksiya), kislotali muhitda esa ammoniyli tuz kationiga (2-reaksiya) aylanadi:

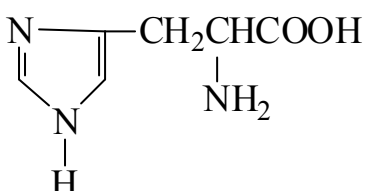




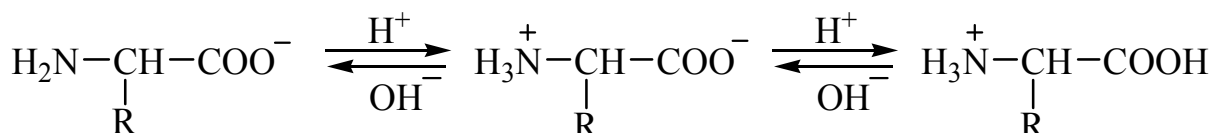
Muhim tabiiy α -aminokislotalarning fizikaviy doimiyliklari

1	2	3	4	5
1. Monoaminomonokarbon kislotalar				
Glitsin, glikokol (aminosirka k-ta)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Gli; Gly	292	-
α -Alanin (α - amino- propion kislota)	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Ala; Ala	297	1,8
Valin (γ - aminoizo- valerian kislota)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Val; Val	315	5,6
Leysin (α - amino- γ - metilvalerian k- ta	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Ley; Lel	337	-11
Izoleysin (α - amino- β - metilvalerian kislota)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Ile; Ile	284	12,4
Fenilalanin (α -amino- β - fenilpropion kislota)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Fal; Phen	278	-34,5
II. Monoaminodikarbon kislotalar				
Asparagin kislota (aminoqahrab o kislota)	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Asp; Asp	25 1	5,0
Glutamin kislota (α - aminoglutar kislota)	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Glu; Glu	24 8	12,6

III. Diaminomonokarbon kislotalar				
Lizin(α,ϵ -diamino-kapron kislota)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Liz; Lys	224	13,5
IV. Hidroksi- va tioloaminokislotalar				
Serin (α -amino- β -gidroksipropion kislota)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Ser; Ser	228	-7,5
Treonin (α -amino- β -gidroksimoy kislota)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Tre; Thr	251	-28,5
Sistein (α -amino- β -tiopropion kislota)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Sis; Cys	178	-16,5
Metionin (α -amino- γ -metiltiomoy kislota)	$\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Met; Met	283	-9,8
Tirozin (α -amino- β -(<i>n</i> -gidroksifenil)propion kislota)	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	Tir; Tyr	290 - 295 (sek in)	-10 (5M NS1)
V. Geterosiklik aminokislotalar				
Prolin (α -pirroli-dinkarbon kislota)		P r o ; P r o	205	-86,2
Triptofan (α -amino- β -indolilpropion kislota)		Tri; Try	382	-33,7

Gistidin (α -amino- β -5-imadazolilpropion kislota)		Gis; His	286	-38,5
---	--	-------------	-----	-------

Ammoniyli tuzlarning kationlari kuchli OH-kislota ($pK_a=1-3$), biquibbli ionlar esa kuchsiz NH-kislotalar ($pK_a=9-10$)dir. Erkin NH_2 -guruhi bor anion va erkin $-COOH$ guruhini tutgan kation biquibbli ion bilan muvozanatda bo'ladi:



Shuning uchun aminokislotalar aminlar va karbon kislotalarga xos reaksiyalarni namoyon qiladi.

β -, γ -, δ -, ϵ - va ω - aminokislotalar, shuningdek, diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalar ham ichki tuzlarni hosil qiladi. Lekin diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalarning ichki tuzlari ikkinchi amino- yoki karboksil guruhi hisobiga tegishli ravishda asos yoki kislota xossalarni namoyon qiladi. Shuning uchun diaminomonokarbon kislotalar ammiak tengi asoslar, monoaminodikarbon kislotalar esa sirka kislotalardan kuchliroq kislotalardir.

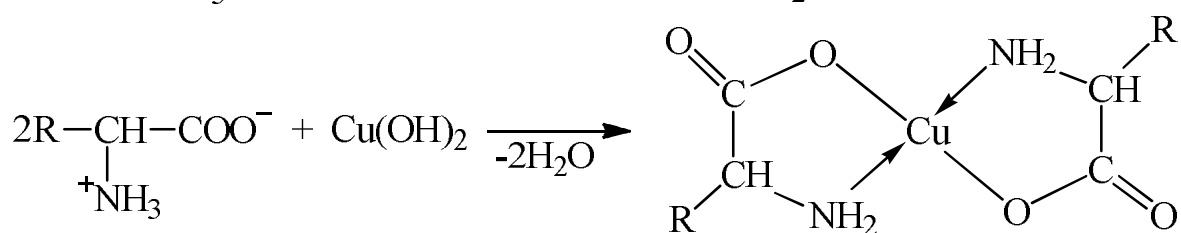
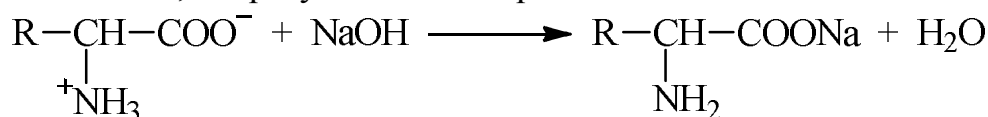
Muvozanatdagi biquibbli ionning konsentratsiyasi ammoniyli tuz kationi va karboksilat anioni konsentratsiyasiga nisbatan eng maksimal bo'lgan pH qiymati aminokislotaning *izoelektrik nuqtasi* deyiladi va u pH_i bilan belgilanadi. α -Aminokislotalar uchun $pH_i = 6,1$. Izoelektrik nuqtada α -aminokislotaning suvda eruvchanligi eng minimal bo'ladi. pH_i kattaliklari aminokislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligini turli pH qiymatlarida o'lchash bilan aniqlanadi. Izoelektrik nuqtada elektroneytral biquibbli ion elektr maydonida katodga ham, anodga ham intilmaydi, ya'ni u elektr toki ta'siriga indifferentdir. Shuning uchun aminokislota eritmasida biquibbli ionning konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, uning elektr o'tkazuvchanligi shunchalik kichik bo'ladi. $pH > pH_i$ bo'lsa aminokislota ammoniyli tuz kationi xolida katodga, $pH < pH_i$ bo'lganda esa aminokarboksilat anioni shaklida anodga qarab intiladi. Izoelektrik nuqtada aminokislotalar eritmalaridagi anion va kationlarning konsentratsiyalari teng bo'ladi.

Xulosa qilib aytganda, aminokislotalar alifatik aminlardan kuchsiz asoslar, karbon kislotalardan esa kuchsiz kislotalardir. Masalan, aminosirka kislotaning kislotalik konstantasi $K_a=1,6 \cdot 10^{-10}$, asoslik konstantasi $K_b=2,5 \cdot 10^{-12}$ ga teng bo'lgani holda, ko'pchilik karbon kislotalar va alifatik aminlar uchun bu konstantalar tegishli ravishda 10^{-5} va 10^{-4} ga teng. Aminokislotalar amfoter birikmalar bo'lib, kislotali eritmalarida asoslardek, ishqoriy

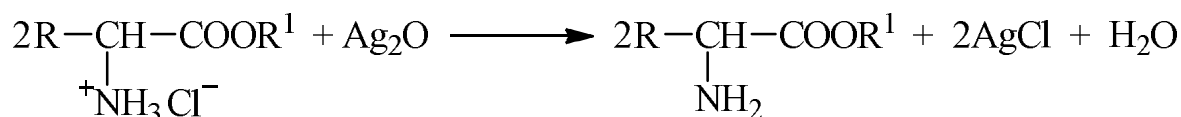
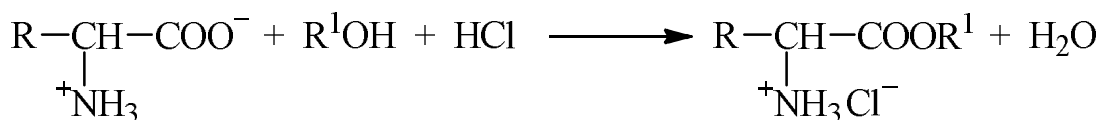
eritmalarida esa kislotalardek reaksiyaga kirishadi.

Karboksil guruhining reaksiyalari

1. Tuzlarning hosil bo'lishi. Aminokislotalar asoslar bilan odatdagi tuzlarni, og'ir metallar, masalan, mis(II) ionlari bilan esa kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bu kompleks tuzlarda mis(II) ionlari va azot atomlari semipolyar bog' bilan bog'langan. Komplekslar ochiq ko'k rangli xelat birikmalar bo'lib, ishqoriy muhitda barqarordir:

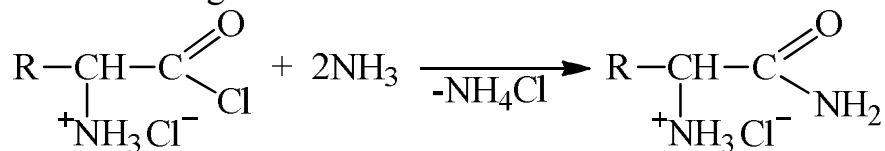


2. Eterifikatsiya. Ma'dan kislotalar ishtirokida α -aminokislotalar va spirtlardan murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi, shuning uchun bu tuzlardan erkin efirlar olinadi:

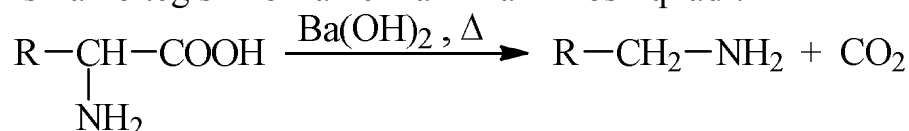


Aminokislotalarning metil va etil efirlari vakuumda oson haydaladigan suyuqliklardir. Shuning uchun bu reaksiya aminokislotalar aralashmasini ajratish uchun ishlatiladi.

α -Aminoatsilxloridlarning tuziga ammiak ta'sir ettirganda aminokislota amidining tuzi hosil bo'ladi:

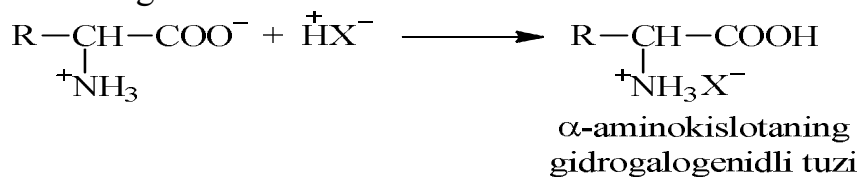


3. Dekarboksillanish. Kristall holdagi aminokislotalar yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar yoki baritli suv bilan qizdirilganda dekarboksillanib tegishli birlamchi aminlarni hosil qiladi:

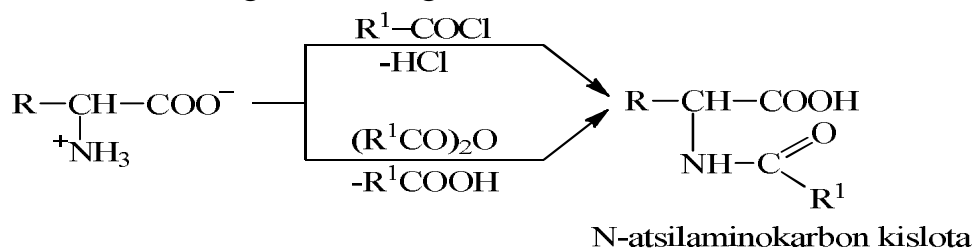


Aminoguruhning reaksiyalari

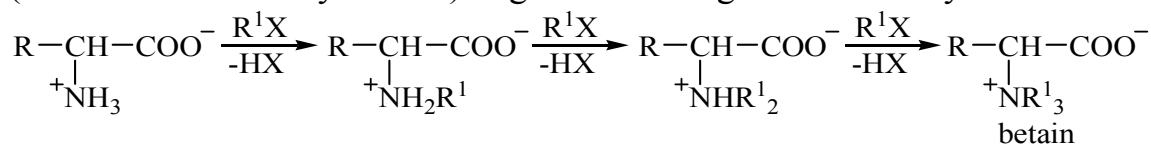
1. Tuzlarning hosil bo'lishi:



2. Atsillanishi. Aminokislotalarning aminoguruhi hatto xona haroratida ham xlorangidrid va angidridlar bilan atsillanadi:

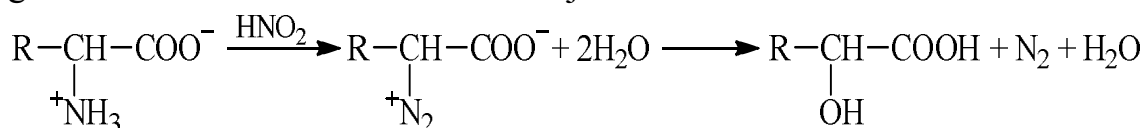


3. Alkillanishi. Aminokislotalarni galogenalkanlar bilan alkillab, N-mono-, N,N-di- va N,N,N-trialkilhosilalar olinadi. Trialkilhosilalar (to'rtlamchi ammoniy asoslar)ning ichki tuzlariga *betainlar* deyiladi:



Bir qator alkillangan aminokislotalar peptidlar sintezida va oqsillarning birlamchi tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

4. Nitrit kislotaning ta'siri. Aminokislotalar nitrit kislota ta'sirida oldin diazotirlanadi, keyin diazoniy tuzining parchalanishidan gidroksikislota hosil bo'ladi va azot ajraladi:

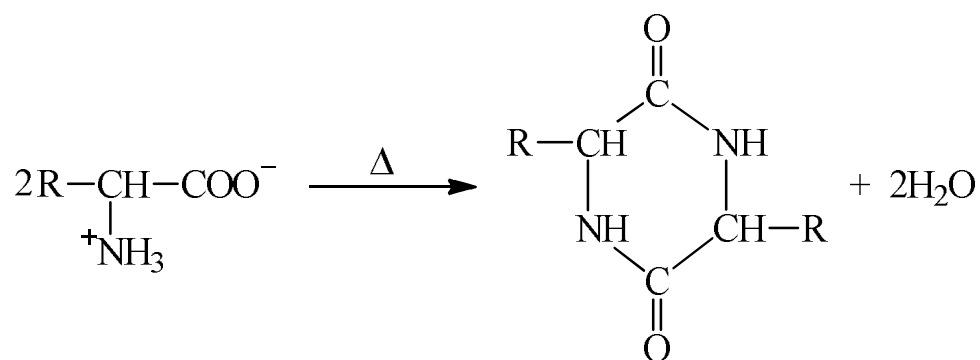


Bu reaksiyada ajraladigan azotdan eritmalarda α -aminokislotalarni miqdoriy aniqlashda foydalaniladi (D.Van Slayk, 1910-yil).

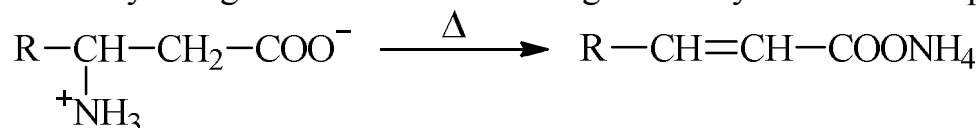
Bir vaqtning o'zida ham amino, ham karboksil ishtirokida boradigan reaksiyalar

1. Aminokislotalarning qizdirishga munosabati turlicha:

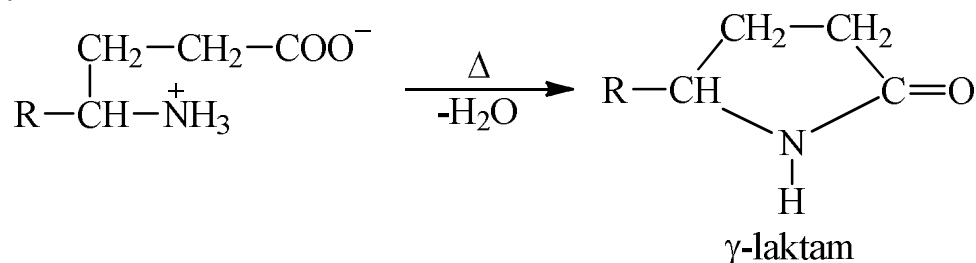
α -Aminokislotalar qizdirilganda halqali amidlar – diketopiperazinlar hosil bo'ladi:



β -Aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiakni ajratadi va to'yinmagan karbon kislotalarning ammoniyli tuzini hosil qiladi:

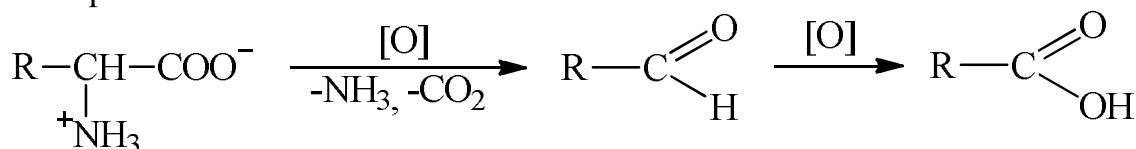


γ - va δ -aminokislotalar qizdirilganda laktamlarni juda oson hosil qiladi:



2. Oksidlanishi

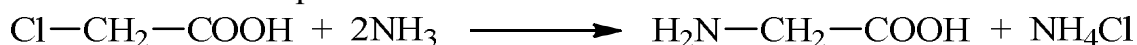
α -Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida karbon kislotalarni hosil qiladi:



Muhim vakillari

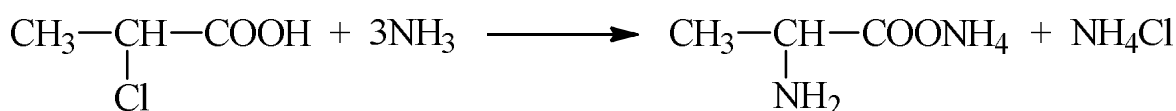
Glitsin – (yunoncha glykos – shirin, kolla – yelim yoki glikokol) rangsiz kristall modda bo'lib, oqsillar tarkibida boshqa aminokislotalarga nisbatan eng ko'p uchraydi. Masalan, ipak oqsili (fibroin) gidrolizlanganda juda ko'p miqdorda (dastlabki modda massasining 36%gacha) glitsin olinadi.

U xlorosirka kislota va ammiakning suvdagi konsentrlangan eritmasidan sintez qilinadi:



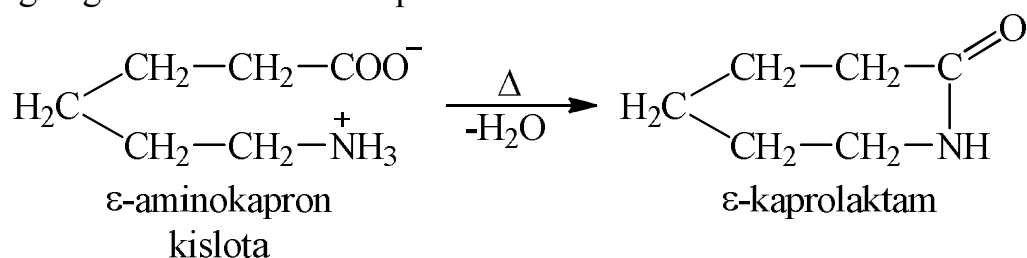
Glitsin peptidlarning sintezida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

α -Alanin – barcha organizmlarda erkin holda va oqsillar tarkibida uchraydigan, suvda eriydigan, kristall modda bo'lib, α -xlorpropion kislota ammonioliz qilib olinadi:

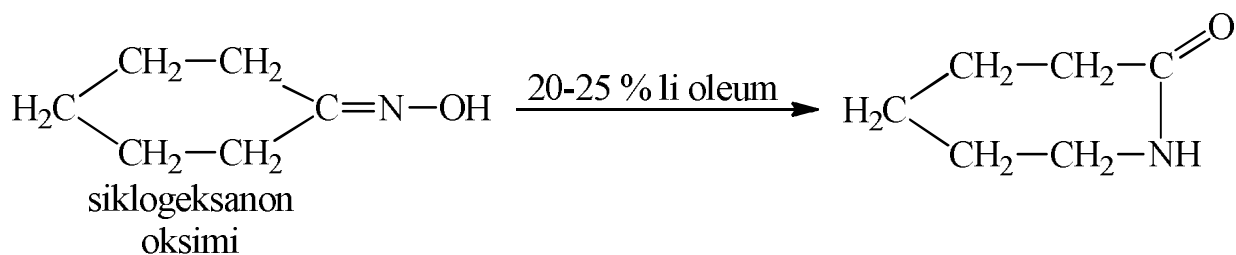


L-Alanin peptidlar sintezida, uning boshqa aminokislotalar bilan aralashmasi esa tibbiyotda kasallarning ovqatiga qo'shish uchun ishlatiladi.

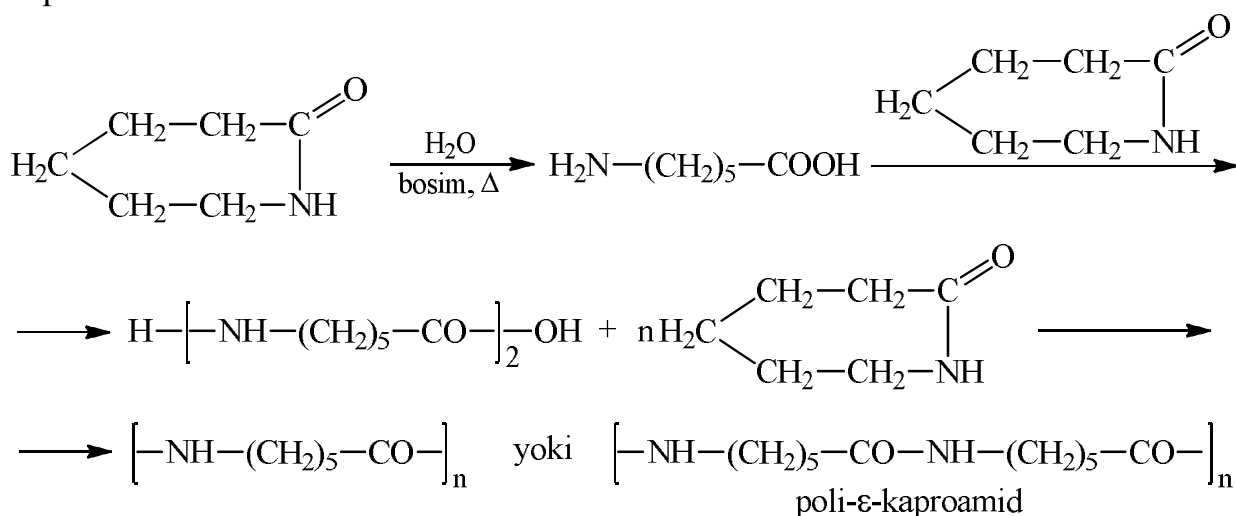
ϵ -Aminokapron kislota – suvda yaxshi eriydigan, rangsiz gigroskopik kristall modda bo'lib, kapron sintetik tolasini olishda muhim xomashyodir. Uning degidratlanishidan ϵ -kaprolaktam hosil bo'ladi:



ϵ -Kaprolaktam 68°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. U 20-25%li oleum ishtirokida siklogeksanon oksimining Bekman qayta guruhlanishi bilan olinadi:



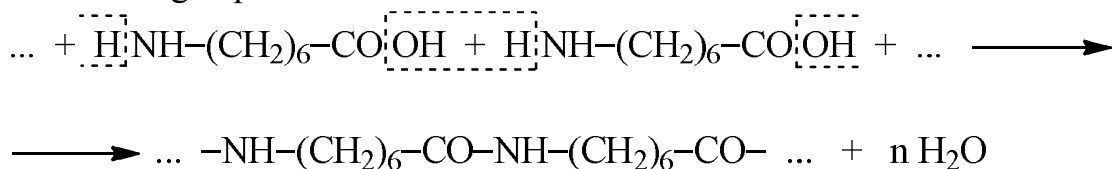
ϵ -Kaprolaktamning $240-270^\circ\text{C}$ da suv initsiatorligida polimerlanishi yoki ϵ -aminokapron kislotaning polikondensatlanishi natijasida poli- ϵ -kaproamid hosil bo'ladi:



Poli- ϵ -kaproamiddan kapron sintetik tolasini ishlab chiqariladi.

ω -Aminoenant kislotaning polikondensatlanish reaksiyasi natijasida

hosil bo'ladigan polimerdan enant tolasi olinadi:



Kapron, enant va boshqa poliamidlar kimyoviy barqarorligi, yuqori chidamliligi tufayli to'qimalar, lentalar, to'rlar va hokazolarni tayyorlashda keng qo'llaniladi.

o-Aminobenzoy (antranil) kislota bo'yoqlar va dorilar (masalan, anestezin va novokain) sintezida, oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Sintetik va mikrobiologik usullar bilan olinadigan ayrim aminokislotalar turli sintezlarda, analitik kimyoda, ba'zilar (masalan, lizin va glutamin kislota)ning mononatriyli tuzi) oziq-ovqat mahsulotlarining to'yimlilikini oshiruvchi, hid va maza beruvchi qo'shimchalar sifatida hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Almashinmaydigan aminokislotalar – odam organizmi sintez qila olmaydigan 8ta α -aminokislota.

Aminokislota – o'rinbosar sifatida aminoguruh tutgan karbon yoki sulfon kislota.

Asimmetrik uglerod atomi – to'rtta turli xil o'rinbosar (atom va atomlar guruhi) bilan bog'langan uglerod atomi. Bunday atom xiral atom deb ham aytiladi.

Biqutbli ion – aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladigan ichki tuz.

Enantiomerlar – fizikaviy va kimyoviy xossalari bir xil bo'lib, bir-biridan optik faolligining qarama-qarshi belgisi bilan farq qiladigan stereoizomerlar.

Optik faollik – moddaning qutblangan nur tekisligini burish qobiliyati.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi aminokislotalarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang: a) α -aminoglutar kislota; b) γ -aminokapron kislota; d) α -aminoizokapron kislota; e) α -amino- β,γ,δ -trimetilkapron kislota; f) α,ϵ -diamino-kapron kislota; g) δ -amino- α -metilvalerian kislota.

2. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ tarkibli aminokislota tuzilish izomerlari formulalarini yozing va ularni nomlang.

3. Shtrekker reaksiyasi yordamida α -aminomoy va α -aminoizovalerian kislotalarni qaysi aldegidlardan olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.

4. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ tarkibli aminokislota qizdirilganda $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ tarkibli birikma hosil bo'ldi. Aminokislota va undan hosil bo'lgan moddaning tuzilishini aniqlang.

5. Peptidlarning tuzilish formulalarini yozing: a) H-Ala-Ser-Met-OH; b) alanilglitsilserilfenilalanin; d) serilalanilglitsilfenil-alanilvalin

6. α -Aminopropion kislota bilan quyidagi reagentlar orasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing: a) xlorid kislota; b) o'yuvchi natriyning suvdagi eritmasi; d) atsetil xlorid; e) CH_3Br ; f) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; g) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; h) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$.

7. Tripeptid to'liq gidrolizlanganda serin, fenilalanin va alanin, qisman gidrolizlanganda esa fenilalanilserin va serilalanin hosil bo'ldi. Tripeptidning tuzilishini aniqlang.

8. Amfoter xossalarga ega bo'lgan $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ tarkibli birikma nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida azot ajralib chiqadi, metanol bilan $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ moddani, qizdirilganda esa $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ birikmani hosil qiladi. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ birikmaning tuzilishini aniqlang.

9. Quyidagi sintezlar sxemalarini keltiring. Hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlarni nomlang:

a) akrilonitril $\rightarrow \beta$ -alanin;

b) atsetilen $\rightarrow \gamma$ -aminomoy kislota;

d) etilen $\rightarrow \omega$ -aminoenant kislota

10. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring:

a) akril kislota $\xrightarrow{\text{HOCl}}$ A $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ B

b) etilen $\xrightarrow{\text{HOCl}}$ A $\xrightarrow{\text{KCN}}$ B $\xrightarrow{\text{HBr}}$ D $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ E $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)}$ F

d) $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \xrightarrow{\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}}$ A $\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}}$ B $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)}$ D

e) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{SH}}$ A $\xrightarrow{\text{HCN}}$ B $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ D $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)}$ E

11. Glitsinga quyidagi reagentlar ta'sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

a) o'yuvchi natriyning suvdagi eritmasi; b) xlorid kislota; d) sirka anhidrid; e) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; f) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$

12. Quyidagi birikmalar qizdirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

a) α -aminoizomoy kislota; b) 3-amino-2-metilbutan kislota; d) γ -aminomoy kislota; e) 5-amino-4-metilpentan kislota; f) fenil-alanin.

13. Quyidagi birikmalar o'zaro reaksiyaga kirishganda qanday moddalar hosil bo'ladi?

a) α -aminoizomoy kislota + atsetil xlorid $\xrightarrow{\Delta}$

- b) α -aminomoy kislota + bariy gidroksid $\xrightarrow{\Delta}$
 d) α -aminopropion kislota + mis (II)-gidroksid $\xrightarrow{\Delta}$
 e) 2-amino-3-metilbutan kislota + formaldegid $\xrightarrow{\Delta}$

14. a) kislota xossalari; b) asos xossalari ustun bo'lgan aminokislotalarning formulalarini keltiring.

15. $C_2H_3O_3Cl$ tarkibli modda izomerlari orasidan $C_4H_8N_2O_4Ca$ tarkibli moddani hosil qilish imkonini beradiganini tanlang.

16. $C_4H_8O_3N_2$ tarkibli modda izomerlari orasidan ikki bosqichda $C_2H_6N_2O_5$ tarkibli moddani hosil qilish imkonini beradiganini tanlang.

17. Tarkibida 4 ta kislorod atomiga 3 ta oltingugurt atomi to'g'ri keladigan tabiiy tripeptidning formulasini yozing.

18. Sistein, alanin va lizin aminokislotalaridan necha xil tripeptid olish mumkin? Shu tripeptidlardan ikkitasining formulasini keltiring.

19. Alanin (2-aminopropion kislota)ning amfoterligini tasdiqlaydigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

20. $C_5H_9NO_4$ tarkibli modda natriy gidroksid bilan $C_5H_7NNa_2O_4$ tarkibli moddani, xlorid kislota bilan $C_5H_{10}ClNO_4$ tarkibli moddani, etanol bilan sulfat kislota ishtirokida $C_9H_{17}NO_4$ tarkibli moddani hosil qiladi. Bu birikmaning mumkin bo'lgan formulalaridan birini va tegishli reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

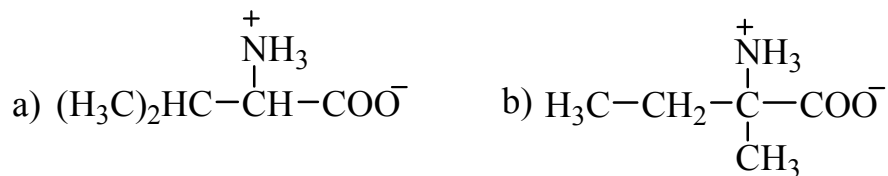
21. O'zgarishni amalga oshiring:

Etanol $\rightarrow$ glutamin kislota

22. Glitsin, fenilalanin va boshqa organik reaktivlardan glitsilfenilalanilglitsinni sintez qiling.

23. $C_7H_{12}N_2O_5$ tarkibli birikma kaliy gidroksid bilan $C_5H_7NO_4K_2$ birikmani, nitrat kislota bilan qizdirilganda $C_7H_{13}N_3O_8$ birikmani hosil qiladi. $C_7H_{12}N_2O_5$ birikmaning tuzilishini aniqlang, reaksiya tenglamalarini yozing.

24. Quyidagi aminokislotalarni sintez qilish sxemalarini keltiring:



25. Metilamin, aminosirka kislota va etilatsetatning 20 grami 4,93 l (n.sh.) vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirisha oladi. 40 g shunday aralashma 300 ml 1,4 M li kaliy gidroksid bilan reaksiyaga kirishadi. Dastlabki aralashmadagi moddalarning massa ulushlarini toping.

26. Tarkibida oltita uglerod atomi va uchta kislorod atomi bor aminokislota qoldiqlaridan tashkil topgan ikkita tabiiy dipeptidning formulalarini yozing.

27. 33 g dipeptid gidrolizlanganda faqat bitta modda – aminokislotalardan birining vodorod xloridli tuzi (massasi 55,75 g) hosil bo‘ldi. Dipeptidning tuzilishini aniqlang.

28. 48 g dipeptidning ishqoriy gidrolizida faqat bitta modda – aminokislotalardan birining natriyli tuzi (massasi 66,6 g) hosil bo‘ldi. Dipeptidning tuzilishini aniqlang.

15.OQSILLAR

Oqsillar – yuqori molekulyar biopolimerlar bo‘lib, organizmlardagi biokimyoviy jarayonlarning amalga oshishida muhim rol o‘ynaydi. Ularsiz hayotni tasavvur etib bo‘lmaydi.

1. Sinflanishi

Oqsillar oddiy va murakkab oqsillarga bo‘linadi.

Oddiy oqsillar (proteinlar) molekulasida faqat α -aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. **Murakkab oqsillar** (proteidlar) molekulasida esa oddiy oqsildan tashqari oqsil bo‘lmagan qism – prostetik guruh (uglevod, nuklein kislota, yog‘, bo‘yoq modda, fosfat kislota va hokazo) bo‘ladi.

Har xil erituvchilarda eruvchanligiga qarab proteinlar kichik guruhlarga bo‘linadi.

Albuminlar – suvda yaxshi eriydigan, molekulyar massasi uncha katta bo‘lmagan oqsillar bo‘lib, ularning ko‘pchiligi kristall holida olingan. Suvdagi eritmalariga ammoniy sulfatning konsentrlangan eritmasini ta’sir etganda albuminlar cho‘kmaga tushadi. Albuminlar tuxumning oqida (tuxum albumini), qon zardobida (zardob albumini), sutda (sut albumini) bo‘ladi.

Globulinlar – suvda erimaydigan, osh tuzining 10%li issiq eritmasida esa eriydigan, eng keng tarqalgan oqsillardir. Ular sutda, qon zardobida, tuxumda, mushak to‘qimalarida, o‘simliklar (kanop, no‘xat) urug‘larida uchraydi.

Prolaminlar – suvda kam, etil spirtining 60-80% li eritmasida esa yaxshi eriydigan oqsillar. Ular gidrolizlanganda prolin aminokislotalari hosil bo‘ladi. Prolaminlar g‘alladoshlar donida ko‘p uchraydi.

Protenoidlar – ipak, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi, oltingugurt tutgan oqsillar bo‘lib, suvda, tuzlarda, kislota va ishqor eritmalarida erimaydi.

Protaminlar – tarkibida oltingugurt tutmagan, kuchli asos xossalriga ega oqsillar bo‘lib, faqat baliqlar sutida topilgan.

Glyutelinlar – bug‘doy, makkajo‘xori va guruch donlarida uchraydigan, ishqorning 0,2%li eritmasida eriydigan oqsillardir.

Proteidlar prostetik guruhining tarkibiga qarab guruhlarga bo‘linadi.

Xromoproteidlar – oddiy oqsil va rangli moddaga gidrolizlanadigan murakkab oqsillar bo‘lib, ularning muhim vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi oqsil sifatida muhim rol o‘ynaydi. U globin oqsili va bo‘yoq modda – gemdan iborat.

Nukleoproteidlar – hujayra yadrolari tarkibiga kirib, oddiy oqsillar (odatda protamin yoki giston) va nuklein kislotalarga gidrolizlanadi.

Glikoproteidlar – suvda erimaydigan, ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida esa eriydigan proteidlar bo‘lib, oddiy oqsillar va uglevodlarga gidrolizlanadi.

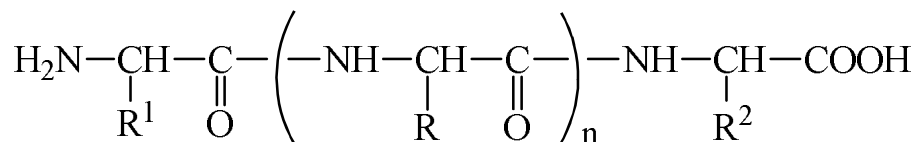
Lipoproteidlar – oqsil va lipidlarga gidrolizlanadi.

Oqsillar molekulasining shakliga ko‘ra **tolali** (fibrillyar) va **globulyar** oqsillarga bo‘linadi. Tolali oqsillar (masalan, jundagi keratin, mushaklardagi miozin)ning molekulari uzun ipsimon shaklda bo‘ladi.

Albuminlar, globulinlar, proteidlar globulyar oqsillar bo‘lib, molekulari sharsimon shaklga ega. Globulyar oqsillar molekulari fibrillyar oqsillarning molekulariga qaraganda ancha murakkab tuzilgan va ular organizmda muhimroq va murakkabroq funksiyalarni bajaradi.

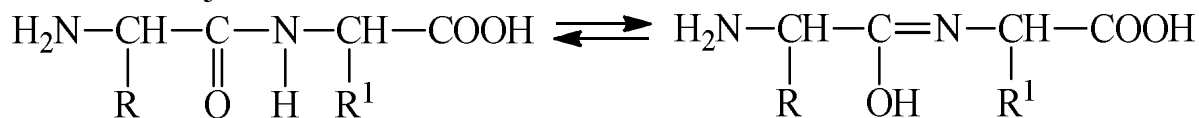
2. Peptid va oqsillarning tuzilishi

Peptid va oqsillar bir-biridan faqat o‘lchami bilangina farq qiladigan, o‘xshash tuzilishli birikmalardir. Peptidlar ham, oqsillar ham α -aminokislotalar qoldiqlarining peptid bog‘ (–CO–NH–) orqali bog‘lanishidan hosil bo‘lgan poliamidlar bo‘lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



Odatda poliamid tarkibidagi aminokislotalar qoldiqlarining soni 50dan kam bo‘lsa peptidlar, ortiq bo‘lsa oqsillar deb ataladi.

Peptidlar molekulasidagi aminokislotalar qoldig‘ining soniga qarab di-, tri-, oligo- va polipeptidlarga bo‘linadi. Polipeptidlar tautomer (keto- va yenol-) shakllarda mavjud bo‘ladi:



Peptid bog‘lanishlarda yenol shaklining mavjudligi polipeptid zanjirining reaksiya qobiliyatini kuchaytiradi. Peptid va oqsillar molekularida peptid bog‘idan tashqari disulfid (–S–S–), vodorod va boshqa bog‘lar ham mavjud.

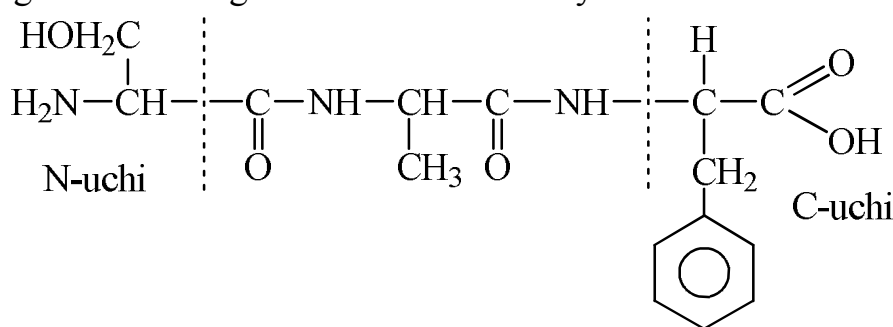
So‘nggi yillarda oqsillarning kimyoviy tuzilishini o‘rganishda katta yutuqlar qo‘lga kiritildi. Oqsil molekulasining birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi tuzilishi aniqlandi.

Oqsillarning birlamchi tuzilishi

Oqsillarning **birlamchi tuzilishi** deganda, polipeptid zanjiridagi aminokislotalar qoldiqlarining soni va joylashish tartibi tushuniladi. Bu tartib irsiy belgilangan bo‘lib, avloddan avlodga o‘zgarmasdan o‘tadi.

1958-yilda P.Zanger 51ta aminokislota qoldig‘ini saqlagan insulin oqsilida aminokislotalarning umumiy ketma-ketligini (joylashish tartibini) aniqlagani uchun Nobel mukofotini oldi.

Peptid zanjirining erkin α -aminoguruhi bor chap tomoni uning N-uchi, erkin α -karboksil guruhi bor o‘ng tomoni esa C-uchi deyiladi:



serilalanilfenilalanin (Ser-Ala-Phe)

Uchta aminokislota (yuqoridagi misolda serin, alanin va fenilalanin) olti xil tartibda (ketma-ketlikda) bog‘lanib, oltita tripeptid (Ser-Ala-Phe, Ser-Phe-Ala, Ala-Ser-Phe, Ala-Phe-Ser, Phe-Ala-Ser, Phe-Ser-Ala)ni hosil qilishi mumkin.

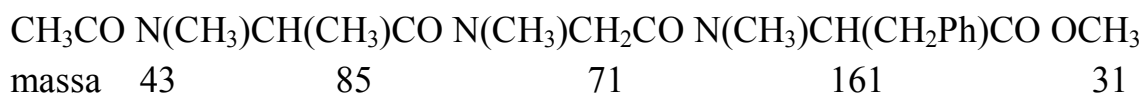
20ta α -aminokislotaning turli tartibda bog‘lanishidan hosil bo‘ladigan polipeptidlarning soni esa 10^{18} dan ham ko‘p. Shuning uchun polipeptid va oqsillar turli-tuman tuzilish va xossalarga egadir.

Qisqa peptidlarda aminokislotalar qoldiqlarining joylashish tartibini mass-spektrometriya yordamida aniqlash mumkin. Buning uchun dastlab, peptidning N-H va O-H bog‘lari yo‘q metillangan hosilasi olinadi. Vodorod bog‘lari yo‘qligidan bu hosila mass-spektrometrda uchuvchan bo‘lib qoladi va C-uchidan boshlab fragmentlarni ketma-ket yo‘qotadi. Ajralgan fragmentlarni identifikatsiyalab aminokislotalarning ketma-ketligi aniqlanadi:



- 1) $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}^+$
- 2) $\text{CH}_3\text{COCl} / \text{asos}$
- 3) $\text{CH}_3\text{I} / \text{asos}$

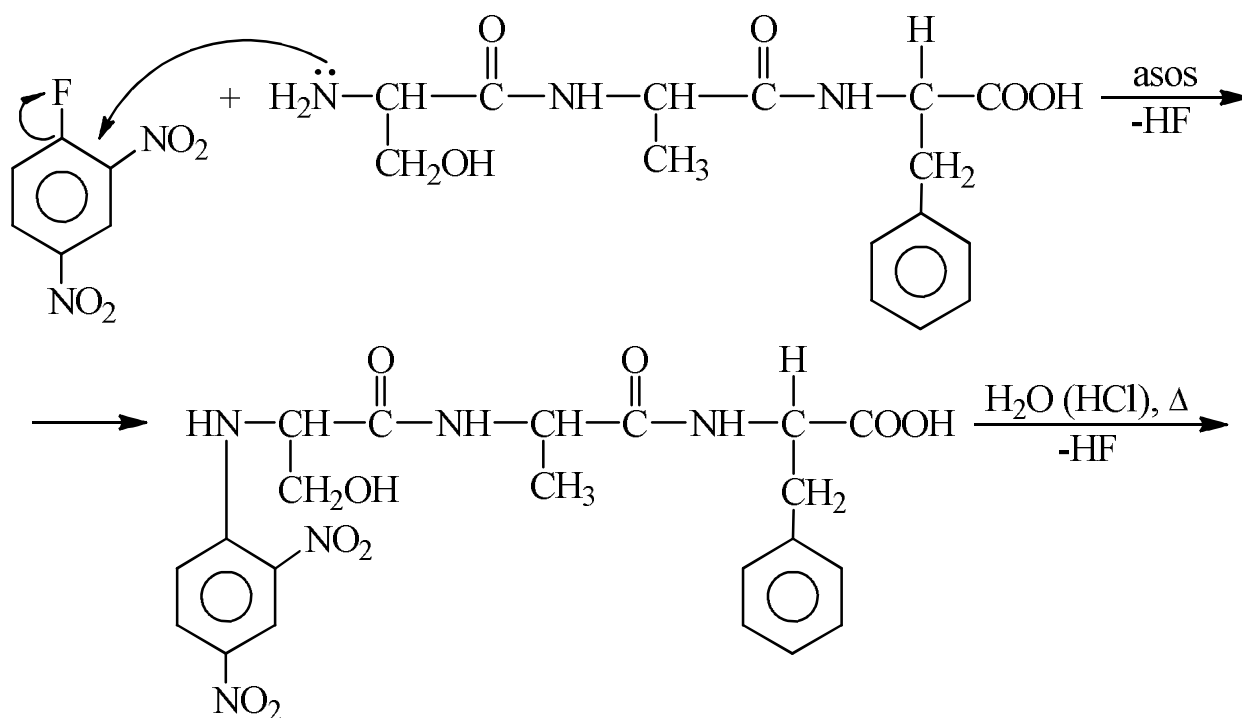


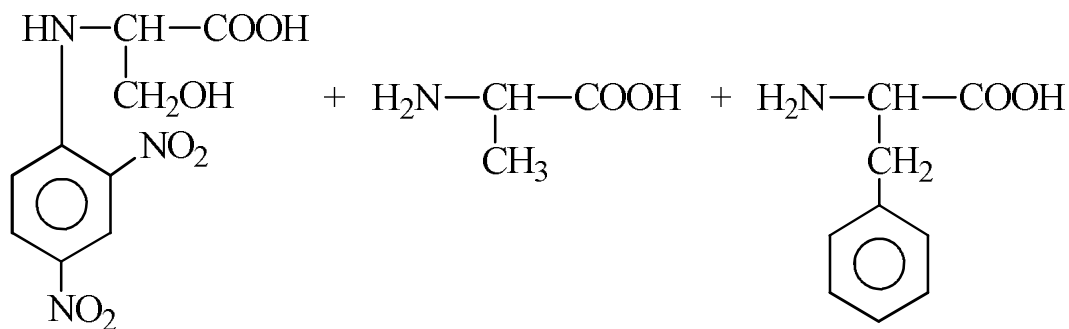


↓
mass-spektrometr

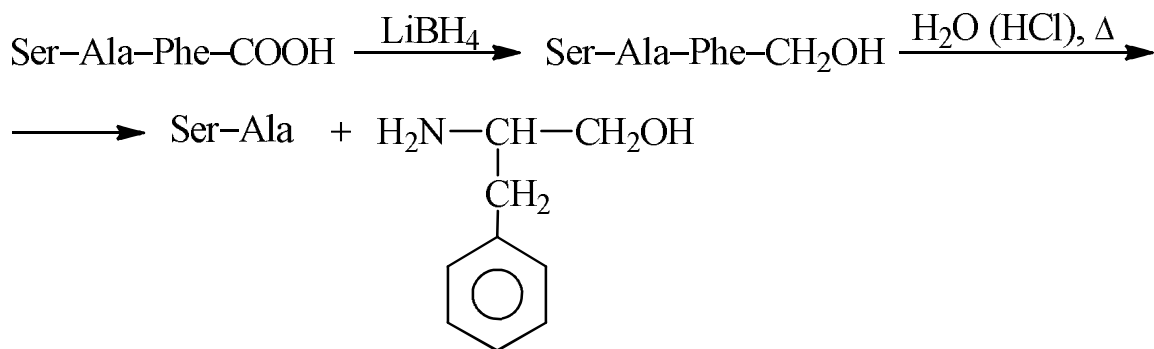
m / z	asosiy ionlar
391	molekulyar ion, $M(43+85+71+161+31)$
360	$M - 31$
199	$M - 31 - 161$
228	$M - 31 - 161 - 71$

Peptid (masalan, serin–alanin–fenilalanin qoldiqlaridan tuzilgan tripeptid) zanjirining N-uchidagi aminokislota Zanger usulida aniqlash uchun unga 2,4-dinitroftorbenzol (DNF) ta'sir ettiriladi. DNF tripeptidining faqat N-uchidagi aminokislota bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishib, sariq rangli birikmani hosil qiladi. Bu birikmani oldin gidrolizlab, so'ngra xromatografik tahlil qilganda xromatogrammada ikkita aminokislota (alanin va fenilalanin) uchun xos dog'lar o'zgarmasdan qoladi. N-uchidagi aminokislota (serin) uchun xos bo'lgan dog' esa yo'qolib, uning o'rnida serinning 2,4-DNF hosilasi uchun xos sariq dog' paydo bo'ladi:





Tripeptid zanjirining C-uchidagi aminokislotani aniqlash uchun unga LiBH_4 ta'sir ettiriladi. LiBH_4 peptiddagi karboksilni gidroksilgacha qaytarib, amid guruhiga ta'sir qilmaydi. Natijada C-uchidagi aminokislota aminospirtgacha qaytariladi. Reaksiya mahsulotini avval gidrolizlab, so'ngra xromatografiyalash gidrolizatda fenilalanin yo'qligini, ya'ni uning aminospirtga aylanganligini ko'rsatadi:



Tripeptidning N- va C-uchlaridagi aminokislotalar ma'lum bo'lgach, bu zanjirdagi aminokislotalarning joylashish tartibini aniqlash qiyin emas.

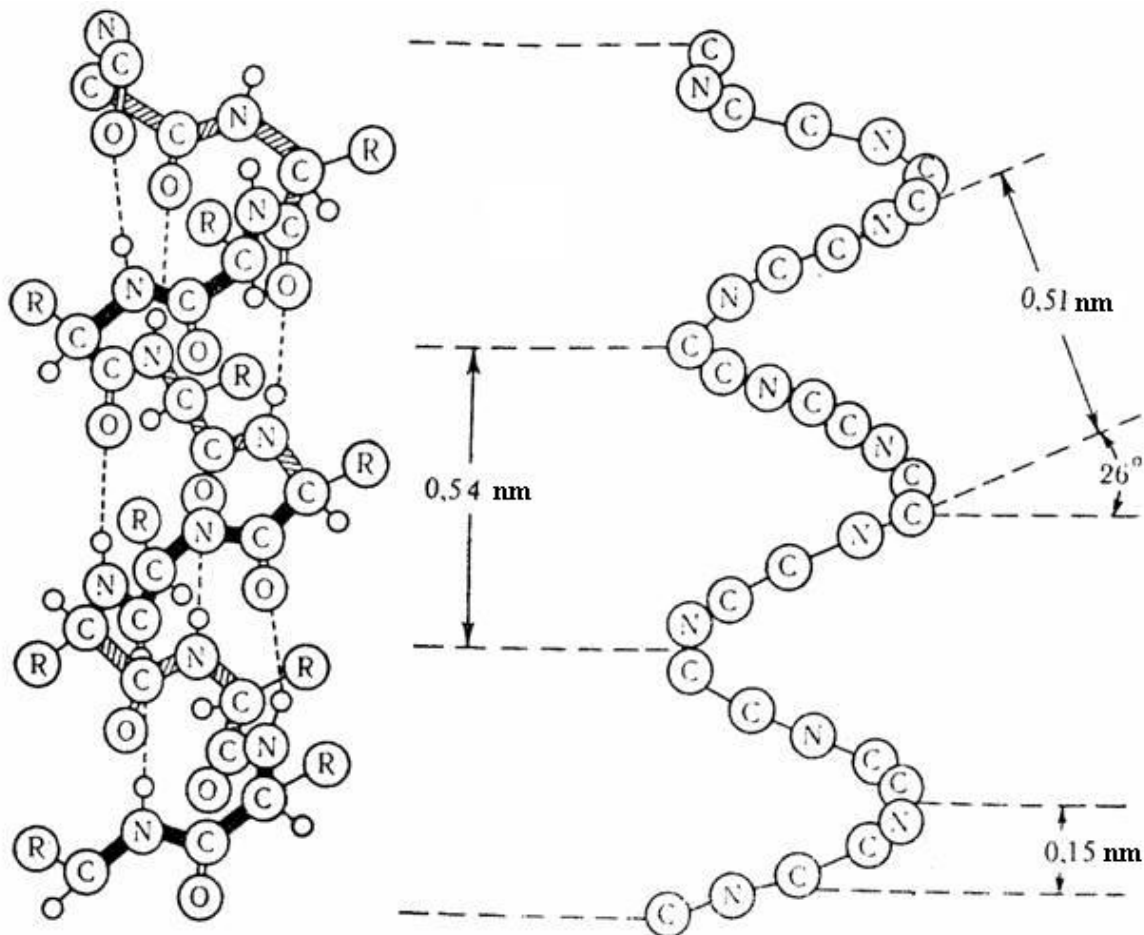
Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi

Oksillarning birlamchi tuzilishi ularning barcha xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylashishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylashishiga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan bo'ladi. Spiral o'ramlari vodorod bog'lar orqali bir-biriga tortilib turadi. Natijada pishiq va mustahkam tuzilish hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar tufayli hosil bo'ladigan polipeptid zanjirning spiral konfiguratsiyasi oqsil tuzilishining ikkilamchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi.

Oqsillar molekulasining ikkilamchi strukturasi hosil bo'lishida $>\text{C}=\text{O}$ va $>\text{N}-\text{H}$ guruhlar o'rtasida vodorod bog'lar hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar kovalent bog'ga nisbatan ancha kuchsiz bo'lsa ham, ular sonining ko'pligi hosil bo'lgan spiralning mustahkamligini ta'minlaydi.

Polipeptid zanjir α -spiral va β -struktura ko'rinishida bo'lishini 1950-yilda AQSH olimlari L.Poling va R. Korilar rentgenstrukturaviy analizi yordamida aniqladilar.

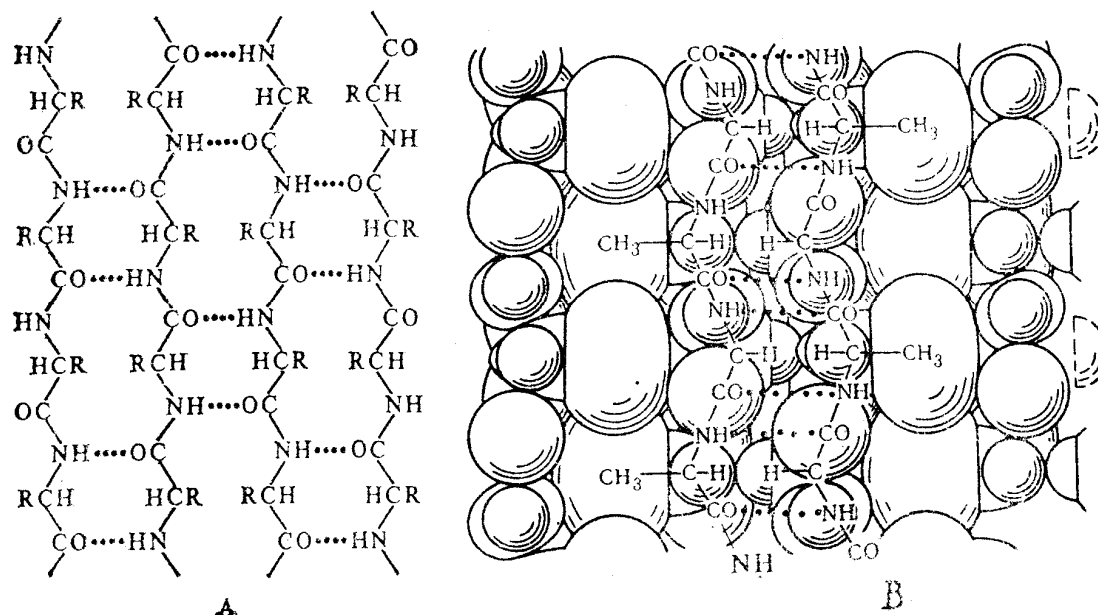
Polipeptid zanjirning α -spirallanishida har bir aylanishiga 3,6ta aminokislota qoldig'i to'g'ri keladi. Spiral qismining to'liq takrorlanishi 18ta aminokislota qoldig'idan keyin ro'y beradi. Ularning uzunligi muvofiq ravishda 0,54 nm va 2,7 nmga teng. Unda har bir aminokislota qoldig'iga to'g'ri keladigan masofa 0,15 nmga teng(28-rasm).



28-rasm. Polipeptid zanjirning α -spirallanishi

Deyarli hamma oqsillar α -strukturali spirallanishga ega. Lekin ularning spirallanish darajasi har xil. Spirallanish darajasi paramiozinda (shartli ravishda) - 100%, mioglobinda - 70%, ribonukleazada - 50%, pepsinda - 28%, ximotripsinogenda - 11% bo'ladi. Tuxum oqsillaridan biri lizotsimda spirallanish 42%ni tashkil etadi, ya'ni uning molekulasidagi 129ta aminokislota qoldig'idan faqat 55tasi spiral hosil bo'lishida ishtirok etadi.

Oqsil molekulalarida β -struktura, odatda polipeptid zanjiri yonma-yon kelganda hosil bo'ladi. Bunda vodorod bog'lar parallel yoki antiparallel holda polipeptid zanjirlar takrorlanib qat-qat bo'lib joylashadi(29-rasm). Ko'pincha fibrillar oqsillar, masalan, ipak fibroini, keratin, kollagen va boshqalar β -strukturaga ega bo'ladi.

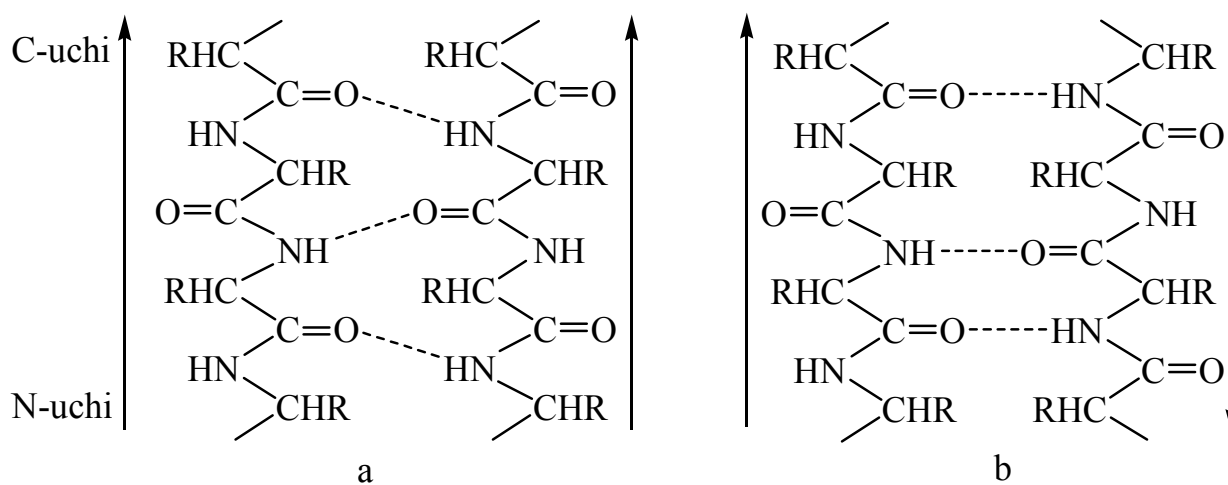


29-rasm. Oqsillarning β -strukturasi

A – β -strukturaning hosil bo‘lishi

B – ipak fibroinining tuzilishi

β -struktura qatlam varaqcha deb ham ataladi. Ular ikki turda-parallel va antiparallel bo‘lishi mumkin: agar har ikkala zanjir bir tomonga yo‘nalgan bo‘lsa, bunday joylashish **parallel**, agar zanjirlar qarama-qarshi yo‘nalgan bo‘lsa, **antiparallel** joylashgan bo‘ladi.



30-rasm. β -struktura: parallel (a) va antiparallel (b) zanjirlar

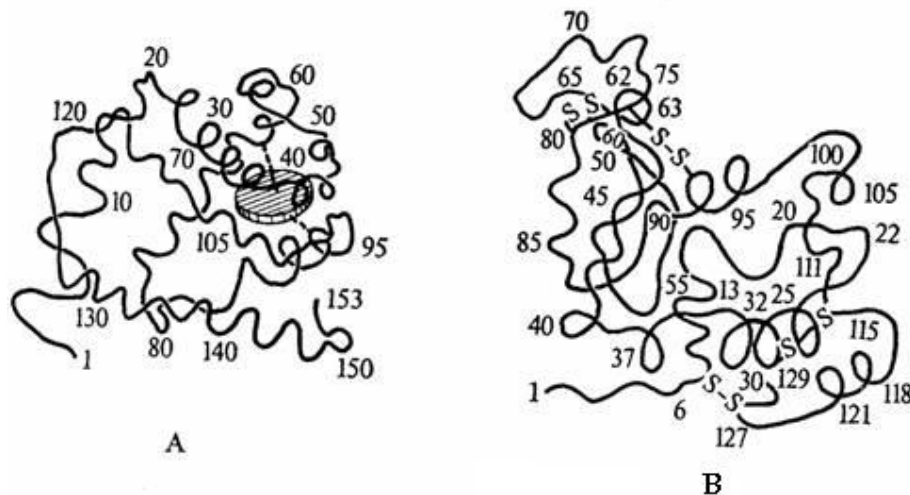
Oqsillarning uchlamchi strukturasi

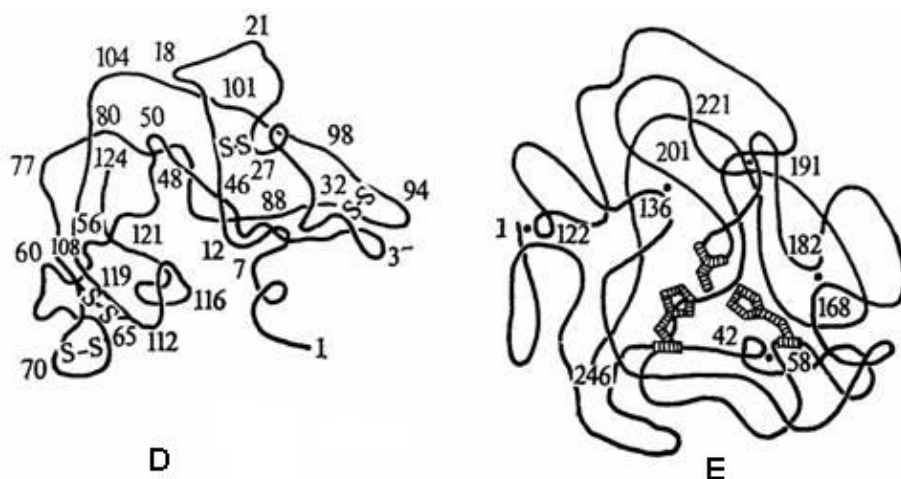
Oqsillarning **uchlamchi strukturasi** deyilganda, polipeptid zanjirning ixcham (yigʻiq) fazoviy konformatsiyasi tushuniladi.

Masalan, qon zardobi albumini molekulasi faqat α -spiraldan iborat boʻlganda, uning uzunligi 90 nm, diametri 1,5 nm.ni tashkil etar edi. Bularning nisbatan b/a olingan boʻlsa, 60 kelib chiqishi kerak edi. Lekin tajribada aniqlanganda b/a 4ga teng boʻlishi maʼlum boʻladi. Demak, polipeptid zanjir spiral holda boʻlishidan tashqari yana qandaydir tartibda tiklanib yoki oʻralib joylashar ekan.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi faqat rentgenstrukturaviy analizi sezgirligining ortishi tufayli aniqlanadigan boʻldi. Hozirgi vaqtda uning sezgirligi 0,15-0,2 nm.ni tashkil etadi. Ingliz olimlari D.Kendryu, M.Peruts, D.Fillips va boshqalar oqsillar struktura tuzilishini mazkur usulda aniqlashga muvaffaq boʻldilar. Hozirgi vaqtda 200dan ortiq oqsillarning uchlamchi strukturasi aniqlangan. Ulardan, ayniqsa insulin, ribonukleaza, ximotripsinogen, mioglobin, lizotsim va boshqalar ancha toʻliq oʻrganilgan (31-rasm).

Oqsil molekulalarning uchlamchi strukturasi saqlab turishda kovalent (disulfid) bogʻlar hal qiluvchi rol oʻynaydi. Lekin polipeptid zanjir qismlarining bir-biriga yaqinlashishi bilan kelib chiqadigan radikallararo (ion, vodorod va boshqa tartibdagi) bogʻlanishlar ham muhim ahamiyatga ega.

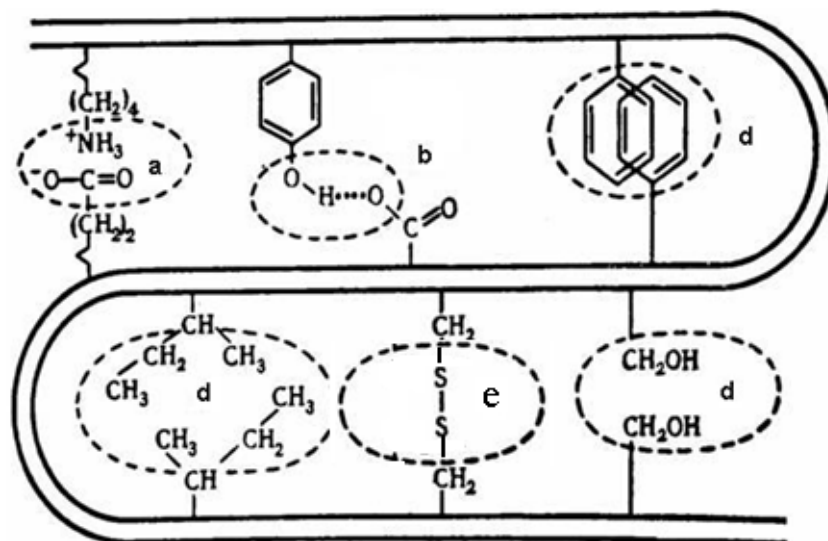




31-rasm. Mioglobin (A), lizotsim (B), ribonukleaza (D) va ximotripsinogen (E) oqsillarining uchlamchi strukturasi

32-rasmda ko'rsatilgan bog'lar ishtirokida spiral holidagi polipeptid zanjirlar fazoda ma'lum shaklni egallab oqsillarning uchlamchi tuzilishini hosil qiladi.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi dinamik holatda bo'lib, muhitning ta'siriga qarab o'zgarib turishi mumkin. Ulardagi chuqur o'zgarishlar oqsil molekulasining faolligining butunlay yo'qolishiga olib kelishi mumkin. Keyingi vaqtda tekshirishlar funksiyasi bir-biriga yaqin bo'lgan oqsillarning uchlamchi strukturasi ham o'xshash bo'lishini ko'rsatmoqda. Bunday o'xshashlikni mioglobin va gemoglobinda, degidrogenazalarda ko'rish mumkin.



32-rasm. Polipeptid zanjirdagi aminokislotalar radikallari o'rtasidagi bog'lanish tiplari: a – elektrostatik bog'lanish; b – vodorod bog'lanish; d – gidrofob o'zaro ta'sir; e – disulfid bog'lanish

Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi

Ma'lumki, yirik molekulali oqsillar ikki va undan ortiq, ayrim hollarda yuzlab polipeptid zanjir, past molekulyar birikmalar, metall ionlaridan tashkil topgan biologik faol struktura holatda bo'ladi. Undagi har bir polipeptid zanjir protomer yoki kichik birlik deb ataladi. Ana shunday kichik birliklardan tashkil topgan oqsil molekulalarining fazoviy konfiguratsiyasiga oqsillarning to'rtlamchi strukturasi deyiladi. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi bevosita elektron mikroskopda kuzatib o'rganilgan. Uni RSA usulida ham aniqlash mumkin. Lekin bu juda qiyin jarayon hisoblanadi. Hozirgi vaqtda 500dan ortiq oqsilning to'rtlamchi strukturasi aniqlangan. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi tashkil topishida asosan ion, vodorod va gidrofob bog'lar ishtirok etadi.

3. Oqsillar denaturatsiyasi

Turli kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar natijasida oqsil molekulalarining tabiiy tuzilishi va biologik xossalarini yo'qotishi oqsil denaturatsiyasi deyiladi.

Oqsillar yuqori harorat ($50-60^{\circ}\text{C}$ dan yuqori), bosim, ionlashtiruvchi nurlanish, ultratovush singari fizik ta'sirlar, shuningdek, kuchli ishqoriy yoki kislotali muhit, og'ir metallarning tuzlari, organik erituvchilar va boshqalar ta'sirida denaturatsiyaga uchraydi. Oqsil denaturatsiyasi jarayonida uning birlamchi tuzilishi saqlanib, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishlari buziladi. Natijada ma'lum fazoviy konfiguratsiyaga ega bo'lgan oqsil molekulasida tartibsiz shaklga kelib qoladi, bu esa oqsilning biologik xossalari, ayniqsa, fermentativ faolligining yo'qolishiga sabab bo'ladi.

Denaturatsiya ta'sir kuchiga ko'ra qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin.

Yuqori harorat, og'ir metallarning tuzlari, radiatsiya ta'sirida sodir bo'ladigan denaturatsiya qaytmas denaturatsiya bo'ladi. Bunda oqsil biologik faolligini yo'qotadi. Denaturatsiya juda kam hollarda qaytar bo'ladi. Masalan, oqsillar eritmasiga neytral tuzlar (NaCl , KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ va boshqa moddalar) qo'shilsa, oqsillar cho'kadi (tuzlanish) va ayrim xususiyatlarini yo'qotadi. Agar suv qo'shib eritmadagi bu moddalar konsentratsiyasi kamaytirilsa, oqsil eritmaga o'tadi va xossalari qaytadan tiklanadi. Shuning uchun tuzlanish orqali cho'ktirish usuli oqsillarni turli moddalar aralashmasidan ajratib olishda keng qo'llaniladi.

4. Biologik funksiyalari.

Oqsillar tirik organizmlar uchun xos xilma-xil funksiyalarni bajaradi. Ular bajaradigan funksiyalar faqat oqsil molekulalari uchun xos bo'lib, aksariyati takrorlanmasdir.

1. Oqsillarning eng muhim funksiyalaridan biri **fermentativ faolligidir**. Ular tirik organizmlarda boradigan kimyoviy reaksiyalarda katalizatorlik qiladi. Hozirgi vaqtda mingdan ortiq fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalar ma'lum.

2. Oqsillar **zaxira oziq moddasi** sifatida qonda, ba'zi to'qimalarda, o'simliklar donida, tuxumda, sutda muayyan miqdorda bo'lib, zarur bo'lganda sarflanadi.

3. **Transport funksiyasi**. Oqsillar organizmda turli moddalarning organlarga tashilishida qatnashadi. Gemoglobin, gomosianin oqsillari kislorod va karbonat angidridni tashiydi. Proteinlar qonda lipidlar, ba'zi gormonlar, vitaminlar, metall ionlari bilan kompleks hosil qilib, ularni tegishli to'qimalarga yetkazadilar.

4. **Himoya funksiyasi**. Barcha immun tanalar – oqsillardir. Organizmlarning immunologik tizimi tanaga kirgan bakteriyalarni, yot oqsillarni yuksak spetsifiklik bilan bog'laydi, parchalaydi va zararsizlantiradi. Qon plazmasidagi fibrinogen va trombin oqsillari qon quyuqlashishida ishtirok etib, organizmning turli jarohatlanishlar vaqtida qon yo'qotishdan saqlaydi.

5. **Qisqarish funksiyasi**. Mushaklarning qisqarishi oqsillar ishtirokida kechadi. Aktin va miozin kabi oqsillar qisqaruvchi mushak tolalarini tashkil qiladilar. Shuningdek, miozin fermentlik faoliyatiga ham ega.

6. **Oqsil-gormonlar**. Bir qator ichki sekretiya bezlarining mahsulotlari (insulin, o'sish gormoni va hokazo) peptid va oqsil tabiatga ega. Gormonlar yuqori biologik faollikka ega bo'lib, organizmda moddalar almashinuvida ishtirok etadi.

7. **Struktura funksiyasi**. Oqsillarning eng muhim funksiyasidan biri struktura hosil qilishidir. Teri, suyak, tirnoq, soch, tuyoqlar asosan α -keratin va kollagen oqsillaridan tashkil topgan.

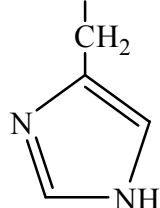
Yuqorida ko'rsatib o'tilgan asosiy funksiyalardan tashqari, oqsillar yana juda ko'p biologik faol moddalarning tuzilishida va funksiyasida ishtirok etadilar.

Hozirgi vaqtda kimyoviy yo'l bilan istalgan uzunlikdagi peptidlarni, hatto ayrim oqsillarni sintez qilish mumkin. Buning uchun qattiq fazali va suyuq fazali maxsus usullar ishlab chiqilgan. Bu usullarning mohiyati shundan iboratki, masalan, qattiq fazali usulda aminokislota polistirol smolasining birorta molekulasiga ulanib reaksion kameraga joylashtirib qo'yiladi. Keyin ma'lum sharoitda aminokislotalar birin-ketin ulanaveradi. Bu jarayon juda murakkab bo'lib, maxsus apparatda (peptidlar sintezatorida) avtomatik tarzda amalga

oshiriladi. Masalan, xuddi ana shunday sintezatorlarda 124ta aminokislota qoldig'idan iborat bo'lgan oqsil-ribonukleazaning sintezi 11931 bosqichli 369 reaksiyadan iborat bo'lib, uch hafta davom etgan.

5. Biologik muhim vakillari

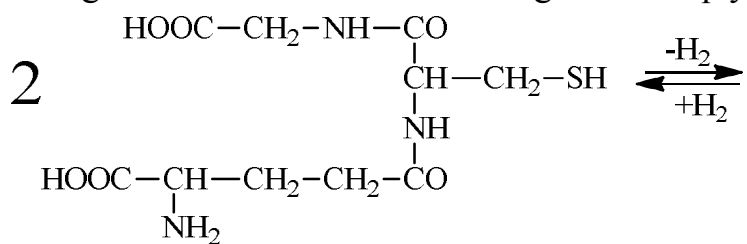
Karnozin. Bu dipeptid bo'lib tarkibi β -alanin va α -gistidin qoldig'idan iborat. Uning tuzilishi quyidagicha:



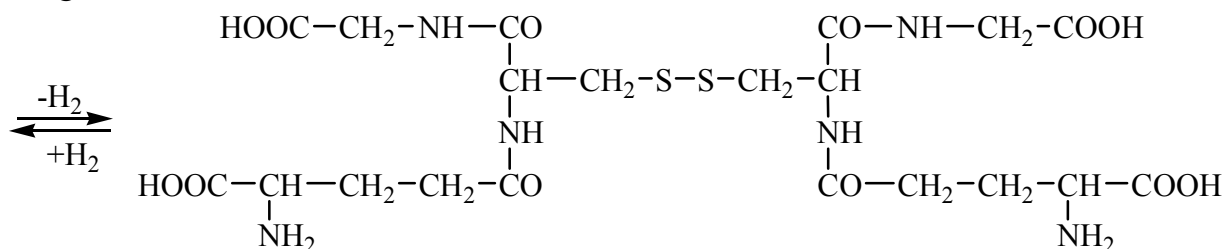
Karnozin odam va hayvonlar mushagida uchraydi. U mushak shirasining bufer sig'imi o'zgarmasdan saqlanib turishida alohida ahamiyatga ega. Shuningdek, u mushaklarda uglevodlarning fosforlanib parchalanishini, ya'ni ularning energiya manbai sifatida oksidlanishini muvofiqlashtiradi.

Glutation (γ -glutaminilsisteinilglitsin). Uning tarkibi glutamin, sistein va glitsin qoldig'idan iborat. U hujayrada keng tarqalgan peptidlardan biri bo'lib, ikki xil holatda, ya'ni oksidlangan va qaytarilgan holatda bo'lishi mumkin. Ba'zan qaytarilgan shakli SH-glutation, oksidlangani S-S-glutation deb ataladi. Ular bir-biriga oson aylanishi mumkin.

Oksidlanganda glutation dimerlanadi. Ularning tuzilishi quyidagicha:



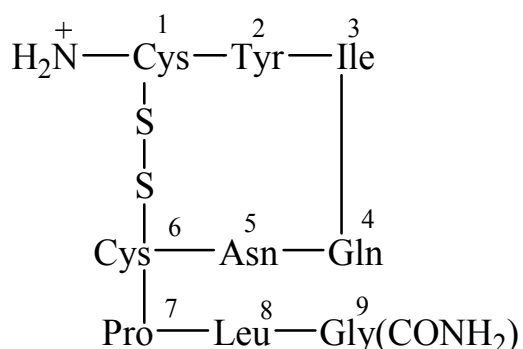
SH-glutation



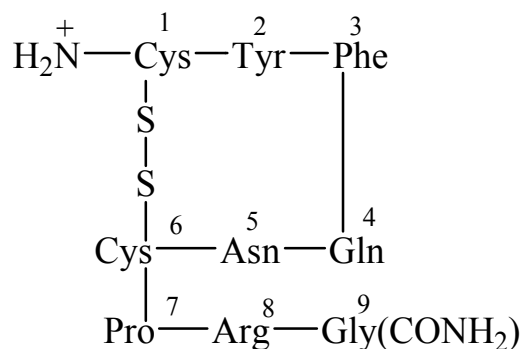
S-S-glutation

Glutation ba'zi fermentlarning faol guruhi bo'lib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etadi.

Oksitotsin va vazopressin. Ikkala garmon ham nonapeptid bo‘lib, tarkibi 9 ta aminokislota qoldig‘idan iborat (V.Dyu Vino, 1953 y.). Ularning tuzilishini sxemada quyidagicha tasvirlash mumkin:



Oksitotsin



Vazopressin

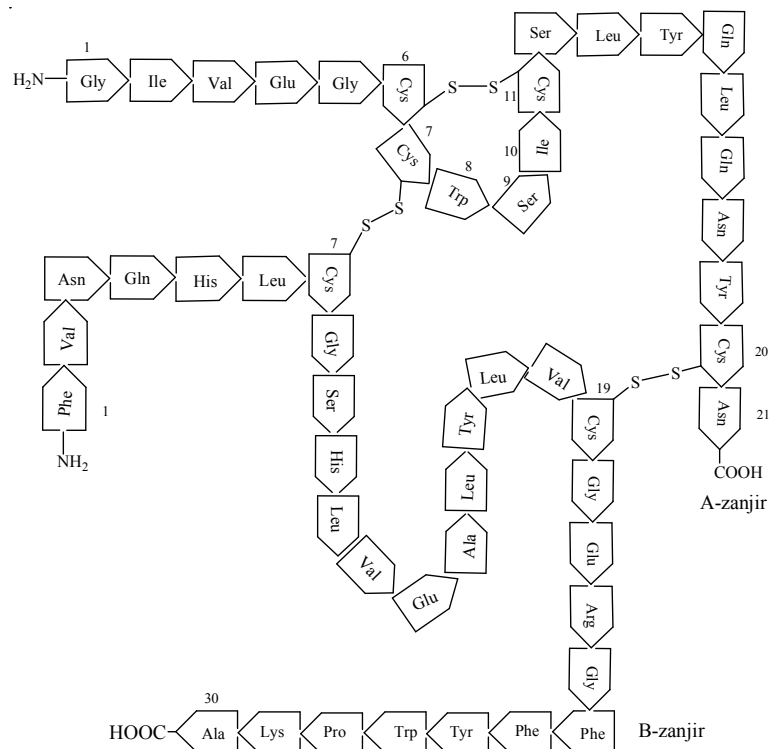
Oksitotsin va vazopressinning birlamchi strukturasi o‘zaro o‘xshash, faqat ikkita aminokislota qoldiqlari bilan bir-biridan farq qiladi. Oksitotsindagi izoleytsin(3) va leysin(8) aminokislota qoldiqlari o‘rniga vazopressin gormonida fenilalanin(3) va arginin (8) qoldiqlari joylashgan.

Aminokislotalar ketma-ketligidagi ana shu farq ularning biologik funksiyalarida ham kuzatiladi. Oksitotsin gormoni faqat ayol organizmida uchrab, sut bezlari atrofi hamda bachadon mushaklarining qisqarishini boshqaradi. Shuning uchun bu peptid tug‘ishning normal kechishini ta’minlaydi. Vazopressin esa ham ayol, ham erkak organizmida uchrab, mineral moddalar almashinuvi va suyuqlik balansini boshqarishda ishtirok etadi (antidiuretik gormon).

Insulin. U birinchi marta sof kristall holda ajratib olinib, strukturasi o‘rganilgan va sun‘iy sintez qilingan oqsil-gormondir. Insulinning asosiy biologik funksiyasi uglevodlar almashinuvida, xususan, qondagi glyukoza miqdorining bir me‘yorda saqlanib turishida ishtirok etishidir.

Insulinning molekulyar massasi 5727, molekulyar formulasi $\text{C}_{259}\text{H}_{377}\text{N}_{65}\text{O}_{75}\text{S}_6$. Molekulasi 2 ta polipeptid zanjirdan tashkil topgan bo‘lib, A zanjirda 21 ta, B zanjirda 30 ta aminokislota qoldig‘i muayyan tartibda joylashgan. Polipeptid zanjirlar o‘zaro 2 ta disulfid bog‘ orqali birikkan. Bundan tashqari, A zanjirdagi 6- va 11-sistein aminokislotalari ham bir-biri bilan bog‘langan (33-rasm). Ko‘pchilik hayvonlarning oshqozon osti bezidan ajratib olingan insulin A zanjiridagi 8-10 o‘rinda joylashgan ayrim aminokislotalar qoldig‘i bilan farq qiladi. Masalan, odam insulinida bu ketma-ketlikda Thr-Ser-Ile, ho‘kizda Ala-Ser-Val, qo‘yda Ala-Gly-Val, otida Thr-Gly-Ile uchraydi.

Shuningdek, ular B zanjirning C-uchki aminokislota qoldig‘i bilan ham farq qilishi mumkin. Masalan, odam insulinida bu o‘rinda treonin, quyonda serin bo‘ladi. Lekin ko‘pchilik hayvonlardan ajratib olingan insulin C-uchida alanin aminokislotalari joylashgan.



33 -rasm. Insulinning tuzilishi

Asosiy atamalar

Oqsil (protein) - α - aminokislotalarning fragmentlari amid (peptid) bog‘lari bilan birikkan biopolimer.

Dipeptid – ikkita aminokislota fragmenti peptid bog‘ bilan birikkan birikma.

Oligopeptid – molekulasida 3tadan 10tagacha α -aminokislota fragmenti peptid bog‘lar bilan birikkan oligomer.

Peptid bog‘ – ikkita aminokislota fragmentini bog‘laydigan amid bog‘.

Polipeptid – 10tadan ko‘p α -aminokislota fragmenti peptid bog‘lari bilan birikkan polimer.

α -Spiral – peptidning polipeptid zanjiri spiral hosil qiladigan konformatsiyasi.

C-uchidagi aminokislota – polipeptid zanjirining uchida erkin karboksil guruhi bor va peptid qoldig‘i bilan o‘zining aminoguruhi orqali bog‘langan aminokislota.

N-uchidagi aminokislota – polipeptid zanjirining uchida erkin aminoguruhi bor va peptid qoldig‘i bilan o‘zining karboksil guruhi orqali bog‘langan aminokislota.

Masala va mashqlar

1. Peptidlarning tuzilish formulalarini yozing: a) H-Ala-Ser-Met-OH; b) alanilglitsilserilfenilalanin; d) serilalanilglitsilfenil-alanilvalin

2. α -Aminopropion kislota bilan quyidagi reagentlar orasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing: a) xlorid kislota; b) o'yuvchi natriyning suvdagi eritmasi; d) atsetil xlorid; e) CH_3Br ; f) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$; i) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; j) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$.

3. Tripeptid to'liq gidrolizlanganda serin, fenilalanin va alanin, qisman gidrolizlanganda esa fenilalanilserin va serilalanin hosil bo'ldi. Tripeptidning tuzilishini aniqlang.

4. Amfoter xossalarga ega bo'lgan $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ tarkibli birikma nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida azot ajralib chiqadi, metanol bilan $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ moddani, qizdirilganda esa $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ birikmani hosil qiladi. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ birikmaning tuzilishini aniqlang.

5. Tripeptid gidroliz qilinganda ikkita α -aminokislota (glitsin va alanin) hosil bo'ldi. Bu peptidning tuzilish variantlarini tavsiya qiling.

6. Glitsilserilgistidin tripeptidining tuzilish formulasini yozing.

7. Fenilalaniltirozilsistein tripeptidining tuzilish formulasini yozing.

8. Tripeptid to'liq gidrolizlanganida glitsin, alanin va serin, qisman gidrolizlanganda esa alanilglitsin va glitsilserin hosil bo'ldi. Tripeptidning tuzilish formulasini yozing.

9. Peptidlarning tuzilish formulalarini keltiring: a) glitsilala-nin; b) alanilglitsin; d) glitsilalanilfenilalanin; e) alanilserilglitsil-valin.

10. Molekulyar massasi 307 g/mol bo'lib, 13,7% azot saqlagan «A» peptid qisman gidrolizlanganda ikkita «B» va «D» dipeptidlar hosil bo'ldi. 0,480 g «B» peptid qizdirganda 11,2 ml 0,536 M li xlorid kislota bilan reaksiyaga kirisha oladi. 0,708 g «D» peptid namunasi 15,7 ml 2,1% li (zichligi 1,02 g/ml) kaliy gidroksid eritmasi bilan to'liq reaksiyaga kirishadi. «A» peptidning formulasini aniqlang va uni nomlang.

11. Uchta dipeptid aralashmasining to'liq gidrolizi natijasida tirozin, glitsin, alanin, serin va glutamin kislotalar hosil bo'ldi. Dipeptidlardan biri 6,36 g KOH ning to'yingan eritmasi bilan (KOHning eruvchanligi 100 g suvda 112 g ga teng) va 9,83 ml 12%li nitrat kislota (zichligi 1,068 g/ml) tuz hosil qila oladi. Bu dipeptid mo'l natriy gidrokarbonat bilan ta'sirlashganda 896 ml (n.sh.) gaz ajraladi. Dipeptidning tuzilishini va massasini toping.

12. Dipeptidlar aralashmasi to'liq gidrolizi natijasida lizin, sistein, alanin, serin va glutamin kislotalar hosil bo'ldi. Dipeptidlardan biri yondirilib, yonish mahsulotlari ketma-ket suvsiz mis sulfati joylangan nay va mo'l miqdordagi ohakli suv orqali o'tkazilganda cho'kma hosil bo'lib, 67,2 ml yutilmagan gaz qoldi.

Choʻkmaga moʻl miqdorda xlorid kislota taʼsir ettirilib, ajralgan gaz moʻl vodorod sulfid bilan aralashtirilib qizdirildi. Bunda 0,192 g qattiq modda qoldi. Dipeptidning mumkin boʻlgan formulasini topib, suvsiz mis sulfat solingan nayning massasi qanday oʻzgarganligini hisoblang.

13. Tripeptidlar aralashmasi gidroliz qilinganda lizin, glitsin, alanin, fenilalanin va tirozin hosil boʻldi. Tripeptidlardan biri yondirilib yonish mahsulotlari ohakli suv orqali oʻtkazilganda 25,2 g choʻkma olindi va 1,008 l (n.sh.) yutilmagan gaz qoldi. Shu tripeptidning avvalgidek massasi gidrolizlanganda hosil boʻladigan aminokislotalarning massasi boshlangʻich moddanikidan 0,648 g koʻp boʻladi. Tripeptidning formulasini va massasini toping.

14. Aminosirka kislotaning gomologik qatoriga tegishli ikki aminokislotadan hosil boʻlgan dipeptidga 50 g 16%li natriy gidroksid eritmasi qoʻshib qizdirildi. Gidroliz tugagandan keyin hosil boʻlgan eritmadagi natriyli tuzlarning molyar konsentratsiyalari 0,2 mol/ldan boʻlib, NaOHniki 0,4 mol/lga tenglashdi. Eritma bugʻlatilgandan keyingi quruq qoldiqning massasi 15,8 g keldi. Tuzlarning birida natriyning massa ulushi 18,4%ga teng boʻlsa, dipeptidning tuzilishini aniqlab, massasini toping.

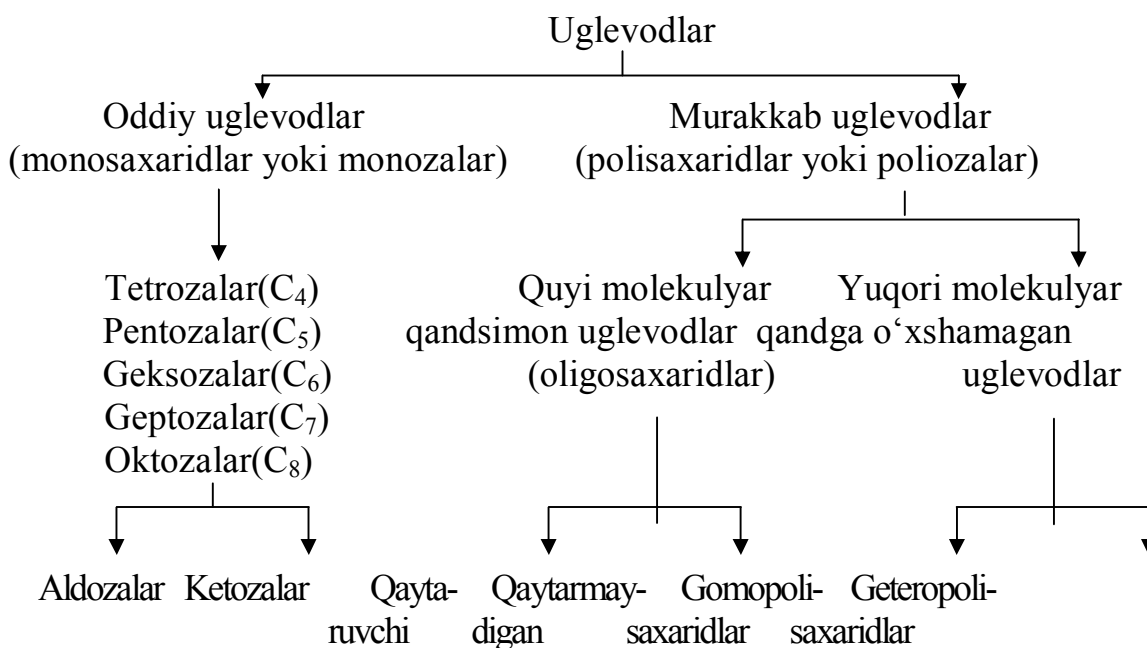
17. UGLEVODLAR

Uglevodlar oʻsimliklar va hayvonlar dunyosida keng tarqalgan organik birikmalardir. Oʻsimliklar quruq massasining 80 foizini, tirik organizmlar quruq massasining esa 20 foizini uglevodlar tashkil etadi. Ular oqsillar, nuklein kislotalar va lipidlar singari tirik hujayraning tarkibiy qismi boʻlib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Organizmlarning hayot faoliyati jarayonlarini boshqaradigan ayrim proteidlardan, nuklein kislotalar va boshqa moddalar oʻz tarkibida uglevodlar molekulalarining qoldiqlarini tutadi.

1. Nomlanishi va sinflanishi

XIX asrda bu birikmalarning birinchi vakillari (riboza $C_5H_{10}O_5$, glyukoza $C_6H_{12}O_6$, saxaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$, kraxmal $(C_6H_{10}O_5)_n$ va hokazo) oʻrganilganda, ularning tarkibi $C_n(H_2O)_m$ umumiy formulaga muvofiq kelishi aniqlandi. Shuning uchun ular uglerod va suvning birikmalari (uglerodning gidratlari) deb hisoblandi va uglevodlar (K.Shmidt, 1844-yil) deb nomlandi. Keyinchalik tarkibi $C_n(H_2O)_m$ formulasiga muvofiq kelmaydigan vakillari (masalan, dezoksipentozalar $C_5H_{10}O_4$, ramnoza va fukoza $C_6H_{12}O_5$, metilgeksozalar $C_7H_{14}O_6$ va hokazo) topilgan boʻlsada, **uglevodlar** atamasi fanda saqlanib qoldi.

