

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТКИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ОРГАНИК КИМЁ:
ДАСТЛАБКИ ТУШУНЧАЛАР.
УГЛЕВОДОРОДЛАР

Ўқув қўлланма

Тошкент
ТКТИ нашрети
2020

УДК 547 (075)

ББК Г2я7

О64

Тошкент кимё-технология институти
Илмий кенгаши қарори билан нашр этилган

Рецензентлар: ЎзМУ профессори, т.ф.д. **С.Нурманов**
ТКТИ профессори, т.ф.д. **А. Икромов**

Муаллифлар: **Х.Э. Қодиров, К.А. Нигматова, И.И. Латипова,**
О64 Н.М. Газиходжаева

Органик кимё: Дастлабки тушунчалар. Углеводородлар: ўқув қўлланма /Х.Э. Қодиров [вабошқалар]; ЎзР ОваЎМТВ, Тошкент кимё-технология институти. – Тошкент: ТКТИ нашрети, 2017. – 248 б.

ISBN 978-5-7882-2196-0

Қўлланмада "Органик кимё"нинг асосий назарий тушунчалари билан, маърузалар курси "Углеводородлар" бўлими, топшириқлар ечимлари ва мустақил бажариш учун масалалар берилган.

"Органик кимё ва асосий органик синтез технологияси" кафедрасида тайёрланган.

УДК 547 (075)

ББК Г2я7

ISBN 978-5-7882- © Х.Э. Қодиров,
2196-0 К.А. Нигматова,
И.И. Латипова,
Н.М. Газиходжаева, 2020
© Тошкент кимё-техноогия
институти, 2020

"Бизни ҳамиша ўйлантириб келадиган яна бир муҳим масала – бу ёшларимизнинг одоб-ахлоқи, юриш-туриши, бир сўз билан айтганда, дунёкараши билан боғлиқ. Бугун замон шиддат билан ўзгаряпти. Бу ўзгаришларни ҳаммадан ҳам кўпроқ ҳис этадиган ким – ёшлар. Майли, ёшлар ўз даврининг талаблари билан уйғун бўлсин. Лекин айти пайтда ўзлигини ҳам унутмасин. Биз киммиз, қандай улўф зотларнинг авлодимиз, деган даъват уларнинг қалбида доимо акс-садо бериб, ўзлигига содиқ қолишга ундаб турсин. Бунга ниманинг ҳисобидан эришамиз? Тарбия, тарбия ва фақат тарбия ҳисобидан"

Sh.M. Mirziyayev

СЎЗ БОШИ

Ўзбекистон Республикасида ёш авлоднинг ҳар томонлама етук шахс бўлиб етишишига катта сайи ҳаракатлар қилинмоқда.

Мамлакат равнақи учун пухта замин тайёрлашда эртанги келажакимиз, таянчимиз бўлган авлодларни йетук баркамол шахс қилиб вояга етказишда улар учун ҳозирги кунимизни акс эттирадиган, жаҳон стандартларига жавоб берадиган янги авлод дарсликларини, ўқув қўлланмаларини яратиш зарур.

Ўзбекистон нефт, табиий газ, кўмир, пахта, ипак ва бошқа табиий хом ашё манбаларига бой давлатлардан бири ҳисобланади. Ҳозирги кунда ушбу хом ашёларни замонавий техника ва технологиялар ёрдамида қайта ишлаш билан сунъий ва синтетик маҳсулотлар ишлаб чиқарувчи “Шўртангаз” кимё мажмуаси, Дехқонобод калийли менерал ўғитлар заводи, “Қўнғирот сода” заводи, “Навоиазот” аксиядорлик жамияти, Бухоро нефт-газни қайта ишлаш заводи, “Фарғонаазот” аксиядорлик жамияти, “Чирчиқ.Махам” аксиядорлик жамияти, УзКорГаз каби бошқа корхоналар вужудга келган ва улар мамлакатимиз иқтисодиёти ривожланишига муҳим ҳисса қўшиб келмоқда. Мазкур кимё саноати корхоналари орасида органик ва нефт кимёси синтези тармоқлари муҳим ўринни эгаллайди, чунки улар полимер, лок-бўёқ, фармасевтика маҳсулотлари, сунъий ва синтетик толалар, пестисидлар ва ўсимликларни ҳимоялаш воситалари, эритувчи ва экстрагентлар, синтетик

ёқилғи, сурков мойлари ва уларга қўшиладиган присадкалар ишлаб чиқарувчи корхоналарни хом ашё билан таъминлашда иштирок этади. Хом ашёнинг қандай сифатга эга бўлиши бошқа технологик жараёнларга катта таъсир кўрсатади, ишлаб чиқариладиган асосий ва оралиқ маҳсулотлар сифатини белгилайди. Бу эса кимё саноатининг турли соҳаларида фаолият олиб боровчи олим-муҳандисларни органик кимёни яхши билишларини такозо этади, чунки “Органик кимё” фани кимёвий технология ихтисослиги бўйича ўқитиладиган барча мутахассислик фанларининг негизини ташкил қилади. Шу сабабдан кимё-технология институтлари талабаларига органик кимё фанини ўқитиш муҳим аҳамиятга эга, чунки у нефт ва газни қайта ишлаш, табиий энергия ташувчилар ва углеродли материалларни кимёвий қайта ишлаш, асосий органик синтез технологияси, юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар кимёвий технологияси, селлюлозани қайта ишлаш технологияси, озиқ-овқат маҳсулотлари технологияси, биотехнология каби фан соҳалари билан узвий боғлиқдир.

Ўзбек тилида ёзилган бошқа "Органик кимё" дарсликларидан фарқли равишда, тақдим этилаётган ушбу дарслик углеводородлар, уларнинг синфланиши, алоҳида синф вакилларининг квант механик ва электрон дефраксияси усуллари билан аниқланган тузилиши, физик хоссалари, олиниш манбалари, кимёвий реакциялари ва уларнинг содир бўлиш механизми, нисбий реаксион қобиляти тўғрисида, сўнгра умумий синфнинг гомологик қатори, изомерияси, номенклатураси, олиниш усуллари, физик ва кимёвий хоссалари ҳақидадир. Ўқув қўлланманинг яна бир ўзига хос жиҳати, ундаги ҳар бир мавзуга мушоҳадали ёндашилган ва мавзуга тегишли топшириқечиш намуналари, тест саволлари берилган.

Ушбу ўқув қўлланма биринчи маротаба чоп этилганлиги сабабли камчиликлардан ҳоли эмас. Шунинг учун, ўқув қўлланманинг мазмунига доир билдирган фикр ва мулоҳазаларингизни муаллифлар мамнуният билан қабул қиладилар.

CHAPTER

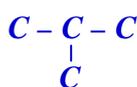
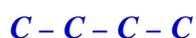
1



Органик бирикмаларнинг тузилиш асослари

1.1 Органик молекулаларнинг тузилиш формулалари

Замоновий "Органик кимё" углевод бирикмалари кимёси ҳисобланади. Ўсимлик ва ҳайвонлар инсоният учун зарурий бўлган кўплаб углевод бирикмалари (шакар, ёғ-мой, воск, крахмал, дормондорилар, бўёқлар) самарали синтез қилади. Шунинг учун ҳам кимёнинг бу бўлими *органик* деб аталади. Органик бирикмаларнинг сони ҳозирда 65 миллиондан кўп бўлиб, бир йилда 100000 дан ортиқ янги углевод бирикмалари синтез қилинади. Буни қандай тушунтриш мумкин? Углевод атоми бошқа углевод атомлари билан кимёвий боғ ҳосил қилиб боғланиш қобилиятига эга. Бунда - тўғри, тармоқланган, халқали углевод занжирлари ҳосил бўлади:



Атомларнинг ҳар бир жойлашуви учун аниқ хусусиятларга эга бўлган молекулалар мос келади. *Молекуланинг тузилишини аниқлаш* - органик

"Organic chemistry now deals most drives me mad. To me it appears like a prime tropical forestfull of the most remarkable things,a dread fuelless utrgle into which one does not dareen terf or there seem to be no way out" -**Friariütr Wöhler**

кимёнинг асосий муаммоларидан биридир. Тузилиш формулалари нафақат молекуладаги атомлар сонини, балки атомларнинг ўзаро бирикишини ҳам кўрсатади. Молекуладаги атомларнинг боғланиш тартиби *кимёвий тузилиш* дейилади.

Тузилиш формулалари деб молекуладаги атомларнинг боғланиш кетма-кетлигини кимёвий символлар ёрдамидаги тасвирга айтилади.

Молекуланинг тузилишини тасвирловчи оддий, содда намунаси электрон - нуқтали *Льюис формулаларидир*. 1916 йилда *Дж. Льюис* атомлар орасидаги кимёвий боғлар, кимёвий элемент символлари атрофига қўйилувчи икки валентли электронларни нуқталар билан тасвирлаб кўрсатади.

Валент электронлар деб, ядро билан кучсиз боғланган ташқи қават *электронларга* айтилади.

I - III давр кимёвий элементларнинг атом электронларнинг электрон-нуқтали тасвири 1.1-жадвалда берилган.

1.1-жадвал

I – III давр атомларининг валент электронлари

<i>H</i> ·							<i>He</i> ·
<i>Li</i> ·	<i>Be</i> ·	· <i>B</i> ·	· <i>C</i> ·	· <i>N</i> ·	· <i>O</i> ·	· <i>F</i> ·	· <i>Ne</i> ·
<i>Na</i> ·	<i>Mg</i> ·	· <i>Al</i> ·	· <i>Si</i> ·	· <i>P</i> ·	· <i>S</i> ·	· <i>Cl</i> ·	· <i>Ar</i> ·

Льюиснинг ковалент боғланиш назариясига мос равишда ҳар бир атом бошқа атом билан ўзининг ва бошқа атомнинг валент электронларини умумлашуви орқали кимёвий боғланиш ҳосил қилади.

Structural formula - a formula which shows the arrangement of atoms in the molecule of a compound.

Lewis structures, also known as *Lewis dot diagrams*, *Lewis dot formulas*, *Lewis dot structures*, *electron dot structures*, or *Lewis electron dot structures (LEDS)*, are diagrams that show the bonding between atoms of a molecule and the lone pairs of electrons that may exist in the molecule.

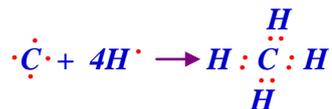
Боғланишлардаги валент электронлари сонини ва гетероатомлардаги (углерод атомидан бошқа барча элемент атомлари) *умумлашмаган электрон жуфтларини* (УЭЖ) кўрсатувчи формулаларга, *Льюиснинг тузилиш формулалари* деб ном берилган. 1.1-жадвалдан кўринадики, углерод атомида тўртта валент электронлари, водород атомида эса битта валент электрони бор.

Масалан, водород молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



бунда бир водород атоми ўзининг валент электронини бошқа атом электрон валентлиги билан умумлаштиради.

Бир углерод атоми тўртта валент электронларини тўртта водород атомлари валент электронлари билан умумлаштира олади. Бунда метан молекуласи атомлари орасидаги боғ *Льюис* формуласи орқали қуйидагича тасвирланади:



Метан CH_4 марказий углерод атомига бириккан тўртта эквивалент водород атомлари сақлайди. Водородлар билан боғланиш учун углерод атоми ўзининг барча валент электронларини сарфлайди.

Электронларнинг умумлашуви натижасида ҳосил бўлувчи боғ *ковалент* («*ко*» - «биргаликдаги») боғ деб аталади. Икки атом орасида ковалент боғ ҳосил бўлишида икки валент электронлари икки ядро орасида бир хил масофада жойлашади. Электронларнинг бундай тақсимланиши натижасида

In chemistry and physics, a valence electron is an outer shell electron that is associated with an atom, and that can participate in the formation of a chemical bond if the outer shell is not closed; in a single covalent bond, both atoms in the bond contribute one valence electron in order to form a shared pair.

A covalent bond, also called a molecular bond, is a chemical bond that involves the sharing of electron pairs between atoms. These electron pairs are known as shared pairs or bonding pairs, and the stable balance of attractive and repulsive forces between atoms, when they share electrons, is known as covalent bonding.

хар бир атом булут 2 (Д.И. Менделеев даврий жадвалидаги 1 давр элементлари учун) ва 8 (инерт газлар конфигурацияси)тадан тўлдирилган электронларга эга бўлади.

Льюиснинг октетлар назарияси: атомлар кимёвий боғ ёки боғларни инерт газлардаги (икки ёки саккиз электронли булутлар) тўлдирилган конфигурация каби электронларнинг умумлашуви натижасида ҳосил қилади.

Электрон қават тўлдирилган ҳисобланади қачонки, ташқи электрон поғонадаги барча электронлар жуфтлашган бўлса.

Водород атоми учун бундай қават **гелий** атомидаги каби икки электрон билан тўлдирилган бўлади $H:H$. Метан молекуласида углерод атоми атрофида 8 та электронлар 4 та ковалент боғ ҳосил қилади, бунда неоннинг тўлдирилган электронлар қавати билан таққосланади ва бу **Льюис** октетлар назариясига мос келади. Бундай бирикмалар барқарор ҳисобланади.

Масалан, этан C_2H_6 таркиб формуласига эга. Унинг молекуласидаги атомлар қандай боғланганлигини кўриб чиқамиз. **Льюис** формуласини тузамиз. Этандаги хар бир углерод атоми ўзининг тўрт валент электронларидан учтасини ковалент боғланиш орқали водород атомлари билан боғланишга сарфлайди. Тўртинчи валент электрони эса бошқа углерод билан ковалент боғланиш орқали боғланади, бунда икки электронлар билан тўлдирилган $C-C$ боғланиш ҳосил бўлади:

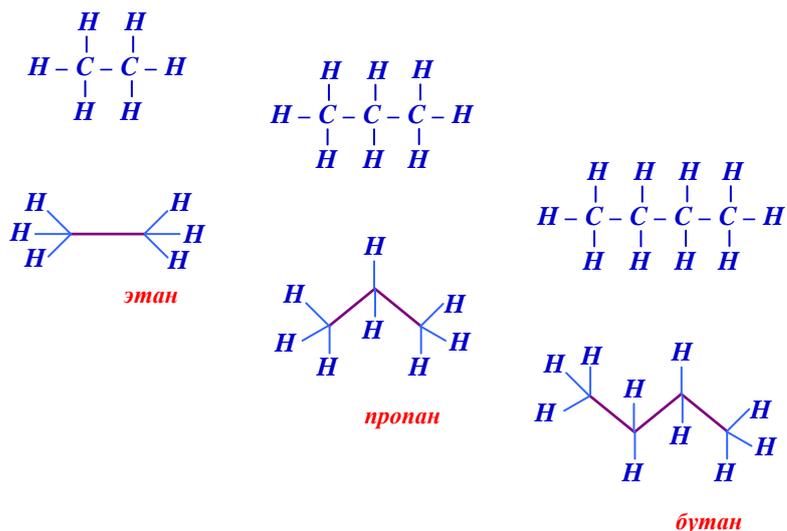


Ҳар бир нуқта биттадан электронга мос келади. Агар икки умумлаштирувчи электронларни чизикча билан бирлаштирадик, органик бирикманинг **график** формуласини ҳосил қиламиз, атомлар орасига қўйилган **чизикча** эса **валентлик символи** деб қабул қилинган.

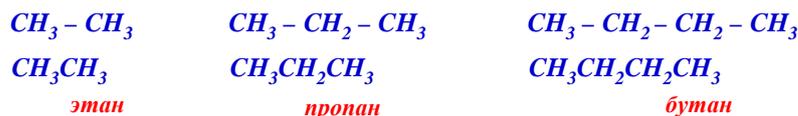
The octet rule is a chemical rule of thumb that reflects the observation that elements tend to bond in such a way that each atom has eight electrons in its valence shell, giving it the same electronic configuration as a noble gas.

Structural formula in chemistry, a means of representing the structure of chemical compounds. Structural formulas reflect the relative position of atoms in molecules and the type of bonds between these atoms.

Масалан, этан, пропан ва бутан молекулаларидаги атомлар боғланиш кетма-кетлигини график тузилиш формулалари орқали тасвирласак:



Бу формулалардан кўринадики, ҳар бир углерод атоми бошқа углерод атоми билан боғланиб углерод занжирини ҳосил қилиш хусусиятларига эга. Кимёвий реакция тенгламаларини ёзишда қисқартирилган тузилиш формулаларидан фойдаланиш қулай, бунинг учун элемент символи пастки ўнг томонида - индексда атомлар сони рақамлар билан кўрсатилади:



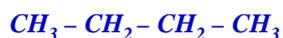
Замонавий адабиётларда бу тузилиш формулалари геометрик шакллар билан алмаштирилиб тасвирланмоқда ва бу углеводородларнинг зиг-зак тузилиши билан мос келади:



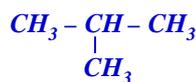
График формулаларидан кўринадики, этан ва пропан молекулаларида атомлар боғланишини ўзгача кетма-кетликда тасвирлаб бўлмайди, *бунни тушунган бўлсангиз Сиз "Органик кимё" фанини ўрганишда маълум бир даражада мувофақиятларга эришган ҳисобланасиз.*

The prefix "iso" is used when all carbons except one form a continuous chain. This one carbon is part of an isopropyl group at the end of the chain. "Iso" can also indicate that the molecule is an constitutional isomer of another molecule with a common (or trivial) name.