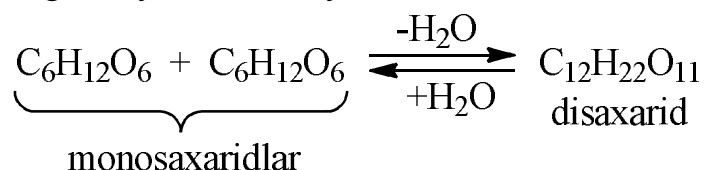
Uglevodlarning sinflanishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



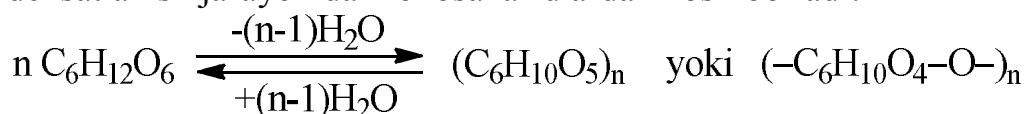
Monosaxaridlar – gidrolizga uchramaydigan oddiy uglevodlar bo‘lib, molekulasidagi uglerod atomlari soniga qarab tetrozalar ($C_4H_8O_4$), pentozalar ($C_5H_{10}O_5$), geksozalar ($C_6H_{12}O_6$), geptozalar ($C_7H_{14}O_7$), oktozalar ($C_8H_{16}O_8$) va hokazolarga bo‘linadi. Aldegid guruhini tutgan monosaxaridlar **aldozalar** (aldegidspirtlar) sinfiga, keton guruhini tutganlar esa **ketozalar** (ketospirtlar) sinfiga kiritiladi.

Polisaxaridlar gidrolizlanib, monosaxaridlarni hosil qiladigan uglevodlardir. Polisaxaridlarning molekulari monosaxaridlarning n ta molekularidan $n-1$ ta suv molekularining ajralib chiqishidan hosil bo‘ladi. Polisaxaridlar o‘z navbatida oligosaxarid va polisaxaridlarga bo‘linadi.

Oligosaxaridlar (yunoncha «oligos» – ko‘p emas) – ikkitadan o‘ntagacha bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda eriydigan, shirin ta’mli moddalardir. Molekularidagi monosaxaridlar qoldiqlari soniga qarab oligosaxaridlar disaxarid, trisaxarid, tetrasaxarid va hokazolarga bo‘linadi. Ulardan eng oddiysi va ahamiyatlisi disaxaridlardir:

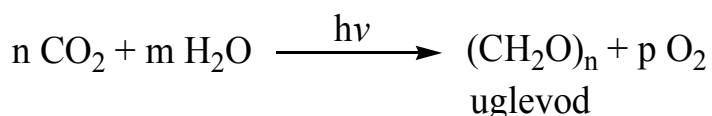


Polisaxaridlar – o‘ntadan ortiq (mingtagacha va undan ham ko‘p) bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda erimaydigan shirin ta’mga ega bo‘lmagan murakkab uglevodlardir. Bu geterozanjirli biopolimerlar polikondensatlanish jarayonida monosaxaridlardan hosil bo‘ladi:



Bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan polisaxaridlarga gomopolisaxaridlar, turli monosaxaridlarning qoldiqlaridan iborat polisaxaridlarga esa geteropolisaxaridlar deyiladi.

Uglevodlar tabiatda fotosintez natijasida hosil bo‘ladi. Fotosintez murakkab jarayon bo‘lib, unda o‘simlik organizmlari (yuqori o‘simliklar, yashil va qizil suv o‘tlari) quyosh energiyasi ta’sirida karbonat angidrid bilan suv o‘rtasida reaksiyani amalga oshirib, kislorod va uglevodlarni hosil qiladi:



Fotosintez jarayonida noorganik mahsulotlar (CO_2 va suv) organik birikmalarga (asosan uglevoddarga, shuningdek, oqsillar va yog‘larga) aylanadi.

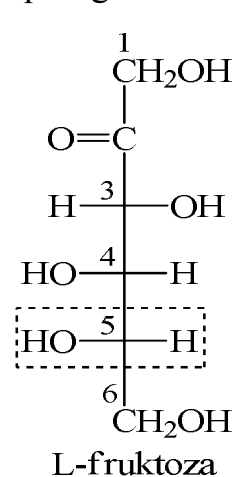
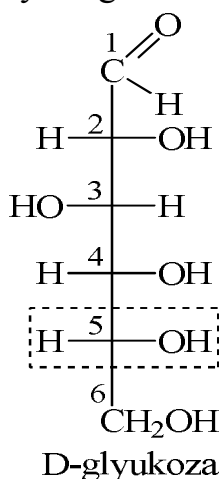
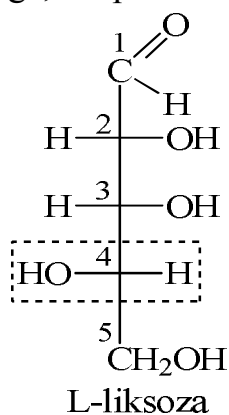
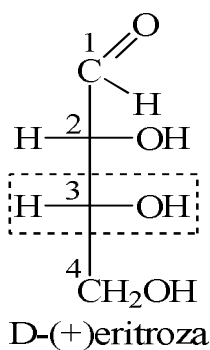
Planetamiz hayotida fotosintezning ahamiyati beqiyos. U atmosferani kislorodga boyitadi, ortiqcha karbonat angidridni kamaytirib turadi va yashil o‘simliklar har yili 100 mlrd. tonna biomassa hosil qiladi. Shu biomassaning 2 mlrd. tonnasi inson va hayvonlar ovqati uchun sarflanadi.

2. Monosaxaridlar

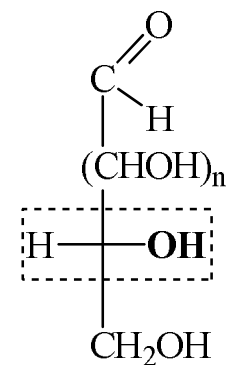
Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi

Tuzilishiga ko‘ra monosaxaridlar poligidroksialdegidlar yoki poligidroksiketonlardir. Monosaxaridlarning **-oza** qo‘shimchasi bor trivial nomlari ko‘p ishlatiladi. Masalan, D-(–)-eritroza, L-(+)-treoza va hokazo. D- va L- harflari ayni monosaxaridning D- yoki L-qatorga mansubligini, (–) va (+) belgilari esa qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda chapga va o‘ngga burishini ko‘rsatadi.

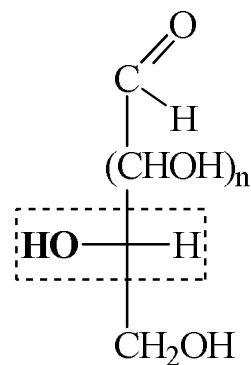
Fisherning proyeksion formulalarida gidroksil guruhi oxirgi asimmetrik uglerod atomi (tetrozalarda uchinchi, pentozalarda to‘rtinchi, geksozalarda esa beshinchi uglerod atomi)ning o‘ng tomonida joylashgan bo‘lsa, bunday monosaxaridlar D-qatorga, chap tomonida joylashgan bo‘lsa, L-qatorga kiritiladi:



Umumlashtirib yozsak:

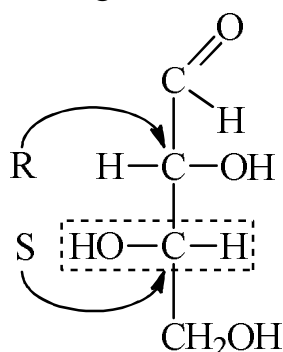


D-qator
monosaxaridlari



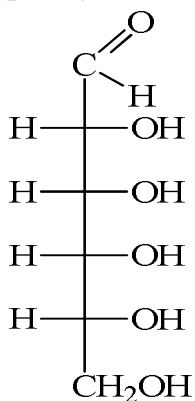
L-qator
monosaxaridlari

Monosaxaridlar molekularidagi asimmetrik uglerod atomlarining konfiguratsiyalari **R** yoki **S** bilan belgilanadi;

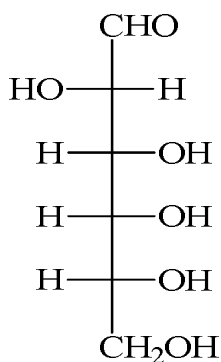


L-(+)-treoza (2R, 3S)

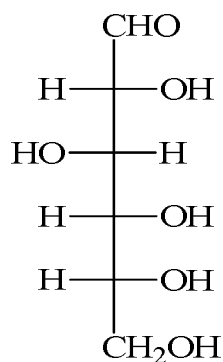
$N=2^n$ (n–monosaxarid molekulasidagi asimmetrik uglerod atomlarining soni) formulaga asosan aldopentozalarning 8ta, aldogeksozalarning 16ta, ketopentozalarning 4ta, ketogeksozalarning esa 8ta stereoizomeri bor. Aldogeksozalarning 16ta (8 juft) stereoizomer(diastereomer)laridan 8tasi D-qatorga, 8tasi esa L-qatorga mansub:



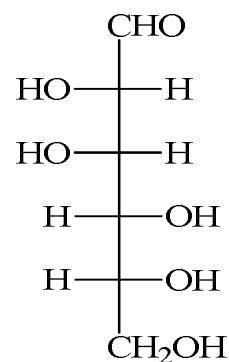
D-alloza



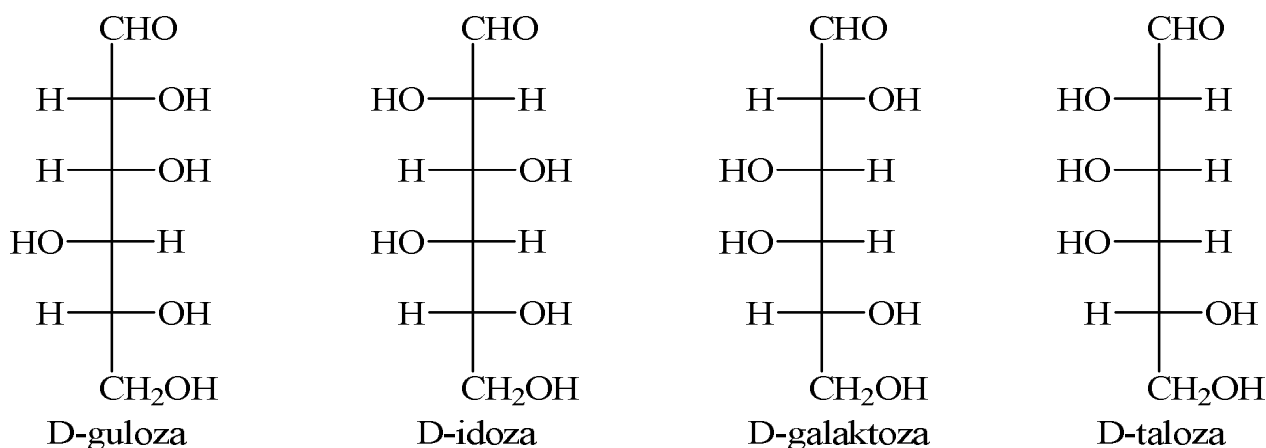
D-altroza



D-glyukoza



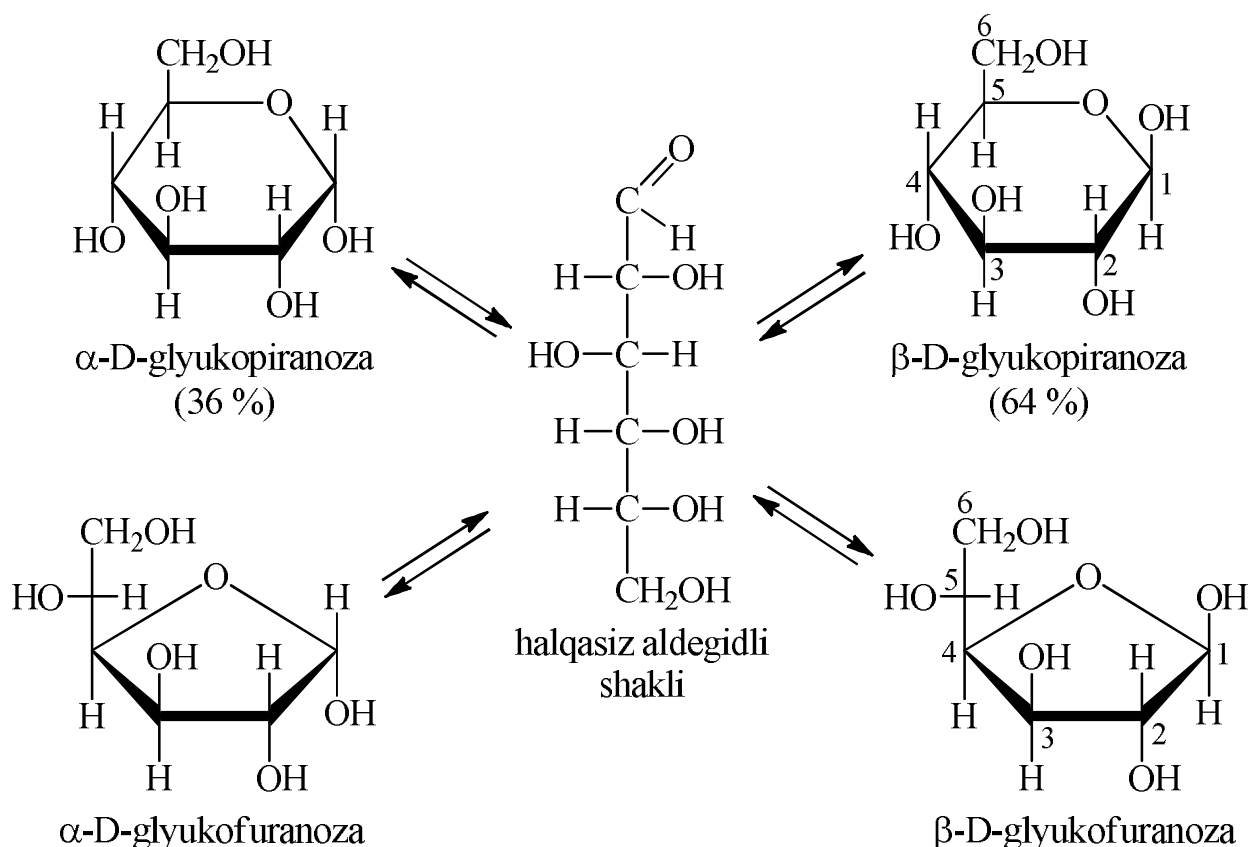
D-mannoza



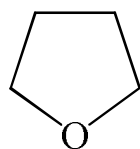
L-qator aldodeksozalari proyeksiya formulalarini o'zingiz yozing.

Aldodeksozalarning 16ta diastereomeri ham tabiiy mahsulotlardan ajratildi yoki Fisher tomonidan sintetik usulda olindi.

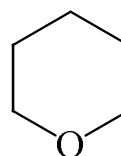
Monosaxaridlar suvdagi eritmalarda bir necha tautomer shakllarda (halqa-zanjirli yoki okso-gidroksi tautomeriya) uchraydi. Masalan, D-glyukozaning quyidagi tautomer shakllari bor:



Tetragidrofuran halqasi tutgan monosaxaridlarga *furanozalar*, tetragidropiran halqasi borlariga esa *piranozalar* deyiladi.



tetragidrofuran

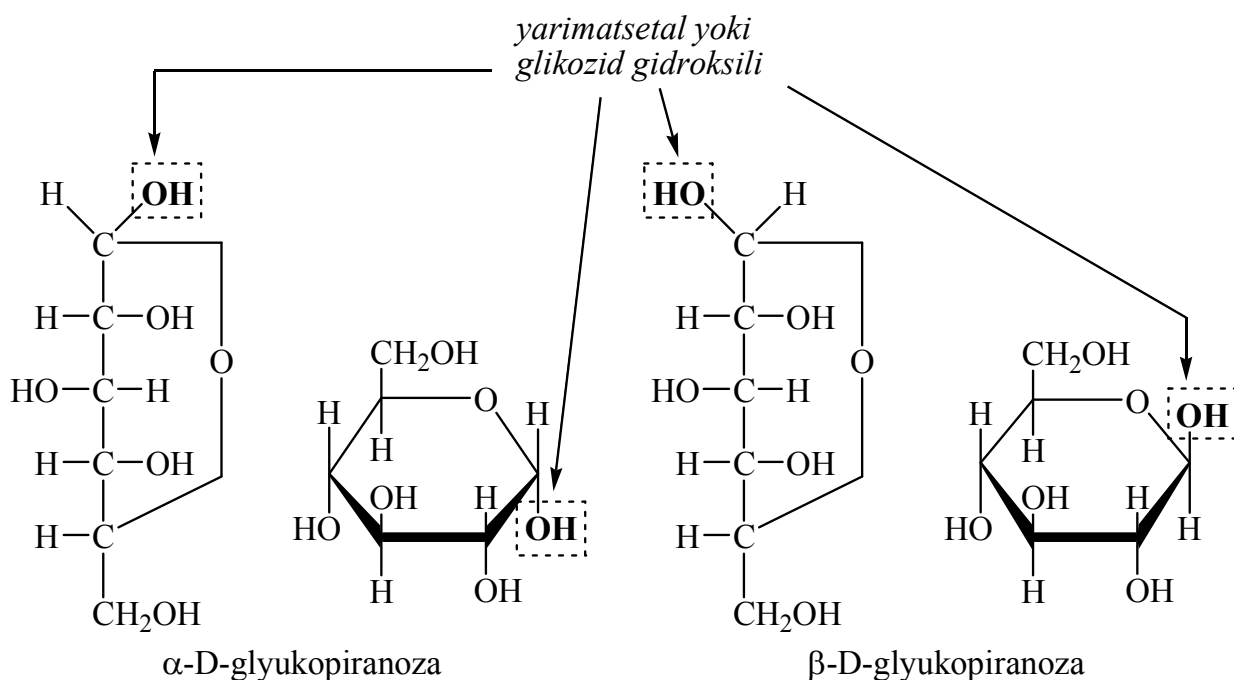


tetragidropiran

Kristall holatida aldegeksozalar piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmalarda esa halqali va aldegidli shakllardan iborat aralashma hosil bo'ladi.

Har bir aldegeksozaning furanoza shakli ham, piranoza shakli ham o'z navbatida α - va β -*anomerlar* xolida uchraydi.

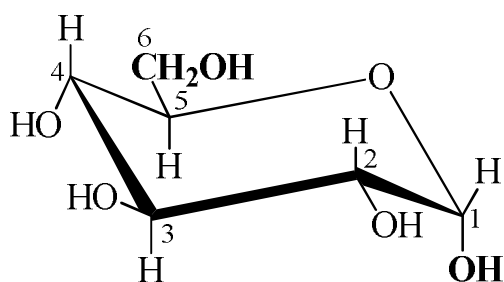
Monosaxaridlarning halqali shakllarini tasvirlash uchun Tollensning proyeksion formulalari va Xeuzrsning tekis perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin:



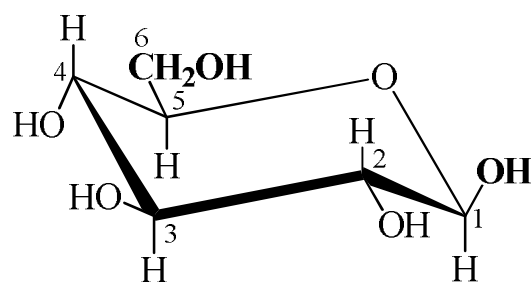
Tollens formulasida uglerod zanjirining chap tomonida joylashgan o'rinbosarlarni Xeuzrs formulasida shartli tekis halqaning ustida, o'ng tomonida joylashgan o'rinbosarlarni esa shu halqaning ostida joylashtiriladi.

Uglerod zanjiridagi oxirgi CH_2OH - guruhi D-qator monosaxaridlarida halqa tekisligining ustida, L-qator monosaxaridlarida esa pastida yoziladi.

Demak, α -anomerlarning Xeuzrs formulalarida yarimatsetal gidroksil va zanjir oxiridagi CH_2OH -guruh halqaning turli tomonlarida, β -anomerlarda esa bir tomonida joylashadi. Monosaxaridlarning reagentstruktura tadqiqi piranozalarning **kreslo** konformatsiyasida uchrashini ko'rsatdi. Hajmli o'rinbosarlar (CH_2OH va OH) ekvatorial holatni qanchalik ko'p egallagan bo'lsa, piranoza shunchalik barqaror bo'ladi. Aldegeksozalardan faqat β -D(+)-glyukopiranozada CH_2OH va barcha OH guruhlar ekvatorial holatni egallaydi. Shuning uchun ham u eng barqaror hisoblanadi. α -D- va β -D-glyukopiranozalar uchun Rivzning konformatsion formulalari quyidagicha yoziladi:



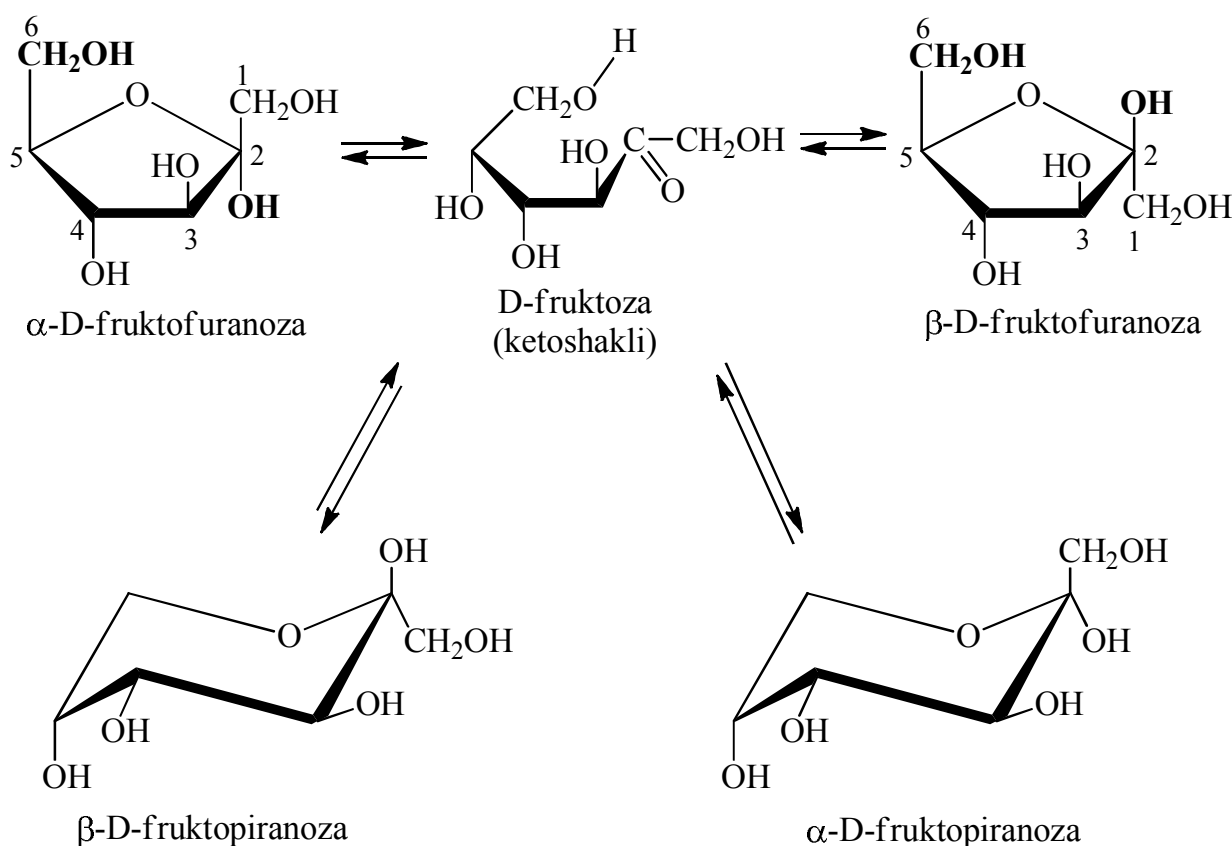
α -D-glyukopiranoza



β -D-glyukopiranoza

α -Anomerlarning Rivz formulalarida yarimatsetal gidroksil va beshinchi uglerod atomidagi CH_2OH guruhi qarama-qarshi (aksial-ekvatorial, ekvatorial-aksial) holatlarni, β -anomerlarda esa bu guruhlar bir xil (aksial-aksial, ekvatorial-ekvatorial) holatlarni egallaydi.

Ketogeksozalar ham furanozali va piranozali shakllarda uchraydi:



D – fruktozaning tautomer shakllari

Eslatma: Rivz formulalarida faqat $-\text{OH}$ va $-\text{CH}_2\text{OH}$ larni yozib, halqa uglerodi bilan bevosita bog'langan vodorod atomlarini yozmasa ham bo'ladi.

Furanozalarning β -anomerlarida glikozid gidroksili va beshinchi ugleroddagi CH_2OH guruhi *sis*-, α -anomerlarda esa bu guruhlar *trans*-holatda joylashadi.

α - va β -Anomerlar fizikaviy xossalari (eruvchanligi, suyuqlanish harorati, optik burishi) jihatidan bir-biridan farq qiladi. α - va β -Anomerlar bir-biriga optik antipodlar emas, balki **diastereoizomerlardir**.

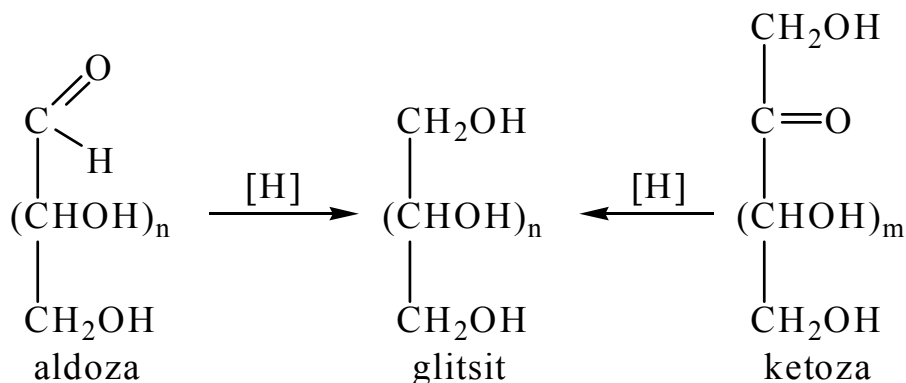
α - va β -D-glyukozalar toza tayyorlangan suvdagi eritmalarining burish burchagi tegishli ravishda $[\alpha]_D = +106^\circ$ va $+22,5^\circ$ ga teng. Vaqt o'tishi bilan α -D-glyukoza eritmasining burish burchagi kamayadi ($+106^\circ \rightarrow +52,5^\circ$), β -D-glyukoza eritmasining burish burchagi esa ortadi ($+22,5^\circ \rightarrow +52,5^\circ$).

Doimiy kattalik ($+52,5^\circ$)ga etgandan so'ng o'zgarish to'xtaydi. Qandlar eritmasi burish burchagining yoki optik faolligining vaqt o'tishi bilan bunday o'zgarishiga **mutarotatsiya** xodisasi deyiladi.

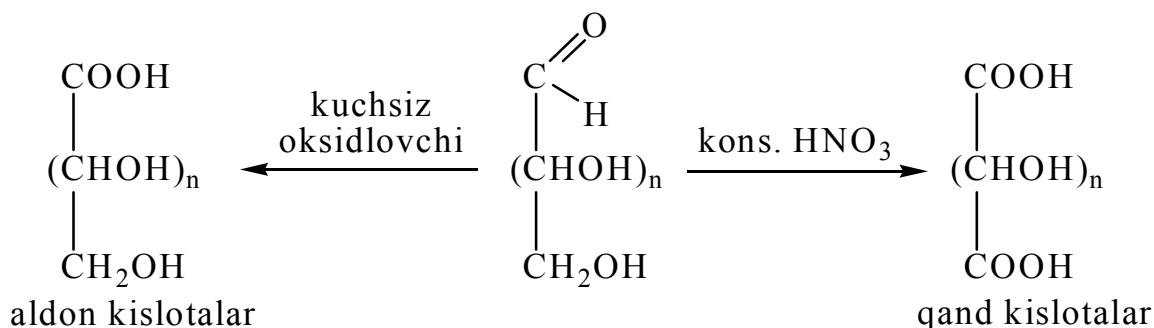
Xarakterli xossalari

Monosaxaridlar uchun karbonil birikmalar va ko'p atomli spirtlarning reaksiyalari harakterlidir.

Qaytarilishi. Monosaxaridlarni NaBH_4 bilan qaytarganda tegishli ko'p atomli spirtlar – glitsitlar (tetrit, pentit, geksit va hokazo) hosil bo'ladi:

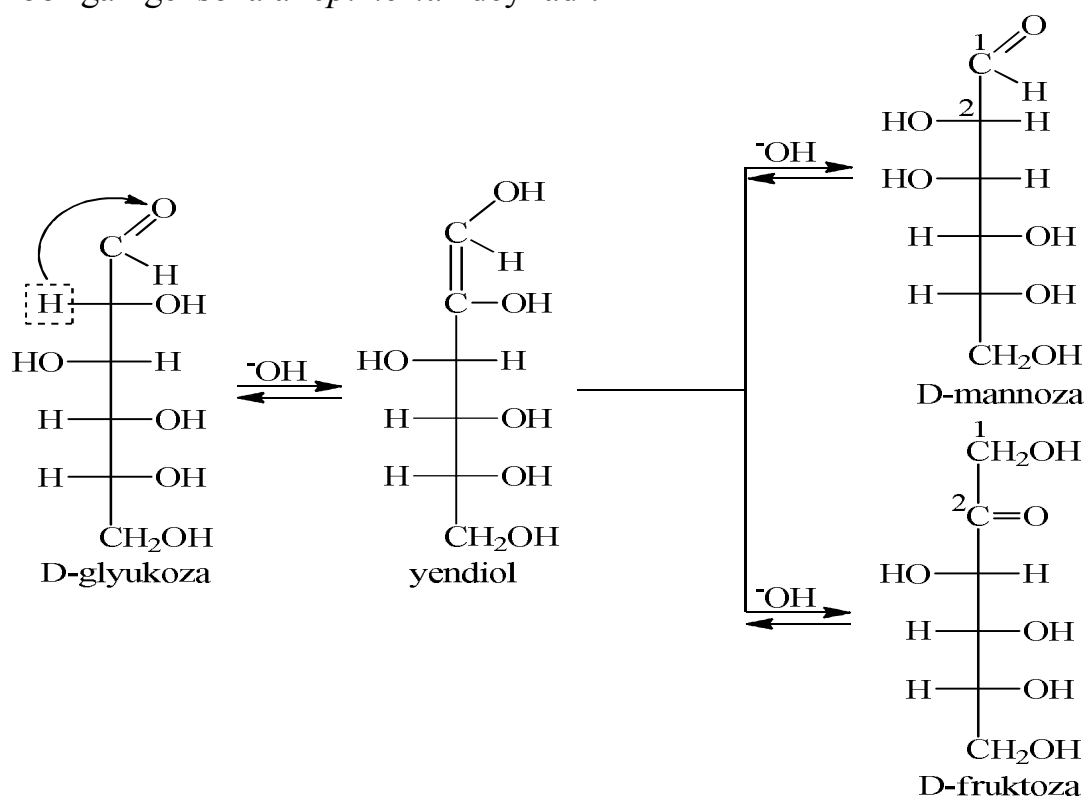


Oksidlanishi. Monosaxaridlar oson oksidlanadi. Kuchsiz oksidlovchilar (bromli suv, gipoxloritlar, suyultirilgan nitrat kislota) ta'sirida aldond kislotalar, konsentrlangan nitrat kislota bilan oksidlaganda qand kislotalar hosil bo'ladi:



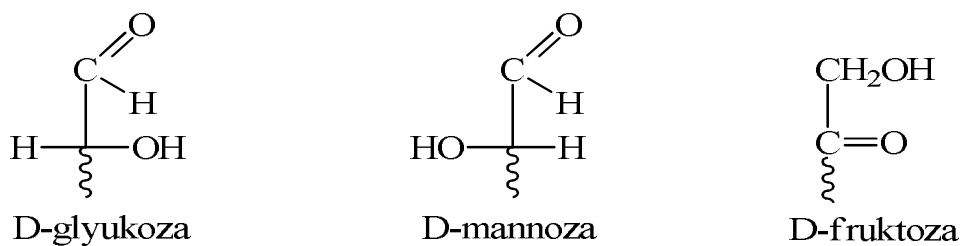
Ishqorlarning ta'siri. Ishqorlar ta'sirida barcha monozalar birinchi va ikkinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bilan o'zaro farq qiladigan qandlar aralashmasiga izomerlanadi. Masalan, glyukoza, mannoza va fruktozadan uchta qandning aralashmasi hosil bo'ladi. Jarayon oraliq mahsulot-yendiolning hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Uchinchi,

to'rtinchi va beshinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bir xil bo'lgan geksozalar *epimerlar* deyiladi:

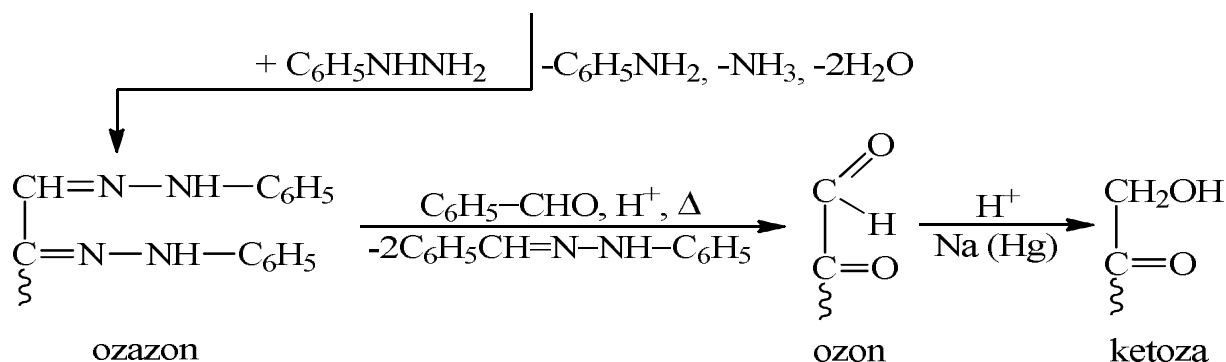


Fenilgidrazin bilan reaksiyasi. Fenilgidrazin bilan qizdirilganda geksozalar sariq rangli, yaxshi kristallanadigan ozazonlarni hosil qiladi. Epimer geksozalardan bir xil ozazon hosil bo'ladi.

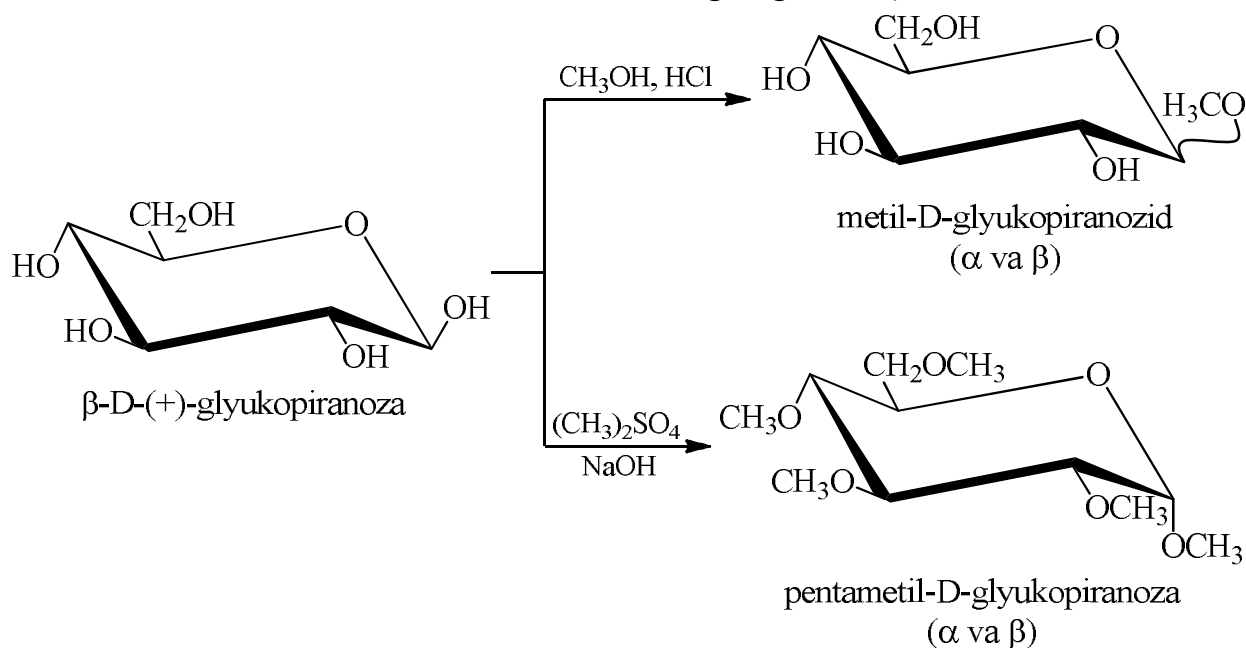
Ozazonlarni benzaldegid bilan qizdirib **ozon**larga aylantirish mumkin. Ozonlar kuchsiz kislotali muhitda natriy amalgamasi bilan qaytarilganda ketozalar hosil bo'ladi. Bu usul bilan aldozalardan ozazon va ozonlar orqali ketozalarga o'tish mumkin.



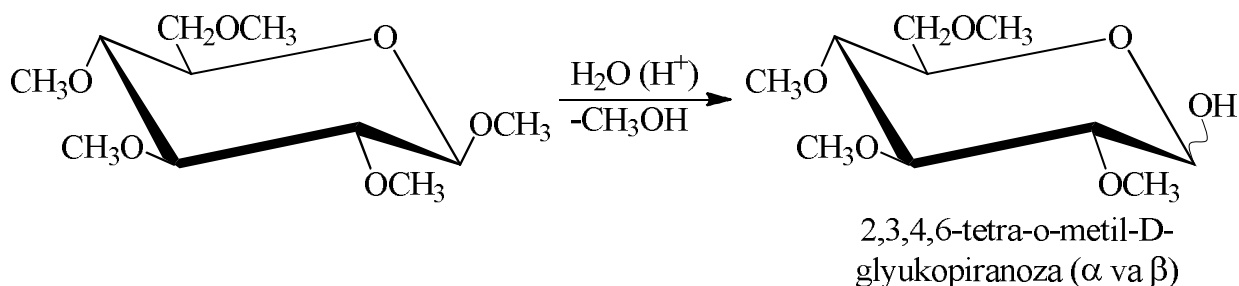
epimer geksozalar



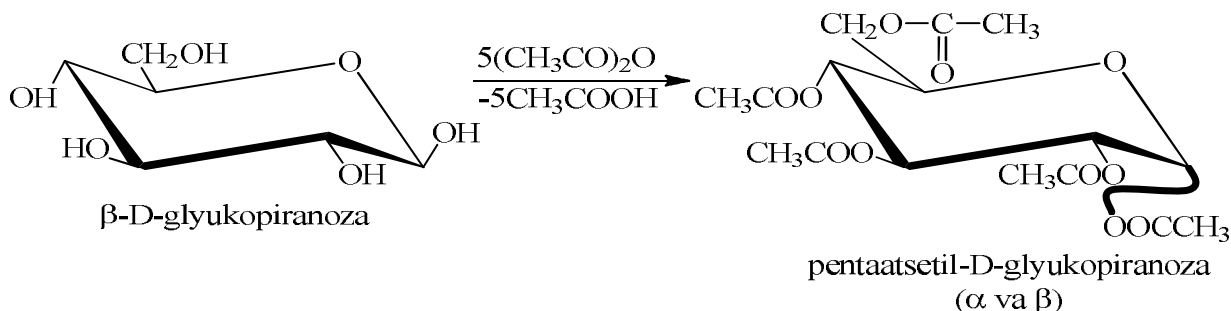
Alkillanishi. Monozalar alkillanganda halqali tautomer shakllarda reaksiyaga kirishadi. Glikozid gidroksili kimyoviy faol bo'lgani uchun quruq vodorod xlorid ishtirokida metil spirti bilan oson reaksiyaga kirishib, α - va β -glikozidlar aralashmasini hosil qiladi. Qolgan gidroksil guruhlarini alkillash uchun kuchliroq alkillovchi reagentlar (dimetil sulfat va o'yuvchi natriy yoki kumush oksidi ishtirokida alkilgalogenidlar) ishlatiladi:



To'liq alkillangan monosaxaridlarga suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sir ettirganda faqat birinchi uglerod atomidagi metoksil guruhi (yarimatsetal) gidrolizlanadi:

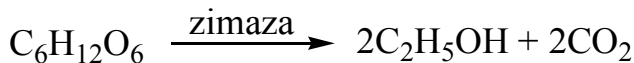


Atsillanishi. Kislotalarning angidridlari yoki galogenangidrid-lari ta'sirida monozalarning murakkab efirlari hosil bo'ladi:



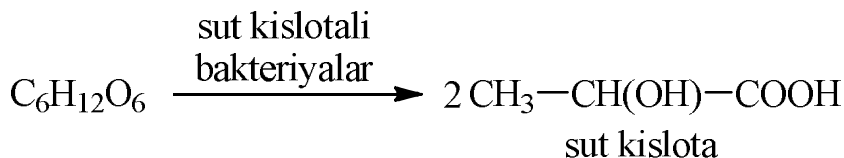
Glyukozaning bijg'ishi. Bijg'ish – monozalarning turli mikroorganizmlar ta'sirida parchalanish jarayonidir. Glyukoza uchun bijg'ishning bir necha turi bor:

a) Spirtli bijg'ish. Glyukozaning spirtli bijg'ishi natijasida etil spirt hosil bo'ladi:

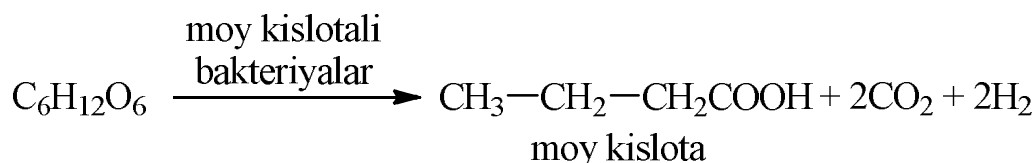


Pentozalar spirtli bijg'ish jarayoniga kirishmaydi.

b) Sut kislotali bijg'ish. Bu bijg'ishda sut kislota hosil bo'ladi:



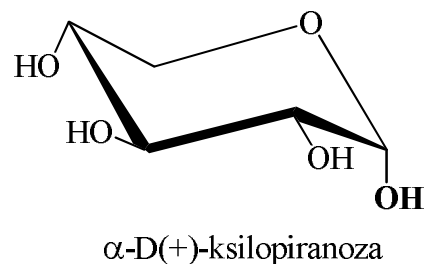
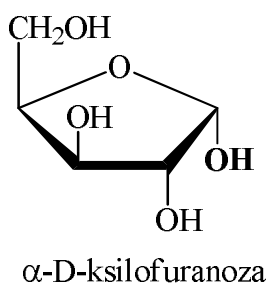
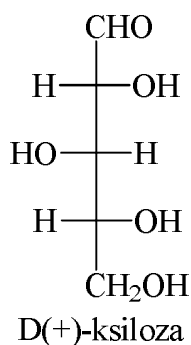
d) Moy kislotali bijg'ish.



Muhim vakillari

Pentozalardan ksiloza, riboza va 2- dezoksiriboza, geksozalardan esa glyukoza, mannoza, galaktoza va fruktoza bilan tanishamiz.

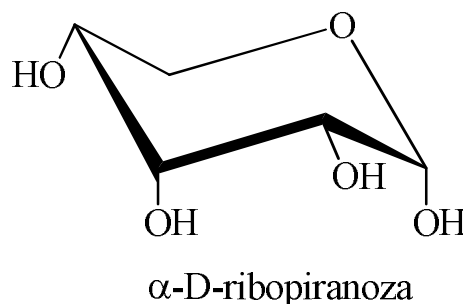
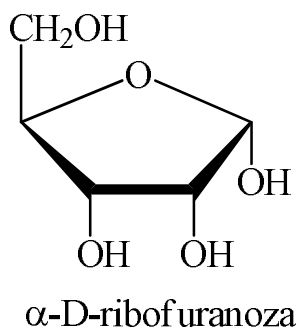
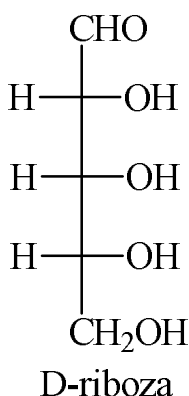
D-ksiloza suvdagi eritmalarida tautomer (α - va β -D-ksilofuranoza, α - va β -D-ksilopiranoza hamda aldegidli) shakllarda mavjud bo'ladi:



Tabiatda D(+)-ksiloza keng tarqalgan bo'lib, u tarkibida ksilozan polisaxaridi bor xomashyo (yog'och, somon, kungaboqar po'chog'i, makkajo'xori so'tasi)ni gidroliz qilganda hosil bo'ladi.

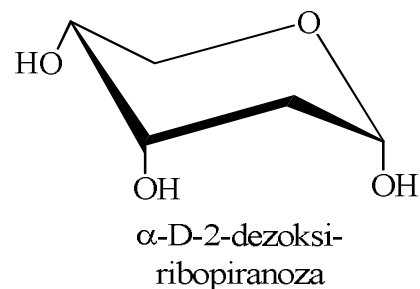
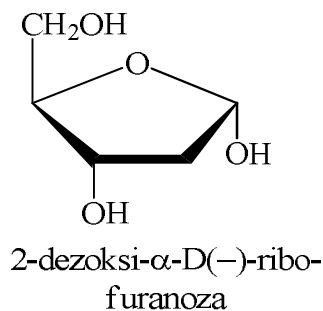
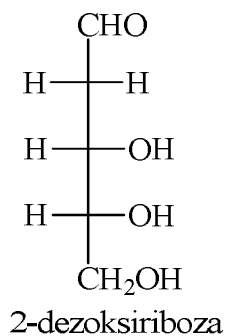
α -D(+)-ksilopiranoza 145°Cda suyuqlanadigan, suvda eriydigan rangsiz kristall modda. Ksilozani sulfat kislotaning suvdagi eritmasi bilan qizdirib sanoatda furfurol olinadi.

D-riboza suvdagi eritmalarida uch xil tautomer (α - va β -D-ribofuranoza, α - va β -D-ribopiranoza, hamda aldegidli) shakllarda uchraydi.



D-riboza ribonuklein kislotalar va boshqa ayrim biologik muhim birikmalar tarkibiga kiradi. U arabinozani epimerlash va ribonuklein kislotalarni gidroliz qilish bilan olinadi. Kristall holdagi D-riboza β -D(-)-ribofuranoza shaklida mavjud bo'ladi. β -D(-)-ribofuranoza 87°Cda suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan kristall modda. Riboza nukleotidlarni sintez qilishda ishlatiladi.

2-Dezoksiriboza – D-ribozaning ikkinchi uglerod atomida gidroksil guruhi yo'q hosilasi bo'lib, suvdagi eritmalarida tautomer [2-dezoksi- α -D(-)-ribofuranoza, 2-dezoksi- β -D(-)-ribofuranoza, α - va β -D-2-dezoksiribopiranoza, hamda aldegidli] shakllarda mavjud bo'ladi:



2-Dezoksiriboza dezoksiribonuklein kislotalarni gidroliz qilib olinadi. Kristall holidagi 2-dezoksiriboza furanoza shaklida mavjud bo‘ladi. 2-Dezoksiriboza nukleozidlar sintezida qo‘llaniladi.

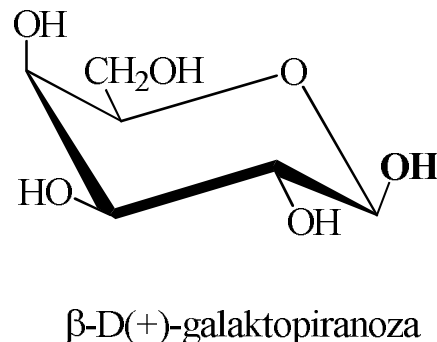
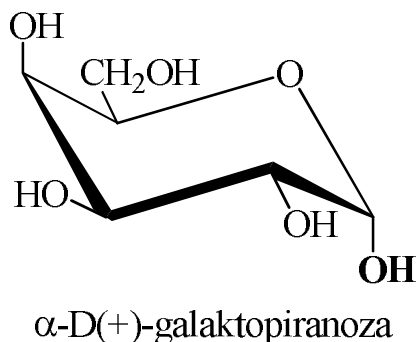
D(+)-glyukoza (uzum qandi, dekstroza) – tabiatda juda keng tarqalgan monosaxarid bo‘lib, erkin holda uzum va boshqa shirin mevalarning sharbatida, oz miqdorda odam va hayvonlar organizmida uchraydi. U disaxaridlar (saxaroza, laktoza, maltoza, sellobioza) va polisaxaridlar (kraxmal, selluloza, glikogen, dekstrinlar) molekulalari tarkibiga kiradi.

Glyukoza sanoatda asosan kraxmal va sellulozani gidroliz qilib olinadi. Kraxmalning gidrolizi yuqori bosim va 150°Cda suyultirilgan ma’dan kislotalar ishtirokida olib boriladi.

Tibbiyotda ishlatiladigan glyukoza texnik glyukozani suvli yoki suv-spirтли eritmalaridan qayta kristallash bilan olinadi.

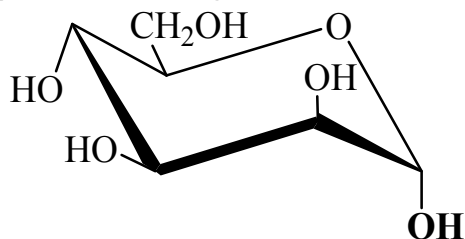
Glyukoza oziq-ovqat sanoatida, tibbiyotda, to‘qimachilik sanoatida qaytaruvchi sifatida keng qo‘llaniladi. Undan etil spirti, glyukon va askarbin kislota olinadi.

D(+)-galaktoza – tabiatda erkin holda, shuningdek, glikozidlar, laktoza, polisaxaridlar (galaktanlar, agar-agar, o‘simlik yelimlari) holida uchraydi. α-D(+)-galaktopiranoza va β-D(+)-galaktopiranozalar kristall holida olingan:

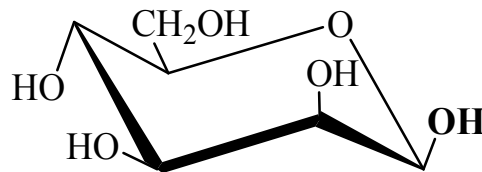


Galaktoza asosan laktozani gidroliz qilib olinadi. Galaktoza qaytarilganda dulsit spirti, oksidlaganida esa oldin bir asosli galakton kislota, so‘ngra ikki asosli shilliq (galaktar) kislota hosil bo‘ladi.

D(+)-mannoza – tabiatda nisbatan kam tarqalgan. U arpada va apelsin po‘chog‘ida bo‘ladi. Mannoza zamburug‘lar tarkibida uchraydigan mannan polisaxaridini gidrolizlab olinadi.



α -D(+)-mannopiranoza



β -D(+)-mannopiranoza

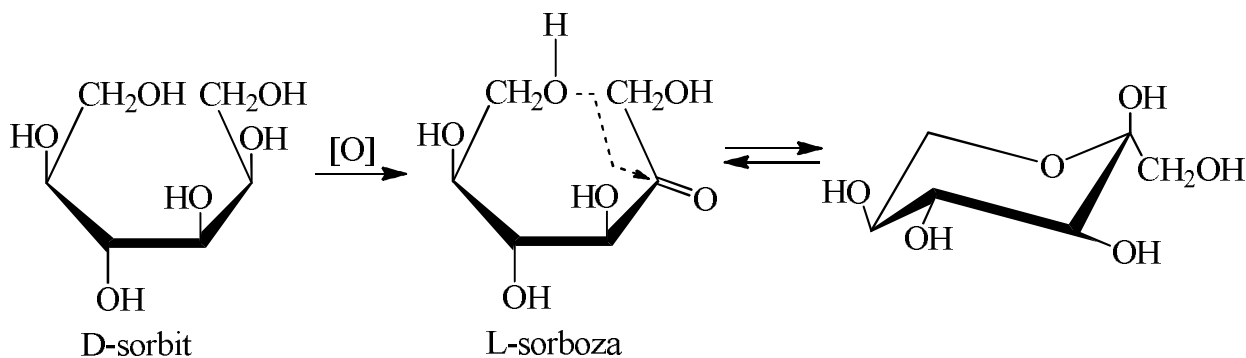
Mannoza qaytarilganda mannit spirti, oksidlanganda esa bir asosli mannon kislota hosil bo‘ladi.

D(-)-fruktoza (meva qandi, levulaza) – erkin holid mevalarda, asalda (50%gacha) bo‘ladi. U saxaroza disaxaridi, inulin polisaxaridi va boshqa murakkab qandlar molekulari tarkibiga kiradi.

Fruktoza saxarozani gidrolizlash, D-glyukozani ishqor ta’sirida epimerlash bilan olinadi. Kristall holidagi tabiiy fruktoza β -piranoza shaklida mavjud bo‘ladi. β -D(-)-fruktopiranoza 102-104°Cda suyuqlanadi. Fruktoza barcha qandlar ichida eng shirinidir. U saxarozadan biryarim marta, glyukozadan esa uch marta shirin. Fruktoza tibbiyotda qimmatli ovqat mahsuloti sifatida ishlatiladi.

Sorboza. Ketogeksozalarning muhim vakili-sorboza L-qatorga mansub bo‘lib, tabiiy mahsulotlarda uchraydi.

U D-sorbitni mikrobiologik oksidlash bilan olinadi. Kristall holatida L-sorboza piranoza shaklida mavjud bo‘ladi. Uning suvdagi eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi.



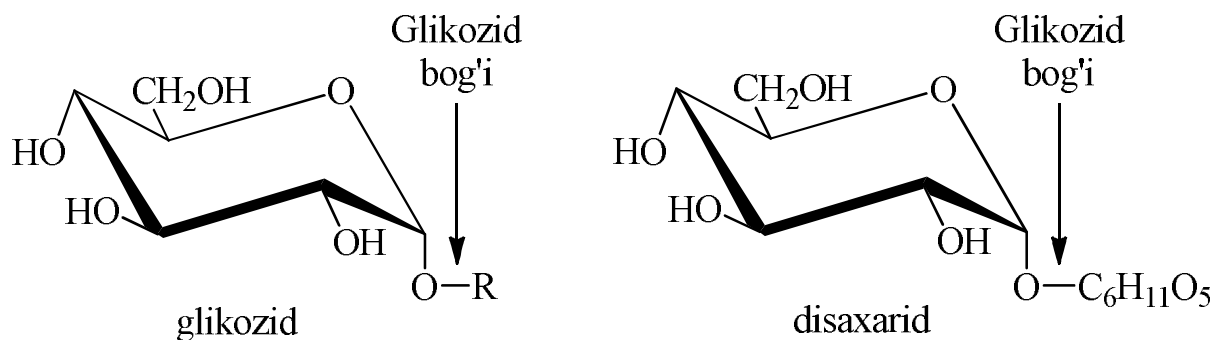
L-sorboza askorbin kislota (vitamin C) sintezda dastlabki modda hisoblanadi.

17.Disaxaridlar va polisaxaridlar

Disaxaridlar meva va sabzavotlarda uchraydigan, polisaxaridlarning qisman gidrolizlanishidan hosil bo‘ladigan tabiiy birikmalardir. Disaxaridlarning sintetik

olinish usullari ham bor. Barcha disaxaridlar ma'dan kislota yoki fermentlar ishtirokida gidrolizlanib, ikki molekula monosaxaridni hosil qiladi.

Disaxaridlarni glikozid (glikozid gidroksili ishtirokida hosil bo'lgan oddiy efir) lar deb qarash mumkin:

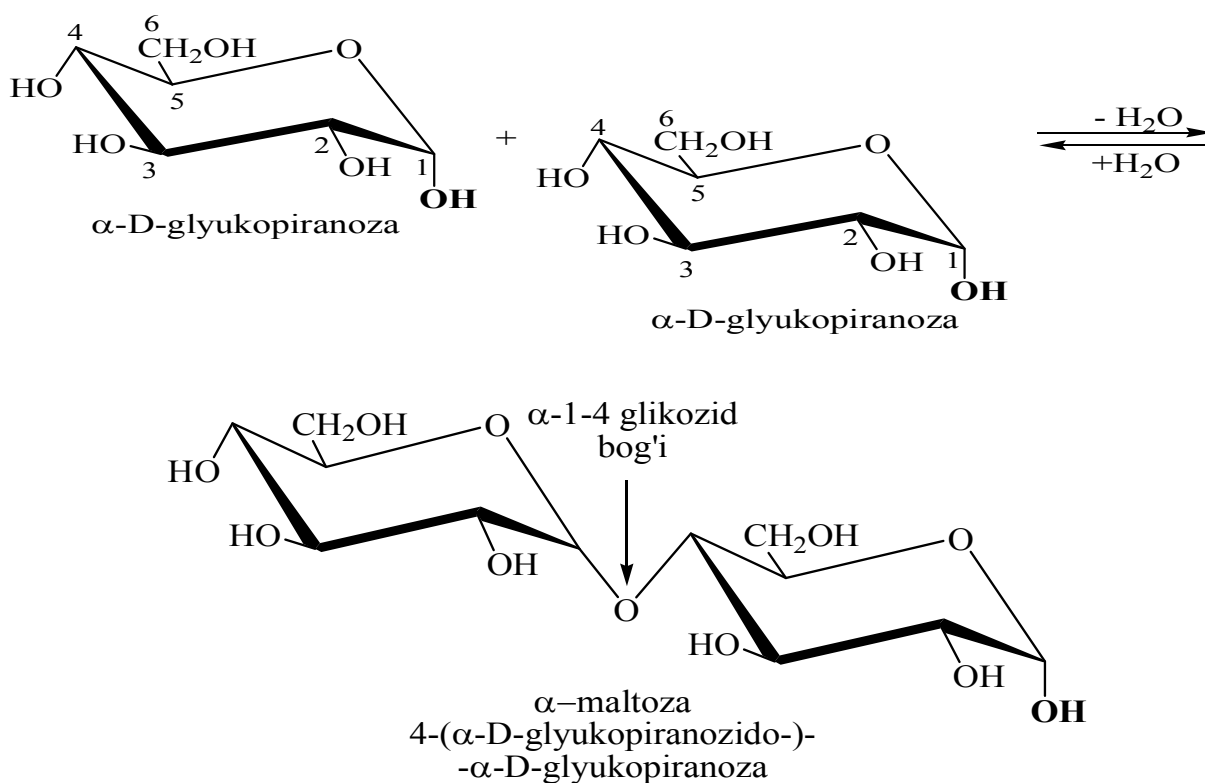


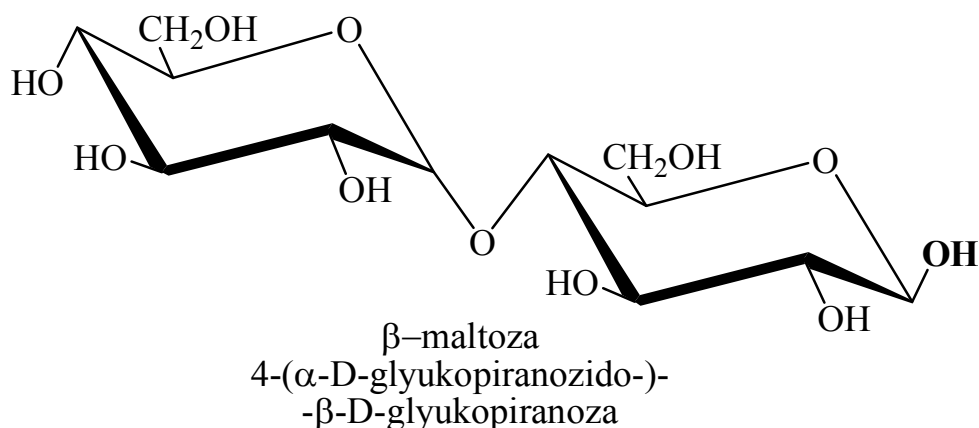
Disaxaridlar o'z navbatida qaytaruvchi va qaytarmaydigan disaxaridlarga bo'linadi.

Qaytaruvchi disaxaridlar (masalan: maltoza, laktoza, sellobioza) da glikozid bog' bir monosaxaridning glikozid gidroksili va ikkinchi monosaxaridning spirt (odatda 4-uglerod atomi bilan bog'langan OH) gidroksili hisobidan hosil bo'ladi.

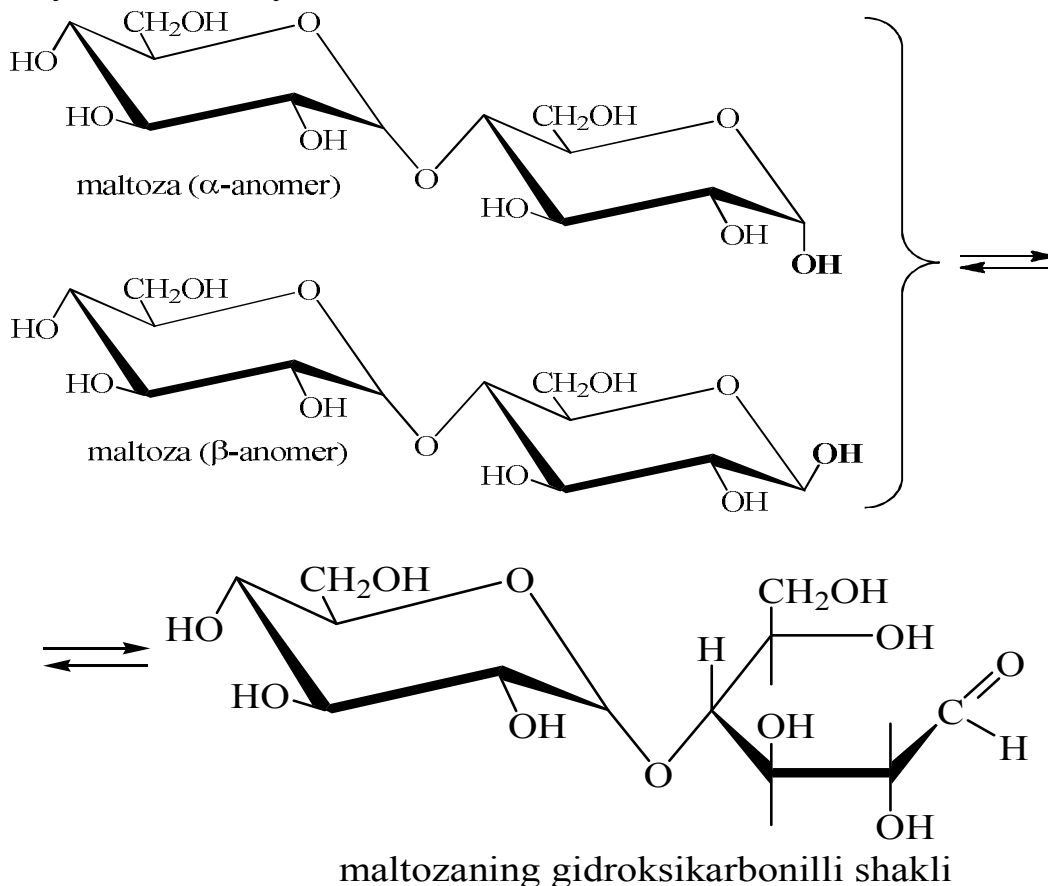
Maltoza (solod qandi) – oz miqdorda ayrim o'simliklarda bo'ladi. U kraxmalni diastaza fermenti ishtirokida qisman gidrolizlab olinadi. Kristall holidagi maltoza – α - va β -shakllarda (α - va β -anomerlar holidagi) mavjud bo'ladi.

Maltozaning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



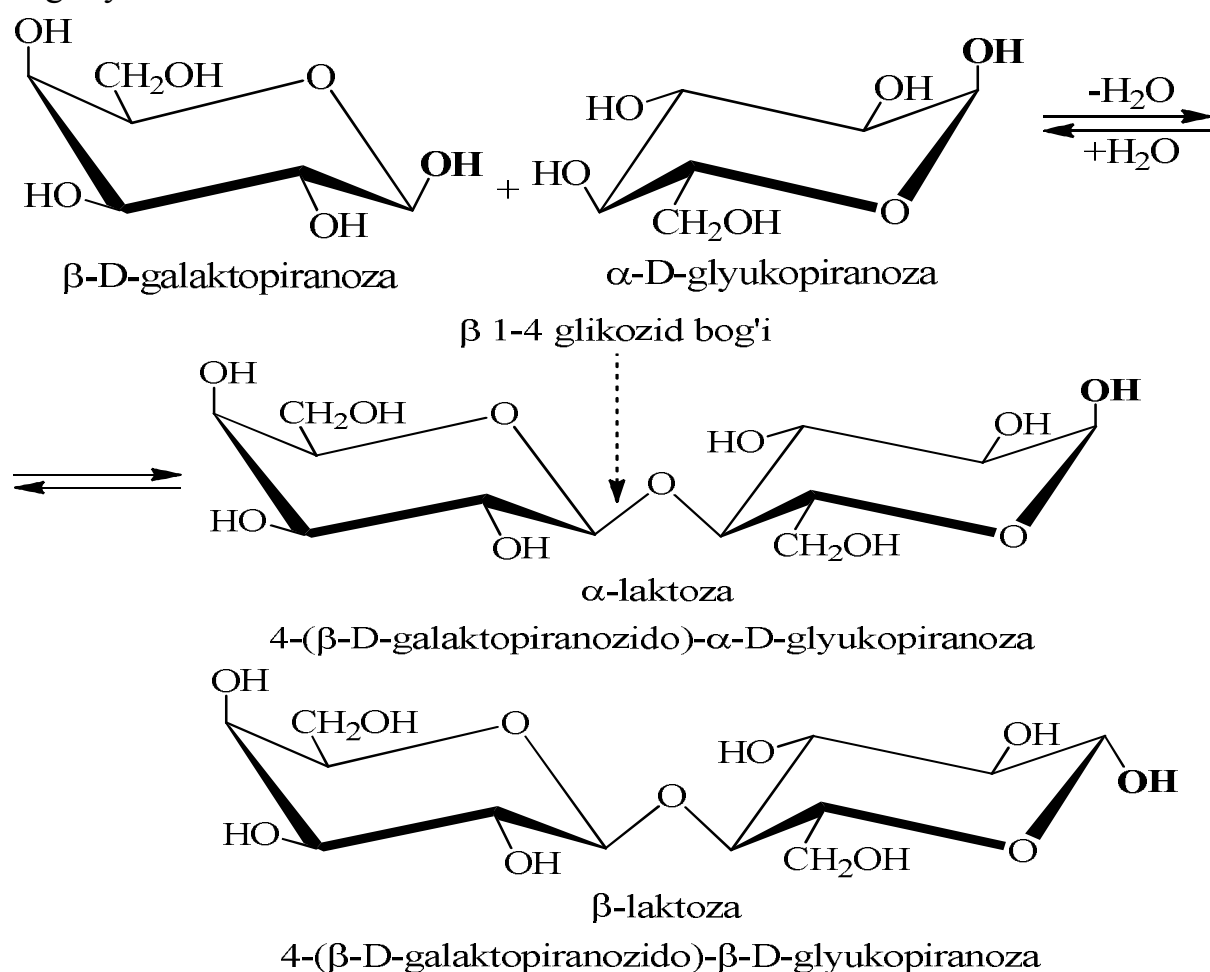


α -Maltoza 108°Cda , β -maltoza esa 102°Cda suyuqlanadi. Ularning solishtirma burish burchaklari tegishli ravishda $[\alpha]_D=+173^{\circ}$ va $[\alpha]_D=+111,7^{\circ}$. Maltoza suvda yaxshi eriydi va suvdagi eritmalarida mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_D=+136^{\circ}$ bo'ladi. Maltozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 40%cha kam. Maltoza vino va pivo ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi. U maltaza fermenti ishtirokida D-glyukozagacha parchalanadi. Maltoza odam organizmida glyukozagacha fermentativ parchalanadi. Erkin glikozid gidroksili borligi uchun maltoza qaytaruvchi xossalarini namoyon qiladi (Feling suyuqligini qaytaradi, gidrazon va ozazon hosil qiladi), chunki uning glikozid gidroksili bor halqasi ochiq zanjirli gidroksikarbonilli shaklga o'tadi, ya'ni siklo-okso-tautomeriya hodisasi ro'y beradi:



Maltozaning gidroksikarbonilli shakli gidroksillar va aldegid guruhi hisobidan reaksiyalarga kirishadi.

Laktoza (sut qandi)- sutdan olingani uchun shunday nom berilgan (lotincha lactum-sut). Sigir sutida 4-5%, ona sutida 5,5-8,4% laktoza bor. Laktoza ham maltoza singari qaytaruvchi xossalarga ega. Demak, uning molekulasida bitta erkin glikozid gidroksili bor. Bu gidroksil α -D-glyukopiranoza qoldig'iga mansub bo'lib, kislorod ko'priklasi β -galaktopiranoza qoldig'ining birinchi uglerod atomi bilan α -D-glyukopiranoza qoldig'ining to'rtinchi uglerod atomini bog'laydi:



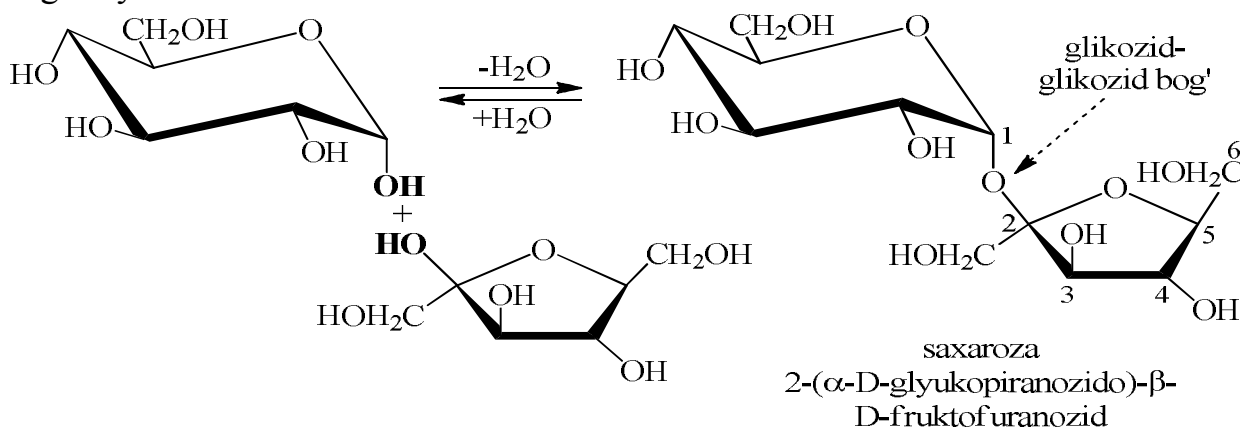
Laktozaning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_D = +52,2^\circ$ bo'ladi. Laktozaning α - va β -anomerlari kristall holida ajratilgan. Laktoza suvda yomon eriydi, u gigroskopik emas. Laktozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 5 marta kam. Laktoza farmatsevtik preparatlar tayyorlashda va emizikli bolalar uchun asosiy ovqat sifatida ishlatiladi.

Qaytarmaydigan disaxaridlardan saxaroza bilan tanishamiz.

Saxaroza (shakarqamish yoki lavlagi qandi) – 185°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, shirin ta'mli kristall modda bo'lib, qadimdan (Hindistonda eramizdan 3000 yil oldin, Yevropada esa 1500 yildan) ma'lum. Saxaroza o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Qand lavlagida 16-20%, shakarkamishda

14-26%, palma daraxti (palma shirasi)da, makkajo‘xorida, o‘rik, shaftoli, nok, ananas va boshqa mevalarda, shuningdek, o‘simliklarning barglari va urug‘larida ma’lum miqdorda saxaroza uchraydi.

Saxaroza molekulasida α -D-glyukopiranoza va β -fruktofuranoza qoldiqlari glikozid bog‘ orqali bog‘langan. Glikozid bog‘ har ikkala monosaxaridning glikozid gidroksillari hisobidan hosil bo‘ladi. Bunday bog‘ga glikozid-glikozid bog‘ deyiladi:



Saxaroza optik faol bo‘lib, uning burish burchagi $[\alpha]_D = +66,5^\circ$. Uning suvdagi eritmalarida mutarotatsiya kuzatilmaydi. D-(+)-Saxaroza kislotalar va invertaza fermenti ta’sirida gidrolizlanib, D-(+)-glyukoza va D-(–)-fruktozaning teng miqdordagi aralashmasini hosil qiladi. D-(–)-fruktozaning chapga burish burchagi $[\alpha]_D = -92^\circ$, D-(+)-glyukozaning o‘ngga burish burchagi $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ dan katta bo‘lganligi uchun gidrolizlangan saxaroza eritmasi ham chapga buradi. Demak, gidrolizlanishi jarayonida saxaroza eritmasining o‘ngga burish burchagi $[\alpha]_D = +66,5$ dan o‘zgarib, chapga buradigan bo‘lib qoladi. Shuning uchun saxarozaning gidrolizi inversiya (lotincha inversia – qayta burilish), hosil bo‘lgan D-(+)-glyukoza va D-(–)-fruktozaning aralashmasiga esa inversiyalangan yoki invert qand deyiladi. Asal tabiiy invert qandga misol bo‘la oladi, chunki uning asosiy tarkibi teng miqdordagi glyukoza va fruktozadan iborat.

Saxaroza odam va hayvonlar organizmida fermentativ oson parchalanadi. Qaytaruvchi disaxaridlardan farqli ravishda saxaroza faqat ko‘p atomli spirtlardek oddiy va murakkab efirlar hosil qilish reaksiyalarigagina kirishadi. U qaytaruvchi xossalriga ega emas (kumush ko‘zgu reaksiyasini bermaydi), chunki molekulasida erkin glikozid gidroksili yo‘qligidan ochiq aldegidli shaklga o‘tish imkoniyati yo‘q.

Saxaroza sanoatda shakarqamish va qand lavlagidan olinadi. U muhim oziq-ovqat mahsuloti sifatida, shuningdek, etil spirtini olishda, farmatsevtik preparatlarning ta’mini yaxshilovchi vosita sifatida ishlatiladi.

4. Polisaxaridlar

Polisaxaridlar makromolekulalari ko‘plab monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan yuqori molekulali biopolimerlardir. Ulardan kraxmal va selluloza katta ahamiyatga ega.

Kraxmal – yashil o‘simliklarning barglarida fotosintez natijasida hosil bo‘ladi. U barglarda oligo- va disaxaridlarga parchalanib, tuganak hamda donlarga o‘tadi va qaytadan kraxmalga aylanadi. Guruchda 62-82%, makkajo‘xori donida 65-75%, bug‘doy donida 57-75%, kartoshka tuganaklarida esa 12-24% kraxmal bor.

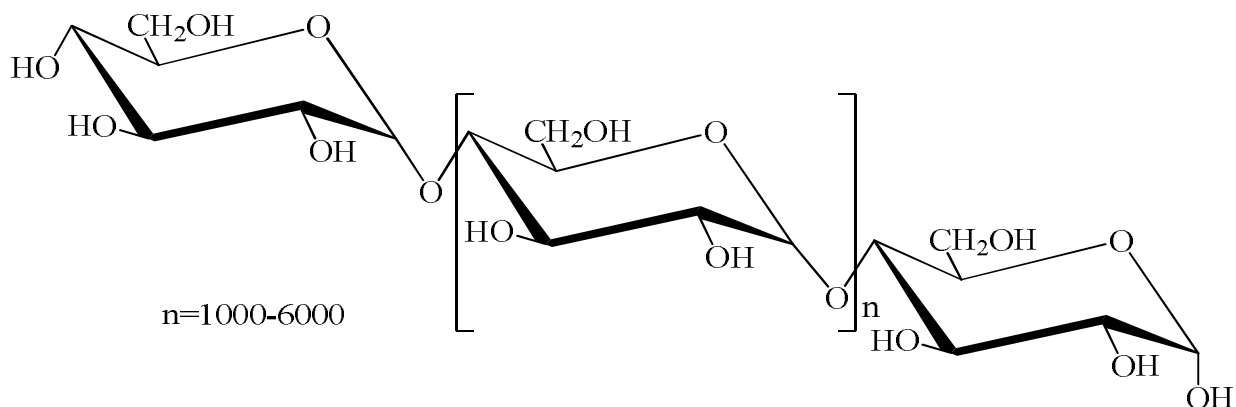
Kraxmal unga o‘xshash oq amorf kukun bo‘lib, tarkibida 10-20% suv saqlaydi. U sovuq suvda erimaydi, qaynoq suvda esa kolloid eritma (kleyster) hosil qiladi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o‘ngga buradi, $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$.

Kraxmal bir jinsli modda emas. U molekulasini zanjirining tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladigan ikkita polisaxarid (amiloza va amilopektin)ning aralashmasidir.

Ko‘p o‘simliklarning kraxmali 15-25% amiloza va 75-85% amilopektindan iborat. Ularni bir-biridan butil spirti va boshqa erituvchilar yordamida, shuningdek xromatografik adsorbtsiya usuli bilan ajratish mumkin. Masalan, 80°C li qaynoq suvda kraxmalda amiloza eriydi, amilopektin esa faqatgina bo‘kib, suvga o‘tmaydi. Suvli eritmani bug‘latib, amilozani ajratib olish mumkin.

Amiloza makromolekulalari asosan tarmoqlanmagan ya’ni ipsimon tuzilishga ega polisaxariddir. Kartoshka amilozasining o‘rtacha molyar massasi 400000, makkajo‘xori va guruchniki esa 100000-200000 g/molga teng.

Amiloza yod bilan ko‘k rang beradi. Amiloza makromolekulasi 1→4 holatda glikozid bog‘ bilan bog‘langan α-D-glyukopiranoza qoldiq (zveno)laridan tuzilgan:

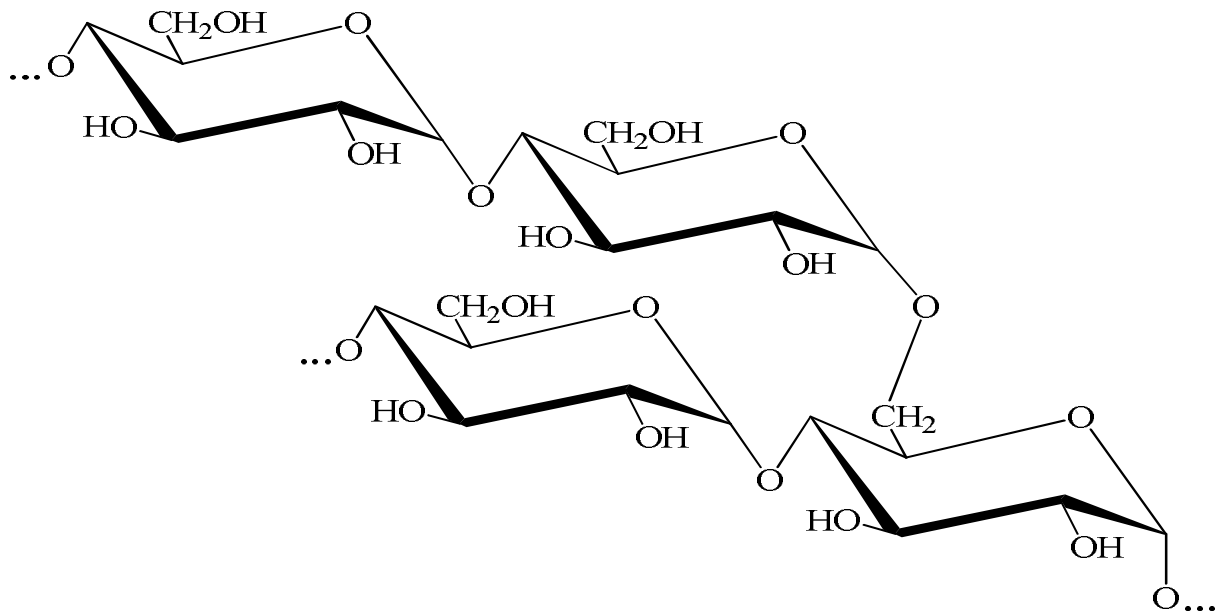
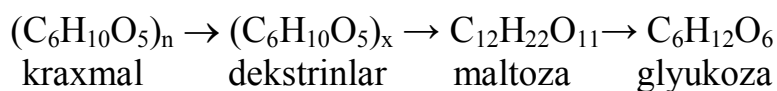


Amilopektin makromolekulalari 600–6000ta α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan iborat (molyar massasi 100000-1000000 g/molga teng) tarmoqlangan tuzilishli polisaxariddir.

Amilopektinda ko‘pchilik α-D-glyukopiranoza qoldiqlari, amilozadagidek α-1,4-glyukozid bog‘lar bilan, tarmoqlanish nuqtalarida esa 1,6-glyukozid bog‘ bilan bog‘langan. Tarmoqlanish har 18–27 monosaxarid qoldig‘idan keyin bo‘ladi va u ko‘p marta takrorlanadi. Amilopektin yod bilan binafsha rang beradi.

Amiloza va amilopektin makromolekularidagi ko‘p sonli α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan faqatgina bittasida erkin glikozid gidroksili bor. Shuning uchun bu poliozalar qaytaruvchi xossalarga ega emas. Kraxmalning

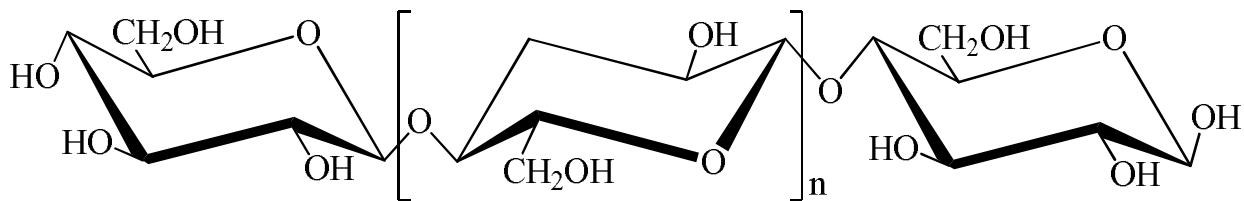
kislotalar yoki maxsus fermentlar ishtirokida gidrolizi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Dekstrinlar – molekulyar massasi kraxmalga nisbatan kichik ($x < n$) bo'lgan polisaxaridlardir. Yumshoq sharoitda gidrolizning oraliq mahsulotlari (dekstrinlar, oligosaxaridlar, maltoza)ni ajratib olish mumkin. Non pishirganda un kraxmali qisman dekstrinlarga aylanadi. Dekstrinlar suvda nisbatan yaxshi erigani uchun oson hazm bo'ladi.

Selluloza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n. Selluloza yoki kletchatka barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularning hujayra qobig'ini hosil qiladi. Lotincha sellula (ruscha kletka) – hujayra demakdir. Paxta, zig'ir va kanop tolalari, filtr qog'ozi asosan sellulozadan iborat. Toza paxtada 92 – 96 %, yog'ochda esa 40-50 % selluloza bor.

Selluloza kislotali yoki fermentativ gidrolizlanganda oraliq mahsulotlar sifatida oligosaxaridlar (sellobioza, sellotrioza, sellotetroza va hokazo), oxirgi mahsulot sifatida esa β -D-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, sellulozaning chiziqsimon makromolekulasi o'zaro β -1,4-bog'lar bilan bog'langan β -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tuzilgan:

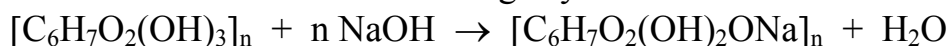


Sellulozada o'rtacha polimerlanish darajasi $n=6000-12000$ ga, molyar massasi esa 1000000-2000000 g/mol ga teng. Selluloza makromolekulasidagi har

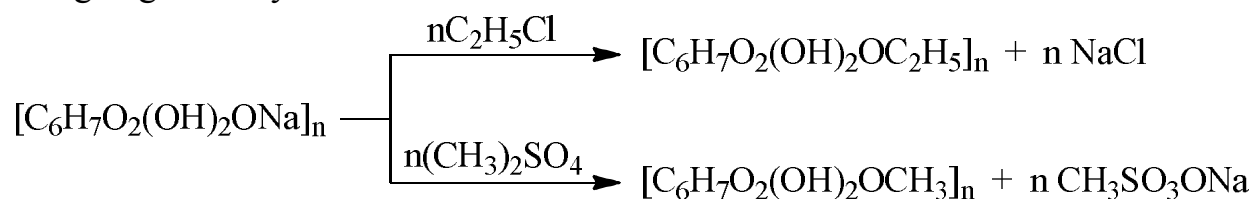
bir β -D-glyukopiranoza qoldig'ida uchtdan erkin OH guruhi bor. Shuning uchun uning formulasini $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ko'rinishida ham yozish mumkin. Selluloza makromolekulalari bir-biriga nisbatan parallel joylashgan va o'zaro molekulalararo vodorod bog'lanishlar bilan bog'lanib, tola hosil qiladi. Shuning uchun kraxmaldan farqli o'laroq selluloza suvda bo'kmaydi va erimaydi. U ba'zi erituvchilardagina (masalan, Shveytser reaktivi – mis gidroksidning konsentrlangan ammiakdagi eritmasida, 41-42%li xlorid kislota, konsentratsiyasi 72%dan yuqori bo'lgan sulfat kislota, rux xloridining xlorid kislota, eritmasida) eriydi.

Selluloza ko'p atomli spirtlardek reaksiyaga kirishib, alkogolyat va efirlarni hosil qiladi. Masalan, unga natriy metalini ta'sir ettirib, selluloza trinatriyalkogolyati $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$ ni olish mumkin.

Quyi spirtlardan farqli ravishda selluloza ishqorlarning konsentrlangan eritmasi ta'sirida bo'kadi va alkalisellulozaga aylanadi:

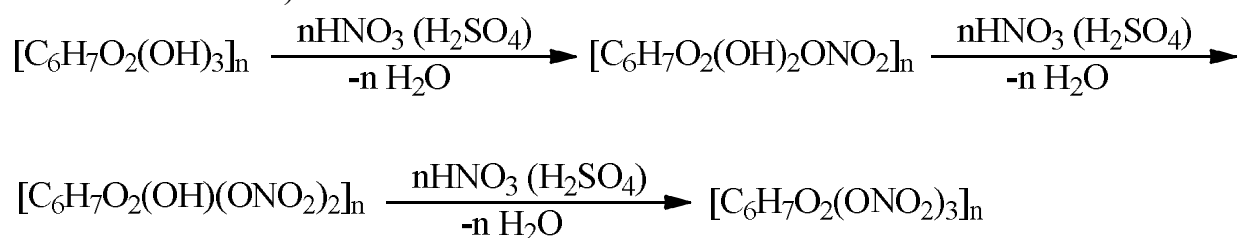


Bu jarayon (merserizatsiya) paxtadan tayyorlangan to'qimalarning bo'yalishini osonlashtirish va tashqi ko'rinishini yaxshilash maqsadida keng qo'llaniladi. Sellulozaning oddiy efirlarini olish uchun alkalisellulozaga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlar ta'sir ettiriladi:



Sellulozaning oddiy efirlaridan metil-, etil- va benzilsellulozalar texnikada keng qo'llaniladi. Uning murakkab efirlaridan nitro-, atsetil- va ksantogenatsellulozalar katta ahamiyatga ega.

Nitrosellulozani olish uchun selluloza konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolanadi. Nitrat kislotaning miqdori va reaksiyaning sharoitiga qarab, sellulozaning mono-, di- va trinitratlari (mononitro-, dinitro- va trinitrosellulozalar) hosil bo'ladi:

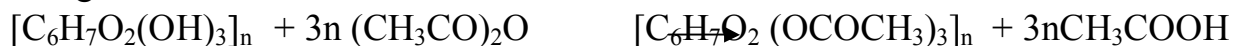


Mononitroselluloza va dinitroselluloza aralashmasiga kolleksilin deyiladi. U nitrolak, nitrobo'yoq, nitrolinoleum va selluloid plastmassasini olishda qo'llaniladi.

$[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ formulasiga asosan trinitroselluloza tarkibida 14,1% azot bo'lishi kerak. Amalda esa 12,5-13,5% azoti bor mahsulot olinadi va u texnikada

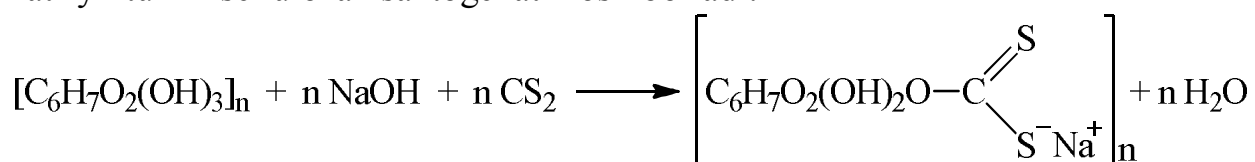
piroksilin deb yuritiladi. Piroksilin tutunsiz porox olishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Sellulozaga sirka angidrid yoki H_2SO_4 ishtirokida sirka kislota ta'sir ettirilganda atsetilselluloza hosil bo'ladi:



Triatsetilselluloza va diatsetilsellulozadan atsetat ipagi, yonmaydigan kino va fotoplyonkalari, plastmassalar, maxsus laklar ishlab chiqariladi.

Sellulozaga CS_2 va ishqor ta'sir ettirilganda ksantogen kislota efirining natriyli tuzi – selluloza ksantogenati hosil bo'ladi:



Selluloza ksantogenati ishqorlarda eriydi va bunday eritmaga viskoza (lotincha viskozus-yelim) deyiladi. Viskoza eritmasi fileralardan o'tkazilib, sulfat kislotali vannaga tushirilsa, viskoza ipagi hosil bo'ladi. Viskoza eritmasidan hosil qilingan tiniq plyonka sellofan deb ataladi.

Asosiy atamalar

Aldon kislota – aldozani bromli suv bilan oksidlaganda hosil bo'ladigan monokarbon kislota. Glyukozani oksidlaganda glyukon kislota hosil bo'ladi. Ketozalar bromli suv bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Anomer uglerod atomi – uglevodning halqali shaklidagi yarimatsetal (yoki yarimketal) uglerod atomi.

Anomerlar – uglevodning gidroksi va aldegid (yoki okso-) guruhlar orasidagi ichki molekulyar reaksiya natijasida hosil bo'ladigan diastereomerlar.

Disaxaridlar – ikkita monosaxarid fragmentidan tuzilgan uglevodlar.

Fisher formulasi – monosaxarid ochiq shaklining formulasi.

Monosaxaridlar – gidrolizga uchramaydigan oddiy uglevodlar.

Mutorotatsiya – qand eritmasi optik faolligining vaqt o'tishi bilan o'zgarishi.

Oligosaxaridlar – 2tadan 10tagacha monosaxarid fragmentidan tuzilgan uglevodlar.

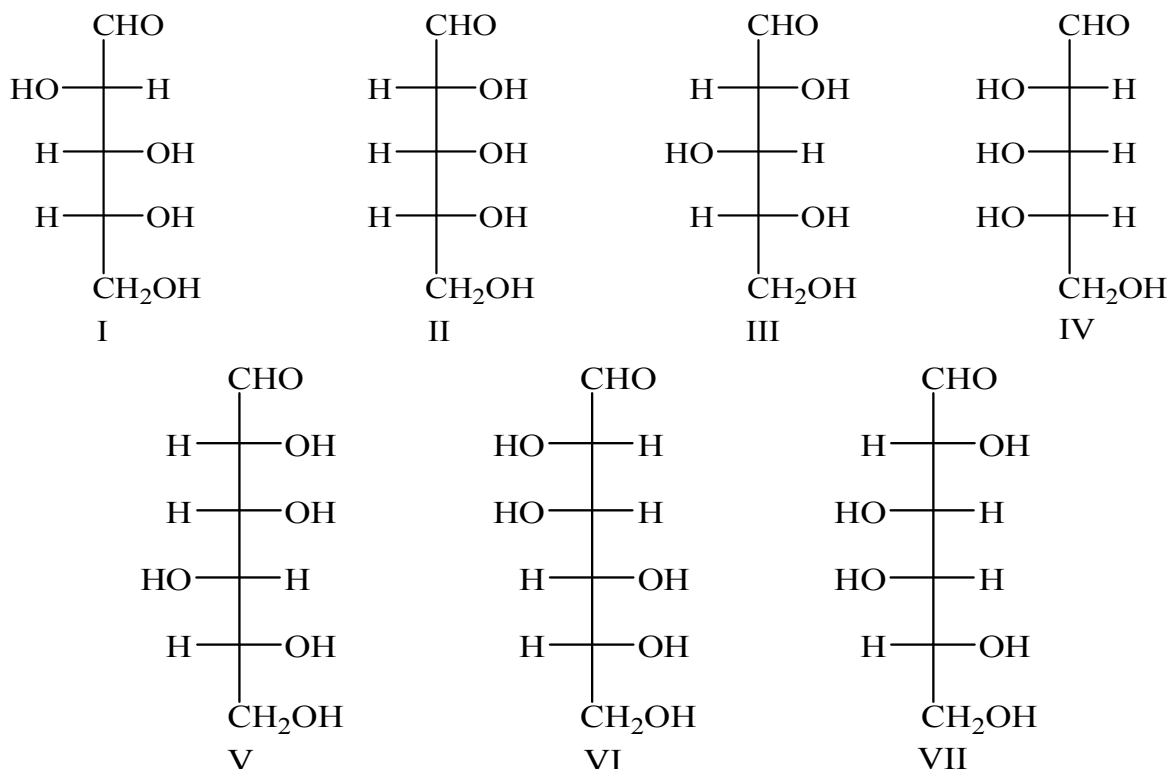
Polisaxaridlar – o'ntadan ortiq monosaxarid fragmentlaridan tuzilgan uglevodlar.

Tollens formulasi – monosaxarid halqali (yarimatsetal) shaklining formulasi.

Masala va mashqlar

1. Aldotetrozalarning nechta stereoizomer shakllari bor? Ularning proyeksion formulalarini yozing.

2. Quyidagi diastereomerlarning qaysilari bir-biriga epimer hisoblanadi?



3. β -D-galaktopiranozaga quyidagi reagentlarni ta'sir ettirganda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing va hosil bo'ladigan organik moddalarni nomlang: a) gazsimon HCl ishtirokida CH_3OH ; b) sirka anhidrid, Δ ; d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

4. Tetrozalarga kuchli oksidlovchilarni ta'sir ettirib, nechta stereoizomer gidroksidikarbon kislota olish mumkin? Bu kislotalarning barchasi optik faol bo'ladimi?

5. Metilgalaktozidni dimetilsulfat bilan metillashdan hosil bo'lgan mahsulotga xlorid kislota bilan ishlov berildi. Olingan birikmaning oksidlanishidan trimetoksiglutar kislota hosil bo'ldi. Metilgalaktozid molekulasidagi kislorod ko'priklari holatini aniqlang. Tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

6. Nega D-glyukozani NaBH_4 bilan qaytarganda bitta olti atomli spirt – D-glyutsit (sorbit) hosil bo'ladi-yu, D-fruktozaning qaytarilishidan ikkita spirt D-glyutsit va D-mannit hosil bo'ladi?

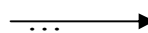
7. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ tarkibli modda kumush ko'zgu reaksiyasini beradi. Uni suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirilganda α -metilfurfurol, ehtiyotlik bilan oksidlaganda esa tetragidroksikapron kislota hosil bo'ladi. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.

8. Stereoizomer tetrozalar qaytarilganda nechta stereoizomer to'rt atomli spirtlar hosil bo'lishi mumkin.

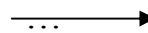
9. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing: a) pentozalarni suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirib, furfurol olish; b) D-sorbitning D-glyukozagacha oksidlanishi; d) D-mannozaning oksidlanishi va qaytarilishi.

10. Reaksiyalar tenglamalarini yozing:

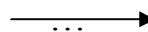
a) saxaroza + sirka anhidrid (mo'l)



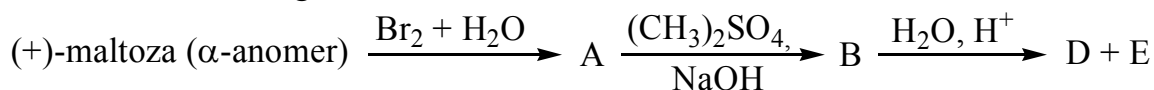
b) maltoza + sianid kislota



d) laktoza + gidroksilamin



11. Reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:



12. Trisaxarid kislotali gidroliz qilinganda 2:1 nisbatda D-glyukoza va D-galaktoza, to'liq metillab so'ngra gidroliz qilinganda esa 2,3,6-tri-O-metilgalaktoza, 2,3,4,6-O-metilglyukoza va 2,3,4-tri-O-metilglyukoza hosil bo'ldi. Trisaxaridning sistematik nomini ayting.

13. α -1,6-Glikozidli bog' tutgan glyupiranozidoglyukoza tuzilish formulalarini yozing. Bu disaxarid Feling reaktivi ta'sirida oksidlanadimi?

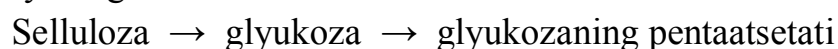
14. To'liq etillangan selluloza qanday olinadi? Reaksiya tenglamasini yozing.

15. Kartoshkada kraxmalning massa ulushi 20%ga teng. Unum 75 %ni tashkil etsa, 1620 kg kartoshkadan qancha glyukoza olish mumkin?

16. Saxaroza gidroliz qilinganda 270 kg glyukoza va fruktoza olindi. Saxarozaning gidroliz qilingan massasini toping.

17. Glyukoza bilan mis(II)-gidroksidini qizdirganda boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

18. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirishga imkon beradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing:



19. 1 kg glyukoza va 1 kg kraxmalning qaysi biridan ko'proq etil spirti olish mumkin?

20. Qaysi reaksiyalar yordamida glyukoza molekulasida: a) aldegid guruhi b) beshta gidroksil guruhi borligini isbotlash mumkin?

21. Selluloza ishtirokida boradigan eterifikatsiya reaksiyalariga ikkita misol keltiring.

22. Qanday reaksiya yordamida glyukozani saxarozadan farqlash mumkin? Reaksiya tenglamasini yozing.

23. Glyukozadan tarkibida uglerod saqlagan to'rtta kaliyli tuz hosil qiling.

24. Organik moddalardan faqat glyukozadan foydalanib, tarkibida 5tdan uglerod atomi saqlagan ikkita murakkab efir hosil qiling.

25. Shirin ta'mli, suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall A modda gidrolizlanganda bir xil molekulyar massaga ega ikki modda hosil bo'ldi. Ulardan biri B kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishib, D moddaga aylanadi. A, B va D moddalarning formulalarini aniqlang va tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

26. A modda oq rangli, suvda erimaydigan kukun bo'lib, qaynoq suvda bo'kib kleyster hosil qiladi. Bu modda gidrolizlanganda oxirgi mahsulot sifatida B modda hosil bo'ladi. B sut kislota bakteriyalari ishtirokida sut achiganda

to'planadigan, aralash funksiyali D moddaga aylanadi. A, B va D moddalarning formulalarini aniqlang va tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

27. Bitta reaktiv yordamida glitserin, sirka aldegidi, sirka kislota va glyukozani qanday aniqlash mumkin?

28. Kislorodli organik A moddaning 18 grami 23,2 g kumush oksidi bilan reaksiyaga kirisha oladi. Uni yoqish uchun talab qilinadigan kislorodning hajmi ajraladigan karbonat angidridning hajmiga teng. A moddaning formulasini aniqlang.

29. Suvda va odatdagi organik erituvchilarda erimaydigan tolasimon A modda nitrat kislota ta'sirida B murakkab efirini, sirka angidridi ta'sirida esa D murakkab efirini hosil qiladi. A, B va D moddalarning formulasini aniqlang va tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

30. $C_6H_{12}O_5Br_2$ tarkibli modda gidrolizlanganda A va B furanozalar aralashmasi hosil bo'ldi. A furanozaning fragmenti saxaroza tarkibiga kiradi. A va B moddalar formulasini aniqlang, tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

31. Glyukozadan olingan $C_6H_{14}O_6$ tarkibli modda natriy bilan reaksiyaga kirishib, $C_6H_8Na_6O_6$ tarkibli moddani, mis(II)-gidroksidi bilan ko'k-binafsha rangli kompleks birikmani, kislotali muhitda mo'l sirka kislota bilan $C_{18}H_{26}O_{12}$ tarkibli moddani hosil qiladi. Bu birikmaning formulasini aniqlang va tegishli reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

18. SIKLOALKANLAR (Alisiklik birikmalar)

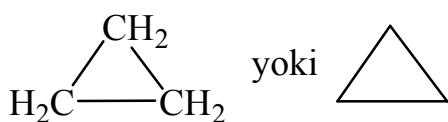
Molekulasida faqat sp^3 -gibridlangan uglerod atomlaridan iborat halqa (sikl) saqlagan uglevodorodlarga **sikloalkanlar** deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n} yoki $(CH_2)_n$.

Sikloalkanlar sikldagi uglerod atomlarining soniga qarab uch-, to'rt-, besh- va hokazo a'zoli bo'ladi. Uch va to'rt a'zoli sikllar kichik, besh, olti va yetti a'zolilar odatdagi, sakkiz-o'n bir o'rta, o'n bittadan ko'p a'zolilar esa makrosikllar deyiladi.

1. Nomlanishi va izomeriyasi

Sistematik nomenklaturaga binoan, sikloalkanlarning nomi **siklo** old qo'shimchasi va tegishli alkan nomidan hosil qilinadi.

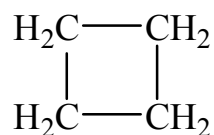
Ratsional nomenklaturada sikloalkanlar **polimetilenli uglevodorodlar** deb aytiladi va ularni halqadagi metilen guruhlarining soniga (tri, tetra, penta, geksa va hokazo) qarab nomlanadi:



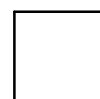
yoki



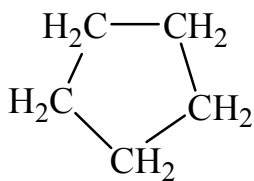
siklopropan,
trimetilen



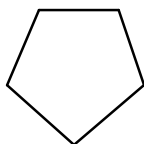
yoki



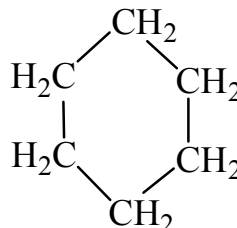
siklobutan,
tetrametilen



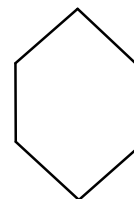
yoki



siklopentan,
pentametilen

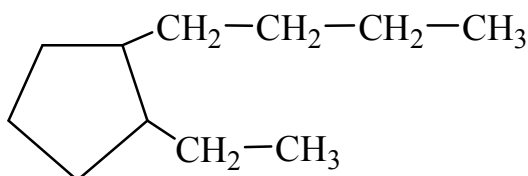


yoki

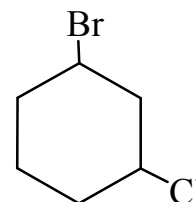


siklogeksan,
geksametilen

O‘rinbosarlarning sikldagi holati sistematik nomenklaturada raqamlar bilan ko‘rsatiladi:



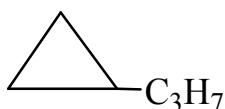
1-butil-2-etilsiklopentan



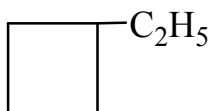
1-brom-3-xlorsiklogeksan

Sikloalkanlar va ularning hosilalari uchun tuzilish izomeriyasining quyidagi turlari xos:

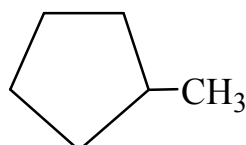
1. Halqaning katta -kichikligiga bog‘liq izomeriya:



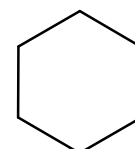
propilsiklo-
propan



etilsiklo-
butan

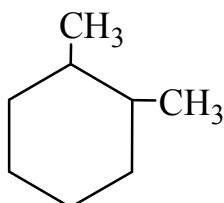


metilsiklo-
pentan

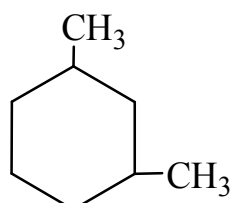


siklogeksan

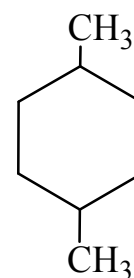
2. Halqadagi o‘rinbosarlarning holati bilan bog‘liq izomeriya:



1,2-dimetil-
siklogeksan

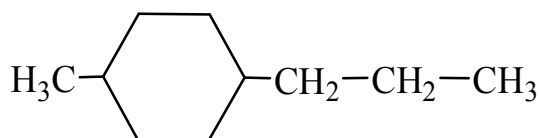


1,3-dimetil-
siklogeksan

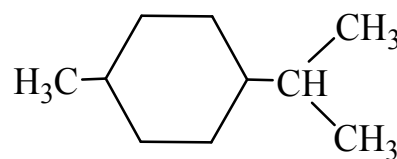


1,4-dimetil-
siklogeksan

3. Yon zanjirlar izomeriyasi:

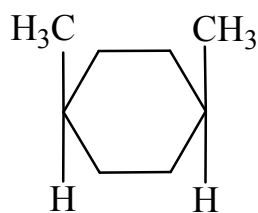


1-metil-4-propilsiklogeksan

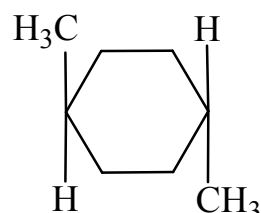


1-metil-4-izopropilsiklogeksan

Molekulasida turli uglerod atomlari bilan bogʻlangan ikkita oʻrinbosari bor, dialmashigan sikloalkanlar geometrik (*sis*- va *trans*-) izomerlar holida uchraydi. *Sis*-izomerda ikkita oʻrinbosar halqa tekisligining bir tomonida, *trans*-izomerda esa turli tomonida joylashadi:



sis-1,3-dimetil-siklogeksan



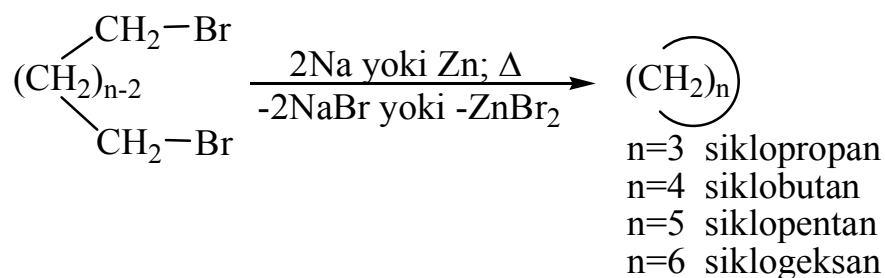
trans-1,3-dimetil-siklogeksan

2. Olinish usullari

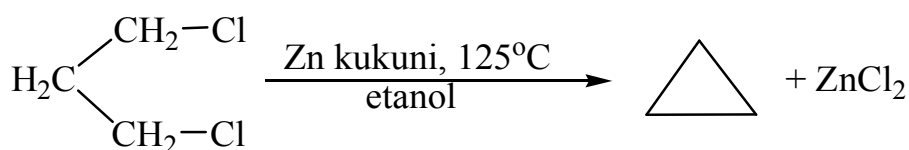
Baʼzi neftlar tarkibida siklopentan va siklogeksan uchraydi. Siklogeksan fragmenti koʻp sonli tabiiy birikmalar (steroidlar, dorivor va xushboʻy moddalar, antibiotiklar va hokazo) tarkibiga kiradi.

Koʻpchilik sikloalkanlar sintetik olinadi.

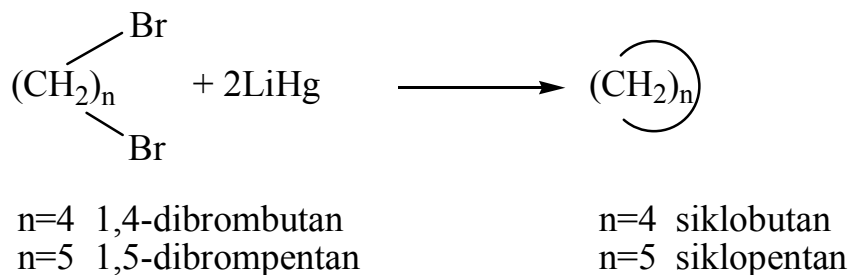
1. Digalogenalkanlarni natriy (Freynd, 1882-yil) yoki rux (G.Gustavson, 1887-yil) bilan degalogenlash:



Sanoatda 1,3-dixlorpropani etanolda degalogenlab, yaxshi unum bilan siklopropan olinadi:

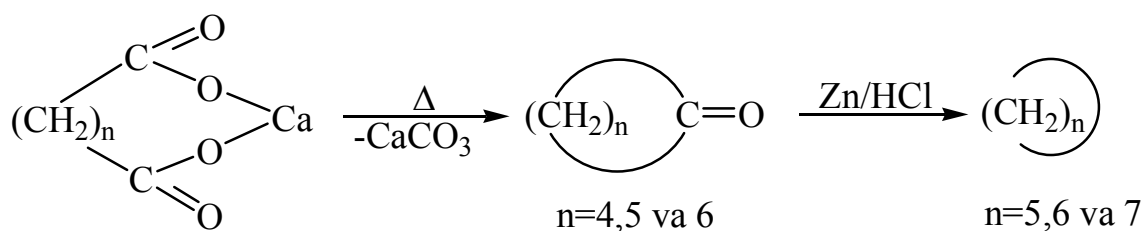


1,4- va 1,5-dibromalkanga dioksan yoki tetragidrofuran muhitida litiy amalgamasi ta'sir ettirilsa, tegishli ravishda siklobutan va siklopentan hosil bo'ladi (Konner, Uilson, 1967-yil).

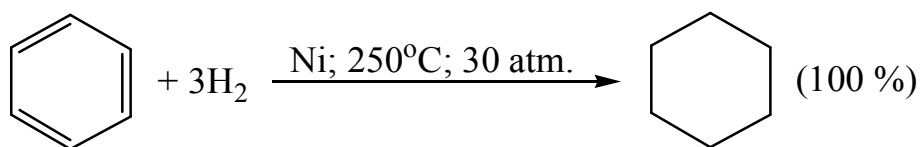


3. Dikarbon kislotalar tuzlarining pirolizi. Siklopentan, siklogeksan va siklogeptan dikarbon kislotalar kalsiyli yoki toriyli tuzlarini vakuumda piroliz qilish bilan olinadi (Rujichka, 1926-yil).

Hosil bo'lgan halqali keton tegishli uglevodorodgacha qaytariladi.



4. Benzol va uning gomologlarini gidrogenlash. Siklogeksanni bevosita neftdan olish iqtisodiy qulay emas, chunki haydash bilan uni qaynash harorati yaqin boshqa sikloalkanlardan ajratish qiyin. Shuning uchun siklogeksan va uning gomologlari, benzol va uning gomologlarini katalitik gidrogenlash bilan olinadi:

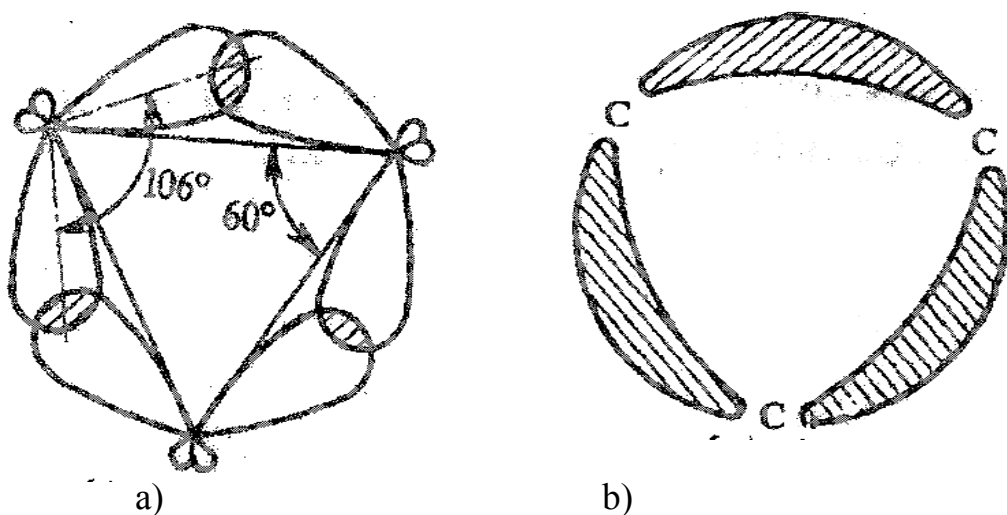


3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Siklopropan va siklobutan – gaz, 5tadan 10tagacha uglerodi bor sikloalkanlar– suyuqlik, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Sikloalkanlarning zichligi tegishli alkanlarnikiga nisbatan katta, qaynash va suyuqlanish harorati esa yuqoridir.

Sikloalkanlarda barcha uglerod atomlari sp^3 -gibridlanganligi bois, C_5-C_8 sikloalkanlardagi bog'lar o'z tabiati bilan alkanlardagi bog'lardan farq qilmaydi. Lekin kichik sikllardagi C–C bog'lari o'ziga xos tabiatga ega.

Siklopropanda uglerodning gibril orbitallari ekvivalent (teng qiymatli) emas. C–C bog‘larni hosil qiladigan ikkita gibril orbital ko‘proq (83%) p-xarakterga va kamroq (17%) s-xarakterga ega. Bunday orbitallar bir-birini ikkala atom yadrolarini bog‘lab turgan o‘q yo‘nalishida emas, balki undan tashqarida qisman qoplaydi. Buning natijasida o‘z tabiati va mustahkamligiga ko‘ra σ - va π -bog‘lar oralig‘idagi holatni egallagan, qisman to‘yinmagan xarakterga ega egik banan bog‘lari yoki τ (tau)- bog‘lar hosil bo‘ladi (22-rasm).



22-rasm. Siklopropaning tuzilishi (a) va τ -bog‘lari (b)

Siklopropandagi C–H bog‘larni hosil qiladigan uglerodning ikkita boshqa gibril orbitallari esa, aksincha alkanlardagi uglerodning sp^3 -gibrilalanishiga nisbatan ko‘proq s- va kamroq p-xarakterga ega.

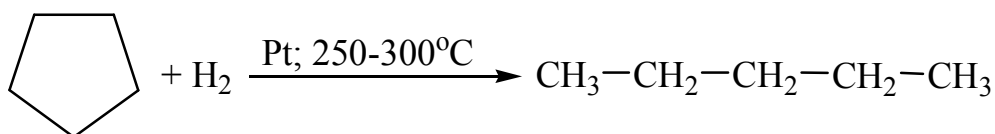
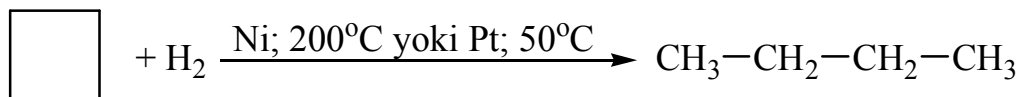
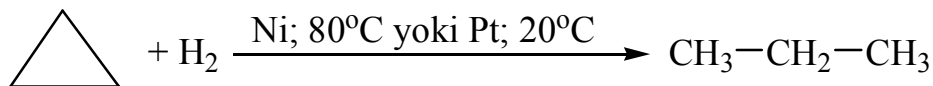
Siklopropandagi uglerodning bu gibril orbitallari sp^2 -orbitallarga juda yaqin. Siklopropaning har bir C–H – bog‘i uglerodning shu sp^3 -gibril orbitali va vodorodning s-oritali qoplanishidan hosil bo‘ladi.

Siklopropandagi C–C τ -bog‘lari alkanlardagi C–C σ -bog‘lariga nisbatan kuchsiz bog‘lardir. Chunki yuqorida ta’kidlaganimizdek, τ -bog‘ hosil bo‘lishida atom orbitallar bir-birini σ -bog‘ hosil bo‘lishidagidek samarali qoplamaydi. Shuning uchun siklopropan halqasi beqaror bo‘lib, oson uziladi. U birikish reaksiyalariga moyilligi bilan to‘yinmagan birikmalarni eslatadi.

Siklopropan halqasi beqarorligining yana bir sababi, qo‘shni uglerod atomlari bilan bog‘langan vodorodlarning tekislikning ustida va ostida energetik jihatdan noqulay bo‘lgan to‘silgan (bir-biriga yaqinlashgan) holatda joylashganligidir. Bunday vodorodlar bir-birini kuchliroq itarib, molekulani muayyan darajada beqaror qiladi.

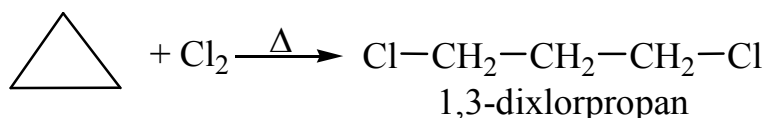
4. Kimyoviy xossalari

Vodorod bilan reaksiyalari. Sikloalkaning barqarorligiga qarab turli sharoitda boradi:

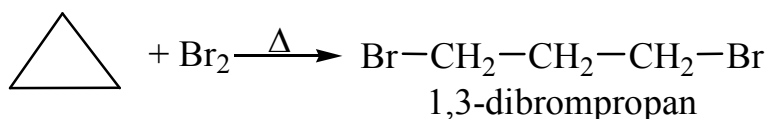


Siklogeksandan boshlab sikloalkanlar katalitik gidrogenoliz (siklning ochilishi bilan boradigan) reaksiyalariga kirishmaydi.

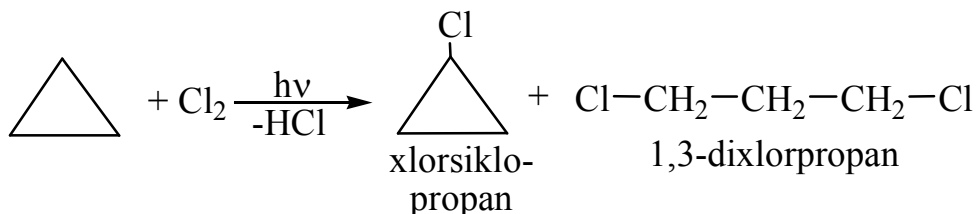
Galogenlarning ta'siri. Siklopropanni qizdirish bilan xlorlaganda, asosiy mahsulot sifatida 1,3-dixlorpropan hosil bo'ladi:



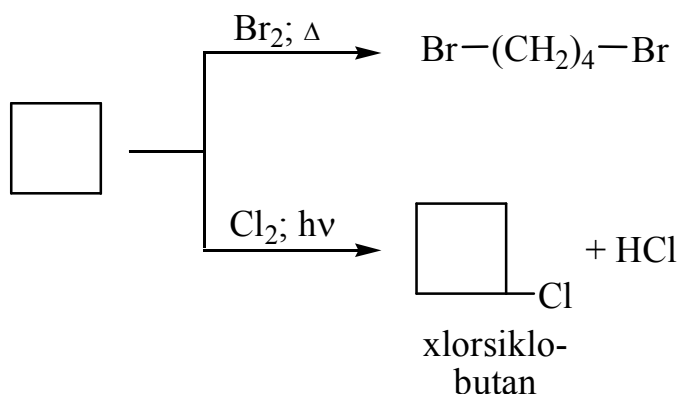
Brom bilan qizdirilganda ham siklopropan halqasi ochiladi.



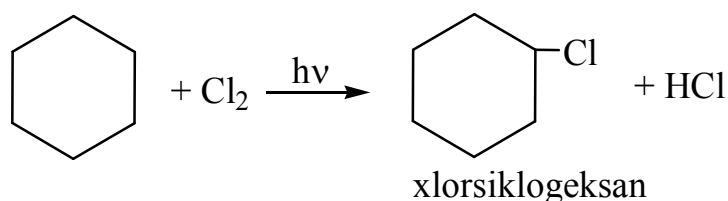
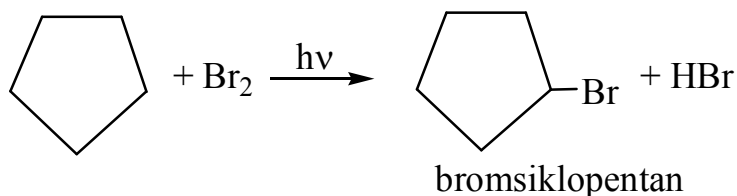
Siklopropanni fotokimyoviy xlorlaganda ko'p miqdorda xlorciklopropan, oz miqdorda 1,3-dixlorpropan hosil bo'ladi:



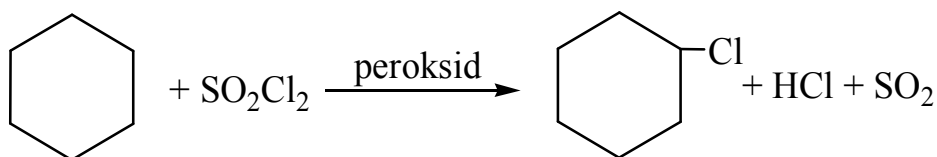
Termik bromlaganda siklobutan halqasi ochiladi, fotokimyoviy xlorlaganda esa asosan vodorod atomlari almashinadi:



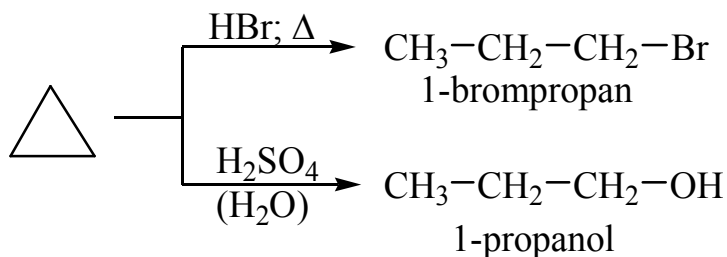
Siklopentan va siklogeksanni fotokimyoviy xlrlash (bromlash ham) vodorod atomlarining almashinishi bilan boradi:



Siklogeksanni sulfuril xlorid bilan radikal reaksiyalarning initsiatori hisoblangan benzoil peroksid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--O--O--CO--C}_6\text{H}_5$) ishtirokida monoxlorlaganda, 90% unum bilan xlorciklogeksan hosil bo'ladi:

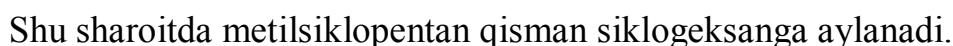
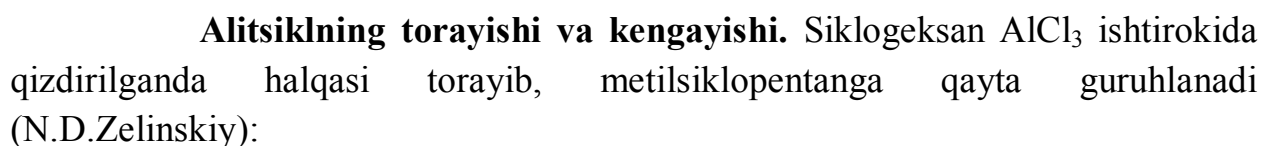


Ma'dan kislotalarning ta'siri. Kuchli ma'dan kislotalar ta'sirida siklopropan halqasi ochiladi.



Siklobutan bu reaksiyalarga qiyin kirishadi, siklopentan va siklogeksan esa kirishmaydi.

Oksidlanishi. Sikloalkanlar nisbatan oson oksidlanib, tegishli (shuncha uglerodi bor) dikarbon kislotalarni hosil qiladi:

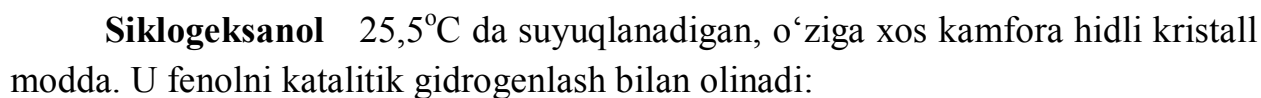


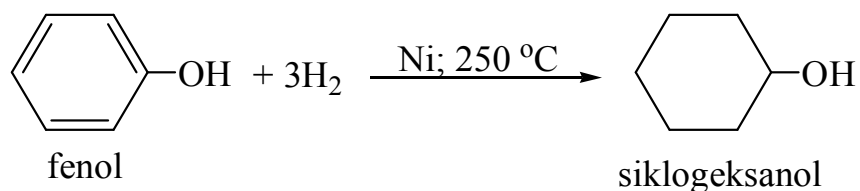
Siklopropan -34°C da qaynaydigan rangsiz gaz bo'lib, organik erituvchilarda yaxshi, suvda yomon eriydi. Havo, kislorod yoki N_2O bilan aralashmasi oson portlaydi. U tibbiyotda umumiy anesteziya uchun narkotik modda sifatida va organik sintezda ishlatiladi.

Siklobutan $-12,5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz gaz bo'lib, organik sintezda qo'llaniladi.

Siklopentan 49,5°Cda qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo‘lib, siklopentanolni degidratlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatiladi.

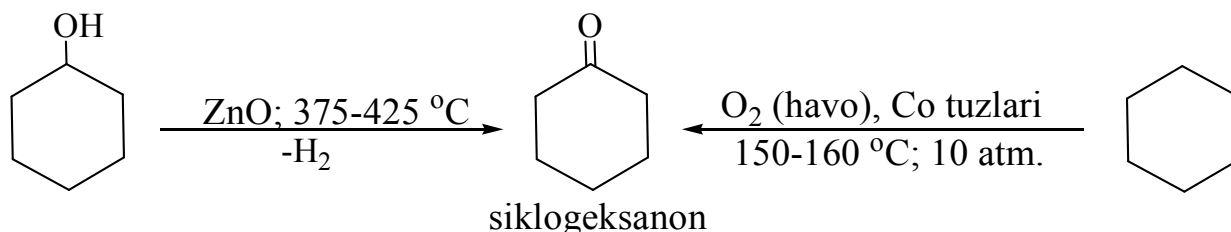
Siklogeksan 80,7°Cda qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo‘lib, benzolni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida hamda kaprolaktam, siklogeksanol, siklogeksanon va adipin kislotani olishda qo‘llaniladi. Siklogeksan va uning gomologlari **gidroaromatik birikmalar** deyiladi. Ularni yuqori haroratda katalitik degidrogenlaganda benzol va uning gomologlari hosil bo‘ladi (N.D.Zelinskiy, 1911-yil):





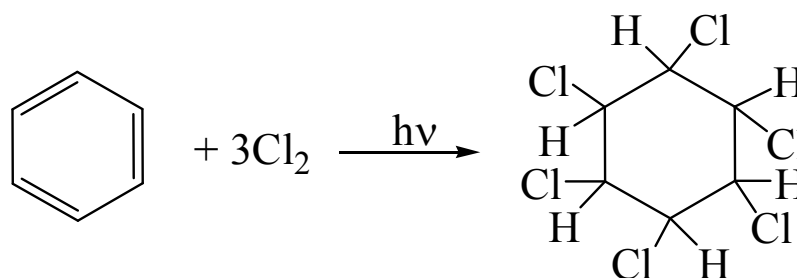
Siklogeksanol poliamidlar sintezida oraliq birikma sifatida ishlatiladi.

Siklogeksanon 166°Cda qaynaydigan suyuqlik bo'lib, siklogeksanolni degidrogenlash yoki siklogeksanni oksidlash bilan olinadi:



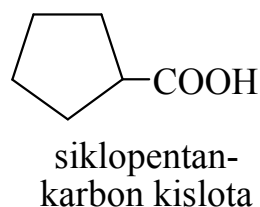
Siklogeksanondan kaprolaktam va adipin kislota olinadi. Kaprolaktam kapron sintetik tolasini, adipin kislota esa naylon sintetik tolasini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Geksaxlorsiklogeksan (geksaxloran) – rangsiz kristall modda. U benzolni fotokimyoviy xlorlash bilan olinadi:



Geksaxloran XX asrning 70-yillarigacha insektitsid sifatida keng ishlatilardi. Zaharliligi, tuproqda va tirik organizmlarda to'planib, surunkali zaharlanishlarga olib kelganligi sababli geksaxloran hozirgi kunda ishlatilmaydi.

Naften kislotalar – ba'zi neftlar tarkibida uchraydigan, siklogeksan va asosan siklopentan halqasi bor bir asosli kislotalardir. Naften kislotalarda karboksil guruhi bevosita sikl bilan yoki yon zanjir orqali bog'langan bo'lishi mumkin. Masalan:



Naften kislotalar suvda erimaydigan, uglevodorodlar va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan moysimon suyuqliklardir. Ular kauchuk, lak va smolalarni yaxshi eritadi.

Naften kislotalar kimyoviy xossalari bilan yog' qatorining karbon kislotalariga o'xshaydi. Tuzlar, efirlar, angidridlar, xlorangidridlar, amidlar, nitrillar va boshqa hosilalarni hosil qiladi. Naften kislotalar polimerlar, bo'yoqlar va kauchukning erituvchisi, bosmaxona bo'yoqlari va motor yonilg'ilariga qo'shiladigan qo'shimchalar hamda antiseptik vositalar sifatida ishlatiladi.

Naften kislotalarning tuzlari va efirlari (naftenatlar) ham turli sohalarda keng qo'llaniladi. Ishqoriy metallarning naftenatlari emulgatorlar, yuvish va yog'sizlantirish vositalari, insektitsidlar, o'simliklarning o'sish stimulyatorlari sifatida, Ca, Zn, Mg va Ba naftenatlari lak-bo'yoq sanoatida, og'ir metallar va Al naftenatlari antiseptiklar sifatida, lak va bo'yoqlar tayyorlashda, neft-kimyo jarayonlarida katalizatorlar sifatida va boshqa sohalarda qo'llaniladi.

Kobalt, qo'rg'oshin, xrom, temir, mis va marganes naftenatlari sikkativlar (o'simlik moylari asosida tayyorlanadigan lak va bo'yoqlarga, ularning qurishini tezlashtirish uchun qo'shiladigan katalizatorlar) sifatida ishlatiladi.

Naften kislotalarning suvda eriydigan kaliyli, natriyli, ammoniyli va trietanolammoniyli tuzlari asosiy yuvish vositalaridan bo'lib, **sovunlar** deyiladi.

Asosiy atamalar

Banan bog' (τ -bog') – atom orbitallari bir-birini ikkala atom yadrolarini bog'lab turuvchi o'q yo'nalishida emas, balki undan tashqarida qisman qoplashidan hosil bo'lgan σ -tipidagi egik bog'.

Gidrogenoliz – katalizator (Ni, Pt) ishtirokida vodorod ta'sir ettirilganda kovalent bog'ning uzilishi.

Sikloalkanlar – halqasida faqat sp^3 -gibridlangan holatdagi uglerod atomlari bor karbosiklik uglevodorodlar.

Sis-izomer – sikloalkan molekulasidagi turli uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita o'rinbosar sikl tekisligining bir tomonida joylashgan izomer.

Trans-izomer – sikloalkan molekulasidagi turli uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita o'rinbosar sikl tekisligining turli tomonlarida joylashgan izomer.

Masala va mashqlar

1. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| a) 1,2-dimetilsiklopentan; | b) 1,1-dimetilsiklopropan; |
| d) trans-1,4-dixlorsiklogeksan; | e) sis-1,2-dimetilsiklopropan; |
| f) etiltetrametilen; | g) sis-1,2-dibromsiklobutan. |

2. Sikloalkanlarda izomeriyaning qanday turlari uchraydi? Misollar bilan tushuntiring.

3. Quydagi birikmalarning qaysilari *sis*- va *trans*-izomerlar holida uchraydi?

- a) xlorciklopropan; b) 1,1-dixlorciklopropan;
 d) 1,3-dimetilsiklobutan; e) 1,2-dibromsiklopentan;
 f) 1,1-dixlorciklogeksan; g) 1,2-dibromsiklopropan.

Sis- va *trans*-izomerlarning tuzilish formulalarini yozing.

4. Quydagi birikmalarga etanolda rux kukuni ta'sir ettirilganda qanday sikloalkanlar hosil bo'ladi?

- a) 1,4-dibrompentanga; b) 1,3-dibrombutanga;
 d) 1,3-dibrompentanga; e) 1,4-dibrom-2,3-dimetilbutanga;
 f) 1,4-dibrom-2-metilpentanga.

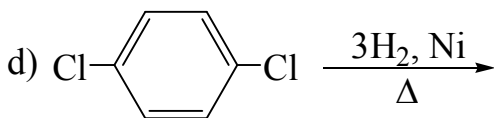
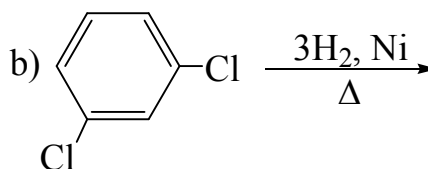
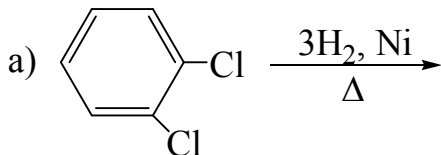
5. Quydagi birikmalarga natriy ta'sir ettirilganda qanday sikloalkanlar hosil bo'ladi?

- a) 1,5-dibromgeksanga; b) 1,4-dibromgeksanga;
 d) 2,5-dibromgeksanga.

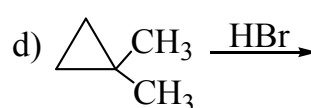
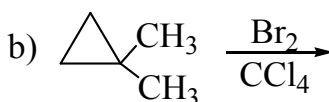
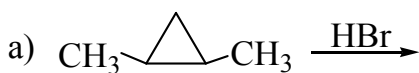
6. a) siklobutan; b) metilsiklobutan; d) metilsiklopropan;
 e) etilsiklopropan; f) 1,2-dimetilsiklobutan;
 g) 1,3-dimetilsiklobutanni olish uchun qaysi digalogenli birikmalarni spirtli eritmada rux kukuni bilan qizdirish kerak?

7. Sizning fikringizcha qaysi birikma nisbatan barqaror? *Sis*-1,2-dimetilsiklopropanmi yoki *trans*-1,2-dimetilsiklopropanmi? Tushuntirib bering.

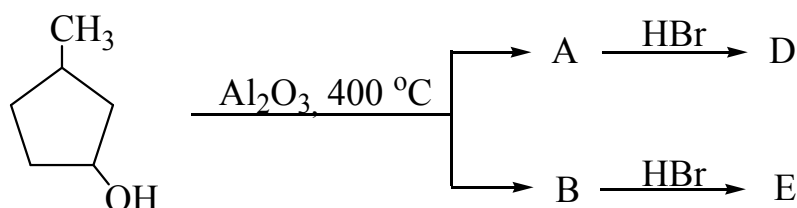
8. Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing va hosil bo'ladigan birikmalarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang:



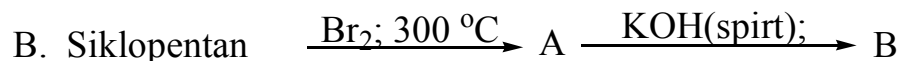
9. Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing va hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang:



10. Quydagi aylanishlarni amalga oshiring. A, B, D, E mahsulotlarni nomlang.



11. Quyidagi aylanishlarni amalga oshiring. A va B mahsulotlarni nomlang:



19.AROMATIK UGLEVODORODLAR (arenlar)

20. BENZOL QATORI AROMATIK UGLEVODORODLARI.

Birinchi aromatik uglevodorod (benzol)ni 1825-yilda M.Faradey yoritgich gaz kondensatidan ajratib oldi. 1833-yilda E.Mitcherlix natriy benzoatni NaOH bilan qizdirib, sof benzolni sintez qildi va uning molekulyar formulasi (C_6H_6)ni aniqladi. Keyingi yillarda toshko‘mirning qayta ishlash mahsulotlari (koks gazlari va toshko‘mir smolasi)dan naftalin, antratsen, toluol, ksilollar va ko‘plab boshqa aromatik uglevodorodlar ajratib olindi.

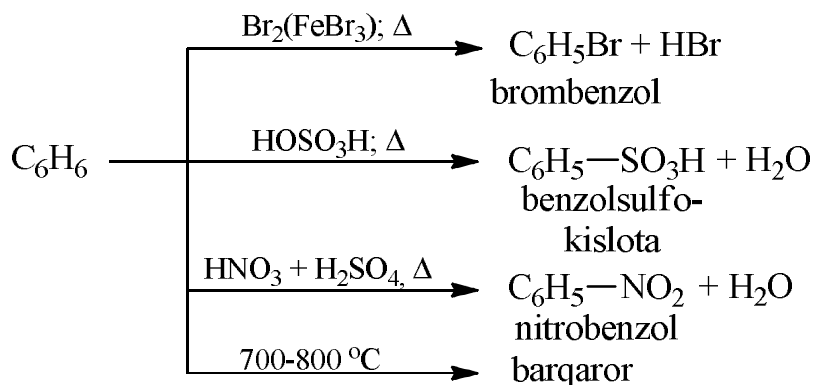
Dastlabki hosilalari (benzaldegid, benzil spirti, benzoy kislota efirlari va hokazo) tabiiy smola, balzam va moylardan ajratib olingani va xushbo‘y bo‘lgani uchun ularga «**Aromatik birikmalar**» deb nom berildi. Lekin bu birikmalarning ko‘pchiligi xushbo‘y bo‘lmasa ham, «aromatik» tarixiy atamasi fanda saqlanib qoldi.

1. Benzolning tuzilishi

Benzol tarkibi (C_6H_6) ga qaraganda u atsetilen (C_2H_2) singari to‘yinmagan bo‘lishi kerak. Lekin u birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin kirishishi bilan to‘yinmagan birikmalardan keskin farq qiladi.

Benzol odatdagi sharoitda bromli suvni rangsizlantirmaydi, kaliy permanganat eritmasi ta’sirida oksidlanmaydi, sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi.

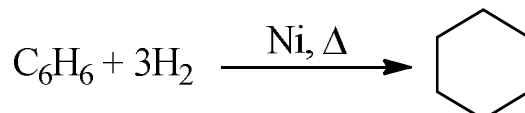
U maxsus sharoit (qizdirish, katalizator) bo‘lgandagina brom hamda sulfat va nitrat kislotalari bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi:



Benzolning birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga nisbatan oson kirishishi, barqarorligi va boshqa o'ziga xos xususiyatlari uning «**aromatik**» xossalari yoki tabiati deb yuritiladi.

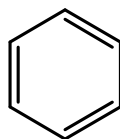
Benzolning «aromatik» tabiati, molekulasining elektron tuzilishidan kelib chiqadi.

Katalitik gidrogenlaganda siklogeksanning hosil bo'lishi, benzolning halqali tuzilishidan dalolat beradi (**Sabate**):

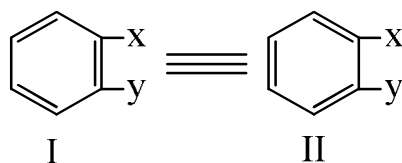


Monoalmashingan benzol hosilalari (brombenzol, nitrobenzol va hokazo) ning faqat bitta izomeri borligi, boshqa izomerlari olinmaganligi benzol molekulasidagi oltita vodorod atomining teng qiymatli ekanligini ko'rsatadi. Shu bilan bir qatorda benzol to'yinmagan birikmalar uchun xos bo'lgan ayrim reaksiyalarga ham kirishadi. U katalitik gidrogenlash, fotokimyoviy xlrlash va ozonlash reaksiyalarida uchta qo'sh bog'i bor to'yinmagan uglevodorod xossalarini namoyon qiladi.

Yuqorida bayon qilingan eksperimental dalillarga asoslanib, A.Kekule 1865-yilda benzol uchun geksagonal 1,3,5-siklo-geksatriyen formulasini taklif qildi:

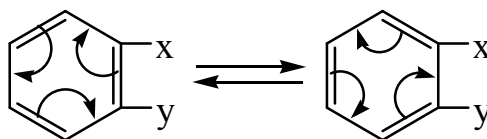


Tez orada Kekule formulasining talabga to'liq javob bermasligi aniqlandi. Chunki agar bu formula to'g'ri bo'lganda edi, benzolning nosimmetrik 1,2-dialmashingan hosilalari ikkita (I va II) izomer shaklida mavjud bo'lishi kerak edi:



Lekin haqiqatda bitta **orto**-izomer mavjud.

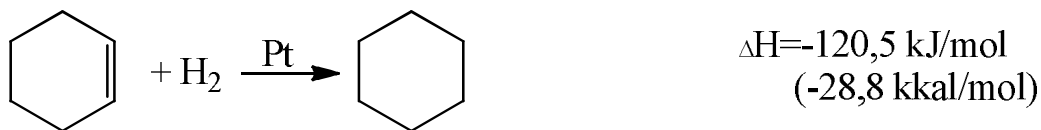
Kekule bu noaniqlikni tushuntirish uchun halqadagi qo'sh bog'lar o'rnini to'xtovsiz o'zgartirib turadi, boshqacha aytganda qo'sh bog'lar **ossillyatsiyasi** sodir bo'lib, bu ikkala izomer bir-biriga tez o'tib turadi degan fikrni ilgari surdi:



Endi benzol halqasi nega barqaror degan savolga javob beraylik.

Buning uchun siklogeksen, gipotetik 1,3,5-siklogeksatriyen va benzolning gidrogenlanish issiqligini taqqoslaymiz:

Siklogeksenni gidrogenlaganda 120,5 kJ/mol (28,8 kkal/mol) issiqlik ajraladi:



siklogeksen

Agar benzol gipotetik 1,3,5-siklogeksatriyen tuzilishiga ega bo'lganida edi, uni gidrogenlaganda additivlik shartiga ko'ra siklogeksenni gidrogenlash issiqligidan uch marta ko'p, ya'ni 361,5 kJ/mol (86,4 kkal/mol) issiqlik ajralgan bo'lardi.



gipotetik

1,3,5-siklogeksatriyen

Benzolning eksperimental o'lchangan (tajribada topilgan) gidrogenlanish issiqligi 208,4 kJ/mol (49,8 kkal/mol)ga teng:



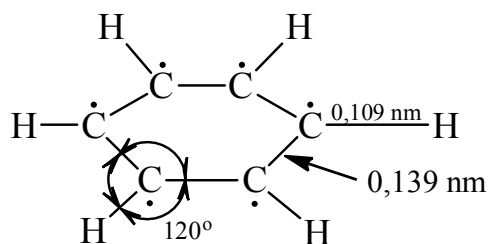
Yuqoridagilardan benzol π -elektronlarining delokallanish energiyasini topamiz:

$$E_{\pi(\text{delok})} = \Delta H_{\text{eksp}} - \Delta H_{\text{addit}} = 153,1 \text{ kJ/mol} \quad (36,6 \text{ kkal/mol})$$

$E_{\pi(\text{delok})}$ benzolning mezomeriya, rezonans yoki barqarorlik energiyasi deb ham yuritiladi.

Demak, benzol molekulasida oddiy va qo'sh bog'lar navbatlashib kelgan gipotetik 1,3,5-siklogeksatriyenga nisbatan **36,6 kkal/mol** kam energiya saqlaydi. Benzol molekulasidagi kimyoviy bog'larni uzish uchun talab qilinadigan energiyadan tashqari yana 36,6 kkal/mol energiya sarf qilish kerak. Shuning uchun ham benzol barqaror moddadir.

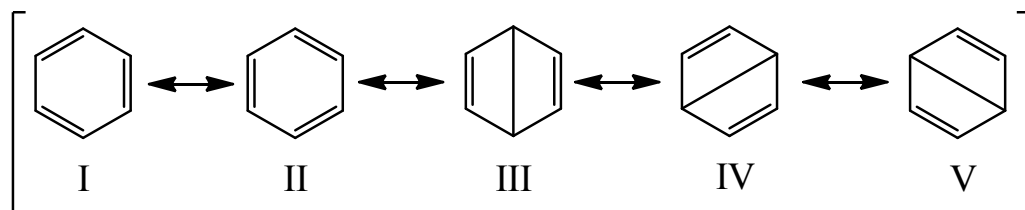
Benzoldagi barcha C–C bog'lar uzunligining 0,139 nmga tengligi, uning molekulasida na haqiqiy C=C qo'sh bog', na haqiqiy C–C oddiy bog'lar borligini ko'rsatdi:



Benzolning dipol momenti nolga teng. Demak, uning molekulasida qutbsiz. Chunki unda elektronlar buluti tekis tarqalgan.

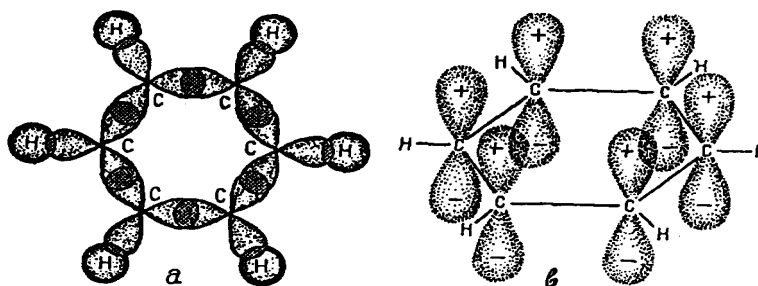
Benzol molekulasida 6ta uglerod atomining tashqi qavatidagi jami 24ta elektrondan 6ta C-C va 6ta C-H σ -bog'larni hosil qilish uchun 18tasi sarf bo'ladi. Benzolning uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan. Qolgan 6ta gibridlanmagan p_z -elektron 6ta uglerod atomi maydonida harakat qiladi.

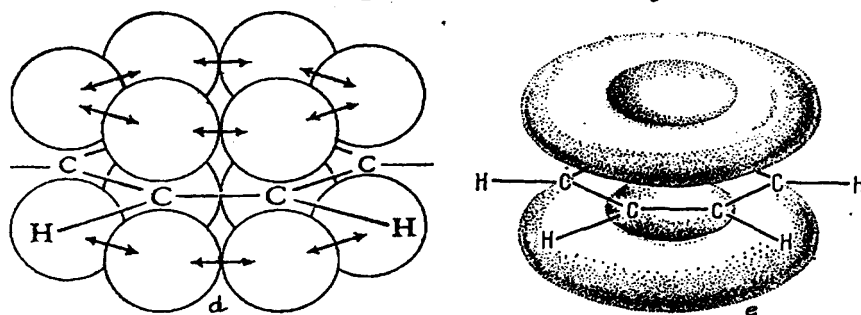
Poling tomonidan rivojlantirilgan valent bog'lar metodiga ko'ra benzolni quyidagi rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



I-V rezonans strukturalar alohida olinganda real emas, mustaqil mavjud bo'la olmaydi. Benzol molekulasining energiyasi bu strukturalarning energiyasidan kam. Benzol molekulasining haqiqiy holati I-V rezonans strukturalarning oralig'ida bo'ladi.

E.Xyukkel ishlab chiqqan molekulyar orbitalar metodi (MOM) ga ko'ra benzoldagi 6 ta gibridlanmagan p_z -elektron (p_z -AO) molekulaning yassi tuzilgan σ -skeletiga perpendikulyar, bir-biriga esa parallel joylashgan. Ularning o'zaro qoplanishidan yagona π -elektronli bulut hosil bo'ladi. Molekula σ -skeleti tekisligining ustida va ostida bulut zichligi katta bo'ladi (25-rasm).



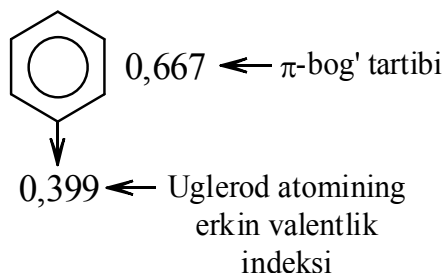


25-rasm. Benzol molekulasi tuzilishi.

a) σ -bogʻlari; b) delokallashtirilgan π -molekulyar orbitallari; d) π -bogʻni hosil qiluvchi p-orbitallarning qoplanishi; e) halqa tekisligining ustida va ostida joylashgan π -bulut.

Demak, benzolda 6π -elektrondan tashkil topgan barqaror yopiq tizim hosil boʻladi. Uning barqarorligi va yopiqligi barcha π -elektronlarning bogʻlovchi molekulyar orbitallarda joylashganligidan kelib chiqadi.

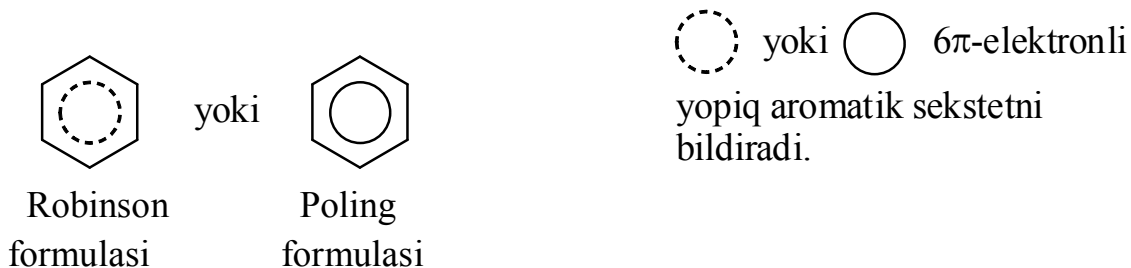
MOMdan foydalanib, benzoldagi bogʻlar tartibi va uglerod atomlarining bogʻlanganlik darajasini koʻrsatuvchi erkin valentlik indeksi (molekulyar diagrammasi) aniqlangan:



Benzoldagi 6ta uglerod atomining barchasi bir xil valentlik indeksiga ega.

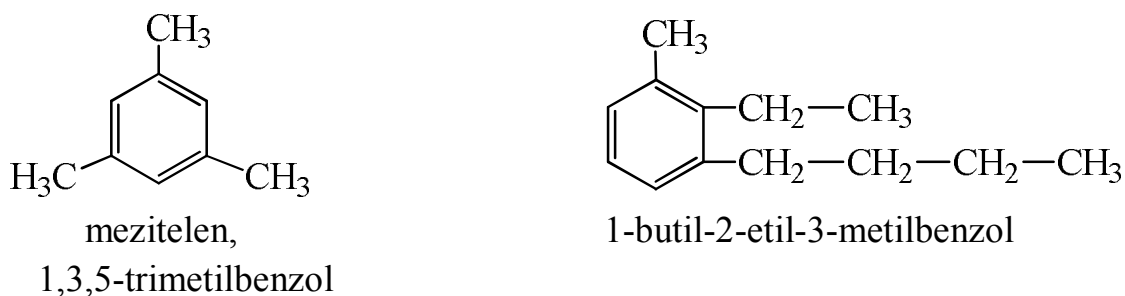
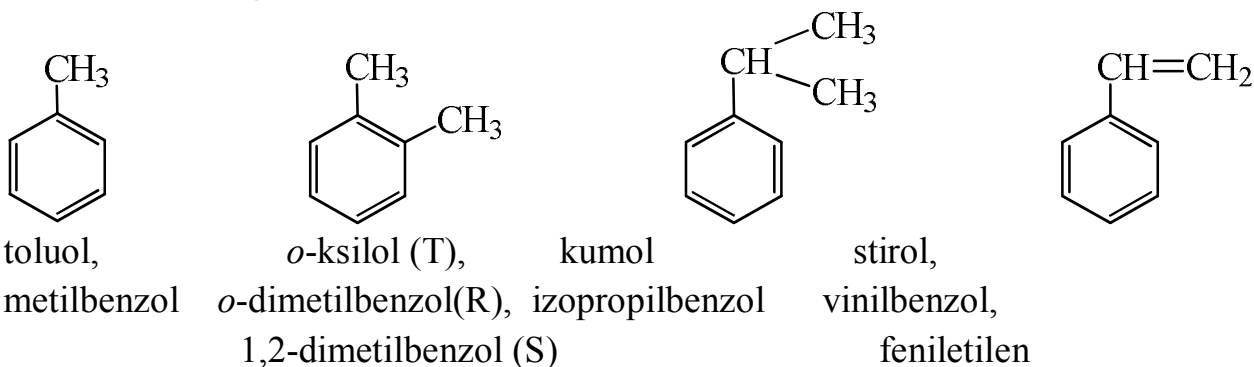
Benzol molekulasidagi barcha σ -bogʻlar tartibi 1ga, π -bogʻlar tartibi esa 0,667ga teng. Demak, benzoldagi C–C bogʻ tartibi $1+0,667=1,667$ ga toʻgʻri keladi.

Benzolning tuzilishi quyidagi formulalar bilan ham tasvirlanadi:

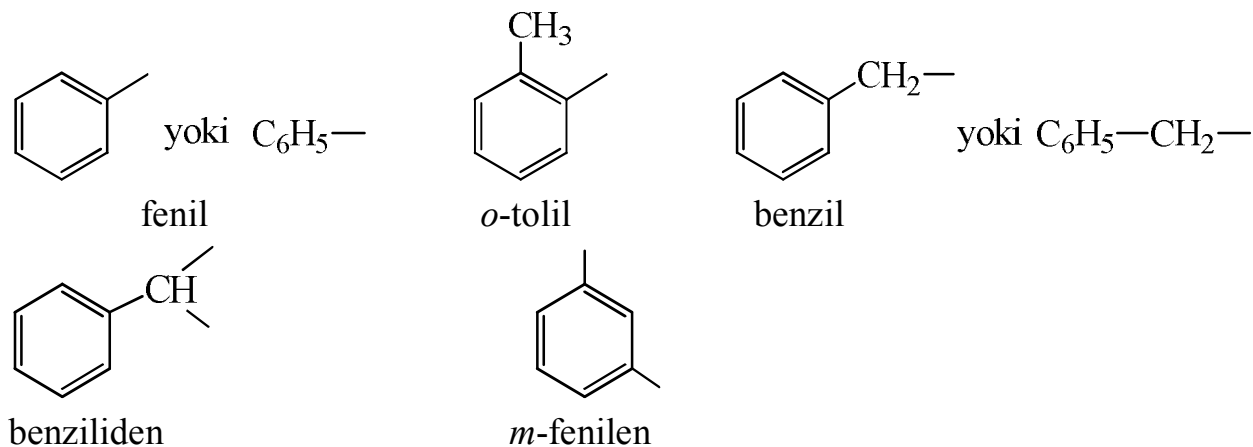


2. Nomenklaturasi va izomeriyasi

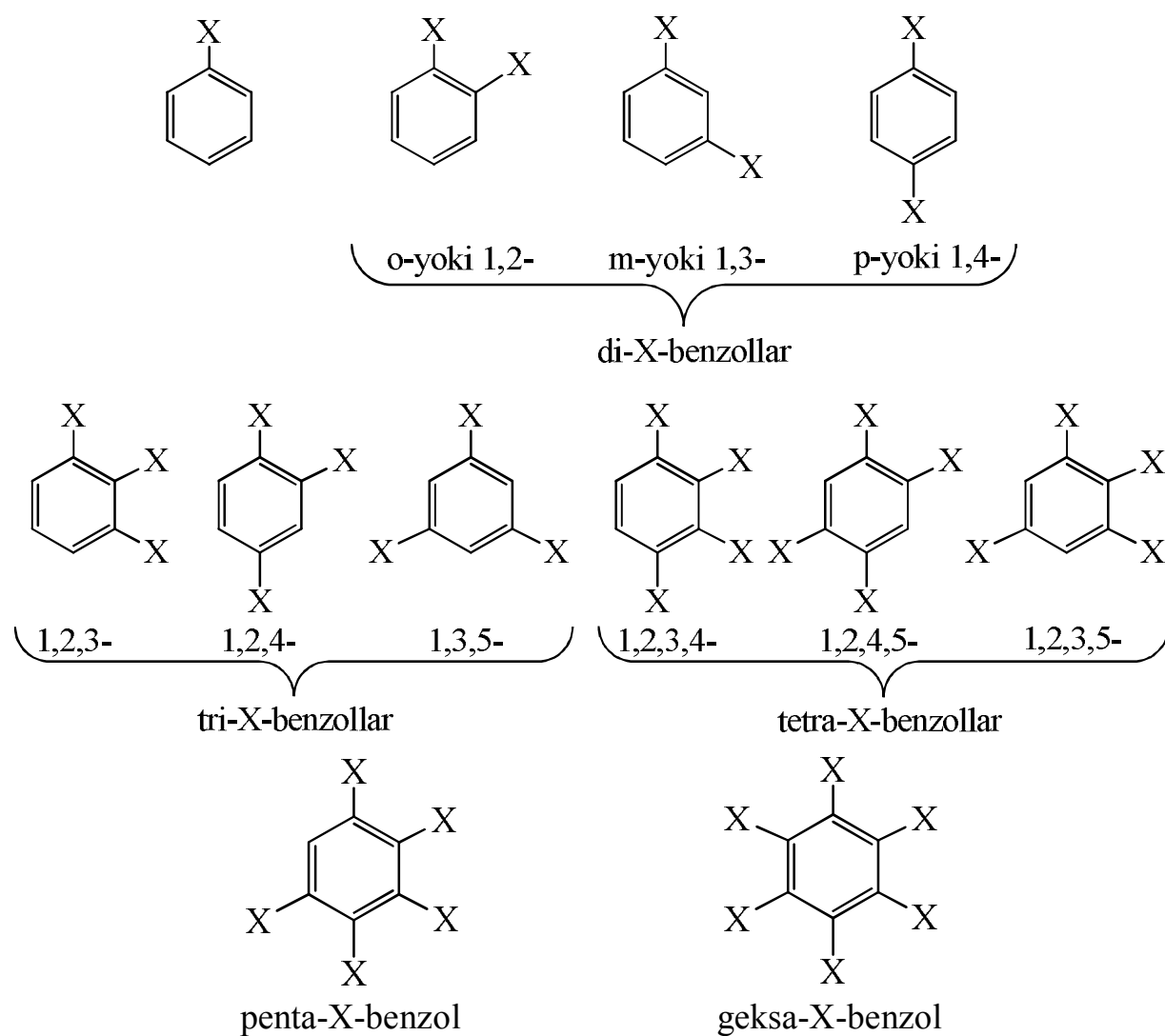
Benzol qatori uglevodorodlarini trivial, ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlash mumkin:



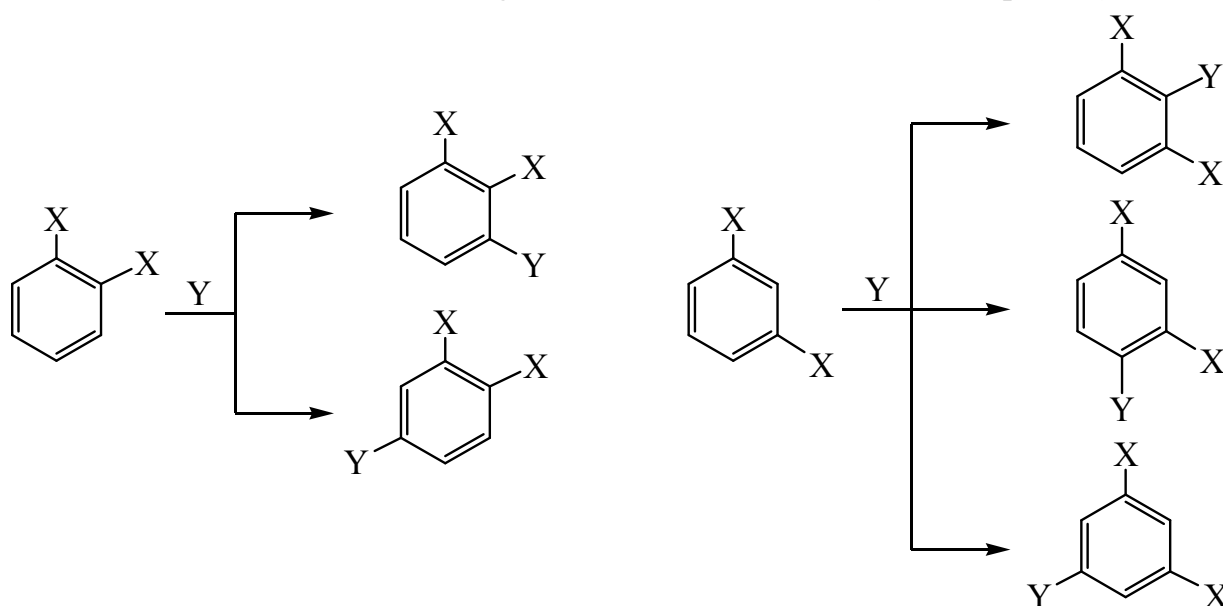
Benzol qatori uglevodorodlarining bir valentli radikallariga **arillar**, ikki valentli radikallariga **arilenlar** deyiladi:

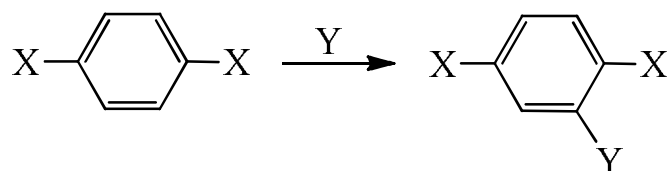


Benzolning bir xil o‘rinbosar (masalan X) tutgan bir, besh va olti almashingan hosilalarining bittadan, ikki, uch va to‘rt almashingan hosilalarining esa uchtadan izomeri bor:



Agar benzolning ikkita bir xil o‘rinbosari bor hosilasi molekulasiga uchinchi (boshqa xil) o‘rinbosar kiritilsa *o*-izomerdan ikkita, *m*-izomerdan uchta, *p*-izomerdan esa bitta uch almashingan izomer hosil bo‘ladi (Kerner qoidasi):





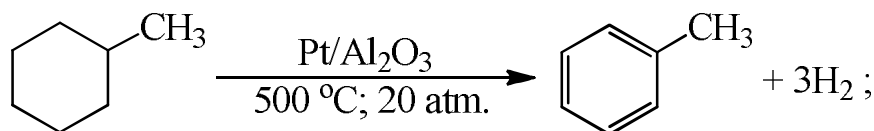
Halqasida uchta har xil o‘rinbosari bor benzol hosilasi o‘nta izomer holida uchraydi.

3. Olinish usullari

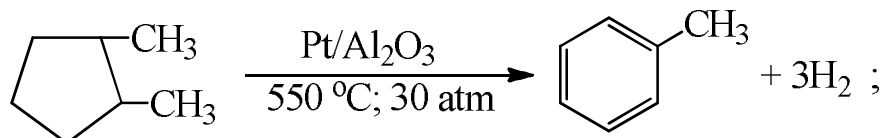
Aromatik uglevodorodlarning asosiy manbai hozirgi vaqtda neft (yaqin o‘tmishda toshko‘mir edi) hisoblanadi. Aromatik uglevodorodlar sanoatda neft sikloalkanlarini degidrogenlash va alkanlarini degidrosikllash reaksiyalari asosida olinadi. Bu jarayonlar neftning katalitik riformingi deb yuritiladi.

Neft uglevodorodlarining benzin fraksiyasi bilan vodorod aralashmasi 450-550°C harorat va 10-40 atm. bosimda Pt/Al₂O₃ ustidan o‘tkazilganda quyidagi uch tip reaksiya borib, aromatik uglevodorodlar hosil bo‘ladi.

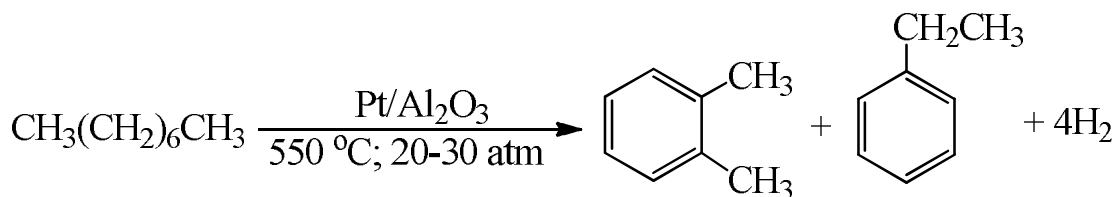
1) siklogeksan va uning gomologlarini degidrogenlanishi:



2) siklopentan gomologlarining degidroizomerlanishi:

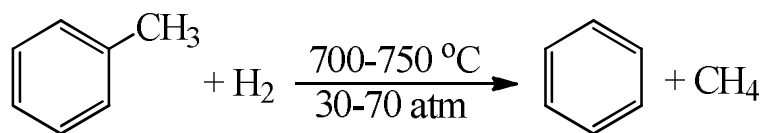


3) olti va undan ko‘p uglerod atomi bor alkanlarning degidrosikllanishi:

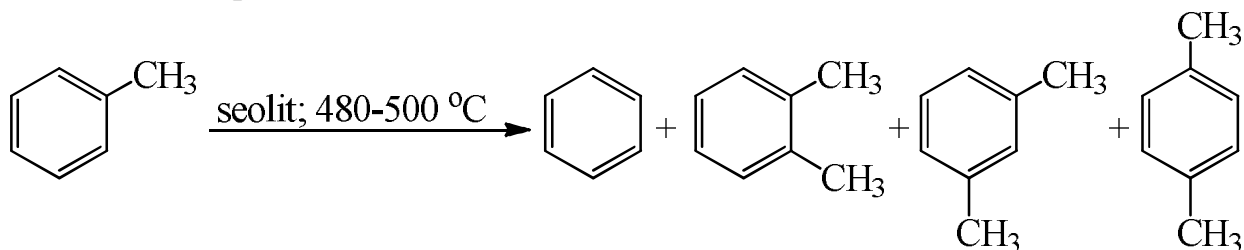


Yuqori haroratda olib boriladigan katalitik riformingda aromatik uglevodorodlar bilan bir qatorda hosil bo‘ladigan koks katalizatorni zaharlaydi. Shuning uchun katalitik riforming vodorod bosimi ostida olib boriladi. Neft xomashyosida arenlar 10-15%dan oshmaydi. Katalitik riforming natijasida ularning miqdori 50-65%gacha ko‘payadi. Individual arenlar (benzol, toluol, ksilollar va hokazolar) riforming mahsulotlarini rektifikatsion kolonnalarda haydash bilan ajratiladi. Hozirgi vaqtda sanoatda 90% benzol va uning gomologlari neftni katalitik riformingi natijasida olinmoqda.

Hozirgi kunda toluol sanoat talabiga nisbatan ko‘p miqdorda ishlab chiqarilmoqda. Shuning uchun uning muayyan miqdorini gidrodemetillab benzolga aylantiriladi:



Kislotali tabiatga ega katalizatorlar ishtirokida toluoldan benzol hamda *orto*-, *meta*- va *para*-ksilollar aralashmasi olinadi:

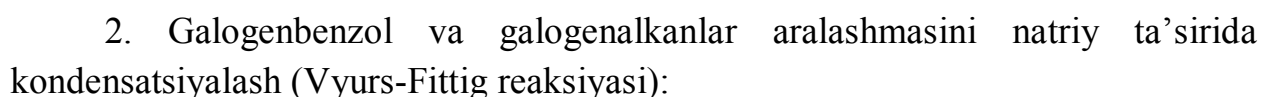
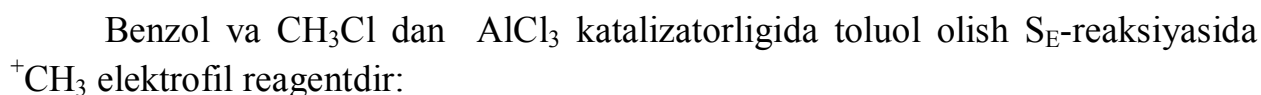


o-, *m*- va *p*-ksilollar haydash bilan ajratiladi.

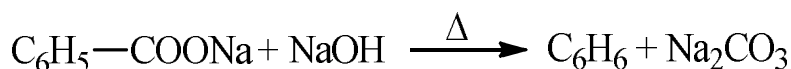
Keyingi o'ttiz yilda toshko'mirdan aromatik uglevodorodlarni olish keskin (10-20%gacha) qisqardi. Shunga qaramay toshko'mirni kokslash aromatik uglevodorodlarning muhim manbai bo'lib qolmoqda. Ayrim aromatik uglevodorodlar sanoatda faqatgina shu yo'l bilan olinmoqda.

Toshko'mirni koks pechlarida havoni kiritmasdan 1000-1200°Cda qizdirganda koks, koks gazlari, toshko'mir smolasi va ammiakli suv hosil bo'ladi. Koks gazlarida 30-40 g/m³ arenlar (benzol, toluol, ksilollar), shuningdek metan, vodorod, etilen, azot, CO va CO₂ bo'ladi. Hozirgi kunda toshko'mirni quruq haydash bilan olinadigan benzolning qariyb 90 foizi koks gazlaridan, qolgani esa toshko'mir smolasidan ajratiladi. Toshko'mir smolasini 80-170°C da fraksiyalab haydash bilan benzol, toluol, ksilollar, etilbenzol, mezitelen, stirol va piridin, 170-250°Cda haydaladigan fraksiyadan esa naftalin, 1- va 2-metilnaftalinlar, bifenil, fenol, krezollar olinadi. 270-360°Cda antratsen, fenantren, tetratsen, atsenafte, fluoren va boshqa aromatik birikmalar, shuningdek, geterosiklik birikmalar (indol, xinolin, izoxinolin) haydaladi. Qoldig'ini vakuumda haydash bilan xrizen, piren, akridin, karbazol va boshqa polisiklik birikmalar ajratib olinadi. Toshko'mir smolasida 500ga yaqin birikma borligi aniqlangan, lekin ularning soni 10 mingga yetadi deb taxmin qilinadi.

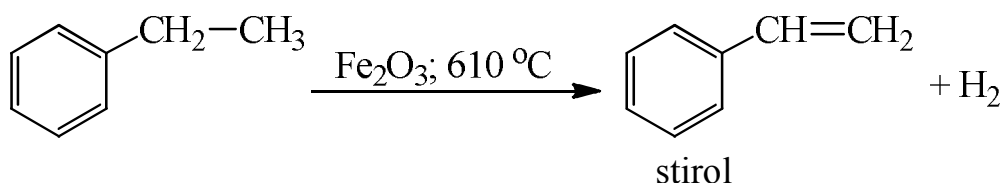
Katalizatorlar sifatida AlCl_3 , AlBr_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ishlatiladi:



3. Alkilarilketonlarni amalgamalan rux bilan Klemmensen bo'yicha qaytarish:



5. Stirol sanoatda etilbenzolni yuqori haroratda katalitik degidrogenlash bilan olinadi:



4. Fizikaviy xossalari

Benzol va uning gomologlari suvda erimaydigan, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydigan, o'ziga xos hidli suyuqliklardir. Tarkibida uglerod ko'pligi bois ular tutunli alanga bilan yonadi. Benzol gomologlarining oktan soni 100dan yuqori. Ularning zichligi alkanlar va alkenlar zichligidan katta (8-jadval).

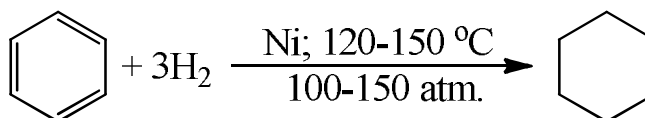
8-jadval

Benzol qatori arenlarining fizikaviy doimiyligi

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	d_4^{20}
Benzol	5,5	80,1	0,8790
Toluol	-95	110,6	0,8669
Etilbenzol	-94,9	136,2	0,8670
o-Ksilol	-29	144,4	0,8802
m-Ksilol	-53,6	139,1	0,8641
p-Ksilol	13,2	138,4	0,8610
Kumol	-96,9	152,4	0,8618
Mezitelen	-52,7	164,7	0,8651

5. Kimyoviy xossalari

Gidrogenlash. Benzol halqasi alken qo'sh bog'i va alkin uch bog'iga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Arenlarni siklogeksan hosilalarigacha gidrogenlash Reney nikeli, platina, palladiy, rodiiy va ruteniy katalizatorligida boradi:



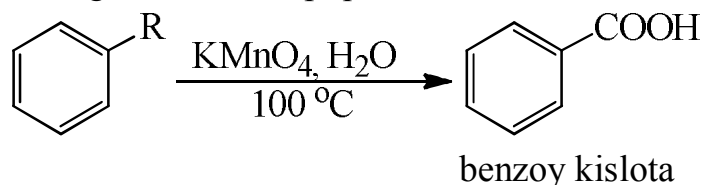
Benzol halqasining katalitik gidrogenlanishini birinchi va ikkinchi bosqichida to'xtatib, qisman gidrogenlangan siklogeksen va siklogeksadiyenlarni

ajratib olishning iloji yo‘q, chunki ular aromatik birikmaga nisbatan katta tezlikda gidrogenlanadi.

Xlorning birikishi. Benzolga xlorning birikishidan geksaxlorsiklogeksan hosil bo‘ladi (106-betga qarang):

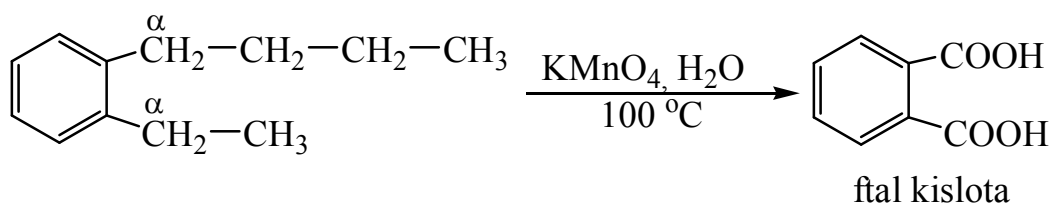
Oksidlanish reaksiyalari. Benzol halqasi ko‘pchilik oksidlovchilar ta‘siriga chidamli, lekin alkilbenzollarning alkil guruhlarini $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$, KMnO_4 , 20-40% li HNO_3 kabi oksidlovchilar ta‘sirida oson oksidlanib, aromatik karbon kislotalarni hosil qiladi.

Alkilbenzollar yon zanjirini karboksilgacha oksidlash uchun kaliy permanganatning suvdagi eritmasi ko‘p qo‘llaniladi:

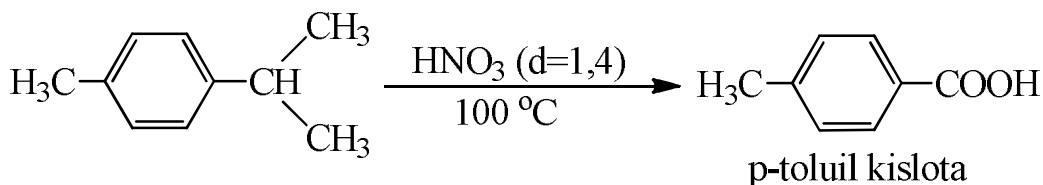


$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{izo-C}_3\text{H}_7$ va hokazo

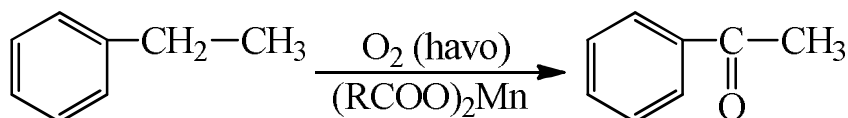
Bu reaksiyalarda doimo yon zanjirning α -holatda joylashgan uglerod atomi oksidlanadi:



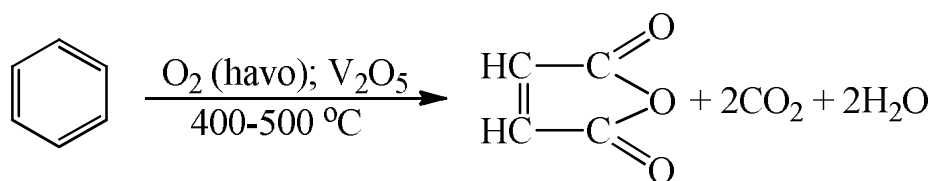
Suyultirilgan nitrat kislota alkilbenzollarning yon zanjirini tanlab oksidlaydi:



Etilbenzol havo kislorodi bilan marganes tuzlari katalizatorligida oksidlansa, metilfenilketon (atsetofenon) hosil bo‘ladi:

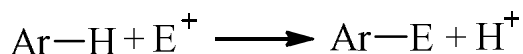


Benzol halqasini oksidlash uchun qattiq sharoit talab qilinadi. Masalan, benzolni V_2O_5 katalizatorligida havo kislorodi bilan yuqori haroratda oksidlab, malein angidridi olinadi:

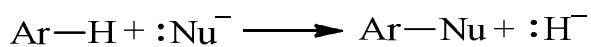


Almashinish reaksiyalari. Aromatik almashinish uchga bo'linadi:

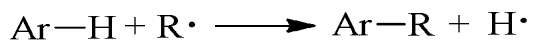
1. Elektrofil aromatik almashinish (S_EAr):



2. Nukleofil aromatik almashinish (S_NAr):



3. Radikal aromatik almashinish (S_RAr):

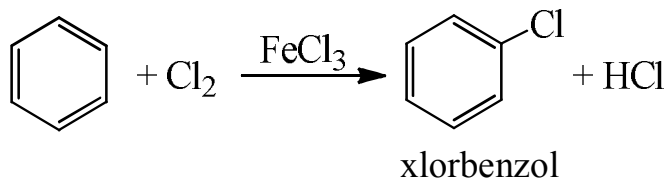


Aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari eng xarakterli bo'lib, ularning mexanizmlari va organik sintezda qo'llanilishi har tomonlama o'rganilgan.

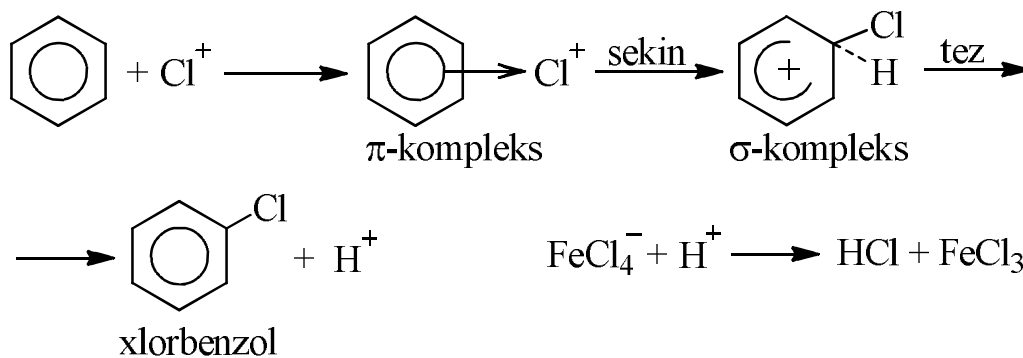
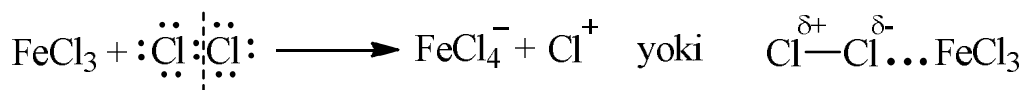
Almashinish reaksiyalaridan galogenlash, nitrolash va sulfolash reaksiyalarini ko'rib chiqamiz.

Galogenlash. Benzol va uning gomologlarini to'g'ridan-to'g'ri galogenlash bilan xlor-, brom- va yodarenlar olinadi.

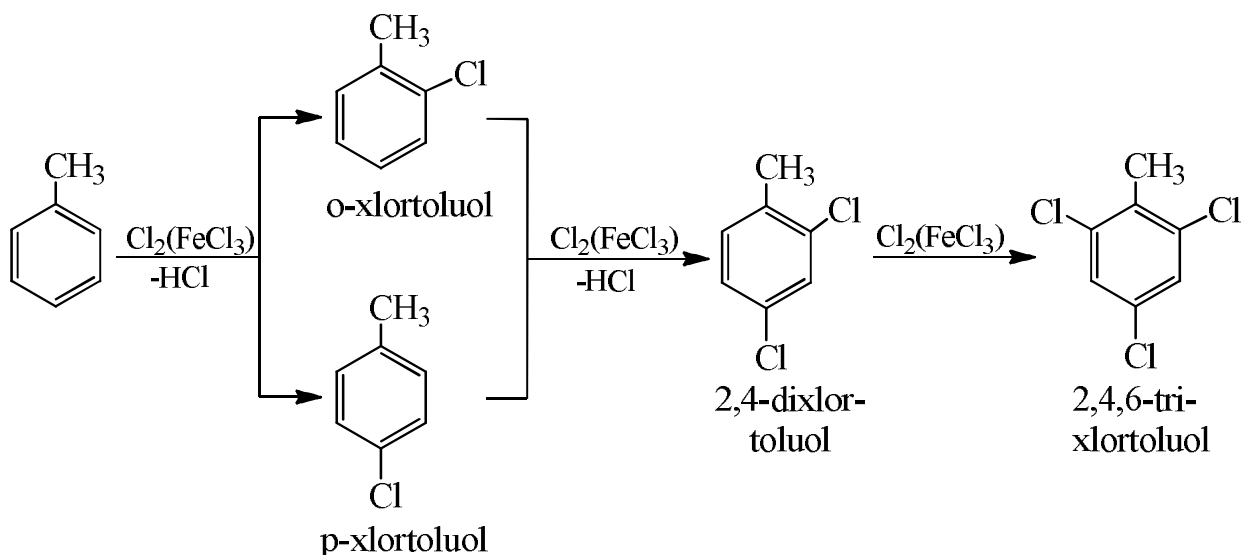
Benzol katalizatorlar (Fe , $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, I_2) ishtirokida oson xlorlanadi:



Reaksiya S_E2 aromatik mexanizmi bo'yicha boradi:

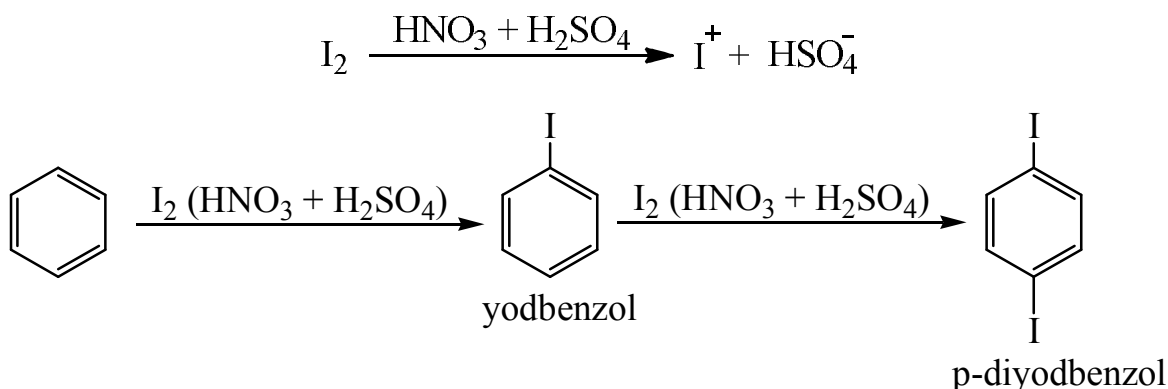


Toluol yadrosi katalizatorlar ishtirokida benzoldan ham oson xlorlanadi:

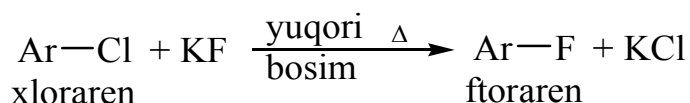


Arenlar yadrosini bromlash xlorlashga nisbatan qiyinroq boradi:

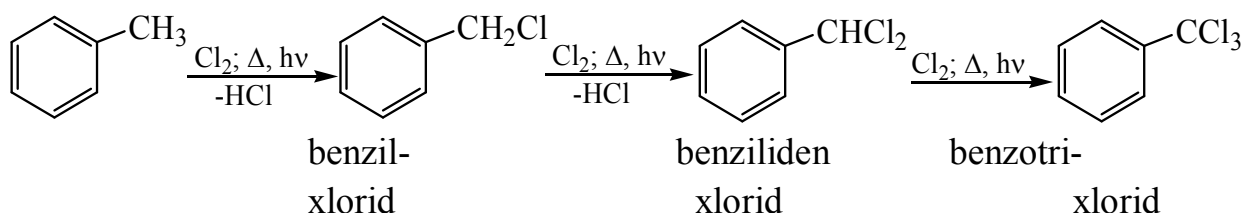
Yod arenlar bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun arenlarni yodlash oksidlovchilar (HgO , $HNO_3 + H_2SO_4$, H_2O_2) ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar yod molekulasini yod kationiga aylantiradi. I^+ esa nisbatan kuchli elektrofildir:



Ftorarenlarni olish uchun xlorarenlarga yuqori harorat va bosimda KF ta'sir ettiriladi:



Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash katalizatorsiz yuqori harorat va UB-nur ta'sirida boradi:

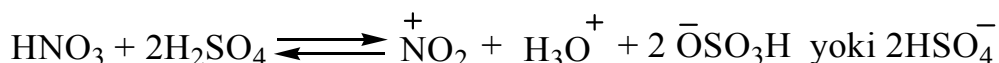


Xlorbenzol erituvchi sifatida, organik sintezda (fenol, anilin, nitroxlorbenzollar, bo'yoqlar olishda) xomashyo sifatida, **benzil xloridi** benzoy kislotaning murakkab efirlarini va benzil spirtini olishda ishlatiladi.