Бутан молекуласида C_4H_{10} тўртта углерод атомлари углерод занжири икки усулда ҳосил бўлади:



бутан



изобутан

2-метилпропан

Шундай усул билан бошқа чизиқли, тармоқланган, халқали углерод атоми занжирли углеводород молекулалари ҳам тузилган бўлиши мумкин. Бундай углеводородлар тўйинган деб аталади, чунки молекула, ҳар бир углерод атоми ўзининг тўртта валент электронларини бошқа атом билан икки электронли ковалент боғланишлардан фойдаланиши натижасида ҳосил бўлади.

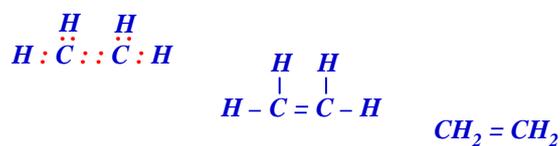
Тўйинмаган органик молекулаларда углерод атомлари бошқа атом билан боғланишда фақатгина учта ёки иккита валент электронлардан фойдаланади. Бундай қўшбоғли ёки учбоғли углеводородлар учун **Льюис** формулалари қуйидагича тасаввур қилинади.

Этан молекуласидаги водородлардан иккита кам водород атомлари сақлаган этилен (этен) – C_2H_4 молекуласини ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз:



Этилен молекуласида 12 та валент электронлари бор: 4 та ҳар бир углерод атомида ва 1тадан ҳар бир водород атомларида. Бу электронларнинг 8 таси тўртта водород атомлари билан боғловчи тўртта электрон жуфтлари ҳосил бўлиши учун, иккитаси $C - C$ боғ ҳосил бўлиши учун сарфланади. Углерод атомлари орасидаги иккинчи боғ ҳар бир углерод атомининг бошқа атом билан боғланишда фойдаланилмаган биттадан валент электронлари ҳисобиги ҳосил бўлади:

Molecular geometry, also known as the molecular structure, is the three-dimensional structure or arrangement of atoms in a molecule. Understanding the molecular structure of a compound can help determine the polarity, reactivity, phase of matter, color, magnetism, as well as the biological activity.

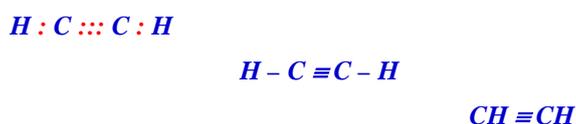


Углерод атомлари орасида кўшбоғ сақловчи углеводородлар, алкенлар деб аталади. Этилен (этен) - алкенлар гомологик қаторининг биринчи вакили ҳисобланади.

Углерод атомлари орасида учбоғнинг ҳосил бўлишини, этанга нисбатан тўртта водород атомлари кам бўлган ацетилен (этин) – C_2H_2 намунасида кўриб ўтамыз:



Ацетилен молекуласида 10 валент электронлари бор. Ҳар бир углерод атомига биттадан водород атомлари бирикади, қолган олтига валент электронлар икки углерод атомлари орасида учта боғ ҳосил қилишга сарфланади:



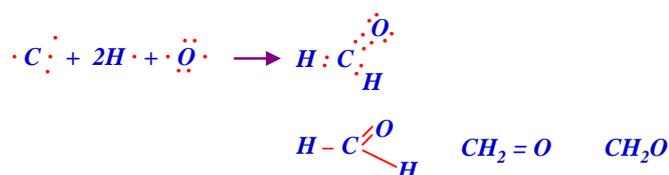
Ацетилен алкинлар синфига мансуб.

Агар молекула таркибида углерод ва водороддан бошқа атомлар органиген - гетероатомлар бўлса, улардаги ҳамма валент электронлар ҳам кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этмайди. Кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этмаган валент электронларни *умумлашмаган электрон жуфтлари* (УЭЖ) деб аталади ва ҳар бир электрон жуфттини икки нуқта билан тасвирланади.

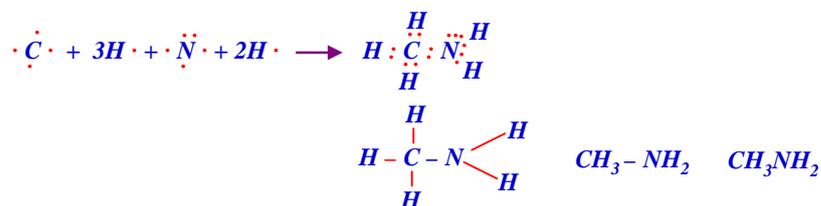
Масалан, формальдегид CH_2O молекуласида органиген - гетероатом сифатида кислород атоми хизмат қилади. Марказий углерод атоми ўзининг барча тўртта валент электронларидан иккита водород атоми ва битта

In chemistry, a lone pair refers to a pair of valence electrons that are not shared with another atom in a covalent bond and is sometimes called an unshared pair or non-bonding pair. Lone pairs are found in the outermost electron shell of atoms. They can be identified by using a Lewis structure.

кислород атоми билан боғланиш учун фойдаланади. Кислород атомидаги олти электрон валентликларидан иккитаси углерод билан боғланишга сарфланади, тўрттаси боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайди, улар икки жуфт УЭЖ (икки нуқта билан тасвирланган) ҳосил қилади:

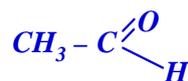


Метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ молекуласида органоген - гетероатом бўлиб, бешта валент электронлари бўлган азот ҳисобланади. Учта валент электронлари битта углерод атоми ва иккита водород атомлари билан учта ковалент боғланиш ҳосил қилиш учун сарфланади. Ковалент боғлар чизиқчалар билан тасвирланган. Қолган иккита валент электронлар эса бир жуфт УЭЖни ташкил этади:



УЭЖ сони **Льюиснинг** октетлар қоидаси бўйича осон аниқланади. Масалан, сирка альдегиди молекуласидаги кислород атомининг УЭЖ сони аниқлаш талаб этилсин.

Бунинг учун: 1. Тузилиш формуласини ёзиш керак бўлади ва бунда бирикма таркибига кирувчи элементларнинг ковалентлигини ҳисобга олиш керак:



2. Органоген-гетероатомдаги умумлашган электронлар сонини санаш керак:

$$\begin{array}{l} \text{органоген - гетероатомдаги} \\ \text{умумлашган электронлар} \\ \text{сони} \end{array} = \begin{array}{l} \text{органоген - гетероатомдаги} \\ \text{ковалент боғлар (чизиқчалар)} \\ \text{сони} \end{array} \times 2$$

*In chemistry, a - **organogen - heteroatom** (from Ancient Greek heteros, "different", + atomos, "uncut") is, strictly, any atom that is not carbon or hydrogen*

$C = O$ гуруҳи кислород атомида иккита ковалент боғ бор:

$$\begin{array}{l} \text{органоген - гетроатомдаги} \\ \text{кислород атомидаги} \\ \text{умумлашган электронлар сони} \end{array} = 2 \times 2 = 4$$

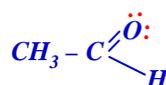
3. УЭЖ ташкил этувчи электронларни санаб чиқиш керак:

$$\begin{array}{l} \text{органоген - гетроатомдаги} \\ \text{умумлашмаган электронлар} \\ \text{сони} \end{array} = 8 - \begin{array}{l} \text{органоген - гетроатомдаги} \\ \text{умумлашган электронлар} \\ \text{сони} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{органоген - гетроатомдаги} \\ \text{кислород атомидаги} \\ \text{умумлашмаган электронлар} \\ \text{сони} \end{array} = 8 - 4 = 4$$

$$\text{УЭЖ сони} = 4 : 2 = 2 \text{ тенг.}$$

Мос равишда, сирка кислота молекуласидаги кислород атомида икки жуфт УЭЖ бор:



Углерод атомининг ўзига хос хусусиятлари:

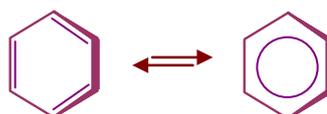
Углерод атомининг чизиқли, тармоқланган, халқали углерод занжирлари ҳосил қилиш қобилияти:



Углерод атомининг оддий, қўш ва учбоғлар ҳосил қилиш қобилияти:



Углерод атомининг делокаллашган ароматик боғлар ҳосил қилиш қобилияти:



ХУЛОСАЛАР

Тузилиш формулалари - атом символларининг тартибий қўшилиши. Моделлар тариқасида электронли - нуқтали **Льюис** формулалари, график

Carbon occurs in all known organic life and is the basis of organic chemistry.

When united with hydrogen, it forms various hydrocarbons that are important to industry as refrigerants, lubricants, solvents, as chemical feedstock for the manufacture of plastics and petrochemicals, and as fossil fuels.

тузилиш формулалари, қисқартирилган тузилиш формулаларидан фойдаланилади.

Органик бирикманинг тузилиш формуласини билган ҳолда, қуйидагиларни аниқлаш мумкин:

- 1) молекуладаги атомларнинг боғланиш тартибини;
- 2) молекула мансуб синфни (тўйинган ёки тўйинмаган);
- 3) оддий, қўш-, учбоғларнинг, бўлса УЭЖ боғларни аниқлаш;
- 4) агар бўлса атомлардаги зарядларни аниқлаш;
- 5) углерод атомларининг гибридланган ҳолатини.

1.2 Кимёвий боғланиш турлари

Органик бирикмалардаги кимёвий боғланишлар ковалент, ионли, донор-акцептор, семиполяр бўлиши мумкин.

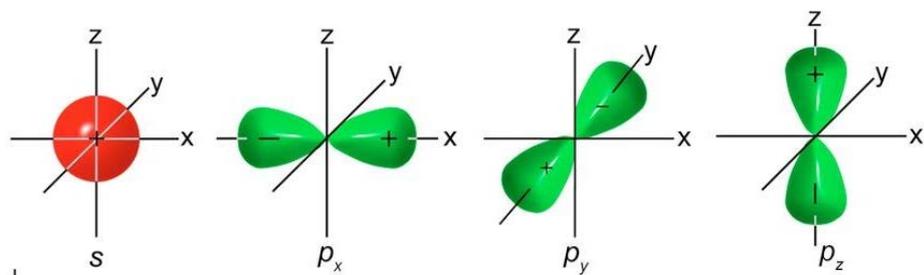
Ковалент боғланиш. Углерод атом орбиталларининг гибридланиши

Органик бирикмалар кимёвий боғланишнинг асосан ковалент боғланиш тури орқали боғланган. Ковалент боғ табиатини тушунтириш учун турли моделлардан фойдаланилади. Оддий моделнинг асоси икки электронли умумлашув бўлиб, молекуладаги ҳар бир атом электрон жуфти орқали боғланади. Электрон тўлқин ва заррача хусусиятларига эга. Электроннинг харакатини ядро атрофидаги электрон булути кўринишида тасвирлаш учун тўлқин функциясидан фойдаланилади - элементар ҳажмдаги электроннинг *атом орбитали* деб аталувчи мавжуд бўлиш жойи. Кимёвий боғланиш тури атом орбиталларининг таъсирлашуви билан аниқланади.

Атом орбитали - электрон мавжуд бўлиш эҳтимоли максимал бўлган фазо қисми. Атом орбиталлари шакли, ўлчамлари, фазодаги йўналганлиги билан фарқланади. Углерод атомлари орбиталлари ва уларнинг конфигурацияси (электронлар билан тўлтирилган орбиталлари) қуйида келтирилган.

Orbital hybridisation.... In chemistry, orbital hybridisation (or hybridization) is the concept of mixing atomic orbitals into new hybrid orbitals (with different energies, shapes, etc., than the component atomic orbitals) suitable for the pairing of electrons to form chemical bonds in valence bond theory.

s-Орбиталда жойлашган электронлар *s*-электронлар дейлади. Саккиз шаклидаги орбиталлар *p*-орбиталлар дейлади. *p*-Орбиталда жойлашган электронлар *p*-электронлар дейлади. Икки электронли ковалент боғлар ҳосил бўлишида бир атомнинг бир электронли орбитали бошқа атомнинг худди шундай орбитали билан таъсирлашади ва икки электронли боғловчи молекуляр орбитал ҳосил қилади.



1.1-расм. Углерод атомлари орбиталлари шакли

Стрелкалар билан электронларнинг спинлари белгиланади - электронларнинг ўз ўқи атрофида айланиш йўналиши соат стерлкаси йўналиши бўйича бўлса ↑ қарама-қарши бўлса ↓ билан белгиланади. Битта орбиталда фақатгина иккита электронлар жойлашиши мумкин ва улар қарма-қарши йўналган бўлиши шарт:



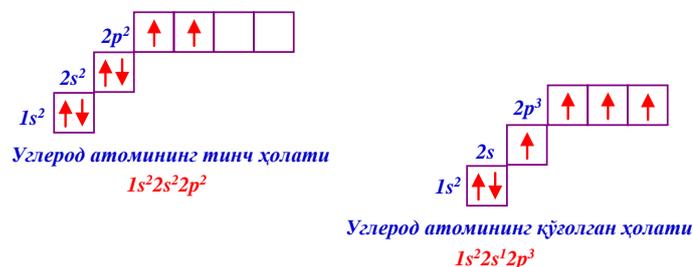
Асосий ҳолатда углерод атоми ташқи электрон булутини иккита жуфтлашган *s*-электрон ва иккита жуфтлашмаган *p*-электронлар ташкил этади. Углерод атомининг ташқи электрон булутини тузилишидан келиб чиқиб, кимёвий боғ фақатгина жуфтлашмаган *p*-электронлар ҳисобига ҳосил бўлиши мумкин.

Лекин углерод атомининг ўзига ҳослиги шундаки, бундай кимёвий боғланиш ҳосил қилмайди; ҳақиқатда, барча ҳолатларда углерод атоми

*In atomic theory and quantum mechanics, an **atomic orbital** is a mathematical function that describes the wave-like behavior of either one electron or a pair of electrons in an atom. ... Each such orbital can be occupied by a maximum of two electrons, each with its own spin quantum number *s*.*

кўшни атомлар билан боғланишга ўзининг ташқи электрон булутидаги барча тўртта валент электронларини сарфлайди.

Бунда метан CH_4 молекуласида барча тўртта $\text{C} - \text{H}$ боғлар кимёвий тенг (уларда боғ узунлиги ва энергияси бир хил) эканлиги тажриблар орқали исботланган.



1.2-расм. Углерод атомининг асосий ва қўзғолган ҳолати

Углерод атоми ташқи таъсир натижасида, қўзғолган ҳолатга ўтади, бунда икки жуфтлашган $2s$ -электрон парчланади ва улардан бири $2p$ -орбиталга ўтади.

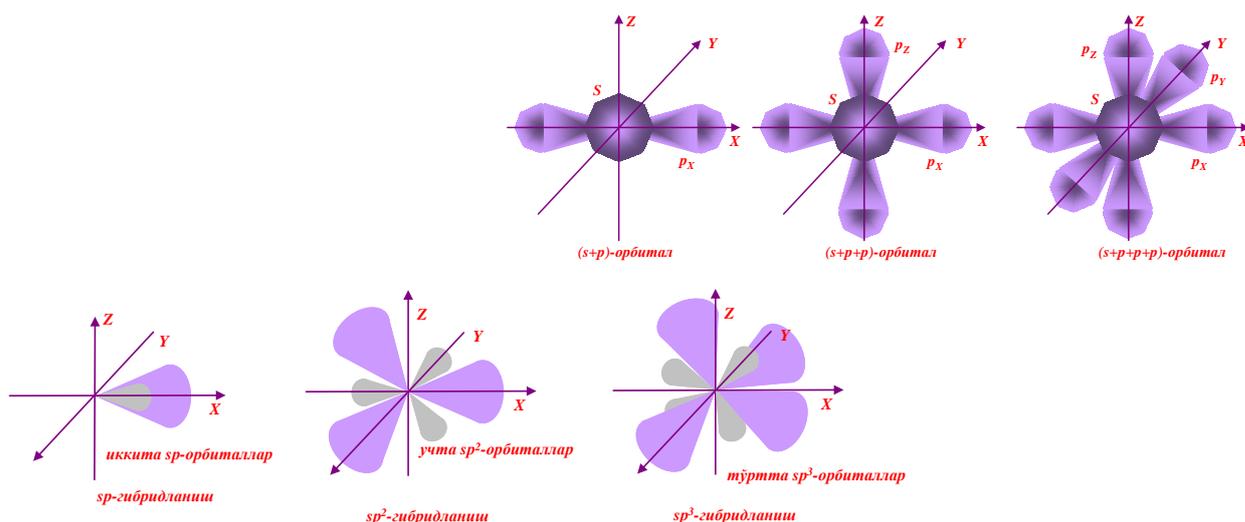
Энди жуфтлашмаган электронлар 4 та, s -орбитал электронлар энергияси p -орбитал энергиясидан кам, шунинг учун улар тўртта бир хил боғлар ҳосил қила олмайди, бу метан молекуласи билан олиб борилган тажрибалар натижаларига зид.

Назарияни тажрибалар билан мослигини таъминлаш учун, америкалик олим **Л. Полинг** (Кимё ва тинчлик бўйича **Нобел** мукофоти совриндори) гибридланиш ҳақидаги назарияни илгари суради.

Гибридланиш - атом орбиталларнинг шакл ва энергияси бир хил бўлган орбиталлар ҳосил қилиб аралашуви ҳамда электронлар жуфтнинг

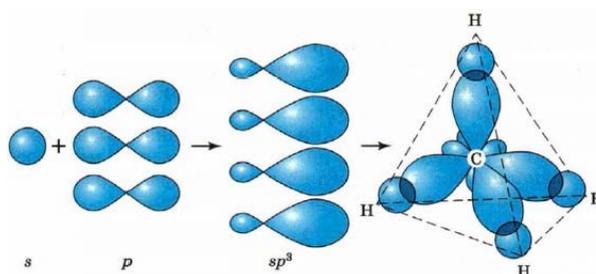
Atomic orbitals are the basic building blocks of the atomic orbital model (alternatively known as the electron cloud or wave mechanics model), a modern framework for visualizing the Submicroscopic behavior of electrons in matter. In this model the electron cloud of a multi-electron atom may be seen as being built up (in approximation) in an electron configuration that is a product of simpler hydrogen-like atomic orbitals. The repeating periodicity of the blocks of 2, 6, 10, and 14 elements within sections of the periodic table arises naturally from the total number of electrons that occupy a complete set of s, p, d and f atomic orbitals, respectively, although for higher values of the quantum number n, particularly when the atom in question bears a positive charge, the energies of certain sub-shells become very similar and so the order in which they are said to be populated by electrons

итарилиши минимал бўлган ҳолатдаги жойлашувидир. Аралашувда қандай орбиталлар иштирок этганлигига қараб, гибридланишнинг 3 тури маълум.



1.3-расм. Углерод атоми орбиталларининг гибридланиш турлари

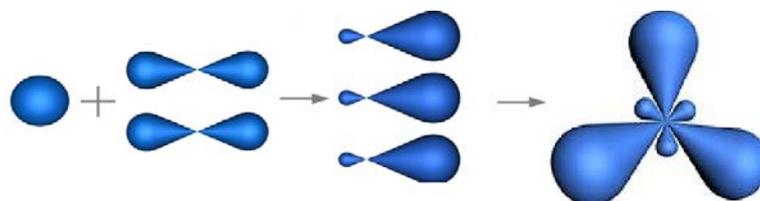
sp^3 - Гибридланиш. Бундай гибридланишда битта $2s$ - ва учта $2p$ -орбиталлар аралашади. s -Орбитал фазодаги уч ўкли координаталарда жойлашган шар шаклга, p -орбитал гантел шаклига эга. Натижада тўртта бир хил гибридланган, ядронинг бир томонида электронлар зич жойлашган орбиталлар ҳосил бўлади. Барча тўртта гибрид орбиталлар фазода бири-бирига нисбатан $109^\circ 28'$ бурча остидаги геометрик шакл- «**тетраэдр**» ҳосил қилиб, қатъий белгиланган ҳолатда жойлашади. Бундай геометрия метан CH_4 молекуласидаги углерод атомларидаги тўртта боғланган жуфт электронларнинг минимал итарилишини таъминлайди.



1.5-расм. Углерод атомининг sp^3 -гибридланган ҳолати, метан молекуласи ҳосил бўлиши

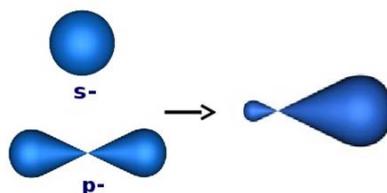
The term “ sp^3 -hybridization” refers to the mixing character of one $2s$ -orbital and three $2p$ -orbitals to create four hybrid orbitals with similar characteristics. In order for an atom to be sp^3 -hybridized, it must have an s -orbital and three p -orbitals.

sp^2 - Гибридланиш. Бу гидридланиш - битта $2s$ - ва иккита $2p$ -орбиталларнинг аралашувидан ҳосил бўлади. Бунда учта гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади, улар битта текисликда бир-бирига нисбатан 120° бурчак (тенг томонли учбурчак текислиги) остида жойлашади. Учинчи $2p$ -орбитал гибридланишда иштирок этмайди, ўзининг дастлабки шаклини сақлаб қолади ва гибрид орбиталлар текислигига перпендикуляр жойлашади.



1.5-расм. Углерод атомининг sp^2 -гибридланиши

sp -Гибридланиш. Битта $2s$ - ва битта $2p$ -орбиталларнинг аралашувидан бир тўғри чизикда жойлашган иккита гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади. Гибридланишда иштирок этмаган иккита $2p$ -орбиталлар Z ва Y ўқларига ўзаро перпендикуляр жойлашади.



1.6-расм. Углерод атомининг sp -гибридланган орбиталлар

Органик бирикма тузилишининг углерод атомлари гибридланиш турига боғлиқлиги 1.2-жадвалда берилган.

1.2-жадвал

Органик бирикма тузилишининг углерод атомлари гибридланиш турига боғлиқлиги

Гибридланиш	Молекула геометрияси	Мисоллар
sp^3	Тетраэдрик	Метан, циклогексан(алканлар, циклоалканлар)
sp^2	Тригональ	Этилен, дивинил, бензол(алкенлар, диенлар, ароматик углеводородлар)
sp	Чизикли	Ацетилен(алкинлар)

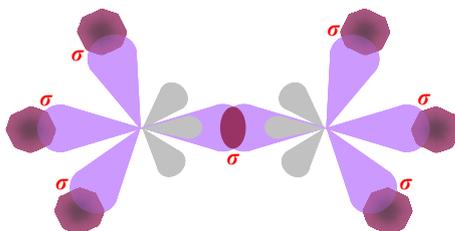
The sp^2 -hybridization is the mixing of one s and two p atomic orbitals, which involves the promotion of one electron in the s orbital to one of the $2p$ atomic orbitals. The combination of these atomic orbitals creates three new hybrid orbitals equal in energy-level.

Ковалент боғ турлари.

Ковалент боғ ҳосил бўлиш усуллари

Ковалент боғ икки турли бўлади: сигма (σ)- ва пи (π)-боғлар.

σ -Боғ кимёвий боғланувчи атомларнинг марказларини боғловчи чизиқли атом орбиталларининг қопланиши билан ҳосил бўлади. σ -Боғлар исталган: s -, p - ёки гибрид орбиталларнинг қопланиши билан ҳосил бўлиши мумкин. Этан мисолида σ -боғлари ҳосил бўлиши 1.7-расмда берилган.



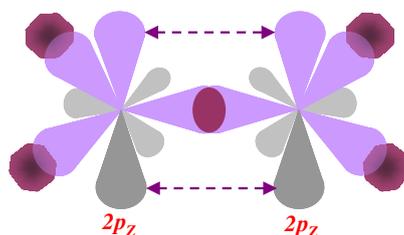
1.7-расм. Этан молекуласида кимёвий боғ ҳосил бўлиши

Этанда ҳар икки углерод атомига учтадан водород атомлари σ -боғлар ҳосил қилиб бириккан ва бунда углерод атомининг тўрттадан учта sp^3 -гибридланган орбиталлари иштирок этади. Ҳар бир углерод атомининг тўрттинчи sp^3 -гибрид орбитали $C - C$ ковалент σ -боғ ҳосил қилади. Этанда олтита $C - H$ σ -боғлар ва битта $C - C$ σ -боғ боғ бор. Ҳар бир σ -боғ боғланган атомлар марказларини бирлаштирувчи ўққа нисбатан симметрик жойлашади.

π -боғ σ -боғ текислигига перпендикуляр жойлашган гибридланмаган p -атом орбиталларнинг кўндаланг қопланиши натижасида ҳосил бўлади (1.8-расм). π -боғ ҳосил бўлишини $CH_2=CH_2$ этилен (этен) мисолида кўрамиз. Ҳар бир углерод атоми σ -боғ ҳосил қилиши учун учтадан sp^2 -гибридланган орбиталларини сарфлайди. Уларнинг иккитаси иккита водород атомлари билан σ -боғ ҳосил бўлиши учун, ҳар бир углерод атомининг учинчи sp^2 -гибридланган орбиталлари эса $C - C$ боғнинг ҳосил бўлишида фойдаланади.

Ҳар бир углерод атомида σ -боғ текислигига перпендикуляр жойлашган гибридланмаган p -орбиталлар қолади. Уларнинг кўндаланг қопланишидан эса π -боғ ҳосил бўлади (1.8 ва 1.9-расмлар).

In sp -hybridization, the s -orbital overlaps with only one p -orbital. Atoms that exhibit sp -hybridization have sp orbitals that are linearly oriented; two sp -orbitals will be at 180 degrees to each other.



1.8-расм. Этилен молекуласида π -боғнинг ҳосил бўлиши

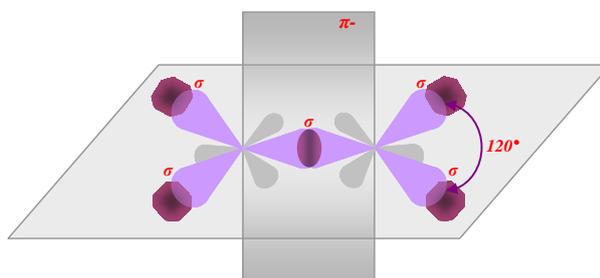
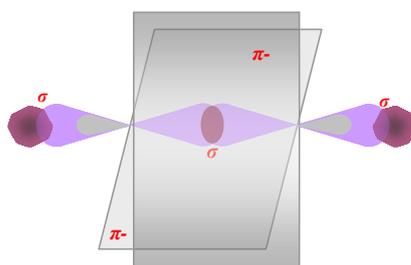


Рис. 1.9. Этилен молекуласининг тузилиши

Шундай қилиб, этилен молекуласидаги углерод атомлари орасидаги кўшбоғ битта σ -боғ ва иккита π -боғлардан ташкил топган.

Углерод атомлари орасида иккита π -боғларнинг ҳосил бўлишини ацетилен (этин) C_2H_2 мисолида кўриб чиқамиз. Ацетилен молекуласида ҳар бир углеродга биттадан водород атомлари бирикади. σ - ва π -боғлар модели ва улар учун молекула ҳосил бўлишини қуйидагича тузиш мумкин. Ҳар бир углерод атомида битта s - ва битта p -орбитал бир-бирига нисбатан чизикда жойлашган иккита sp -орбитал ҳосил қилиб гибридланади (1.10-расм).

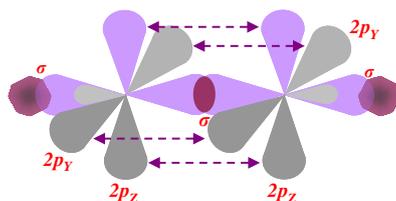


1.10-расм. Ацетилен молекуласининг ҳосил бўлиши

Sigma bonds are obtained by head-on overlapping of atomic orbitals. The concept of *sigma bonding* is extended to describe bonding interactions involving overlap of a single lobe of one orbital with a single lobe of another. For example, propane is described as consisting of ten sigma bonds, one each for the two C–C bonds and one each for the eight C–H bonds.

In chemistry, *pi-bonds* (π -bonds) are covalent chemical bonds where two lobes of an orbital on one atom overlap two lobes of an orbital on another atom and this overlap occurs laterally. Each of these atomic orbitals has zero electron density at a shared nodal plane, passing through the two bonded nuclei. The same plane is also a nodal plane for the molecular orbital of the *pi-bond*.

Ҳар бир углерод атомида иккитадан гибридланмаган орбиталлар қолади, улар ўзаро бир-бирига перпендикуляр текисликда жойлашади ва кўндаланг қопланиши билан иккита π -боғлар ҳосил бўлади (1.11-расм).



1.11-расм. Ацетилен молекуласида π -боғ ҳосил бўлиши

Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ молекуласи учбоғи битта σ - ва иккита π -боғлардан иборат.

Ковалент боғнинг асосий хусусиятлари

Ковалент боғнинг асосий хусусиятлари булар: боғ энергияси, узунлиги, йўналиши, қутбланганлиги, қутблана олишлиги, молекула хусусиятларини ва унинг реакция қобилиятини белгиловчи омиллардир.

Боғ энергияси - боғ ҳосил бўлишида ажралувчи ёки боғ узилишида сарфланувчи энергия миқдори. Боғ энергияси - унинг мустаҳкамлик ўлчами, у қанчалик катта бўлса, боғ шунчалик мустаҳкам бўлади.

Боғ узунлиги - боғланган атомларнинг марказлари орасидаги масофа. Оддий боғ $\text{C}-\text{C}$, қўшбоғдан $\text{C}=\text{C}$ узун, учбоғ $\text{C}\equiv\text{C}$ эса қўшбоғдан $\text{C}=\text{C}$ қисқа. Этан молекуласида $\text{C}-\text{C}$ боғ узунлиги 0.154 нм, этилен молекуласида эса 0.133 нм га тенг. π -Боғ ҳосил бўлишида p -электронлар булутининг кўндаланг қопланиши натижасида σ -боғ ҳосил бўлишидаги қопланишдан камроқ. Шунинг учун, этилендаги π -боғ (606-347кДж/моль) σ -боғ (347 кДж/моль) энергиясидан кичик.

Электроманфийлик - атомнинг валент электронларни тортиш хусусияти. Электроманфийликнинг миқдорий характеристикаси бўлиб,

Electronegativity, symbol χ , is a chemical property that describes the tendency of an atom to attract a shared pair of electrons (or electron density) towards itself. An atom's electronegativity is affected by both its atomic number and the distance at which its valence electrons reside from the charged nucleus. The higher the associated electronegativity number, the more an atom or a substituent group attracts electrons towards itself.

литий атоми нисбий электроманфийлиги бирга тенг деб қабул қилинган **Полинг** шкаласи хизмат қилади (1.4-жадвал). **Льюиснинг** октетлар коидасига мувофиқ ковалент боғ учун ҳар бир атом биттадан электрони беради.

Электрон жуфти, агар улардаги нисбий электроманфийлик бир хил бўлса, атомлар орасида тенг тақсимланади, масалан:



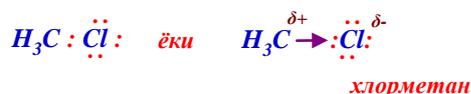
Бундай ковалент боғланишлар кутбланмаган ҳисобланади.

1.4-жадвал

Айрим функционал гуруҳлардаги боғ хусусиятлари

Боғ тури	Боғ энергиясининг ўртача кўрсаткичи, E кДж/моль (ккал/моль)	Боғ узунлиги, r, Å	Дипол моменти, μ D	Кутбланганлиги, R ²⁺ см ³	Мисоллар
C-C	347-356 (83-85)	1.54	0	1.30	Этан
C=C	611-632 (146-151)	1.34	0	4.17	Этилен
C≡C	8.33-837 (199-200)	1.20	0	5.87	Ацетилен
Csp ³ - H	402-423 (96-101)	1.11	0.4	1.68	Метан, этан
Csp ² - H	427-435 (102-104)	1.10	0.64-0.70	-	Этилен, бензол
Csp - H	-	1.08	1.05-1.10	-	Ацетилен
C - F	427-485 (102-116)	1.38	1.41	1.44	CH ₃ - F
C - Cl	330 (79)	1.78	1.90	6.51	CH ₃ - Cl
C - Br	276 (66)	1.93	1.80	9.38	CH ₃ - Br
C - I	218 (52)	2.14	1.25	14.61	CH ₃ - I

Кўпчилик элементларнинг углерод атомлари билан ҳосил қилувчи боғлари кутбланган боғлар ҳисобланади: уларда электрон жуфти электроманфийлиги каттароқ бўлган атом томонга кўпроқ силжиган бўлади, электрон булутлари тенг тақсимланмайди:



sp³-Гибридланган углерод ва водород атомининг электроманфийлиги кам фарқ қилади, шунинг учун алкан молекуласидаги **C - H** боғлар

***Ionic bond:** a bond formed by the transfer of electrons from one atom to another resulting in the creation of oppositely charged ions.*

қутбланмаган. p -Орбиталнинг гибрид орбиталидаги хиссаси камайиб бориши билан углерод атомининг электроманфийлиги ортиб боради. Масалан, sp^3 -гибридланган ҳолатидаги углерод атомининг электроманфийлиги 2,5; sp^2 -гибридлангани учун 2.8 ҳамда sp -гибридлангани учун 3.1 га тенг. sp -Гибридланган углерод атоми электроманфийлиги юқори бўлиши алкинлар сезиларли кислота хусусиятларига эга бўлишига ва металллар, масалан натрий амиди билан тузлар ҳосил қилишига олиб келади.

1.4-жадвал

Баъзи элементларнинг **Полинг** бўйича нисбий электроманфийлик (ЭМ) кўрсаткичлари

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>
<i>H2.1</i>						
<i>Li1.0</i>	<i>Be1.5</i>	<i>B2.0</i>	<i>C2.5</i>	<i>N3.0</i>	<i>O3.5</i>	<i>F4.0</i>
<i>Na0.9</i>	<i>Mg1.2</i>	<i>Al1.5</i>	<i>Si1.8</i>	<i>P2.1</i>	<i>S2.5</i>	<i>Cl3.0</i>
<i>K0.8</i>	<i>Ca1.0</i>	<i>Ga1.6</i>	<i>Ge1.8</i>	<i>As2.0</i>	<i>Se2.4</i>	<i>Br2.8</i>
						<i>I 2.5</i>

Боғланган атомларнинг электроманфийлиги фарқи ортиб бориши билан боғнинг қутбланганлиги ортиб боради ва қутбланмаган ковалент боғдан қутбланган боғ орқали **ионли** боғланишга ўтиш кузатилади.