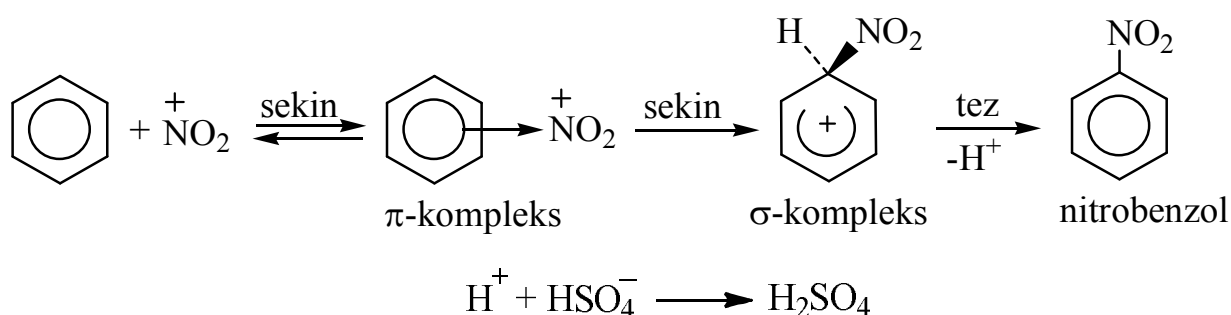
Nitrolash. Aromatik birikmalarni nitrolashda reagentlar sifatida turli konsentratsiyali nitrat kislota, sulfat kislota ishtirokida ishqoriy metallarning nitratlari, azot oksidlari va ayniqsa nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi) qoʻllaniladi.

Nitrolovchi aralashma bilan aromatik birikmalarni nitrolash elektrofil almashinish reaksiyasi boʻlib, uning mexanizmi har tomonlama oʻrganilgan.

Bu reaksiyada nitroniy kationi NO_2^+ elektrofil reagent boʻlib, u nitrat va sulfat kislotalaridan quyidagicha hosil boʻladi:



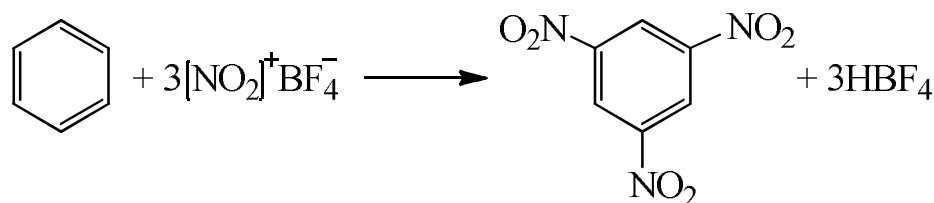
Nitrolash $\text{S}_{\text{E}2}$ mexanizmi boʻyicha boradi:



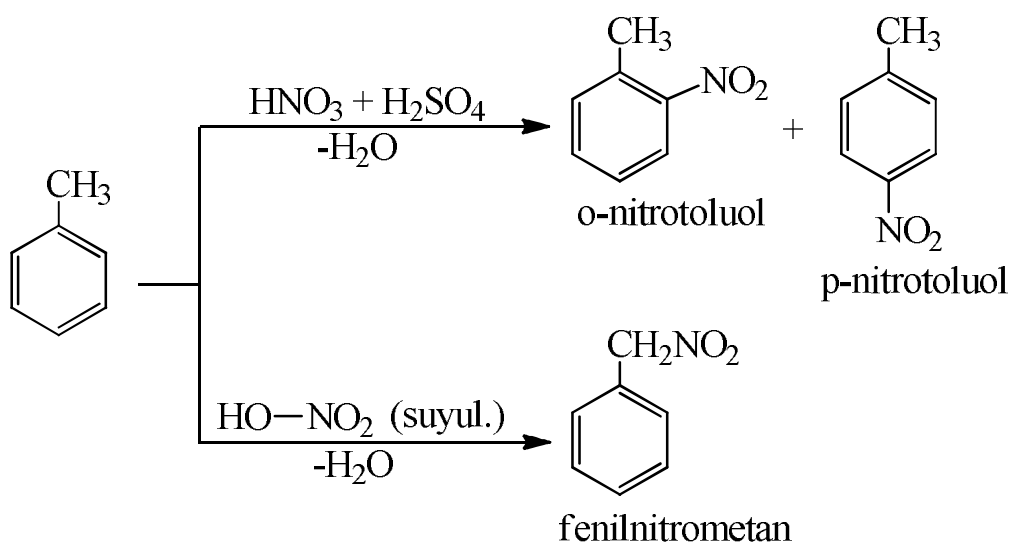
Nitroguruh benzol halqasi elektron zichligini kamaytirgani bois (177-bet) ikkinchi nitroguruhni kiritish, ya'ni *m*-dinitrobenzolni olish $\sim 95^\circ\text{C}$ da kons. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ishtirokida amalga oshiriladi. 1,3,5-trinitrobenzolni olish uchun benzolni tutovchi HNO_3 va tutovchi H_2SO_4 aralashmasi bilan uzoq qizdirish kerak. To'rtinchi nitroguruhni esa aromatik halqaga to'g'ridan-to'g'ri kiritib bo'lmaydi.

Nitroniyning ayrim barqaror tuzlari (masalan, nitroniy perxlorat $[\text{NO}_2]^+\text{ClO}_4^-$, nitroniy tetraftorborat $[\text{NO}_2]^+\text{BF}_4^-$) ham nitrolovchi agentlar hisoblanadi:

Benzolni nitroniy tetraftorborat bilan nitrolaganda 1,3,5-trinitrobenzol hosil boʻladi:



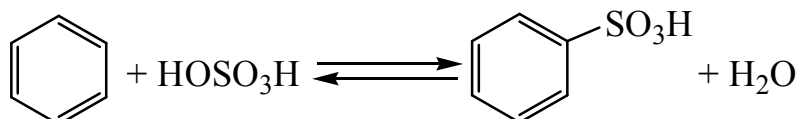
Benzolning gomologlari uning o'ziga nisbatan oson nitrolanadi. Masalan, toluolni nitrolovchi aralashma bilan $30\text{--}40^\circ\text{C}$ da nitrolaganda *o*-va *p*-nitrotoluollar, suyultirilgan nitrat kislota bilan $100\text{--}150^\circ\text{C}$ da esa fenilnitrometan hosil boʻladi:



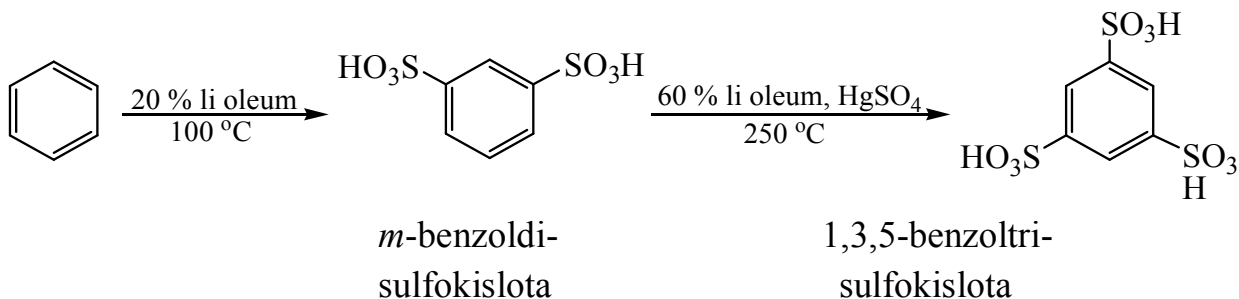
Aromatik uglevodorodlarning nitrohosilalari muhim amaliy ahamiyatga ega. Nitrobenzol anilin ishlab chiqarishda, shuningdek, organik sintezda, nitrotoluollar-nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar hamda bo'yoqlar sintezi uchun zarur toluidinlarni olishda qo'llaniladi. 2,4,6-trinitrotoluol (trotil, tol) keng tarqalgan, muhim portlovchi moddadir.

Sulfolash. Arenlarni sulfolashda reagent sifatida 98-100%li H_2SO_4 (monogidrat), 92-94%li H_2SO_4 , 20%dan 60%gacha sulfat angidridi bor oleum, SO_3 ning SO_2 va metilensulfidagi eritmaları, xlorosulfon kislota ClSO_3H ishlatiladi.

Benzolni 92-94%li H_2SO_4 bilan 40-50°Cda qizdirganda 90-96% unum bilan benzolsulfokislota hosil bo'ladi:

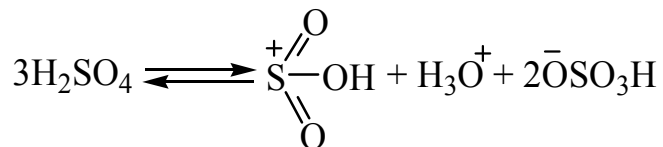


Sulfoguruh halqaga ikkinchi sulfoguruhning kiritish tezligini 10^4 marta kamaytiradi. Shuning uchun *m*-benzoldisulfokislota olish uchun benzol mo'l olingan 20%li oleum bilan 100°Cda yoki 60%li oleum bilan 60-80°Cda qizdiriladi. *m*-Benzoldisulfokislota 1,3,5-benzoltrisulfokislota gacha sulfolash esa HgSO_4 ishtirokida 60%li oleum bilan 250°Cda amalga oshiriladi:

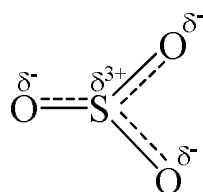


Arenlarni sulfolash mexanizmi borasida yagona fikr yo'q. Chunki u nitrolash va galogenlash mexanizmlaridek yaxshi o'rganilmagan.

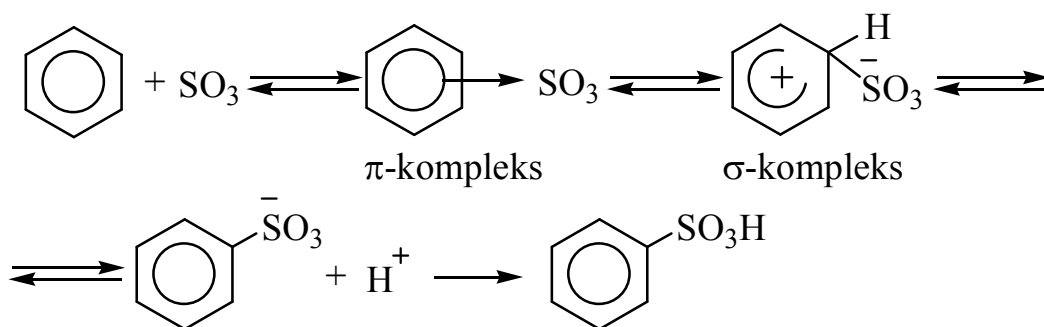
Sulfolovchi reagent sifatida 100%li yoki kons. H_2SO_4 ishlatilganda molekulalarning o‘zaro ta’sirlashuvidan faol elektrofil zarrachalar-sulfat anhidridi va gidrosulfoniy kationi hosil bo‘ladi:



Tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda asosiy reagent SO_3 dir. Reaksiyaga kirishish qobiliyati sulfat kislotaga nisbatan kuchli bo‘lgan SO_3 molekulasida oltingugurt atomi qisman musbat zaryadlangan:

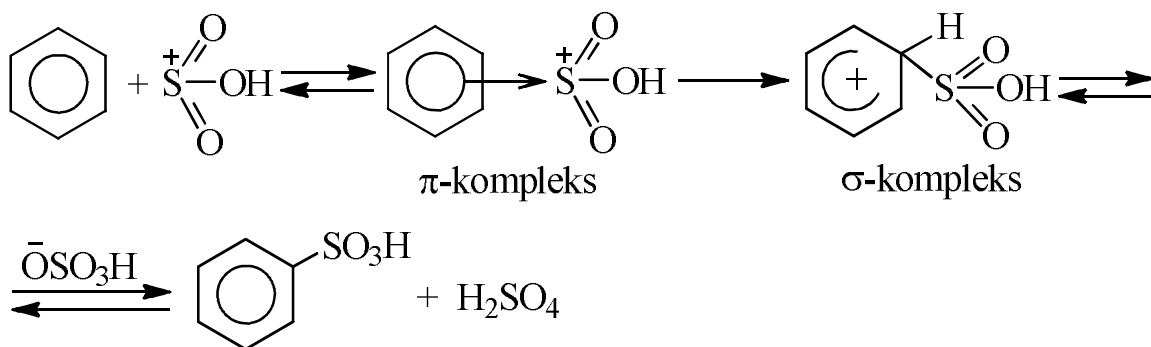


Benzolni SO_3 bilan sulfolash $\text{S}_{\text{E}2}$ mexanizmi bo‘yicha boradi:

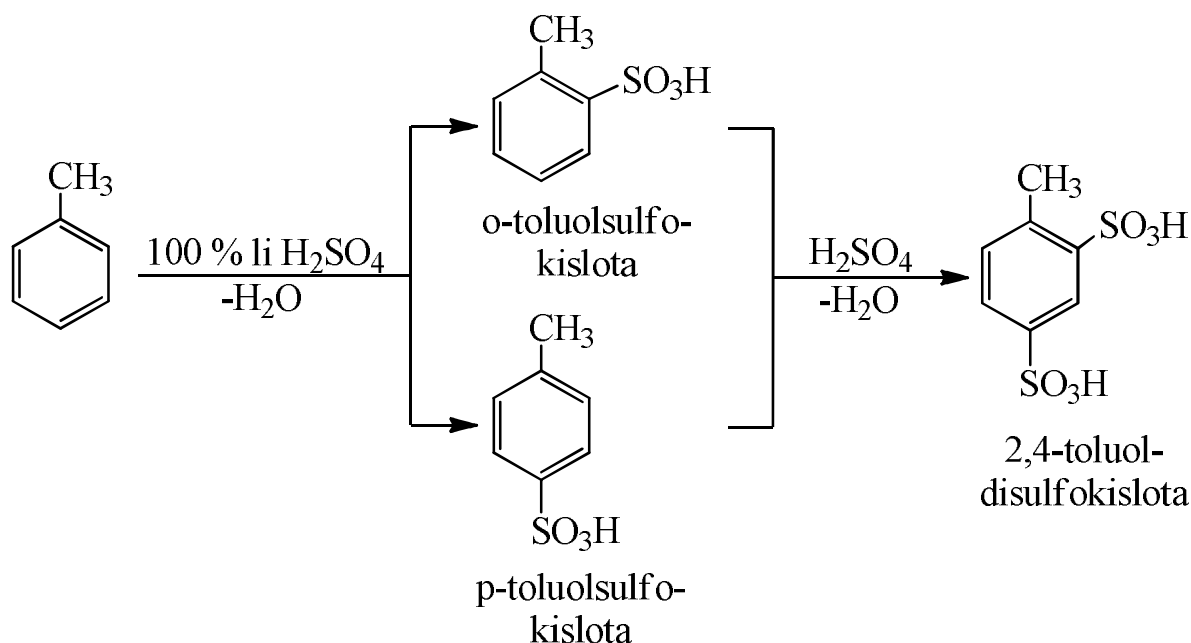


SO_3 bilan sulfolashda hosil bo‘lgan σ -kompleks boshqa $\text{S}_{\text{E}2}$ -reaksiyalaridek σ -kompleks-kation emas, balki biqutbli iondir.

Benzolni gidrosulfoniy kationi bilan sulfolash quyidagi mexanizm bo‘yicha boradi:



Toluol benzolga nisbatan oson sulfolanadi:

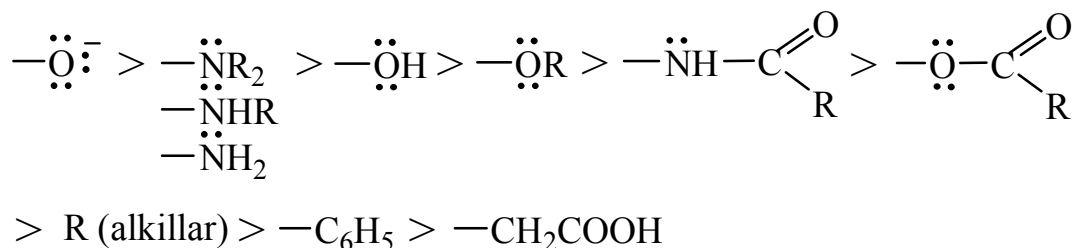


Arensulfokislotalar va ularning hosilalari amaliy ahamiyatga ega. Benzolsulfokislotaning natriyli tuzi fenol olishda, *p*-toluolsulfokislota organik reaksiyalarda kislotali katalizator sifatida, yon zanjirida 12tadan 18tagacha uglerod atomi bor alkilbenzolsulfokislotalarning natriyli tuzlari sirt-faol moddalar va sintetik yuvish vositalari sifatida ishlatiladi.

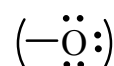
6. Aromatik elektrofil almashinish (S_{EAr} -) reaksiyalarida yoʻnaltirish (orientatsiya) qoidalari

Benzol yadrosiga oʻrinbosar kiritilganda π -elektronlar bulutining simmetriyasi buziladi va elektronlar buluti oʻrinbosar tabiatiga qarab maʼlum bir tomonga siljiydi. Benzol halqasi faolligini oshirish yoki kamaytirish va yangi elektrofil oʻrinbosarni yoʻnaltirish taʼsiriga koʻra oʻrinbosarlar uch guruhga boʻlinadi.

1. Aromatik halqaning faolligini oshirib, **orto-** va **para-** holatlarga yoʻnaltiruvchi oʻrinbosarlar (*orto-* va *para-* orientantlar):



Faollash taʼsirining kuchsizlanib borishi tartibida joylashtirilgan bu oʻrinbosarlar aromatik yadroning barcha holatlarini (ayniqsa, *orto-* va *para-* holatlarini) benzolning oʻzidagiga nisbatan faollashtiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *orto-* va *para-* holatlariga yoʻnaltiradi:







$\text{X} = -\ddot{\text{N}}\text{R}_2, -\ddot{\text{N}}\text{H}_2,$
 $-\ddot{\text{O}}\text{R}, -\ddot{\text{O}}\text{H}$

anizol

 $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Br}_2}$

 (96 %)

 para-

 bromanizol

 (4 %)

 orto-

 bromanizol

 (0 %)

 meta-

 bromanizol

CH₃

 $\xrightarrow[30\text{ }^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4}$

 (37 %)

 para-

 nitrotoluol

 (59 %)

 orto-

 nitrotoluol

 (4 %)

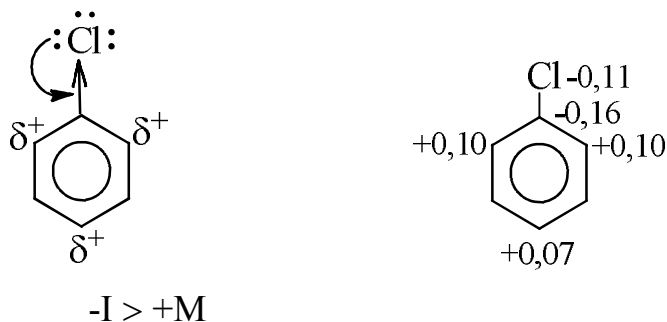
 meta-

 nitrotoluol

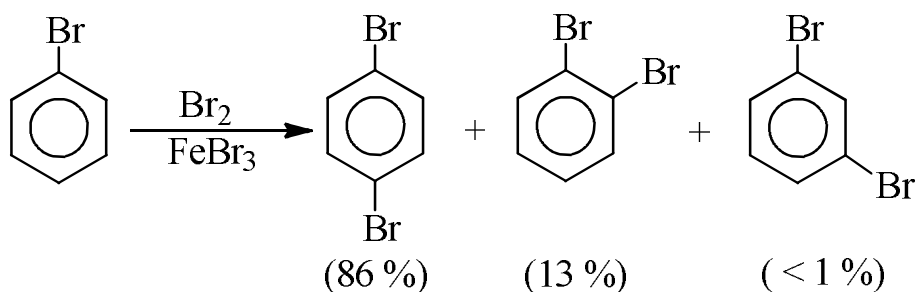
$$-\ddot{\text{F}}: > -\ddot{\text{Cl}}: > -\ddot{\text{Br}}: > -\ddot{\text{I}}:$$

Galogenlarning elektromanfiyligi katta bo'lganligidan, ular aromatik yadro faolligini kamaytiradi. Galogenbenzollarning statik holatida elektron zichligining taqsimlanishiga galogenlarning $-I$ -effekti ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun

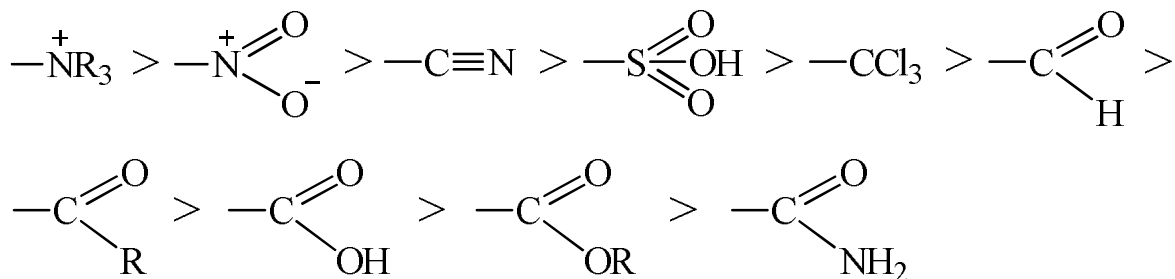
reaksiyaga kirishmagan galogenbenzol molekulasida aromatik halqaning *orto*- va *para*- holatlarida qisman musbat zaryad hosil bo'ladi:



Lekin reaksiya vaqtida xlorning +M (p, π -tutashish) – effekti hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'lib, *o*- va *p*- holatlarda elektron zichligining birmuncha oshishiga olib keladi. Shuning uchun galogenlar benzol halqasi faolligini kamaytirsa ham, elektrofil reagentlarni *orto*- va *para*- holatlarga yo'naltiradi. Masalan:



2. Aromatik halqa faolligini kamaytirib, *meta*- holatga yo'naltiruvchi elektronoakseptor o'rinbosarlar (*meta*- orientantlar):

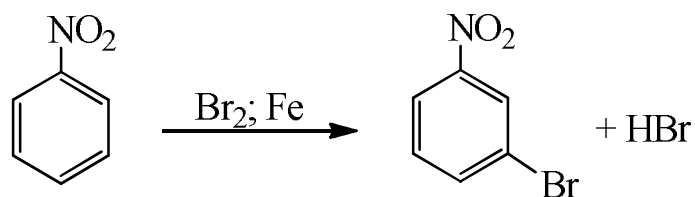


Bu o'rinbosarlar yadroning barcha holatlari (ayniqsa, *o*- va *p*- holatlari) faolligini benzoldagiga nisbatan kamaytiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *meta*- holatga yo'naltiradi.

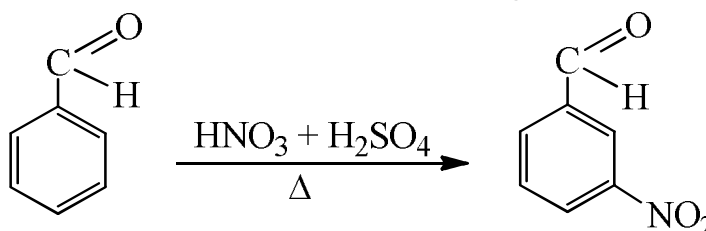
Bu guruh o'rinbosarlarining aromatik yadro bilan ta'sirlashuvi -I va -M-effektlar hisobiga amalga oshadi:



Masalan, nitrobenzolni Fe ishtirokida bromlaganda asosan *m*-bromnitrobenzol hosil bo'ladi:



Benzaldegidni nitrolash benzolni nitrolashga nisbatan minglab marta sekin boradi va asosiy mahsulot sifatida *m*-nitrobenzaldegid hosil bo'ladi:



7. Muhim vakillari

Benzol – o'ziga xos hidli, suvda deyarli erimaydigan, rangsiz suyuqlik bo'lib, neftning katalitik riformingi va toshko'mirni quruq haydash bilan olinadi. U etilbenzol, stirol, izopropilbenzol, xlorbenzol, nitrobenzol, benzolsulfokislota, siklogeksan, malein angidridi va boshqa birikmalarni olishda, shuningdek, erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

Toluol – rangsiz suyuqlik bo'lib, neftning katalitik riformingi va toshko'mirni quruq haydash bilan olinadi. U benzol, benzoy kislota, benzaldegid, benzil xloridi, nitrotoluollar olishda, portlovchi moddalar, bo'yoqlar, sintetik yuvish vositalari, dorivor moddalar, kaprolaktam ishlab chiqarishda, shuningdek, erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Ksilollar – neftning katalitik riformingi va toshko'mirni quruq haydash bilan olinadi. Ksilollar aralashmasi erituvchi va yuqori oktanli benzinlarning komponenti sifatida, nitroksilollar, bo'yoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. *o*-Ksiloldan ftal (1,2-benzoldikarbon) kislota, *p*-ksiloldan esa tereftal (1,4-benzoldikarbon) kislota olinadi.

Etilbenzol – rangsiz suyuqlik bo'lib, stirol olishda qo'llaniladi.

Izopropilbenzol (kumol) – rangsiz suyuqlik bo'lib, benzolni propen bilan alkilab olinadi. Kumolni oksidlab fenol va atseton olinadi.

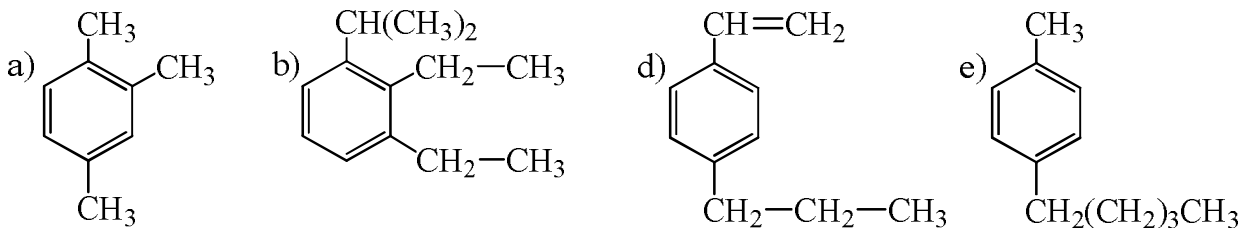
Stirol (vinilbenzol) – suvda erimaydigan, xushbo'y, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilbenzolni degidrogenlab olinadi. U polistirol va butadiyenstirolli kauchuk olishda ishlatiladi.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi arenlarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 1-butil-3-metilbenzol; b) 1-etil-4-izopropilbenzol; d) 1-etil -2-izopropil-4-metilbenzol; e) *o*-etiltoluol; f) 1,2,3,4-tetrametilbenzol (durol); g) etinilbenzol (fenilatsetilen); h) allilbenzol (3-fenil-propen).

2. Arenlarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:



3. C_9H_{12} tarkibli izomer benzol qatori uglevodorodlarining tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

4. Uchta har xil o'rinbosar saqlagan uch almashingan benzol (masalan, etilmetilpropilbenzol) ning barcha izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

5. Benzolga $AlCl_3$ ishtirokida: a) C_2H_5Cl b) $(CH_3)_2CHCH_2Cl$

d) $CH_3-CH=CH_2$ ta'sir ettirganda qanday uglevodorodlar hosil bo'ladi.

6. a) metilatsetilen b) dimetatsetilen siklotrimerlanganda qanday arenlar hosil bo'ladi?

7. Vyurs-Fittig reaksiyasidan foydalanib, quyidagi arenlarni hosil qiling:

a) izobutilbenzol; b) *m*-ksilol; d) 1,4-dipropilbenzol;

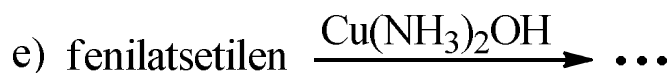
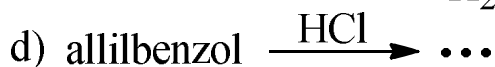
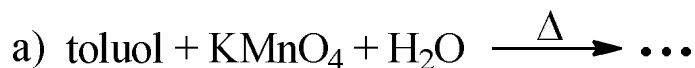
e) 1-ikkilamchibutil-4-metilbenzol.

Bu reaksiyalarning tenglamalarini yozing va qanday qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishini ko'rsating.

8. Benzol gomologlari benzolning o'zidan qaysi xossalari bilan farq qiladi? Zarur reaksiyalar tenglamalarini yozing.

9. Benzol va stirol aralashmasidan benzol qanday qilib ajratib olinadi?

10. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:



11. 15,6 g benzol AlBr_3 ishtirokida 64 g brom bilan reaksiyaga kiritildi. Agar brom to'liq sarflangan bo'lsa, qanday birikmalar hosil bo'ladi?

12. Etilbenzolni: a) xona haroratida katalizator (qaysi) ishtirokida xlorlaganda qanday moddalar hosil bo'ladi? b) katalizatorsiz qizdirish yoki yoritish bilan xlorlagandachi?

13. Quyidagi arenlar molekularida yon zanjirlar sonini va holatini qanday aniqlash mumkin? a) 1-butil-4-etilbenzol; b) *m*-ksilol; d) 1,3-dimetil-5-propilbenzol.

14. a) 0,2 mol benzolni yoqish uchun qancha kislorod sarflanadi? b) 0,2 mol toluolni yoqish uchunchi?

15. C_9H_{12} tarkibli arenni oksidlaganda 1,3,5-benzoltrikarbon kislota, FeBr_3 ishtirokida bromlaganda esa faqat bitta monobromli aren hosil bo'ldi. C_9H_{12} tarkibli arenning tuzilishini aniqlang.

16. C_8H_{10} tarkibli aren kaliy permanganatning kislotali eritmasi bilan qizdirilganda $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ birikmaga aylanadi. Dastlabki aren va reaksiya mahsuloti tuzilishini aniqlang.

17. Uchta kavsharlangan ampulada uch xil suyuqlik (benzol, geptan, stirol) bor. Qaysi ampulada qanaqa modda borligini qanday aniqlash mumkin? Tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

18. Faqat noorganik moddalardan foydalanib: a) etilbenzolni; b) stirolni; d) 1-xlor-2-nitrobenzolni; e) 1-xlor-3-nitrobenzolni sintez qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing va ularning kechish sharoitini ko'rsating.

19. Benzol, siklogeksan va siklogeksen aralashmasi 16 g bromni biriktira oladi, uni katalitik degidrogenlaganda 23,4 g benzol va n.sh. da 11,2 l vodorod hosil bo'ladi. Dastlabki aralashmaning massa bo'yicha foiz tarkibini aniqlang.

20. To'yinmagan uglevodorodga xlarning tetraxlormetandagi eritmasidan ortiqcha ta'sir ettirganda 3,78 g dixlorid hosil bo'ldi. Uglevodorodning o'shancha miqdoriga bromli suvdan ortiqcha ta'sir ettirganda esa 5,56 g dibromid olindi. Uglevodorodning molekulyar formulasini aniqlang va uning masala shartiga javob beruvchi to'rtta izomerining tuzilish formulalarini yozing.

21. Tarkibida benzol halqasi, bitta nitroguruh va ikkita metil radikali bor barcha birikmalarning tuzilish formulalarini yozing.

22. a) 2-metilgeksanni; b) *n*-oktanni; d) 4-metilgeptanni; e) 2,5-dimetilgeksanni; f) 2-etil-5-metilgeptanni katalitik degidrosikllaganda (aromatlaganda) hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang.

23. Oksidlanganida: a) benzoy kislota; b) o-xlorbenzoy kislota hosil bo'ladigan C_7H_7Cl tarkibli birikmaning tuzilishini aniqlang.

24. Fridel-Krafts reaksiyasi sharoitida toluol bilan CH_3Cl dan qanday birikmalar hosil bo'lishi mumkin: a) reagentlar ekvimol nisbatda olinganda;

b) ortiqcha CH_3Cl uzoq ta'sir ettirilganda.

25. Quyidagi sintez sxemasini tuzing:

Kalsiy karbid $\rightarrow$ *m*-bromnitrobenzol

Reaksiyalar tenglamalarini yozing va ularning borish sharoitini ko'rsating. Oraliq mahsulotlarni nomlang.

26. Quyidagi sintez sxemasini tuzing:

Atsetilen $\rightarrow$ 2,4 -dinitrotoluol

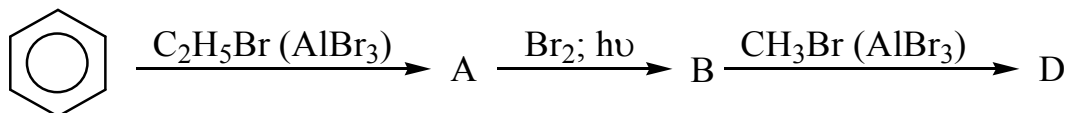
Reaksiyalar tenglamalarini yozing va ularning borish sharoitini ko'rsating. Oraliq mahsulotlarni nomlang.

27. Quyidagi sintez sxemasini tuzing:

Benzol $\rightarrow$ 2,4,6 -trinitrotoluol

Reaksiyalar tenglamalarini yozing va ularning borish sharoitini ko'rsating. Oraliq mahsulotlarni nomlang.

28. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring:



21.AROMATIK GALOGENLI HOSILALAR

Benzol qatorining galogenli hosilalari

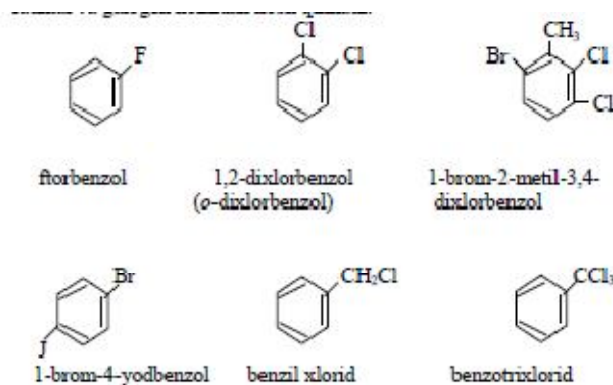
1. Benzol qatori galogenli hosilalarining nomlanishi, olinish usullari va fizikaviy xossalari.
2. Galogenarenlar nukleofil almashinish reaksiyalarining ajralish- birikish mexanizmi. Degidrobenzol.
3. Faollangan aril galogenidlar nukleofil almashinish reaksiyalarining birikish- ajralish bimolekulyar mexanizmi. $SN2Ar$ reaksiyalarida elektronoaktseptor guruhlarining roli.
4. Galogenarenlarning elektrofil almashinish reaksiyalari.
5. Aralkilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari.
6. Benzol qatori galogenli hosilalarining muhim vakillari.

Benzol qatorining galogenli hosilalari tuzilishi, xossalari va olinish usullariga qarab ikki guruhga bo'linadi :

- 1) Yadrosida galogen tutgan birikmalar (arilgalogenidlar yoki galogenarenlar) ;
- 2) Yon zanjirida galogen tutgan birikmalar (arilakilgalogenidlar)

Nomlanishi

Arilgalogenidlarning nomlari galogen nomiga benzol (ba'zan toluol) so'zini yoki boshqa monoalmashingan aren nomini qo'shish bilan hosil qilinadi. Galogen atomining halqadagi holati *o*-, *m*-, *p*- (ratsional nomenklaturada) yoki raqam bilan (sistematik nomenklaturada) belgilanadi. Aralkilgalogenidlarning nomi aromatik radikal va galogen nomidan hosil qilinadi.



Olinish usullari

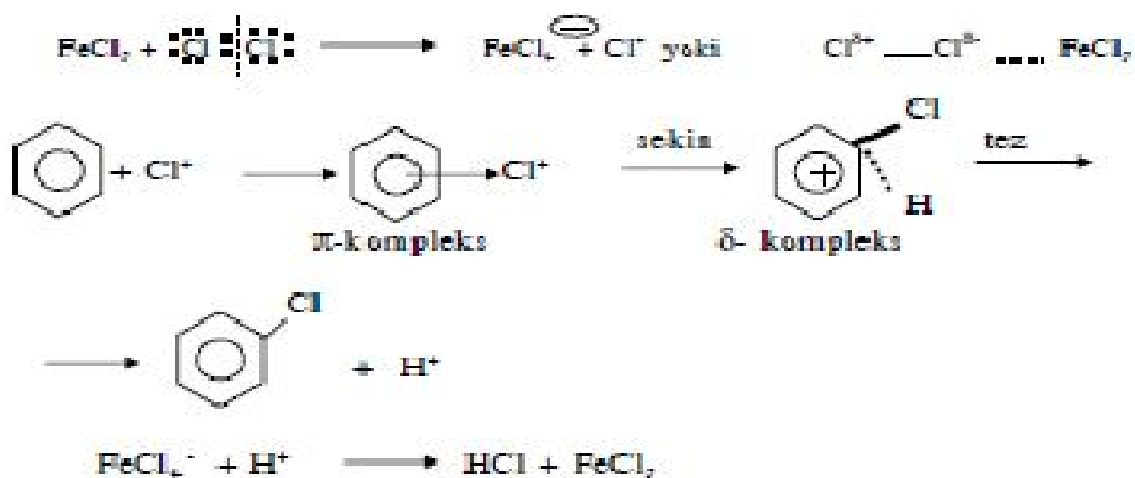
Arilgalogenidlarning olinishi

1. Benzol va uning gomologlarini to'g'ridan-to'g'ri galogenlash xlor-, brom- va yodarenlar olinishning asosiy usulidir.

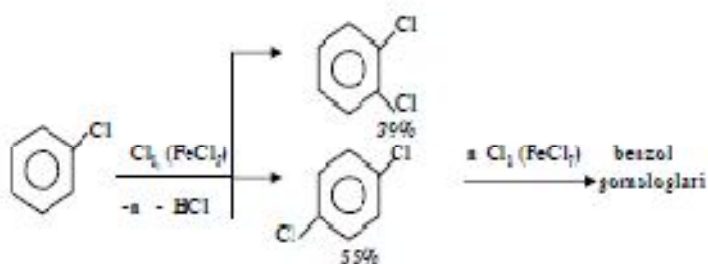
Katalizatorlar (Fe , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , J_2) ishtirokida benzol juda oson xlorlanadi :



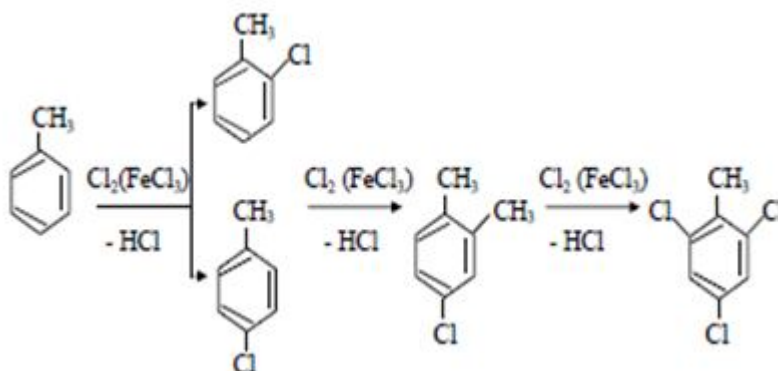
Reaksiya $\text{S}_{\text{E}}2$ aromati mexanizmi bo'yicha boradi :



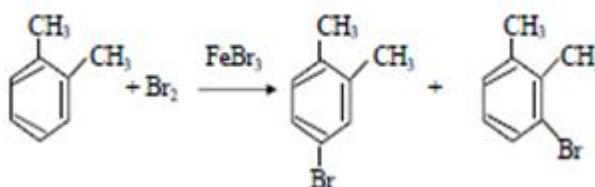
Xlorbenzol benzolga nisbatan qiyin xlorlanadi. Harorat oshganda polixlorli hosilalar hosil bo'ladi.



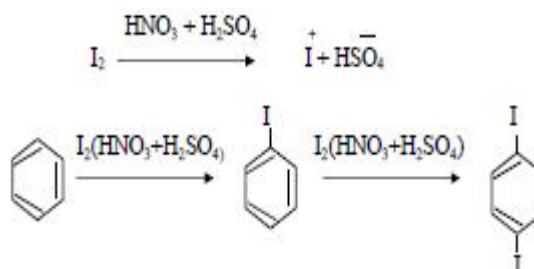
Toluol yadrosi katalizatorlar ishtirokida benzoldan ham oson xlorlanadi:



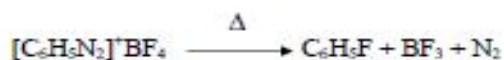
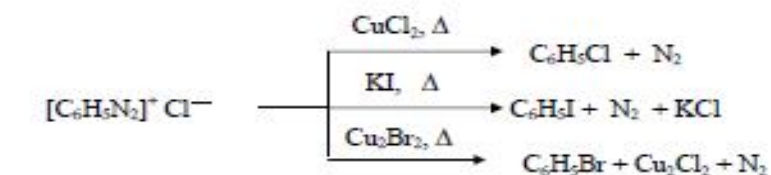
Arenlar yadrosini bromlash xlorlashga nisbatan qiyinroq boradi:



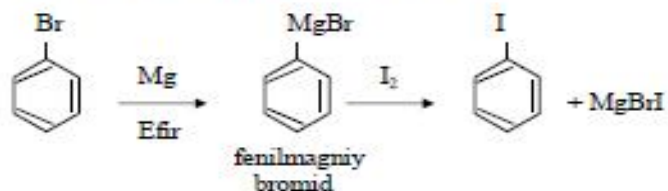
Iod arenlar bilan to'g'ridan – to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi. Shu bois arenlarni iodlash oksidlovchilar (HgO , HIO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2) ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar iod molekulasini iod kationiga aylantiradi, I^+ esa nisbatan kuchli elektrofildir:



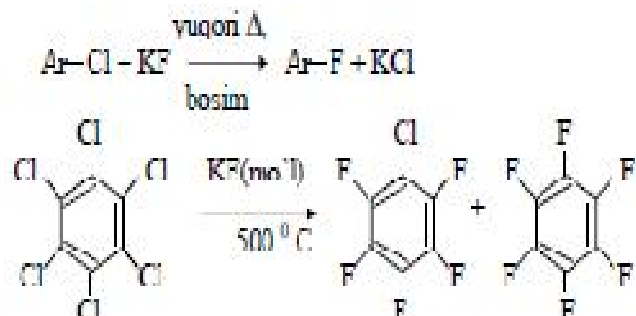
Benzol halqasi faollashgan arenlarni iod xloridi ICl bilan iodlash mumkin. Diazoniy tuzlaridan olish:



Iodobenzol brombenzoldan quyidagicha olinadi:

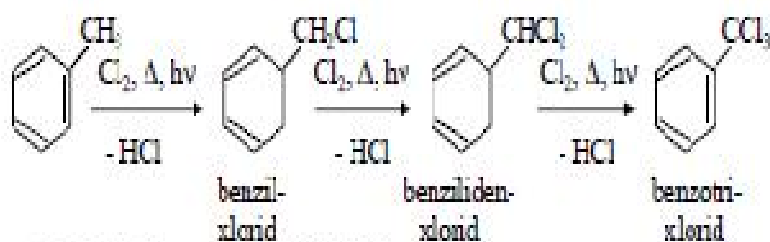


Ftorarenlarni olish uchun xlorarenlarga yuqori harorat va bosimda KF ta'sir ettiriladi:

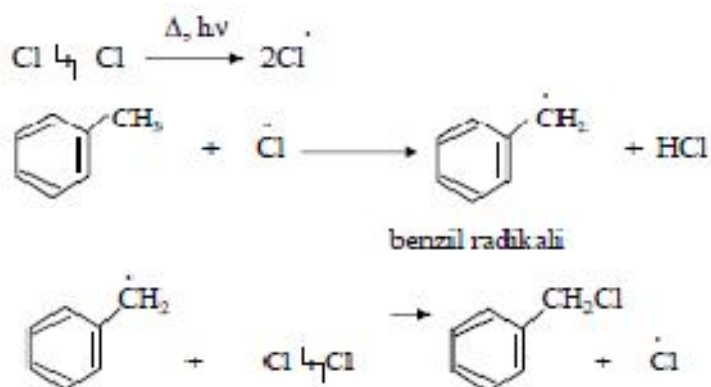


Alkilarenlar yon zang'irini galogenlash

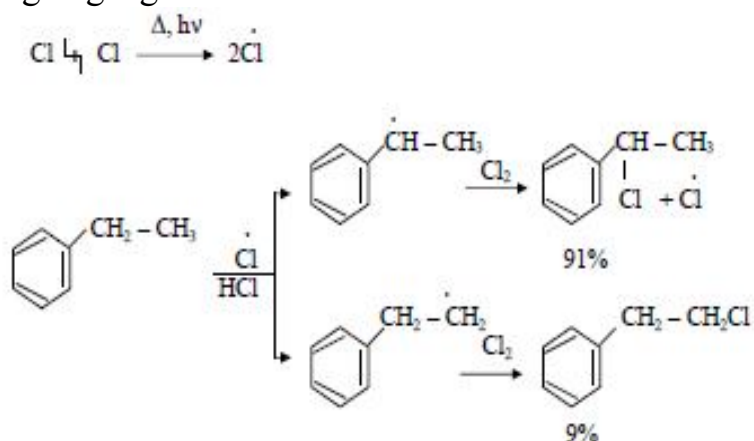
1. Alkilarenlar yon zang'irini galogenlash katalizatorsiz yuqori harorat va



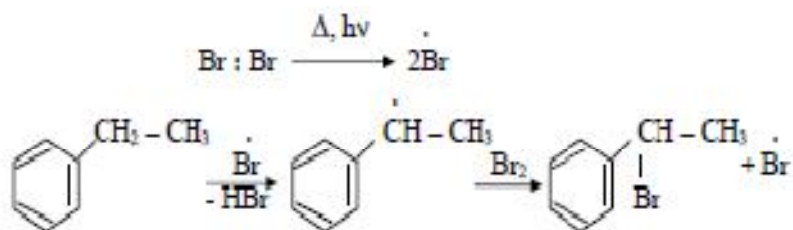
Reaksiya S_N mexanizmi bo'yicha boradi.



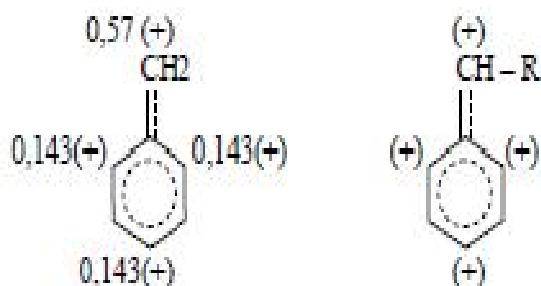
Etilbenzol galogenlanganda yon zang'irning α - uglerodi bilan bog'langan vodorod atomlari galogenga oson almashinadi:



Bromning selektivligi katta bo'lganligi uchun etilbenzol bromlanganda bitta mahsulot hosil bo'ladi:



Benzol erkin radikallarining toq elektronlari tutashishi tufayli halqalar delokallashgan. Shu bois ular barqaror va oson hosil bo'ladi:



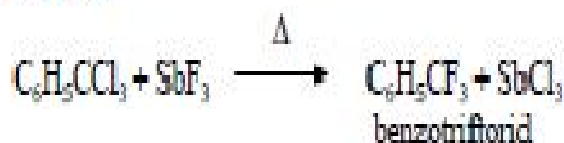
2. Xlormetillash (Blanc reaksiyasi). ZnCl_2 ishtirokida arenlar formaldegid va vodorod xloridi bilan reaksiyaga kirishganida yadro vodorodi xlormetil $-\text{CH}_2\text{Cl}$ guruhiga almashinadi:



3. Toluol va CCl_4 dan olish (Yu.A. Oldakon):



4. Alkilarenlar yon zanjirini fluorlash uchun tegishli xloridlarga SbF_3 , AgF ta'sir ettiriladi:



5. Aromatik spirtlardan olish:



Fizikaviy xossalari

Benzol qatorining galogenli hosilalari – suvda erimaydigan og'ir suyuqlik yoki kristall moddalardir. Arilgalogenidlar kuchsiz aromatik hidga, arilalkilgalogenidlar esa ko'zdan yosh oqizuvchi o'siga xos hidga ega. (4- jadval).

Benzol qatori galogenli hosilalarining fizikaviy doimiyliklari 4- jadval

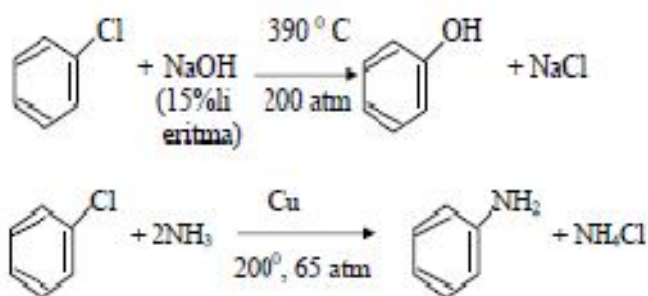
Nomi	Suyuqlanish harorati $^\circ\text{C}$	Qaynash harorati $^\circ\text{C}$	Zichligi
Ftorbenzol	- 39,2	85,2	1,024
Xlorbenzol	- 45,2	132,2	1,106
Brombenzol	- 30,6	156,2	1,495
Iodbenzol	- 31,6	185,5	1,831
Benzil xloridi	- 43,0	179	1,1026 (18°C)
Benzil bromidi	- 4,0	198	1,4380 (22°C)
Benziliden xlorid	- 16,0	207	1,2557 (14°C)
Benzotrixlorid	- 22,0	214,0	1,3803

Kimyoviy xossalari

Galogenning umumlashmagan elektron jufti yadroning p - elektronlari bilan P - p tutashish hosil qilganligi tufayli arilgalogenlarning uglerod – galogen bog`i galogen – alkanlar uglerod – galogen bog`idan qisqa va mustahkam, galogen esa inert.

Shu bois galogenalkanlar reaksiyaga kirishadigan sharoitlarda arilgalogenidlar o`yuvchi natriy, ammiak, kumush tuzlari, natriy alkogolyatlari, sianid kislota tuzlari yoki natriy sulfidi singari nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Xlor va brombenzollar o`yuvchi ishqorlar bilan 300 C va undan yuqori haroratda, ammiak bilan esa 200 C da, mis yoki bir valentli mis tuzlari katalizatorligida reaksiyaga kirishadi. Masalan, fenol va anilin sanoat miqyosida xlorbenzoldan quyidagicha olinadi:

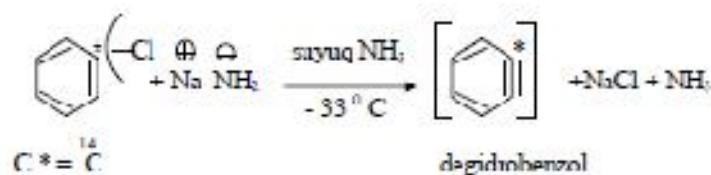


Iodarenlar boshqa galogenlarga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi:

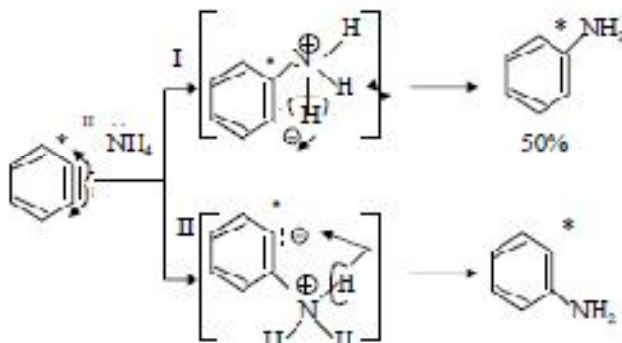
Arilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari turli mexanizmlarda boradi.

Ajralish – birikish – (arin) mexanizmi. Faollashmagan (*o*- va *p*- holatlarda elektronoaktseptor guruhlari yo`q ) arilgalogenidlar kuchli nukleofil reagentlar bilan ikki bosqichli ajralish – birikish (arin mexanizmi bo`yicha) reaksiyasiga kirishadi.

I (ajralish) bosqichida kuchli nukleofil reagent ta`sirida arilgalogeniddan vodorod galogenid ajralib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli bo`lgan oraliq mahsulot (intermediat) – degidrobenzol (benzoin) hosil boladi.

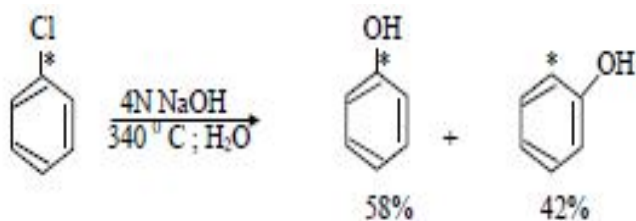


II (birikish) bosqichida degidrobenzolga nukleofil reagent birikadi:

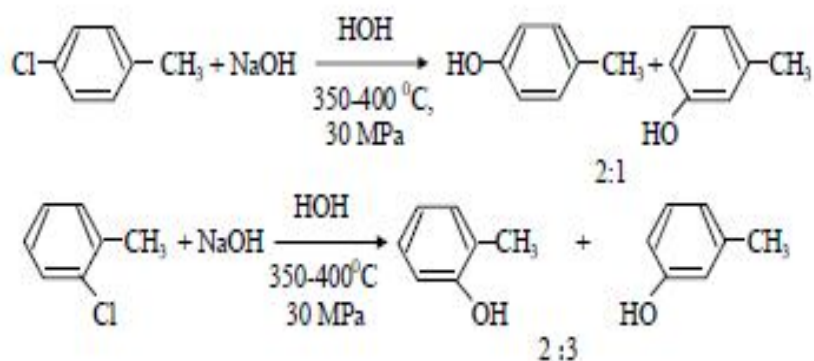


Quyidagi misollar arin mexanizmini isbotlaydi:

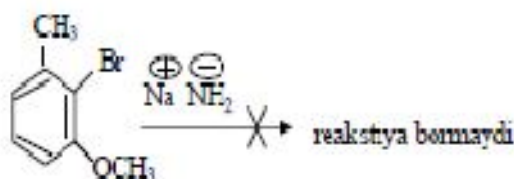
a) sanoatda xlorbenzoldan fenol olish jarayoni ham degidrobenzol bosqichi orqali boradi:



b) *p*- Xlortoluolni o'yuvchi natriyning suvdagi 15 % li eritmasi bilan bosim ostida qizdirganda para- va meta- krezollarning 2:1 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi. Shunday sharoitda *o*-xlortoluoldan esa orto- va meta – krezollarning 2:3 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi :

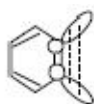


v) 2,6- dialmashigan galogen benzollardan degidrobenzol hosil bo'la olmaydi. Shu bois 2 – brom – 3 – metoksitoluolning bromi aminoguruhga almashinmaydi :



Demak, galogenga nisbatan orto – holatlarda ajraladigan vodorod bo'lmasa degidrobenzol hosil bo'lmaydi.

Degidrobenzol “uch bog'i” ning ikkinchi “p - bog'i” ikkita qo'shni uglerod atomlari sp^2 – orbitalining yon tomonida qoplanishida hosil bo'ladi. Bu sp^2 – orbitallar bir – biridan uzoqda joylashganligi sababli ularning qoplanish sohasi kichik. Shu bois hosil bo'ladigan ikkinchi “p - bog' “ odatdagi p – bogdan taxminan ikki marta kuchsiz.

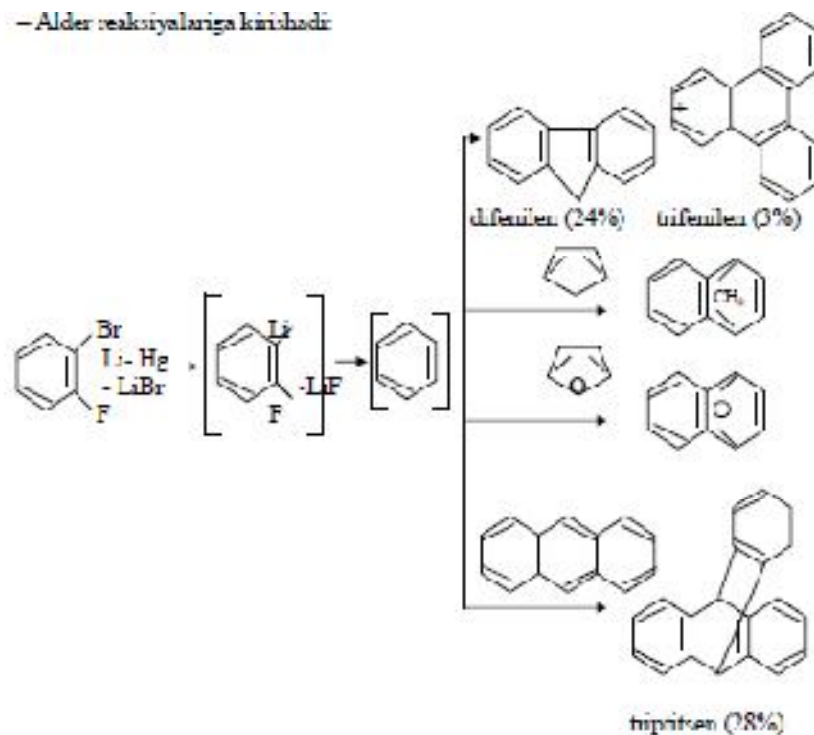


Degidrobenzol “uch bog'i” ning ikkinchi “p - bog'i” hosil bo'lishida sp^2 – orbitallarning qoplanish sohasi

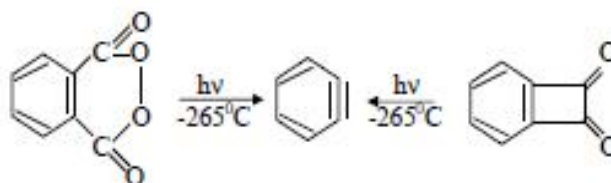
Degidrobenzol “uch bog'i” ning ikkinchi “p - bog'i “ hosil bo'lishida sp^2 – orbitallarning qoplanish sohasi Degidrobenzol birikish reaksiyalariga “uch bog'i” ning ikkinchi “p - bog'i “ hisobiga kirishadi.

1 – brom – 2 – fluorbenzolga litiy amalgamasini ta'sir ettirganda hosil bo'ladigan degidrobenzol dimer (difenilen) va trimer (trifenilen) ga aylanadi. Agar shu reaksiya siklopentadien – 1,3 va furan kabi faol diyenlar bilan yoki antratsen ishtirokida olib borilsa, hosil bo'ladigan degidrobenzol faol diyenofil sifatida Dil's – Alder reaksiyalariga kirishadi:

- Alder reaksiyalariga kirishadi



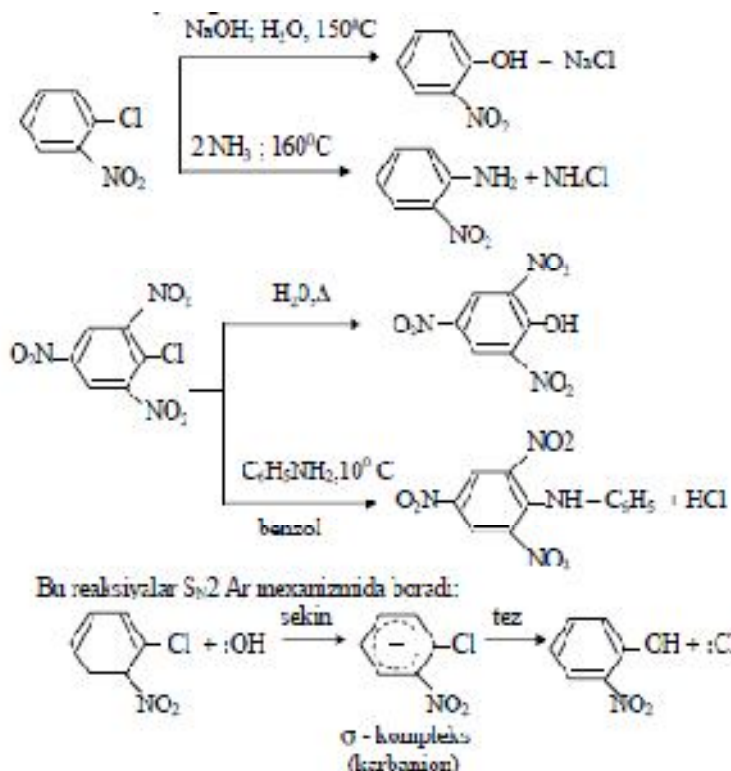
1973 – yilda ftaloilperoksid yoki benzsiklobuten – 1,2 – dion qattiq argon matritsasi -2650C da fotoliz qilinganida degidrobenzol individual birikma sifatida hosil bo'lishi aniqlandi. U -230 0 C da furanga oson birikadi.



Birikish – ajralish bimolekulyar mexanizmi ($SN 2 Ar$)

Yadrosida galogenga nisbatan orto- va para- holatlarda joylashgan bitta, ikkita yoki uchta kuchli elektronoaktseptor o'rinbosarlar (-NO₂, -NO₃, -N₂COOH, -CHO, -CN, -SO₃H va hokazo) bor arilgalogenidlar faollangan arilgalogenidlar deyiladi.

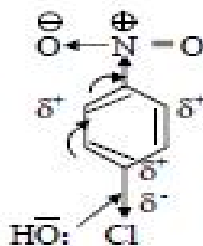
Faollanganarilgalogenidlarning galogen atomi harakatchan bo'lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi :



I (birikish) bosqichida hosil bo'ladigan manfiy zaryadli s – kompleks (karbanion) aromatik qatorda boradigan elektrofil almashinish reaksiyalarida hosil bo'ladigan s - kompleks (karbanion) ning anionli analogidir. Karbanionda 6 ta elektron 5 ta uglerod atomi maydonida boladi. Manfiy zaryadli s – komplekslarga nisbatan beqaror bo'lsa-da, ba`zan ularni reaksiyon massadan ajratib olish mumkin.

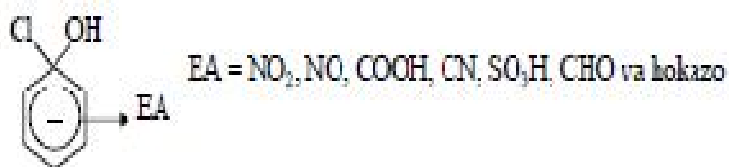
SN2 Ar reaksiyalarida elektronoaktseptor guruhlarining roli

Reaksiyaga kirishmagan molekulada galogen (xlor) va elektronoaktseptor (NO_2) guruh ta'sirida benzol halqasi p - elektron zichligining simmetriyasi buziladi (statik omil) :

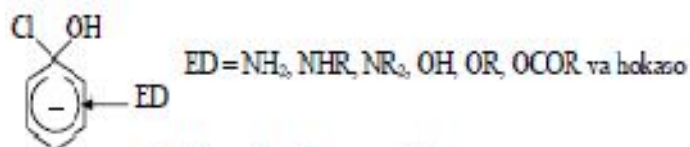


Nitroguruhning M – mezomer effekti va xlorning I – effekti tufayli xlor bilan bog'langan uglerod atomida qisman musbat zaryadning miqdori oshadi. Natijada bu atomning elektrofilligi oshadi va u hujum qiluvchi anion bilan oson reaksiyaga kirishadi.

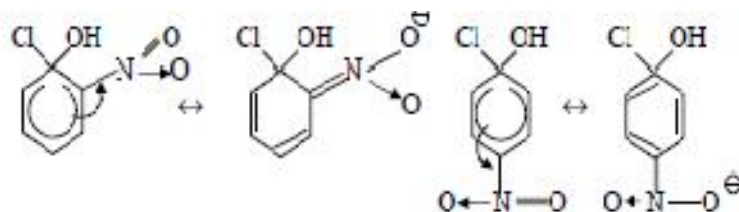
O`rinbosarning tabiatiga qarab reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan manfiy zaryadli p - kompleks (karbanion) ning barqarorligi o`zgaradi (dinamik ta'sir) . Elektronlarni tortuvchi elektronoaktseptor guruhlar (EA) karbanion manfiy zaryadini neytrallaydi, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini tezlashtiradi:



Elektronlarni beruvchi elektronodonor guruhlar (ED) karbanion manfiy zaryadini oshirib, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini sekinlashtiradi:

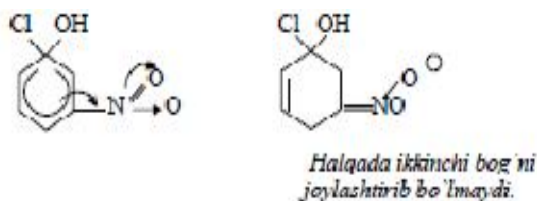


Elektronoaktseptor o`rinbosarlar galogenga nisbatan orto – va para – holatlariga kiritilgandagina galogenning harakatchanligi keskin ortadi. Tutashish tufayli manfiy s- kompleks barqarorlashadi:



Orto – va para – holatlardagi nitroguruh yoki boshqa elektronoaktseptor o`rinbosar s - kompleks manfiy zaryadini aromatik yadrodan tortib, uni barqaror qiladi. Demak nitroguruh tutashish tufayli s - kompleks manfiy zaryadini delokallashtirishda ishtirok etadi.

Nitroguruh meta – holatda bo`lganida s - kompleks manfiy zaryadini delokallashtirishda ishtirok qila olmaydi:

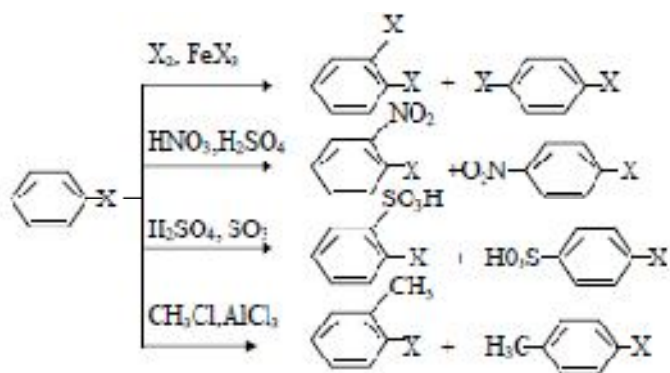


Halqada ikkinchi bog`ni joylashtirib bo`lmaydi.

B. Elektrofил almashinish reaksiyalari

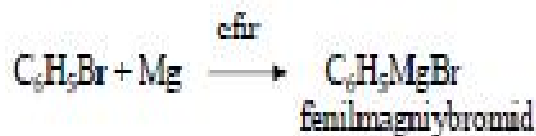
Galogen atomlari benzol yadrosining elektron zichligini kamaytirib, orto – va para – holatlarga yo`naltiradi (64 – bet).

Shu bois arilgalogenidlar elektrofил almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin kirishadi:

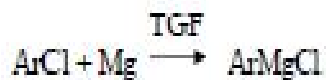


V. Metallorganik birikmalarning olinishi

Grinyar reaktivlari arilbromid yoki ariliodid bilan magniydan oson hosil bo`ladi:



Arilmagniyxloridlar quyidagicha olinadi:

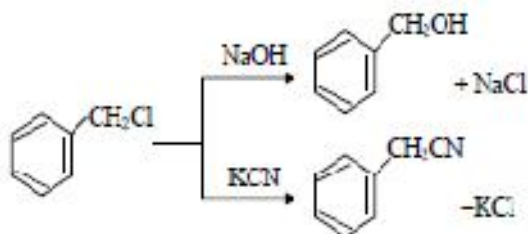


Litiyning arilli hosilalari xlor – yoki bromarenlarga litiyni to`g`ridan – to`g`ri ta`sir ettirish bilan olinadi:



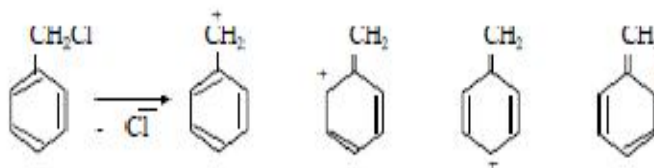
Aralkilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari

Yon zanjridagi galogen nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi:



Benzil galogenidlar galogenalkanlarga nisbatan ham faol bo`lib reaksiyaga kirishishi qobiliyati jihatidan allil galogenidlarga o`xshaydi. Benzil galogenidlardagi uglerod – galogen bog`i arilgalogenidlardagi uglerod – galogen bog`i singari mustahkam emas. Masalan, C – Br bog`ining dissotsilanish energiyasi brombenzolda 71 kkal / mol, etilbromidda 65 kkal / mol, benzilbromidda 51 kkal / mol, allilbromidda 46 kkal / mol ga eng.

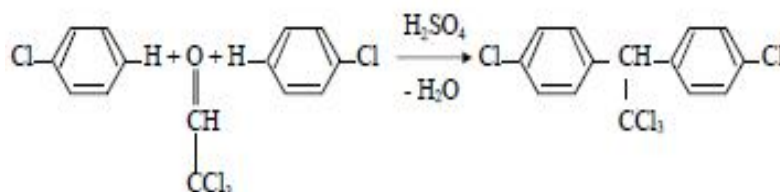
Benzilgalogenidlarning SN1 – reaksiyalariga oson kirishish qobiliyati hosil bo'ladigan benzil kationining barqarorligi bilan tushuntiriladi. Bu kationda musbat zaryad orto – va para – holatlarda delokallashgani bois u barqaror va oson hosil bo'ladi:



Muhim vakillari

Xlorbenzol - 1320 C da qaynaydigan o'ziga xos hidli suyuqlik. U sanoatda benzolni temir ishtirokida xlorlash bilan olinadi. Xlorbenzol erituvchi sifatida, organik sintezda (fenol, anilin, nitroxlorbenzollar, bo'yoqlar olishda) xom ashyo sifatida ishlatiladi.

4,41 – Dixelordifeniltri-xlorometilmetan (DDT) - 108 – 109 0 C da suyuqlanadigan , organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U kontsentrangan sulfat kislotasi ishtirokida xlorbenzol va tri-xlorosirka aldegid (xloral) dan olinadi:



DDT kuchli ta'sir qiluvchi insektitsid bo'lib, uzoq yillar davomida zararli hasharotlarga qarshi kurashishda keng qo'llanilgan. U tuproqda, o'simliklarda, hayvonlar organizmida, sut mahsulotlarida to'planib, surunkali zararlanishga olib keladi. Shu bois DDT hozirgi kunda keng qo'llanilmaydi.

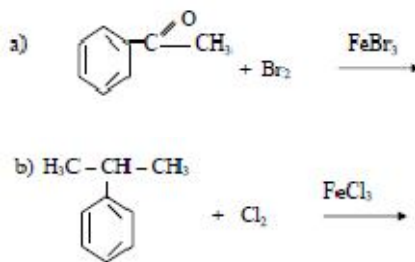
Benzil xloridi – 1790 C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik. U benzoy kislotaning murakkab efirlarini va benzil spirtini olishda ishlatiladi.

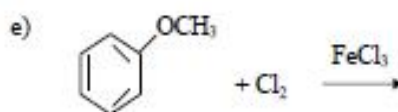
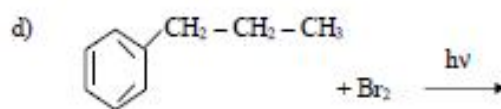
Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

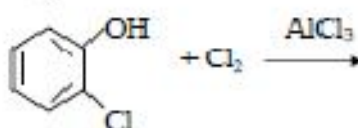
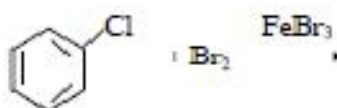
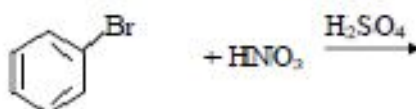
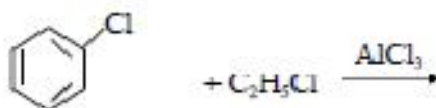
- a) *p* – brombenzilxlorid b) *m* – iodbenzolsulfokislota
- d) *p* – brombenzilidenxlorid e) 1 – brom – 2 feniletan

2. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkasing:

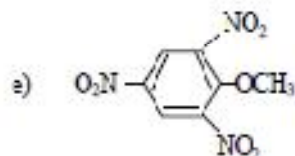
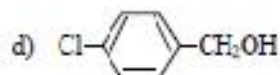
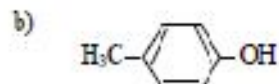
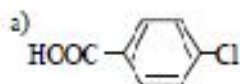




3) Quyidagi elektrofil almashinish reaksiyalarini oxirigacha yetkasing:



4) Benzol va boshqa reagentlardan foydalanib quyidagi birikmalarni sintez qiling:

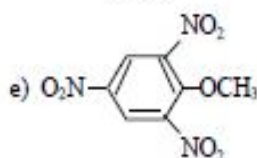
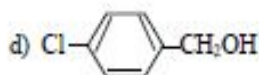
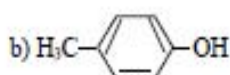
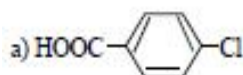


5. Quyidagi birikmalarni sintez qilish sxemalarini tuzing:

a) *p* – nitroxlорbenzolni; b) *m* – nitroxlорbenzolni;

d) *m* – xlorbenzotriхloridni; e) 2,5 - dixlornitrobenzolni .

6. Quyidagi reaksiyalar oraliq va oxirgi mahsulotlari tuzilish formulalarini yozing:

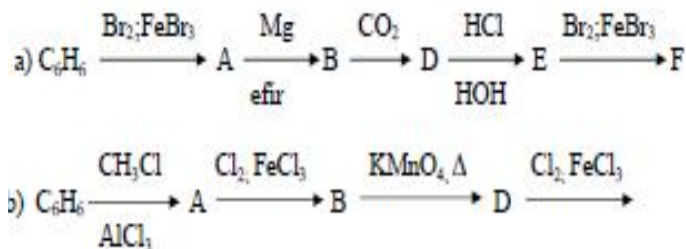


7. Quyidagi birikmalarni sintez qilish sxemasini tuzing :

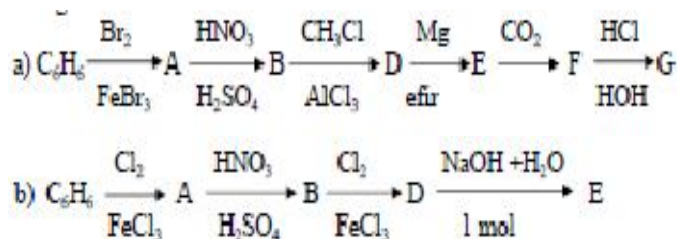
a) *p*-nitroxlорbenzolni; b) *m*-nitroxlорbenzolni;

d) m-xlorbenzotriksloridni ; e) 2,5-dixloronitrobenzolni

8. Quyidagi reaksiyalar oraliq va oxirgi mahsulotlari tuzilish formulalarini yozing



9. Quyidagi reaksiyalar oraliq va oxirgi mahsulotlari tuzilish formulalarini yozing



10. Quyidagi birikmalarning gidroliz reaksiyalari sxemalarini yozing :

a) *p*-bromtoluolning ; b) 2,4-dinitrobrombenzolning ;

d) 1-brom-1-fenilpropaning,

Qaysi birikmaning gidrolizi oson boradi ?

11. *SE2* Ar reaksiyalarda galogen orto- va para- orientant bo'la turib, nega benzol yadrosi faolligini kamaytiradi ?

22. BENZOL QATORI SULFOKISLOTALARI

Benzol qatori sulfokislotalarining tuzilishi, nomlanishi, olinish usullari, xossalari, hosilalari (xlorangidridlari, murakkab efirlari, amidlari, xloramidlari) va muhim xossalari.

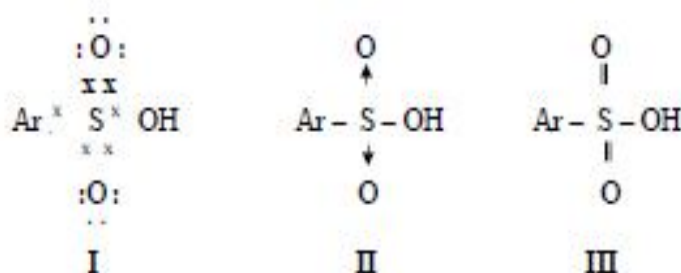
Diarilsulfonlar, arensulfin kislotalar va diarilsulfidlar haqida tushuncha.

Savol va mashqlar.

Benzol qatori sulfokislotalari halqasida yoki yon zanjirida bir yoki bir necha sulfoguruh SO_3H saqlagan birikmalardir.

Tuzilishi

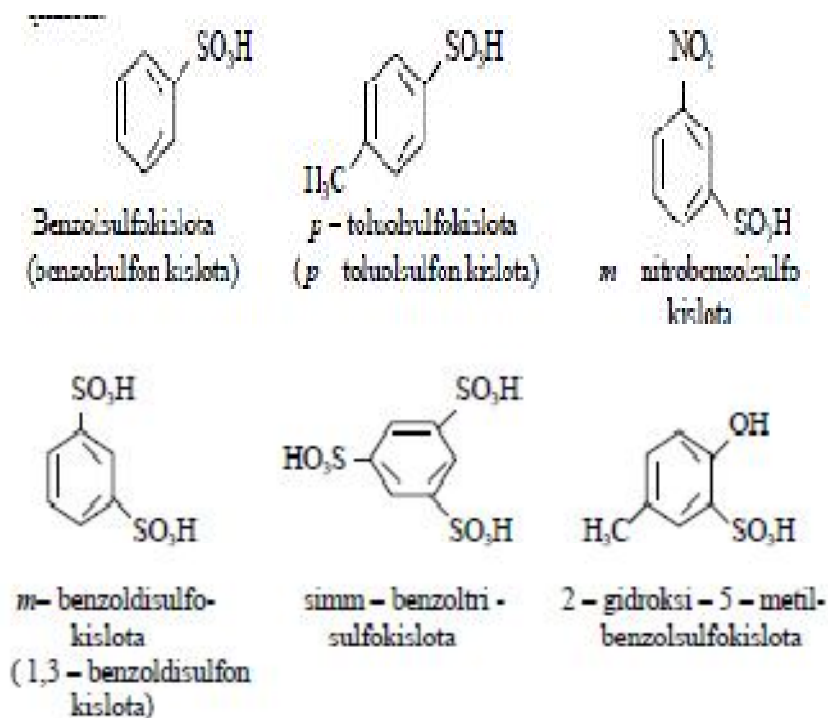
Oktet formulasiga ko'ra sulfoguruhda ikkita kovalent va ikkita semipolyar bog' bor. Semipolyar bog'lar faqat oltingugurt atomining elektronlari ishtirokida hosil bo'ladi (I,II). Lekin sulfokislotalar uchun oltita kovalent (ikkita oddiy va ikkita qo'sh) bog'ga ega formula (III) ham ishlatilishi mumkin. Chunki oltingugurt atomlari bo'sh 3d orbitallarga ega bo'lib, ularda ham elektronlar joylashishi mumkin.



Oltingugurt atomining haqiqiy holati II va III formulalar oralig'idagi bir holatdir.

Nomlanishi

Benzol qatori sulfokislotalarining nomlari aromatik birikma nomiga **sulfokislota** (sistematik nomenklaturada sulfon kislota) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



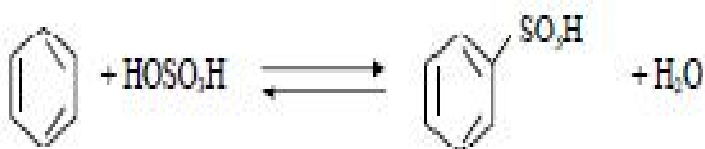
Olinish usullari

Benzol qatori sulfokislotalari arenlar yoki ularning hosilalarini sulfolash bilan olinadi:

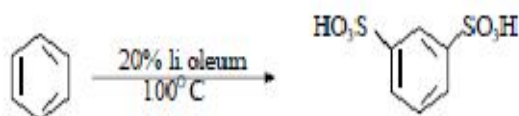


Sulfolovchi reagentlar sifatida 98 – 100 % li sulfat kislota (monogidrat), 92 – 94 % li sulfat kislota (kuporos moyi), 20% dan 60% gacha sulfat angidridi bor oleum, SO_3 ning SO_2 va metilen xlorididagi eritmalari, xlorosulfon kislota (sulfat kislotaning monoxlorangidridi) ClSO_3H ishlatiladi.

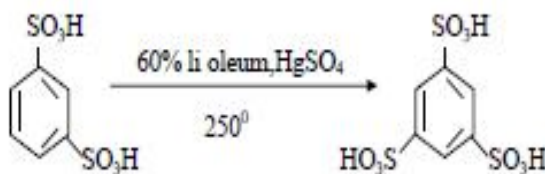
Arenlar kontsentrlangan sulfat kislota yoki oleum ta'sirida oson sulfolanadi. Masalan, benzolni 92 – 94 % li sulfat kislota bilan 40 – 50 °C da qizdirganda 90 – 96 % unum bilan benzolsulfokislota hosil bo'ladi:



Sulfoguruh halqaga ikkinchi sulfoguruhning kiritilish tezligini 10^4 marta kamaytiradi. Shu bois *m* – benzoldisulfokislotalarni olish uchun benzol mo'l olingan 20% li oleum bilan 100 °C da yoki 60% li oleum bilan 60 – 80 °C da qizdiriladi:

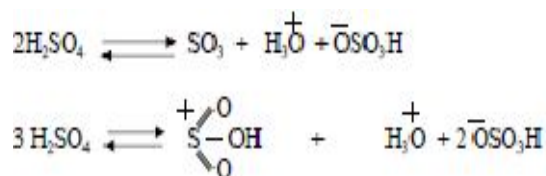


m – benzoldisulfokislota 1,3,5 – trisulfokislota gacha sulfolash simob sulfati ishtirokida 60% li oleum bilan 250 °C da amalga oshiriladi:

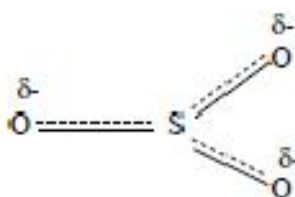


Sulfolash mexanizmi borasida yagona fikr yo'q, chunki u nitrolash va galogenlash mexanizmlaridek yaxshi o'rganilmagan.

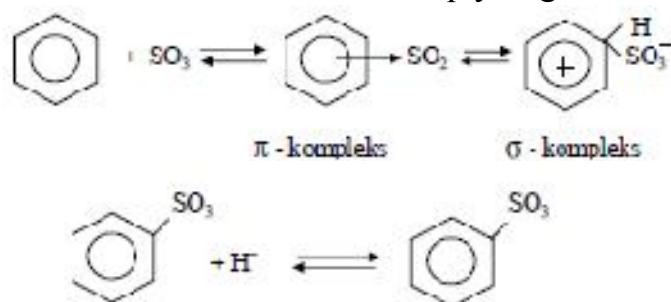
Sulfolovchi reagent sifatida 100% li yoki kontsentrangan sulfat kislota ishlatilganda molekulalarning ozaro ta'sirlashuvidan faol elektrofil zarrachalar – sulfat angidridi va gidrosulfoniy kationi hosil bo'ladi:



Tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda asosiy sulfolovchi agent SO_3 dir. Reaksiyaga kirishish qobiliyati sulfat kislotaga nisbatan kuchli bo'lgan SO_3 molekulasida oltingugurt atomi qisman musbat zaryadlangan:

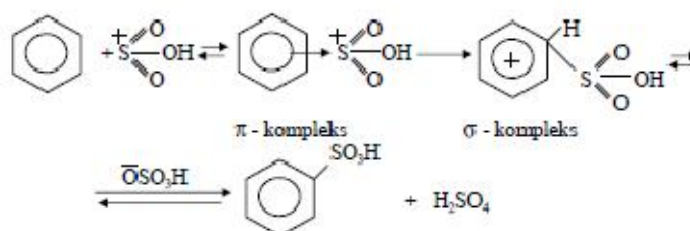


Benzolni SO_3 bilan sulfolash mexanizmi quyidagicha:

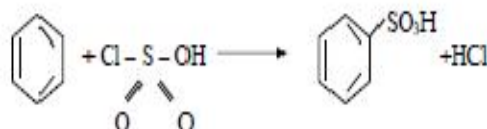


SO_3 bilan sulfolashda hosil bo'lgan σ - kompleks boshqa SE_2 – reaksiyalaridagidek σ - kompleks kation emas, balki qutbli aniondir.

Benzolni gidrosulfoniykationi bilan sulfolash quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



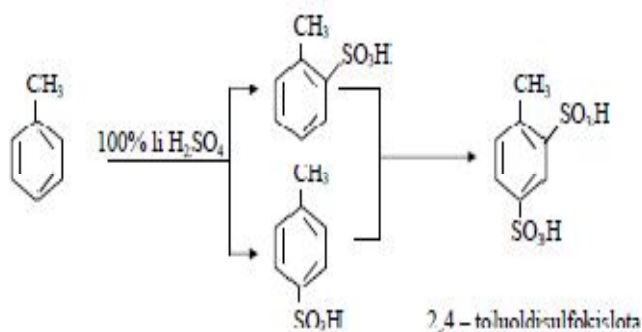
Sulfat angidridi va vodorod xlorididan olinadigan xlorsulfon kislota arenlarni samarali sulfolovchi reagent hisoblanadi:



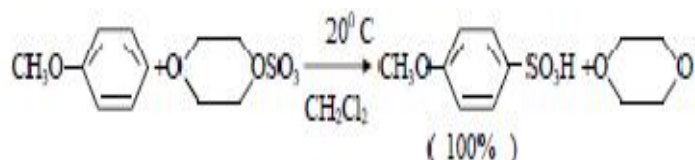
Arenlar tionil xloridi ishtirokida xona haroratida sulfolanadi (Bredli, 1960–y):



Toluol benzolga nisbatan oson sulfolanadi:



Yadrosida elektronodonor o`rinbosarlar saqlagan aromatik birikmalarni sulfolashda sulfat angidridining piridin yoki dioksan bilan kompleksidan foydalaniladi:



Kimyoviy xossalari

Benzol qatori sulfokislotalari suvda yaxshi eriydigan, rangsiz, gigroskopik kristall moddalardir. Ular suvdagi eritmalarida to`la ionlangan bo`ladi:



Tuzlar hosil qilishi. Arensulfokislotalar kuchli kislotalar (benzolsulfokislota uchun $\text{pK} \cong 0,4$) bo`lib, ishqoriy va ishqoriy – yer metallar gidroksidlari bilan tuz (sulfonat) lar hosil qiladi:

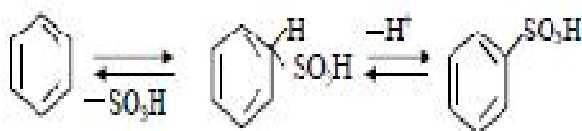


Tegishli sulfatlardan farqli o`laroq kaltsiy, bariy, va qo`rg`oshin (II) sulfonatlar suvda yaxshi eriydi.

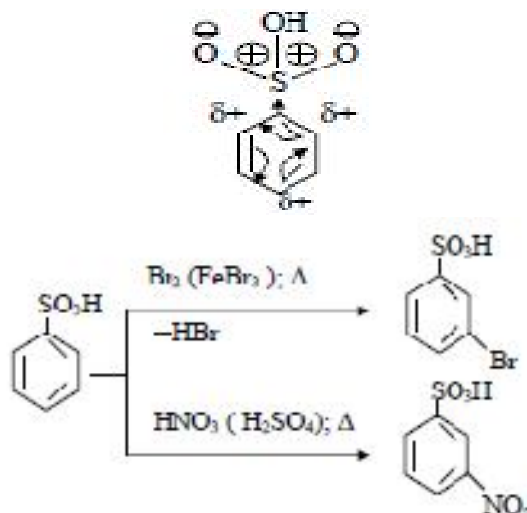
Desulfolanishi (gidrolizi). Arensulfokislotalarning gidrolizi arenlarni sulfat kislota bilan sulfolash reaksiyasiga teskari bo`lgan reaksiyadir:



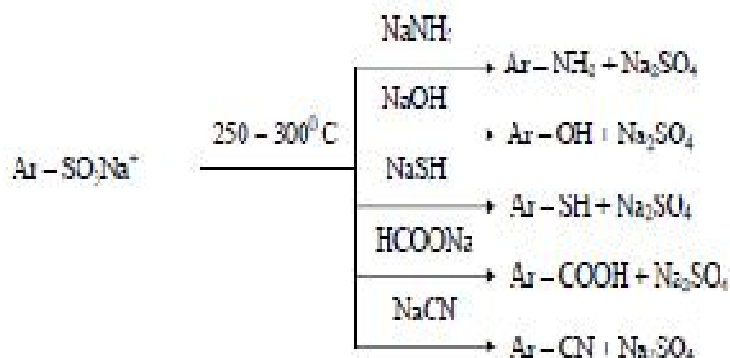
Bu reaksiyada sulfoguruh protonga elektrofil almashinadi. Sulfat kislota bilan sulfolaganda ham, arensulfokislotalarning gidrolizida ham bir xil σ -kompleks hosil bo`ladi.  $\sigma$ - Kompleksdan gidrosulfoniy kationi ajralganda aromatik uglevodorod, proton ajralganda esa arensulfokislota hosil bo`ladi:



Elektrofil almashinish reaksiyalari. Sulfoguruh aromatik yadro electron buluti zichligini kamaytiradi va elektrofil almashinishni qiyinlashtirib, o`rinbosarni meta – holatga yonaltiradi:



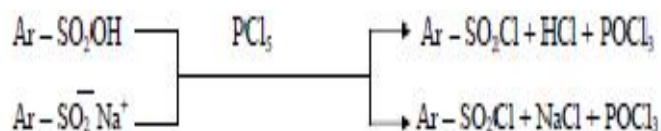
Nukleofil almashinish reaksiyalari. Sulfokislotalarda aromatik yadroning qisman musbat zaryadlanganligi nukleofil reagent hujumini va sulfoguruhning sulfit – ion holiday ajralishini osonlashtiradi:



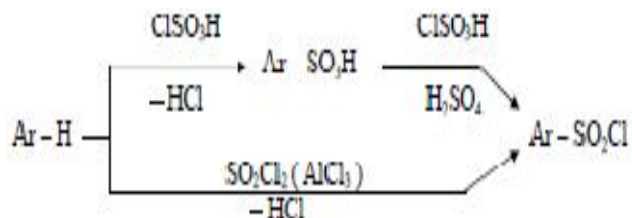
Arensulfokislotalarning hosilalari

Arensulfokislotalar karbon kislotalar singari galogenangidridlar, amidlar va murakkab efirlarni hosil qiladi. Bu hosilalarning olinishi karbon kislotalar hosilalarining olinishiga o`xshaydi.

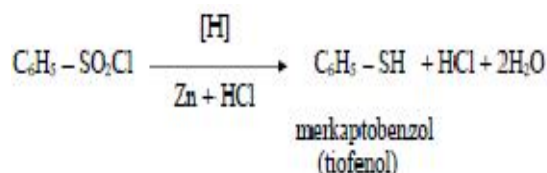
Arensulfoxloridlar arensulfokislotalar yoki ularning natriyli tuzlari va fosfor pentaxloriddan olinadi:



Arenlarga mo`l xlorsulfon kislota yoki  $\text{AlCl}_3$  ishtirokida sulfuril xlorid ta`sir etganda ham arensulfoxloridlar hosil bo`ladi:

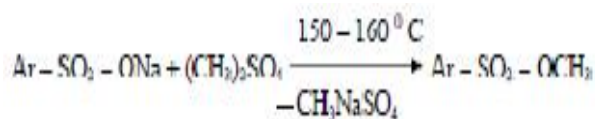


Arensulfoxloridlar elektrofil xossalarni yaqqol namoyon qiladi va turli nukleofillar bilan reaksiyalarga oson kirishadi. Ularni qaytarganda arentiollar (tiofenollar) hosil bo`ladi:



Arensulfoxloridlar arensulfokislotalarning murakkab efirlari, amidlari, gidrazidlari va boshqa hosilalarini sintez qilishda ishlatiladi:

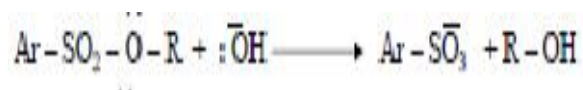
Arensulfokislotalarning murakkab efirlari arensulfokislota qattiq natriyli tuzini dimetil – yoki dietilsulfat bilan qizdirish, shuningdek, sulfoxloridga spirt yoki alkogolyatni ta`sir ettirish bilan olinadi:



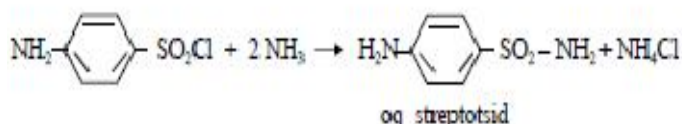
Arensulfokislotalarning murakkab efirlari – suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular spirtlar, fenollar, karbon kislotalar va aminlarni yaxshi alkillovchi agentlar sifatida ishlatiladi:



Arensulfokislotalar murakkab efirlarini ishqorlar ta`sirida gidroliz qilinganda O – alkil bog`i uziladi:

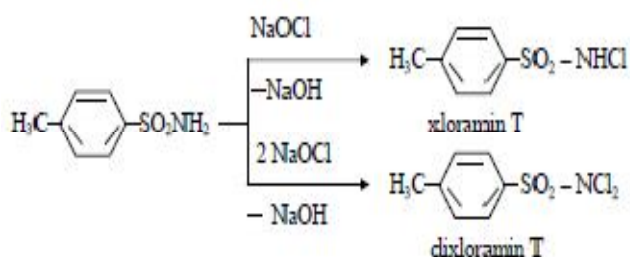


Arensulfokislotalarning **amidlari** (arensulfamidlar) ni olish uchun arensulfoxloridlarga ammiak, birlamchi yoki ikkilamchi amin ta'sir ettiriladi:



Arensulfamidlar – rangsiz kristall moddalardir. Ular karbon kislotalarning amidlariga nisbatan sekin gidrolizlanadi.