$A : A$ Қутбланмаган ковалент боғ. Атомларнинг электрон орбиталлари бир хил

Қутбланган ковалент боғ. A атом электрон орбитали B атом орбиталидан катта



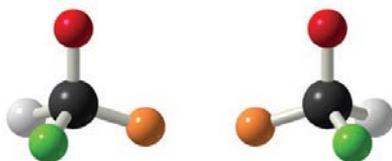
Ион боғ. Умумлашган электрон булути мавжуд эмас, ион боғ қарама-

$A^- : B^+$ қарши зарядланган заррачалар орасида электростатик тортишув натижасида ҳосил бўлади.

Қутблана олувчанлик - боғ электронларининг ташқи электрон майдони таъсирида кимёвий реагентлар ёки эритувчи билан аралашиб қобилятидир. Қутблана олувчанлик электронларнинг ҳаракатчанлиги билан аниқланади: улар ядродан қанча узоқ бўлса, шунчалик ҳаракатчан. π -Боғларнинг қутблана олувчанлиги σ -боғларникидан катта. Қутблана олувчанлик молекуланинг

Isomers are compounds that have the same molecular formula but different structures.
Binding energy, bond length, communication direction, polarity, polarizability

кутбланган реагентлар билан реакцияларидаги реакциянинг коблиятини белгилаб беради.



ХУЛОСАЛАР

Агар кимёвий боғланган атомлар электроманфийлиги бир хил бўлса ковалент боғ кутбланмаган. Боғланган атомларнинг электроманфийлик фарқи ортиб бориши билан кутбланганлик ортиб боради. Агар $EM \geq 2$ бўлса, боғ ионларнинг электростатик тортишуви натижасида ҳосил бўлади, кимёвий боғ эса ион боғланиш деб аталади.

Кимёвий боғланишнинг бошқа турлари намунавий топшириқлар ечимида батафсил берилган.

1.3 Ўринбосарларнинг электрон эффекти

Кимёвий реакциялардаги органик молекуланинг фаоллиги электрон зичлигининг молекуладаги тақсимланиши билан боғлиқ.

Электроманфийлиги ҳар хил бўлган атомларнинг бирикишидан молекуладаги электрон зичликлари, ўринбосарларнинг электрон эффекти билан боғлиқ турлича тақсимланади. Икки турдаги эффект фарқланади: индуктив эффект ($I_{эфф}$) ва туташини ёки мезомер ($M_{эфф}$) эффекти.

Индуктив эффект

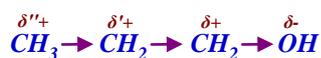
Атомларнинг электроманфийлик кўрсаткичлари турличалиги билан боғлиқ электрон булутларининг σ -боғ чизиги бўйича силжиши индуктив эффект дейилади.

Индуктив эффект σ -боғ бўйича тўғри стрелка билан тасвирланади ва электронлар зичлигининг силжиш йўналишини кўрсатади.

Ionic bonding is the complete transfer of valence electron(s) between atoms. It is a type of chemical bond that generates two oppositely charged ions. In ionic bonds, the metal loses electrons to become a positively charged cation, whereas the nonmetal accepts those electrons to become a negatively charged anion.

Электронларни ўзига тортувчи ўринбосарлар, *манфий индуктив эффект (-I)* намоён этади.

Электронларни ўзидан итарувчи ўринбосарлар эса, *музбат индуктив эффект (+I)* намоён этади:



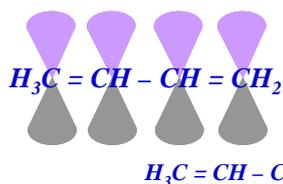
ОН - гуруҳи $-J_{\text{эфф}}$
 СН₃ - гуруҳи $+J_{\text{эфф}}$

Мезомер эффект (туташ эффект)

Агар молекулада қўшбоғлар оддий боғлар билан кетма-кет келса, туташ бирикмалар ҳосил бўлади.

Мезомер эффект (туташ эффект) ёки $M_{\text{эфф}}$ – бу ўринбосар электронларнинг π -боғлар системаси, бир π -боғ электронларини қўшни π -боғ электронлари бўйича таъсири натижасидир. Туташ система шунингдек, молекулада қўшбоғ ва p -электронлар умумлашмаган ўринбосар бўлган молекулаларда ҳам кузатилади.

1,3-бутадиен молекуласини кўриб чиқамиз (1.12-расм).



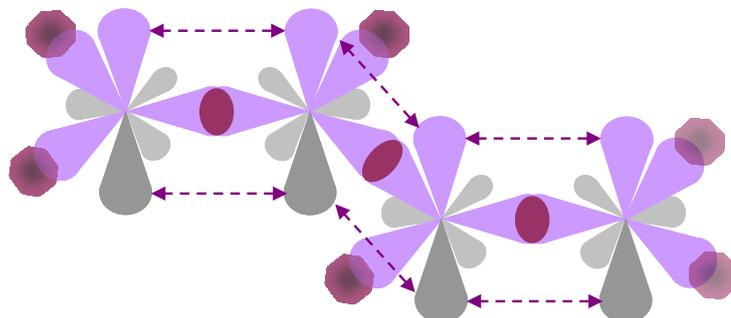
1.12-расм. 1,3-бутадиен молекуласининг тузилиши

Биринчи ва иккинчи ҳамда учинчи ва тўртинчи углерод атомлари орасида қўшбоғлар бор. Агар иккита қўшбоғлар битта оддий боғ билан ажратилган бўлса, гибридланмаган тўртта p -орбиталлар σ -боғ текислигига перпендикуляр, бир-бирига параллел жойлашади. Шунинг учун C-1 ва C-2, C-3 ва C-4 атом углеродлар p -орбиталларнинг бир-бирини қоплаши амалга ошади, шу билан бирга C-2 ва C-3 углерод атомларининг бир-бирини

*In chemistry, the **inductive effect** is an effect regarding the transmission of unequal sharing of the bonding electron through a chain of atoms in a molecule, leading to a permanent dipole in a bond. It is present in a σ (sigma) bond as opposed to electromeric effect which is present on a π (pi) bond.*

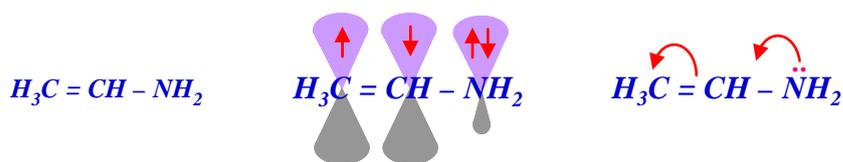
*The **mesomeric effect** in chemistry is a property of substituents or functional groups in a chemical compound. It is defined as the polarity produced in the molecule by the interaction of two pi bonds or between a pi bond and lone pair of electrons present on an adjacent atom.*

қоплаши учун қўшимча шароит пайдо бўлади. Натижада, углерод занжири бўйича тенг тақсимланган яхлит π -электронлар булутининг ҳосил бўлиши кузатилади. Электрон зичлигининг бундай тақсимланиши π, π -туташиш дейилади (1.13-расм).



1.13-расм. 1,3-Бутадиен молекуласидаги sp^2 -гибридланиш

Туташишда шунингдек π -боғнинг иккита электрони ва умумлашмаган электрон жуфтга (УЭЖ) эга бўлган қўшни p -орбиталлари иштирок этиши мумкин. Туташишнинг бу тури p, π -туташиш деб аталади. Масалан, аминоэтен молекуласида азот атомининг p -орбитали қўшбоғнинг π -системаси билан қопланиб, p, π -туташиш ҳосил бўлади:



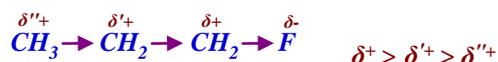
p -Орбиталли гетероатом сакловчи функционал гуруҳлар ($-NH_2$, $-Cl$, $-OH$, $-SH$, $-OCH_3$), умумлашмаган электрон жуфтлари билан p, π -туташ молекула ҳосил бўлишида қатнашади.

Функционал гуруҳ (ўринбосар)лар электронодонор ва электроноакцептор бўлиши мумкин. Электронодонор ўринбосарлар мусбат индуктив эффектга ($+I_{эфф}$) ва мусбат мезомер эффектга эга бўлади, масалан алкил радикаллари. Электроноакцептор ўринбосарлар манфий индуктив эффект ($-I_{эфф}$) ва манфий мезомер эффект ($-M_{эфф}$) эга, масалан нитрогуруҳ. Баъзи ўринбосарларда мусбат мезомер эффект манфий индуктив эффектдан

Ion: a chemical species that bears an electrical charge.

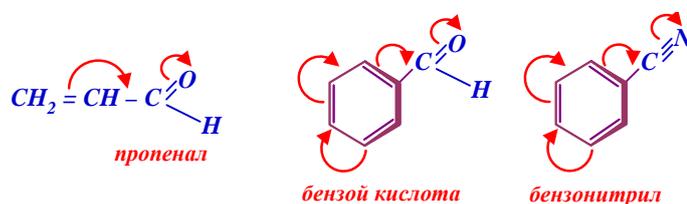
An **electron withdrawing group** (EWG) draws electrons away from a reaction center. When this center is an electron rich carbanion or an alkoxide anion, the presence of the electron-withdrawing substituent has a stabilizing effect. Examples of **electron withdrawing groups** are. halogens (F, Cl).

устун келади, масалан амино-гурух, баъзан эса ўринбосарларда манфий индуктив эффект мусбат мезомер эффектдан устун бўлади, масалан хлор ва бром атомлари. Мезомер эффектни график тасвирлаш учун эгри стрелкалардан, индуктив эффект - σ -боғ чизиги бўйича стерлкалардан фойдаланилади:



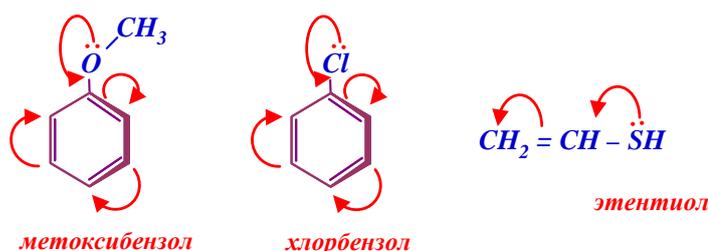
Индуктив эффектдан фарқ қилиб, мезомер эффект туташ система бўйича сўнмасдан (камаймасдан) узатилади (1.14-расм).

1.14-расмда манфий мезомер эффектга ($-M_{\text{эфф}}$) эга бўлган ва электронлар зичлигини ўзига тортувчи ўринбосарлар таъсирида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши схемаси берилган.



1.14-расм. Манфий мезомер эффектга ($-M_{\text{эфф}}$) эга бўлган ўринбосарлар таъсирида электрон зичлигининг силжиши схемаси

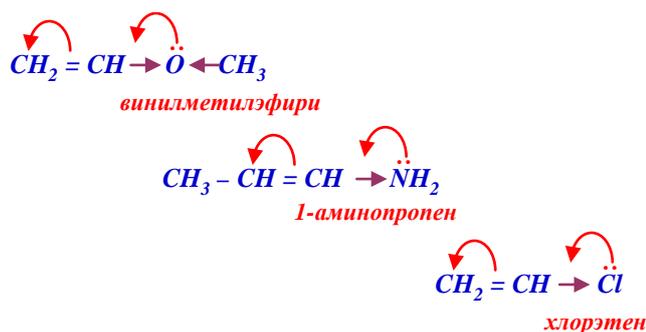
1.15-расмда мусбат мезомер эффектга ($+M_{\text{эфф}}$) эга бўлган ва электронлар зичлиги силжишини ўзидан (углерод боғлари системаси томонга узатади) итарувчи ўринбосарлар таъсирида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши схемаси берилган. Молекуланинг қолган қисмида электрон зичлиги ортади.



1.15-расм. Мусбат мезомер эффектга ($+M_{\text{эфф}}$) эга бўлган ўринбосарлар таъсирида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши схемаси

An *electron donor* is a chemical entity that donates electrons to another compound. It is a reducing agent that, by virtue of its donating electrons, is itself oxidized in the process.

1.16-расмда мусбат мезомер эффект (+M) ва манфий индуктив эффектга (-I) эга бўлган ўринбосар таъсирида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши схемаси берилган.



1.16-расм. Мусбат мезомер эффект (+M) ва манфий индуктив эффектга (-I) эга бўлган ўринбосар таъсирида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши схемаси

1.5-жадвалда баъзи ўринбосарларнинг электрон эффекти берилган.

1.5-жадвал

Турли ўринбосарларнинг электрон эффекти

Ўринбосарлар	Электрон эффект	
	Индукцион	Мезомер
Алкил гурухлари (R)	+I	-
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-I	+M
-OH	-I	+M
-OR (-OAlk)	-I	+M
-SH	-I	+M
Галогенлар (F, Cl, Br, I)	-I	+M
>C=O	-I	-M
-COOH, -COOR	-I	-M
-NO ₂	-I	-M
-CN	-I	-M
-SO ₃ H	-I	-M

ХУЛОСАЛАР

Расмлар, жадваллар кўрсатишларида берилган назарий материалларни билиб, талаба органик молекулаларнинг тузилиш формулаларини тўғри ёзишни ўрганиши керак:

Donor-Acceptor Bond (also coordination bond), a term denoting one of the ways in which a chemical covalent bond is formed. The ordinary covalent bond between two atoms is due to the interaction of two electrons, one from each atom. The donor-acceptor bond is formed by a pair of electrons from one atom (the donor) and a free (unfilled) orbital from another (the acceptor).

- а) **Льюис** формуласи бўйича;
- б) график тузилиш формулаларини;
- в) қисқартирилган тузилиш формулаларини.

Органик молекуланинг тузилиш формуласидан қуйидагиларни аниқлаш мумкин:

1. Органик бирикманинг синфини: халқали, ациклик, тўйинган, тўйинмаган, нечата қўшбоғи, учбоғи борлиги, атомлар УЭЖ ва зарядлари мавжудлиги.
2. Ковалент боғнинг турини (*сигма-*, *пи-*) уларнинг ҳосил бўлишини, углерод атомининг орбиталини гибридланган ҳолатини, атом орбиталларининг гибридланиш назарияси асосида органик молекуланинг тузилишини таърифлаш.

3. Молекула таркибидаги атомлар орасида боғларнинг турини фарқлаш: ковалент, ион, донор-акцептор, семиполяр.

Ковалент боғнинг асосий характеристикаси (боғ узунлиги, энергияси, кутбланганлиги, кутблана олувчанлиги) жадвал шаклида берилган. Бу маълумотлардан фойдаланиб, молекуладаги электронларнинг тақсимланишини тушунтириш, индукцион ва туташ (мезомер) эффект билан боғлиқ электрон булутларининг силишини асослаш мумкин. Боғ узунлиги ва энергиясидан фойдаланиб кимёвий реакция давомида молекуладаги ўзгаришларни аввалдан айтиш мумкин.

Талаба учун юқоридаги маълумотларни билиш, "Органик кимё" курсидаги бошқа муҳим бўлимларни тушуниш учун зарур.

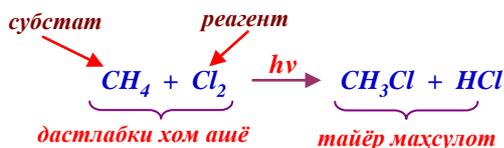
1.4 Органик реакцияларни тўғри ёзиш

Органик реакциялар жуда кўп, бир неча миллион. Уларни қандай эслаб қолиш, ўрганиш мумкин? Кимёгарлар уларни бир неча умумий белгилари орқали фарқлаш ва синфлашни муҳим деб биладилар.

Substrate (chemistry), the reactant which is consumed during a catalytic or enzymatic reaction

A *reagent* /ri'eidzənt/ is a substance or compound added to a system to cause a chemical reaction, or added to test if a reaction occurs.

Реакцияга киришувчи моддалар, *дастлабки хом ашё*, ҳосил бўлувчи органик бирикмалар эса - *реакция маҳсулотлари* дейилади. Дастлабки органик молекулалардан бирини субстрат, иккинчи молекулани (органик ёки ноорганик) *реагент* деб аталади:



Дастлабки молекула субстрат таркибидаги ўзгаришларни ўрганиб, субстратнинг ўзгариши бўйича бир неча турларга фарқлаш мумкин:

1. Ўрин олиш реакцияси (*S* - символи билан белгиланади) - субстратдаги атом (ёки атомлар гуруҳи)нинг бошқа атом ёки атомлар гуруҳига ўрин алмашиниши:



Бу реакцияда метандаги водород атоми хлор атоми билан алмашинади.

2. Бирикиш реакцияси (*A* - символи билан белгиланади) – субстратдаги π -боғнинг узилиши ҳисобига бошқа атомнинг бирикиши ва янги σ -боғнинг ҳосил бўлиши:



Дастлабки хом ашё этилен молекуласи қўшбоғидаги π -боғнинг узилиши ҳисобига водород хлорид молекуласи бирикади.

3. Элиминирланиш реакцияси (ажралиш) - (*E* - символи билан белгиланади) – дастлабки субстрат молекуласи атомлар гуруҳини ажратиб реакцияга киришади.

Substitution reaction (also known as single displacement reaction or single substitution reaction) is a chemical reaction during which one functional group in a chemical compound is replaced by another functional group.

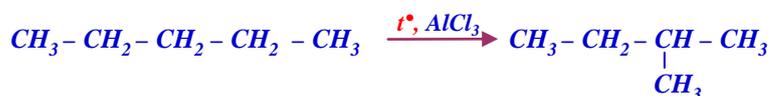
An *addition reaction*, in organic chemistry, is in its simplest terms an organic reaction where two or more molecules combine to form a larger one (the adduct). ... An *addition reaction* is the reverse of an elimination reaction. For instance, the hydration of an alkene to an alcohol is reversed by dehydration.

An *elimination reaction* is a type of organic reaction in which two substituents are removed from a molecule in either a one or two-step mechanism. The one-step mechanism is known as the *E2* reaction, and the two-step mechanism is known as the *E1* reaction.

Битта мураккаб молекула иккита оддийроқ молекулаларга элиминирланади:



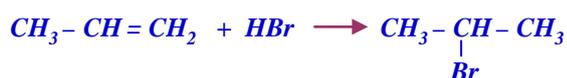
4. Изомерланиш реакцияси (қайта гуруҳланиш) – субстрат молекуласида атомларнинг тузилишида қайта гуруҳланиш - изомерланиш билан борадиган реакциялар:



Изомерланишда молекуладаги атомларнинг боғланиш кетма-кетлиги, шу билан бирга кимёвий тузилиш ўзгаради.

Айрим ҳолатларда, зарурий ёки талаб қилинган тайёр маҳсулотни олиш учун дастлабки хом ашёларни тўғри танлаш кифоя қилади.

Баъзи ҳолатларда реакциянинг амалга ошиш йўналиши керакли натижага мос келмайди. Масалан, пропиленни водород бромид билан реакциясида 2-бромпропан ҳосил бўлади:



Агар дастлабки модда таркибида кислород ёки пероксидлар излари бўлса ҳам, реакция йўналиши ўзгариб бошқа модда - 1-бромпропан ҳосил бўлади:

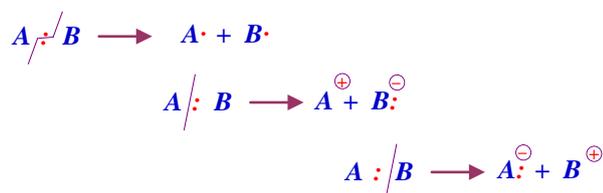


Буни тушунтириш учун молекуладаги ички ўзгаришларни, кимёвий реакция вақтидаги электронларнинг қайта тақсимланишини билиш зарур.

Кимёвий реакциялар бир кимёвий боғнинг узулиши ва бошқа кимёвий боғнинг ҳосил бўлиши билан амалага ошади. Икки электронли боғ турли усуллар билан узулиши мумкин:

Organic farming practices reduce pollution, conserve water, reduce soil erosion, increase soil fertility, and use less energy. Farming without pesticides is also better for nearby birds and animals as well as people who live close to farms.

Isomerization, the chemical process by which a compound is transformed into any of its isomeric forms, i.e., forms with the same chemical composition but with different structure or configuration and, hence, generally with different physical and chemical properties.



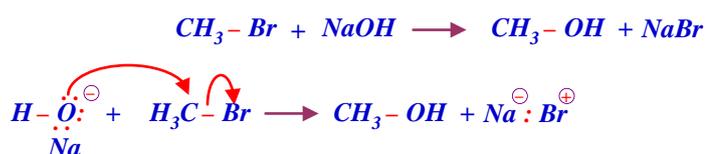
Реакцияни реагент молекуласидаги боғнинг узулиш усули бўйича ўрганилиши мақсадга мувофиқ.

Боғ узулиши бўйича реакциялар *радикал* ва *ионли* реакцияларга бўлиб ўрганилади.

Радикал реакциялар ковалент боғнинг атомлар орасида симметрик - (гомолитик) узулиши билан боради. Икки электронли боғлар тенг ўртасидан бўлинади, натижада реагент молекуласи нейтрал заррачаларга - атом ёки атомлар гуруҳига - жуфтлашмаган электронлар - *радикалларга* парчланади:



Ионли реакциялар боғнинг носимметрик (гетеролитик) парчланиши билан характерланади. Молекуладаги умумлашган электрон жуфти атомлардан бирига ўтади. Натижада мусбат зарядланган заррача (катион) ва манфий зарядланган заррача (анион)лар ҳосил бўлади:



Углерод атомидаги мусбат зарядли заррача *карбокатион* деб аталади. Углерод атомидаги манфий зарядланган заррача эса *карбоанион* деб аталади.

Ионли реакцияларда реагентлар мусбат зарядланган заррачалар (*электрофиллар*)га ва манфий зарядланган заррачалар (*нуклеофиллар*)га парчланади.

Bond cleavage is the splitting of a chemical bond. There are two types of bond cleavage: homolytic and heterolytic. In homolytic cleavage, the two electrons in the bond are divided equally between the products. In heterolytic cleavage, one atom gets both of the shared electrons.

Carbocations are carbon atoms in an organic molecule bearing a positive formal charge. Therefore they are carbon cations. Carbocations have only six electrons in their valence shell making them electron deficient. Thus, they are unstable electrophiles and will react very quickly with nucleophiles to form new bonds.

A carbanion is an anion in which carbon is trivalent (forms three bonds) and bears a formal negative charge (in at least one significant resonance form).

Электрофиллар - мусбат зарядланган заррачалар, реакция вақтида молекуланинг электронлар зичлиги катта бўлган қисми билан таъсирлашади.

Нуклеофиллар - манфий зарядланган заррачалар, реакция шароитида молекуладаги электрон зичлиги кичик бўлган қисми билан таъсирлашади.

Дастлабки молекула субстатнинг ўзгариш тури, реагент боғнинг узилиш характеридан келиб чиқиб органик реакцияларни тўғри ёзишни ўрганамиз.



Органик реакциялар схемасини тузиш

1. Дастлабки субстрат молекуласининг ўзгариш характеридан келиб чиқиб реакция тенгламасини ёзиш ва реакция йўналишини аниқлаш (бирикиш *A*, ўрин олиш *S*, элиминирланиш *E* ва х.о).

2. Дастлабки хом ашё (субстрат)нинг парчаланишидан ҳосил бўлувчи оралик заррачаларнинг характерини аниқлаш – радикал, электрофил, нуклеофил.

3. Органик молекула (субстат) билан қандай заррача таъсир қилишига боғлиқ ҳолда реакциялар фарқланади: радикал, электрофил, нуклеофил реакциялар.

4. Органик реакцияни ўзгариш туридан (*A*, *S*) ва оралик заррачанинг хусуситларидан келиб чиқиб (радикал, электрофил, нуклеофил) йўналишини танлаш, бу (*A_R*), (*A_N*), (*A_E*), (*S_R*), (*S_N*), (*S_E*) бўйича белгиланади.

5. Дастлабки хом ашёни тайёр маҳсулотга ўтиш йўллариининг барча босқичлари схемаларини тузиш.

Аниқ намуналарда тахлил қиламиз.

Радикал алмашиниш реакциясига *S_R* намуна:

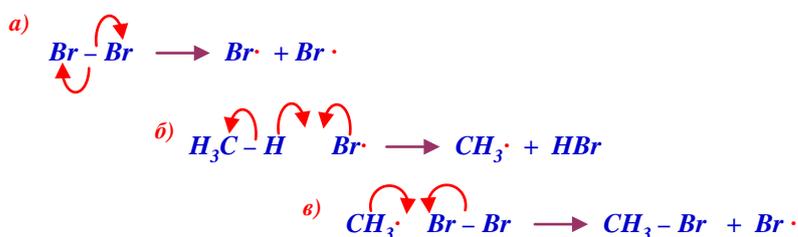
Метанни бромлаш реакция схемасидан, қандай моддалар дастлабки хом ашё сифатида реакцияга киришади, қандай тайёр маҳсулотлар ҳосил бўлади, молекулада қандай ўзгаришлар амалга ошишини кўриш мумкин.

In organic chemistry, an **electrophile** is an electron pair acceptor. **Electrophiles** are positively charged or neutral species having vacant orbitals that are attracted to an electron rich centre. It participates in a chemical reaction by accepting an electron pair in order to bond to a nucleophile.

Оралиқ ҳолатлар кетма-кетлиги реакция механизмини ташкил этади.

Реакция механизми - бу реактивларни маҳсулотга айланишининг батафсил тавсифи бўлиб, унда ўтиш ҳолати ва маҳсулотларнинг таркиби, тузилиши, геометрияси, энергияси ва бошқа хусусиятларининг ўзгариши тўлиқ тасвирланади.

Метанни бромлаш реакцияси механизми қуйидаги схемалар бўйича тасвирлаб берилиши мумкин:



Метанни бромлаш реакцияси радикаллар ҳосил бўлиши орқали амалга ошади:

а) бром молекуласидаги икки электронли ковалент боғ иккита бром радикаларига симметрик узилади;

б) бром радикали метан молекуласи билан тўқнашади, C - H боғ узилади ва водород атоми электронлари билан ўзининг тоқ электронни жуфтлаштиради. Натижада водород бромид ва CH₃ метил- радикали ҳосил бўлади;

в) метил- радикали бошқа бром молекуласи билан таъсирлашади, бром атомлари орасидаги боғни симметрик узилади ва бромметан (метил- бромид) молекуласини ҳосил қилади. Реакциянинг яна бир маҳсулоти Br· бром радикали бошқа метан молекуласи билан (б) схема бўйича тўқнашади ва жараён эркин радикаллар ҳосил бўлиши тугамагунга қадар давом этади.

A **nucleophile** is a chemical species that donates an electron pair to form a chemical bond in relation to a reaction. All molecules or ions with a free pair of electrons or at least one pi bond can act as **nucleophiles**.

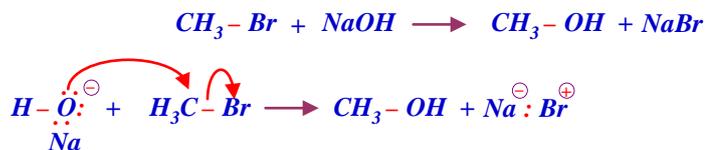
In chemistry, a **reaction mechanism** is the step by step sequence of elementary reactions by which overall chemical change occurs

Radical chain reaction (free radical chain reaction): a radical reaction mechanism in which one or more steps are repeated many times, until the chain (the sequence of repeated steps) is terminated, or until one of the reactants is depleted.

Радикаллар ўзаро бир-бири билан таъсирлашуви натижасида тугайди.

Бундай радикалларнинг занжир кетма-кетлигидаги ўзгариш реакциялари, *занжирли реакциялар* дейилади.

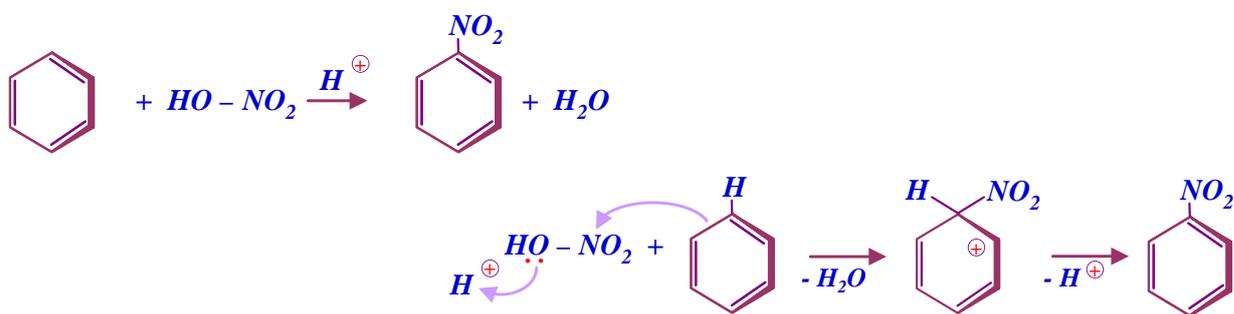
Нуклеофил ўрин олиш реакция S_N намунаси:



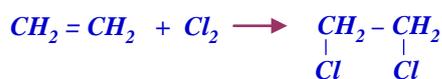
Нуклеофил ўрин олиш реакцияларида манфий зарядланган заррача $:OH^-$ (нуклеофил) метил бромид молекуласига метил-гурухи углерод атоми УЭЖни нишон қилиб хужум қилади, $C-Br$ боғ электрон жупти бромга ўтади, $:Br^-$ иони ажралади. Реакция маҳсулоти метил-спирти ва натрий бромид ҳисобланади.

Электрофил ўрин олиш S_E реакцияси намунаси

Бензолни нитролаш реакциясида, протоннинг азот кислотаси билан таъсирлашувидан ҳосил бўлувчи електрофил $-NO_2^+$, бензол молекуласига туташ π -электронлар системаси ҳисобига бирикади. Оралиқ бирикма нитробензол ҳосил қилиб парчаланadi. Қўшимча маҳсулот сифатида сув ажралади.

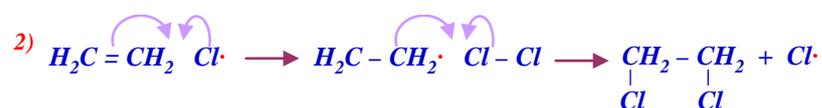


Радикал бирикиш реакцияси A_R намунаси:



In ordinary matter, *negative* charge is carried by electrons, and *positive* charge is carried by the protons in the nuclei of atoms. ...

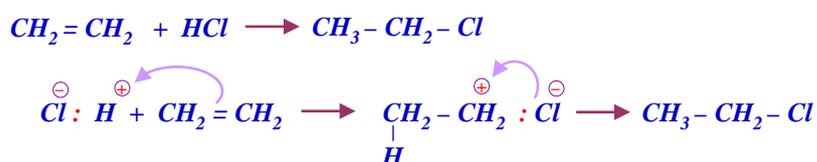
The proton has a charge of $+e$, and the electron has a charge of $-e$



Биринчи босқичда хлор молекуласи иккита радикалга парчаланеди. Иккинчи босқичда хлор радикали таъсирида этиленнинг икки электронли π -боғи узилади. Этилен молекуласидаги ҳар бир углерод атоми биттадан жуфтлашмаган электронга эга бўлади. Хлор радикали ва углерод атомларидан бири ўз электронларини умумлаштиради ва хлорэтил радикали ҳосил бўлади, ўз навбатида бу радикал иккинчи молекула хлорни парчалайди ва реакция маҳсулоти дихлорэтанни ҳосил қилади. Хлор - радикали иккинчи босқичга мос ҳолда бошқа этилен молекуласи билан таъсирлашади.

Электрофил бирикиш реакцияси A_E намунаси:

Тўйинган углеводородлардаги ўрин олиш реакцияларидан фарқ қилиб, алкенларга бирикиш реакциялари ионлар - электрофиллар ва нуклеофиллар ҳосил бўлиш босқичи орқали амалга ошади.



$\text{H}:\text{Cl}$ нинг ионли (гетеролитик) парчаланишидан H^+ (электрофил) ва Cl^- (нуклеофил) ҳосил бўлади. Этилен молекуласи ва электрофил H^+ ўзаро бири-бирига яқинлашганида, кўшбоғдаги π -электронлар билан таъсирлашади, уларни ўзига тортади ва углерод атомларидан бирига бирикади, углерод атомларидан бири электронини чиқиб кетишидан мусбат зарядга эга бўлган этилкарбокатион ҳосил бўлади. Карбокатион манфий зарядланган хлор иони (нуклеофил)га тортилади ва ундаги УЭЖ ҳисобига $\text{C}-\text{Cl}$ ковалент боғ ҳосил бўлади.

Нуклеофил бирикиш реакциялари A_N намунаси:

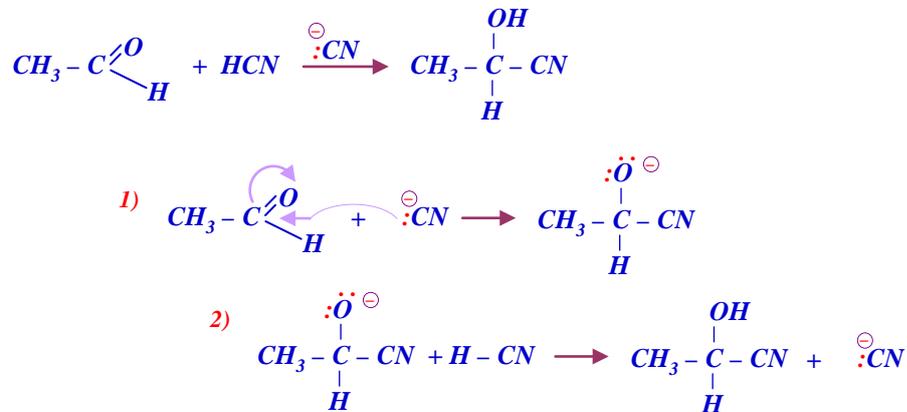
Реакциялар икки босқичда амалга ошади:

Radical chain reaction (free radical chain reaction): a radical reaction mechanism in which one or more steps are repeated many times, until the chain (the sequence of repeated steps) is terminated, or until one of the reactants is depleted.

Covalent bonds form by sharing of electrons between atoms of similar electronegativities to achieve the configuration of a noble gas.