Arensulfamidlar natriy gipoxlorit bilan reaksiyaga kirishganda amid guruhining vodorod atomlari xlorga almashinadi va arensulfokislotalarning xloramidlari (xloraminlar) hosil bo`ladi:



Benzolsulfodixloramid (dixloramin B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}_2$ xloramin T ning natriyli tuzi $p-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}-\text{ClNa}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ va boshqa xloramidlar samarali antiseptiklar sifatida ishlatiladi. Xloraminlarning ta'siri ular gidrolizlanganda gipoxlorit kislotaning hosil bo`lishiga asoslangan.

Muhim vakillari

Benzolsulfokislota – suvda va spirtida yaxshi eriydigan, 171-172^o C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning natriyli tuzi fenol olishda ishlatiladi.

p-Toluolsulfokislota – 104^o C da suyuqlanadigan, suvda juda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U toluolni sulfolash yoki n-toluolsulfoxloridni gidrolizlash bilan olinadi. Ko`p organik erituvchilarda eriganligi bois u organik reaksiyalarda kislotali katalizator sifatida ishlatiladi.

p-Toluolsulfoxlorid (tozilxlorid) tozil guruhini kiritishda qo`llaniladi.

Benzolsulfoxlorid – 251.5^o C da qaynaydigan og`ir suyuqlik. U turli organik

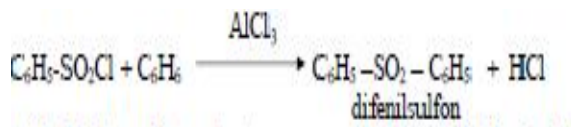
birikma va dori preparatlarini sintez qilishda ishlatiladi.

Alkil-*p*-toluolsulfonatlar (tozilatlar) – $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR-}$ suvda erimaydigan kristall moddalar. Ular ishqor ishtirokida tozilxlorid va alkanollardan olinadi. Tozilatlar alkillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

***p*-Toluolsulfamid** $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ – 138^o C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U xloraminlar olishda ishlatiladi. Yon zanjirida 12 tadan 16 tagacha uglerod atomi bor alkilbenzolsulfokislotalarning natriyli tuzlari sirt-faol moddalar va sintetik yuvish vositalari sifatida ishlatiladi. Ularni sintez qilish uchun benzol n-alkanlar aralashmasini radikal xlorlab olinadigan xloralkanlar aralashmasi bilan alkillanadi.

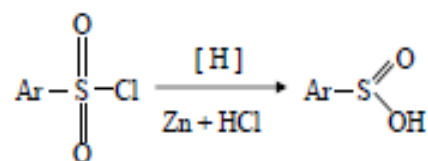
Diarilsulfonlar, arensulfin kislotalar, diarilsulfidlar

Arensulfoxloridlar alyuminiy xloridi ishtirokida aromatik uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishganda *diarilsulfonlar* hosil bo'ladi :

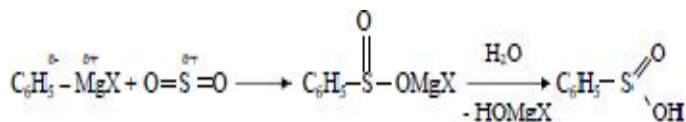


Diarilsulfonlar – kimyoviy inert va termik barqaror birikmalardir. Sulfon guruhi kuchli elektronoaktseptor xossalarga ega metaorientant bo'lib, elektrofil almashinish reaksiyalarida benzol halqalari faolligini pasaytiradi.

Arensulfoxloridni rux bilan kislotali muhitda qaytarilsa ***arensulfin kislotalar*** hosil bo'ladi :

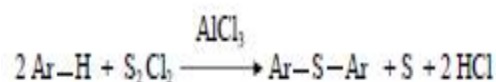


Arensulfin kislotalarni metallorganik birikmalarga SO₂ ni ta'sir ettirib ham olinadi :

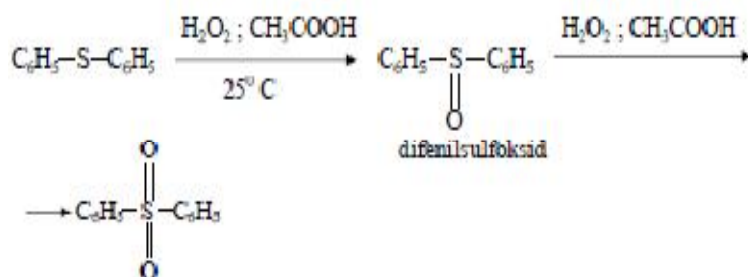


Arensulfin kislotalar karbonil birikmalarga va azometinlarga birikish xossasi bilan natriy gidrosulfitiga o'xshaydi.

Arenlar Lyuis kislotalari ishtirokida oltingugurt galogenidlari bilan reaksiyaga kirishganida **diarilsulfidlar** hosil bo'ladi :



Difenilsulfidni sirka kislotada ekvimolekulyar miqdordagi vodorod peroksidi bilan oksidlaganda difenilsulfoksid, vodorod peroksidi mo'l olinganda esa difenilsulfon hosil bo'ladi :

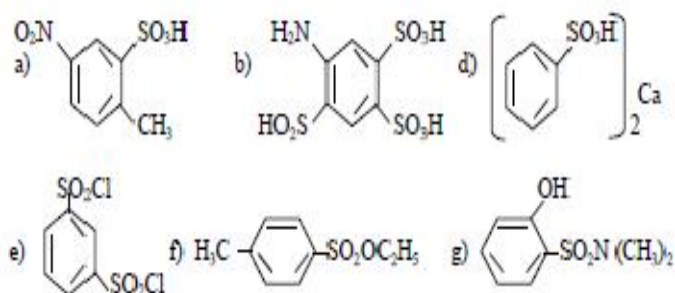


Savol va mashqlar

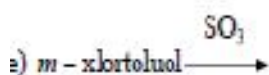
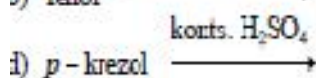
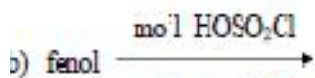
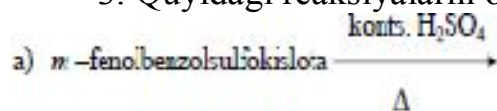
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :

- 3 – etilbenzolsulokislota ;
- natriy *m* – brombenzolsulfonat ;
- metal – *p* – toluolsulfonat (metiltozilat) ;
- nitrobenzoldisulfokislota -3.5 ;
- bariy *m* – xlorbenzolsulfonati ;
- 2 – metal – 5 – xlorbenzolsulfamid

2. Quyidagi birikmalarni nomlang :



3. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing :



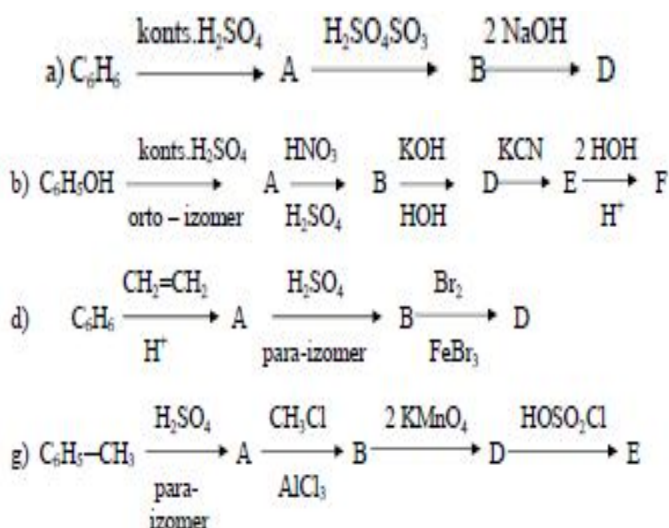
4. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qiling :

a) p -toluolsulfokislota ; b) p -xlorbenzolsulfokislota :

d) 2 – metal – 5 – nitrobenzolsulfokislota ; e) p -toluolsulfoxlorid ;

f) 3 – brom – 5 – nitrobenzolsulfokislota ;

5. Quyidagi sxemalarni to'ldiring :



6. Quyidagi birikmalarni oson sulfolanish tartibida joylashtiring :

a) etilbenzol ; b) xlorbenzol ; d) benzol ; e) m - benzoldisulfokislota ;

7. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring :

a) benzol p -toluolsulfokislota ning monoxloramidi

b) benzol benzolsulfodixloramid $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{NCl}_2$

d) p -xlornitrobenzol 2- gidroksidi-3.5-dinitrobenzolsulfokislota

e) benzolsulfokislota m – krezol

8. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing :

- a) xlorbenzol + 100% li H_2SO_4 $\xrightarrow{100^\circ\text{C}}$
- b) *p*- nitrotoluol + 20% li oleum $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$
- d) nitrobenzol + 60 % li oleum $\xrightarrow{80-100^\circ\text{C}}$
- e) 2,4 - dimetilbenzolsulfokislota + o'ta qizigan suv bug'i $\xrightarrow{\text{H}^+}$

9. Sulfolash reaksiyalari aromatik qatorda boradigan boshqa elektrofil almashinish reaksiyalaridan qanday farq qiladi ?

10. Xlorsulfon kislota bilan reaksiyaga kirishganida $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2\text{Cl}$ ni, sulfat kislota ishtirokida suv bug'i bilan haydaganda C_7H_8 ni, KOH bilan 300-350°C gacha qizdirilganda esa para-gidroksitoluolni hosil qiladigan $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang. Tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing

23.BENZOL QATORI NITROBIRIKMALARI

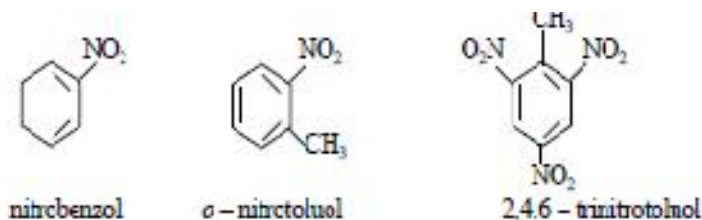
Benzol qatori nitrobirikmalarining nomlanishi, olinish usullari, fizikaviy va kimyoviy xossalari, muhim vakillari.

Savol va mashqlar

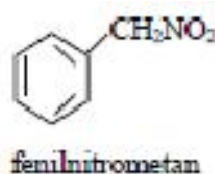
Benzol qatori nitrobirikmalari benzol yadrosida yoki yon zanjirida nitroguruh saqlagan birikmalardir.

Nomlanishi

Benzol qatori nitrobirikmalarining nomlari benzol yoki uning noalmashigan hosilasi nomiga **nitro** old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Zarur bo'lganda benzol yadrosi bilan bog'langan o'rinbosarlarning holati *o*-, *m*-, *p* bilan (ratsional nomenklaturada) yoki raqam bilan (sistematik nomenklaturada) belgilanadi :



Ba'zan benzol halqasini uglerod skeletidagi o'rinbosar deb qaraladi va un**ifenil** old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



Nitroguruh benzol halqasi uglerodi bilan bevosita bog'langan aromatik nitrobirikmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi va xushbo'y moddalar, erituvchilar va boshqa organik birikmalarni ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

Olinish usullari

Aromatik nitrobirikmalar olishning asosiy usuli – nitrolashdir :

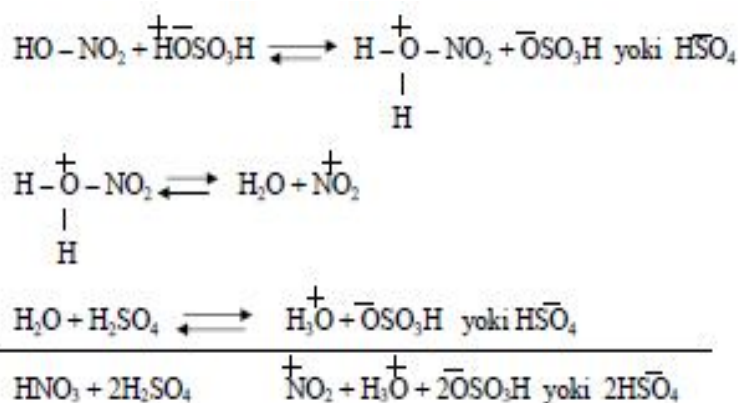


Aromatik birikma vodorodini nitroguruh bilan to'g'ridan – to'g'ri almashtirish nitrolovchi reagentlar yordamida amalga oshiriladi. Nitrolovchi reagentlar sifatida turli konsentratsiyali nitrat kislota, nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi), sulfat kislota ishtirokida ishqoriy metallarning nitratlari va azot oksidlari qo'llaniladi.

Aromatik birikmalarning laboratoriyada va sanoatda nitrolash uchun ko'pincha nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi.

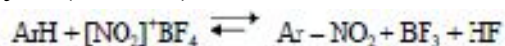
Nitrolovchi aralashma bilan aromatik birikmalarni nitrolash elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, uning mexanizmi har tomonlama o'rganilgan.

Bu reaksiyada nitroniy kationi NO_2^+ elektrofil reagent bo'lib, u nitrat va sulfat kislotalardan quyidagicha hosil bo'ladi:

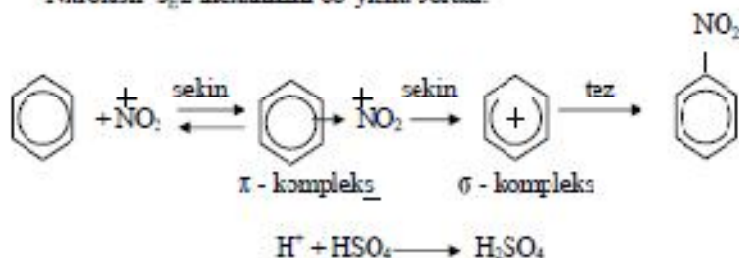


Bu reaksiyada kuchli sulfat kislota – kislota , unga nisbatan kuchsiz nitrat kislota esa asos rolini o`ynaydi.

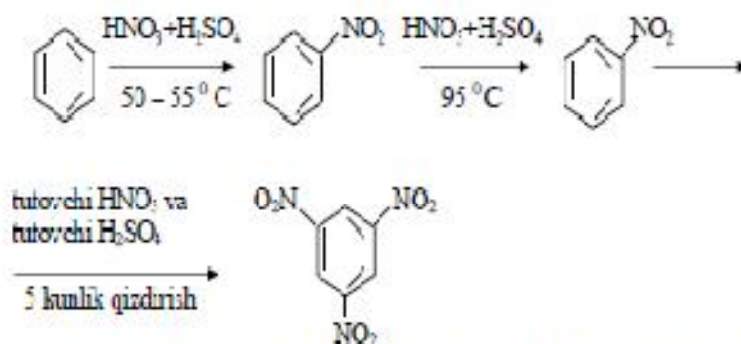
Nitroniyning ayrim barqaror tuzlari (masalan nitroniy perxlorat $[\text{NO}_2]^+\text{ClO}_4^-$, nitroniy tetraftorborat $[\text{NO}_2]^+\text{BF}_4^-$) ham nitrolovchi agentlar hisoblanadi. Ular nitrometan yoki sirka kislota muhitida aromatik birikmalarni hatto xona haroratida ham yaxshi nitrolaydi (G. Ola):



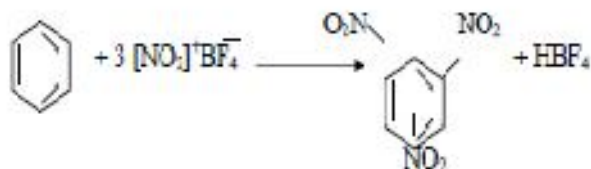
Nitrolash S_E2 mexanizmi bo`yicha boradi:



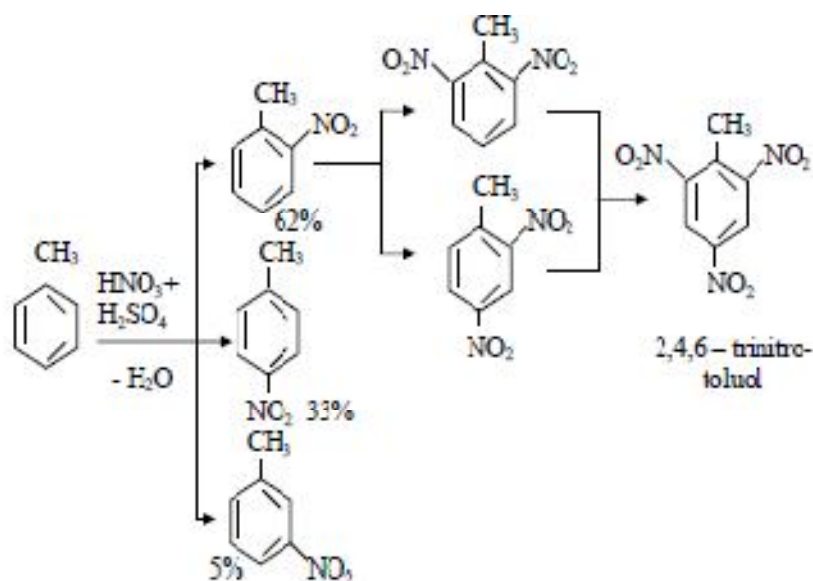
Nitroguruh benzol halqasi elektron zichligini kamaytirgani bois ikkinchi nitroguruhni kiritish yuqori haroratda kontsentrangan kislotalar ishti rokida amalga oshiririladi. Uchinchi nitroguruhni esa juda qiyinchilik bilan meta – holatga kiritish mumkin. To`rtinchi nitroguruhni esa to`g`ridan – to`g`ri kiritib bo`lmaydi.



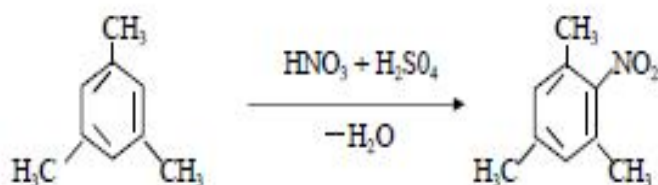
Benzolni nitroniy tetraftorborat bilan nitrolaganda 1,3,5 – trinitrobenzol hosil bo`ladi:



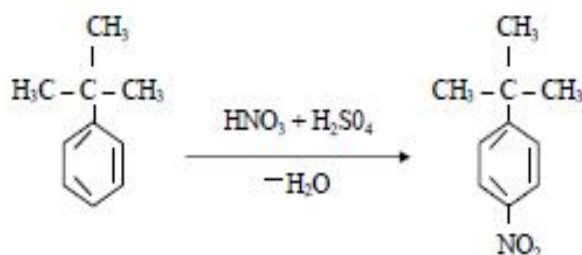
Benzolning gomologlari uning o'ziga nisbatan oson nitrolanadi. Toluolni nitrolash xona haroratida boradi:



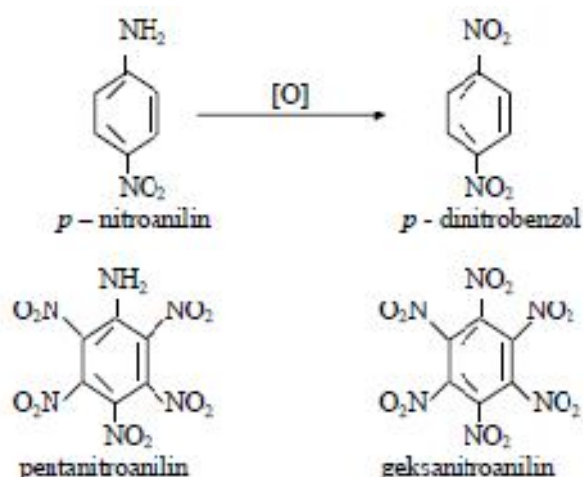
Mezitilen toluoldan ham oson nitrolanadi. Uni nitrolashda sulfat kislota o'rnida sirka kislotani ishlatga ham bo'ladi:



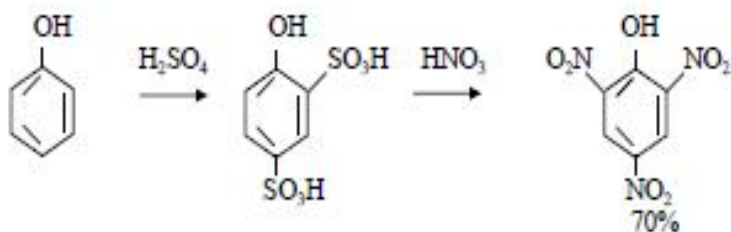
Uchlamchi butil singari katta hajmli o'rinbosarlar bor benzol gomologlarini nitrolaganda fazoviy effekt tufayli nitroguruh asosan *p* – holatni egallaydi:



2. To'g'ridan – to'g'ri nitrolash bilan olib bo'lmaydigan nitroarenlar arilaminlarni oksidlash bilan olinadi. Oksidlovchi sifatida peroksibirikmalar (masalan, peroksisulfat kislota H_2SO_4 va H_2O_2) ishlatiladi:

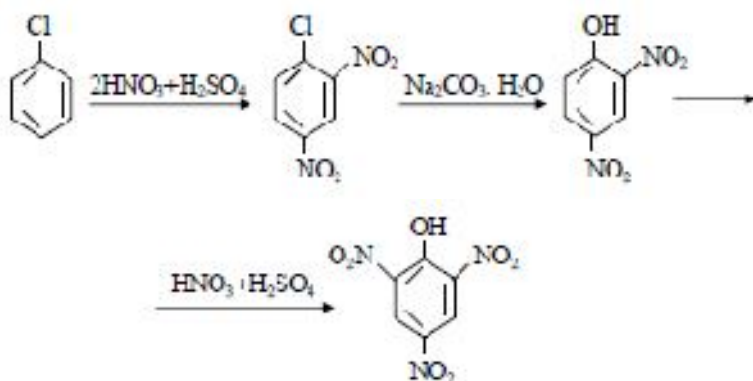


3. 2,4,6 – trinitrofenol (pikrin kislota) ni olish uchun oldin fenolni sulfolab 2,4 – fenoldisulfokislota ga aylantiriladi (sulfoguruh molekulani barqaror qiladi va uni nitrat kislota ning oksidlash ta'siridan himoya qiladi). So'ngra reaksiya massaga nitrat kislota qo'shilganda sulfoguruhlar nitroguruhlarga oson almashinadi:



Fenol nitrat kislota ning oksidlash ta'siriga behad sezgir bo'lganligidan uni nitrolab yuqori unum bilan 2,4,6 – trinitrofenolni olib bo'lmaydi.

Xlorbenzolning fenoldan arzonligi tufayli pikrin kislota ni xlorbenzoldan quyidagi sxema bilan sintez qilish iqtisodiy qulay hisoblanadi :



4. Fenolnitrometan toluolni suyultirilgan nitrat kislota bilan 100-150o C da nitrolab olinadi :



Benzil xloridga kumush nitritni ta'sir ettirib ham fenil nitrometanni olish mumkin :



Fizikaviy xossalari

Benzol qatorining nitrobirikmalari suyuq , ko'pchiligi sariq kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi

(5-jadval)

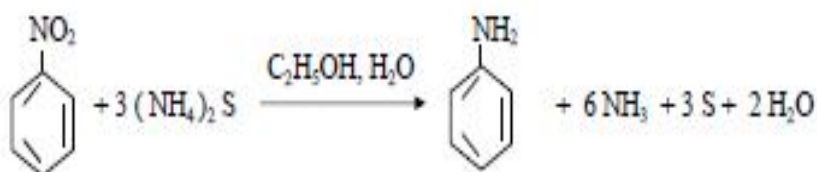
Benzol qatori nitrobirikmalarining fizikaviy doimiyligi

nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi α_{20}^{20}	Dipol momenti, benzolda, 20° C
Nitrobenzol	5.7	210.9	1.2030	3.97
1,2 – dinitrobenzol	118	319 (773 mm sim. ust. bosimda)	1.565	5.98
1,3 – dinitrobenzol	89.57	303 (770 mm sim. ust. bosimda)	1.571	3.78
1,4 - dinitrobenzol	173.5	299	1.625	0.00
2 – nitrotoluol	- 4.1	222.3	1.1630	3.69
3 – nitrotoluol	+ 15.5	231.0	1.1571	4.17
2,4,6 – trinitrotoluol	80.7	240 (portlaydi)	1.654	1.15 (15° C da)

Kimyoviy xossalari

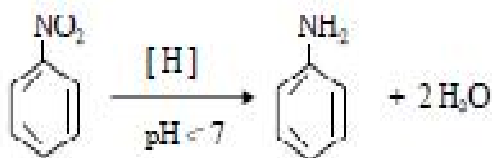
Nitroarenlar qaytarilish, elektrofil almashinish, hamda nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi.

Nitroguruhning qaytarilishi. N.N Zinin 1842 – yilda nitrobenzolni suvspirtli eritmada ammoniy sulfidi bilan qaytarib, anilinni sintez qildi :



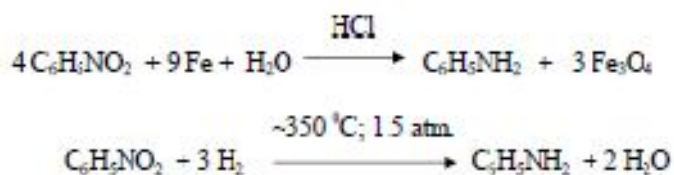
Nitroarenlarning qaytarilishida reaksiya muhitining ta'siri katta.

Nitroarenlar kislotali muhitda birdaniga aromatik aminlargacha qaytariladi :



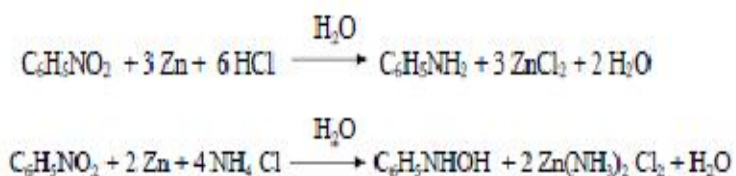
Kislotali muhitda qaytaruvchilar sifatida temir, qalay yoki rux va xlorid kislota ishlatiladi.

Sanoatda nitroarenlar temir qirindilari (arzonligi uchun) bilan xlorid kislota yoki reniy nikeli ishtirokida molekulyar vodorod bilan qaytariladi :

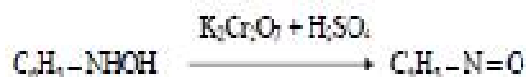


Ishqoriy muhitda qaytaruvchilar sifatida natriy gidroksidi ishtirokida ammoniy sulfidi va rux, shuningdek natriy sulfidi ishlatiladi.

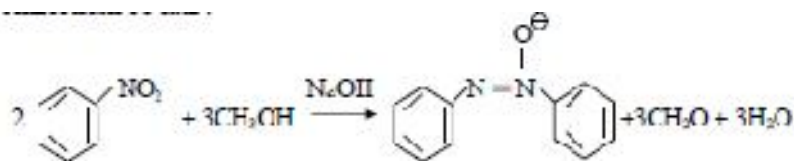
Qaytaruvchi reagentlar neytral va ishqoriy eritmalarida nitrobenzolni kislotali eritmalaridagi singari faol qaytarmaydi. Masalan, rux mo'l xlorid kislota ishtirokida nitrobenzolni anilingacha, ammoniy xloridning bufer ta'sirida esa N- fenilgidroksilamingacha qaytaradi :



Nitrobenzolni to'g'ridan – to'g'ri qaytarish bilan nitrozobenzolni olib bo'lmaydi, chunki u behad oson qaytariladi. Shu bois nitrozobenzol N – fenilgidroksilaminni oksidlash bilan olinadi :

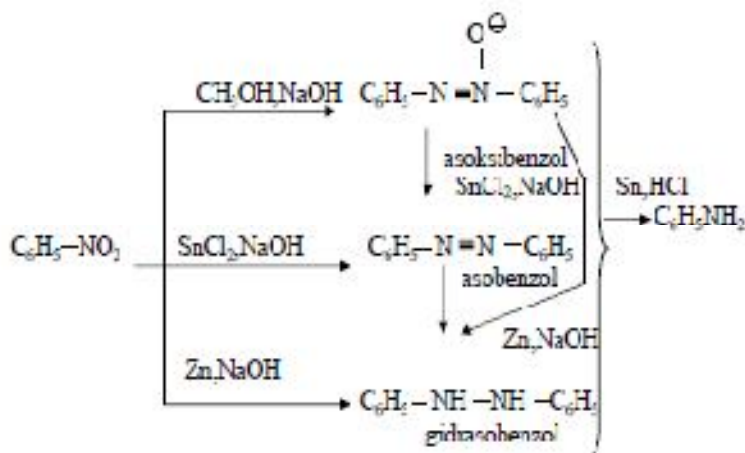


Nitrobenzolni o'yuvchi natriy ishtirokida metanol bilan qaytarganda azoksibenzol hosil bo'ladi :

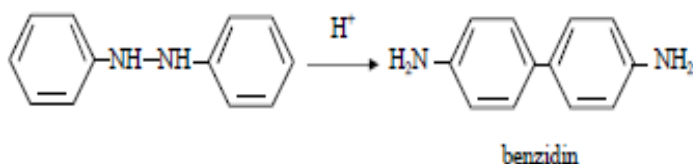


Ishqoriy muhitda metanol rux va xlorid kislota singari kuchli qaytaruvchi reagent emasligi bois nitrobenzolni anilingacha emas, balki azoksibenzolga qaytaradi.

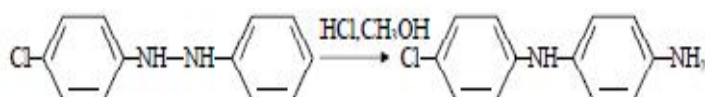
Metanolga nisbatan kuchli qaytaruvchilar (SnCl_2 , Zn) ishqor ishtirokida nitrobenzolni asobenzol va gidrasobenzolga aylantiradi. Azobenzol va gidrasobenzolni azoksibenzoldan ham olish mumkin:



Ma`dan kislotalar ta`sirida gidrasobenzolning benzidinga aylanishi benzidin qayta guruhlanishi deyiladi:

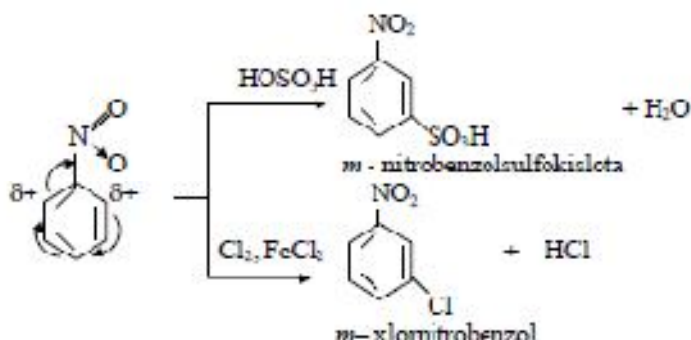


Agar gidrasobenzol yadrolaridan birining para – holati o`rinbosar bilan band bo`lsa, semidin qayta guruhlanishi boradi. Masalan *p* – xlogidrasobenzol vodorod xlorid ta`sirda 4 – amino – 4 – xlordifenilaminga qayta guruhlanadi:



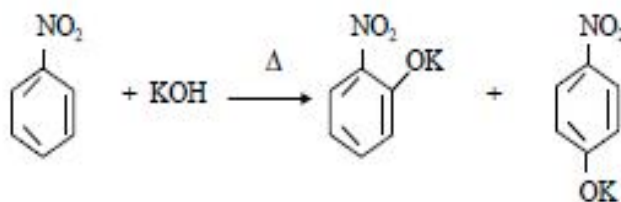
Elektrofil almashinish reaksiyalari. Nitroguruh kuchli elektronoaktseptor o`rinbosar bo`lib, - I – va – M – effektlar ta`sirida yadroning elektron zichligini (ayniqsa orto – va para – holatlarda ) benzolning o`zidagiga nisbatan kamaytiradi, elektrofil almashinish reaksiyalarining borisini qiyinlashtiradi.

Shu bois nitrobenzolni sul'folash yuqori haroratda oleum ta'sirida, xlorlash esa katalizator ishtirokida boradi. Nitroguruh elektrofil o'rinbosarlarni asosan meta-holatga yo'naltiradi.

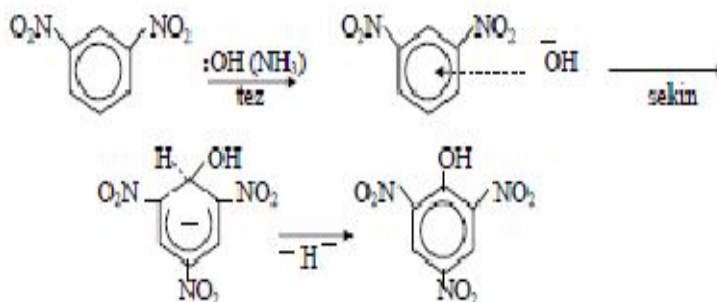


Nukleofil almashinish reaksiyalari. Mononitroarenlar kuchsiz elektronoakseptorlar bo'lib, faqat kuchli nukleofillar bilangina reaksiyaga kirishadi.

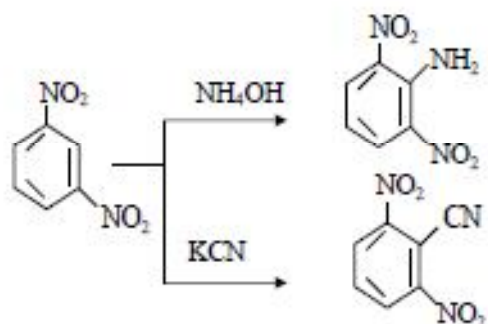
Nitroguguh nukleofil reagentlarni *o*- va *p*- holatlarga yo'naltiradi. Nitrobenzolni kukun holidagi KOH bilan qizdirilganda *o*- va *p*- nitrokaliy fenolyatlar hosil bo'ladi.



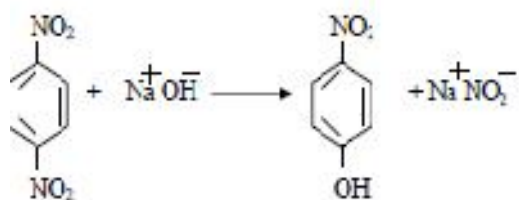
1,3,5 – trinitrobenzol ammiakning suvdagi eritmasida ishqorlar bilan S_N2-mexanizmda reaksiyaga kirishadi.



m – Dinitrobenzolni aminlash va sianlash reaksiyalarida tegishli ravishda 2,6 – dinitroanilin va 2,6 – dinitrobenzonitril hosil bo'ladi:



Dinitroarenlardagi *o* – yoki *p* – holatlarda joylashgan nitroguruhlar bir – birini faollashtiradi. *p* – Dinitrobenzolga oʻyuvchi natriyni taʼsir ettirganda nitroguruh OH ga almashinadi:



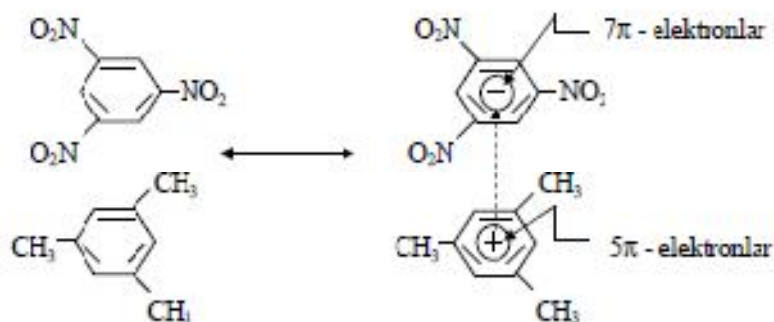
Zaryadi koʻchgan komplekslar

Polinitrobirikmalar, 1,3,5 – trinitrobenzol , geksametilbenzol, naftalin, antratsen, benzpiren , stilben singari elektron zichligi katta boʻlgan aromatic uglevodorodlar bilan zaryadi koʻchgan kompleks (π - kompleks)larni hosil qiladi.

Bu komplekslar odatda yaxshi kristallanadigan, rangli qattiq moddalar boʻlib, aniq suyuqlanish haroratiga ega. Masalan, trinitrobenzolning naftalin bilan kompleksi 153 $^{\circ}$ C da suyuqlanadigan sariq, antratsen bilan kompleksi 164 $^{\circ}$ C da suyuqlanadigan qizil kristall moddalardir.

Pikrin kislota ham aromatik uglevodorodlar bilan yaxshi kristallanadigan komplekslarni hosil qiladi. Bu komplekslardan shu uglevodorodlarni ajratish, tozalash va identifikatsiyalashda foydalaniladi. Pikrin kislota komplekslari koʻpincha uglevodorodlarning “pikratlari” deb aytiladi. Pikratlari deb aytish notoʻgʻri, chunki, birinchidan bunday komplekslar tuzlar emas, ikkinchidan, shularga oʻxshash komplekslarning trinitrobenzol bilan aromatic uglevodorodlardan ham olingani, komplekslarning hosil boʻlishida asosiy rolni gidroksil emas, balki nitroguruhlar oʻynashidan dalolat beradi.

Zaryadi ko`chgan komplekslarda aromatik halqalar parallel tekisliklarda joylashadi va elektronlar aktseptori (polinitrobirikma) bilan elektron donori (aromatik uglevodorod) orasidagi tortilish kuchlarining ta`siri natijasida bog` hosil bo`ladi:

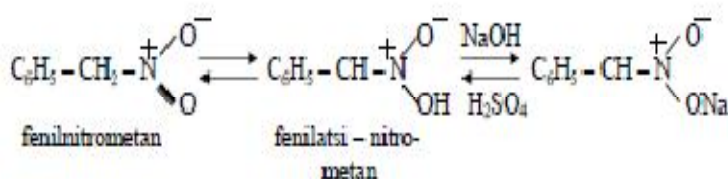


Yon zanjirida nitroguruhi bor nitrobirikmalarning xarakterli xossalari

Yon zanjirida nitroguruhi bor aromatik nitrobirikmalar suvda yomon eriydigan suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular turli usullar bilan tegishli aminlarga qaytariladi:



Benzol yadrosida nitroguruhi bor nitrobirikmalardan farqli o`laroq yon zanjirida nitroguruh saqlagan birikmalar kuchli CH – kislotalar bo`lib, ishqorlar bilan atsi – nitrobirikma tuzlarini hosil qiladi. Atsi – nitrobirikma tuzlariga kislotalarni ta`sir ettirganda atsi – nitrobirikmalar ajraladi:



Fenilatsi – nitrometan sariq kristall modda bo`lib, vaqt o`tishi bilan yana suyuq fenilnitrometanga tautomerlanadi.

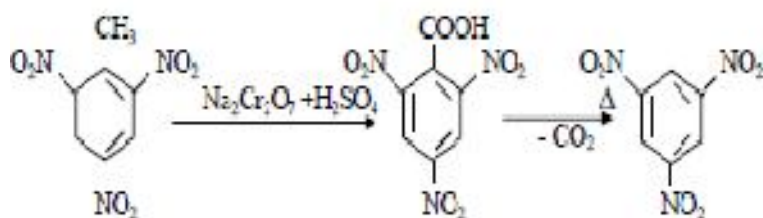
Muhim vakillari

Nitrobenzol – 210o C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz, zaharli suyuqlikdir. U ko`p miqdorda benzolni nitrolash bilan

olinadi. Nitrobenzol asosan anilin ishlab chiqarishda, shuningdek, organik sintezda qo'llaniladi.

Nitrotoluollar. *o* – Nitrotoluol – 222^o C da qaynaydigan, och sariq rangli suyuqlik. *p* – Nitrotoluol esa 52^o C da eriydigan och – sariq rangli kristall modda. Nitrotoluollar toluolni 30 – 40^o C da nitrolash bilan olinadi. *o*– va *p* – nitrotoluollar amaliy ahamiyatga ega. Nitrotoluollarni qaytarib bo'yo'qlar sintezi uchun zarur toluidinlar, metal guruhini oksidlab nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar olinadi.

1,3,5 – Trinitrobenzol (TNB) – juda kuchli portlovchi modda. Uni benzolni nitrolash bilan olish qiyin. TNB 2,4,6 – tinitrotoluoldan sintez qilinadi:



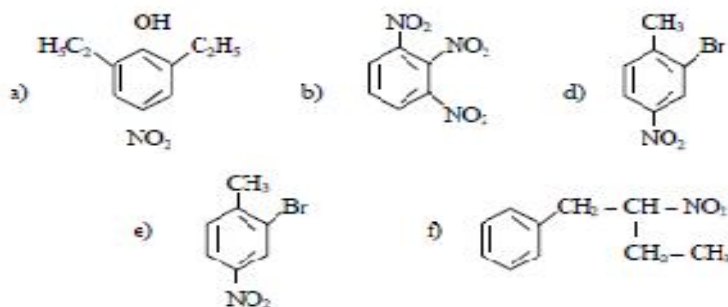
2,4,6 – trinitrotoluol 80,6^o C da suyuqlanadigan, sarg'ish rangli kristall modda. U nitrotoluolni 100 % li nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolab olinadi. Trinitrotoluol (trotil, tol) – keng tarqalgan, muhim portlovchi moddadir.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) 2,4 – dinitrofenol; b) *m* – etilnitrobenzol
- d) 3 – brom – 4 – nitrobenzoy kislota e) *m* – nitroanilin
- f) metilfenilnitrometan g) dimetilbenzilnitrometan

2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



3. $C_6H_5NO_2$ tarkibli isomer aromatik nitrobirikmalar tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4 a) etilbenzol; b) izopropilbenzol; d) brombenzol; e) *m* – dixlorbenzol nitrolanganda

qanday birikmalar hosil boladi?

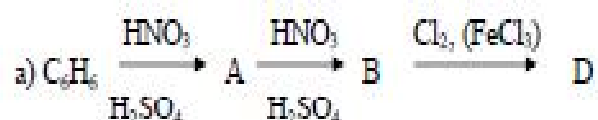
6. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qiling:

a) *p* – nitroanilin; b) 2,4 – dinitrofenolni

d) *p* – nitrovinilbenzolni; e) *p* – aminofenolni;

f) *o* – bromnitrobenzolni; g) 4 – nitro – 2 – xlortoluolni.

7. Quyidagi sxemalar bo`yicha boradigan reaksiyalardagi oraliq va oxirgi moddalar tuzilish formulalarini yozing :



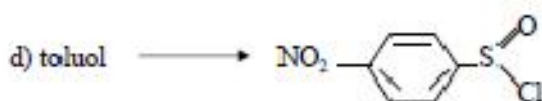
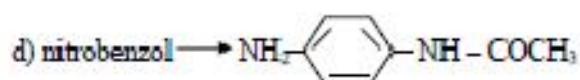
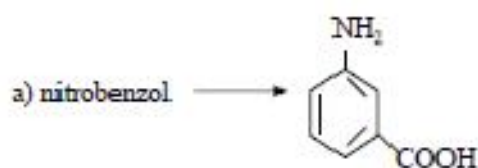
8. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalgam oshiring:

a) nitrobenzol benzidin

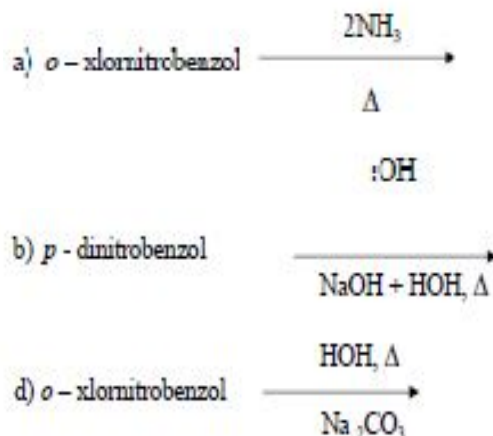
b) nitrobenzol *p* – nitroatsetanilid

v) xlorbenzol *p* – xloranilin

9. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:



10. Nukleofil almashinish reaksiyalarini oxiriga yetkazing:



11. *p* – xlornitrobenzol bilan quyidagi birikmalar reaksiyaga kirishganda qanday moddalar hosil bo`ladi?

- 130 °C da Na₂CO₃ ning suvdagi eritmasi;
- 2NH₃ (160 °C da)
- CH₃OH + KOH (suv ishtirokida)

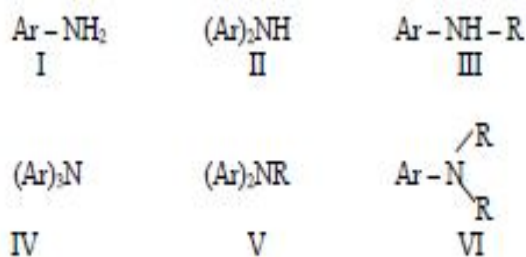
24. Aromatik aminlar (arilaminlar)

Reja:

1. Arilaminlarning sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari,
2. fizikaviy xossalari va spektral tavsifi,
3. kimyoviy xossalari,
4. muhim vakillari.
5. Savol va mashqlar.

Sinflanishi

Aromatik aminlar azot bilan bog`langan radikallarning soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II, III) va uchlamchi (IV, V, VI) bo`ladi :



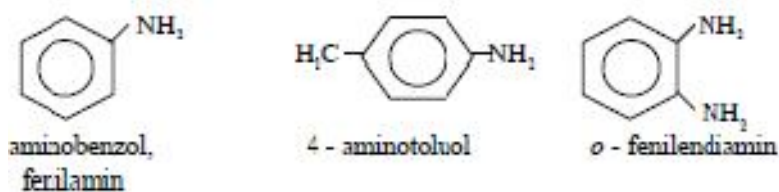
Aromatik aminlar sof aromatik va alkilaromatik aminlarga bo'linadi. Sof aromatik aminlar (I, II, IV) da azot atomi faqat aromatik radikallar bilan, alkilaromatik aminlar (III, V, VI) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan.

Nomlanishi va izomeriyasi

Aromatik aminlarning trivial nomlari keng qo'llaniladi:



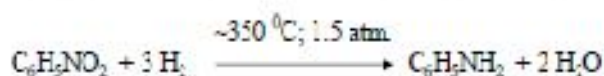
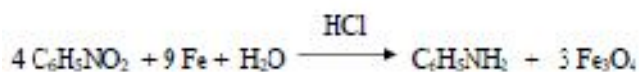
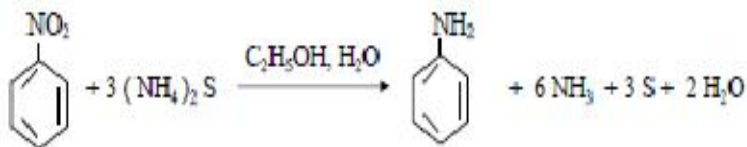
Sistematik nomenklaturaga binoan arilaminlarning nomlari **amino** old qo'shimchasi va aromatik uglevodorod nomidan yoki radikal nomiga amin (diamin) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:

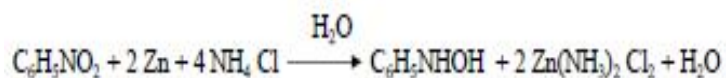
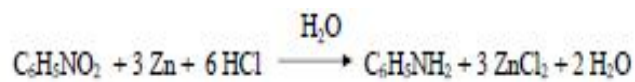


C₇H₉N tarkibli arilamin 5 ta izomer (benzilamin, N-metilanilin, *o* - *m* - va *p* - toluidinlar) holida uchraydi.

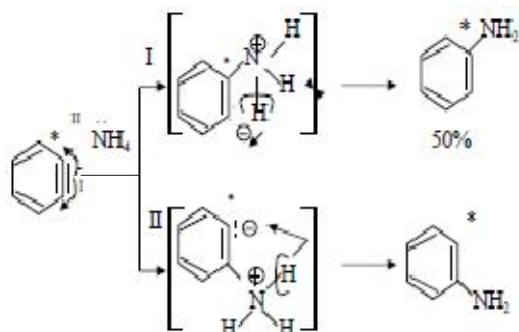
Olinish usullari

1. Nitroarenlarni qaytarish (III qism 125-126- betlar).

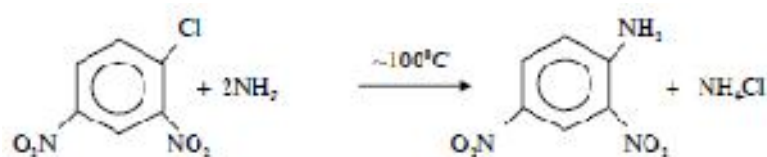
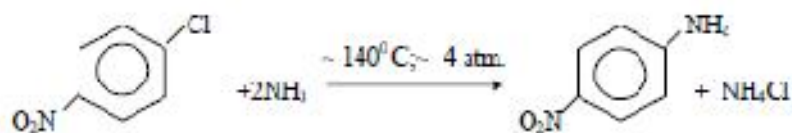




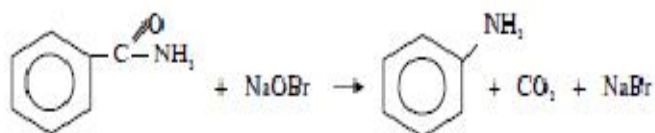
2. Galogenarenlarni aminlash. Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan yuqori harorat va bosimda, katalizatorlar (mis va uning birikmalari) ishtirokida reaksiyaga kirishadi (III qism, 109- bet) .



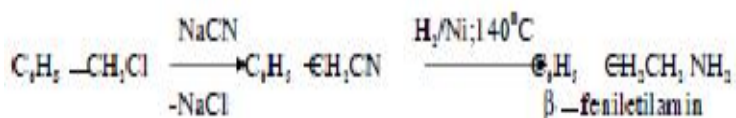
Agar galogenaren molekulasida galogenga nisbatan *o* – va *np* – holatlarda joylashgan kuchli elektronoaktseptor guruhlar (NO_2 , CN , COR) bo'lsa, galogen atomining nukleofil almashinishi osonlashadi:



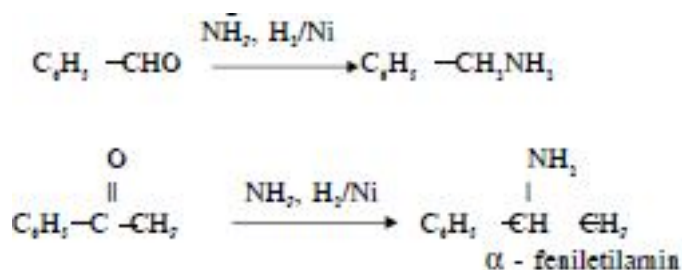
3. Gofman reaksiyasi bilan amidlardan olish :



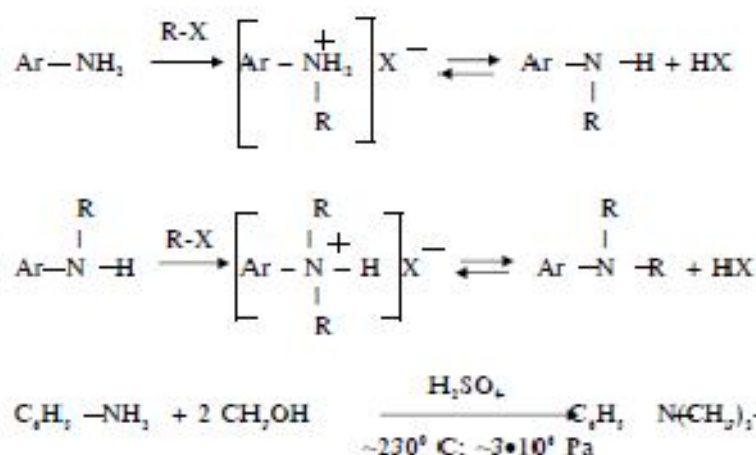
4. Aromatik nitrillarni qaytarish :



5. Aromatik aldegid va ketonlarni ammiak ishtirokida katalitik qaytarish



6. N-alkil- va N,N-dialkilarilaminlar arilaminlarni galogenalkanlar yoki kislotalar ishtirokida alkanollar bilan alkillab olinadi:



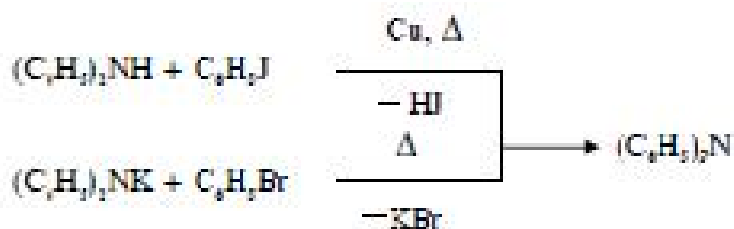
7. Ikkilamchi sof aromatik aminlarni olish uchun birlamchi arilaminlar bilan galogenarenlar mis katalizator ishtirokida qizdiriladi :



Birlamchi arilaminlarni ularning tuzlari bilan qizdirganda ham ikkilamchi sof aromatik aminlar hosil bo`ladi :



Triarilaminlar (masalan, trifenilamin) quyidagicha olinadi:



Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

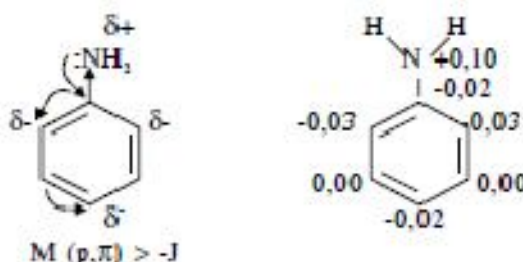
Arilaminlar – o`ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik yoki qattiq moddalar bo`lib,

suvda yomon eriydi. Molekulasida aminoguruh sonining oshishi bilan ularning eruvchanligi yaxshilanadi. Di va triaminlar suvda yaxshi eriydi.

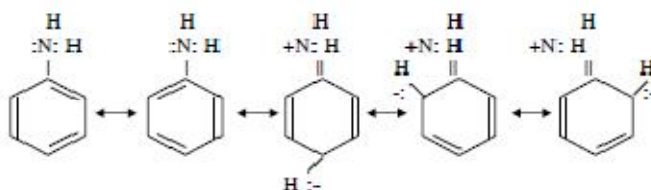
Anilinning IQ- spektrida C N bog`ining valent tebranishlari 1180-1360 sm-1, N H bog`ining valent tebranishlari esa 3200–3500 sm-1 sohalarda kuzatiladi. PMR– spektrida N H protonining signallari $\delta = 1 - 5$ m.h. da rezonanslashadi.

Kimyoviy xossalari

Aromatik aminlardagi aminoguruh +M - va -J - (+M > -J) effektlarni namoyon qilib, aromatik yadro elektron zichligini oshiradi :

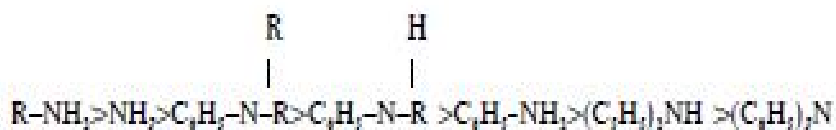


Buni anilinning mukammal strukturalari yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin :

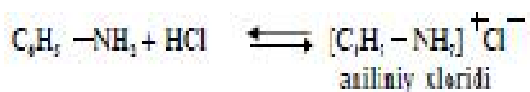


Asosligi. Arilaminlarda azot atomining erkin elektron jufti elektronga moyil benzol halqasi bilan p,p - tutashish hosil qiladi. Bunday tutashish tufayli erkin elektron jufti delokallashadi va kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda uning protonni biriktirib olish qobiliyati pasayadi. Shu bois anilin metilaminga nisbatan qariyb million marta kuchsiz asos bo`lib, uning suvdagi eritmalari kuchsiz (karbonat, ianid, sulfid) kislotalar bilan tuzlar hosil qilmaydi, lakmus va fenolftalein rangini o`zgartirmaydi.

Aminlarning asos xossalari quyidagi tartibda kuchsizlanib boradi :

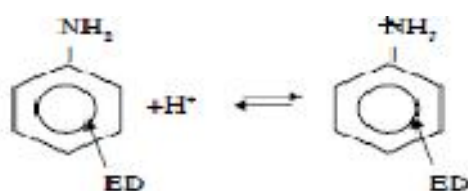


Trifenilamin asos xossalriga deyarli ega emas. Arilaminlar kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi :



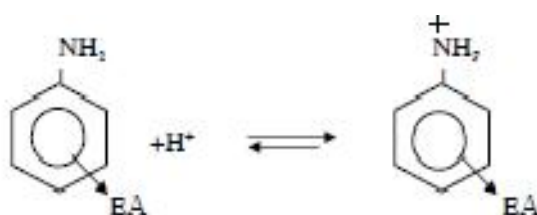
Aromatik yadroga oʻrinbosarlarning tabiati va joylashishi ham arilaminlarning asos xossalariga taʼsir qiladi.

Amino guruhga nisbatan meta- yoki para- holatda joylashgan elektronodonor (ED) oʻrinbosarlar (-NH₂, -OCH₃, -CH₃) elektronlarni beradi, aniliniy kationining musbat zaryadini kamaytiradi, kationni aminga nisbatan barqaror qiladi, anilinning asos xossalarini kuchaytiradi :



Amino guruhga nisbatan orto- holatda joylashgan elektronodonor oʻrinbosarlar esa protonlanishni fazoviy qiyinlashtiradi (orto- effekt) va anilin asosligini kuchsizlantiradi.

Elektronoaktseptor (EA) oʻrinbosarlar (-NH₃, -NO₂, -SO₃, COOH, galogenlar) elektronlarni tortadi, aniliniy kationining musbat zaryadini kuchaytiradi, kationni aminga nisbatan beqaror qiladi, anilin asos xossalarini kuchsizlantiradi :



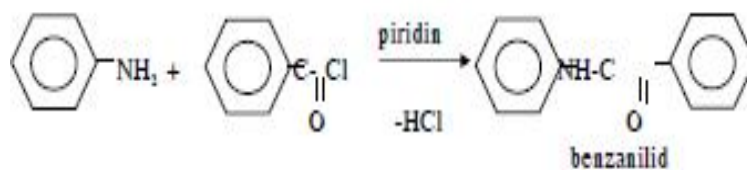
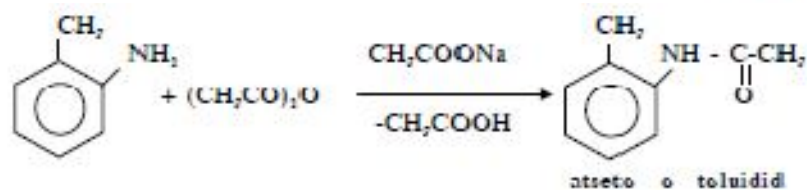
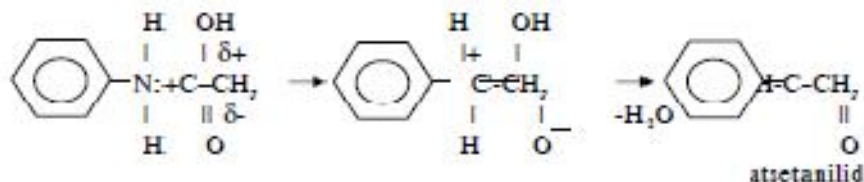
EA oʻrinbosar amino guruhga nisbatan orto- holatda joylashganda, uning taʼsiri yanada sezilarli boʻladi.

Amino guruh ishtirokidagi reaksiyalar

Alkillash. Bu reaksiyalar N-alkil- va N,N-dialkilarilaminlarning olinishi misolida koʻrib chiqildi (38- bet). Anilin va metanol bugʻlari degidratlovchi katalizator (Al₂O₃) ustidan oʻtkazilganda ham N-metil- va N,N-dimetilanilinlar hosil boʻladi:



Atsillash. Arilaminlarni atsillash (formillash, atsetillash va benzoillash) reaksiyalarida atsillovchi reagentlar sifatida chumoli, sirka va benzoy kislotalar yoki ularning xlorangidridlari ishlatiladi :



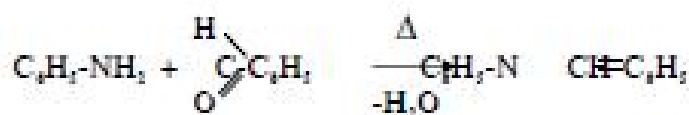
Atsillash reaksiyalarining tezligi arilaminlarning asosligi va atsillovchi reagentning faolligiga bog`liq. Reagentlarning faolligi qatorda quyidagi tartibda oshib boradi:

Karbon kislota < karbon kislota < karbon kislota angidridi xlorangidridi

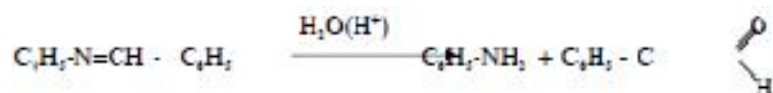
Anilidlar kislotali va ishqoriy muhitda qizdirilganda gidrolizlanadi :



Azometinlar olish. Arilaminlar aromatik aldegidlar bilan reaksiyaga kirishganda azometinlar (Shiff asoslari) hosil bo`ladi:



Azometinlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida amin va aldegidga parchalanadi:



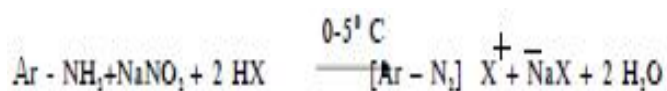
Izonitrillarning hosil bo'lishi. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda badbo'y izonitrillar hosil bo'ladi (izonitril reaksiyasi, A. Gofman, 1868) :



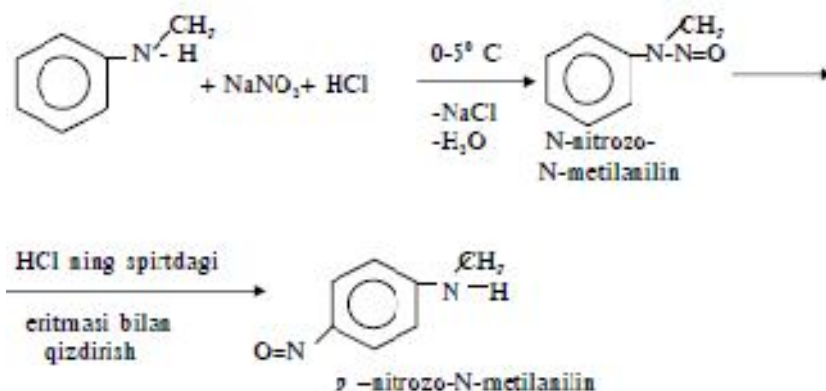
Bu reaksiyadan birlamchi aminlarni sifat jihatidan aniqlashda (ajraladigan izonitrillarning hididan) foydalaniladi.

Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi.

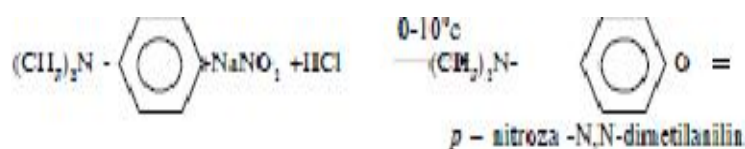
Birlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan diazotirlash reaksiyasiga kirishib, arendiazoniy tuzlarini hosil qiladi :



Ikkilamchi aromatik aminlar nitrit kislota ta'sirida N-nitro-zoaminlarni hosil qiladi. Mineral kislotalar bilan qizdirilganda N-nitrozoaminlarning nitrozo guruhi yadroning *p*-holatiga o'tadi (Fisher-Xepp qayta guruhlanishi) :

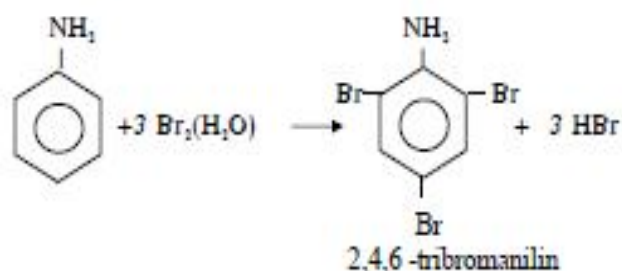


Uchlamchi aromatik aminlar nitrit kislota ta'sirida *p* - nitrozo-birikmalarni hosil qiladi:

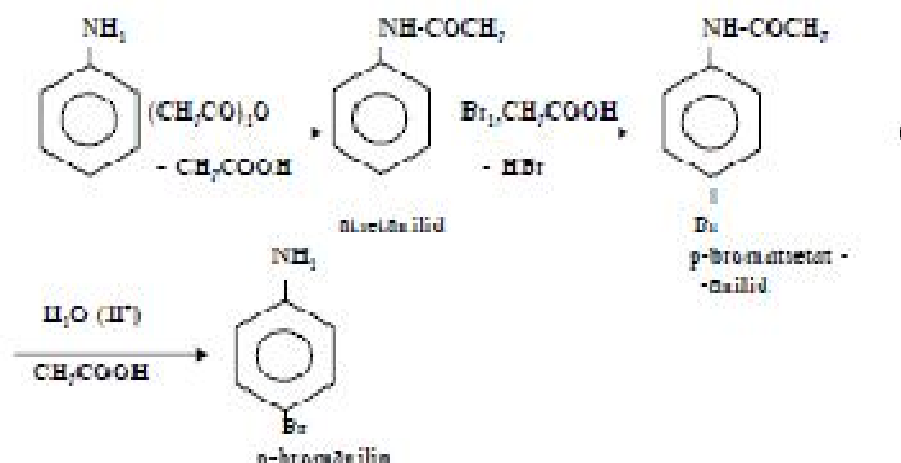


Aromatik aminlar halqasida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari - NH_2 , $-\text{NHR}$ va $-\text{NR}_2$ guruhlari aromatik halqa faolligini keskin oshirib, elektrofil o'rinbosarlarni **orto**- va **para**- holatlarga yo'naltiradi.

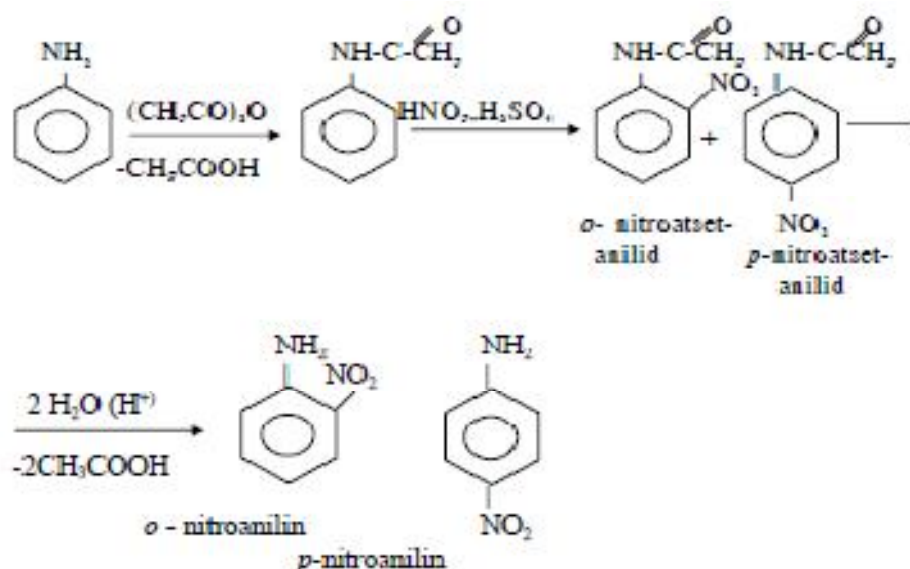
Galogenlash. Aromatik aminlarni galogenlash nihoyatda tez boradi. Anilinga hatto bromli yoki xlorli suv ta'sir ettirilganda ham galogen atomlari halqaning barcha **orto**- va **para**- holatlarini egallaydi :



Monogalogenalmashingan arilaminlarni olish uchun oldin amino guruhni atsetillash bilan himoya qilinadi. So'ngra amid guruhini gidrolizlab, kerakli amin olinadi :



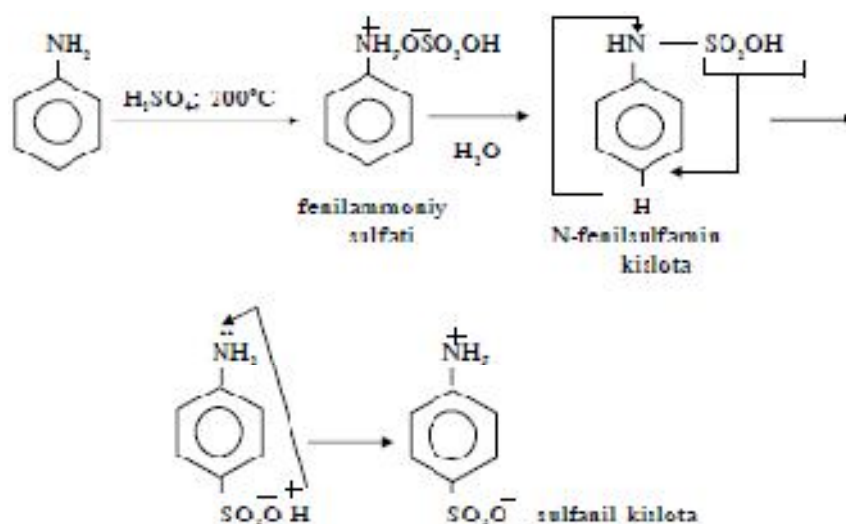
Nitrollash. Halqasi oksidlanishga juda sezgir aromatik aminlarni nitrat kislota bilan bevosita nitrolab bo'lmaydi. Anilin nitrat kislota bilan reaksiyaga kirishganda smolasimon oksidlanish mahsulotlari va azot oksidlari hosil bo'ladi. Bu oksidlar esa anilinning oksidlanmasdan qolgan qismini diazotirlaydi. Shu bois anilin oldin atsetillanadi, so'ngra hosil bo'lgan anilid nitrolanadi:



Bu reaksiyada asosan para izomerlar hosil bo`ladi.

Atsetillashdan bunday foydalanish ko`pincha amino guruhni himoyalash deb ataladi. Haqiqatda bu usul bilan butun molekula oksidlanishidan himoya qilinadi.

Sulfolash. Anilinni mo`l olingan suyultirilgan sulfat kislota bilan sulfolaganda *o*- va *p*-anilinsulfokislotalarning aralashmasi hosil bo`ladi. Uni ekvimolekulyar miqdordagi kontsentrangan sulfat kislota bilan sulfolaganda esa fenilammoniy sulfati hosil bo`ladi. 2000 C gacha qizdirilganda bu tuz dastlab N-fenilsulfamin kislotaga aylanadi. so`ngra u *p*-anilinsul-fokislota (sulfanil kislotaga) qayta guruhlanadi (sulfanil qayta guruhlanishi) :



Sulfanil kislotaga biqutbli ion holida mavjud bo`ladi.

Muhim vakillari

Anilin (arabcha an-nil-indigo) – 184,40 C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli, rangsiz suyuqlik boʻlib, suvda oz eriydi.

Anilinni birinchi marta 1826 yilda O.Unferdorben indigoni ohak bilan haydab oldi. 1842 - yilda N.N.Zinin nitrobenzolni (NH₄)₂S taʼsirida qaytarib anilin oldi. Hozirgi vaqtda dunyoda bir million tonnadan ziyod anilin ishlab chiqariladi.

U sanoat miqyosida asosan quyidagi usullar bilan olinadi.

1. Nitrobenzolni 250-3500 C da NiS / Al₂O₃ yoki Cu / SiO₂ ustida vodorod bilan katalitik qaytarish :



2. 300-6000 C va 1 MPa dan yuqori bosimda fenolni katalizator (Al₂O₃ yoki alyumosilikat) ishtirokida ammonolizlash :



Anilin boʻyoqlar, vulkanlash tezlashtirgichlari, poliuretanlar, dori vositalari , pestitsidlar, antioksidantlar va hokazolarni ishlab chiqarishda qoʻllaniladi.

N,N-dimetilanilin – 1940 C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli, rangsiz suyuqlik boʻlib, suvda kam eriydi. U anilinni metanol bilan sulfat kislota ishtirokida alkillab olinadi. N,N- dimetilanilin boʻyoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qoʻllaniladi.

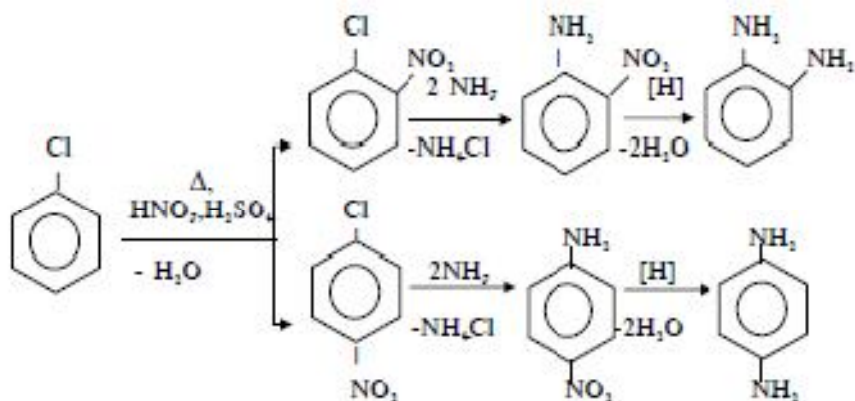
b-naftilamin - 1130 C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U b-naftolni ammiak va sulfit angidridi bilan 130-1500 C da suv muhitida qizdirib olinadi (X.Buxerer, 1903-1904-y) :

b-naftilamin boʻyoqlar sintezida qoʻllaniladi. Kantserogen xossalarga egaligi sababli hozirgi vaqtda u keng miqyosda ishlab chiqarilmaydi.

o-Fenilendiamin – 1020 C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda boʻlib, geterotsiklik birikmalar sintezida ishlatiladi.

p-Fenilendiamin-1470 C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda boʻlib, azin boʻyoqlari sintezida ishlatiladi.

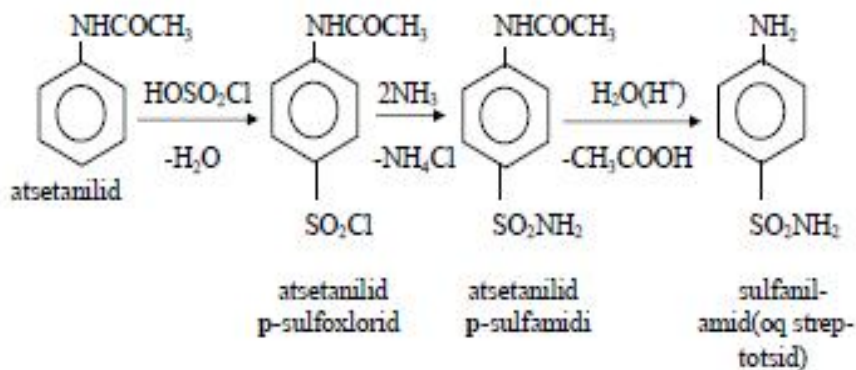
o- va *p*- fenilendiaminlar quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



p-Toluidin- 450C da suyuqlanadigan kristall modda, *o*- va *m*-toluidinlar esa suyuqliklardir. Toluidinlar bo'yoqlar sintezida qo'llaniladi.

Sulfanil kislota- 2900 C da suyuqlanadigan, suvda oz eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, anilin va sulfat kislotadan olinadi. U azobo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Sulfanil kislotaning amidi (oq streptotsid) tibbiyotda samarali antibakterial vosita sifatida ishlatiladi. Oq streptotsidni quyidagi sxema bo'yicha sintez qilish mumkin :



Sulfanilamidning sulfidin, disulfan, norsulfazol, sulfadimezin kabi bir necha hosilalari ham turli yuqumli kasalliklarni davolashda qo'llaniladi.

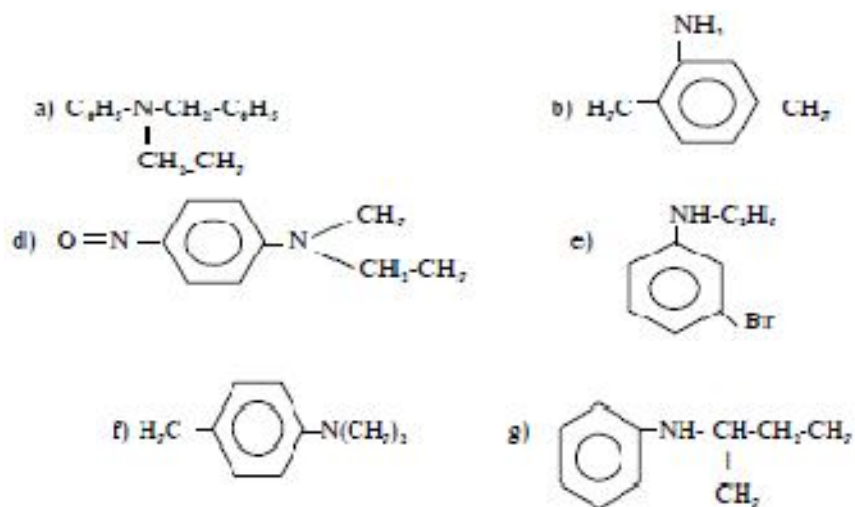
Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :

- a) fenilbenzilamin ; b) 4-amino-1,2-dimetilbenzol ;
- d) N-izopropilanilin ; e) 4,41-dimetildifenilamin ;

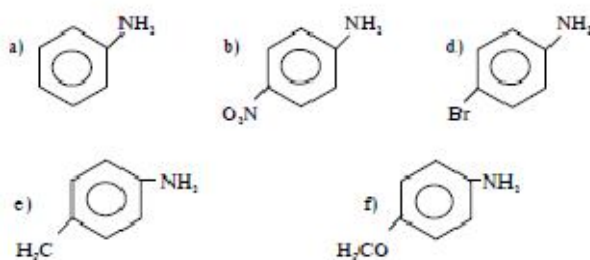
f) g-m-tolilpropilamin ; g) 5-amino-2-fenilgeksan ;

2. Birikmalarni nomlang :

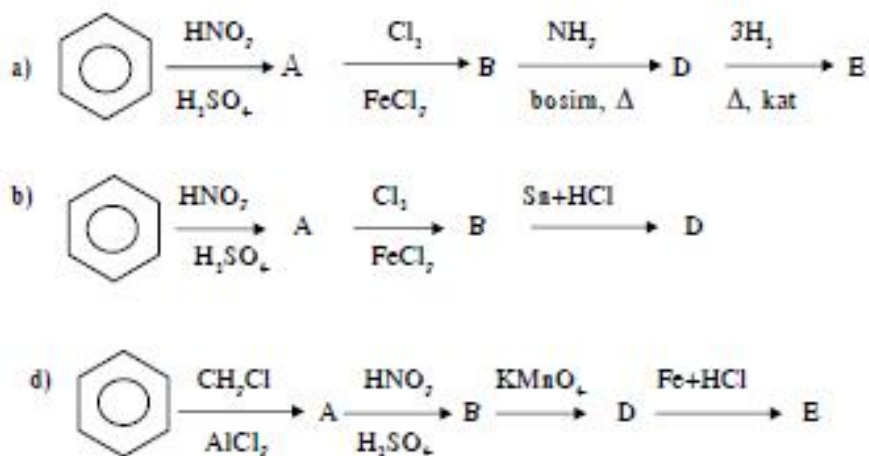


3. $C_9H_{13}N$ tarkibli izomer aromatik aminlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang. Sof arilaminlar va alkilarilaminlarni ko'rsating.

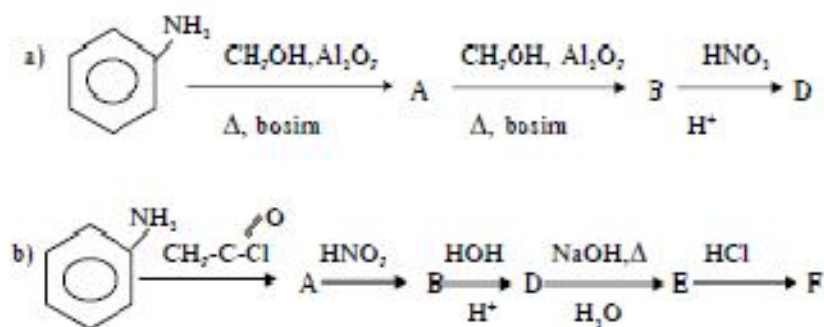
4. Quyidagi birikmalarni asos xossalarining kuchsizlanib borishi tartibida joylashtiring :



5. Quyidagi sxemalarda oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing :



6. Quyidagi sxemalarda oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing :



7. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing :

- benzol p —aminoatsetanilid;
- toluol m — bromanilin ;
- toluol o. o1- diaminodifenil ;
- benzol p — xloratsetanilid .

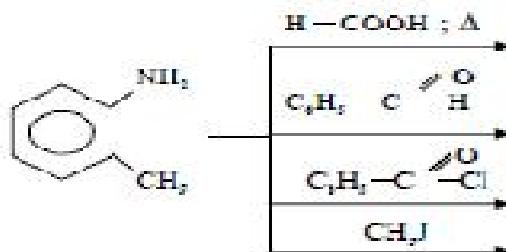
8. Anilin va boshqa reaktivlardan quyidagi birikmalarning sintez qilish sxemalarini tuzing :

- p —dixlorbenzol ;
- 3,4,5 – triyodnitrobenzol ;
- p —aminoatsetanilid ;
- 3,5 –dinitroxlorbenzol .

9. Anilinning quyidagi reagentlar bilan oksidlash reaksiyalari sxemalarini yozing:

- natriy bixromat va suyultirilgan sulfat kislota ;
- kaliy permanganat ;
- Karo kislota (H2SO5).

10. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo`ladigan organik birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :



25. Aromatik diazo – va azobirikmalar

Reja:

Aromatik diazobirikmalar

1. Nomlanishi, tuzilishi.

2. Arendiazoniy tuzlarining olinishi, diazotirlash reaksiyasi mexanizmi.

3. Arendiazoniy tuzlarining azot ajralishi va ajralmasligi bilan boradigan reaksiyalari.

4. Azobirikish reaksiyasi va uning mexanizmi.

Azobirikmalar.

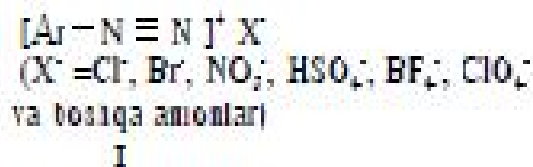
5. Nomlanishi, olinishi va xossalari.

6. Azobo`yoqlar.

7. Savol va mashqlar.

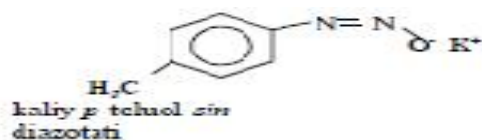
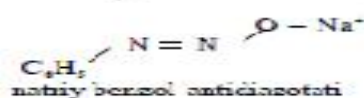
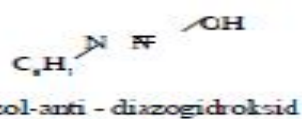
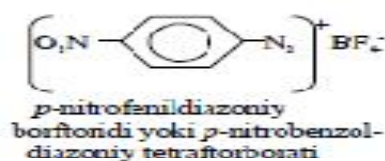
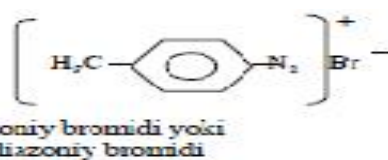
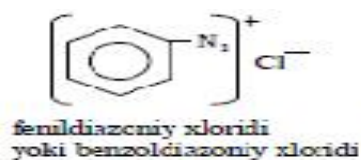
Aromatik diazobirikmalar

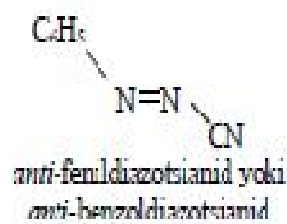
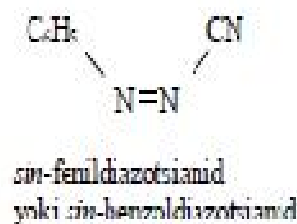
Arildiazoniy tuzlari (I), diazogidratlar (II), diazotatlar (III), diazotsianidlar (IV) va boshqa shularga o`xshash birikmalar aromatik diazobirikmalar deyiladi :



Nomlanishi

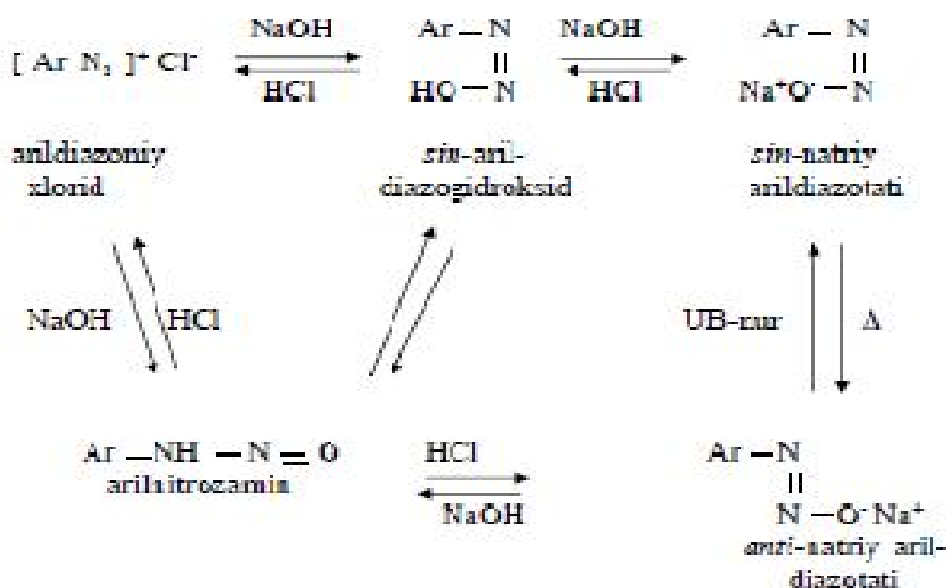
Aromatik diazobirikmalar quyidagicha nomlanadi :





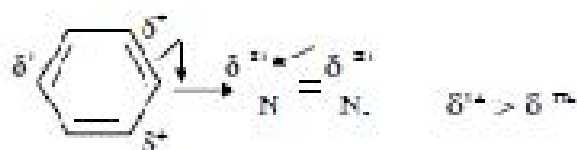
Tuzilishi

Diazobirikmalar suvdagi eritmalarida bir-biriga aylana oladigan bir necha izomer shakllarda mavjud bo`ladi :



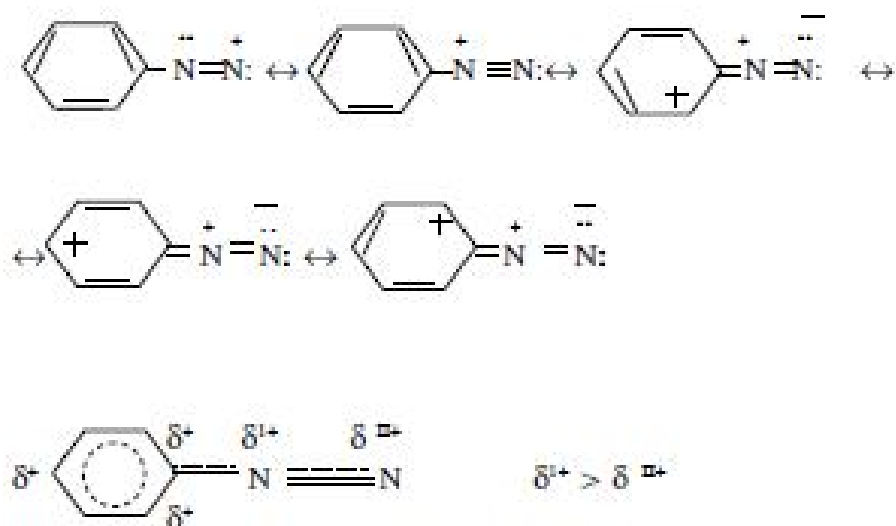
Diazobirikmalar kislotali muhitda diazoniyl tuzlari shaklida bo`ladi.

Tutashishli fenildiazoniyl kationida benzolning p -elektronlari bilan diazoniyl guruhining uch bog`i orasida o`zaro kuchli ta`sirlashuv amalga oshadi :

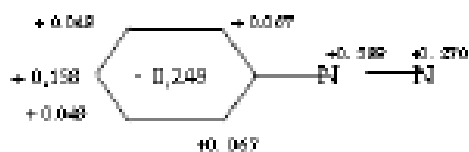


Diazoniyl guruhining musbat zaryadi asosan azot atomlari orasida taqsimlangan , lekin u benzol yadrosining p- elektronlari hisobiga qisman kompensatsiyalanadi.

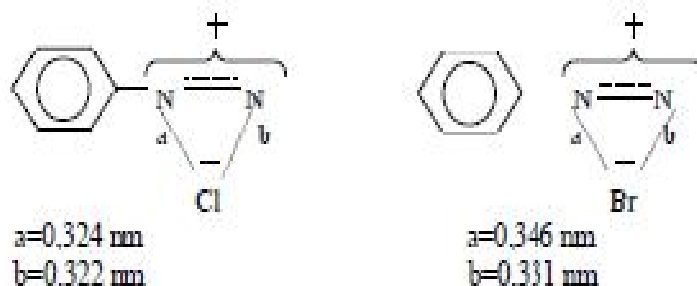
Buni fenildiazoniyl kationining mukammal (rezonans) strukturalari va mezoformulasi ko`rinishida tasvirlash mumkin :



fenildiazoniy kationi atomlarida zaryadlar quyidagicha taqsimlangan :



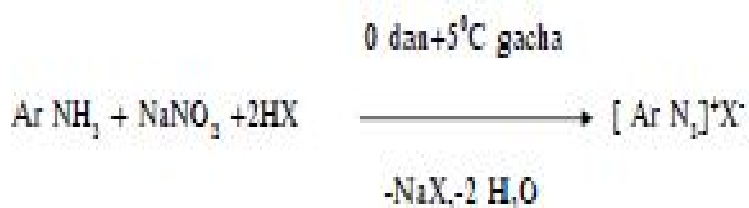
Diazoniy tuzlarida anion ikkala azot atomidan qariyb bir xil (chetki atomga sal yaqinroq) joylashgan :



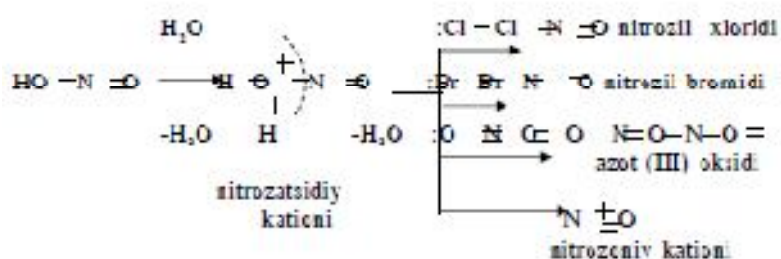
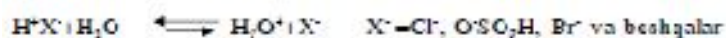
Aromatik diazobirikmalardan arendiazoniy tuzlari katta amaliy ahamiyatga ega.

Olinishi

Arildiazoniy tuzlari birlamchi arilaminlarni nitrit kislota bilan ma`dan (xlorid, sulfat, bromid va boshqa) kislotalar muhitida **diazotirlab** olinadi (Griss, 1858 - y.) :



Nitrit kislotani reaksiya jarayonida natriy nitriti va ma'dan kislotadan hosil qilinadi. Kuchli kislotali muhitda nitrit kislotaning suvdagi eritmasida bir necha bevosita diazotirlovchi faol elektrofil reagentlar hosil bo'ladi :



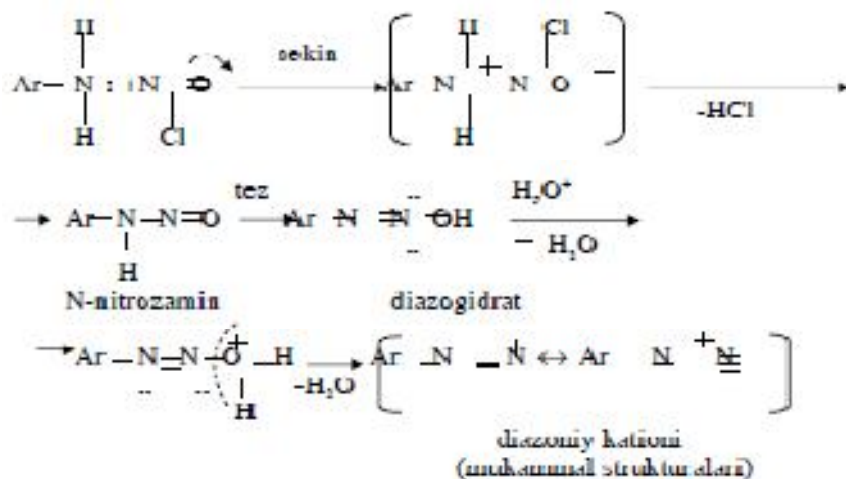
Diazotirlashni xlorid kislotada olib borilganda asosiy elektrofil reagent nitrozil xloridi, suyultirilgan sulfat kislotada nitroatsidiy kationi, suvli muhitda esa azot (III) oksididir.