1) $\ominus\text{CN}$ гуруҳи ўзининг УЭЖ билан субстрат карбонил гуруҳидаги $\text{C}=\text{O}$ углерод атомига секин бирикади, бунда π -боғ кислород атомига ўтади ва манфий зарядланган анион ҳосил бўлади;

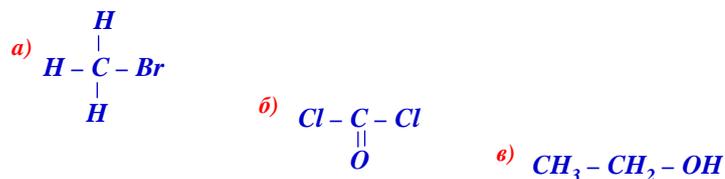
2) иккинчи босқичда кислород аниони протон билан тез таъсирлашади ва нуклофил $\ominus\text{CN}$ ажралади. Бу нуклофил бошқа молекула субстрат билан биринчи босқич бўйича яна таъсирлашади.



1.5 «Органик бирикмаларнинг тузилиш асослари» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш

Органик молекулаларнинг тузилиш формуласи

1-Топшириқ. Берилган формулаларни **Льюис** тузилиш формуласи шаклида ёзинг:



УЭЖ сонини ва атомларнинг зарядини (агар улар бўлса) аниқланг.

Жавоб. Тузилиш формуласидаги ҳар бир чизикчага электрон жуфти мос келади. I - III давр элементларининг валент электронлари сони 1.1-жадвалда берилган. Ҳамма валент электронлари ҳам кимёвий боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайди ва уларни УЭЖ - умумашмаган электрон жуфти дейилиши назарий қисмдан бизга маълум. Шунга мувофиқ берилган тузилишларни **Льюис** формулалари бўйича тасдиқлаймиз:

Органик моддаларни Льюис тузилиш формулалари орқали тўғри ёзиш органик кимёни ўрганишининг муҳим босқичи ҳисобланади

- а) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{Br} : \\ \vdots \end{array}$ - Бром атомида уч жуфт УЭЖ бор
- б) $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{Cl} : \text{C} : \text{Cl} : \\ \vdots \\ \text{O} : \end{array}$ - Кислород атомидаги олти валент электронларидан 4 таси боғ ҳосил қилмайди, уларни 2 жуфт УЭЖ билан белгиланади; хлор атомида 3 жуфт УЭЖ бор, атомларда заряд йўқ.

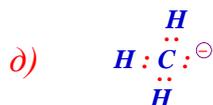
2-Топшириқ. Қуйидаги заррачаларнинг ҳар бири учун **Льюис** формулаларини ёзинг:

а) H^- ; б) H^+ ; в) H^+ ; г) CH_3^- ; д) CH_3^+ ; е) CH_3^- .

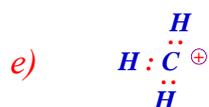
Атомларда зарядлар ҳосил бўлишини тушунтиринг.

Жавоб.

- а) H^- - Водород атоми, ядронинг мусбат заряди⁽⁺¹⁾ битта электроннинг манфий заряди билан⁽⁻¹⁾, компенсацияланади, атом – электронейтрал; гидрид анион, **Льюис** формуласи H^- , бу заррачада ядронинг мусбат заряди икки электронларнинг манфий зарядлари суммаси⁽⁻²⁾ билан компенсациялана олмайди, шунинг учун гидрид анион манфий зарядга эга⁽⁻¹⁾;
- б) H^+ - протон, ядронинг мусбат заряднинг⁽⁺¹⁾ компенсацияси учун электрон йўқ;
- в) H^+ - Углерод атомидаги тўртта валент электронларидан учтаси учта водород атомлари билан ковалент боғлар ҳосил қилиш учун фойдаланилган. Тўртинчи электрон жуфтлашмаган.
- г) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ - Углерод атомида заряд йўқ, чунки ядронинг суммадаги заряди⁽⁺⁶⁾ суммадаги олти электронларнинг манфий заряди билан компенсацияланади (иккита ички, тўртта ташқи валент электронлари);



метилкарбоанион. **Льюис**нинг тузилиш формуласи, учта боғловчи электронлар жуфти ва битта УЭЖ марказий углерод атомига тегишли эканлигини кўрсатади. Углерод атоми ўзининг тўртта валент электронларига яна бир валент электрони бириктириб олган. Ядронинг суммадаги мусбат зарядлари $(+6)$, етти электроннинг суммадаги манфий зарядлари (-7) билан компенсацияланмайди (иккита ички ва бешта ташқи). Углерод атомидаги заряд манфий (-1) ;



метилкрбокатион. Углерод атоми учта валент электронларидан учта водородлар билан ковалент боғланишда фойдаланади, тўртинчи валент электрони йўқ. Ядронинг суммадаги мусбат зарядлари $(+6)$, суммадаги бешта манфий зарядлар (-5) билан компенсацияланмайди. Углерод атомидаги заряд $(+1)$.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. 5 та углерод атомлари занжирдан иборат бирикмани график тузилиш формуласи билан ёзинг.

2-Топшириқ. а) C_3H_8 , б) C_3H_6 , в) C_3H_4 бирикмаларни **Льюис** тузилишлари орқали таъсирланг: Уларнинг қайсилари кўш ва учбоғлар сақлайди?

3-Топшириқ. Қуйидаги заррачалар учун **Льюис**нинг тузилиш формулаларини ёзинг ва заряднинг ҳосил бўлишини тушунтиринг:

а) CH_3CH_2 ; б) $CH_3CH_2^+$, в) $CH_3CH_2^-$.

Natural products that can treat disease. Organic molecules include the chlorophyll in green plants, which harnesses the energy of sunlight; vitamin C is synthesized by citrus trees, protecting them against oxidative stress; capsaicin, a molecule synthesized by pepper plants (and makes peppers taste hot), serves to ward off insects and birds that might try to eat them; salicylic acid, made by willow trees, is a signaling hormone; lovastatin, found in oyster mushrooms, protects against bacterial attacks.

Кимёвий боғ турлари. Ковалент боғ.

Углерод атоми орбиталларининг гибридланиши

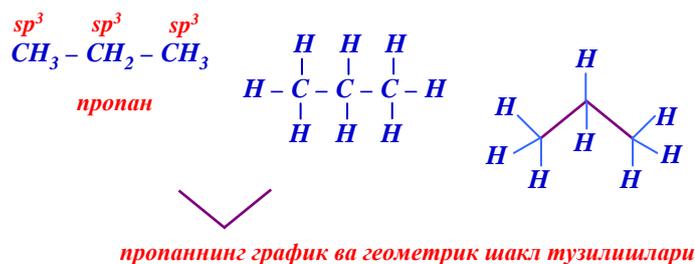
1-Топшириқ. Қуйидаги молекулаларда углерод атомлари қандай гибридланган?

а) $CH_3-CH_2-CH_3$; б) $CH_2=CH-CH_3$; в) $CH_3-C\equiv CH$.

Жавоб. Агар углерод атомида σ -боғ бўлса, бу боғлар тўртта тенг қийматли sp^3 -гибрид орбиталлар ҳосил қилади. Агар углерод атомлари кўшбоғ билан боғланган бўлса, бунда углерод атомида 3 та σ -боғ учта sp^2 -гибрид орбиталлар орқали ҳосил бўлган, бир текисликди 120° бурчак остида жойлашади.

sp -Гибридланган углерод атомида иккита sp -гибрид орбиталлари бор, молекула чизикли.

а) Пропан молекуласида барча учта углерод атомида тўрттадан σ -боғлар кўшни углерод ва водород атомлари билан боғланишга сарфланади. Бу боғлар тўртта sp^3 -гибридланган валент орбиталлардан ҳосил бўлган:



Learning Group Problems

Consider the compound with the following condensed molecular formula:

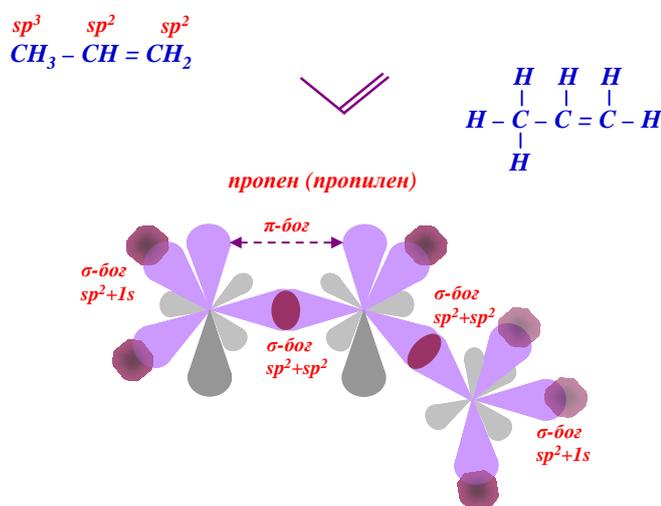


1. Write a full dash structural formula for the compound.
2. Show all nonbonding electron pairs on your dash structural formula.
3. Indicate any formal charges that may be present in the molecule.
4. Label the hybridization state at every carbon atom and the oxygen.
5. Draw a three-dimensional perspective representation for the compound showing approximate bond angles as clearly as possible. Use ordinary lines to indicate bonds in the plane of the paper, solid wedges for bonds in front of the paper, and dashed wedges for bonds behind the paper.
6. Label all the bond angles in your three-dimensional structure.
7. Draw a bond-line formula for the compound.
8. Devise two structures, each having two sp -hybridized carbons and the molecular formula C_4H_6O . Create one of these structures such

Молекулада 9 та σ -боғлар C - H ва иккита σ -боғ C - C бор. Пропан молекуласидаги барча боғлар σ -боғлар бўлиб, углерод атомлари sp^3 -гибридланган ҳолатида бўлади.

б) Пропен молекуласида (1.17-расм) қўшбоғ билан боғланган икки углерод атоми қўшни углерод атоми ва водород атоми билан σ -боғ ҳосил қилиш учун учтадан sp^2 -гибрид орбиталидан фойдаланади. Ҳар бир углерод атомидаги биттадан p -орбиталлар гибридланмай қолади. Бу орбиталлар π -боғлар ҳосил қилишга сарфланади. Метил- гуруҳи углерод атоми sp^3 -гибрид валент орбиталлари орқали тўртта σ -боғлар ҳосил қилади (битта углерод атоми ва учта водород атомлари билан боғланади).

Пропилен молекуласида иккита углерод атоми sp^2 -гибридланган, битта атом эса sp^3 -гибридланишга эга:



1.17-расм. Пропен молекуласидаги кимёвий боғлар

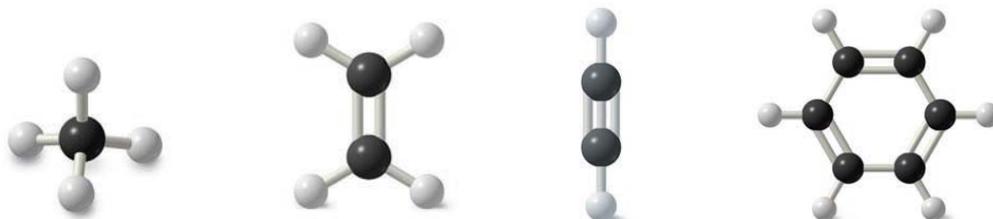
в) Учбоғдаги икки углерод атоми, қўшни углерод атоми ва водород билан иккита σ -боғ ҳосил қилиш учун фойдаланади (1.18-расм). Ҳар бир углерод атомидаги иккита p -орбитал гибридланмаган. Бу орбиталлар π -боғлар ҳосил қилиб қопланади. Метил- гуруҳи атомлари тўртта σ -боғга (битта углерод атоми ва учта водород атомлари) эга ва улар тўртта sp^3 -гибридланган валент орбиталлар (битта углерод атоми ва учта водород атомлари) ҳисобига ҳосил бўлади.

*In chemistry, a **radical** is an atom, molecule, or ion that has an unpaired valence electron. With some exceptions, these unpaired electrons make **radicals** highly chemically reactive. Many **radicals** spontaneously dimerize. Most organic **radicals** have short lifetimes.*

Пропин молекуласида иккита углерод атомлари sp -гибридланган ҳолатда бўлади, метил- гуруҳи углерод атоми sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади:



1.18-расм. Пропин молекуласидаги кимёвий боғ

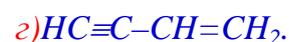


Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги молекулалардаги углерод атомларининг гибридланган ҳолатини аниқланг?



2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмалардаги углерод атомларининг гибридланган ҳолатини кўрсатинг:



3-Топшириқ. Органик бирикмаларда углерод атомлари қандай гибридланган ҳолатларда бўлиши мумкин? Ҳар бир гибридланиш ҳолати учун гибрид орбиталларнинг шакли ва йўналишини тушунтиринг.

Ковалент боғ турлари.

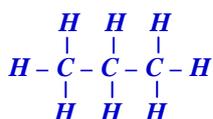
Ковалент боғ ҳосил бўлиш усуллари

1-Топшириқ. Пропан, пропилен ва пропин молекуларида нечта σ - (сигма) боғ ва нечта π -(пи) боғлар бор. Бу боғларни ҳосил бўлишини тушунтиринг.

*In chemistry, a **radical** is an atom, molecule, or ion that has an unpaired valence electron. With some exceptions, these unpaired electrons make **radicals** highly chemically reactive. Many **radicals** spontaneously dimerize. Most organic **radicals** have short lifetimes.*

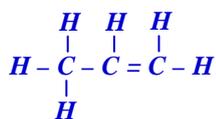
Жавоб. Ковалент боғ икки турли бўлади: σ -(сигма) боғ ва нечта π -(пи) боғлар; σ -(сигма) боғ икки валент электронлар (АО)ининг ядролар марказларини боғловчи чизик бўйлаб бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлади. π -(пи) боғлар ядроларни бирлаштирувчи атомлар тўғри чизигининг иккала томонидан электронлар зичлиги максимум жойлашган икки p -орбиталларнинг бир-бирини кўндаланг қоплаши натижасида ҳосил бўлади. Қўшбоғлар σ -(сигма) боғ ва π -(пи) боғлардан иборат бўлиб 4 электронлардан ҳосил бўлади. σ -(сигма) боғ ва π -(пи) боғлар сонини, бирикманинг график тузилиш формуласи орқали осон ҳисоблаш мумкин:

а) $CH_3-CH_2-CH_3$ пропан,



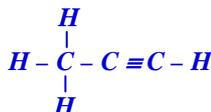
Барча боғлари σ -боғ, жами 10 та.

б) $CH_2=CH-CH_3$ пропен,



Бу бирикмада 8 σ -боғ ва битта π -боғ бор.

в) $CH\equiv C-CH_3$ пропин,



Учбоғ битта σ -боғ ва иккита π -боғлардан ташкил топган (6 та электронлардан ташкил топади). Бу бирикмада 6 та σ -боғ ва 2 π -боғ бор.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги молекулаларнинг ҳар бирида нечта σ - ва π -боғлар бор:



2-Топшириқ. π - ва σ -боғларга таъриф беринг. Бу боғларни этилен, ацетилен ва аллен $CH_2=C=CH_2$ молекулаларида ҳосил бўлишини тушунитринг.

Ковалент боғнинг асосий хусусиятлари

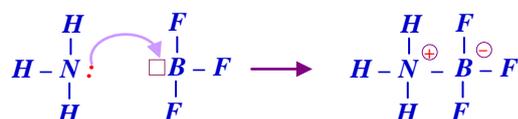
1-Топшириқ. Кимёвий боғланишнинг асосий турларини таърифланг (ковалент, ионли, донорно-акцептор, семиполяр).

Жавоб. Асосий принципиал фарқ фақатгина ионли ва ковалент боғларда мавжуд.

Ковалент боғ электронлар жуфтини умумлашуви натижасида ҳосил бўлади, масалан:



Донор-акцептор боғ умумлашган электронлар жуфти бир атом - донорга тегишли бўлиб, боғ ҳосил бўлишида шу электронлар жуфти умумий бўлади:



Ионли боғланиш карама-қарши зарядланган заррачаларнинг электростатик тортишувчи натижасида ҳосил бўлади.

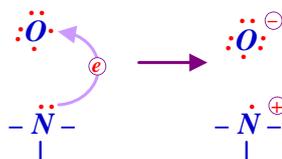
Ионли боғланиш электроманфийлиги бир-биридан 2 бирликка фарқ қиладиган элементлар атомлари орасида вужудга келади. Ионли боғланиш ҳосил бўлишида кичик электроманфийликка эга атом (ёки атомлар гуруҳи) ўзининг валент электронларини электроманфийлиги катта бўлган атом (ёки атомлар гуруҳига) беради, бунда электронлар умумлашмайди, унинг учун чизиқча билан чизилмайди:



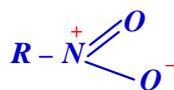
Ковалент боғнинг символи сифатида чизиқча қўйилади, ионли боғланишни тасвирлашда эса бундай чизиқчани қўйиш мумкин эмас, чунки умумлаштирувчи электронлар жуфти мавжуд эмас.

Электроманфийлик - бир атом электрон булутининг бошқа атом электрон булутини ўзига тортиш хусусияти

Семиполяр боғ ҳосил бўлиш схемаси қуйидагича: дастлаб жуфт электронлари умумлашмаган атом (масалан, азот атоми) олти электронли валент булутига эга бўлган атомга (масалан, кислород атоми) битта электронни беради:



Натижада, азот атоми мусбат зарядга эга бўлади, кислород атоми эса манфий заряд олади ва иккала атомларда биттадан жуфтлашмаган электронлар қолади. Бу электронларни умумлашувидан семиполяр боғ ҳосил бўлади:



2-Топшириқ. Тузилиш формулалари қуйида келтирилган молекулаларнинг кимёвий боғларини характерланг (нуқталар билан ташқи умумлашмаган электронлар жуфти берилган). Баъзи атомларда қисман ва тўлиқ зарядларнинг мавжудлигини тушунтиринг.