Faol reagent hisoblangan nitrozoni kationi faqat konsentrlangan sulfat kislota muhitidagina mavjud bo'ladi :



Diazotirlash reaksiyasining mexanizmi to'liq o'rganilgan. Reaksiya elektrofil reagentlarning erkin elektron jufti bor azot atomiga hujumi bilan boshlanadi.

Birlamchi arilamin-larni nitrozil xloridi bilan diazotirlash quyidagi sxema bo'yicha boradi :



Reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'ladigan N-nitrozamin faqat – 7000 C da barqaror bo'lib, diazogidratga tez aylanadi. Diazogidratning gidroksil guruhi kislotali muhitda protonlanadi. Protonlangan diazogidratdan suv ajralib, diazoni kationi hosil bo'ladi. Diazotirlash reaksiyasi kuchli kislotali muhitda sovitish bilan olib boriladi. Mo'l olingan kislota natriy nitritidan nitrit kislotani

ajratish, faol nitrozirlovchi agentni hosil qilish va qo'shimcha reaksiya (diazaminobirikmalar hosil bo'lishi)ning oldini olish uchun kerak. Bundan tashqari mo'l ma'dan kislota diazoniy tuzlari barqarorligini oshiradi.

Ma'dan kislotaning konsentratsiyasi diazotirlanadigan aminning asosligiga mos kelishi kerak. Asosligi yuqori va o'rtacha bo'lgan aminlar (anilin va uning gomologlari, naftilaminlar, benzidin, mononitroanilinlar, aminlarning sulfohosilalari va boshqalar)ni suvli muhitda diazotirlashda 1 mol amindan 2,5-3 mol ma'dan kislota olinadi. Asosligi past bo'lgan aminlar faqat faol diazotirlovchi agentlar bilangina reaksiyaga kirishishi mumkin. Shu bois ular konsentrlangan sulfat kislotada diazotirlanadi. Diazobirikmalar va reaktson aralashmadagi nitrit kislota termik beqaror bo'lib, harorat oshganda parchalanadi. Shu bois diazotirlash reaksiyasi past haroratda (odatda 0 dan +50 C gacha) o'tkaziladi.

Reaktion aralashmada ma'dan kislotaning meyoridan kamligi va reaksiyab haroratining oshishi qo'shimcha reaksiyalarning borishi uchun sharoit yaratadi.

Reaksiya harorati oshganda, diazoniy tuzlari va nitrit kislota parchalanadi :



Nitrit kislotaning parchalanishi diazotirlovchi reagentning etishmasligiga va reaksiyaning oxirigacha bormasligiga olib keladi.

Kimyoviy xossalari

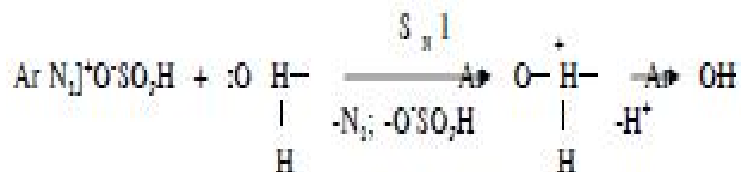
Arildiazoniy tuzlari suvda eriydigan, quruq holida oson portlab parchalanadigan, rangsiz kristall moddalardir. Shu bois ularni suvdagi eritmalaridan ajratmasdan keyingi reaksiyalar uchun ishlatiladi. $[Ar-N_2]^+BF_4^-$ - tipidagi tuzlar nisbatan barqaror bo'lib, ularni oylab saqlash mumkin.

Arildiazoniy tuzlari – reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan birikmalardir. Ular kirishadigan reaksiyalar azotning ajralishi va ajralmasligi bilan boradi.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

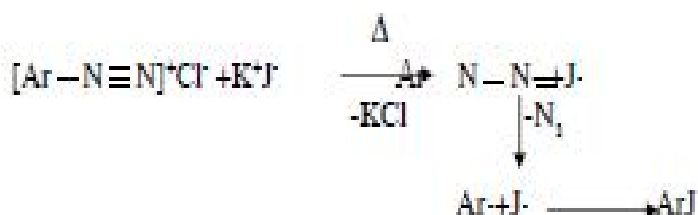
Bu reaksiyalarda diazoguruh turli atom va guruhlar (F, Cl, Br, J, CN, OH, H, Ar, NO₂, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO₃H₂, AsO₃H₂ va hokazo) ga almashinadi.

1. Arildiazoniy tuzlarining kislotali eritmaları qaynatilganda azot ajraladi va fenollar hosil bo`ladi :

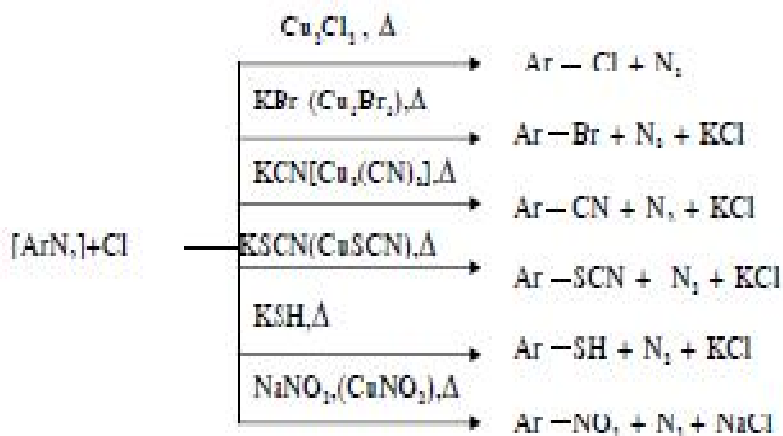


Fenollar arildiazoniy gidrosulfatlari va tetraftorboratlaridan olinadi. Arildiazoniy galogenidlaridan olinganda esa, qo`shimcha mahsulotlar sifatida arilgalogenidlar ham hosil bo`ladi.

2. Arildiazoniy xloridlariga natriy yoki kaliy yodidini ta`sir ettirilganda, arilyodidlar hosil bo`ladi. Bu reaksiya aromatik yadroga yodni kiritishning qulay usuli bo`lib, erkin radikalli mexanizmida boradi:



3. Diazoguruhning xlor, brom, CN, NO₂, SCN va boshqa guruhlariga almashinishi katalizatorlar - bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi. (Zandmeyer reaksiyasi, 1884 - y.) :



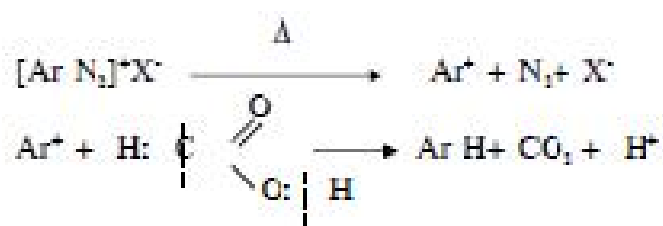
Bu reaksiyalar mis kukuni katalizatorligida ham boradi (Gatterman reaksiyasi).

4. Arildiazoniy tuzlariga HBF_4 yoki NaBF_4 ta'sir ettirilganda arildiazoniy tetraflorborat cho'kmaga tushadi. Cho'kma qizdirilganda arilflorid, azot va bor floridiga parchalanadi (Shiman reaksiyasi) :



Shiman reaksiyasi aromatik halqaga flor kiritishning qulay usulidir.

5. Turli qaytaruvchilar (masalan, chumoli kislota) ta'sirida diazoguruh vodorodga almashinadi :



Gipofosfit kislota ta'sirida ham diazoguruh vodorodga oson almashinadi:



6. Arildiazoniy va simob galogenidlardan olinadigan qo'sh tuzlarning mis kukuni ishtirokida parchalanishidan simoborganik birikmalar hosil bo'ladi (A.N.Nesmeyanov, 1929 - y.) :



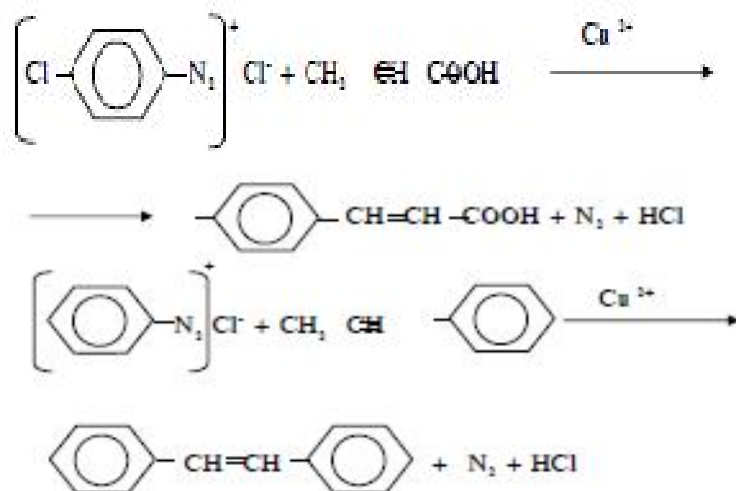
A.N.Nesmeyanov usuli bilan qalay-, vismut-, surma- va titanorganik birikmalar olindi, shuningdek, diazoniy tuzlari bilan erkin metallar orasidagi reaksiyalar amalga oshirildi :



7. Kuchsiz ishqoriy muhitda arildiazoniy tuzlarini arenlar yoki ularning hosilalari bilan qizdirilganda, diazoguruh arilga almashinadi :



8. Arildiazoniy tuzlari mis tuzlari ishtirokida faol qo'sh bog'i bor birikmalar bilan *arillash* reaksiyasiga kirishadi : (X. Meerveyn, 1939 - y.) :

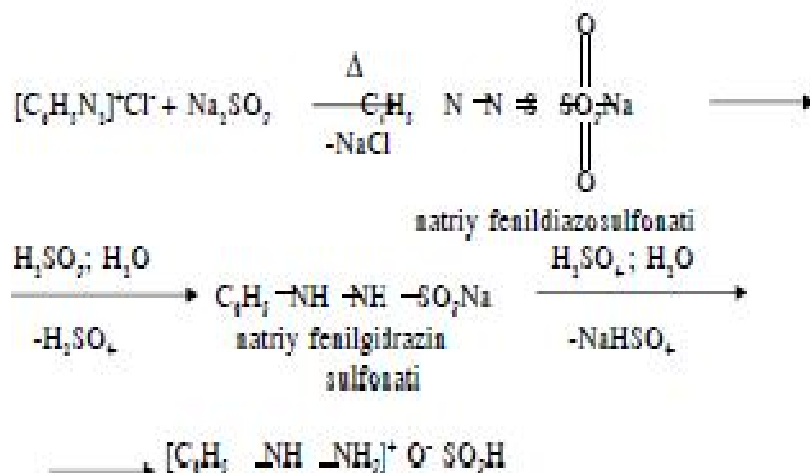


Azot ajralmasligi bilan boradigan reaksiyalar

Arildiazoniy tuzlari yumshoq sharoitda (SnCl_2 ning xlorid kislotadagi eritmasi yoki sirka kislotada rux bilan) qaytarilganda arilgidrazinlarning tuzlari hosil bo'ladi :



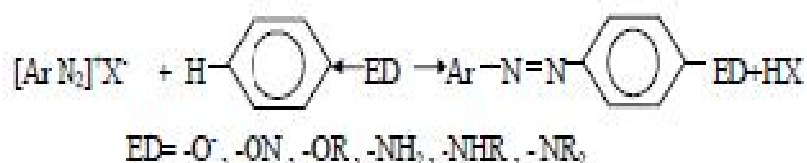
Fenilgidrazin sanoat miqyosida quyidagicha olinadi :



Arilgidrazinlar ba'zi bo'yoq va dori vositalarini olishda, shuningdek, aldegid va ketonlar uchun reagentlar sifatida ishlatiladi.

Azobirikish reaksiyalari

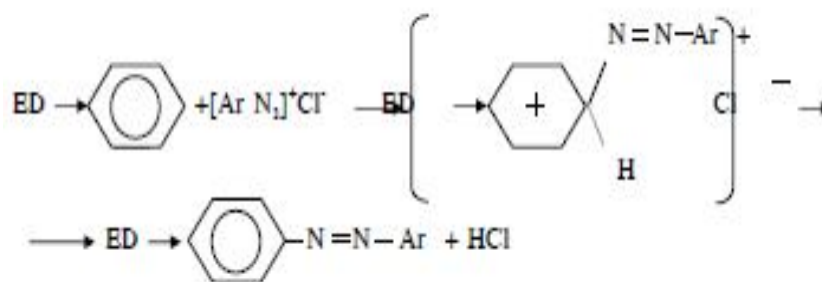
Halqasida kuchli elektronodonor guruh (ED) tutgan aromatik birikmalar (fenollar va arilaminlar) diazoniyl tuzlari bilan **azobirikish** reaksiyasiga kirishib, azobirikmalarni hosil qiladi. Bu reaksiyada fenol yoki amin aromatik halqasining vodorodi Ar N N guruhiga almashinadi :



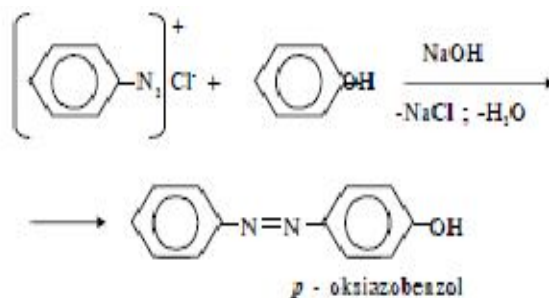
Diazoniyl tuzlari kuchsiz elektrofillar bo'lgani bois, kuchli +M- effekt namoyon qiladigan o'rinbosarlari bor fenollar va aminlar bilan reaksiyaga kirishadi :

Azobirikish reaksiylarida almashinish odatda elektronodonor guruhga nisbatan **para** – holatda, agar u band bo'lsa, **orto** – holatda boradi.

Azobirikish o'z mexanizmiga ko'ra aromatik yadroda boradigan elektrofil almashinish reaksiylariga kiradi. Diazoniyl kationi Ar N₂⁺ esa musbat zaryadi tufayli elektrofil zarracha rolini o'ynaydi :



Azobirikish reaksiylari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda , arilaminlar bilan esa kuchsiz kislotali muhitda boradi :

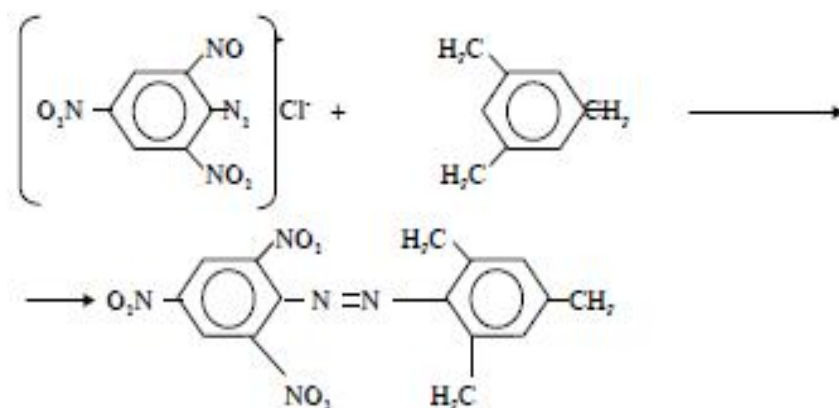




Azobirikish reaksiyalariga kirishadigan fenollar va arilaminlar **azokomponentlar** yoki **azotashkil etuvchilar**, diazoniyl tuzlari esa **diazokomponentlar** yoki **diazotashkil etuvchilar** deyiladi.

Azokomponentlar yadrosida elektron zichligi qanchalik katta bo'lsa, azobirikish reaksiyalariga ular shunchalik faol qatnashadi. Shu bois ko'p atomli fenollar, poliaminlar, aminofenollar reaksiyaga juda oson kirishadi.

Aromatik yadrosida diazokation musbat zaryadini oshiradigan lektronoaktseptor o'rinbosarlari bor diazokomponentlar azobirikish reaksiyalarida juda faoldir. Shu bois diazotirlangan pikramid hatto mezitilen uglevodorodi bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi :



Azobirikish reaksiyalarida muhitning roli katta. Fenollarning azobirikishi kuchsiz ishqoriy muhitda (pH 9 dan 10 gacha) boradi. Bu muhitda fenoldan fenolyat hosil bo'ladi. Fenolyat – ionning to'liq manfiy zaryadga ega kislorod atomi –O–, fenol gidroksiliga nisbatan aromatik halqa elektron zichligini ko'proq oshiradi va uni kuchli faollashtiradi. Shu bois fenolyat-ion azobirikish reaksiyasiga

fenolga nisbatan oson kirishadi. Fenollarning azobirikish reaksiyalari kuchli shqoriy muhitda bormaydi. Chunki kuchli ishqoriy eritmalarida diazoniyl tuzlari azobirikish reaksiyalariga kirisha olmaydigan arildiazotatlarga aylanadi.

Aminlarning azobirikish reaksiyalari kuchli kislotali muhitda bormaydi. Chunki kuchli kislotali eritmalarida aminlar arilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlarning musbat zaryadli ioni kuchli - J- effekt namoyon qilib, halqadan elektron zichligini tortadi, halqa faolligini behad pasaytiradi.

Diazoniyl tuzlari birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar bilan neytral vakuchsiz kislotali eritmalarida azobirikish reaksiyasiga kirishib, **1,3 – diariltriazen**larni hosil qiladi. Masalan, fenildiazoniyl xloridi va anilindan natriy atsetati ishtirokida diazoaminobenzol (1,3 – difeniltriazen) hosil bo`ladi :



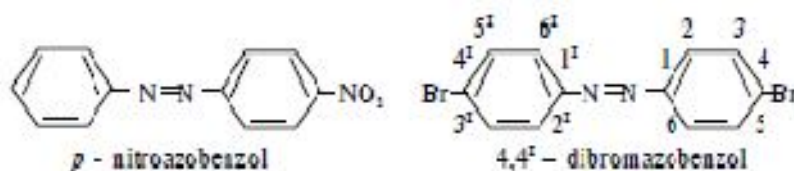
Azobirikmalar

Azobirikish reaksiyalari natijasida hosil bo`ladigan organik moddalar azobirikmalar sinfiga kiritiladi.

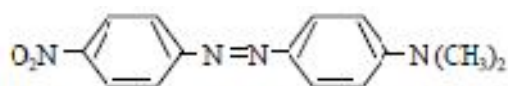
Azobirikmalar molekulasida azoguruh N N ikkita aromatik radikal bilan bog`langan.

Nomlanishi

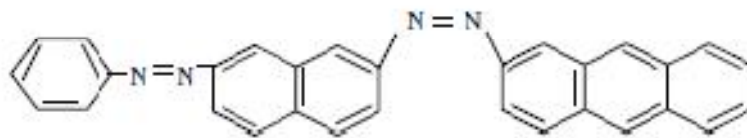
Unchalik murakkab bo`lmagan azobirikmalar azobenzolning hosilalari deb qaraladi :



Nisbatan murakkab azobirikmalarni nomlashda arilazoguruh Ar N N o`rinbosar deb qaraladi :



p-(*p*-nitrofenilazo) N,N - dimetilamin



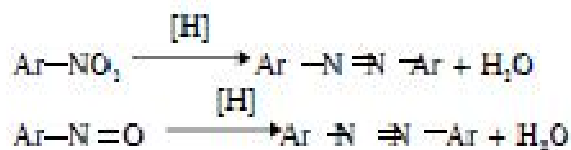
2-(7-fenilazo-2-nafilazo) antratsen.

Olinishi

1. Aromatik diazobirikmalarning asosiy olinish usuli azobirikishdir .
2. Birlamchi arilaminlarga aromatik nitrozobirikmalarni ta'sir ettirish :



3. Nitro va nitrozobirikmalarni qaytarish :



4. Birlamchi arilaminlarni oksidlash :

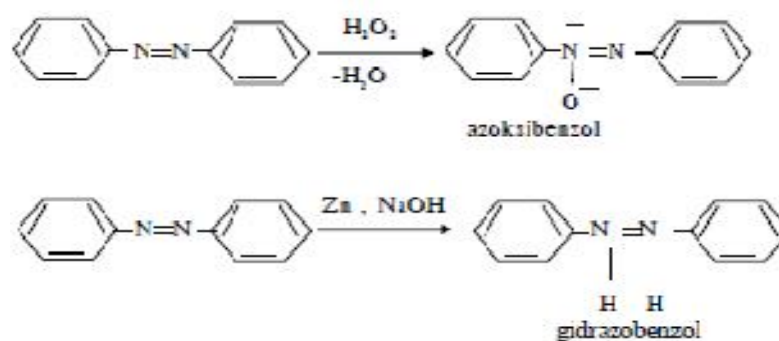


Xossalari

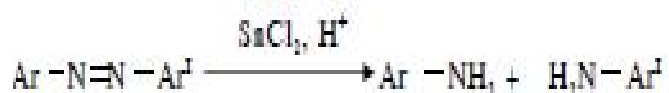
Aromatik azobirikmalarning oddiy vakili *azobenzoldir*. U 680 C da suyuqlanadigan , suvda erimaydigan , etanol , efir , benzol va xloroformda eriydigan , qizil-pushti rangli kristall.

Azobirikmalar molekulasining tuzilishiga qarab sariq , qizil-pushti , qizil, ko`k , hatto yashil rangda bo`lishi mumkin.

Azobirikmalarni yumshoq sharoitda, masalan, vodorod peroksidi bilan oksidlaganda **azobirikmalar**, rux va o'yuvchi natriy bilan qaytarganda esa **gidrazobirikmalar** hosil bo`ladi :



Kuchli qaytaruvchilar , masalan, qalay (II) – xlorid ta`sirida azobirikmalar ikkita aminga parchalanadi :

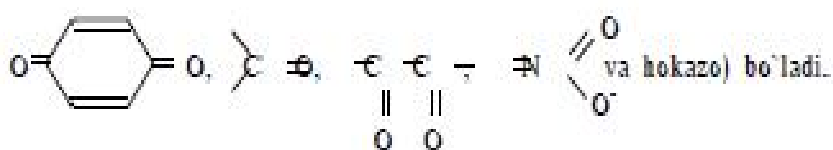


Bu reaksiyadan azobirikmalar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Azobo`yoqlar

Azobo`yoqlar juda keng tarqalgan va arzon sintetik bo`yoqlar bo`lib, azobenzolning hosilalaridir. Sanoatda qo`llaniladigan bo`yoqlarning taxminan yarmi azobo`yoqlardir. Ular o`simlik, hayvon va sintetik to`qimalarni, plastmassa, rezina, yog`och, teri va oziq ovqat mahsulotlarini bo`yashda, laklar va poligrafiya bo`yoqlari tayyorlashda, shuningdek, indikatorlar sifatida ishlatiladi.

Rangli organik moddalar molekulasida **xromofor** (grekcha chroma- rang, phorostashuvchi) guruhlar



Lekin faqat xromofor guruhi bor rangli moddalar bo`yoq bo`la olmaydi. Masalan , qizil-pushti rangli azobenzolda azoguruh bo`lgan bilan u boshqa predmetlarni , masalan, to`qimalarni bo`yash xususiyatiga ega emas.

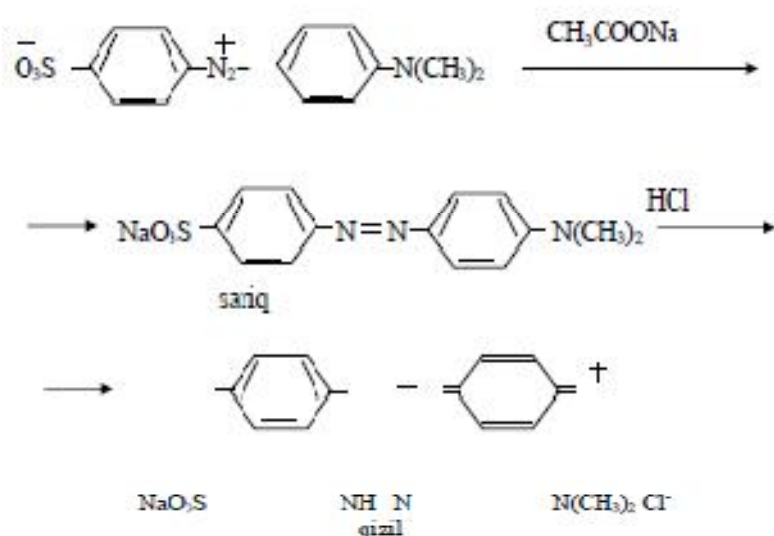
Rangli organik modda bo`yoq bo`lishi uchun uning molekulasida xromofor guruhdan tashqari **auksoxrom** (grekcha auxsano – ko`paytiranman ) guruhlar ham bo`lishi kerak.

Auksoxromlar (-NH₂, - N(CH₃)₂, - OH, -SO₃H, -COOH va hokazo) moddalarga xromoforlarsiz rang bera olmaydi, lekin xromoforlar bo`lganda rangni

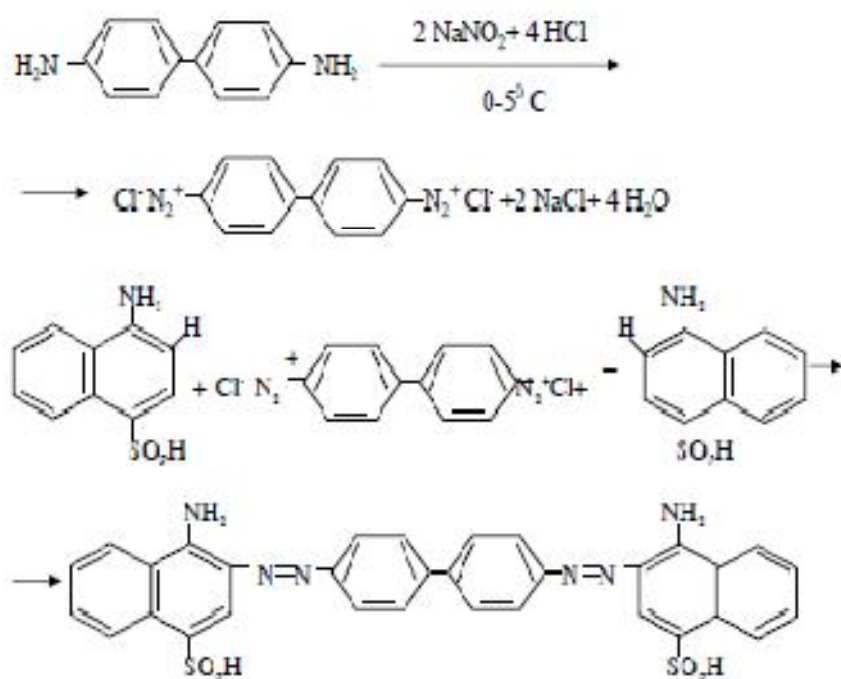
kuchaytiradi va o'zgartiradi.

Azobo'yoqlar molekulasidagi azoguruhning soniga qarab mono-, bis- va poliazobo'yoqlarga bo'linadi. *p*- dimetilaminoazobenzol, natriy dimetilaminoazobenzol sulfonati (geliantin, metiloranj) monoazobo'yoqlardir.

Diazosulfanilkislota va dimetilanilindan olinadigan metiloranj kislota – asosli indikator sifatida keng ishlatiladi. U ishqoriy muhitda sariq (benzoidli shakli), kislotali muhitda esa qizil (xinoidli shakli) rangga bo'yaladi :

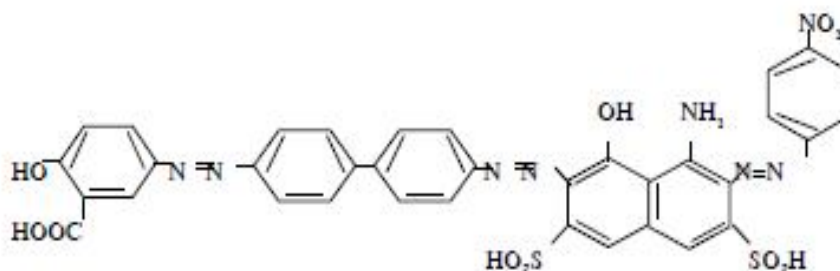


Bis – azobo'yoqlarga misol qilib qizil **kongoni** ko'rsatish mumkin. Uni olishda diazotirlangan benzidin 2 mol naftion kislota bilan azobirikish reaksiyasiga kiritiladi :

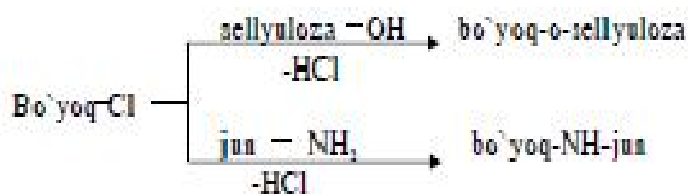


Qizil kongo kislota-asosli indikator xossalariga ega bo'lib, kislota qo'shganda ko'karadi.

Poliazobo'yoqlarga quyidagi yashil rangli bo'yoq misol bo'la oladi :



Faol azobo'yoqlar bo'yaladigan material (masalan, paxta va jun tolalari) bilan mustahkam kovalent bog'larni hosil qiladi. Masalan , harakatchan xlor atomlari bor faol bo'yoqlar paxta bilan gidroksil, jun bilan esa aminoguruh hisobiga reaksiyaga kirishadi:



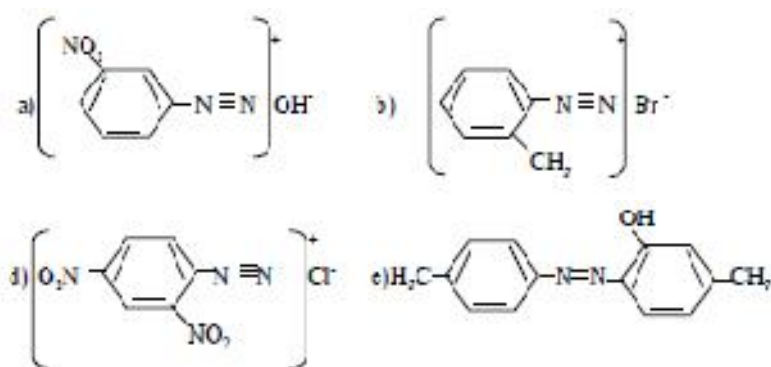
Faol azobo'yoqlar bilan bo'yalgan materiallar ochiq rangli bo'lib, yuvilishga, ishqalanishga va yorug'lik ta'siriga chidamlidir.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :

- o*-xlorfenildiazoniy xlorid ;
- p*-metoksifenildiazoniy yodid ;
- p*-sulfofenildiazoniy gidrosulfat;
- 4-(*p*-dimetilaminofenilazo) benzosulfokislota ;
- 1-(*o*-tolilazo-1)-2-oksi-4-metilbenzol .

2. Quyidagi birikmalarni nomlang :



3. Quyidagi diazoniyl tuzlarini fenol bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'ziga borishi tartibida joylashtiring

- a) fenildiazoniyl xloridi ; b) *p*- nitrofenildiazoniyl xloridi;
d) *m*- tolildiazoniyl xloridi ; e) *p*- sulfofenildiazoniyl xloridi.

4. Quyidagi aminlarning diazotirlash reaksiyalari sxemalarini yozing :

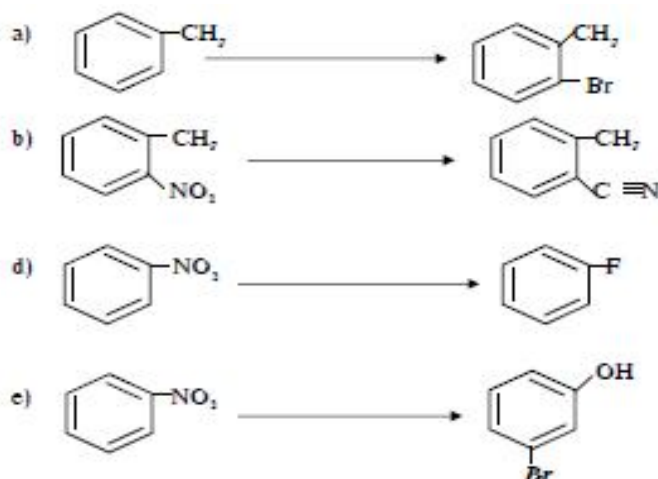
- a) sulfanil kislota ; b) *p*- metoksianilin ;
d) 2,4-dinitroanilin ; e) 2,4,6-trinitroanilin ;
f) *p*- toluidin ; g) *o*- karboksianilin .

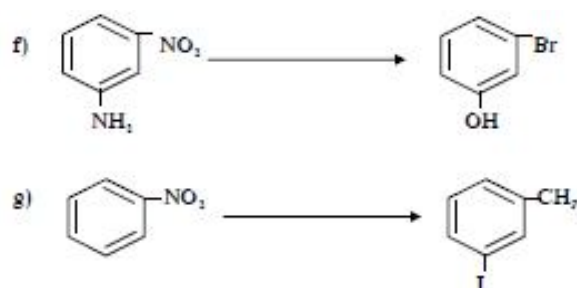
Bu aminlarning qaysilari « to'g'ri » va qaysilari « teskari » usul bilan diazotirlanadi ?

5. *p*- tolildiazoniyl xlorid va boshqa reagentlardan foydalanib , quyidagi birikmalarni sintez qiling :

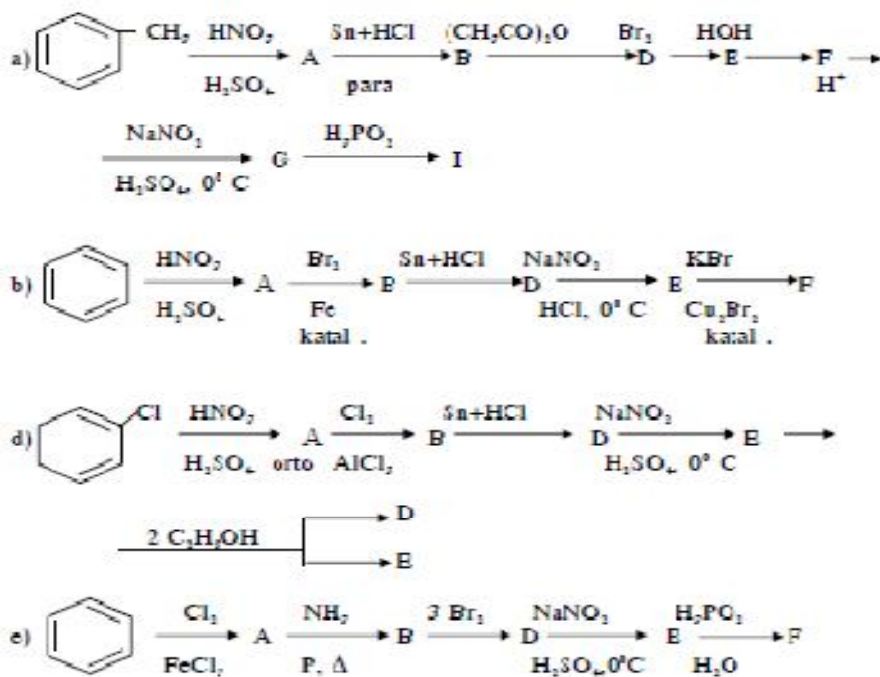
- a) *p*- yodtoluol ; b) *p*-toluolnitril ; d) *p*-ftortoluol ;
e) 2,4-dioksi-41-metilazobenzol ; f) 4-metil-41-(N, N-dimetilamino) azobenzol.

6. Diazobirikmalar reaksiyalaridan foydalanib , quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing :



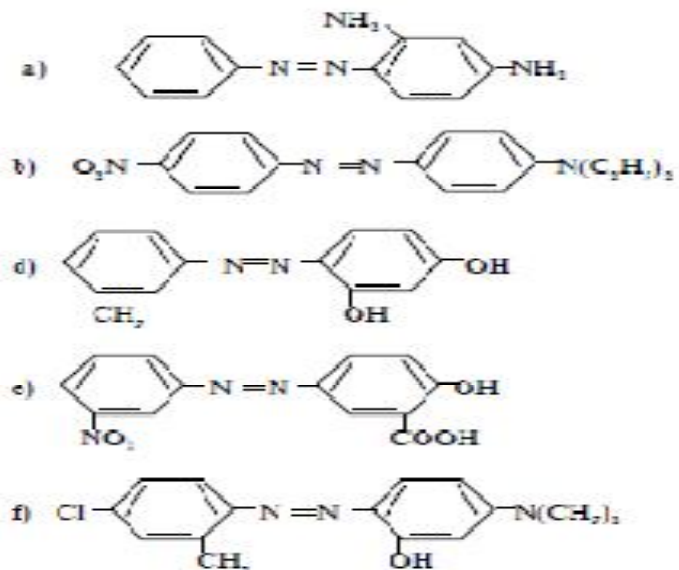


7. Diazobirikmalar reaksiyalaridan foydalanib, quyidagi sxemalardagi oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing :



8. Azobirikish reaksiyalarida ko'p ishlatiladigan diazo- va azokomponentlarga misollar keltiring.

9. Quyidagi azobo'yoqlarning olinish sxemalarini yozing. Bu bo'yoqlardagi diazo- va azotashkil etuvchilarni ko'rsating :



26. Fenollar

Reja:

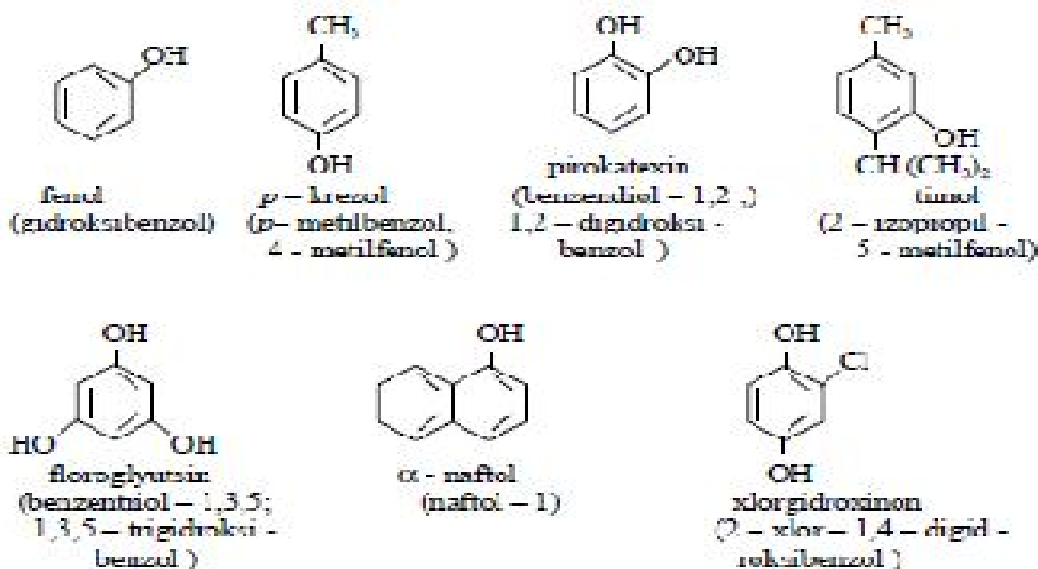
1. Fenollarning sinflanishi va nomlanishi.
2. Bir atomli fenollarning olinish usullari,
3. fizikaviy xossalari, spektral tavsifi ,
4. kimyoviy xossalari (kislotalik xossalari, oddiy va murakab efirlarining olinishi, elektrofil almashinish reaksiyalari, gidroksil guruhining nukleofil almashinishi, gidrogenlash, oksidlashva boshqa reaksiyalari, barqaror aroksil reaksiyalar),
5. muhim vakillari.
6. Savol va mashqlar.

Molekulasida aromatik yadro bilan bevosita bog'langan bir yoki bir necha gidroksil guruhi bor organik birikmalarga **fenollar** deyiladi. Gidroksil guruhining soniga qarab fenollar bir-, ikki-, uch- va ko'p atomli bo'ladi.

Nomlanishi

Fenollarning trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Sistematik nomenklaturada fenollarning nomi tegishli arenlar nomi va – *ol* qo'shimchasidan hosil qilinadi.

Raqamlash gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi. Ba'zan gidroksil guruhining borligi **gidroksi-(oksi)** old qo'shimchasi bilan belgilanadi :

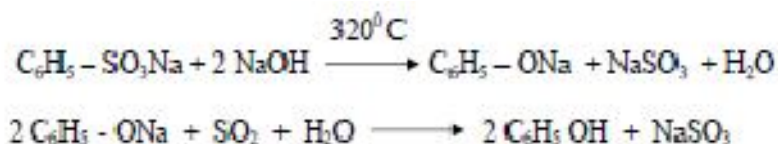


Bir atomli fenollar

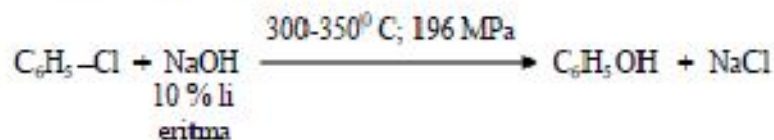
Olinish usullari

Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar bilan olinadi. Fenollarni sintez qilishda aromatik yadroga sulfoguruh, galogenlar, aminoguruh, diazoguruh va ba'zan vodorod atomlari gidroksil guruhiga almashtiriladi.

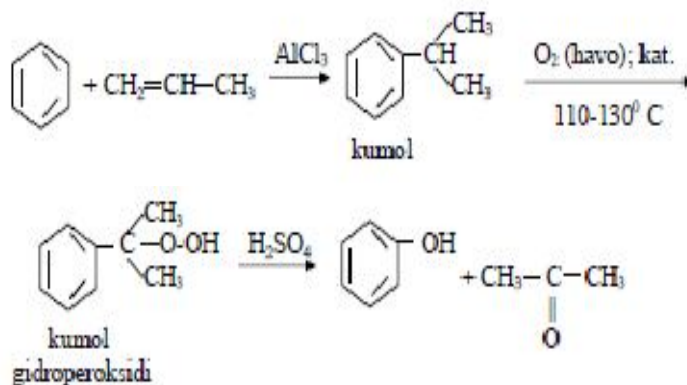
1. Arensulfokislotalar tuzlarini ishqor bilan qizdirish :



2. Galogenli hosilalarni gidrolizlash :

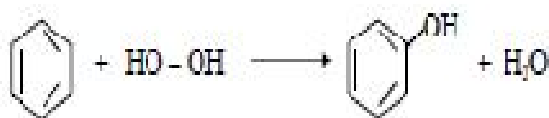


3. Kumol (izopbenzol)dan olish (P.G.Sergeev, B.D.Krujalov, P.Yu.Udris, M.E.Nemtsev, 1949 – y). Xomashyo sifatida benzol va propilen ishlatiladi :



Reaktsiya natijasida ikkita muhim mahsulot (fenol va atseton) hosil bo'ladi.

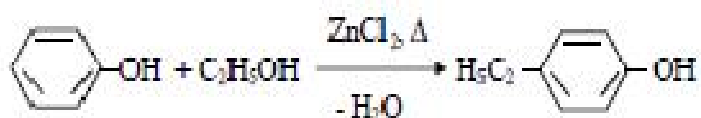
4. To'g'ridan – to'g'ri gidroksilash Fe (II), Cu (II) yoki Ti (III) tuzlari katalizatorligida arenlarga vodorod peroksidini ta'sir ettirganda vodorod atomi gidroksil guruhiga almashinadi :



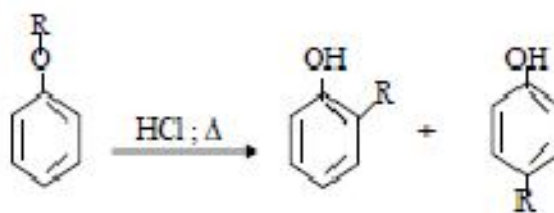
5. Aminoguruhni diazoniy tuzlari orqali gidroksilga almashtirish :



6. Fenol gomologlarini yuqoridagi usullar bilan benzol gomologlarining sulfo-, galogenli- yoki aminoguruhlardan olish mumkin. Lekin fenol yadrosiga alkil guruhini kirinish usullari ham bor. Fenollarni alkillash benzol va uning gomologlarini alkillashga nisbatan oson boradi. Katalizator sifatida rux xloridni, alkillovchi reagent sifatida esa spirtlarni qo'llash mumkin :



Fenollar efirlarini kislotalar ishtirokida qizdirilganda ham fenollarning alkillanishi sodir bo'ladi :



Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

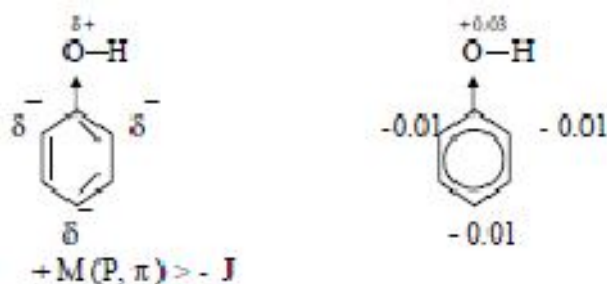
Fenollar – o'ziga xos hidli, suvda qiyin eriydigan, suv bug'i bilan haydaladigan, kristall moddalardir. Ular zaharli bo'lib, teriga tegsa kuydiradi (yara paydo qiladi).

Fenollarning IQ – spektrlarida O–H guruhining valent tebranishlari 3200-3600 sm⁻¹ sohada kuzatiladi.

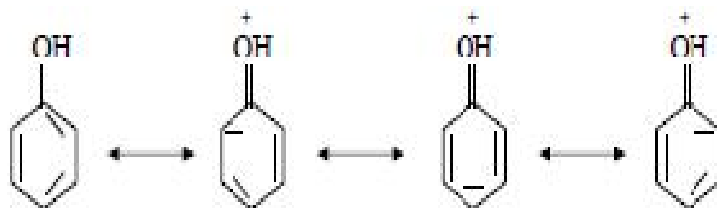
PMR – spektrlarida OH guruhi protoni signali d = 4.5-7.5 (CCl₄ dagi eritmasi) sohalarda kuzatiladi.

Kimyoviy xossalari

Fenolning p - elektron tizimiga 8 ta (benzol halqasining 6 ta, kislorod atomidan 2 ta) elektron kiradi. Hidroksil guruhining musbat mezomer effekti ta'sirida halqaning o- va p- holatlarida elektron zichligi ortadi, kislorod atomida esa kamayadi:



Fenollardagi C – O bog'i sof s - bog' emas. U p, p - tutashish tufayli muayyan miqdordagi p- elektron zichligiga ham ega bo'ladi. Buni fenolning mukammal strukturalari yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin :



Shu bois fenollarning benzol halqasidan kislorod atomini ajralishi bilan boradigan reakstiyalarni amalga oshirish juda qiyin.

Fenollarning ko'p sonli reakstiyalari gidroksil guruhining elektronodonor ta'siri tufayli faollashgan benzol halqasida boradi. Gidroksil guruhi hisobidan esa fenollar kuchsiz kislota xossalari namoyon qiladi hamda alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishadi.

1.Kislotalilik xususiyatlari. Fenollar alkanollarga nisbatan kuchli, lekin karbon kislotalar va hatto karbon kislotadan ham kuchsiz OH – kislotalardir.

Fenollar ishqoriy metallar va ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan reaksiyaga kirishib, fenolyatlarni hosil qiladi :



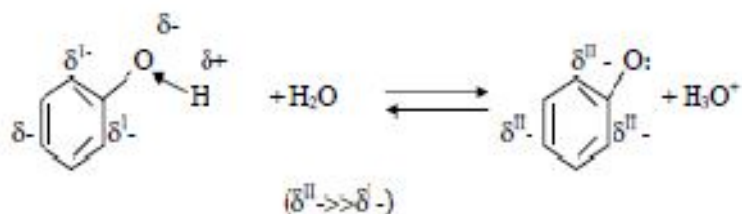
Fenollar natriy karbonatdan CO₂ ni siqib chiqara olmaydi. Karbonat kislota esa fenolyatlar eritmalaridan fenollarni siqib chiqaradi :



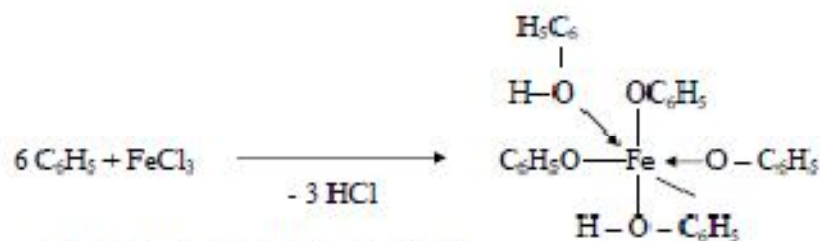
Aromatik yadro bilan bog'langan elektronoaktseptor o'rinbosarlar fenol gidroksil guruhi kislotaliligini oshiradi. Ba'zi fenollarning pKa qiymatlari quyida keltirilgan:

Fenollar	pKa
Fenol	9.98
2- nitrofenol	7.23
3-nitrofenol	8.40
4 nitrofenol	7.15
2,4- nitrofenol	4.03
2,4,6 – trinitrofenol	0.20

Fenollarning kislotalik xossalarini alkanollarnikiga nisbatan kuchliligi ikki xil omilga bog'liq. Birinchidan, gidroksil guruhining musbat mezomer effekti tufayli fenollar kislorodida elektron zichligi kamayadi. Buning natijasida fenollar gidroksilining protoni alkanollar gidroksilidagi protonga nisbatan harakatchan bo'lib qoladi. Ikkinchidan, fenolyat anioninig hosil alkogolyat anionining hosil bo'lishiga qaraganda energetik qulay, chunki fenolyat anionda tutashish tufayli manfiy zaryad delokallashgan. Alkogolyat – anionda esa bunday tutashish imkoniyati yoq.



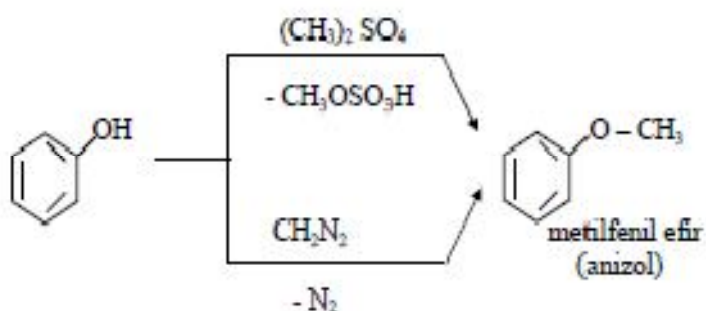
2. FeCl₃ ning ta'siri. Fenol suvdagi yoki spirtidagi suyultirilgan eritmalarda FeCl₃ bilan binafsha rangli kompleks tuz beradi:



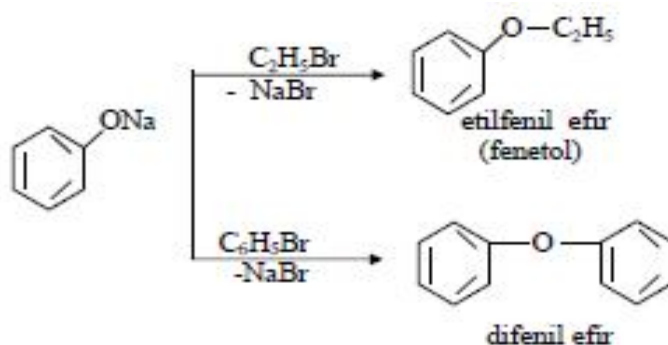
Bu fenolga xos sifat reaksiyasidir.

Bu fenolga xos sifat reaksiyasidir.

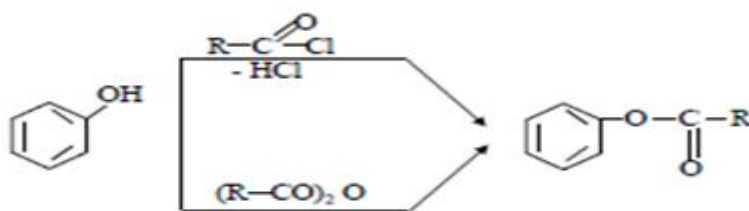
3. Oddiy efirlarning olinishi. Fenollar dimetilsulfat yoki diazometan bilan reaksiyaga kirishganda metilfenil efirlar hosil bo'ladi:

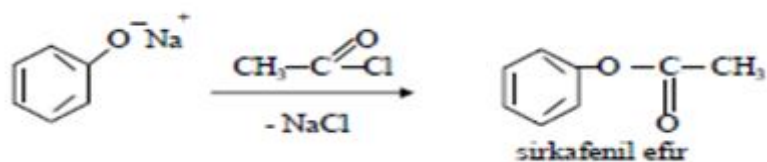


Oddiy efirlar fenolyatlardan ham oson hosil bo'ladi :



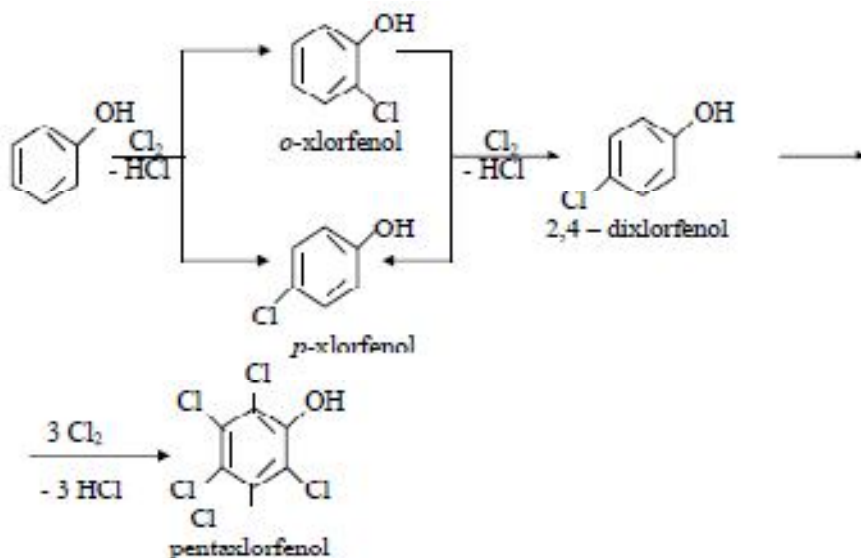
4. Murakkab efirlarning olinishi. Fenollar sulfat kislota ishtirokida karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasiga kirishganda hosil bo'ladigan murakkab efirlarning unumi juda kam bo'ladi. Shu bois fenollarning murakkab efirlarini olish uchun fenollar yoki fenolyatlarga karbon kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlar ta'sir ettiriladi :



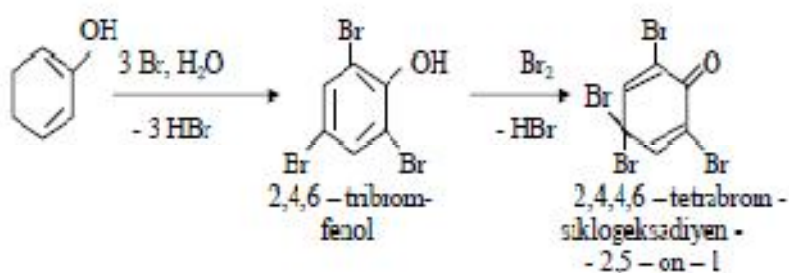


5. Elektrofил reagentlarning ta'siri. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol va uning gomologlariga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi.

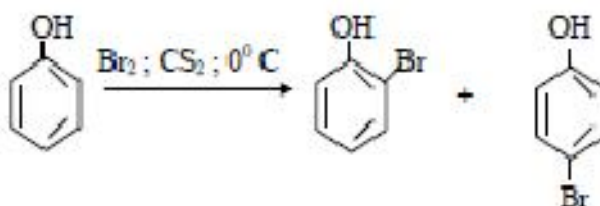
a) fenollarning galogenlanishi katalizatorsiz ham oson boradi :



Fenolni bromlash juda sezgir reaksiya bo'lib, u juda suyultirilgan eritmalarda ham oson boradi. Brom mo'l olinganda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,4,6 – tetrabromtsiklogeksadiyenon hosil bo'ladi :

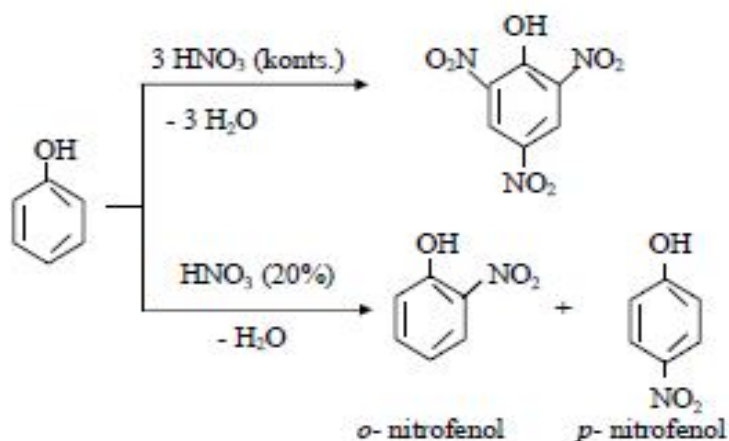


2- yoki 4- bromfenollarni sintez qilish uchun bromlash 00 C da uglerod sulfidida olib boriladi :

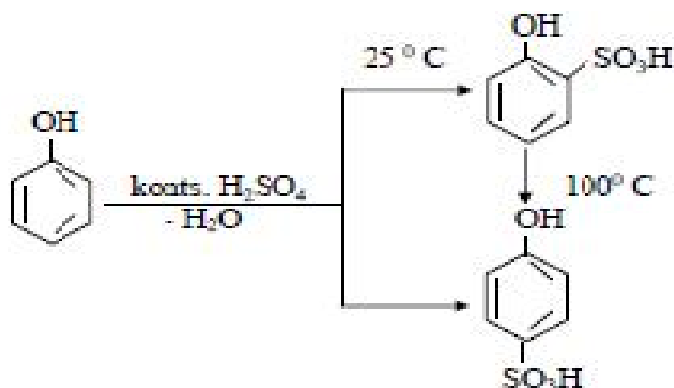


b) fenolni kontsentrlangan nitrat kislota yoki nitrolovchi aralashma bilan **nitrolaganda** 2,4,6 – trinitrofenol (pikrin kislota) hosil bo’ladi.

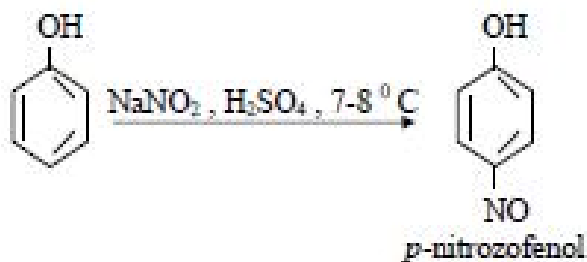
Mononitrofenollarni olish uchun nitrolashni past haroratda suyultirilgan nitrat kislota ta’sirida o’tkaziladi :



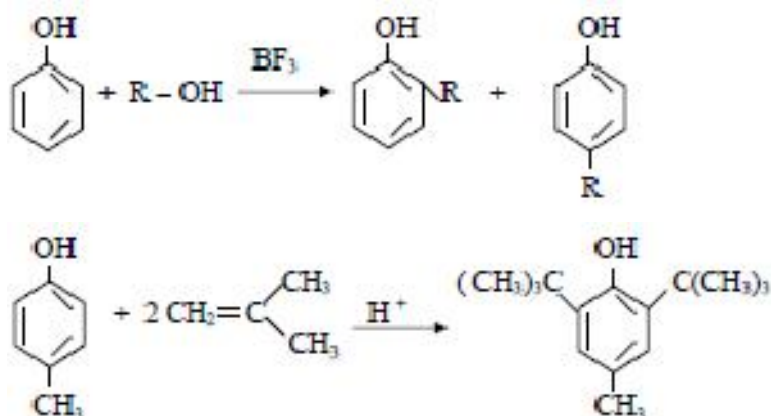
d) fenolni **sulfolash** juda oson boradi va haroratga qarab *o*- yoki *p*- izomerlar hosil bo’ladi . *o*- Fenolsulfokislota 1000 C da *p*- fenolsulfokislota qayta guruhlanadi :



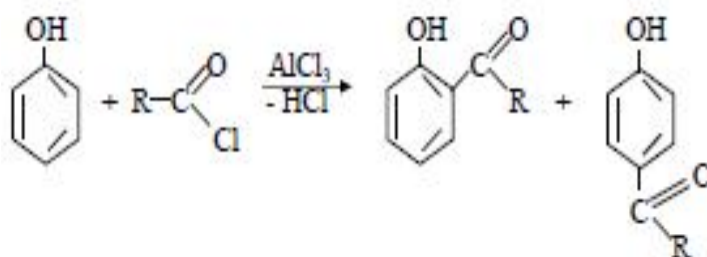
e) fenollar nitrit kislota bilan **nitrozirlash** reaksiyasiga kirishib, nitrozofenollarni hosil qiladi :



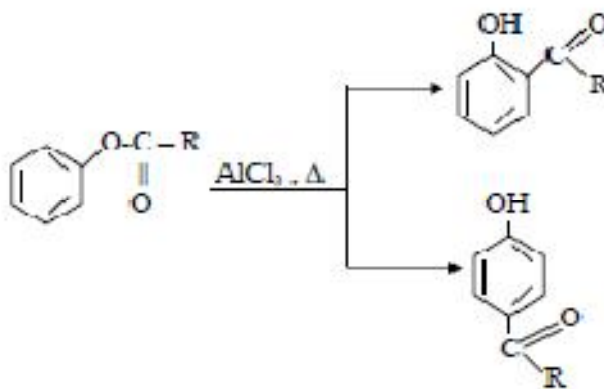
f) fenollar H_2SO_4 , H_3PO_4 yoki Lyuis kislotalari ishtirokida alkanollar va alkenlar bilan alkillash reaksiyalariga kirishadi :



g) fenollar atsilxloridlar yoki karbon kislotalar angidridlari bilan Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash reaksiyalariga oson kirishadi :



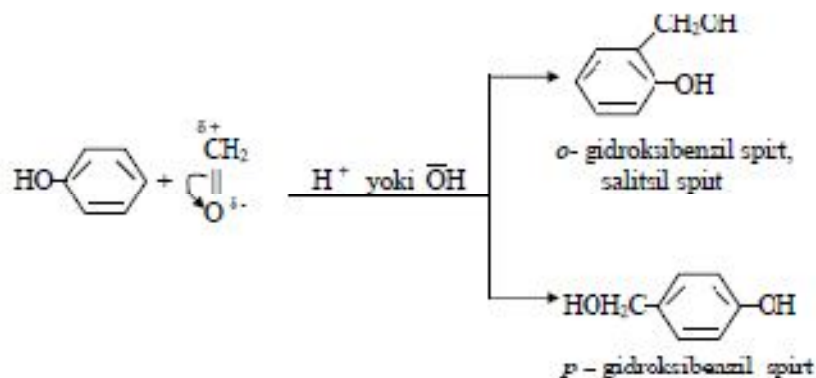
o- va *p*- atsilfenol (*o*-va *p*- gidroksifenilketon) lar fenollar murakkab efirlarining alyuminiy xloridi ishtirokida qayta guruhlanishi (Fris-qayta guruhlanishi, 1908-y) bilan ham olinadi :



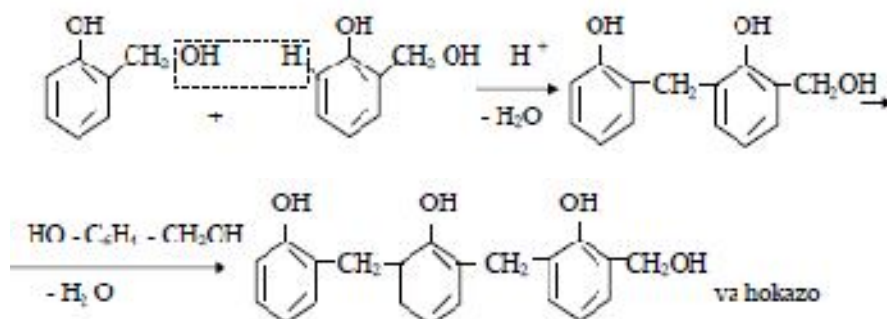
600 C da ko'proq para- , 1600 C da esa orto- atsilfenollar hosil bo'ladi .

h) fenollar elektrofil almashinish reaksiyalarida juda faol bo'lgani bois kislotalar yoki asoslar ishtirokida kuchsiz elektrofillar- aldegid va ketonlar bilan ham reaksiyaga kirishadi.

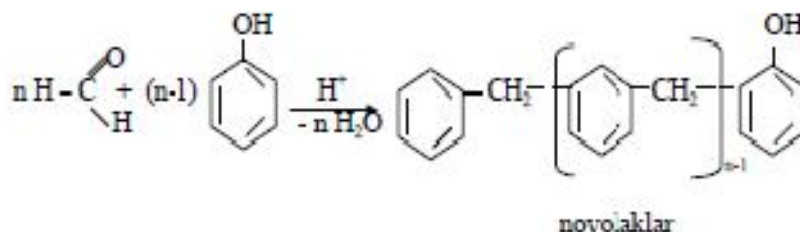
Ishqoriy yoki kislotali katalizatorlar ishtirokida fenolning formaldegid bilan kondensatlanishidan fenolspirtlar (gidroksimetilfenollar) hosil bo'ladi :



So'ngra fenolspirtlar fenol molekulasining kimyoviy faol vodorod atomlari yoki fenolspirtning boshqa molekulasini bilan polikondensatlanish reaksiyasiga kirishib, chiziqli fenolformaldegid polimerini hosil qiladi :

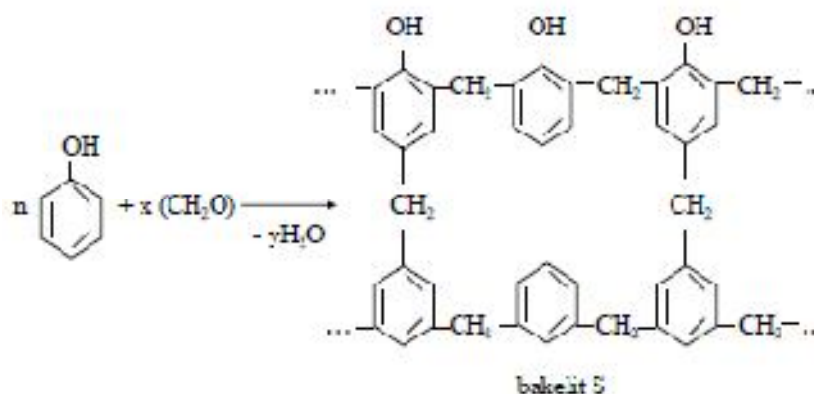


7:6 nisbatda olingan fenol va formaldegiddan kislotali muhitda hosil bo'ladigan bu termoplastik polimerlar **novolaklar** deb yuritiladi. Ularning hosil bo'lishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin :



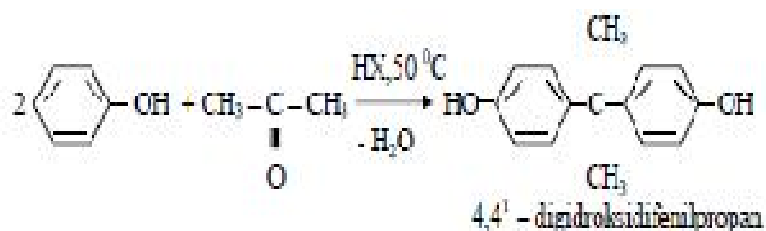
Novolak polimerlari molekulalarida CH_2 guruhlari gidroksil guruhiga nisbatan *o*- va *p*- holatlarda joylashgan .

Fenolning mo'l olingan formaldegid bilan ishqoriy muhitda polikondensatlanishidan tarmoqlangan termoreaktiv polimer hosil bo'ladi :



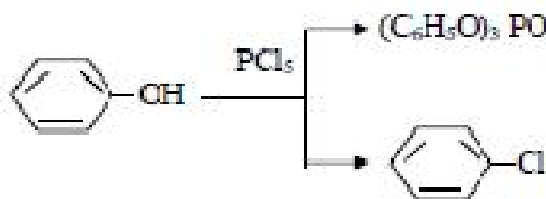
Fenolformaldegid polimerlar (smolalar) katta amaliy ahamiyatga ega. Ular korroziyaga chidamli laklar, trubalar, mashinalarning detallari, uy – ro'zg'or buyumlari, tekstolit, steklotekstolit va hokazolarni ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Fenol alifatik ketonlar bilan reaksiyaga kirishganda di – p – gidroksifenilalkanlar hosil bo'ladi:

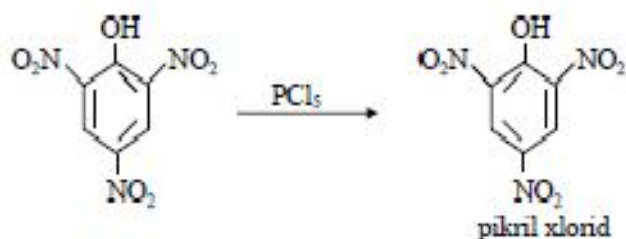


4,4' – digidroksidifenilpropan epoksid polimerlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

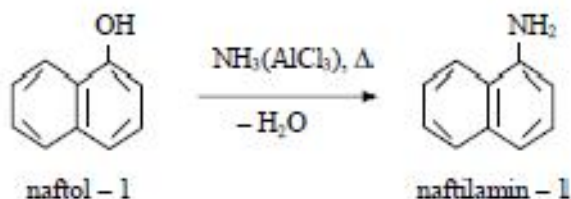
6. Gidroksil guruhining nukleofil almashininshi. Fenol PCl_5 bilan reaksiyaga kirishganda asosiy mahsulot sifatida trifenilfosfat va oz miqdorda xlorbenzol hosil bo'ladi:



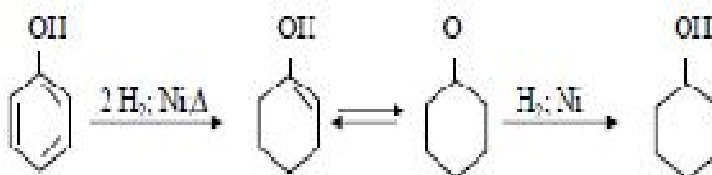
o – va *p* – holatlarda elektronoaktseptor o'rinbosarlari bor fenolarning gidroksil guruhi xlorga oson almashinadi:



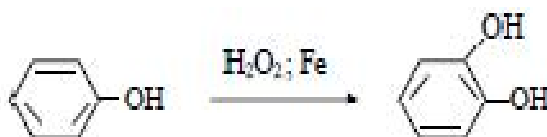
Fenollarni ammiak va alyuminiy xloridi bilan 400 0C gacha qizdirganda aminlar hosil bo`ladi:



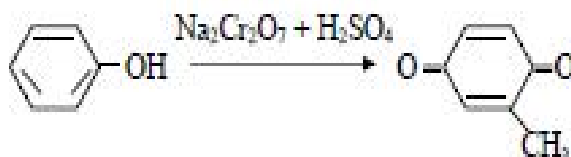
7. Gidrogenlash. Fenolni katalitik gidrogenlaganda siklogeksanol (oraliq mahsulot sifatida siklogeksanon) hosil bo`ladi:



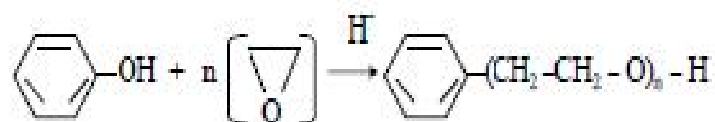
8. Oksidlanishi. Fenollar hatto havo kislorodi ta`sirida ham oson oksidlanib, rangini o`zgartiradi. Oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga qarab turli mahsulotlar hosil bo`ladi. Masalan, fenolni temir katalizatori ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda kam unum bilan pirokatexin hosil bo`ladi:



Fenollarni xromli aralashma bilan oksidlaganda xinonlar hosil bo`ladi:



9. Fenol etilen oksidi bilan kondensatlanib, polietilenglikolning fenil efirini hosil qiladi:

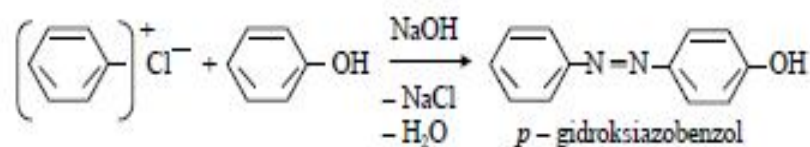


Fenol molekulasida alkil guruhi bor. Bunday efirlar sirt – faol xossalarga ega. Masalan, oktilfenolning polietilen efirlari

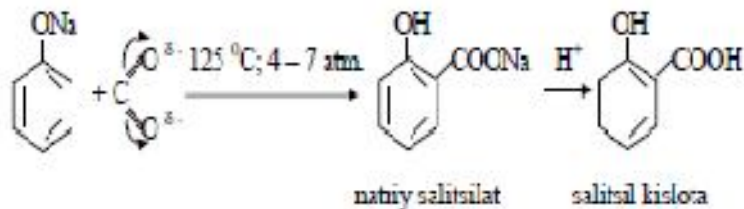


to'qimachilik materiallarini tozalashda qo'llaniladi.

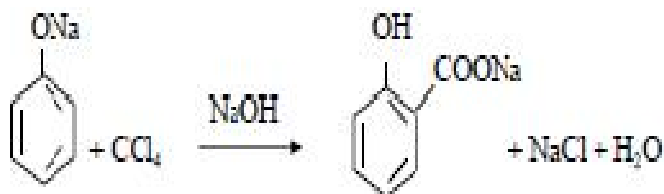
10. Fenollar kuchsiz ishqoriy muhitda diazoniy tuzlari bilan azobirikish reaksiyasiga kirishib, **gidroksiazoarenlarni** hosil qiladi:



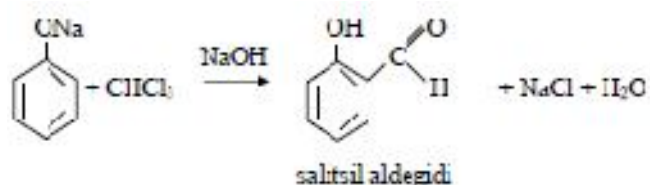
11. Natriy fenolyatini CO₂ bilan qizdirganda halqa protoni karboksil guruhiga almashinadi (Kolbe reaksiyasi):



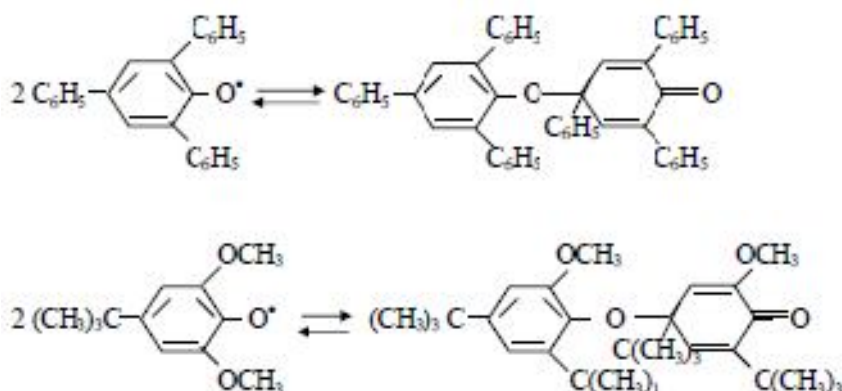
Mo'l ishqor ishtirokida natriy fenolyatiga tetraxlorometanni ta'sir ettirganda ham natriy salitsilati hosil bo'ladi:



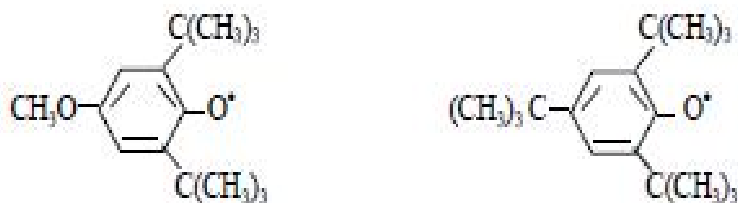
12. Natriy fenolyatiga ishqor ishtirokida xloroformni ta'sir ettirganda halqa vodorodi aldegid guruhiga almashinadi (Reymer – Timan reaksiyasi):



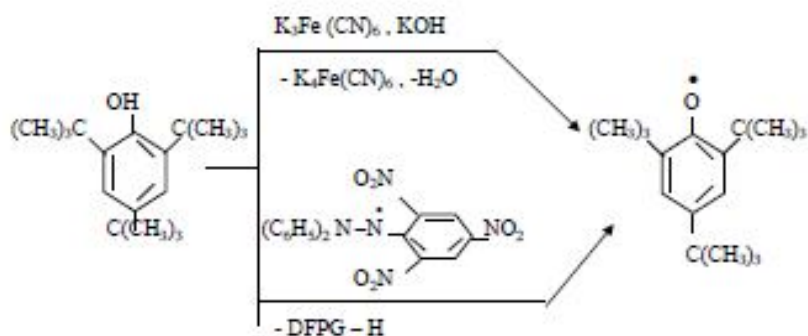
Barqaror aroksil radikallar. 2 - 4 – va 6 – holatlarida fenil, alkoksil va uchlamchi butil guruhleri bor radikallar barqarordir. 2,4,6 – Trifenilfenoksil va 2 – metoksi – 4,6 – diuchlamchi – butilfenoksil radikallari eritmada o`z dimerlari bilan muvozanatda bo`ladi:



4- Metoksi -2,4,6 – triuchlamchi - butilfenoksil hatto qattiq holida ham absolyut barqaror radikallardir :



2,4,6- triuchlamchi butilfenoksil radikali 2,4,6- triuchlamchi -butilfenolni kaliy ferritsianidi yoki barqaror 1,1 – difenil – 2 – pikrilgidrazil (DFPG) erkin radikali bilan oksidlab olinadi :



4- Metoksi -2,6-diuchlamchi -butilfenoksil va 2,4,6-triuchlamchi – butilfenoksil radikallari qora rangli qattiq moddalar bo`lib, ulardan birinchisi qizil rangli, ikkinchisi esa havo rang eritmalarni hosil qiladi. Bu radikallar dimer hosil qilmaydi.

Barqaror aroksil radikallarda toq aromatik halqaning orto va para holatlari kislorod atomida delokallashtgan. Ularning paramagnit xossalari molekulasida toq elektron borligini isbotlaydi. Aroksillar efirda va benzolda eriydi. Havo va reagentlar ta`sir etmasa radikal holiday uzoq vaqt mavjud bo`la oladi.

2,3,6 – trialkilfenollar zanjir reaksiyalarda ingibitorlar sifatida ishlatiladi. Chunki ular faol erkin radikallar bilan reaksiyaga kirishib, nofaol radikallarga aylanadi va reaksiya zanjiri uziladi.:



Muhim vakillari

Fenol (benzen yoki karbol kislota) - 430 C da suyuqlanadigan, suvda yomon eriydigan kristall modda. Dunyo miqyosida har yili 1,5 – 2 mln. tonna fenol ishlab chiqariladi. Shu miqdor fenolning 90 foizi sintetik usullar bilan, 10 foizi esatoshko`mir smolasidan olinadi.

Fenol – organik sintezning muhim mahsulotidir. U fenolformaldegid smolalari, polimerlar, bo`yoqlar, dori preparatlari, portlovchi moddalar, pestitsidlar, kaprolaktam, polimerlar stabilizatorlari, yuvish vositalari, antiseptik moddalar, pikrin kislota va boshqa kimyoviy mahsulotlarni olishda ishlatiladi.

***o*-, *m*- va *p*- krezollar** (*o*-, *m*- va *p*- metilfenollar) toshko`mir, torf va yonuvchi slanetslarni quruq haydash mahsulotlaridan, shuningdek, sintetik usullar bilan toluoldan olinadi. *o*-, *m*- va *p*- krezollarning olingan aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish yoki ajratmasdan ishlatish mumkin.

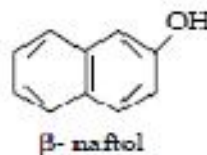
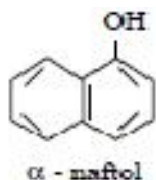
Toza krezollardan bo`yoqlar, dori preparatlari, antioksidantlar, antiseptik moddalar, krezollar aralashmasidan esa krezolformaldegid smolalari olinadi.

Ksilenollar (dimetilfenollar) ning oltita izomeri bor. Toshko'mir , qo'ng'ir ko'mir va yonuvchi slanetsni quruq haydash mahsulotlaridan ksilenollar aralashmasi olinadi. Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish qiyin. Shu bois toza ksilenollar aralashmasi olinadi.

Ksilenollar aralashmasidan sintetik smolalar ishlab chiqariladi.

Timol (2-izopropil-5-fenilfenol) – 510 C da suyuqlanadigan kristall modda. Efir moylarida bo'ladi. Stomatologiyada antiseptik sifatida ishlatiladi. 4,41 - Digidroksidifenilpropan – 156 – 1570C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, fenol va atsetondan olinadi. U turli sintetik smolalar, antioksidantlar va gerbetsidlarni olishda ishlatiladi.

Naftollar. Naftolning ikkita (a- va b-) izomeri bor :



a - Naftol 960 C da , b- naftol esa 1230 C da suyuqlanadigan, o'ziga xos hidli kristall moddalar bo'lib, naftolinsulfokislotalarni ishqor bilan 280- 3200 C da qizdirib olinadi.

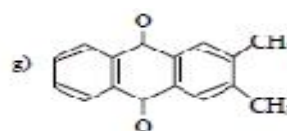
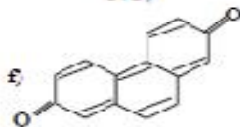
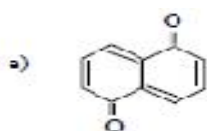
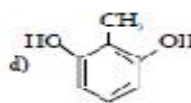
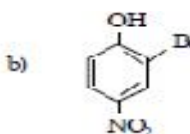
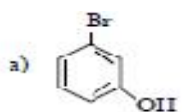
Naftollar fenollar kirishadigan reaksiyalarga kirishadi. Ulardan bo'yoqlar sintez qilinadi.

Savollar va mashqlar

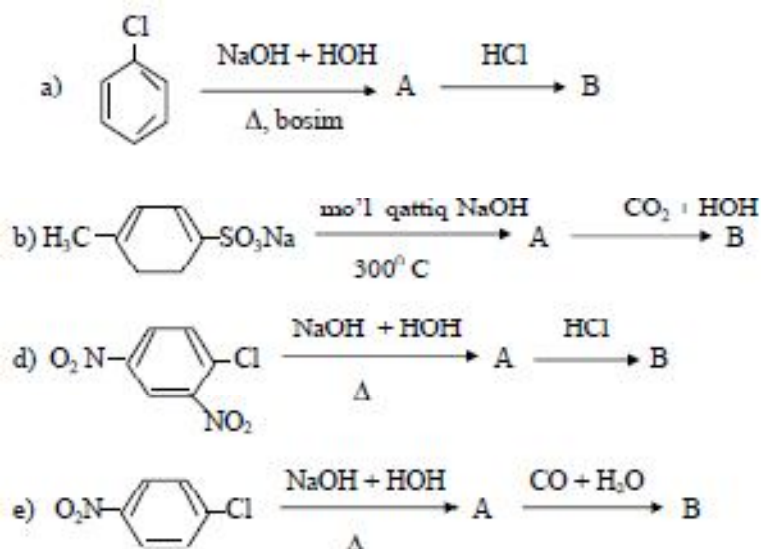
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) 4 –*p*– geksilrezortsin; b) 2,5 – dimetil – 1 – gidroksibenzol
- d) fenoldisulfokislota – 1,4 ; e) *p* – metoksifenol ;
- f) 2,6 – naftoxinon; g) 1,2 – antraxinon.

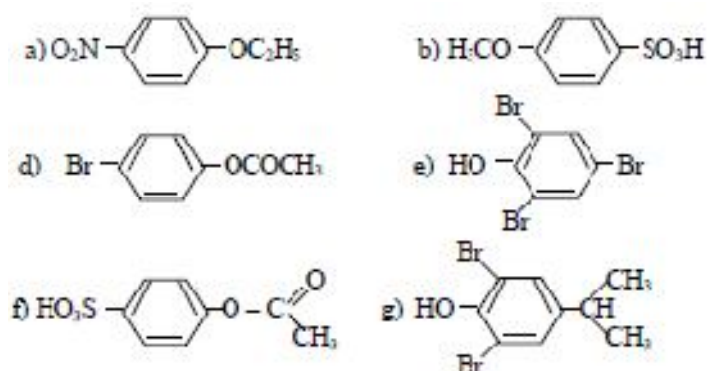
2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



3. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:



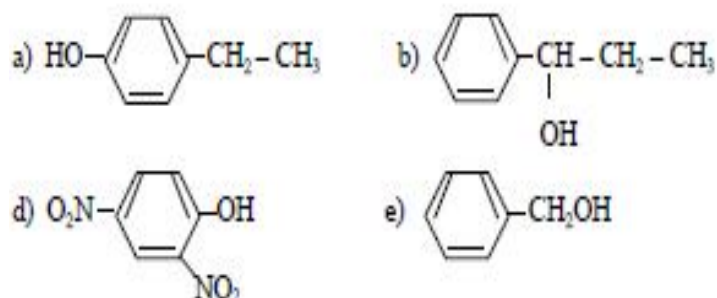
4. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qilish sxemalarini keltiring:



5. Quyidagi sintezlar sxemasini tuzing :

- Toluol *o*- krezol ;
- Toluol floroglyutsin
- izopropilbenzol 2,6-dibrom-4-izopropilfenol
- fenilmagniy bromide fenol

6. Quyidagi birikmalarning qaysilari FeCl3 bilan rang beradi ?

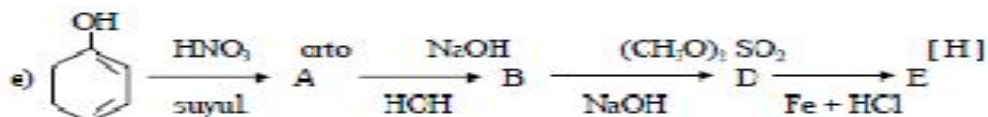
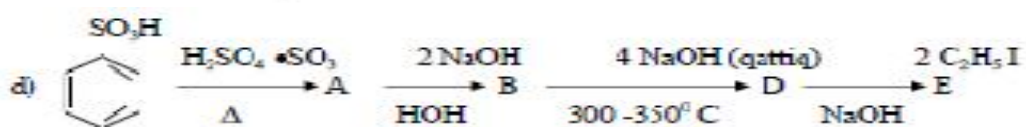
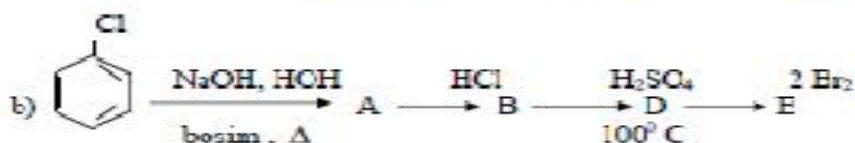
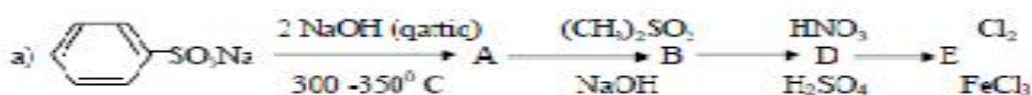


7. Quyidagi birikmalarni kislotalik xossalarning kuchayib borishi tartibida joylashtiring :

a) pikrin kislota ; b) fenol; d) *o* – krezol;

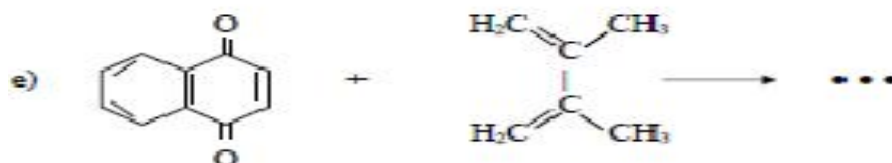
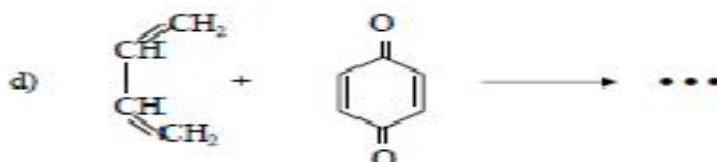
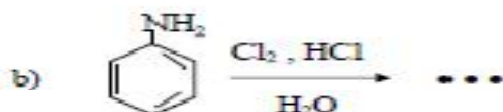
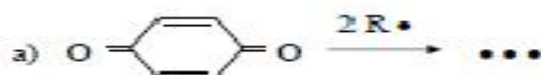
e) *p*- nitrofenol ; f) 3,4 – dinitrofenol ;

8. Quyidagi sxemalardagi oraliq va oxirgi mahsulotlar tuzilish formulalarini yozing :



9. Elektronodonor va elektronoaktseptor o'rinbosarlar fenollarning kislotaligiga qanday ta'sir ko'rsatishini misolar bilan tushuntiring.

10. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing :



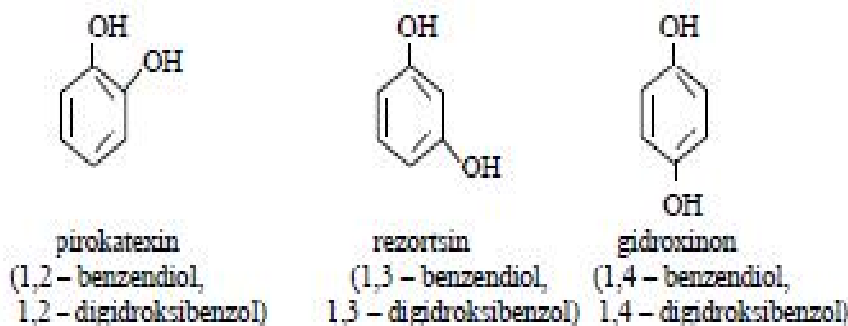
27. Ikki va uch atomli fenollar

Reja:

1. Ikki atomli fenollar

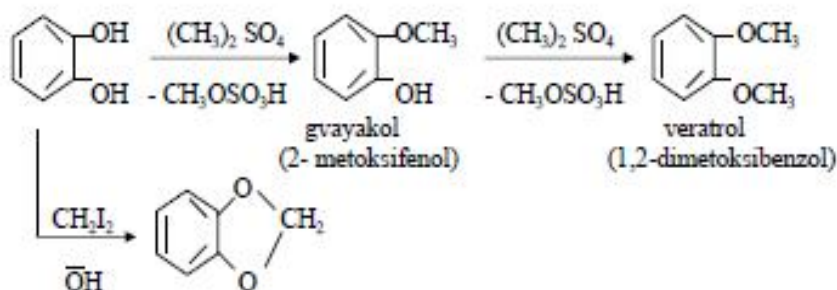
2. uch atomli fenollar

Ikki atomli fenollar (digidroksibenzollar) uchta izomer holida uchraydi :



Pirokatexin FeCl_3 bilan yashil rang beradi, natriy karbonat va ammiak qo'shiganda u qizil rangga o'tadi.

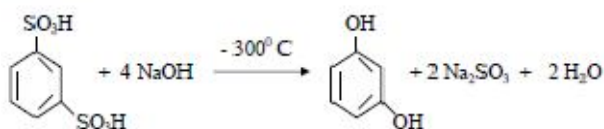
Pirokatexin oson alkillanib, oddiy (jumladan, halqali) efirlarni hosil qiladi :



Pirokatexinning aromatik halqasi elektrofil almashinish (xlorlash, nitrolash va boshqa) reaksiyalarga oson kirishadi.