Жавоб. Агар ковалент боғ электроманфийлиги турлича бўлган атомлар орасида вужудга келган бўлса, масалан, водород хлорид ҳосил бўлишида, электронлар булутининг қопланиши ядродан электроманфийлиги каттарок бўлган атом томонга кўпроқ силжиган бўлади. Бунинг натижасида атомлардан бирнинг электронлари тақчил бўлиб, бу атом қисман мусбат зарядга, бошқа атом эса электронларга бой бўлгани учун манфий зарядга эга бўлади. Қисман зарядни δ^+ ва δ^- билан белгилаш қабул қилинган.

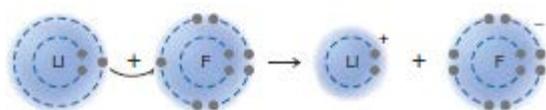
Водород хлорид молекуласи формуласи шартли белгилар билан қуйидаги кўринишга эга бўлади:



Донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлишида атомларнинг бири умумлашмаган электрон жуфти, иккинчиси эса бўш орбитали билан иштирок этади
Кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этувчи атомлар ядролари орасидаги масофа боғ узунлиги дейилади.

Ионли боғланишга эга бўлган бирикмаларда атомлардаги зарядлар тўлиқ кийматга эга, чунки бунда электронлар бир атомдан иккинчи атомга тўлиғича ўтади, умумлашган электронлар жуфти йўқ. Электронни қабул қилган атом манфий, электронни берган атом эса мусбат зарядга эга бўлади.

$Cl - Cl$	қутбланмаган ковалент боғ	Атомлар заряди нолга тенг
$H - Cl$	қутбланган ковалент боғ	H атомида – қисман мусбат, Cl атомида – қисман манфий заряд бор
$Na^{\ominus} : Br^{\oplus}$	ионли боғ	натрий катион – мусбат заряд, хлор анион – манфий заряд
$\begin{array}{c} H \\ \\ H - C - Br \\ \\ H \end{array}$	барча боғлар ковалент –қутбланган	Метил гуруҳи C атоми қисман мусбат, Br -атомида қисман манфий заряд
$\begin{array}{c} H \\ \\ H - C - O^{\ominus} Na^{\oplus} \\ \\ H \end{array}$	кислород - натрий боғ – ионли	натрия катиони – O атоми – манфий заряд
$\begin{array}{c} H \\ \\ H - C : Li^{\oplus} \\ \\ H \end{array}$	углерод-литий боғ – ионли	лития катиони – мусбат заряд, метил-аниони C атоми – манфий заряд
$\begin{array}{c} H \\ \\ H - N : \\ \\ H \end{array}$	барча боғлар ковалент –қутбланган	H атомида – қисман мусбат, N атомида – қисман манфий заряд
$\begin{array}{c} H \\ \\ H - O^{\oplus} : Li^{\ominus} \\ \\ H \end{array}$	ионли боғ	Гидроксоний катионидаги O атомида – мусбат заряд, Хлор анионида –манфий заряд



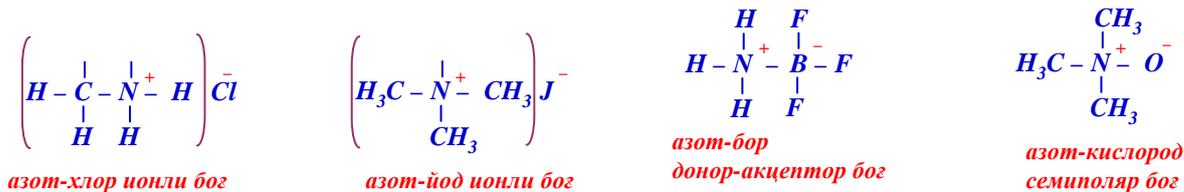
Ион боғ ҳосил бўлиш

3-Топшириқ. Семиполяр боғ ҳосил бўлиш схемасини ёзинг. Ионли ва ковалент боғлардан қандай фарқи бор? Қуйидаги қайси модда семиполяр боғ сақлайди?

а) $[H_3CNH_3]^+ Cl^-$, б) $(CH_3)_4N^+ I^-$, в) $H_3N^+ BF_3^-$, г) $(CH_3)_4N^+ O^-$.

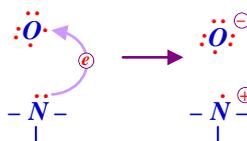
Умумий формуласи бир хил, олдинги хади кейинги хадидан метилен CH_2 гуруҳига фарқ қиладиган қаторга *гомологик қатор* дейилади.

Жавоб.

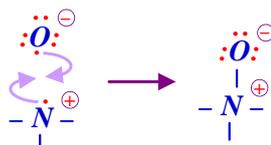


Семиполяр боғ ҳосил бўлиш схемаси қуйидагича: дастлаб умумлашмаган электрон жуфти бўлган атом, мисолда азот атоми, ташқи электрон поғанасида олтига электрон бўлган атомга, бизнинг мисолда кислород, битта электронини беради.

Натижада азот атоми мусбат зарядга, кислород эса манфий зарядга эга бўлади:



Ҳар иккала атомда биттадан жуфтлашмаган электронлар қолади. Бу электронларнинг умумлашуви билан семиполяр боғ ҳосил бўлади:



Семиполяр боғ табиатига кўра ковалент боғ ҳисобланади, чунки бу боғ электронлар жуфтнинг умумлашуви натижасида ҳосил бўлади ва шуниси билан ионли боғдан фарқ қилади. Электронлар жуфтнинг умумлаштирувчи символи бўлиб, атомлар орасидаги чизикча ҳисобланади. Ион боғли бирикмаларда бундай чизикчалар қўйилмайди: Na^+Cl^- , $\text{H}_3\text{C}^-\text{Mg}^{2+}\text{Br}^-$. Ковалент боғдан семиполяр боғ шуниси билан фарқ қиладики, ундаги атомлар қисман зарядларга эга бўлади, ковалент боғларда бундай зарядлар бўлмайди. Топшириқда берилган бирикма формулаларда фақатгина сўнги (г) семиполяр боғланишга эга.

4-Топшириқ. Этан, этилен ва ацетилен молекулаларида боғ узунлиги ва энергияси ўзгаришини тушунтиринг.

Ион боғланиш - қарама-қарши зарядланган заррачаларнинг электростатик тортишуви натижасида ҳосил бўлади

Бирикма	Боғ	Боғ узунлиги г, нм	Боғ	Боғ узунлиги г, нм
CH_3-CH_3	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	0.154	$C_{sp^3}-H$	0.111
$CH_2=CH_2$	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	0.134	$C_{sp^2}-H$	0.110
$CH\equiv CH$	$C_{sp}\equiv C_{sp}$	0.120	$C_{sp^3}-H$	1.108

Боғ	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Боғ энергияси, кДж/моль (ккал/моль)	485 (116)	330 (79)	276 (66)	218 (52)
Боғ				
Боғ энергияси, кДж/моль (ккал/моль)	347-356 (83-85)	611-632 (146-151)	837 (200)	

Жавоб. Жадвалда берилган боғ узунликлари ва энергияси кўрсаткичларидан қуйидаги қонуниятлар келиб чиқади:

1. Углерод атомлари орасидаги боғнинг оддий, қўшбоғ ва учбоғ қаторида ўзгариши билан боғ узунлиги камайди ва энергияси эса ортади, боғ қанчалик мустахам бўлса, шунча қисқа бўлади ёки акси;

2. σ -боғ π -боғга нисбатан мустахамроқ. Этилен молекуласида π -боғ энергияси 264 кДж/молга тенг:

$$611(146) - 347(83) = 264 \text{ кДж/моль (63 ккал/моль)}.$$



$C-C$ σ -боғ энергияси 347 кДж/молга тенг

3. C - H боғ узунлиги углерод атомининг гибридланиши билан боғлик, углерод-углерод оддий, қўшбоғ ва учбоғ (алкан – алкен – алкин) қаторида камайди (0.111 – 0.110 – 0.108 нм).

5-Топшириқ. C - Hlg: хлорметан, йодметан, фторметан, бромметан боғ узунлиши ортиб бориш тартибида жойлаштиринг. Қарорингизни тушунтиринг.

Боғ	Боғ узунлиги г, нм	Боғ	Боғ узунлиги г, нм
C - F	0.138	C - Br	0.194
C - Cl	0.178	C - I	0.214

Органик бирикмаларни номлаш номенклатура дейилади.

Боғ энергияси кимёвий боғланишни узуш учун сарфланадиган энергия.

Жавоб. Боғ узунлиги - бу кимёвий боғланган атомларнинг (r , нм) марказлари орасидаги масофа. Симметрик молекуладаги, масалан $Cl - Cl$, боғ узунлигининг ярими, атомнинг ковалент радиуси дейилади.

Элемент тартиб рақамининг ортиб бориши билан унинг ковалент радиуси ҳам ортиб боради. $F - Cl - Br - J$ галогенлар қаторида атомнинг ковалент радиуси ортади. Жадвал маълумотларидан кўринадик, $C - Hlg$ мос боғлар узунлиги ҳам шу кетма-кетликда ортиб боради (0.138 - 0.214 нм):



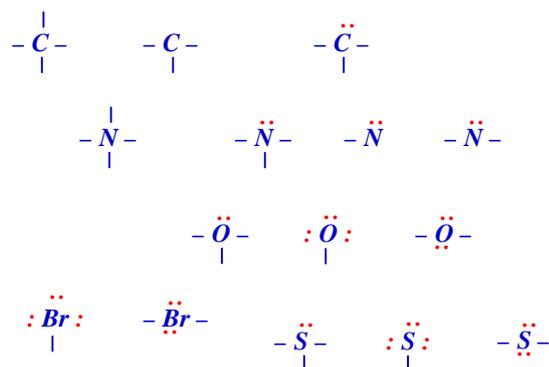
боғ узунлиги ортиб бориш қатори

Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Кимёвий боғланишнинг асосий турларини характерланг ва қуйидаги берилган формулалардаги молекулалар учун кимёвий боғларни характерланг:

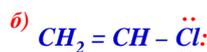
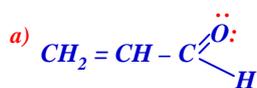


2-Топшириқ. Қуйида келтирилган молекула фрагментлари учун атомларнинг зарядини аниқланг (чизикча электронлар жуфтини умумлашуви натижасида ҳосил бўлувчи ковалент боғ):

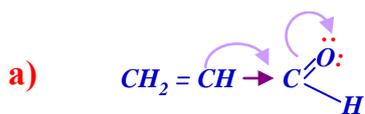


Ўринбосарнинг электрон эффекти

1-Топшириқ. π -боғнинг қуйидаги молекулалардаги электронлар зичлигининг силжиш йўналишини кўрсатинг, туташиш ҳолатини (π, π -, p, π -) аниқланг:



Жавоб.



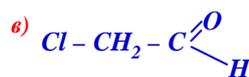
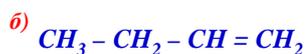
$C=O$ карбонил гурухи $-M_{эфф}$ эга, чунки $C=O$ гурухи кўшбоғ электронларини кислород атоми томонга силжитади, $CH_2=CH-$ углерод фрагменти кўшбоғдаги иккита электронни ўзидан силжитади. Туташишнинг p,p тури;



Хлор атоми $+M_{эфф}$ намоён этади, чунки электрон зичлигини ўзидан силжитади. Туташишнинг p,π тури;

Қачон-ки мезомер эффект ($M_{эфф}$) ва индуктив эффект ($I_{эфф}$) қарама-қарши бўлса, электронлар туташишнинг p,π -тури бўйича силжийди, мезомер эффект индуктив эффектдан кучлироқ.

2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларда мезомер эффект ($M_{эфф}$) ва индуктив эффект ($I_{эфф}$) символлари орқали белгиланг:



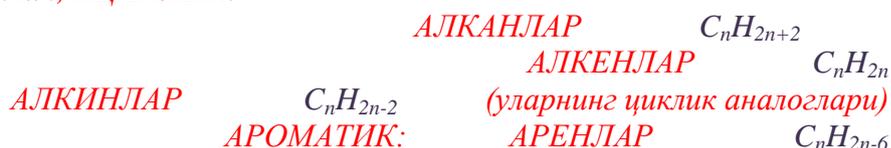
Қайси функционал гурухлар электронодонор, қайсилари – электроноакцептор ҳисобланади?

Жавоб. Индуктив эффект - ўринбосар электрони таъсирини σ -боғ бўйича узатилиши демакдир. Водород атоми индуктив эффекти 0 га тенг деб қабул қилиниб ($C - H$ боғ кутбланмаган бўлгани учун), индуктив эффект йўналиши миқдорий жиҳатдан шу катталик билан таққослаб берилади.

а) Cl ўринбосари, водородга нисбатан сигма боғ зичлигини ўзига кўпроқ тортади, ва манфий индуктив эффект $-I$ намоён этади. График билан I -эффект боғ чизиги бўйича электроманфий атом томонга йўналган стрелка билан тасвирланади:

Углеводородлар - углерод ва водороддан ташкил топган бирикмалар

Углеводородлар бўлиши мумкин, АЦИКЛИК:



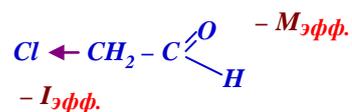


б) Li ўринбосари электронлар зичлигини итаради, бу билан мусбат индуктивэфект +I намоён қилади:



Индуктив эффект кам қутбланганлиги учун, занжирдаги 3 - 4 сигма боғлардан сўнг сўнади. Унинг сезиларли таъсири ўринбосарга яқин бўлган икки углерод атомида кузатилади;

в) индуктив ва мезомер эффектларини, хлорсирка альдегиди молекуласида шартли белигилар билан қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Мезомер эффект ($M_{эфф.}$) – бу ўринбосар электрони таъсирини π -боғ бўйича узатиши демакдир. Карбонил гуруҳи кислороди $C=O$ π -боғ электронларини ўзига тортади, манфий мезомер эффект $-M_{эфф.}$ намоён қилади. График тарзда эгри стрелка билан чизилади, йўналиши силжиган боғ ёки атом томони кўрсатади.

Юқоридаги мавзуларни, топириқларни ечишни яхши ўрганган талабага, келгуси мавзуларни ўрганиши қийинчилик тугдирмайди.



ВОВ

2



ALKANLAR ALKANES

**ТЎЙИНГАН, ПАРАФИН, ЁҒ ҚАТОРИ,
АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР**

Алканлар - тўғри ёки тармоқланган тузилишли ациклик (очик занжирли) углеводородлар бўлиб, фақат оддий σ - (сигма) - боғлардан тузилган ва C_nH_{2n+2} умумий формулага мос гомологик қатор ҳосил қилади.

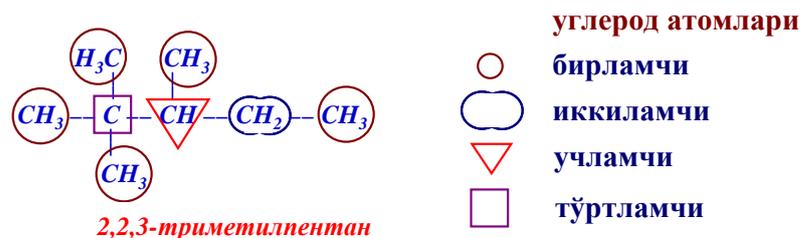
2.1 Алканларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси

Гомологлар - тузилиши ва кимёвий хоссалари ўхшаш, ўзаро бир ёки бир неча CH_2 -гурухга фарқланадиган гомологик қатор вакиллари дир. CH_2 -гомологик фарқ.

Алкан молекуладаги углерод атомлари қўшни углерод атомлари билан боғланишга сарфлаган боғлар сонига қараб бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи бўлиши мумкин.

Alkenes: Hydrocarbons having at least one double bond between carbon atoms. Acyclic alkenes have the general formula C_nH_{2n} . Monocyclic alkenes have the general formula of C_nH_{2n-2} . Alkenes are said to be "unsaturated" because their $C=C$ double bonds can react to add hydrogen to the molecule, yielding an alkane.

Масалан:



2.1-жадвалда тармоқланмаган (нормал) баъзи алканларнинг номи ва формуласи берилган.