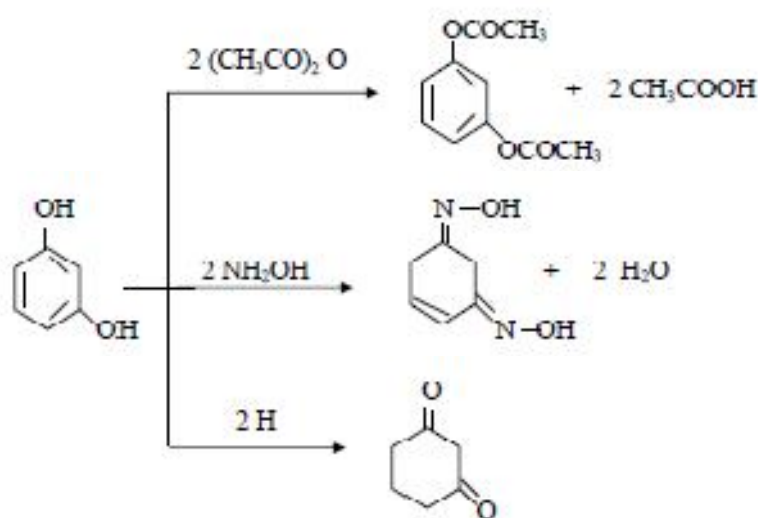
Pirokatexin fotografiyada kuchli qaytaruvchi sifatida, turli sintezlarda uning oddiy efirlari (gваяkol va veratrol) esa xushbo'y moddalar va dori preparatlarini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Rezorsin – 1180 C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. U benzol – 1,3 – disulfokislotani ishqor bilan qizdirib olinadi :

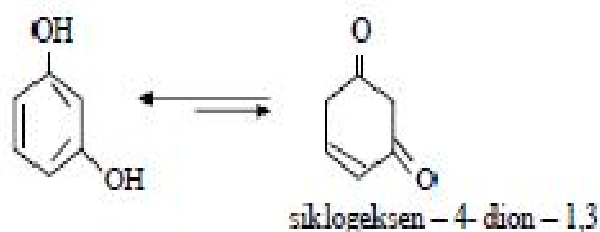


Aromatik yadroda ikki va undan ortiq gidroksil guruhining borligi (ayniqsa m- holatda) elektrofil almashinish reaksiyalarida halqani behad faollashtiradi. Shu bois rezorsin elektrofil reagentlar bilan juda oson (ayniqsa ishqoriy muhitda) reaksiyaga kirishadi.

Rezorsin sirka anhidridi bilan reaksiyaga kirishganida diatsetat, gidroksilamin bilan siklogeksen-4-dion-1,3 dioksimi, katalitik gidrogenlanganda yoki natriyamalgamasi bilan qaytarganda esa siklogeksandion – 1,3 hosil bo'ladi :

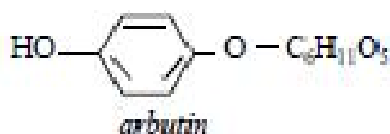


Bu reaksiyalar rezorsinda keto – enol tautomeriya borligini ko'rsatadi :

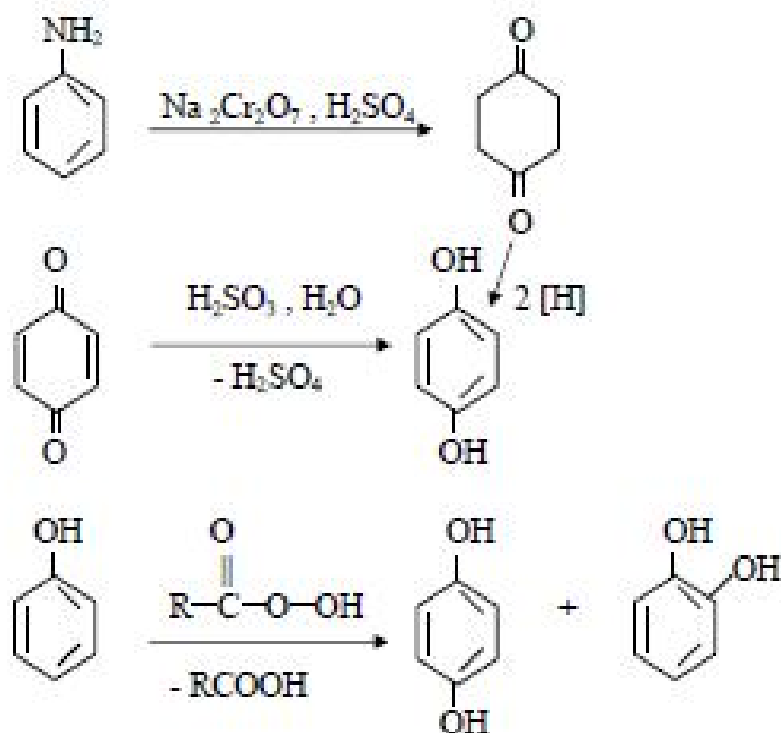


Rezorsinning oson boradigan alkillash, atsillash va nitrolash reaksiyalari mahsulotlari bo'yoqlar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

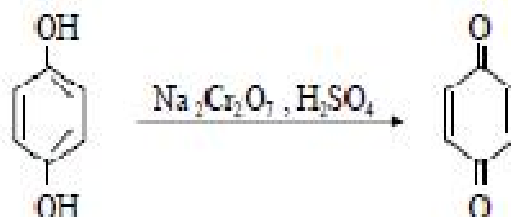
Gidroxinon - 1700 C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda. U arbutin glyukozidi holida o'simliklarda bo'ladi :



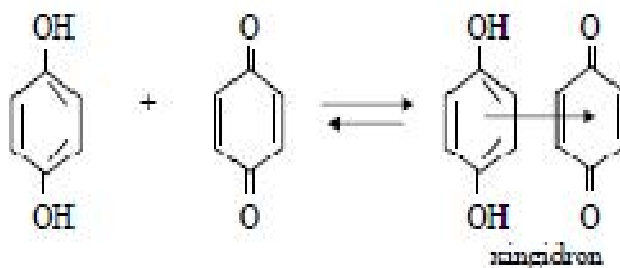
Gidroxinon quyidagi usullar bilan olinadi :



Gidroxinon 1,4-benzoxinonga oson oksidlanadi :



Gidroxinon hatto FeCl_3 eritmasi bilan ham *p*-benzoxinongacha oksidlanadi. Uning suvdagi eritmasidan xingidronning qora-binafsha kristallari cho'kmaga tushadi :

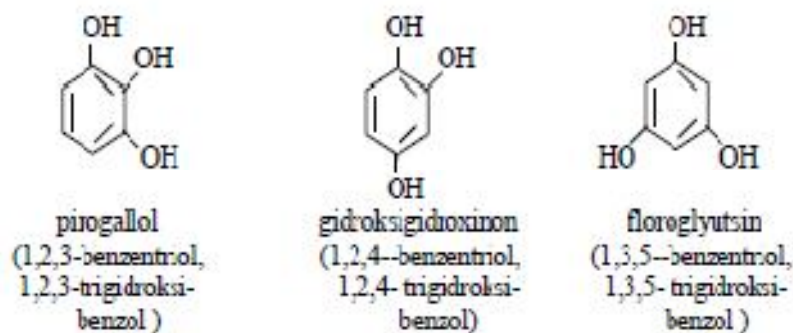


Xingidron elektronodonor gidroxinon bilan elektronoaktseptor *p*-benzoxinon orasidagi zaryadi ko'chgan kompleksi (*p*-xinonning gidroxinon bilan molekulyar birikmasi) dir.

Gidroxinon fotografiyada ochiltirgich, kauchuklar va oziq-ovqat mahsulotlari uchun antioksidant, polimerlanish ingibitori, bo'yoqlar sintez qilishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

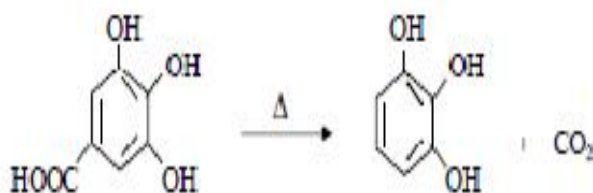
Uch atomli fenollar

Uch atomli fenolning uchta izomeri bor :



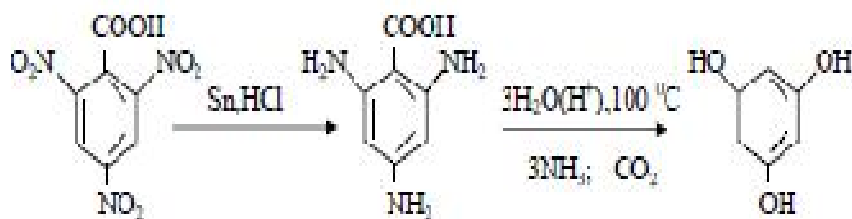
Pirogallol -1330 C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U FeCl_3 bilan qizil rang beradi.

Piragallol o'simliklarda uchraydigan gall kislotani qizdirish bilan olinadi (K.Sheele , 1786 – y.) :

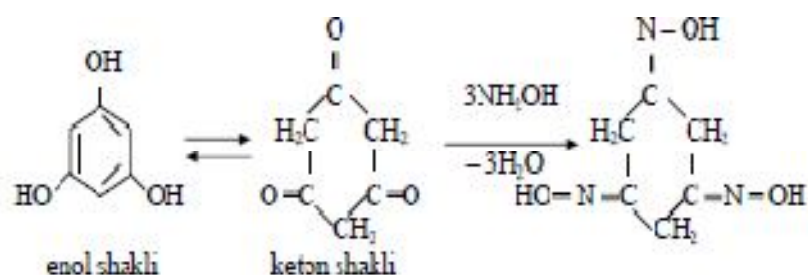


Pirogallol kuchli qaytaruvchi bo'lib, ishqoriy eritmada kislorod bilan reaksiyaga juda tez kirishadi. Shu bois u gazlarda kislorodni aniqlashda ishlatiladi. Piragallol tibbiyotda va bo'yoqlar olishda ham qo'llaniladi .

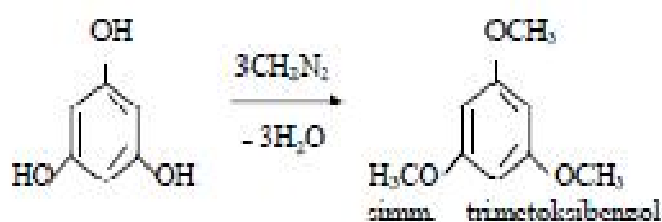
Flyuoroglyutsin - 2180 C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, FeCl_3 bilan to'q – binafsha rang beradi. U 2,4,6-trinitrobenzoy kislotadan olinadi :



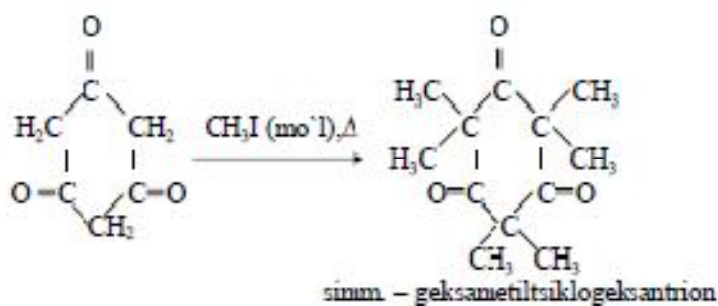
Flyuroglitsin ikki xil tautomer holida uchraydi. Uchta $\text{C}=\text{O}$ guruhi borligi bois gidroksilamin bilan trioksim beradi:



Flyuroglitsin diazometan bilan reaksiyaga kirishganda uchta gidroksil guruhi metillanadi (O – metillash):

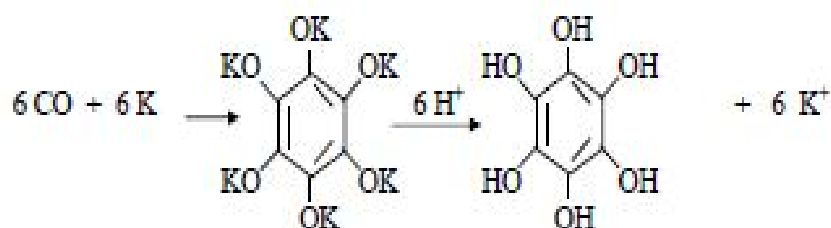


Uni mo'l CH_3I bilan qizdirganda esa C – metillash boradi:



Floroglyutsin pentozalar, furfurol va linginni aniqlashda reaktiv sifatida ishlatiladi.

Geksagidroksibenzol. Poligidroksibenzollardan geksagidroksibenzol kaliy metali va CO dan olinadi :

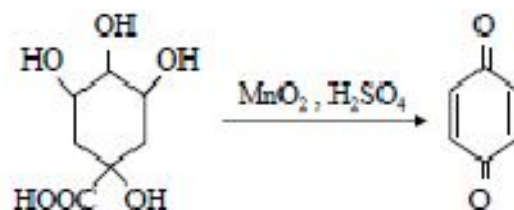


Xinonlar

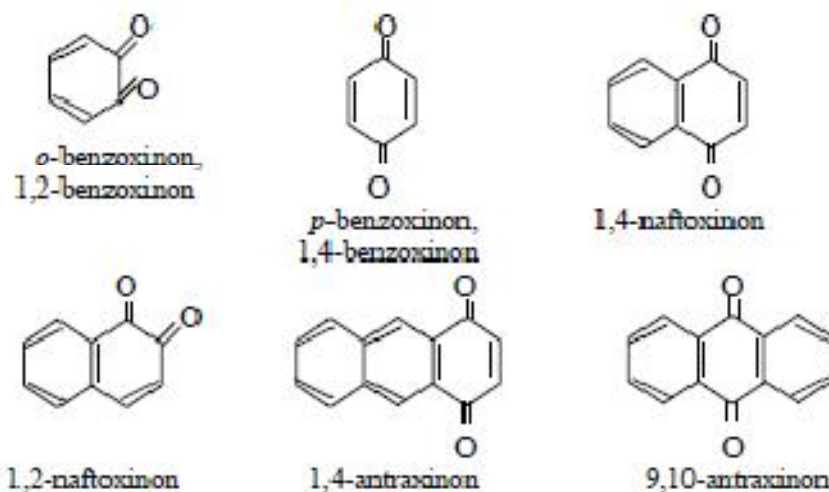
Xinonlar – to'yinmagan alitsiklik diketonlar bo'lib, ularning yadrosi aromatik xossalarni namoyon qilmaydi.

Aromatik birikmalardan oson hosil bo'lishi va ularga oson aylanishini inobatga olib, xinonlar aromatik qator birikmalari bilan o'rganiladi. Ularning

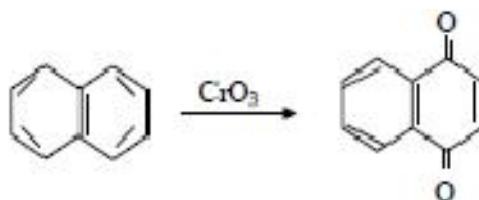
birinchi vakili *p*- benzoxinonni 1838- yilda A.A. Voskresenskiy xinna (1,3,4,5-tetragidroksitsiklogeksankarbon) kislotasini oksidlab olgani uchun bu sinf birikmalari ***xinonlar*** deb nomlanadi :



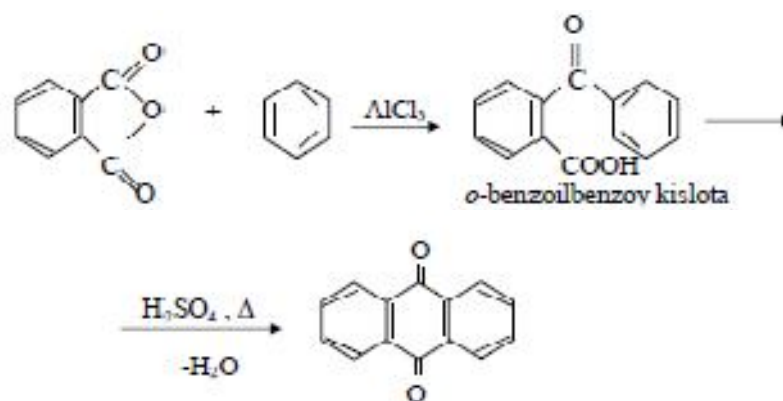
Xinonlar molekulasidagi sikllar soni va karbonil guruhlarining holatiga qarab sinflanadi. Muhim vakillarining tuzilishi va nomlanishi quyidagicha :



o-Benzoxinon pirokatexinni kumush oksidi bilan oksidlab, *p*-benzoxinon esa gidroxinonni xromli aralashma bilan oksidlab olinadi. Naftalinni CrO_3 bilan oksidlaganda 1,4-nafto xinon hosil bo'ladi :

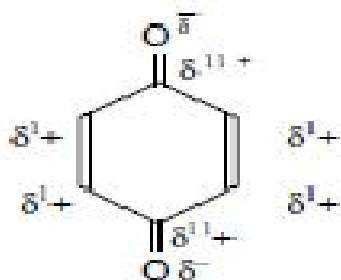


9,10- Antraxinon antratsenni oksidlaganda hosil bo'ladi. Sanoatda u malein anhidridi va benzoldan quyidagi sxema bo'yicha olinadi :

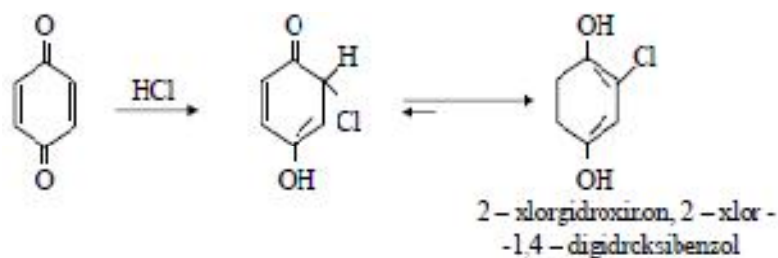


p-Benzoxinonlar sariq, *o*-benzoxinonlar qizil, naftoxinonlar va fenantroxinonlar esa ochiq sariq rangli kristall moddalardir.

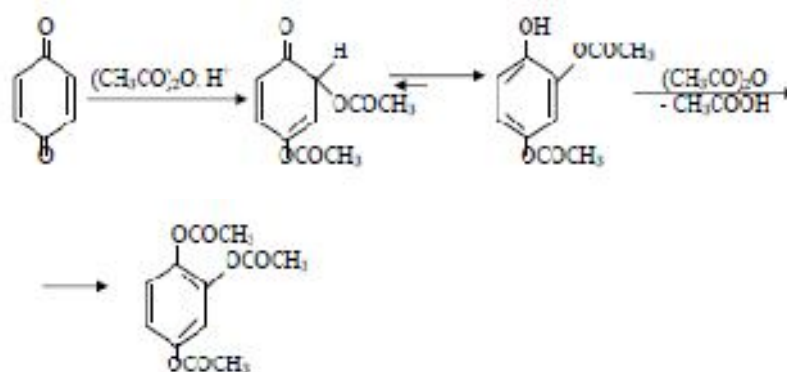
Xinon molekulasidagi C – C bog'larining uzunligi bir xil emas. Karbonil guruhlarining elektronoaktseptor ta'sirida uglerod atomlari qisman musbat zaryadlanadi va elektronoaktseptor xossalarni namoyon qiladi :



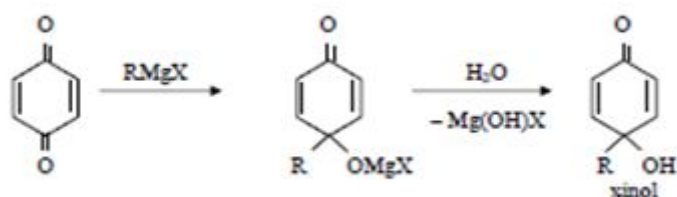
Xinonlar ochiq zanjirli a, b- to'yinmagan ketonlarga nisbatan reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli moddalar bo'lib , ko'p birikmalar bilan 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi. Hosil bo'lgan birikish mahsulotlari aromatik birikmalarga izomerlanadi :



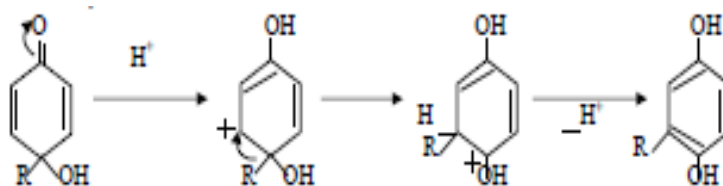
1,4-benzoxinon sirka angidridi bilan reaksiyaga kirishganda gidroksigidroxinon triatsetati hosil bo'ladi :



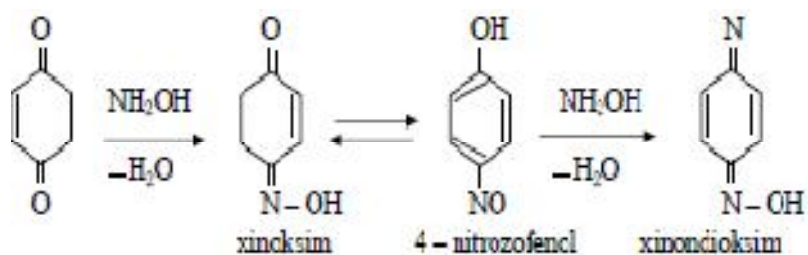
Xinonlarga Grinyar reaktivining birikishidan xinollar hosil bo'ladi :



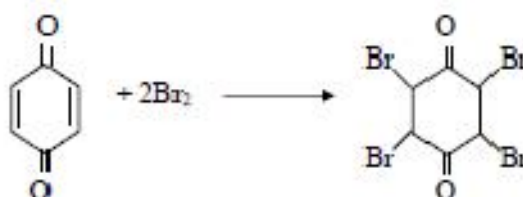
Xinonlar alkilgidroxinonlarga oson qayta guruhlanadi (diyenon – fenol qayta guruhlanishi):



1,4 – Benzoxinon gidroksilamin bilan mono – va dioksim hosil qiladi. Monooksim 4 – nitrozofenol (*p* – nitrozofenol) bilan tautomer muvozanatda bo'ladi:



Mono – va dioksim hosil qilishi, shuningdek ikkita qo'sh bog'iga bromni biriktirishi *p* – benzoxinon tuzilishini isbotlaydi:



Xinon molekulasida qo'sh bog'lar tizimi xinoid guruhlanishi deyiladi: *m* – Xinonlarning mavjud emasligi benzolning tuzilishiga muvofiq keladi.

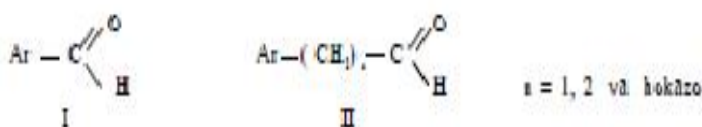
1,4 – Benzoxinonpolimerlanish ingibitori sifatida, xloranil (tetraxlor – 1,4 – benzoxinon) degidrogenlovchi agent sifatida, 9,10 – antraxinon esa bo'yoqlarni sintez qilishda ishlatiladi.

28. Aromatik aldegid va ketonlar

Reja:

1. Aromatik aldegid va ketonlarning sinflanishi, nomlanishi, olinish usullari,
2. fizikaviy va kimyoviy xossalari,
3. muhim vakillari.
4. Savol va mashqlar.

Aromatik aldegidlarda aldegid guruhi aromatik halqa bilan (I) yoki yon zanjir uglerodi bilan (II) bog'langan :

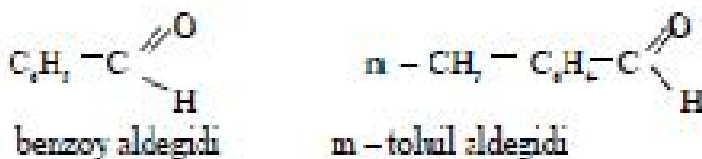


Aromatik ketonlar sof aromatik va alkilarilketonlarga bo'linadi. Sof aromatik ketonlar (III) da karbonil guruhi ikkita aromatik radikal bilan, alkilarilketonlar (IV) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan bo'ladi:



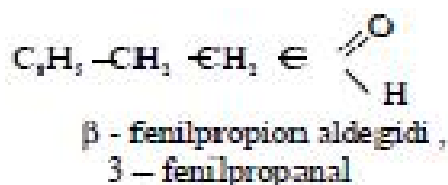
Nomlanishi

Aromatik aldegidlarning trivial nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli aromatik kislotalarning nomlaridan olingan :

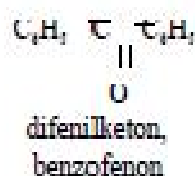
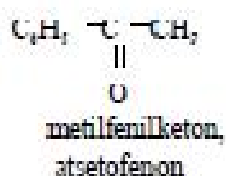


Sistematik nomenklaturaga ko'ra aldegid guruhi halka bilan bevosita bog'langan vakillari arenkarbaldegidlar deb yuritiladi va ularning nomi tegishli aromatik halka nomiga karbaldegid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Masalan, benzoy aldegidini benzenkarbaldegid deb nomlash mumkin.

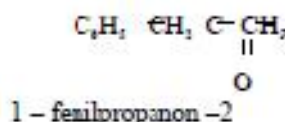
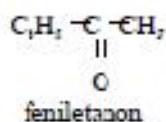
Aldegid guruhi yon zanjir uglerodi bilan bog'langan vakillari ochiq zanjirli aldegidlarning hosilalaridek nomlanadi :



Aromatik ketonlarning nomlari karbonil bilan bog'langan radikallar nomidan hosil qilinadi :



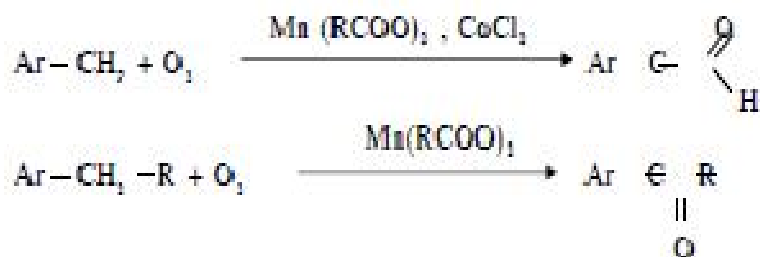
Sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlashda aromatik radikal va tegishli atsiklik uglevodorod nomiga – on qo'shimchasi qo'shiladi :



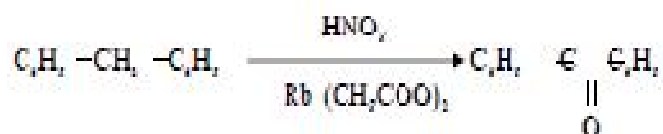
Olinish usullari

I. Alkilarenlar, diarilmetanlar va aromatik spirtlarni oksidlab olish :

a) alkilarenlarni katalizatorlar (V_2O_5 , CrO_3 yoki kobalt va marganets tuzlari) ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash :

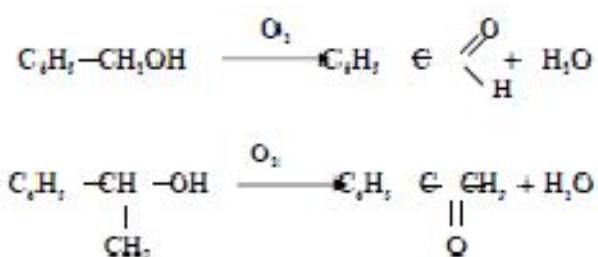


b) difenilmetanni suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida oksidlab, sanoatda benzofenon olinadi :

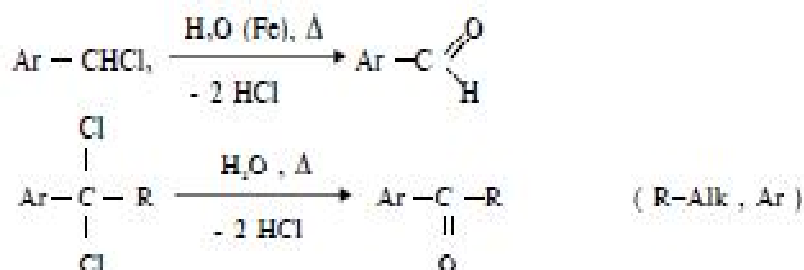


Diarilmetanlarni anorganik oksidlovchilar (KMnO_4 , MnO_2 , CrO_3) bilan oksidlaganda ham diarilketonlar hosil bo'ladi.

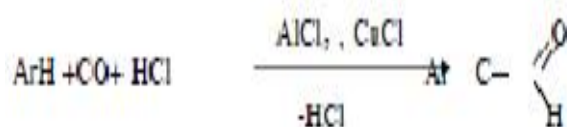
d) aromatik spirtlarni oksidlash :



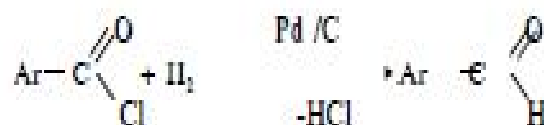
Digalogenalkilarenlarni gidrolizlash :



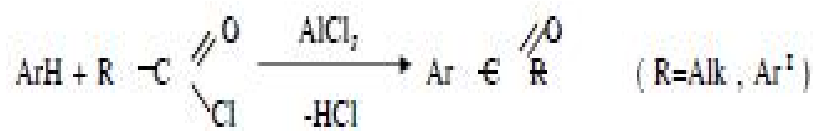
3. Arenlarni CO va HCl aralashmasi bilan AlCl_3 va CuCl ishtirokida formillash (Gatterman-Kox reaksiyasi, 1897 – y.) :



4, Arenkarbon kislotalar xlorangidridlarini palladiy katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarish :



5. Arenlarni AlCl_3 yoki Lyuiisning boshqa kislotalari ishtirokida atsilxloridlar bilan Fridel – Krafts usulida atsillash :



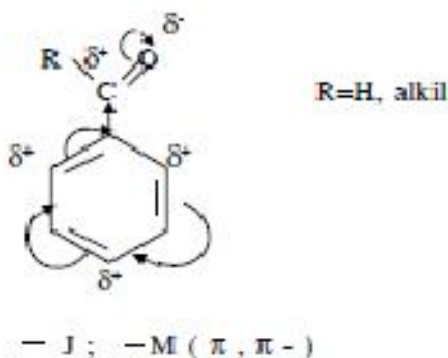
Fizikaviy xossalari

Aromatik aldegidlar - suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli suyuqliklar.

Aromatik ketonlar - suvda erimaydigan, suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, ko'pchiligi yoqimli hidga ega.

Kimyoviy xossalari

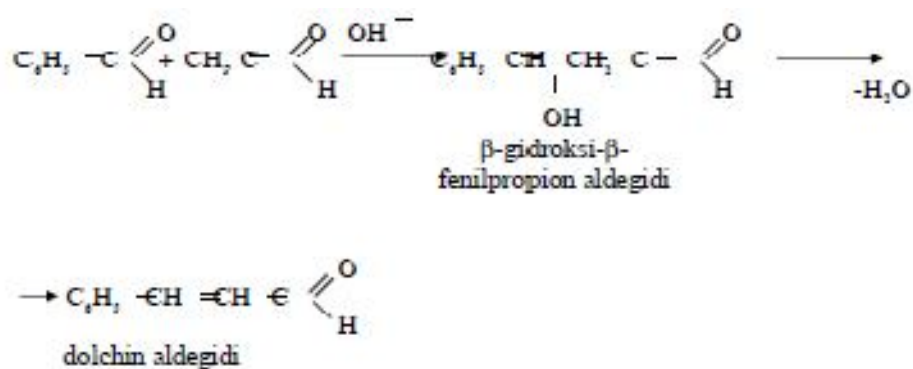
Aromatik aldegid va ketonlar molekulasidagi elektronoaktseptor karbonil guruhi benzol halqasi bilan p, p - tutashish hosil qilib, orto- va para- holatlar electron zichligini kamaytiradi. Aldegid va karbonil guruhlari -J -va -M- effektlarni namoyon qiladigan o'rinbosarlardir :



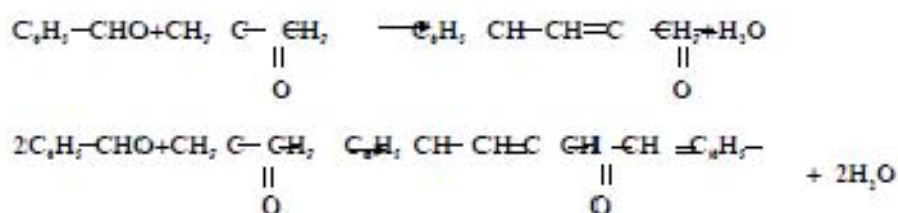
Aromatik aldegid va ketonlar to'yingan alifatik qator aldegid va ketonlari uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishadi. Lekin aromatik aldegid va ketonlarda (ayniqsa, diarilketonlarda) karbonil uglerodidagi musbat zaryad alifatik aldegid va ketonlardagiga nisbatan kamaygan. Shu bois ularning nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati ancha pasaygan. Alifatik aldegidlardan farqli o'laroq aromatik aldegidlar aldol kondensatsiyasi reaksiyasiga kirishmaydi. Chunki ularda aldegid guruhi faol metil yoki metilen guruhi bilan bog'lanmagan.

Aromatik aldegid va ketonlar uchun xos reaksiyalar bilan tanishamiz :

1. Aromatik aldegidlar alifatik aldegidlar bilan aldol va kroton kondensatsiyasiga kirishadi :



Benzaldegid atseton bilan suyultirilgan ishqor ishtirokida kroton kondensatsiyasiga oson kirishadi. Reagentlarning nisbatiga qarab benzatseton yoki dibenzalatseton hosil bo`ladi :

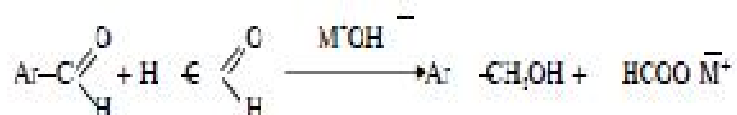


2. Aromatik aldegidlar ishqoriy yoki ishqoriy yer metallarining gidroksidlari ishtirokida arenkarbon kislota tuzi va arilmetanolga aylanadi (Kannitstsaro reaksiyasi, 1853 - y.) :



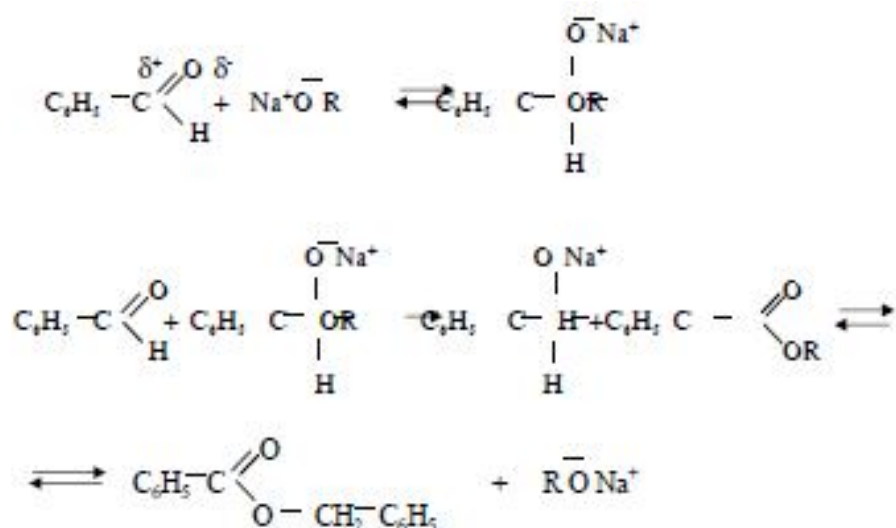
Kannitstsaro reaksiyasida aromatik aldegidning bir molekulasini qaytariladi, boshqasi esa oksidlanadi.

Formaldegid va trialkilsirka aldegid $\text{R}_3\text{C}-\text{CHO}$ ham Kannitstsaro reaksiyasiga kirishadi :

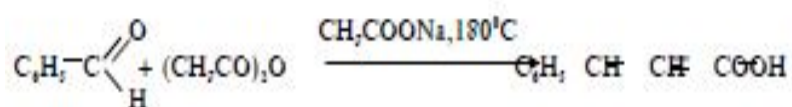


Formaldegid bu reaksiyada qaytaruvchi rolini o`ynaydi.

2. Aromatik aldegidlarga alkanolyatlarni ta`sir ettirganda murakkab efirlar hosil bo`ladi (L.Klyauzen, 1887) :



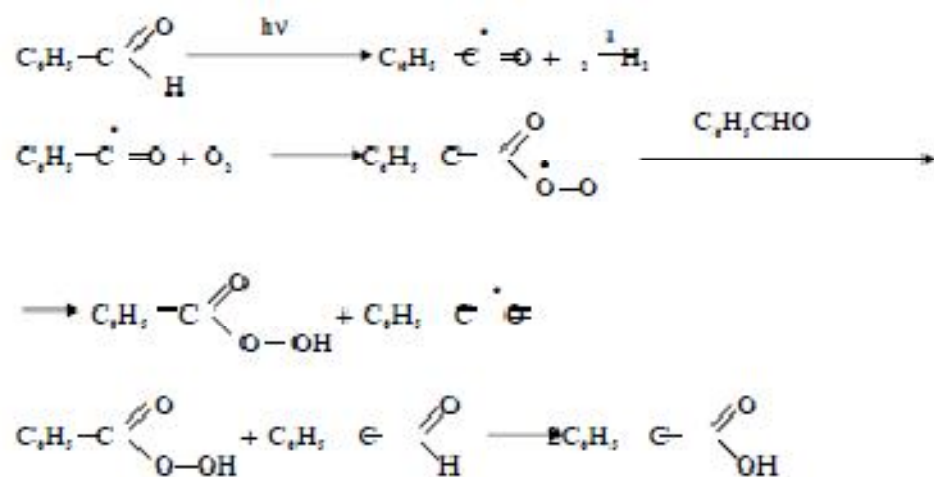
4. Aromatik aldegidlar asoslar (natriy atsetat, natriy propionat va hokazo) ishtirokida kislotalarning angidridlari bilan reaksiyaga kirishib, a, b-to'yinmagan aromatik kislotalarni hosil qiladi (Perkin kondensatsiyasi) :



5. Aromatik aldegidlar havo kislorodi ta'sirida o'z-o'zidan juda oson oksidlanadi (autooksidlanish) :

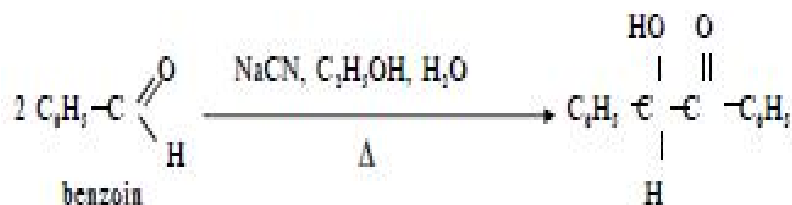


Oksidlanish zanjirli radikal mexanizmda barqaror benzoil radikalining hosil bo'lishi bilan boradi :

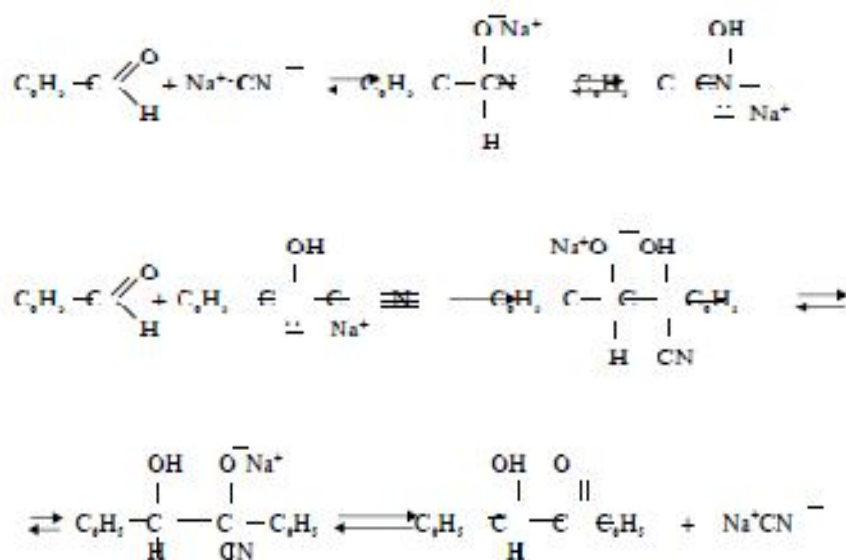


Yorug'lik yoki ayrim metallar (masalan, temir) ning tuzlari autooksidlanishni tezlashtiradi. Aromatik aldegidlarni uzoq muddat saqlaganda, autooksidlanishining oldini olish maqsadida ularga ingibitorlar yoki antioksidantlar (gidroxinon, alkilpirokatexinlar va boshqalar) qo'shiladi.

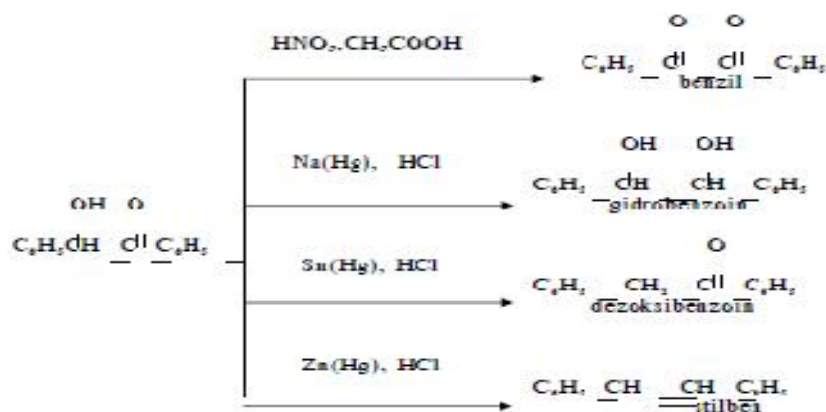
6. Natriy yoki kaliy sianidi katalizatorligida benzaldegid dimerlanib, benzoin deb nomlanadigan α -gidroksiketonne hosil qiladi (benzoin kondensatsiyasi) :



Benzoin kondensatsiyasi quyidagi mexanizmda boradi :

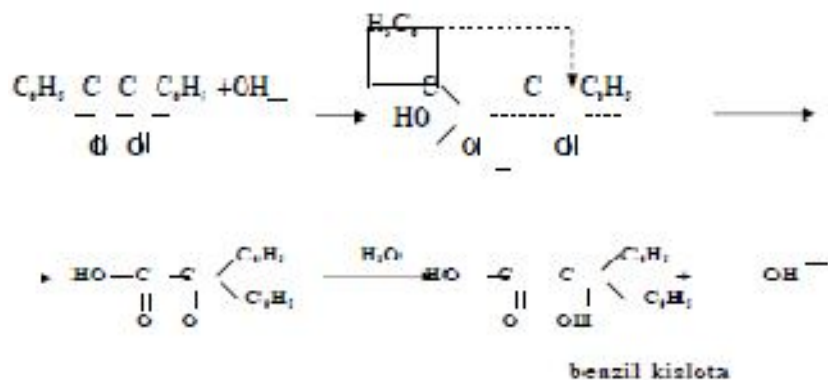


Benzoin boshqa birikmalarni sintez qilishda oraliq mahsulot sifatida ishlatiladi :



Benzil ishqor ta'sirida ichki molekulyar qayta guruhlanib, benzil kislotaga

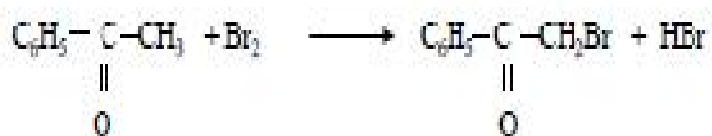
aylanadi :



7. Aromatik aldegid va ketonlar aren halqasida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalariga arenlarga nisbatan qiyin kirishadi. Elektrofil almashinish asosan *meta* – holatda boradi :



8. Aromatik ketonlarning karbonil guruhi alifatik ketonlardagi singari faol emas. Masalan, atsetofenon va benzofenon natriy gidrosulfiti bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin, alkilarilketonlardagi metil va metilen guruhlarning vodorod atomlari harakatchan bo`lib, oson almashinadi :



9. Aromatik aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, *sin* – va *anti* – izomerlar holida mavjud bo`ladigan *aldoksim* va *ketoksimlarni* hosil qiladi :

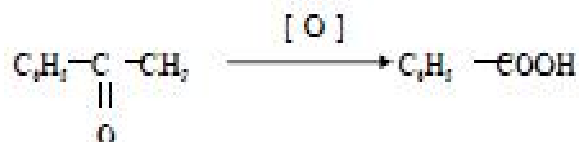


Sin – izomerlarda gidroksil guruhi va nisbatan murakkab bo`lmagan atom yoki radikal *sis* – holatda joylashadi. *Anti*- izomerlar barqarorroq bo`ladi.

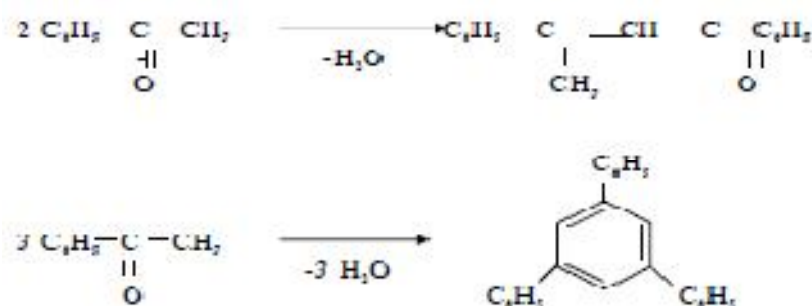
Geometrik *sin*- va *anti* – izomerlar xossalari jihatidan oʻzaro farq qiladi. Ular bir – biriga aylana oladi.

10. Yon zanjirida aldegid guruhi bor aromatik aldegidlar kimyoviy xossalari bilan alifatik aldegidlardan farq qilmaydi.

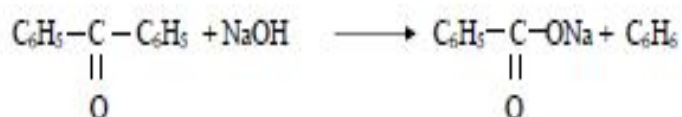
11. Alkilarilketonlar ozon oksidlanib, aromatik kislotalarni hosil qiladi :



12. Atsetofenon metil guruhining harakatchan α -vodorodlari hisobidan kroton kondensatsiyasiga kirishganda *dipnon* va *trifenilbenzol* hosil boʻladi :



13. Sof aromatik ketonlar yuqori haroratda konsentrlangan ishqor taʼsirida parchalanadi :



Muhim vakillari

Benzaldegid 179 0C da qaynaydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz suyuqlik. Sanoatda u toluolni toʻgʻridan – toʻgʻri oksidlash yoki benzalxlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ gacha xlorlab, soʻngra kislotali gidroliz qilish bilan olinadi. Benzaldegid benzoil xlorid, trifenilmetan boʻyoqlari va boshqa birikmalarni sintez qilishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

Dolchin aldegid (3-fenilpropenal) 252 0C da qaynaydigan suyuqlik boʻlib, atir-upachilikda ishlatiladi.

Atsetofenon 20 0C da eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz modda. U sanoatda benzolni atsetillash yoki etilbenzolni oksidlash bilan olinadi. Organik sintezda va

Benzofenon 49 0C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. U sanoatda difenilmetanni oksidlab olinadi va organik sintezda qo`llaniladi.

1. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :

- a) 2 - fenilpropanal ; b) fenilatseton ;
d) 2-metil -2- fenilpropanal; e) *o* – gidroksibenzaldegid
f) a - metildolchin aldegid ; (salitsil aldegid) ;
g) 4 – formilbenzol -
sulfokislota.

d) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

e) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

f) 

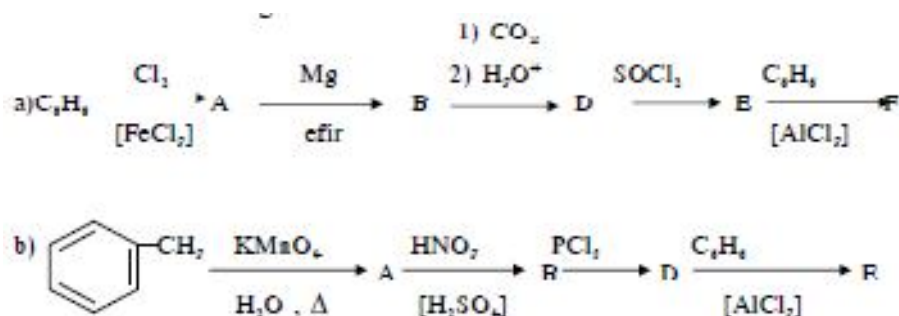
g) 

3. C₈H₈O tarkibli izomer aromatik aldegid hamda ketonlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. Quyidagi spirtlar oksidlanganda hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang :

- a) metilbenzilkarbinol ; b) *m* – gidroksibenzil spirt
d) propilfenilkarbinol e) *p* – brombenzil spirt.

5. Reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.



6. Benzaldegid bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing. Hosil bo'ladigan organik moddalarni nomlang :

- a) gidrazin ; b) NaHSO_3 ;
- d) gidroksilamin ; e) LiAlH_4 ;
- f) H_2 , Ni , D , bosim.

7. Benzaldegid bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing . Hosil bo'ladigan organik moddalarni nomlang :

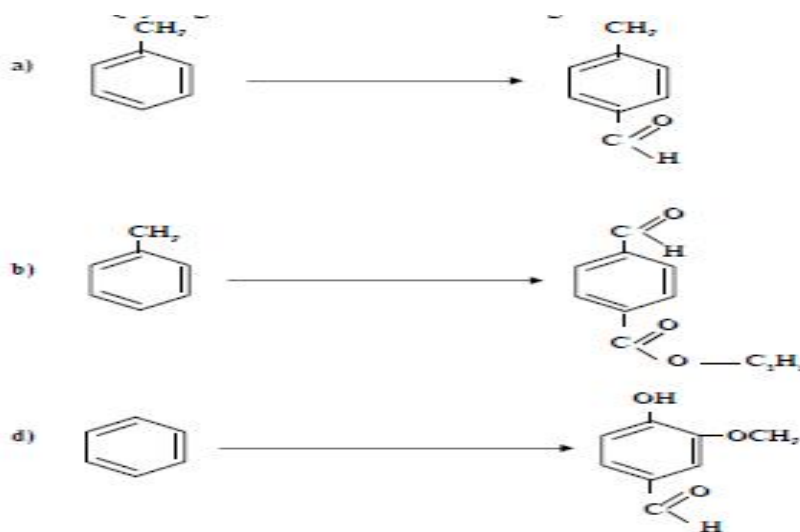
- a) Br_2 , FeBr_3 ; b) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, D.
- d) HNO_3 , H_2SO_4 , D ; e) nitrometan ;
- f) malon kislota dinitrili. g) metiletilketon ;

8. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ tarkibli modda bromli suvni rangsizlantiradi, kumush ko'zgureaksiyasini beradi, kaliy permanganati bilan oksidlanganda benzoy kislota hosil bo'ladi. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ moddaning tuzilishini aniqlang.

9. Quyidagi aromatik aldegidlar kaliy sianidi ishtirokida benzoin kondensatsiyasiga kirishganda qanday birikmalar hosil bo'ladi ?

- a) *m* – xlorbenzaldegid ; b) *p*- metoksibenzaldegid
- d) *p* – toluil aldegid va *p* – xlorbenzaldegid
- n –nitrobenzaldegid aralashmasi. aralashmasi;

10. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing :



29. GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqa (sikl)lari bor yopiq zanjirli birikmalarga geterosiklik birikmalar deyiladi. Halqa tarkibiga kirgan ugleroddan boshqa element (kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, vismut, kremniy, germaniy, qalay, qo'rg'oshin, simob va hokazo) atomlari **geteroatomlar** (grekcha *geteros*-boshqa, har xil, turli) deb yuritiladi.

Ko'pchilik geterosiklik birikmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoq sanoatida, qishloq xo'jaligida, biologiyada, tibbiyotda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Qon gemini, yashil o'simliklarning xlorofili, nuklein kislotalar, alkaloidlar, dori vositalari, bo'yoqlar, insektitsidlar va boshqa katta ahamiyatga ega birikmalar molekulasida u yoki bu geterosiklni saqlaydi. Shuning uchun geterosiklik birikmalar kimyosi juda tez sur'atlar bilan rivojlanmoqda.

29.1. Sinflanishi va nomlanishi

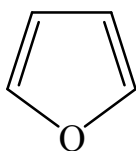
Geterosiklik birikmalar juda turli-tumandir. Kamida ikki valentli har bir element atomi nazariy jihatdan olganda sikl hosil qilishda qatnasha oladi. Geterosikllar to'yingan va to'yinmagan, uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli, oddiy va kondensirlangan, bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli bo'lishi mumkin. Lekin geterosiklik birikmalardan eng barqarori, keng tarqalgani, yaxshi o'rganilgani va ahamiyatlisi tarkibida azot, kislorod va oltingugurt saqlagan besh va olti a'zoli birikmalardir.

Uch, to'rt, yetti va sakkiz a'zoli geterosikllar to'g'risida bu kitobda ma'lumot berilmaydi.

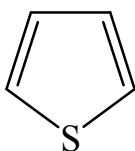
Besh va olti a'zoli geterosikllarning muhim guruhleri va ularga kiradigan vakillariga misollar keltiramiz.

Besh a'zoli geterosikllar:

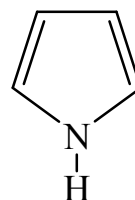
A. Bir geteroatomli:



furan

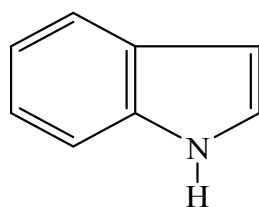


tiofen



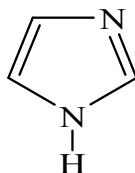
pirrol

B. Benzol yadrosi bilan kondensirlangan bir geteroatomli :



indol (benzopirrol)

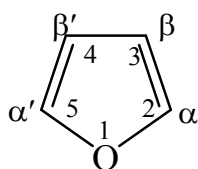
D. Ikki geteroatomli :



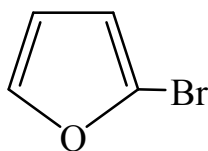
imidazol

Uch va to'rt a'zoli geterosikllar asosan sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlanadi. Besh va olti a'zoli geterosikllar esa trivial nomlar bilan ataladi.

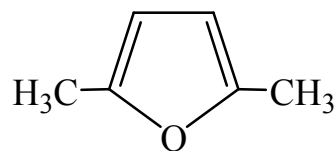
Besh a'zoli geterosikllarda o'rinbosarlarning holati raqam yoki α , α^1 , β , β^1 harflari bilan belgilanadi:



furan

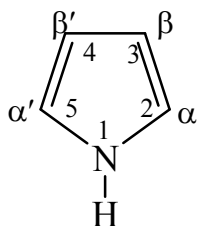


α -bromfuran
yoki 2-bromfuran

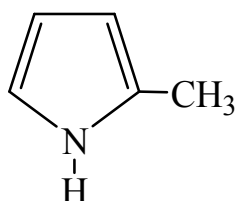


α , α^1 -dimetilfuran
yoki 2,5-dimetilfuran

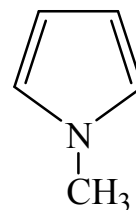
Azot atomi bilan bog'langan o'rinbosarlar oldiga **N** harfi qo'yiladi:



pirrol

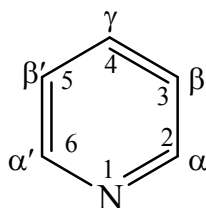


α - metilpirrol
yoki 2 - metilpirrol

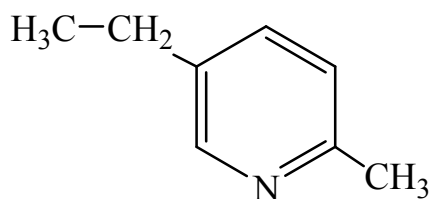


N - metilpirrol

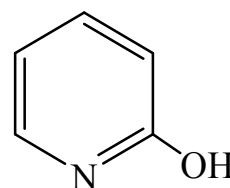
Piridin yadrosidagi uglerod atomlari α , α' , β , β' , γ harflari bilan belgilanadi:



piridin



α -metil- β^1 -etilpiridin

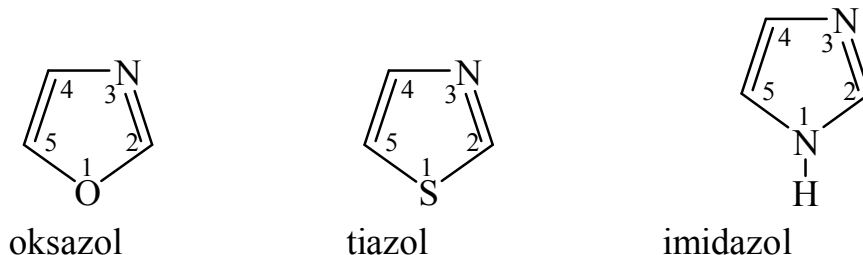


α -gidroksipiridin

yoki 2–metil–5-etilpiridin yoki 2-gidroksipiridin

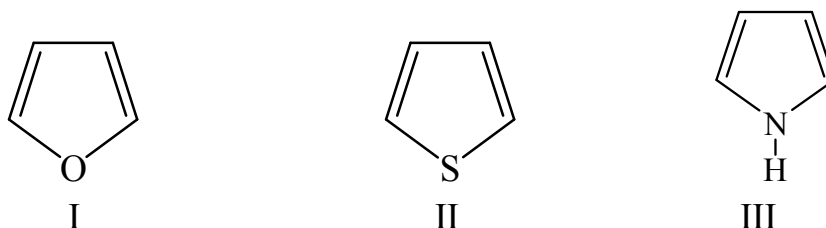
Agar geterosiklda bir necha har xil geteroatom bo'lsa, raqamlash kislorod atomidan boshlanadi, so'ngra oltingugurt va azot atomlariga o'tiladi. Geterosikllarda NH va uchlamchi azot bo'lganda 1 raqami bilan NH belgilanadi.

Demak, ikki va undan ortiq har xil geteroatomlari bor geterosikllar O, S, NH, N tartibiga rioya qilingan holda raqamlanadi:



29.2. Bir geteroatomli besh a'zoli geterosikllar

Bir geteroatomli besh a'zoli geterosiklik birikmalarning eng oddiy vakillari furan (I), tiofen (II) va pirroldir (III) :

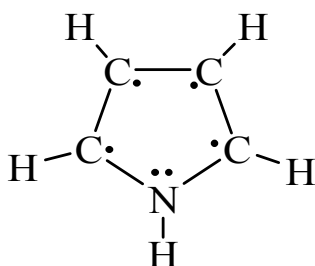


Bu formulalarga qaraganda furan diyen va oddiy efir, tiofen diyen va sulfid, pirrol esa diyen va amin xossalariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatda esa ular kutilgan xossalarni namoyon qilmaydi. Tiofen sulfidlardan farqli o'laroq, odatdagi sharoitda oksidlanmaydi, pirrol esa aminlarning aksincha asos xossalariga deyarli ega emas. Bu geterosikllar xuddi benzol kabi birikish reaksiyalariga qaraganda nitrolash, sulfolash, galogenlash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

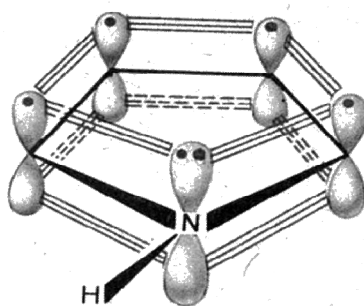
Furan, tiofen va pirrolning aromatik xossalari ular molekulasining o'ziga xos elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ulardan birining, masalan, pirrolning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz.

Pirrol molekulasini tekis tuzilishga ega bo'lib, halqadagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan. Har qaysi uglerod atomi uchta sp^2 -gibrid orbitalidan ikkitasini uglerod-uglerod va bittasini uglerod-vodorod σ -bog'larini hosil qilish uchun sarflaydi. Xuddi shuningdek, azot atomining uchta sp^2 -orbitalidan ikkitasi azot-uglerod, bittasi esa azot – vodorod σ -bog'ini hosil bo'lishi uchun sarflanadi.

Halqadagi har bir uglerod atomida bittadan, azot atomida esa ikkita (jami oltita) sof p- elektron qoladi:

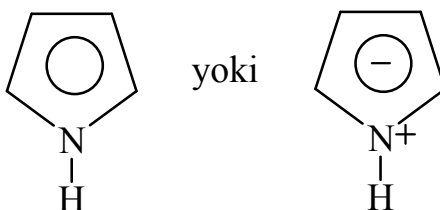


Bu p-elektronlarning bulutlari halqa tekisligining ustiga va ostiga qarab yoʻnaladi va bir-birini qoplaydi. Natijada, benzol molekulasidagi singari molekula tekisligiga perpendikulyar boʻlgan umumiy olti π -elektronli bulut, boshqacha aytganda yopiq π -elektronli aromatik sekstet hosil boʻladi (34- rasm):



34-rasm. Pirrolning tuzilishi

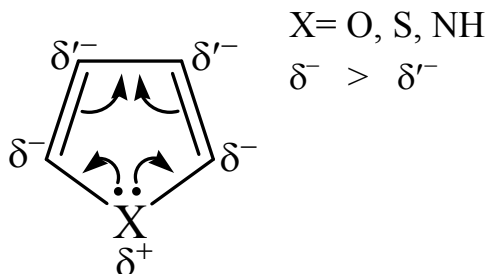
π -Elektronlarning bunday delokallashishi geterosiklni barqaror qiladi. Demak, yuqorida keltirilgan III formula pirrolning haqiqiy tuzilishini tasvirlay olmaydi. Uning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa toʻgʻri boʻladi:



Furan va tiofenning tuzilishi ham pirrolga oʻxshaydi. Ularda ham ikkita qoʻsh bogʻning toʻrtta elektroni va geteroatomning ikkita umumlashmagan p-elektroni hisobidan yopiq π -elektronli sekstet hosil boʻladi.

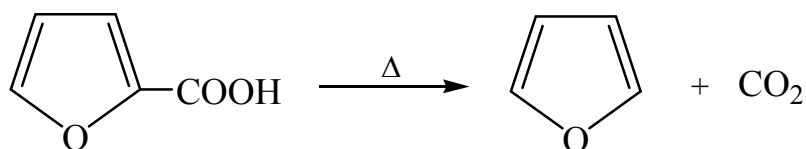
Benzoldan farqli oʻlaroq, geterosiklik birikmalarda elektron bulutining zichligi bir tekisda tarqalmagan. Bir geteroatomli besh aʼzoli geterosikllarda elektron bulutining zichligi geteroatomdan halqaga tomon siljigan boʻlib, α -holatda joylashgan uglerod atomlarida koʻproq toʻplangan. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol halqalari benzolga nisbatan oshirilgan elektron zichligiga ega va ular elektrofil almashinish reaksiyalariga

oson kirishadi. Geteroatomga nisbatan α -holatda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichligi katta bo'lganidan elektrofil reagentlarning hujumi birinchi navbatda shu atomlarga qaratiladi, boshqacha aytganda, elektrofil almashinish reaksiyalari α -uglerod atomlarida eng oson boradi:



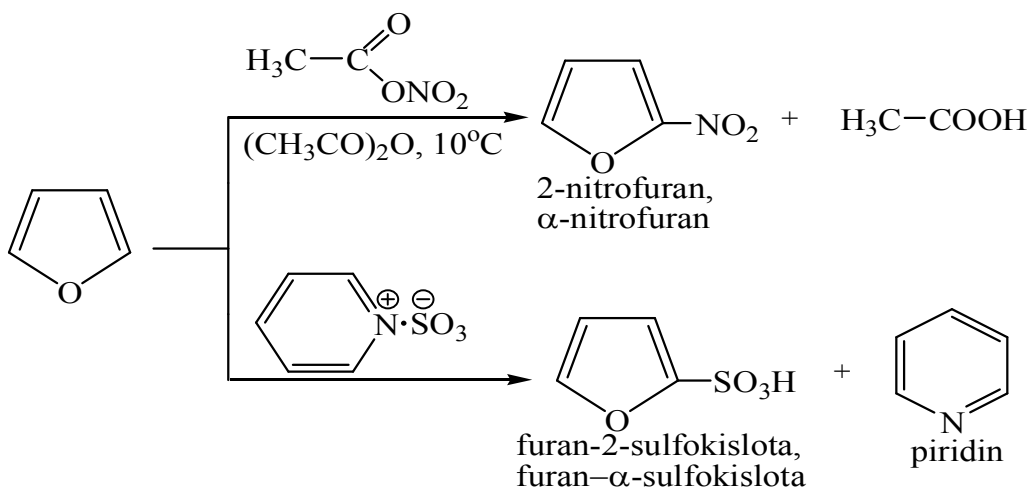
Furan xloroform hidli, rangsiz, harakatchan suyuqlikdir. U 31°C da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda oksidlanib qorayadi.

Furan piroshilliq (furan-2-karbon) kislota mis katalizatori ishtirokida dekarboksillash bilan olinadi:

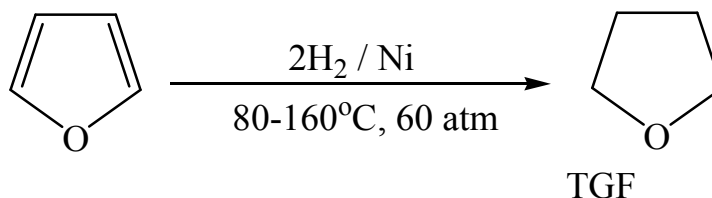


Furan elektrofil almashinish va birikish reaksiyalariga, shuningdek, halqaning ochilishi hamda kislorodning almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi.

Furan atsidofob birikma bo'lib, ma'dan kislotalar ta'sirida oson parchalanadi. Shuning uchun furanni nitrolashda nitrat kislota o'rniga atsetilnitrat, sulfolashda esa sulfat kislota o'rniga N-piridinsulfotrioksid ishlatiladi:



Qo'sh bog'larining reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchliligidan furan birikish reaksiyalariga tiofen va pirrolga nisbatan oson kirishadi. Uni katalitik gidrogenlaganda erituvchi sifatida keng ishlatiladigan tetragidrofuran (TGF) hosil bo'ladi:

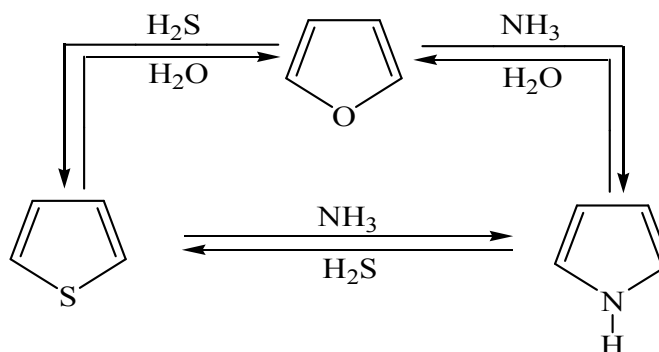


TGF-alifatik oddiy efir xossalariga ega. Furandan farqli o'laroq, u aromatik xossalarni namoyon qilmaydi.

TGF selluloza efirlari, sintetik smola va kauchuklar hamda polivinilxloridning inert erituvchisi sifatida, shuningdek, naylon va kapron ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Furan $400-450^{\circ}\text{C}$ da Al_2O_3 ishtirokida vodorod sulfid bilan reaksiyaga kirishib tiofen, ammiak bilan esa pirrol hosil qiladi. Bu reaksiyalarda halqasidagi kislorod oltingugurt va azotga almashinadi.

Furan, tiofen va pirrolning yuqori haroratda Al_2O_3 ishtirokida bir-biriga aylanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi (Y.K.Yurev reaksiyasi):

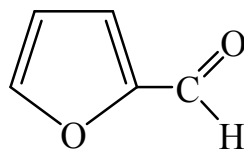


Furan birikmalari katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, oziq-ovqat va neftni qayta ishlash sanoatida keng qo'llaniladi.

Furan birikmalari bilan malein angidridi yoki 1,3-butadiyendan samarali ta'sir qiladigan repellentlar (zararli hasharotlarga qarshi ishlatiladigan vositalar) olinadi.

Furan qatorining bir necha nitrohosilalari – kuchli bakteritsid ta'sirga ega.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfurol (furan-2-karbaldegid) hisoblanadi:



Furfurol sanoatda yogʻoch, kepek va tarkibida pentozan ($C_5H_8O_4$)_n saqlagan qishloq xoʻjaligi chiqindilarini kislotali gidroliz qilib olinadi.

Furfurol yangi yopilgan non hidli, suvda yomon eriydigan moysimon suyuqlik. U $162^\circ C$ da qaynaydi, havoda oson oksidlanadi, kimyoviy xossalari jihatidan benzoy aldegidga oʻxshaydi.

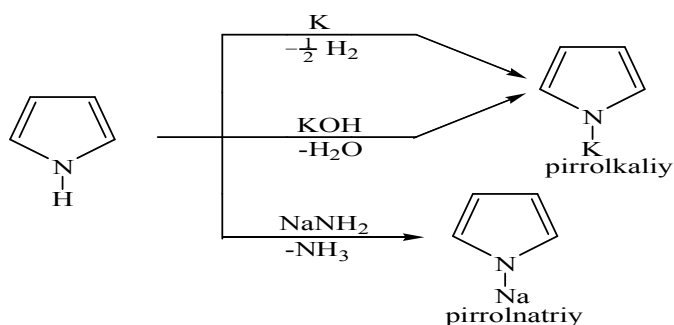
Furfurol surkov moylarini toʻyinmagan va aromatik tabiatli qoʻshimchalardan tozalashda, furan qatori birikmalari, adipin kislota, geksametilendiamin va boshqa moddalarni olishda, shuningdek, erituvchi sifatida ishlatiladi.

Pirrol $130^\circ C$ da qaynaydigan, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqlik. U havoda tez oksidlanib, smolaga aylanadi. Pirrol toshkoʻmir smolasi va suyak moyi (suyakni quruq haydab olinadi) tarkibida boʻladi.

Xlorid kislota bilan hoʻllangan archa choʻpini pirrol bugʻi qizil rangga boʻyagani uchun, unga pirrol (grekcha *pir*-olov demakdir) deb nom berilgan.

Sanoatda pirrol furan va ammiak bugʻlarini $400^\circ C$ gacha qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan oʻtkazish (Y.K.Yurev reaksiyasi) bilan olinadi (408-bet).

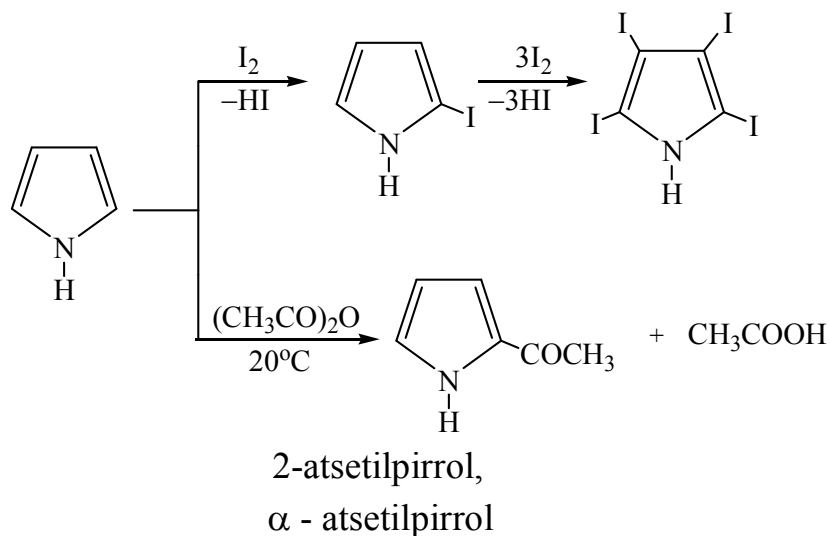
Pirrol asos xossalariga deyarli ega emas. Uning imino guruhi vodorodi juda kuchsiz kislota xossalariga ega boʻlib, kaliy, natriy, litiy singari metallarga almashinadi va pirrolning tuzlari hosil boʻladi:



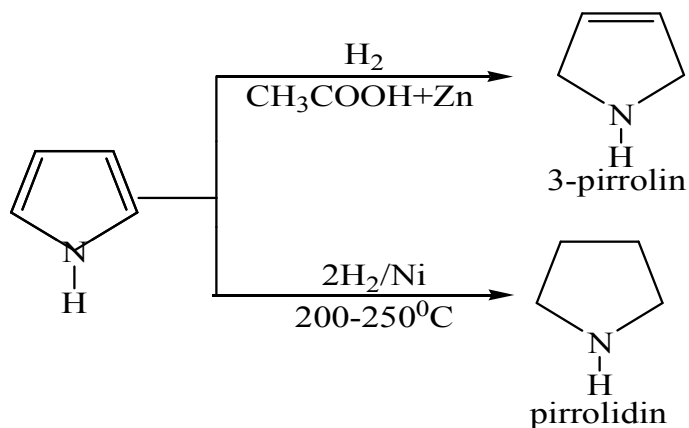
Pirrol va uning hosilalari aromatik xossalarni namoyon qiladi. U oʻz xossalari bilan fenolga oʻxshaydi. Elektrofil almashinish (sulfolash, nitrolash, galogenlash va hokazo) reaksiyalariga oson kirishadi. Pirrol furan singari kislotalar taʼsiriga juda sezgir (atsidofob) boʻlgani uchun uni odatdagi sulfolovchi va nitrolovchi reagentlar bilan sulfolab va nitrolab boʻlmaydi.

Uni N-piridinsulfotrioksid bilan sulfolaganda pirrol-2-sulfokislota, atsetilnitrat (nitrat kislota va sirka angidridning aralashmasi) bilan nitrolaganda esa 2-nitropirrol (α -nitropirrol) hosil boʻladi. Bu reaksiyalarning sxemalarini oʻzingiz yozing.

Pirrolni galogenlashda, masalan, yodlashda dastlab 2-yodpirrol, soʻngra esa yodal nomi bilan tibbiyotda dori sifatida ishlatiladigan 2,3,4,5-tetrayodpirrol hosil boʻladi. Pirrolni atsetillash juda oson va katalizatorsiz boradi:



Pirrol furanga nisbatan qiyin qaytariladi. U qaynoq spirtida natriy bilan qaytarilmaydi. Uni rux kukuni va sirka kislota bilan gidrogenlaganda 3-pirrolin (2,5-digidropirrol), Ni yoki Pt katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarganda esa pirrolidin hosil boʻladi:



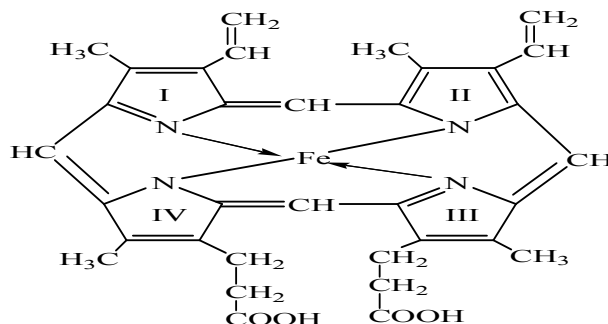
3-pirrolin $90^\circ C$ da, pirrolidin esa $87-88^\circ C$ da qaynaydigan suyuqliklardir.

Pirrolidin molekulasidagi azot atomida erkin elektron jufti borligi uchun u aminlar singari asos xossalriga ega. Pirrolidin pirrolga nisbatan 10^{14} marta kuchli asos hisoblanadi.

Qonning qizil pigmenti – **gem**, oʻsimliklarning yashil pigmenti – **xlorofill**, shuningdek, B_{12} vitamini singari muhim tabiiy birikmalar pirrolning hosilalari hisoblanadi.

Gemoglobin. Qizil qon tanachalarida bo‘ladigan gemoglobin kislorodni o‘pkadan to‘qimalarga aksincha karbonat angidridni to‘qimalardan o‘pkaga olib borishda muhim rol o‘ynaydi. U oqsil modda **globin** va prostetik guruh – **gemdan** iborat.

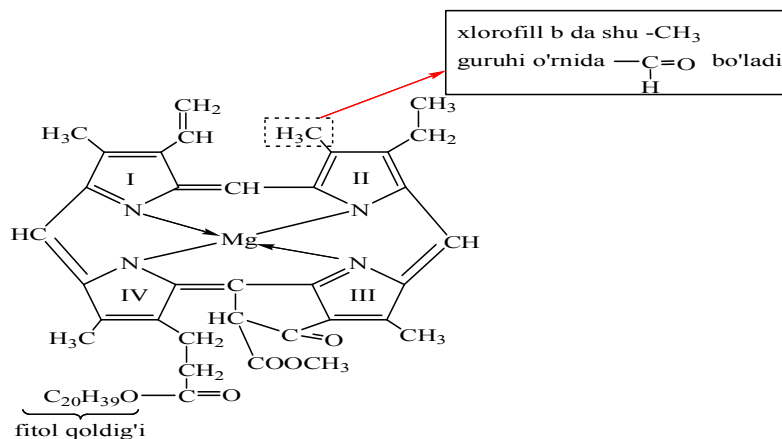
Gem – ikki valentli temir ionini saqlagan beqaror kompleks birikma bo‘lib, quyidagi tuzilishga ega:



Gem

Gem formulasidan ko‘rinib turibdiki, II yadro pirrol, I va III yadrolar pirrolning izomeri-pirrolenin, IV yadro esa pirrolin tuzilishiga ega.

Xlorofill. Barglarning yashil pigmenti – xlorofill bir jinsli modda emas. U ko‘k – yashil rangli xlorofill **a** va sariq-yashil rangli xlorofill **b** ning taxminan 3:1 nisbatdagi aralashmasidir. Xlorofill **a** to‘yinmagan fitol spirt $C_{20}H_{39}OH$ qoldig‘ini saqlagan porfirinning magniyli kompleksi bo‘lib, quyidagi tuzilishga ega:



Xlorofill a

Xlorofill **b** xlorofill **a** dan II halqadagi – CH_3 guruhi o‘rnida aldegid guruhi bo‘lishi bilan farq qiladi.

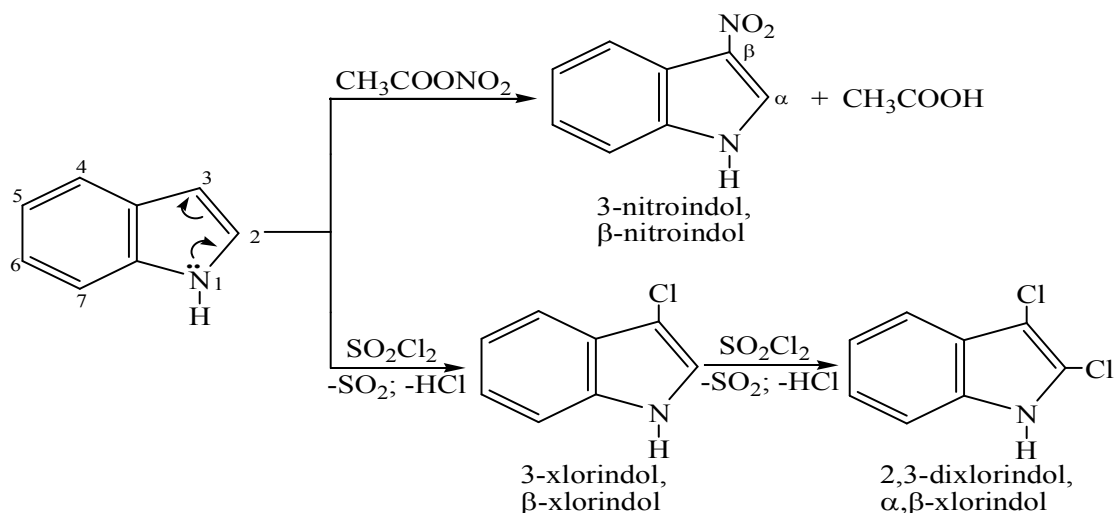
Xlorofill o‘simliklarda boradigan fotosintez jarayonida ishtirok etadi. 1960-yilda R.Vudvord xlorofillni sintez qildi.

Indol (benzopirrol) $52^\circ C$ da suyuqlanadigan, yoqimsiz hidli, rangsiz kristall modda. U toshko‘mir smolasida va jasmin, apelsin, oq akatsiya gullarining efir moylari tarkibida uchraydi. Oqsillar chiriganda ham indol hosil bo‘ladi. Sanoatda

indol toshko‘mir smolasining 240-260°Cda qaynaydigan fraksiyasidan ajratib olinadi.

Indol kimyoviy xossalari jihatidan pirrolga o‘xshaydi. U asos xossalariga deyarli ega emas, ma‘dan kislotalar bilan qizdirilganda smolalanadi, ya‘ni atsidofob xossalarni namoyon qiladi.

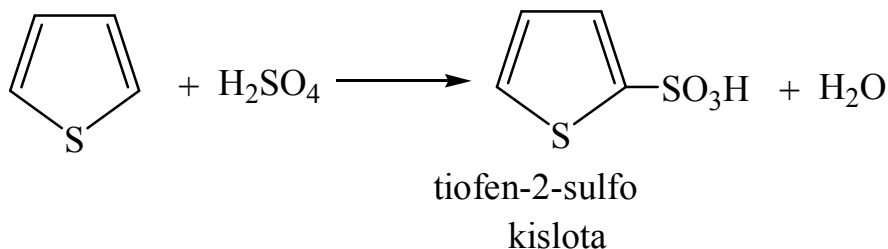
Pirroldan farqli o‘laroq, indolda 3-holat eng maksimal elektron zichligiga ega. Shuning uchun elektrofil agentlarning ta‘siri birinchi navbatda shu holatga qaratiladi:



Triptofan (β-indolil-α-aminopropion kislota), β-indolilsirka kislota (geteroauksion), 2-gidroksiindol, 3-gidroksiindol (β-indoksil), indigo bo‘yog‘i, strixnin, rezerpin va boshqa alkaloidlar indolning muhim hosilalari hisoblanadi.

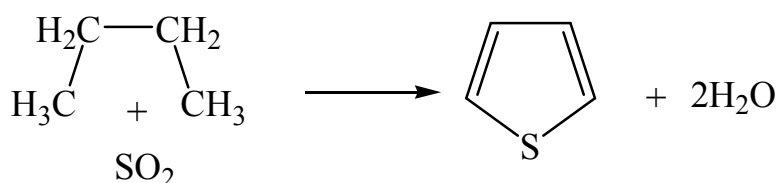
Tiofen 84°Cda qaynaydigan, benzol hidli, suvda erimaydigan suyuqlik. U oz miqdorda toshko‘mir smolasida va ba‘zi oltingugurtli neftlar tarkibida bo‘ladi. Toshko‘mir smolasi haydalganda benzol bilan birga tiofen ham haydaladi. Shuning uchun ham toshko‘mirdan olinadigan texnikaviy benzolda qo‘shimcha sifatida 0,5%ga yaqin tiofen bo‘ladi.

Tiofenning qaynash harorati benzolning qaynash haroratiga yaqin bo‘lgani uchun ularni haydash orqali bir-biridan ajratish juda qiyin. Benzoldan farqli o‘laroq, tiofen sulfat kislota bilan chayqatilganda oson sulfolanadi:



Shu reaksiya yordamida benzol tiofendan tozalanadi.

Sanoatda tiofen butan va sulfit angidrid bug‘ini katalizator (Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , V_2O_5) to‘ldirilgan va 550°Cgacha qizdirilgan naydan o‘tkazish bilan olinadi:

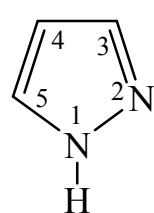


Tiofen furan, pirrol va indoldan farqli o'laroq atsidofob emas. U havoda o'zgarmaydigan, kislotalar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli, xossalari jihatidan benzolga eng yaqin barqaror aromatik birikmadir. U elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish xususiyati jihatidan furan bilan benzol oralig'idagi holatni egallaydi. Tiofen bu reaksiyalarga benzolga nisbatan bir necha marta tez kirishadi. U ozon galogenlanadi, Lyuis kislotalari (SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3) katalizatorligida kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari bilan Fridel-Krafts bo'yicha atsillash, nitrolovchi aralashma yoki atsetilnitrat bilan esa nitrolash reaksiyalariga kirishadi. Bu S_E – reaksiyalarida elektrofil reagentlarning ta'siri birinchi navbatda tiofenning elektron zichligi eng maksimal bo'lgan 2-(α -) – holatiga qaratiladi. Tiofenni Pt yoki Pd ishtirokida gidrogenlaganda tetragidrotiofen (tiofan) hosil bo'ladi. Tiofenni galogenlash, atsillash, nitrolash va katalitik gidrogenlash reaksiyalari sxemalarini o'zingiz yozing.

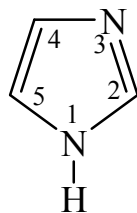
Tiofen hosilalari tioindigo va boshqa bo'yoqlar, plastifikatorlar, analitik reagentlar, insektitsidlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

29.3. Ikki geteroatomli besh a'zoli geterosikllar (diazollar)

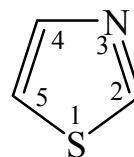
Bu geterosikllardan pirazol, imidazol va tiazol katta ahamiyatga ega:



pirazol
(1,2-diazol)



imidazol
(1,3-diazol)



tiazol
(1,3-tiazol)

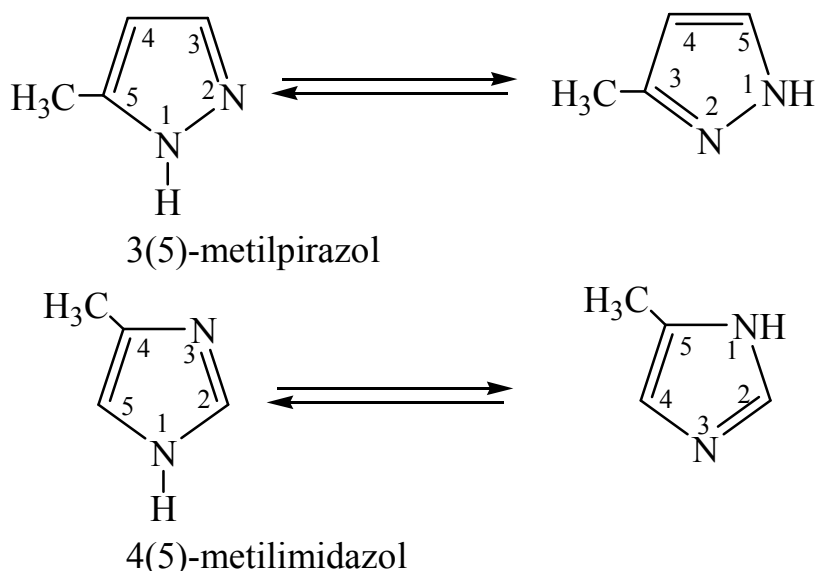
Pirazol va imidazolda uchta uglerod atomining bittadan uchta elektroni hamda ikkita azot atomining uchta elektroni hisobidan yopiq π -elektronli sekstet hosil bo'ladi. Shuning uchun bu geterosikllar aromatik xossalarni namoyon qiladi.

Pirazol va imidazolning tuzilish formulalariga qaraganda, ular halqasidagi azot atomlaridan bittasi piridinining azot atomiga, ikkinchisi esa pirrolning azot atomiga o'xshaydi.

Bunday tuzilishda 3- va 5-almashingan pirazollar, shuningdek, 4- va 5-almashingan imidazollar mavjud bo'lishi kerak. Lekin pirazol va imidazoldagi

harakatchan vodorod atomi bir azot atomidan boshqasiga tez o'tib turganligi (prototrop tautomeriya) sababli bunday izomerlar hosil bo'lmaydi.

Pirazol va imidazol molekulalaridagi har ikkala azot atomi teng qiymatli. Shuning uchun ham pirazoldagi 3- va 5-, imidazoldagi 4- va 5-holatlar amalda bir-biridan farq qilmaydi. Shuning uchun pirazolning 3- va 5-uglerod atomlaridagi almashinish 3 (5) – yoki 5 (3) –almashinish, imidazolning 4- va 5-holatlaridagi almashinish esa 4(5)- yoki 5(4)-almashinish deb belgilanadi:



Pirazol va imidazol halqalarining aromatik tabiati ularning oksidlovchilar ta'siriga chidamliligida, birikish reaksiyalariga moyil emasligida, shuningdek, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishishida namoyon bo'ladi. Pirazolda ham, imidazolda ham elektrofil almashinish, asosan halqaning 4-holatida boradi.

Pirazol 69°Cda suyuqlanadigan, suvda, spirtida, efirda va benzolda yaxshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Pirazol va uning hosilalari tabiatda topilmagan. Ular sintetik usullar bilan olinadi.

Pirazol kuchsiz asos va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Uning azot bilan bog'langan vodorod atomi ishqoriy metallarga, magniy va kumushga oson almashinadi.

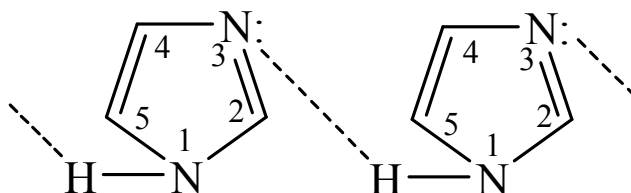
Pirazolni sulfolash va nitrolash qattiq sharoitda, ko'proq elektron zichligi katta bo'lgan 4-holatda boradi.

Pirazol hosilalari dori preparatlari (piramidon, analgin, arisul), bo'yoqlar, insektitsidlar sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Imidazol 90°Cda suyuqlanadigan kristall modda, suvda yaxshi, qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydi.

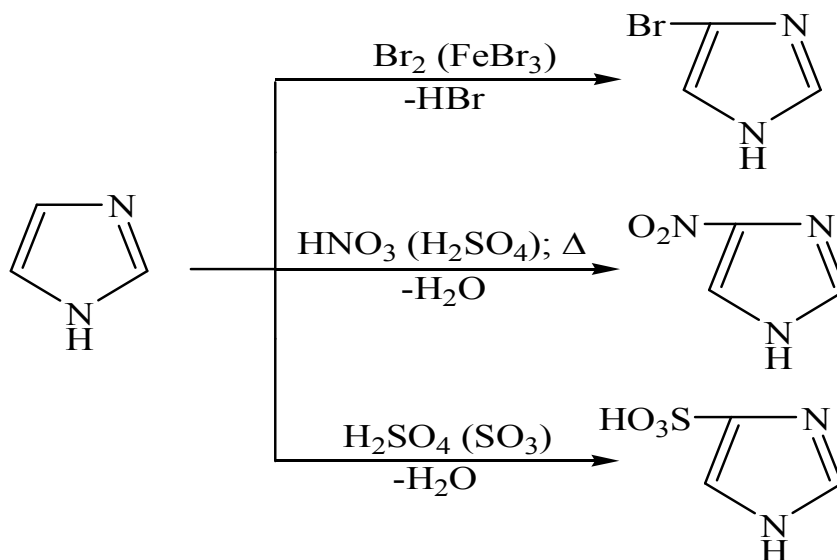
Pirazoldan farqli o'laroq, imidazol o'zining hosilalari (gistidin va gistamin aminokislotalari, alkaloidlar, purin birikmalari) holida o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan bo'lib, muhim biologik rol o'ynaydi.

Imidazol molekulari orasida vodorod bog‘lanish borligi sababli, u pirazol (187°C)ga nisbatan ancha yuqori haroratda (236°Cda) qaynaydi. Haqiqatdan ham 3-holatdagi azot atomining erkin elektron jufti va 1-holatdagi azot atomining «kislotali» vodorod atomining borligi imidazol molekularining assotsilanishi uchun qulay sharoit yaratadi:



Imidazol ammiakka nisbatan kuchsiz, lekin piridinga nisbatan kuchli asosdir. U kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, gidrolizlanmaydigan qattiq tuzlarni hosil qiladi. Shu bilan bir qatorda imidazol kislotali xossalarni ham namoyon qiladi. Uning N–H guruhi vodorodi metallarga oson almashinadi.

Imidazol aromatik birikmalar singari elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi, uni bromlaganda 4(5)-bromimidazol, nitrolovchi aralashma ta’sirida 4(5)-nitroimidazol, tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda esa 4(5)-imidazolsulfokislota hosil bo‘ladi:



Imidazol qiyin sovunlanadigan kislota efirlari va amidlarining gidrolizlanish reaksiyalarida katalizator sifatida qo‘llaniladi. Dibazol, priskol, narvanol (difenin) kabi muhim dorilar imidazol hosilalaridir.

Tiazol 117°Cda qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik. Tiazol yadrosi B₁ vitamini, penitsillin, karboksilaza fermenti singari muhim tabiiy biologik faol moddalar tarkibiga kiradi.

Tiazol aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi, kimyoviy xossalari jihatidan piridinga o‘xshaydi. U kuchsiz asos bo‘lsa-da, kislotalar bilan barqaror tuzlarni hosil qiladi.

Tiazolning o'zini bevosita nitrolash, sulfolash va galogenlash reaksiyalari qiyin boradi. Tiazol halqasida elektronodonor o'rinbosarlar bo'lganda sulfolash va galogenlash 4- va 5-holatlarda boradi.

Tiazol hosilalari dorivor moddalar tayyorlashda qo'llaniladi. Benzotiazollardan rangli va infraqizil fotografiyada qo'llaniladigan bo'yoq olinadi.

Asosiy atamalar

Geterosikllar – uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan sikllar (halqalar). Bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli geterosikllar – halqasida tegishli ravishda bitta, ikkita, uchta va hokazo geteroatom tutgan birikmalar.

Geteroatomlar – sikldagi ugleroddan boshqa elementlar (kislorod, oltingugurt, azot, fosfor, vismut, kremniy, qo'rg'oshin, qalay va hokazo) atomlari.

Indol – benzol va pirrol halqalari o'zaro kondensirlangan geterosiklik birikma (α , β -benzopirrol).

Imidazol– halqasining 1- va 3-holatlarida ikkita azot atomi bor besh a'zoli geterosikl (1,3-diazol).

Uch, to'rt, besh va hokazo a'zoli geterosikllar – sikldagi jami uglerod va geteroatomlar soni tegishli ravishda uchta, to'rtta, beshta va hokazoga teng bo'lgan geterosikllar.

Tiofen–halqasida ikkita C=C qo'sh bog'i va bitta oltingugurt atomi bor, aromatik xossalari jihatidan benzolga eng yaqin besh a'zoli monogeterosiklik birikma.

Pirrol – halqasida ikkita C=C qo'sh bog'i va bitta azot atomi bor besh a'zoli monogeterosiklik birikma.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| a) 2-metiltiofen; | b) α , β' -dimetilfuran; |
| d) α -metiltiofen; | e) 2,4-dimetiltiofen; |
| f) α -atsetilfuran; | g) pirrolidin-2-karbon kislota; |
| h) 3-etil-5,7-dimetilindol. | |

2. Barcha izomer dimetilpirrollarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

3. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

- | | |
|--|---------------------------------|
| a) 3,5-dimetilpiridin; | b) 3-brom-1-metilpiperidin; |
| d) N, α , α' -trimetilpiperidin; | e) 2,3-piridindikarbon kislota; |
| f) 2,4,6-trimetilpiridin; | g) 3-metil-5-fenilpirazol; |
| h) 4-metil -5-gidroetiltiazol. | |

4. Barcha izomer dimetilpiridinning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

5. Etanol va boshqa reagentlardan furanni sintez qilish sxemasini tuzing. Reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating, oraliq mahsulotlarni nomlang.

6. Quyidagi moddalarni elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishish qobiliyatining oshib borishi tartibida joylashtiring:

a) benzol; b) furan; d) tiofen; e) pirrol

7. Tiofenning aromatik xossalarini xarakterlaydigan reaksiyalar sxemalarini yozing.

8. Furfurol bilan quyidagi moddalar reaksiyaga kirishganda qanday birikmalar hosil bo'ladi:

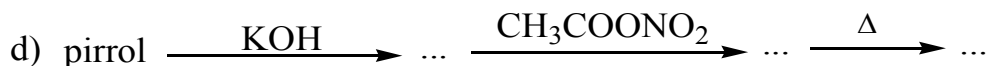
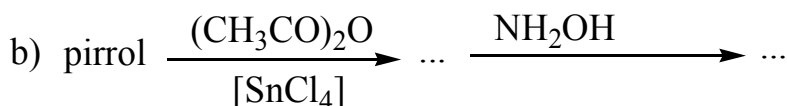
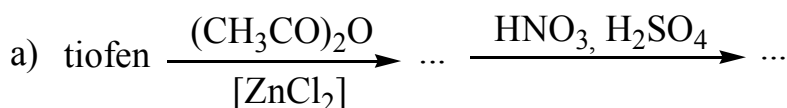
a) NH_2OH ; b) $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$; d) H_2/Ni ; e) Cl_2

9. Quyidagi birikmalarni S_E – reaksiyalariga oson kirishish xossasining kuchayib borishi tartibida joylashtiring:

a) furan; b) tiofen; d) pirrol; e) anilin; f) fenol.

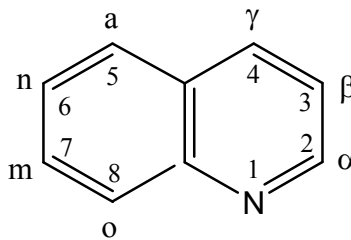
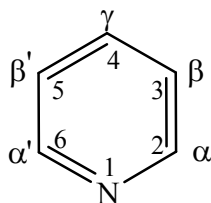
10. Furan va boshqa reagentlardan 2-etilfuranni sintez qilish sxemasini tuzing. Reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating.

11. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing va oxirgi organik mahsulotlarni nomlang:



30. Bir geteroatomli olti a'zoli geterosikllar

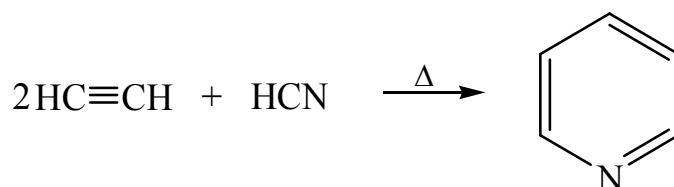
Bu geterosikllardan piridin va xinolin katta ahamiyatga ega.



Piridin 115°C da qaynaydigan, o'ziga xos yoqimsiz hidli suyuqlik bo'lib, suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

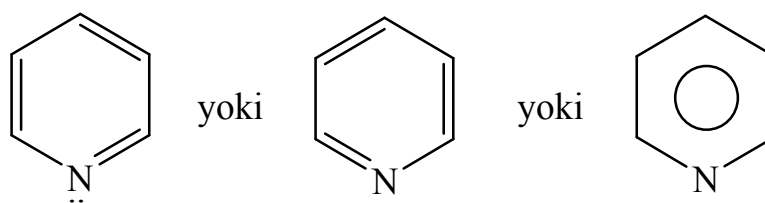
Piridin va uning gomologlari toshko‘mir smolasidan ajratib olinadi. Toshko‘mir smolasida piridin miqdori juda oz (0,1%ga yaqin) bo‘lgani sababli bu usul sanoat talabini qondira olmaydi.

Sintetik piridin olish uchun atsetilen HCN bilan katalitik kondensatsiya reaksiyasiga kiritiladi:



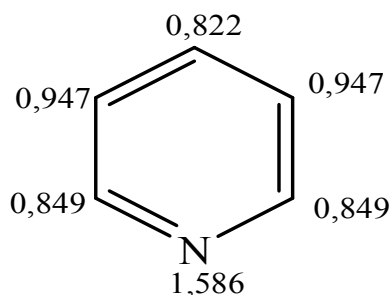
Piridin aromatik sekstetga ega bo‘lib, xossalari jihatidan benzolga o‘xshaydi. Aromatik sekstet hosil bo‘lishida uglerod atomlari, shuningdek, azot atomi bittadan elektron beradi. Pirroldan farqli o‘laroq, piridindagi azot atomining erkin elektron jufti yadro π -elektronlarining aromatik seksteti ($4n+2$, $n=1$)ni hosil qilishda ishtirok qilmaydi. Shuning uchun piridin azotdagi erkin elektron jufti hisobiga kuchsiz (lekin pirrolga nisbatan kuchli) asos xossalarini namoyon qiladi.

Uning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



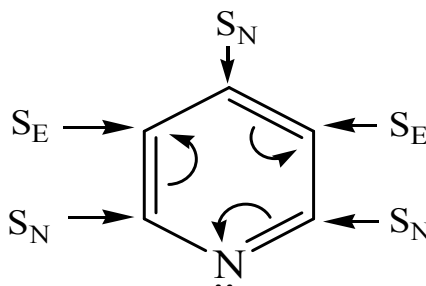
Piridin benzol bilan strukturaviy o‘xshash bo‘lib, uning halqasi deyarli to‘g‘ri oltiburchak tuzilishga ega.

Elektromanfiyligi uglerodga nisbatan katta bo‘lgan azot yadroning elektron zichligini tortadi va natijada uglerod atomlaridagi elektronlar zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar zichligidan, ya’ni 1dan kamayadi:



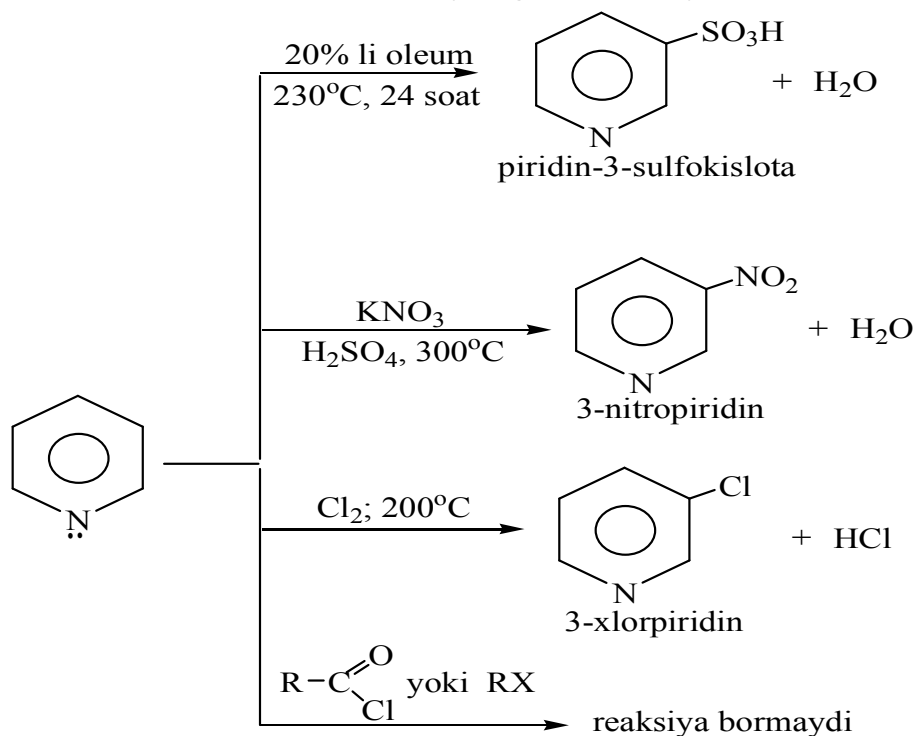
Shuning uchun piridinning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati benzolga nisbatan kuchsiz. Piridindagi 3- va 5-uglerod atomlarida (β - va β' -holatlarda) π -elektronlarning zichligi birmuncha katta bo‘lganidan elektrofil almashinish reaksiyalarida reagentlarning hujumi birinchi navbatda shu atomlarga qaratiladi. 2-,4- va 6-uglerod atomlarida (α -, α' - va γ -holatlarda) esa elektronlar

zichligi kichik, shuning uchun ham ular nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyatiga ega:

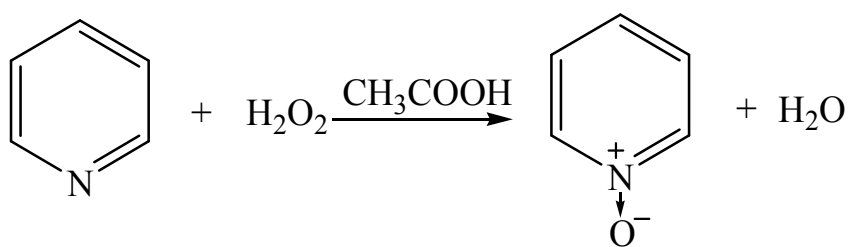


Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan juda qiyin kirishadi.

Uni sulfolash, nitrolash va galogenlash reaksiyalari qattiq sharoitda olib boriladi. Piridin Fridel-Krafts reaksiyasiga kirishmaydi:

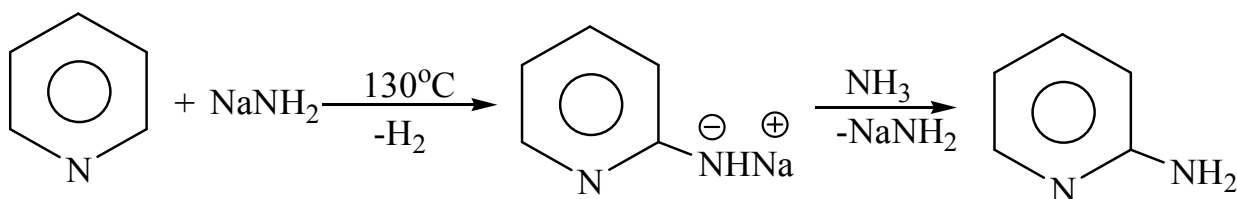


Piridin peroksikislotalar yoki sirka kislota eritmasida vodorod peroksid bilan oksidlanganda piridin-N-oksidi hosil bo'ladi:

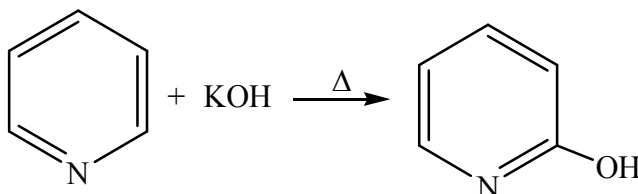


Halqasida elektron zichligi kamayganligi tufayli piridin benzol uchun xarakterli bo'lmagan nukleofil almashinish (aminlash, gidroksillash) reaksiyalariga kirishadi.

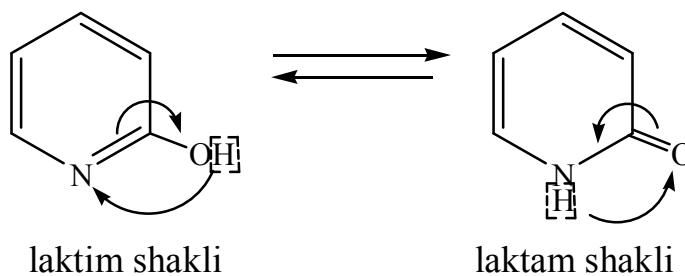
Kuchli nukleofil – amid-ion NH_2 manbai bo'lgan NaNH_2 bilan qizdirilganda piridin aminlanadi (A.E.Chichibabin reaksiyasi, 1914-y.)



KOH kukuni bilan $300\text{--}400^\circ\text{C}$ da qizdirilganda piridin gidroksillanadi (A.E.Chichibabin reaksiyasi):

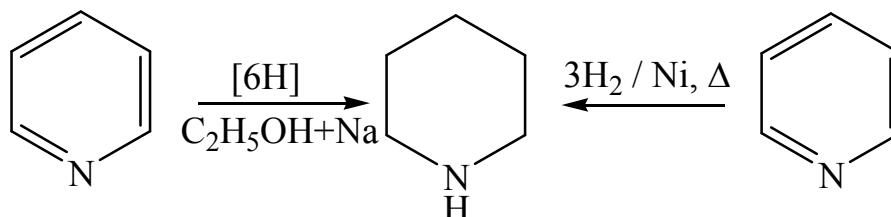


2-gidroksipiridinining tautomer shakli 2-piridondir:



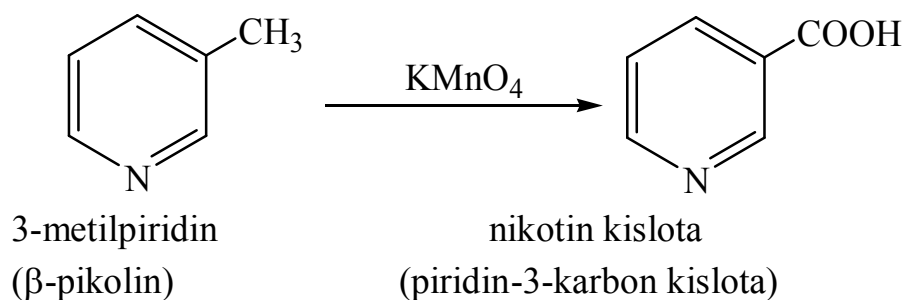
Bu laktim-laktam tautomeriyada muvozanat o'ngga kuchli siljigan.

Piridin benzolga nisbatan oson qaytariladi. U ajralib chiqish paytidagi vodorod (piridinining spirdagi eritmasiga natriy ta'sir ettirish) bilan qaytarilganda (bunday sharoitda benzol qaytarilmaydi) yoki katalitik gidrogenlanganda piperidinga aylanadi:



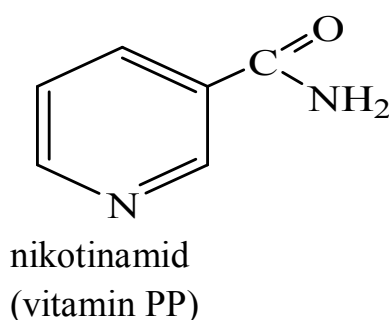
Piperidin $105,6^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, suvda eruvchan, rangsiz suyuqlik bo'lib, ikkilamchi alifatik amin xossalariga ega. U piridinga nisbatan ancha kuchli asos hisoblanadi. Piridin erituvchi sifatida, etil spirtni denaturlashda, ayrim organik sintezlarda asosli katalizator sifatida ishlatiladi.

Piridin halqasi oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Piridin gomologlari esa kaliy permanganat yoki xromli aralashma ta'sirida benzol gomologlari singari halqasi parchalanmasdan yon zanjiri oksidlanadi va tegishli piridinkarbon kislotalar hosil bo'ladi:



α-Pikolin (2-metilpiridin) oksidlanganda pikolin (piridin-2-karbon) kislota, γ-pikolin (4-metilpiridin) oksidlanishidan esa izonikotin (piridin-4-karbon) kislota hosil boʻladi. Bu reaksiyalar sxemalarini oʻzingiz yozing.

Nikotin kislotaaning oʻzi provitamin, uning amidi (nikotinamid) esa vitamin PP hisoblanadi:



Nikotin va izonikotin kislotalar hamda piperidinning ayrim hosilalari tibbiyotda dori vositalari sifatida qoʻllaniladi.

Piridin va piperidin halqalari koʻpgina alkaloidlar va B guruhining baʼzi vitaminlari tarkibiga kiradi.

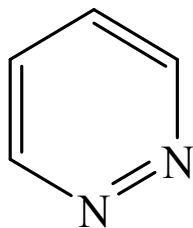
Xinolin (α, β-benzopiridin) 238°Cda qaynaydigan, oʻziga xos badboʻy hidli suyuqlik boʻlib, kimyoviy xossalari jihatidan piridinga oʻxshaydi, lekin benzol yadrosida elektron zichligi piridin yadrosidagiga nisbatan yuqori boʻlgani uchun elektrofil almashinish xinolin molekulasining benzol qismida (asosan 5 yoki 8 holatlarda), nukleofil almashinish esa piridin qismida (asosan 2-holatda) boradi.

Xinolin yadrosi baʼzi alkaloidlar va dorilar molekulasida tarkibiga kiradi.

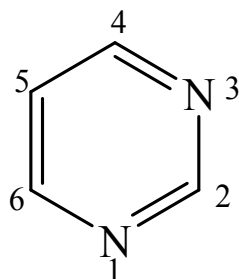
Xinolin sianinli boʻyoqlar sintezida, oltingugurt, fosfor, mishyak oksidi va boshqa moddalar uchun erituvchi sifatida qoʻllaniladi.

30.1. Ikki geteroatomli olti aʼzoli geterosikllar (diazinlar)

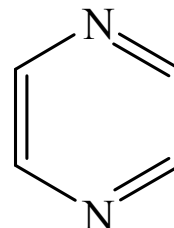
Halqasida ikkita azot atomi bor olti aʼzoli geterosikllar diazinlar deb ataladi:



piridazin
(1,2-diazin)



pirimidin
(1,3-diazin)

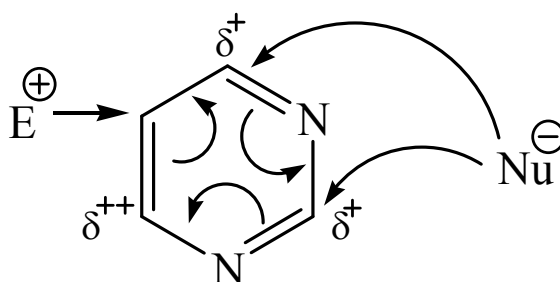


pirazin
(1,4-diazin)

Diazinlardan pirimidin va uning hosilalari katta ahamiyatga ega. Pirimidin yadrosi nuklein kislotalar, kofermentlar, vitaminlar, alkaloidlar, dorivor preparatlar molekulalari tarkibiga kiradi.

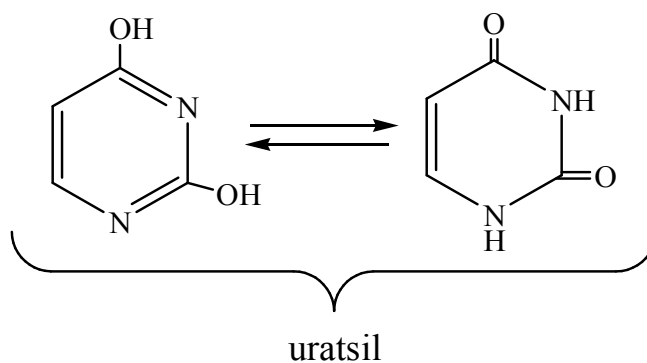
Pirimidin suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, 21°Cda suyuqlanadi, 124°Cda qaynaydi.

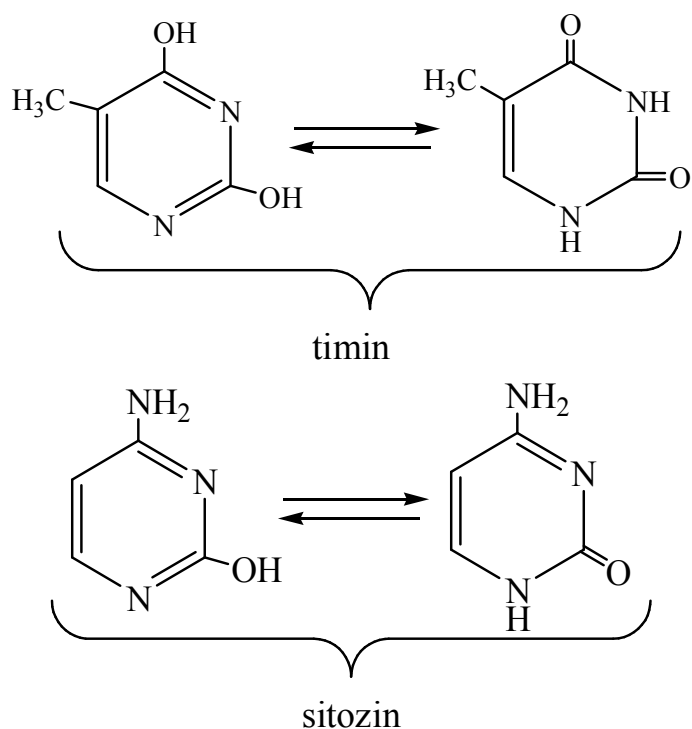
Pirimidin kimyoviy xossalariga ko'ra piridinga o'xshaydi, lekin elektrofil almashinish reaksiyalariga piridindan qiyin kirishadi. Pirimidinning 2-, 4- va 6-holatlarida elektron zichligi ancha kam, 5-holatda esa ko'proq. Shuning uchun ham nukleofil reagentlarning hujumi 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga, elektrofil reagentlar hujumi esa 5-uglerod atomiga qaratiladi:



Nuklein kislotalar (NK) gidrolizining oxirgi mahsulotlari –uratsil, timin, sitozin, adenin, guanin, riboza va dezoksiriboza va fosfat kislota hisoblanadi (434-bet).

Uratsil, timin va sitozin **pirimidinli** asoslar deyiladi:



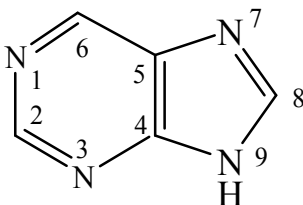


Uratsil, timin va sitozin asosan laktam shaklida mavjud. Ularning laktim shakllari esa faqat eritmalarda juda oz miqdorda bo‘ladi, xolos.

Uratsil, timin va sitozin suvda eriydigan, qutbsiz erituvchilarda esa erimaydigan, 300°Cdan yuqori haroratda suyuqlanadigan moddalar bo‘lib, sintetik usullar bilan ham olinadi.

30.2. Purin va uning hosilalari

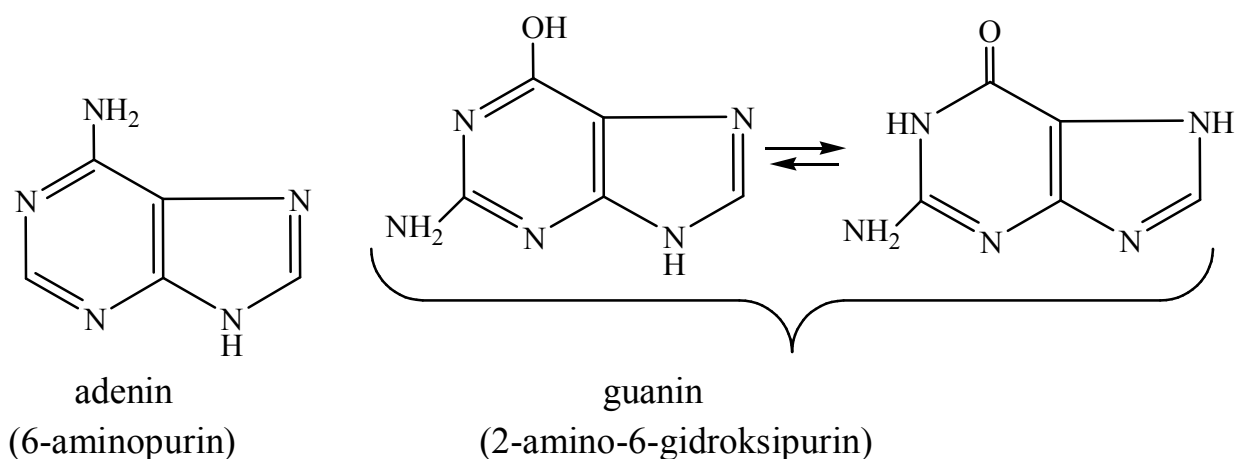
Purin molekulasida pirimidin va imidazol halqalari o‘zaro kondensirlangan:



Purinda qo‘sh bog‘larning sakkizta π -elektroni va 9-holatdagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti aromatik detset ($4n+2$, $n=2$) hosil qiladi. Uglerod va azot π -elektronlarning bunday mezomer ta’sirlashuvi natijasida bog‘larning uzunligi o‘zgaradi. Shuning uchun purinda haqiqiy oddiy va qo‘sh bog‘lar yo‘q.

Purin 217°Cda suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, oksidlovchilar ta’siriga chidamli asosdir.

RNK va DNK tarkibida bo‘ladigan purinli asoslar-adenin va guanin purinning eng muhim hosilalaridir.



Adenin (6-aminopurin) 360-365°Cda suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U sanoatda formamid va POCl_3 dan olinadi. Organik va mikrobiologik sintezda dastlabki modda, tibbiyotda donor qonining konservanti sifatida ishlatiladi.

Guanin (2-amino-6-gidroksipurin) 365°Cda suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U qushlar chiqindisida, baliqlar va sudralib yuruvchilar tangachalarida bo'ladi. Sintetik guanin 2,6,8-trixlorpurindan yoki boshqa usullar bilan olinadi. Guaninning okso (laktam) shakli barqaror.

30.3. Alkaloidlar

Alkaloidlar ayrim o'simliklardan ajratib olingan, azot saqlagan organik asoslar bo'lib, elementar tarkibi C, H va N atomlaridan iborat.

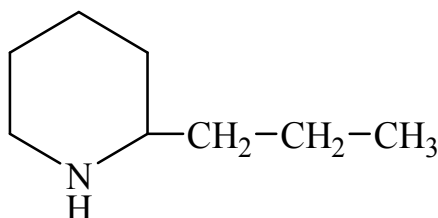
Molekulasida C, H va N dan tashqari O, S, shuningdek, Cl yoki Br atomlari bor alkaloidlar juda ham kam uchraydi. Odatda alkaloidlar trivial nomlar bilan ataladi. Bunday nomlar ayni alkaloid birinchi marta ajratib olingan o'simlik turi yoki avlodining nomi va «in» qo'shimchasidan hosil qilinadi. Masalan, **atropin** (Atropa belladonna o'simligidan ajratilgan), **paxikarpin** (Sophora pachycarpadan ajratilgan).

Alkaloidlar uglerod-azot skeletining tuzilishiga ko'ra pirrolidinli, piridinli, xinolinli, akridinli, indolli, imidazolli, izoxinolinli, purinli, peptidli, xinazolinli va hokazo alkaloidlarga bo'linadi. Alkaloidlar filogenetik belgilariga qarab ham sinflanadi. Bunda bitta avlodga mansub o'simliklardan ajratilgan barcha alkaloidlar bitta guruhga birlashtiriladi (masalan, termopsis alkaloidlari, sofora alkaloidlari va hokazo).

Alkaloidlarni identifikatsiyalash va ularning tuzilishini o'rganishda kimyoviy usullar bilan bir qatorda, xromatografiya, IQ- va UB-spektroskopiya, mass-spektrometriya, EPR, YaMR, rentgenstrukturaviy tahlil singari tadqiqot usullari qo'llaniladi.

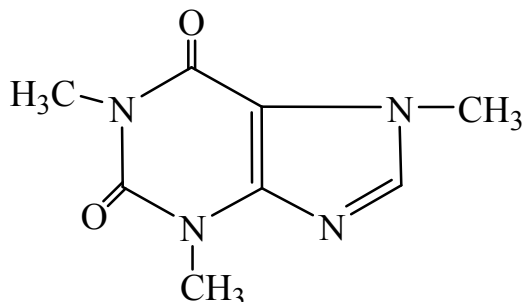
Alkaloidlar kimyosini rivojlantirishda chet ellik olimlar bilan bir qatorda akademiklar S.Y.Yunusov va O.S.Sodiqov ilmiy maktablarining xizmati katta. Alkaloidlarning ayrim vakillari ustida qisqacha to'xtalamiz.

Koniin. O'tkir hidli, rangsiz suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Conium maculatum o'simligidan ajratib olingan. Tadqiqotlar uni α -propilpiperidin tuzilishiga ega ekanligini ko'rsatdi:



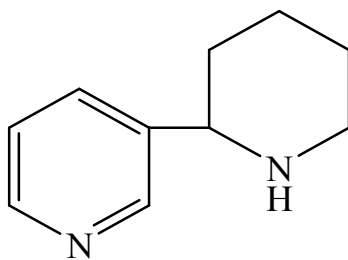
Koniin sintetik usul bilan olingan birinchi tabiiy alkaloiddir. Uni 1886-yilda Ladenberg α -pikolindan sintez qildi.

Kofein. 234°Cda suyuqlanadigan, xloroformda va issiq suvda yaxshi, sovuq suvda, spirtida va efirda yomon eriydigan kristall modda. Kofeinni 1819-yilda Runge kofe(Coffea arabica L.)dan ajratib oldi. Keyinchalik bir necha boshqa o'simliklarda ham kofein borligi aniqlandi. Kofein kofe dukkaklaridan va choy bargidan olinadi. Kofein purinning muhim hosilasi bo'lib, quyidagi tuzilishga ega:



Kofein markaziy asab tizimiga qo'zg'atuvchi ta'sir ko'rsatadi, qon bosimini oshiradi, yurak faoliyatini kuchaytiradi. Charchaganda, narkotiklar bilan zaharlanganda, ba'zi bir yurak kasalliklarida dori sifatida ishlatiladi.

Anabazin. 276°Cda qaynaydigan, suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda eriydigan moysimon suyuqlik. Anabazinni 1929-yilda A.P.Orexov Anabasis aphylla o'simligidan ajratib olgan. Anabazinni kaliy permanganat bilan oksidlaganda nikotin kislota, kumush atsetat bilan degidrogenlaganda α , β -dipiperidil hosil bo'ladi. Shularga asoslanib, 1931-yilda A.P.Orexov va G.P.Menshikovlar anabazinni α -piperidil- β -piridin tuzilishiga ega ekanligini aniqladilar:

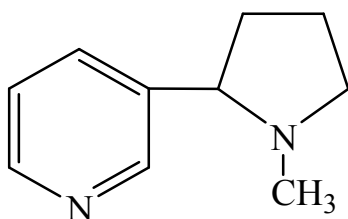


α -piperidil- β -piridin

Anabazin juda zaharli bo'lib, qishloq xo'jaligida insektitsid sifatida ishlatiladi.

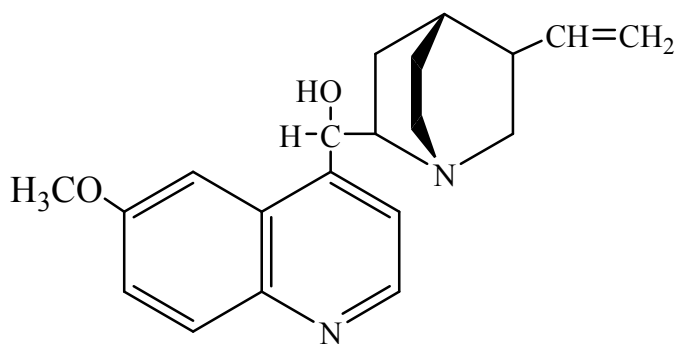
Nikotin. Tamaki (*Nicotiana tabacum*) o'simligida 10 dan ortiq alkaloid bor. Ulardan asosiysi nikotindir. U havoda tez qorayadigan, moysimon suyuqlik.

Nikotinni 1828-yilda Posselt va Reymanlar sof holda ajratib olganlar:



Nikotin kuchli zahar bo'lib, kichik dozalarda markaziy asab tizimini qo'zg'atadi, qon bosimini oshiradi, katta dozalarda esa asab tizimining paralichiga (falaj bo'lishiga) olib keladi. U qishloq xo'jaligida insektitsid sifatida keng ishlatiladi.

Xinin. 1820-yilda xinna daraxtining po'stlog'idan ajratib olingan. 1908-yilda K.Rabe xininning tuzilishini aniqladi, 1944-yilda esa R.Vudvord va V.Dyoring uni sintez qildilar:



Xinin 177°Cda suyuqlanadigan, achchiq ta'mli, rangsiz kukun bo'lib, bezgakka qarshi dori sifatida ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Piridin – molekulasida bitta azot atomi va uchta qo'sh bog'i bor olti a'zoli monogeterosiklik birikma.

Pyrimidin – halqasida navbatlashib kelgan uchta oddiy va uchta qo'sh bog'i hamda ikkita azot atomi bor olti a'zoli monogeterosiklik birikma.

Purin – molekulasida pirimidin va imidazol halqalari kondensirlangan, to'rtta azot atomi va to'rtta qo'sh bog'i bor bisiklik geterosiklik birikma.

Xinolin – molekulasida benzol va piridin halqalari kondensirlangan geterosiklik birikma.

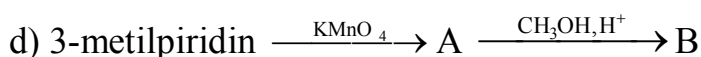
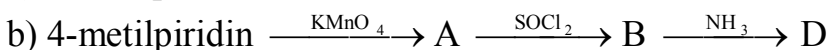
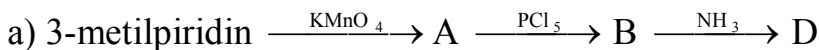
Masala va mashqlar

1. a) monometilpiridinlar (pikolinlar); b) monometil-piperidinlarning barcha izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

2. Piridinning asos xossalarini isbotlovchi reaksiyalar tenglamalarini yozing. Nega piridin asos xossalariga ega-yu, pirrol ega emas?

3. Nega piridin halqasi atsidofob emas-u, pirrol halqasi atsidofob?

4. Quyidagi aylanishlarni amalga oshiring. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:



5. 6,3 g piridinni katalitik gidrogenlash uchun 1700 ml (n.sh.) vodorod sarf bo'ldi. Reaksiyaning unumini hisoblang.

7. Quyidagi birikmalarni oson nitrolanishi tartibida joylashtiring:

a) benzol; b) toluol; d) tiofen; e) piridin; f) o-ksilol.

7. Pirazolga quyidagi reagentlarni ta'sir ettirganda boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing:

a) KOH; b) Br₂; d) HNO₃, H₂SO₄; e) H₂SO₄; f) H₂/Pt yoki Ni.

8. Imidazolga quyidagi reagentlarni ta'sir ettirganda boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing:

a) nitrolovchi aralashma; b) tutovchi H₂SO₄; d) kumush oksidning ammiakdagi eritmasi; e) Grinyar reaktivi.

9. Tarkibida bitta pirrol halqasi va uchta metil radikali bor barcha izomer birikmalarning formulalarini yozing va ularni nomlang.

10. 115 g pirrolning benzoldagi eritmasi kaliy bilan reaksiyaga kirishganda 1,12 l (n.sh.) gaz ajraldi. Moddalarning dastlabki eritmadagi konsentratsiyasini toping.

11. a) piridin bilan benzolning; b) piridin bilan pirrolning o'xshashlik va farqlari nimada? Javobingizni elektron tasavvurlar yordamida asoslang.

12. a) 2-propilgeksagidropiridin; b) 2-metil-4,5-digidroksi-3-gidropiridin; d) tarkibida uratsil bor ribonukleotidning; e) tarkibida timin saqlagan dezoksiribonukleotidning tuzilish formulalarini yozing.

13. Toshko'mir smolasi tarkibida uchraydigan, suv bilan cheksiz aralasha oladigan, kuchsiz asos xossalariga ega suyuq modda gidrogenlanganda asos xossalarini namoyon qiladigan B modda, xlorid kislota bilan reaksiyaga kirishganda esa D tuz hosil bo'ladi. A, B, D moddalarning tuzilishini aniqlang va tegishli reaksiyalar sxemalarini yozing.

44. Halqasida o'rinbosarlari bo'lmagan azot saqlagan geterosiklik birikma yondirilganda 0,75 mol karbonat anhidrid, 0,375 mol suv va 0,075 mol azot hosil bo'ldi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.

15. 0,950 g pirrol gomologi 4,20 l hajmli po'lat idishga solinib, unga 2,24 l (n.sh.) kislorod aralashtirildi. Modda to'liq yongandan so'ng idishdagi bosim 303°Cda 145,3 kPani tashkil etdi. Pirrol gomologi va uning izomerlari tuzilishini aniqlang.

16. Glitserin, fenol va pirrolning 15 g 1:2:3 molyar nisbatdagi aralashmasiga natriy ta'sir ettirilganda ajralgan vodorod cho'g'langan mis(II)-oksidi joylashgan nay orqali o'tkazildi. Nayning massasi qanday o'zgaradi?

31. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod atomi vodorod, kislorod, azot, oltingugurt va galogendan boshqa element atomlari bilan bevosita bog'langan birikmalarga elementorganik birikmalar (EOB) deyiladi.

Bubirikmalarda uglerod-element (C-E) kovalent bog'ining elektron zichlig uglerod atomi tomoniga siljigan $C^{\delta-} \leftarrow E^{\delta+}$. Chunki element organik birikmalarda ko'p uchraydigan elementlarning, ayniqsa, metallarning Poling bo'yicha elektromanfiyligi uglerodning elektromanfiyligidan kichik.

C-Ekovalent bog'larining ionlilik darajasi (qutbsiz kovalent bog' bilan sof ionli bog' oralig'idagi holatni foizlarda shartli ifodalovchi parametr) bir-biridan farq qiladi. Masalan, C-K bog'ining ionlilik darajasi 51% ga, C-Na bog'iniki 47%ga, C-Hg bog'iniki esa 12%ga teng. Element organik birikmalarning ko'p xossalari ionlilik darajasiga bog'liq.

Organik kimyoda va sintezda metallorganik, shuningdek, bor organik, kremniy organik va fosfor organik birikmalar eng ko‘p qo‘llaniladi.

1837-1843-illarda nemis olimi R.Bunzen organik birikmalar tarkibiga noorganik elementlar kiritish bo‘yicha dastlabki ishlarni amalga oshirdi. Dimetilarsinxloridi (kakodilxloridi) gakarbonatangidridi muhitida rux metali ta’sir ettirib, tetrametildiarsin[(CH₃)₂As–O–As(CH₃)₂] oldi. 1849-yilda uning shogirdi Frankland etilruxyodidini sintez qildi:

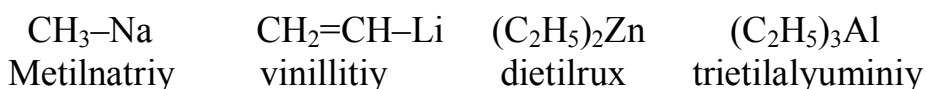


1860-1870-yillarda A.M. Butlerov va uning shogirdlari (ayniqsa, A.M.Zaysev) rux organik birikmalar yordamida ko‘plab spirtlar, uglevodorodlar va ularning izomerlarini sintez qildilar.

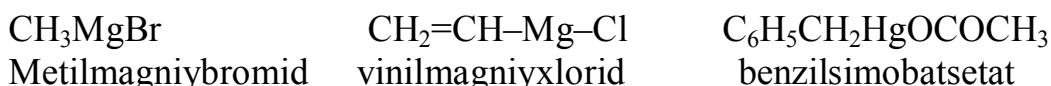
1899-yilda fransuz olimi P.Barbe A.M.Zaysev sintezlaridagi Zn o‘rniga magniyni ishlatib, yangi yutuqlarga erishdi. Magniy organikbirikmalar asosida sintezlarni amalga oshirib, olamshumul kashfiyotlar qilgan olim Barbening shogirdi V.Grinyardir.

Nomlanishi. Birvalentli elementlarsof, ikkivaundanortiqvalentli elementlar esa sof va aralash element organik birikmalarni hosil qiladi.

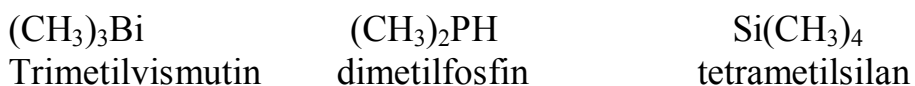
Sof element organik birikmalarni nomlashda elemen t bilan bevosita bog‘langan uglevodorod radikali nomiga elementning nomi qo‘shib aytiladi:



Aralash element organik birikmalarning nomlari esa uglevodorod radikali, element va galogen (yoki qoldiq) nomlaridan hosil qilinadi:



Metalmaslarning va tipik (xarakterli) bo‘lmagan metallarning birikmalarini bu elementlar gidridlarining hosilalari, ya’ni ular molekulasidagi bir, ikki yoki barcha vodorod atomlarini organik radikallarga almashinishidan hosil bo‘lgan birikmalar deb qarash mumkin:



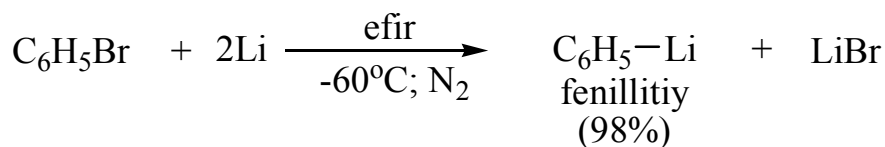
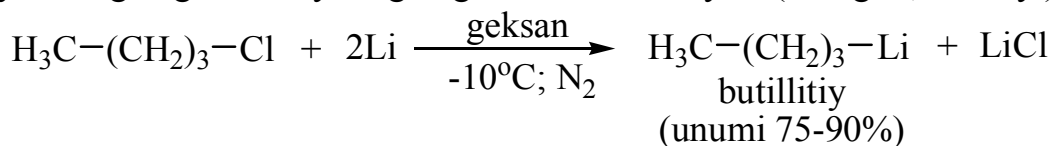
31.1. Litiyorganikbirikmalar

Elementlar davriy sistemasidagi birinchi guruh elementlaridan Ag, Cu, Au juda qiyinchilik bilan, ishqoriy metallar osonlik bilan metallorganik birikmalar hosil qiladilar. Bulardan litiyorganik birikmalar alohida ahamiyatga ega.

Bugungi kunda litiyning R-Li va Ar-Li kabi birikmalari keng qo‘llanilmoqda. Metillitij, etillitij va arillitijlar odatda qattiq moddalar, boshqa alkallitijlar suyuqliklardir. Ular alkanlar, sikloalkanlar, benzol, efirkabi

erituvchilarda barqaror eritmalar hosi qiladi. Litiyorganik birikmalarni turli usullar bilan sintez qilish mumkin:

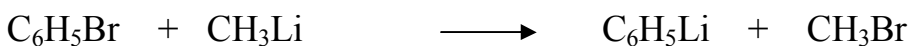
1. Litiy bilan galogen alkil yoki galogen arillar reaksiyasi (K.Sigler, 1928-y.):



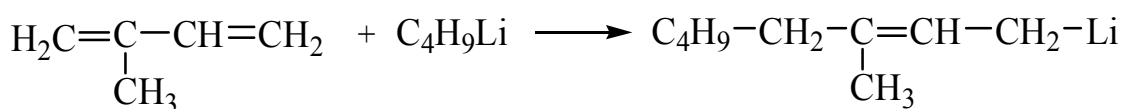
2. Simob organik birikmalar va litiydan:



3. Almashinish reaksiyalari bilan:



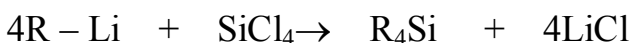
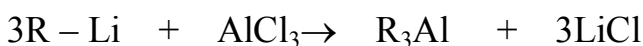
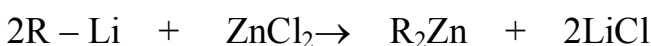
Murakkab tuzilishli litiy organik birikmalar RLi va diyen uglevodorodlarining o‘zaro ta’siri natijasida olinadi. Hosil bo‘lgan alkillitiiy yangi izopren molekulari bilan reaksiyaga kirishib, yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) hisoblanadigan stereo spetsifik izopren kauchuklari hosil qilishda faol qatnashadi:



Barcha RLi birikmalari havoda oson alangalanadi, suv va spirtlar ta’sirida parchalanadi:



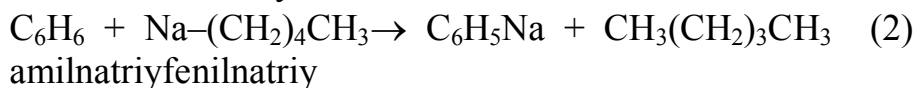
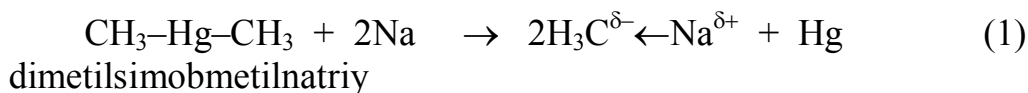
Litiyorganik birikmalar yordamida boshqa metallorganik birikmalarni olish mumkin:



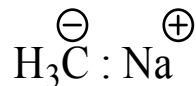
Litiyorganik birikmalar organik sintezda magniyorganik birikmalar o‘rnida, yuqori molekulyar birikmalarni olishda katalizatorlar sifatida qo‘llaniladi.

31.2. Natriyorganik birikmalar

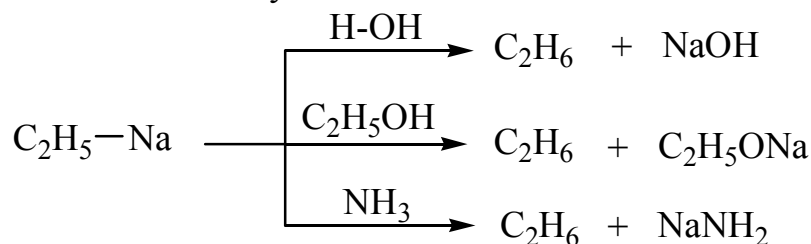
Natriy organik birikma (NaOB) lar simoborganik birikmalarga natriyni ta’sir ettirish (1-reaksiya), arenlarni alkanlarning natriyli hosilasi bilan metallash (2-reaksiya) orqali olinadi:



Uglerod-natriybog‘I amalda ionli bo‘lganligi bois, NaOBlarni ion juftlar ko‘rinishida tasvirlash mumkin:

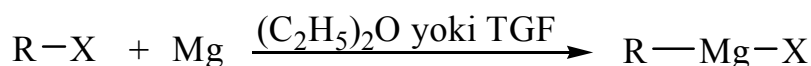


NaOB lar kimyoviy jihatdan behad faol. Ular hatto havodagi nam bilan reaksiyaga oson kirishadi, havoda o‘zidan-o‘zi alangalanadi, past haroratda hatto oddiy efirlarni parchalaydi. NaOBlarga suv, spirtlar, kislotalar va aminlar ta’sir ettirilganda portlash bilan reaksiya boradi:



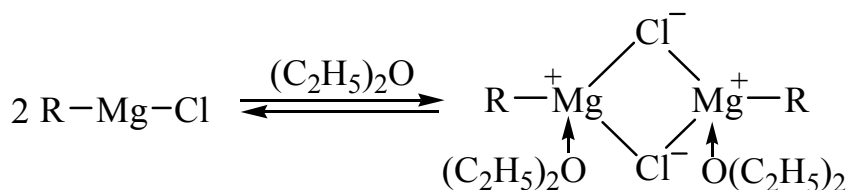
31.3.Magniyorganik birikmalar

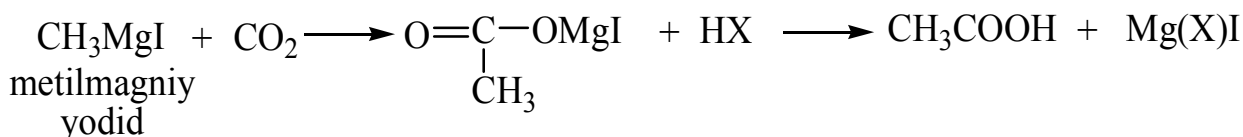
R—Mg—X (X—galogenlar) tipidagi birikmalar II guruh elementlarining organik birikmalari orasida juda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu birikmalarni chuqur o‘rgangani va ularni ko‘p sonli sintezlarda qo‘llagani uchun V.Grinyar 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo‘ldi. Uning sharafiga bu birikmalar Grinyar reaktivlari deb aytiladi. Magniyorganik birikma (MgOB)lar quruq efir yoki tetragidrofuran (TGF) muhitida alkilgalogenidlarga magniy metalini ta’sir ettirib olinadi:



Reaksiya magniy sirtida C—X— bog‘ini uzilishi va unga magniyning birikishi bilan boshlanadi. Bu reaksiyalarga yodalkanlar eng faol, xloralkanlar esa qiyinchilik bilan kirishadi. Ftoralkanlar bu reaksiyaga umuman kirishmaydi.

Sof magniyorganik birikmalar amalda keng qo‘llanilmaydi. Ular eritmada Grinyar reaktivi bilan termodinamik muvozanatda bo‘ladi va efir muhitida osonlik bilan assotsiatlar hosil qiladi:



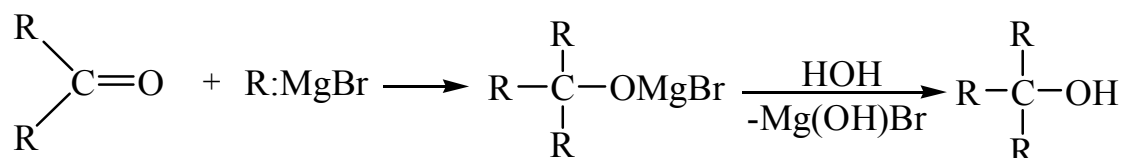
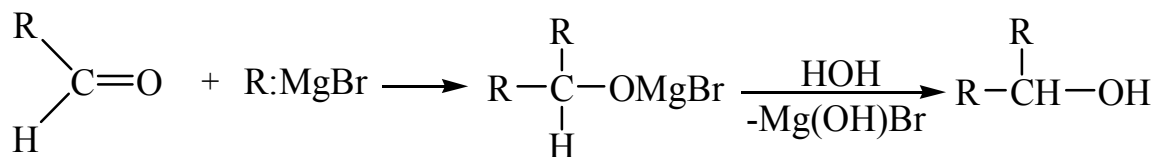
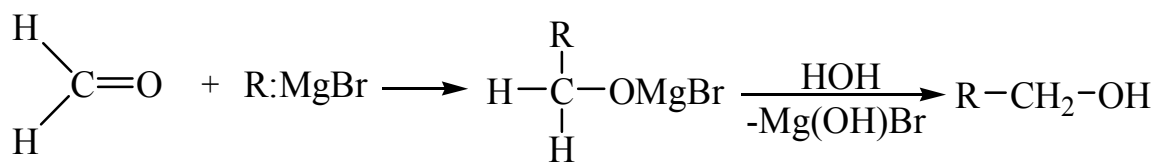
$$\begin{array}{l} \text{RMgCl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROOMgCl} \xrightarrow{\text{HCl } (-70^\circ\text{C})} \text{ROOH} + \text{MgCl}_2 \\ \text{alkilmagniy} \quad \downarrow + \text{RMgCl} \\ \text{xlorid} \quad \quad \quad \text{2ROOMgCl} \xrightarrow{2\text{HOH}} 2\text{ROH} + 2\text{Mg(OH)Cl} \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{MgBr} + \text{HOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OH)Br} \\ \text{CH}_3\text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OC}_2\text{H}_5\text{)Br} \\ \text{CH}_3\text{MgBr} + \text{R-SH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(SR)Br} \\ \text{CH}_3\text{MgBr} + \text{R-NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(NHR)Br} \\ \text{CH}_3\text{MgBr} + \text{R-COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OOCR)Br} \end{array} \right.$$
$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{ClMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}$$

Magniyxloriddimagniyxloridatsetilenidiatsetilenidi

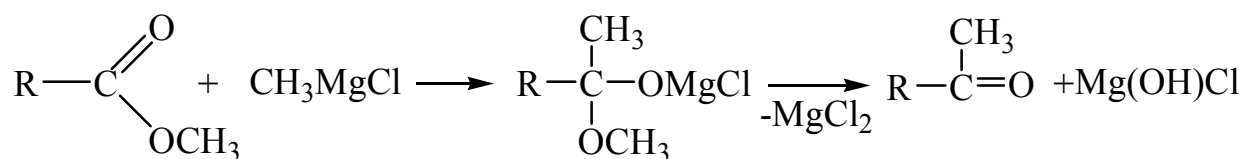
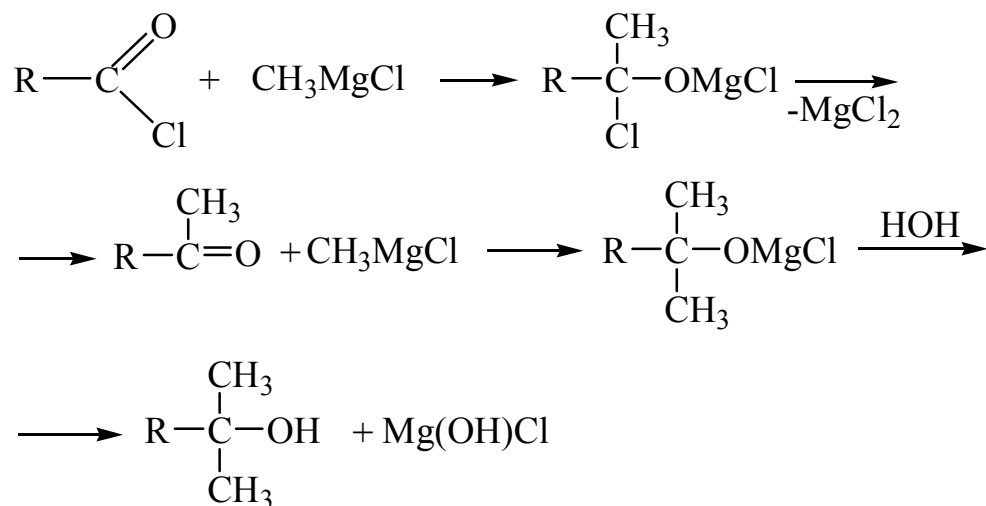
$$\text{CH}_3\text{MgI} + \text{S} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{MgI} \end{array} + \text{HOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{Mg(OH)I}$$

MgOBlar karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishib, har xil spirtlar hosil qiladi. Reaksiya nukleofil o'rin olish mexanizmi bo'yicha amalga oshadi.

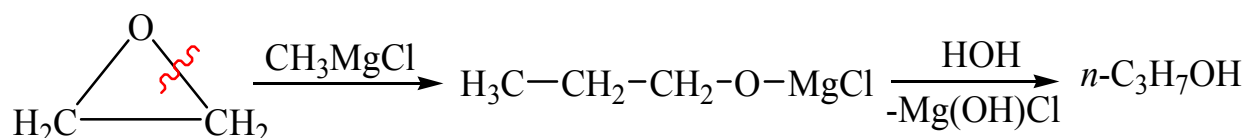
Reaksiya uchun chumoli aldegidi olinganda birlamchi, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo‘ladi:



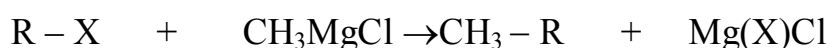
Magniyorganik birikmalar karbon kislotalarning anhidridlari, xlorangidridlari va murakkab efirlari bilan ham reaksiyaga oson kirishadi:



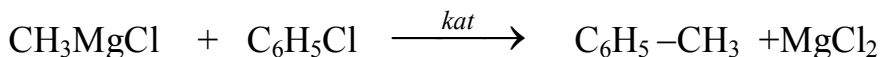
MgOB etilen oksidi bilan reaksiyaga kirishganda uglevodorod radikali zanjiri ikkita uglerod atomiga oshgan spirtlar hosil bo‘ladi:



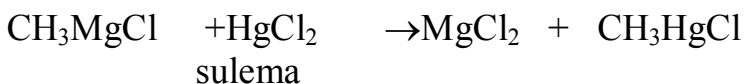
Grinyar reaktivi galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishganda, oddiy va murakkab tuzilishdagi uglevodorodlar hosil qiladi:



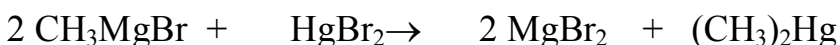
Reaksiyaning unumini oshirish va qo‘shimcha mahsulotlar hosil bo‘lmasligi uchun R–X oz-oz miqdorda qo‘shib boriladi. Arilgalogenidlar bilan reaksiyani oson lashtirish maqsadida CoCl_2 katalizator sifatida ishlatiladi:



MgOBla rboshqa elementorganik birikmalar sintezida ham ishlatiladi:



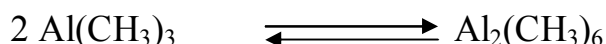
MgOB mo‘l miqdorda ishlatilganda, simobning to‘liq almashingan hosilasi olinadi:



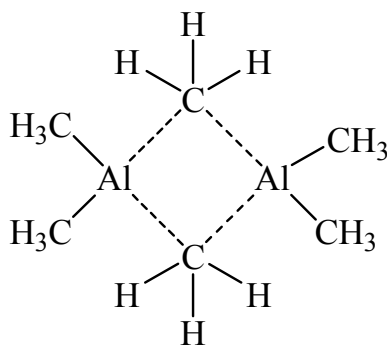
Simoborganik birikmalar esa fungitsidlar (lotinchafungus – zamburug‘ degani) sifatida ishlatiladi. Etilsimobxloridi – $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ (granodan) bilan dorilangan dukkakli o‘simliklar urug‘i ekilgandan keyin har xil kasalliklarga chalinmaydi va unib chiqqan o‘simlikning o‘sishi tezlashadi.

31.4. Alyuminiyorganik birikmalar

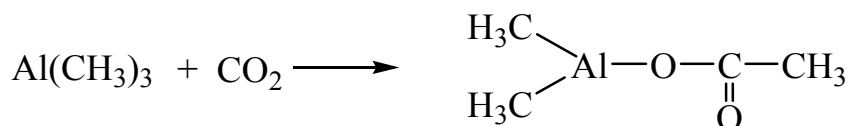
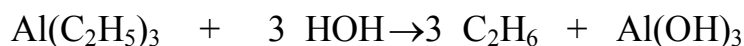
Uchinchi guruh elementlaridan bor, alyuminiy, galliy, indiy v atalliyalar uch xil monomer birikmalar (RMX_2 , R_2MX va R_3M) hosilqiladi. Bular orasida alyuminiyning hosilalari juda katta ahamiyatga ega. Alyuminiyorganik birikmalar (AlOB) tarkibida gimetallning gidridli, galogenidli hosilalari $\{\text{RAlH}_2, \text{R}_2\text{AlH}, \text{R}_3\text{Al}, \text{RAlCl}_2, \text{R}_2\text{AlCl}, \text{Li}[\text{RAlH}_3], \text{Li}[\text{R}_2\text{AlH}_2], \text{Li}[\text{R}_3\text{AlH}], \text{Li}[\text{R}_4\text{Al}]\}$ juda ko‘p ishlatiladi. Quyi alyuminiyalkillar ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) o‘ta yuqori reaksiyon qobiliyatiga ega bo‘lib, havoda oson alanganadi. Ular beqaror bo‘lgani uchun oson dimerlanadi va barqaror birikmaga o‘tadi:



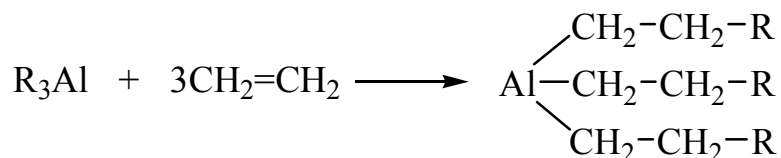
Dimerlarda uch markazli delokallashtgan σ -bog‘ hosil bo‘ladi va undagi reaksiyon markaz hisoblangan alyuminiy atomi monomerga nisbatan ekranlanadi. Demak, AlOBning dimer va polimerlari monomerlariga nisbatan termodinamik barqarordir.



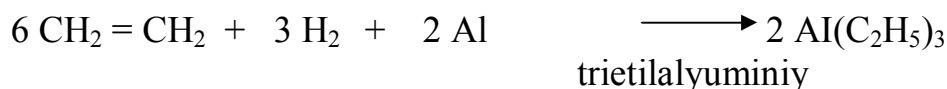
Alkilalyuminiylar yuqori reaksiyon qobiliyatiga ega bo‘lib, suv, spirt, kislotalar va karbonat angidridi bilan reaksiyaga oson kirishadi:



AlOBlarning eng muhim xususiyatlaridan biri alkenlarga birikib, murakkab birikmalar hosil qilishidir:



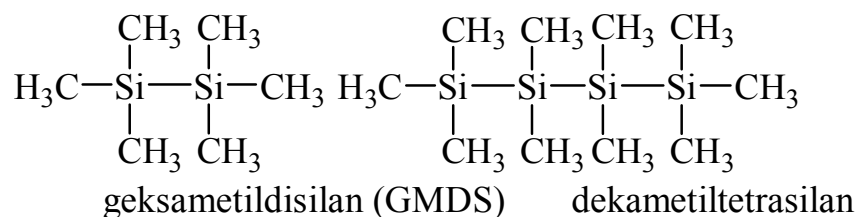
Bu reaksiyaning ochilishi K.V.Siglernomi bilan bog'liq. U alkenlarga alyuminiy va vodorodni bevosita ta'sir ettirib, trialkilalyuminiylarni hosil qildi:



Trietilalyuminiy etilen bilan 100-120°Cda reaksiyaga kirishib alyuminiyning turli xil birikmalari alashmasini hosil qiladi. Bu reaksiya yordamida molekulyar massasi 5000dan 3000000ga chabo'lgan polietilen olinadi.

31.5. Kremniyorganik birikmalar

To'rtinchi guruh element organik birikmalaridan kremniyorganik birikmalar alohida o'rin tutadi. Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan asosiy birikmalari RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH , R_4Si (alkilsilanlar); RSiCl_3 , R_2SiCl_2 , R_3SiCl (alkilxlorosilanlar) va $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{R}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ (alkilmetoksisilanlar) hisoblanadi. Bundan tashqari, kremniyning uglevodorodlardek chiziqli va halqali birikmalari ham ma'lum:

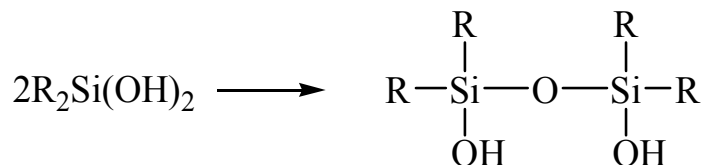


Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan kremniyorganik birikmalar juda barqaror Si-O - bog'larni hosil qiluvchi siloksan va polisiloksanlardir. Polisiloksanlar maxsus kauchuklar va elektroizolyatsion materiallar olishda ishlatiladi. Metilsiloksan asosida olingan rezina - 60°Cdan +250°Cgacha elastikligini yo'qotmaydi. Qog'oz, gazlama va yog' och materiallariga polisiloksan shimdirilganda, bujihozlar suvda bo'kmaydi va ho'llanmaydi. Ular quyidagicha olinadi:

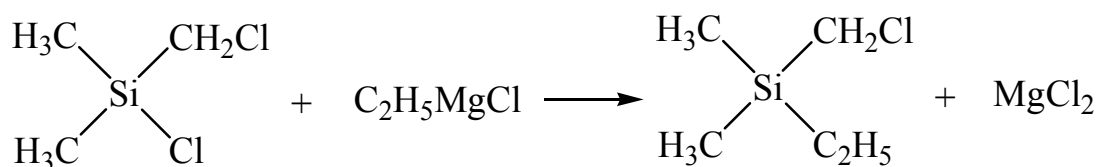




Tabiiy minerallarning mustahkamligini belgilaydigan Si–O–Si– bog‘lar ham barqarordir. $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})_2$ kabi beqaror birikmalarning tezda parchalanib, ketonlar ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$)ga aylanishi ilgari qayd qilingan edi. Tegishlisilan diollar $[\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2]$ esa suv niajratib, kremniyketon $[\text{R}_2\text{Si}=\text{O}]$ larni hosil qilmaydi. Ular molekulalararo degidratlanib, yangi Si–O–Si– siloksan bog‘larini hosil qiladi:



Silan hosilalari magniyorganik birikmalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

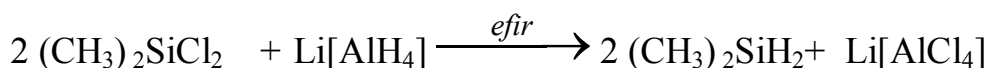


Si–Cl-bog‘ining qutbliligi ($\mu=4,26 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$) C–Cl-bog‘ining qutbliligidan ($\mu=6,23 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$) kichik. Lekin Si–Cl-bog‘i C–Cl-bog‘iga nisbatan reaksiyaga oson kirishadi.

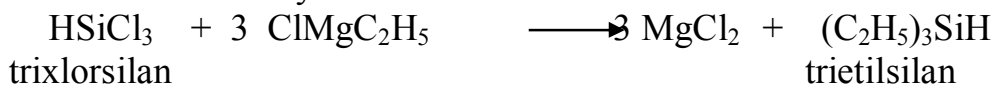
Silanlarning Si–H-bog‘i turli organik reaksiyalarda qatnashib, Si–C bog‘ini oson hosil qiladi:



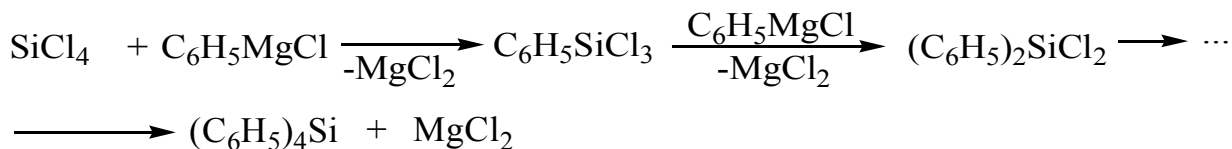
Alkilxlorsilanlarda gixloratomialkil va aril radikallari bilan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. U, shuningdek, spirtlar ta’sirida metoksi guruh, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ta’sirida esa vodorod atomi bilan almashinadi:



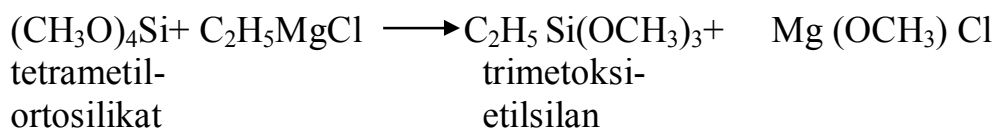
Xlor atomlari Grinyar reaktivi ta’sirida ham oson almashinadi.

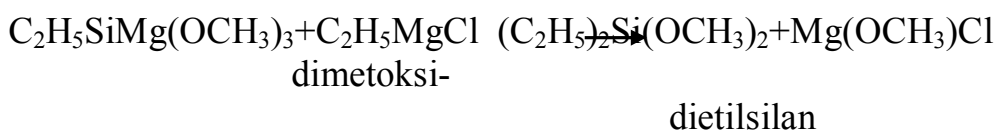


Kremniy organik birikmalar Grinyar reaktiviga SiCl_4 ni ta’sir ettiri bolinadi:

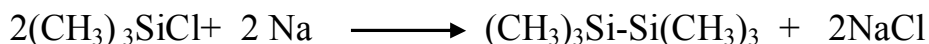


Ortokremniy efirlari va magniyorganik birikmalardan metoksialkilsilanlar olinadi:





Alkildisilanlar Vyurs reaksiyasiga o'xshash usul bilan olinadi:



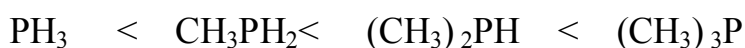
Si-Si-bog'i beqaror bo'lganligi sababli bu birikmalar havo kislorodi va ishqorlar ta'sirida oson parchalanadi.

Kremniyorganik birikmalardan tetrametilsilan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) va geksametildisilan $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ (GMDS) katta ahamiyatga ega.

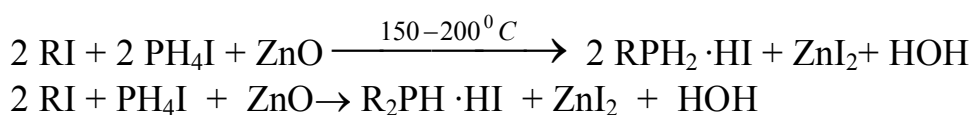
31.6. Fosfororganik birikmalar

Beshinchi guruh elementlaridan fosforning organik birikmalari muhim o'rin tutadi. Fosforquyi (P^{3+}) va yuqori (P^{5+}) oksidlanish darajalariga ega bo'lganligi uchun ikki xilorganik birikma hosil qiladi.

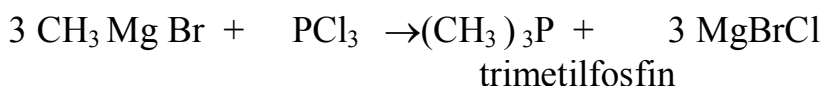
Quyi alkil fosfinlar uchuvchan, oson oksidlanadigan va qo'lansa hidli birikmalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esayaxshi eriydi. Ular HNO_3 , Cl_2 , Br_2 ta'sirida reaksiyaga oson kirishadi, havoda alangalanadi. RPH_2 , R_2PH , R_3P lar kuchsiz asos xossalariga ega. Molekulasi tarkibidagi alkilradikallari sonining oshishi bilan ularning asosli xossalari kuchayib boradi:



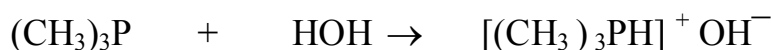
Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar alkilyodidlarni fosfoniyyodidi va rux oksidi bilan qizdiri bolinadi:



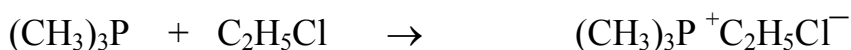
Simmetrik uchlamchi fosfinlar Grinyar reaktivi bilan fosfor(III)-xloridining efirmuhitida o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadi:

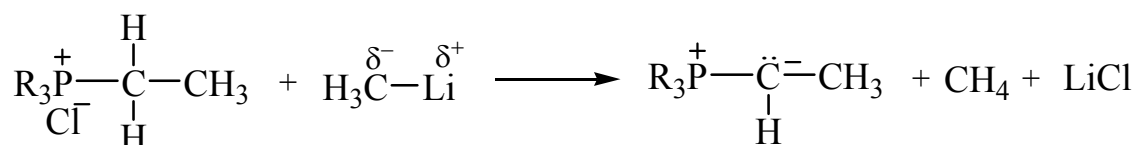


Alkilfosfinlar suvda eriganda fosfoniyl ionini hosil qiladi:

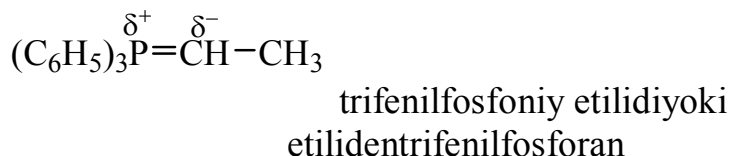


Fosfoniylioni metan molekulasi va ammoniy ioni kabi tetraedrik tuzilishga ega. Fosfoniyl tuzlari kuchli asoslar bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishadi. Agar fosfor atomi bilan bog'langan uglerodda C-H bog'i bo'lsa, u uziladi va ichki tuz shakli (fosfoniyl betaini) ga o'tadi:



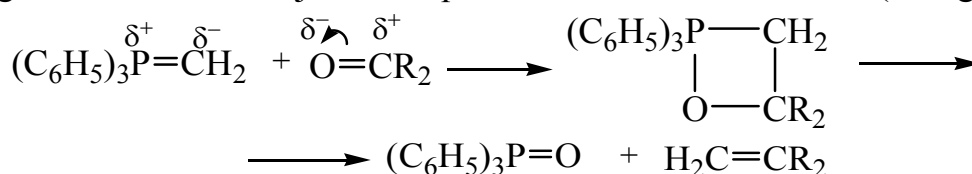


G.Vittig bunday birikmalarni **ilidlar** deb atadi. Ular boshqacha fosforanlar (PRH₅ hosilalari) ham deyiladi:

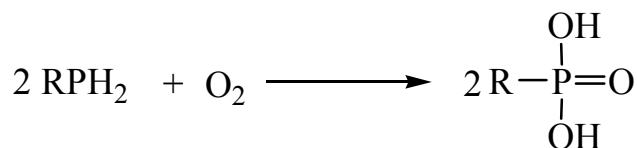


Bu ichki molekulyar ion kuchli qutblangan bogʻga ega.

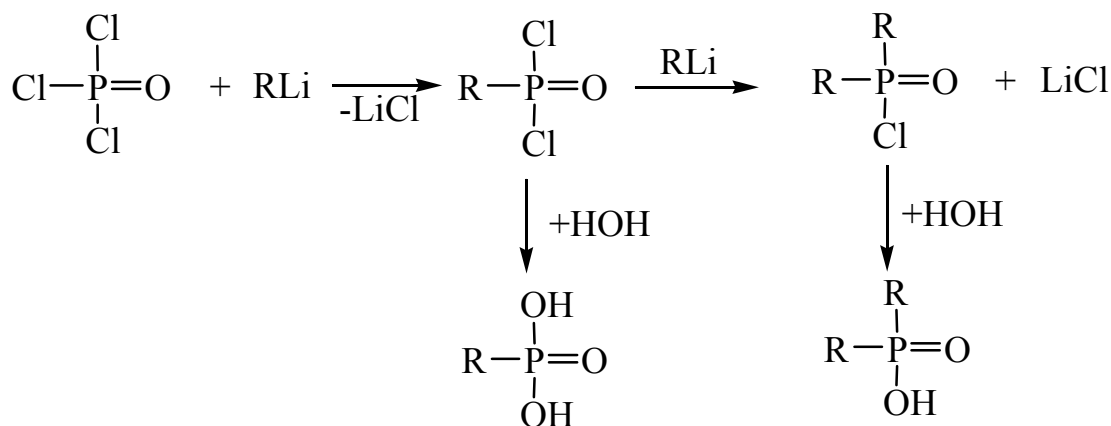
Fosfoniylidlar kuchli nukleofil reagentlar boʻlib, organik birikmalar sintezida keng qoʻllaniladi. Ilidlar karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda fosfin oksid ajralib chiqadi va alkenlar hosil boʻladi (Vittig reaksiyasi):



Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar oksidlanganda alkilfosfon kislotalar hosil boʻladi:

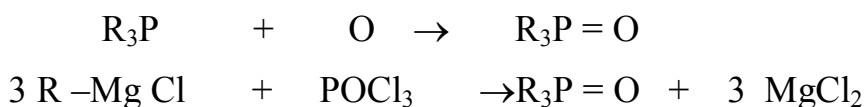


Alkilfosfon kislotalarini fosfor(V)-oksoxloridga metallorganik birikmalar taʼsir ettirib ham olish mumkin:

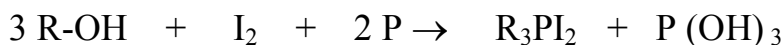


Alkilfosfonkislota alkilfosfinkislota

Fosfinoksidlar fosfinlarni oksidlash yoki POCl₃ga Grinyar reaktivi taʼsir ettirib olinadi:

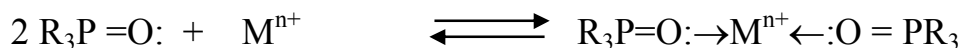


Fosfinoksidlar quyidagicha olinadi:

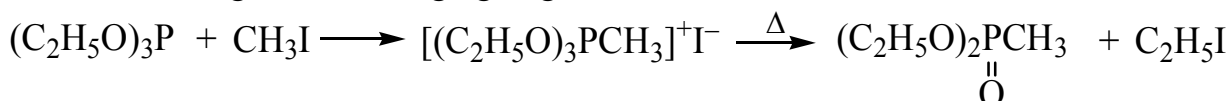




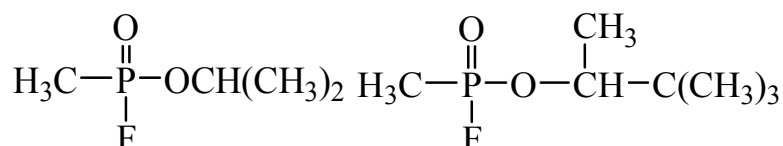
Fosfin oksidlar kuchsiz asos xossalariga ega, ancha barqaro rbirkmalar bo'lib, gidrolizlanmaydi, og'ir metallar bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Shuning uchun ularning suyuq vakillari radioaktiv va siyrak-yermetallarini eritmadagi aralashmalardan ajratib olishda ekstragent sifatida ishlatiladi:



Alkilfosfonkislota $RPO(OH)_2$ hosilalarini olishda A.E.Arbuzovva B.A.Arbuzov hamda ular shogirdlarining «Arbuzov qayta guruhlanishi» nomli reaksiyasi muhim o'rin tutadi. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun fosfitkislolaning turli efirlariga galogenalkanlar ta'sir ettiriladi:



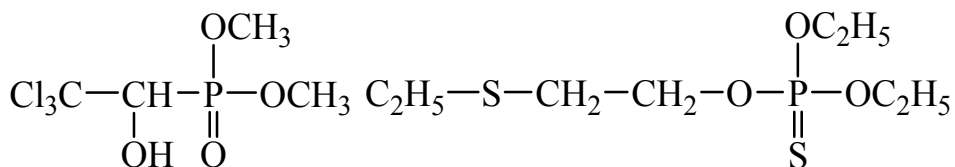
Fosfor organik birikmalarning ko'pchiligi zaharli moddalardir. Metilfosfon kislota ftorangidridining izopropil efiri (zarin) va metilfosfon kislota ftorangidridining pinakolin efiri (zoman) shular jumlasidandir. Bu moddalar birinchi jahon urushi davrida Germaniya armiyasi tomonidan zaharlovchi modda sifatida qo'llanildi:



zarin

zoman

Ayrim fosfor organik birikmal arinsektitsidlar sifatida ishlatiladi:



xlorofos

merkaptofos

Asosiy atamalar

Grinyarreaktivlari– suvsiz («absolyut») efir muhitida magniy metaliga alkilgalogenidlarni ta'sir ettirib, olinadi gan magniyorganik birikmalar.

Ilidlar–molekulasidagi uglerod atomi to'liq manfiy, geteroatomi (masalan, P yoki S) esa musbat zaryadlangan ikki zaryadli oraliq birikmalar.

Masala va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalariniyozing:

- a) etilmagniiyodid; b) butilsimobbromid; d) diizobutildixlorsilan;
e) tetraetilqo‘rg‘oshin; f) dibrommagniyatsetilen; g) trietilsilanol;
h) propilsilantriol; i) trimetilxlorsilan.

2. Quyidagi birikmalarning qaysilari element organik birikmalarga kiradi?

- a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OMgCl}$; b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Na}$; d) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COONa}$;
e) $(\text{CH}_3\text{—COO})_2\text{Ba}$; f) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Hg—CH}_2\text{—CH}_3$;
g) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—Na}$; h) $\text{CH}_3\text{—ONa}$; i) $(\text{CH}_3\text{—CONH})_2\text{Hg}$;
j) $\text{CH}_3\text{—SiCl}_3$

3. Quyidagi birikmalarni nomlang:

- a) $\text{CH}_3\text{—Hg—I}$; b) $(\text{CH}_3)_3\text{C—Zn—Br}$; d) $\text{CH}_3\text{—AlCl}_2$;
e) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—MgBr}$; f) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—Hg—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$;
g) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; h) $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{—CH=CH—CH}_2\text{—Na}$;
i) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—Na}$; j) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$

Bu birikmalarning qaysilari sof va qaysilari aralash element organik birikmalarga kirishini ko‘rsating.

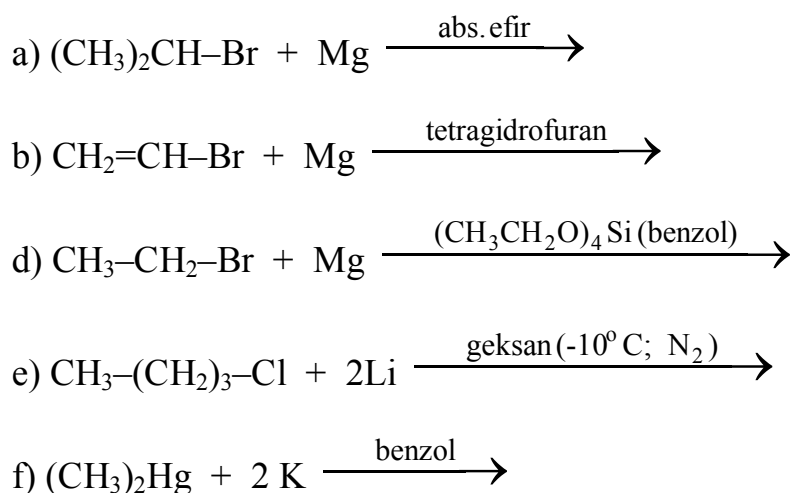
4. Quyidagi birikmalarning elektron formulalarini yozing:

- a) CH_3Na ; b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ d) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$;
e) $(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_4\text{Si}$; f) $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—Na}$

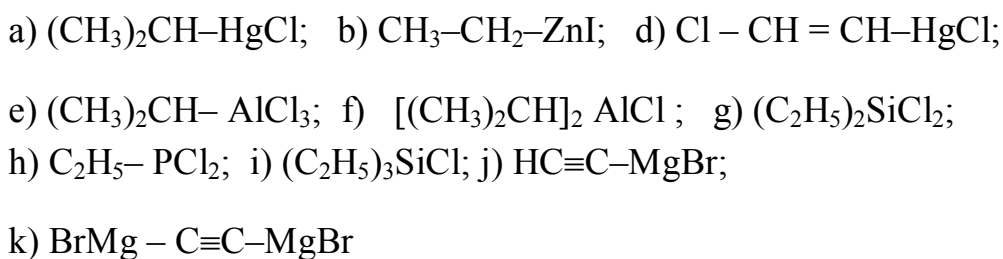
Bu birikmalarda uglerod va element atomlarining qisman zaryadlarini ko‘rsating. C—E bog‘ining tabiati ularning qaysi fizikaviy va kimyoviy xossalari namoyon bo‘ladi?

5. a) ikki xil usul bilan dietilborning;
b) ikki xil usul bilan dietilqalayning;
d) ikki xil usul bilan dietilruxning;
e) ikki xil usul bilan dietilsimobning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

6. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo‘ladigan element organik birikmalarni nomlang:

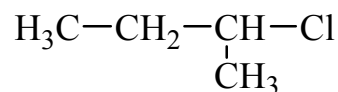
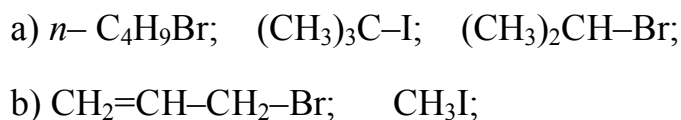


7. Quyidagi element organik birikmalarning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing:



8. a) $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; b) $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$; d) $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ larni absolyut efirda magniy bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'sib borish tartibida joylashtiring.

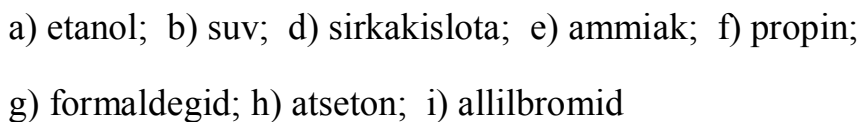
9. Galogenli hosilalarning qaysi biri yuqori unum bilan magniyorganik birikma hosil qiladi?



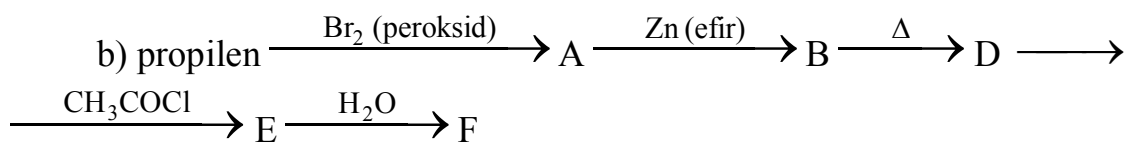
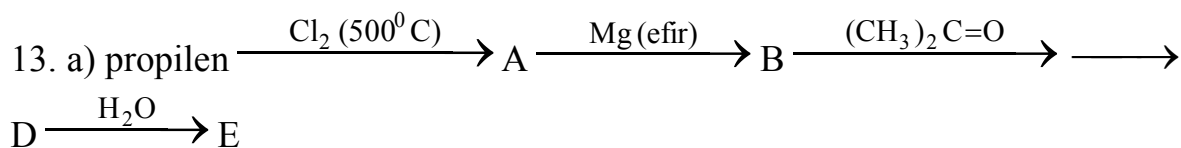
10. Quyidagi galogenalkanlarni Grinyar reaksiyasiga kirishish qobiliyatining oshib borishi tartibida joylashtiring:



11. Metilmagniy yodid bilan quyidagi reagentlarorasid aboradigan reaksiyalar sxemalarini yozing:



12. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ va boshqa reagentlardan foydalanib: a) propanni; b) 1-butanolni; d) moykislalani sintez qiling.



reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'lgan oraliq va oxirgi organik mahsulotlarni nomlang.

14. Magniy organik va boshqa birikmalardan foydalanib (chumoli aldegidni ishlatmasdan) a) 1-butanol; b) 3-metil-1-butanol; d) 4-metil-1-pentanol; e) 1-geksanolni sintez qilish sxemalarini yozing.

15. Metilmagniiyodid bilan a) suv; b) etanol; d) sirkakislota; e) etilamin; f) dietilamin; g) atsetilen orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. b, d, e, va f- reaksiyalar qayerda ishlatiladi?

16. Dimetil rux va boshqa reagentlardan foydalanib, a) etanol; b) 2-propanol; d) 2-metil-2- propanolni sintez qiling.

17. Alyuminiyorganik birikmalar va etilendan foydalanib,
a) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$; b) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$ ni sintez qiling.

18. Trimetilsilanol bilan a) Na; b) KOH; d) PbO; e) H_2SO_4 orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

19. Trietilalyuminiy va a) suv; b) dietilefir; d) bosim ostidava $100\text{-}120^\circ\text{C}$ da etilen orasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

20. Molekulyar massasi 46ga teng bo'lgan 0,092 g spirtmetilmagniiyodid bilan reaksiyaga kirishganda 44,8 ml metan (n.sh.) hosil bo'ladi. Shu spirtning tuzilishini va uning molekulasida nechta faol vodorod atomi borligini aniqlang.

21. Magniyorganik va boshqa birikmalardan foydalanib (aldegidlarni ishlatmasdan) ikkilamchi spirtlarni qanday sintez qilish mumkin?

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. R.A. Shoymardonov, M.Y. Ergashov. Organik kimyo. - Toshkent: "Muharrir" nashriyoti, 2013. 504 b.
2. Юсупов Д., Туробжонов С.М., Кодиров Х.Э., Икромов А., Каримов А.У. Органик кимёнинг бошлангич асослари. Тошкент, 2006. -290 б.
3. Sobirov Z. Organik kimyo. Toshkent, 2005. - 403 б.
4. Alovitdinov A.B., Ismatullaeva M.G., Xolmuradov N.A. Organik kimyo, T.; O'qituvchi, NMIU, 2005.-416 б.
5. Юнусов Р.Ю.Органик кимё. Т.: Ўзбекистон, 1995. -328 б.
- 6.Shohidoyatov H.M., H.O'. Xo'janiyozov., H.S. Tojimuxamedov. Organik kimyo.-T.: «Fan va texnologiya», 2014. 800 b.
- 7.Garey Francis.A.Ogaik chemistry / INTERNATIONAL EDITION Copyright@ 2000. 547 dc21.WWW mhhe;com.
- 8.ORGANIC CHEMISTRY LABORATORY EXPERIMENTS FOR ORGANIC CHEMISTRY LABORATORY 860-121-02 MW 1:00-4:00 WRITTEN, COMPILED AND EDITED BY LINDA PAAR JEFFREY ELBERT KIRK MANFREDI SPRING 2008
- 9.Williamson, K.L. Macroscale and Microscale Organic Experiments. Houghton Mifflin: Boston, 1999, 4P P th P P edition, p 307.
- 10.Bell, Clark, Taber & Rodig. Organic Chemistry Laboratory – Standard & Microscale Experiments. Saunders College Publishing: Fort Worth, TX, 1997, 2P Pnd P P edition, p 352.
- 11.Mayo, Pike, Trumper. Microscale Organic Laboratory with Multistep and Multiscale Syntheses. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 4P P thP P edition, 2000, pp 354-355.
- 12.Organic Chemistry, Ninth Edition John McMurry Cengage Learning 20 Channel Center Street Boston, MA 02210 USA www.cengage.com/global.
- 13.Гитис С.С. Органической химии. М.: Высшая школа, 1991.
- 14.Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А.. Практикум по органической химии. С.: Универс-групп, 2006. -171 с.
- 15Аловитдинов А., Тўйичев К., Курбонов С.. Органик кимёдан амалий машғулотлар. Т.: Ўзбекистон, 1997 й. -250 б.
- 16.Дустмуродов Т.Т., Аловитдинов А.Б. Умумий ва органик кимёдан масалалар. Тошкент, 2003.- 241 б.
- 17.Абдусаматов А., Зияев Р., Обидов У. Органик кимёдан амалий машғулотлар. Тошкент: Ўзбекистон, 1996. - 150 б.
- 18.Туйчиев К.Т., Аловитдинов А.Б., Намозов М.Б. .Органик химиядан саволлар ва машқлар масалалар. Тошкент 1990.- 144 б.
- 19.Суворов Н.Н. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1998.- 255 с.
- 20.Акмалов А., Qodirov X., Organik kimyo fanidan laboratoriya ishlarini bajarish bo'yicha uslubiy qo'llanma,Toshkent. – 2004.- 48 б.
- 21.Юсупов Д., Максумова О.С., Кодиров Х.Э., Икромов А., Исмоилова Л.А. Органик кимё. Маърузалар матни. Тошкент 2005. - 253 б.

22.Салихова О.А., Исмаилова Л.А., Максумова А.С. Лабораторный практикум по органической химии. Методические указания.ТКТИ,2007.-56 с.

23.Р.А.Шоймардонов Органик кимёдан масала, мисол ва машқлар Т.2006 йил 455 б.

24. Chem.msu.ru

25. Ziyonet.uz/kimyo

26. chemport.ru