2.1-жадвал

Нормал алканларнинг гомологик қатори ва улардан ҳосил бўлувчи
радикаллар

Молекула формуласи	Алкан номи	Алкил*	Радикал номи
C_nH_{2n+2}	суффикс- ан	C_nH_{2n+1}	суффикс- ил
CH_4	Метан	CH_3-	метил
C_2H_6	Этан	CH_3CH_2-	этил
C_3H_8	Пропан	$CH_3CH_2CH_2-$	пропил
C_4H_{10}	Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	бутил
C_5H_{12}	Пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	пентил (амил)
C_6H_{14}	Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	гексил
C_7H_{16}	Гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$	гептил
C_8H_{18}	Октан	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	октил
C_9H_{20}	Нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$	нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	децил

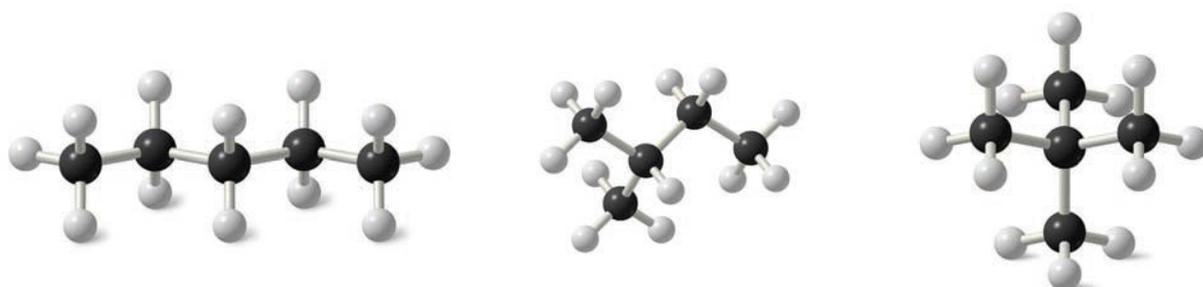
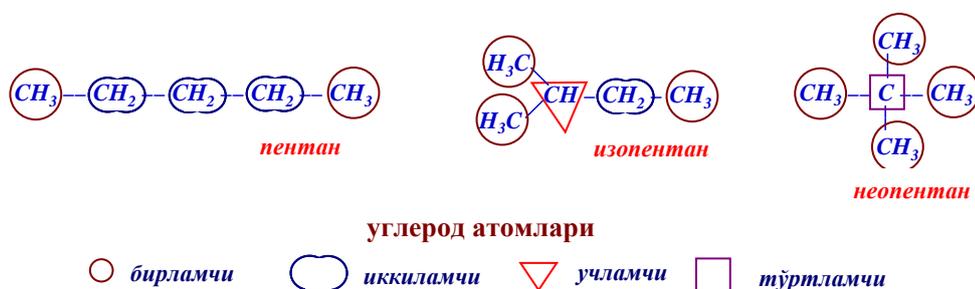
Изоҳ: *- алкил ёки радикал деб, алкан молекуласидан бир атом водородни тортиб олиш натижасида ҳосил бўлувчи бир валентли қолдиққа айтилади.

Тармоқланган алкан молекуласи бирламчи ва иккиламчи атомлардан ташқари, учламчи ва ёки тўртламчи углерод атомлари ҳам сақлайди.

Изомерлар - бир хил таркибли формулага эга бўлиб, кимёвий хоссалари билан фарқ қилади. Тузилиш изомерлари бир-биридан углерод скелетининг тузилиши билан фарқ қилади. Тузилиш изомериясининг бу тури **углерод скелети изомерияси** дейилади.

Масалан, пентан изомерларидаги углерод атомлари:

Alkyl group (See R): The designation given to a fragment of a molecule hypothetically derived from an alkane by removing a hydrogen atom. Alkyl group names end in "yl" Example: the methyl group, CH_3- , is derived from methane, CH_4 .



Бу бирикмалар C_5H_{12} умумий формулага эга бўлиб, пентан изомерлари ҳисобланади.

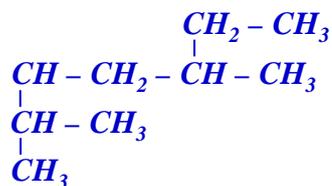
Номенклатура деб, индивидуал бирикмага ном бериш имкониятини берувчи қоидалар системасига айтилади. Алканлар - углеводородлар систематик (*IUPAC - The International Union of Pure and Applied Chemistry – Соф ва амалий кимё ҳалқаро кенгаши*) номенклатураси бўйича қуйидаги қоидаларга мос равишда номланади:

1. **C** атомлари энг узун занжири - асос танланади;
2. Танланган узун углерод занжири ўринбосар (узун занжир таркибида бўлмаган алкил) кичик рақамга эга бўлишини таъминловчи томондан рақамланади;
3. Ҳар бир ўринбосарнинг ҳолати асос занжири углерод атомининг рақами билан кўрсатилади;
4. Бир хил радикаллар сони 2 та - *ди*; 3 та - *три*; 4 та - *тетра*; 5 та - *пента*, 6 та - *гекса* ва ҳ.о. олд қўшимчалар билан қўшиб кўрсатилади;
5. Ўринбосарлар; а) алфавит тартибида; б) ўсиб бориш тартибида (*катта радикал углерод атомлари кам бўлган радикал, нормал алкил тармоқланган алкилдан катта*) номланади;

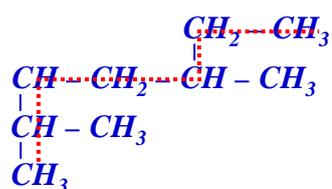
Isomers: Different molecules that have the same molecular formula.

6. Аввал углерод занжиридаги ҳолатини рақам билан кўрсатиб ўринбосар, сўнгра асос занжири номланади.

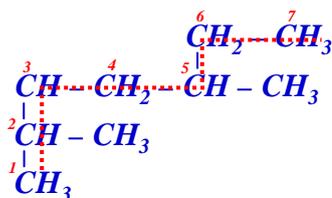
Масалан, қуйида берилган углеводородни систематик номенклатурада номлаш талаб этилган бўлсин:



1. Энг узун занжирни танлаймиз. Бу занжир еттита углерод атомларидан иборат - **гептан** (бошқа вариантлар йўқ):



2. Танланган узун углерод занжирини шундай рақамлаймизки, ўринбосар кичик рақамга эга бўлсин, намунада метил- радикали иккинчи углерод атомида жойлашади:



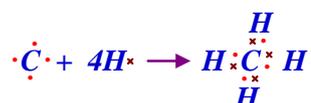
3. Углерод номини тузамиз: молекулада асос занжирига кирмаган иккита метил радикаллари бор, 2- ва 5-углерод атомларида:



2.2 Алканларнинг тузилиши

Алканлар тузилишини **Льюиснинг** тузилиш формулалари орқали кўриб чиқамиз. Масалан, метан CH_4 молекуласини ҳосил бўлишини қуйидаги схемада кўриш мумкин:

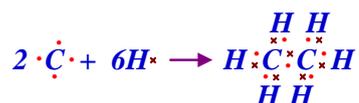
Nomenclature ('nəʊmən, kleɪtʃə) is a system of names or terms, or the rules for forming these terms in a particular field of arts or sciences.



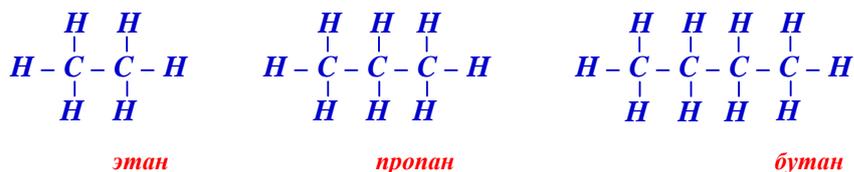
Бир углерод атоми тўртта водород атомининг тўртта валент электронларини умумлаштириб олиши мумкин.

Метан CH_4 , марказий углерод атомига эквивалент тўртта водород атомларини бириктириб олиб ҳосил бўлади. Водород билан боғланишга углерод атоми барча валент электронларини сарфлайди.

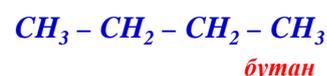
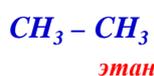
Масалан, этан C_2H_6 умумий формулага эга. Молекуладаги барча атомлар қандай боғланади? **Льюис** формуласини кўриб ўтамиз. Этанда ҳар бир углерод атомларига учтадан водород атомлари ковалент боғланиш ҳосил қилиб бирикади, бунда углерод атомидаги тўртта валент электронларидан учтаси иштирок этади. Углерод атомидаги тўртинчи валент электрон, бошқа углерод атомидаги тўртинчи валент электрон билан ковалент боғланиш ҳосил қилади. Бунда икки электрон билан тўлдирилган **C - C** боғ ҳосил бўлади. Буни схематик қуйидагича тасвирлаш мумкин:



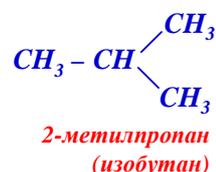
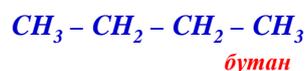
Агар умумлашган икки электронни чизикча билан тасвирланса, бу тузилиш формуласи график формула, атомлар орасидаги чизикча эса валентлик символи дейилади. Масалан, этан, пропан ва бутан молекулаларини график тузилиш формулалари орқали тасвирлаймиз:



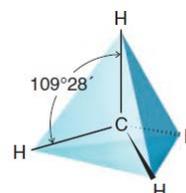
Формулалардан кўринадики, ҳар бир углерод атоми ўзаро бир-бири билан боғланиб углерод занжирини ҳосил қила олади. Кимёвий реакцияларни ёзишда қисқартирилган тузилиш формулаларидан фойдаланиш қулай, бунда элемент символининг пастки ўн томонида атомларнинг сони кўрсатилади. Масалан:



Этан ва пропан молекулаларидаги атомларнинг боғланишини бошқа кетма-кетликда жойлаштириш мумкин эмаслигини тушуниш қийин эмас. Бутанда C_4H_{10} эса тўртта углерод атоми бошқа кетма-кетликда ҳам углерод занжирини ҳосил қилади. Масалан:



Бу бирикмалар молекуласидаги ҳар бир углерод атоми водород атомлари билан тўйинган, шунинг учун ҳам улар тўйинган углеводородлар деб аталади.



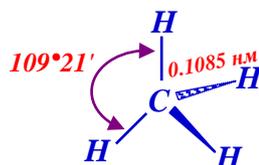
Кейинги тадқиқотлар билан, метан молекуласи текис эмас балки тетраэдрик шаклга эга эканлиги, боғлар орасидаги валент бурчаклари $109^\circ 28'$, метан гомологлари углерод скелетлари зиг-заг шаклидаги тузилишга эга эканлиги исботланган.

Бу маълумотларни тушунтириш учун метан молекуласини атом орбиталларининг гибридланиш назариясидан фойдаланамиз.

Алкан молекулаларидаги углерод атомлари sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади. Бу эса, углерод атомидаги тўртта гибридланган sp^3 -орбиталлар ковалент σ -боғлар ҳосил бўлишида иштирок этишини англатади. Улар бир хил ва тетраэдрнинг учига йўналган.

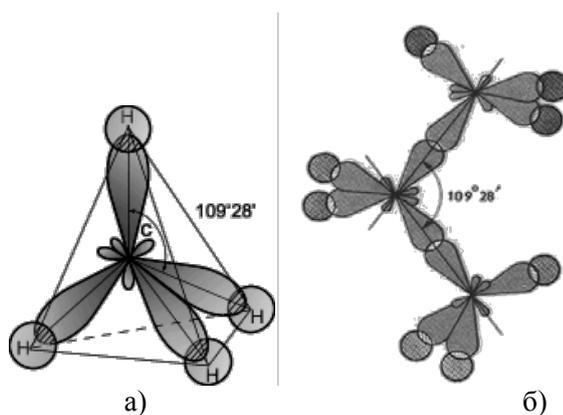
Тетраэдрдаги ихтиёрий икки боғорасидаги валент бурчаклар $109^\circ 28'$, sp^3 -гибридланган углерод атоми ва водород атомлари орасидаги σ -боғлар узунлиги 0.1085 нм ёки 1.085 \AA (*ангстрем - 10^{-10} метр*) тенг:

A chemical property is a characteristic of a substance that may be observed when it participates in a chemical reaction. Examples of chemical properties include flammability, toxicity, chemical stability, and heat of combustion



Валент боғларнинг тетраэдрик йўналишида боғлардаги электрон жуфтларининг итарлиши минимал бўлади.

Метан гомологларидаги углерод атомлари валент боғларнинг тетраэдрик йўналиши алканлардаги углерод скелетнинг зиг-заксимон тузилишининг сабаби ҳисобланади (2.1-расм).

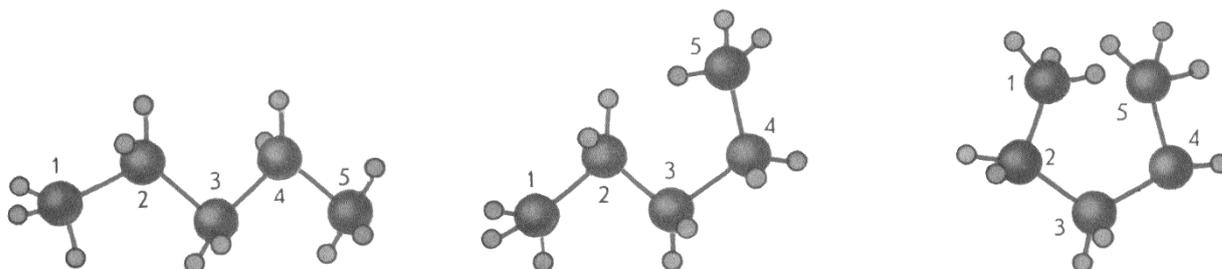


2.1-расм. Углерод скелетининг тузилиши: а) метан; б) пропан

Қўшни углерод атомлари оддий боғ (битта боғ) билан боғланган бўлгани учун $C - C$ боғ атрофида эркин айланиш мумкин бўлади. Молекуладаги бундай эркин айланиш иссиқлик харакатининг (бунга тўсиқ бўлувчи омиллар бўлмаса) мавжудлиги билан боғлиқ. Шу сабабли ҳам зигзаксимон занжир

Name	Number of Carbon Atoms	Structure	Name	Number of Carbon Atoms	Structure
Methane	1	CH_4	Undecane	11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
Ethane	2	CH_3CH_3	Dodecane	12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
Propane	3	$CH_3CH_2CH_3$	Tridecane	13	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
Butane	4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Tetradecane	14	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
Pentane	5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentadecane	15	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
Hexane	6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Hexadecane	16	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$
Heptane	7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptadecane	17	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
Octane	8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Octadecane	18	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$
Nonane	9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonadecane	19	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$
Decane	10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Eicosane	20	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$

турли фазовий (конфигурацион) шакл кўринишига эга бўлиши мумкин (2.2-расм).



2.2-расм. n-Пентан молекуласининг конформацион ўзгариши

2.3 Алканларнинг физик кимёвий хоссалари

Физик хоссалари

C_1 – C_4 - газлар, C_5 – C_{18} - суюқликлар, C_{18} - юқорисиқаттиқ моддалар, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди. Углеводород молекуляр массаси қанчалик катта бўлса, қайнаш ва суюқланиш ҳарорати ҳам шунча юқори бўлади. Углерод атомлари сони бир хил бўлган алканларда тармоқланган тузилишли молекулалар нормал тузилишли молекулаларга нисбатан паст ҳароратларда буғланади.

Алканлар молекулалари қутбланмаган бўлгани учун сув молекулалари билан таъсирлашмайди ва шунинг учун ҳам деярли сувда эримайди, қутбланмаган органик эритувчилар - бензол, тетрахлорметан ва бошқаларда яхши эрийди. Суюқ алканлар ўзаро яхши аралашади.

Molecular Formula	Condensed Structural Formula	Bond-Line Formula	mp (°C)	bp (°C) ^a (1 atm)	Density (g mL ⁻¹) at 20 °C	Index of Refraction ^b (n _D 20 °C)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		-95	68.7	0.6594	1.3748
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃		-153.7	60.3	0.6532	1.3714
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃		-118	63.3	0.6643	1.3765
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₃		-128.8	58	0.6616	1.3750
C ₆ H ₁₄	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃		-98	49.7	0.6492	1.3688

Кимёвий хоссалари

Алканлар кимёвий жихатдан инерт моддалардир. Буни, $C-H$ ва $C-C$ боғлар мустахкам бўлиб, уларни узиш қийин. Углеводородлар нормал хароратда кислота, асос, оксидловчилар таъсирига бардошли (бромли эритмани рангсизлантирмайди, $KMnO_4$ эритмасидаги бинафша рангни йўқотмайди). Алканлар S_R (инглиз тилидан - *substitution radicalic*) билан белгиланувчи радикал алмашиниш механизмида борадиган реакцияларга киришади. *Радикал (галогенлаш, нитролаш) реакцияларда дастлаб учламчи, сўнгра иккиламчи ва бирламчи углерод атомларидаги водородлар алмашинади.* Бу учламчи углерод ва водород атоми гомолитик боғининг осон (боғ энергияси - 376 кДж/моль), сўнгра иккиламчи (боғ энергияси - 390 кДж/моль) ва кейин бирламчи (боғ энергияси - 415 кДж/моль) узулиши билан боғлиқ.

Алканларни галогенлаш

Тўйинган углерод атомидаги галогенлаш реакцияси занжирли радикал механизмида S_R ёруғлик энергияси таъсирида амалга оширилади. Реакция схемаси қуйидагича:



S_R механизми қуйидаги босқичлардан иборат:

1-босқич - занжирнинг бошланиши:



Ёруғлик энергияси ютилишидан хлор молекуласи атомларга - радикалларга парчаланadi. Хлор атомининг ташқи электрон поғонасида 7 валент электронлари бор, улардан биттаси жуфтлашмаган, шунинг учун хлор атоми радикал деб аталади.

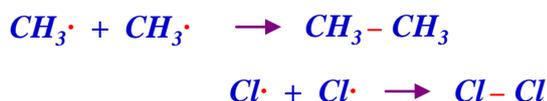
2-босқич - занжирнинг узайиши:



Halogenation is a chemical reaction that involves the addition of one or more halogens to a compound or material. The pathway and stoichiometry of halogenation depends on the structural features and functional groups of the organic substrate, as well as on the specific halogen.

Хар бир хлор атоми биттадан жуфтлашмаган электронга ва катта энергия захирасига эга бўлади. Метан молекуласига яқинлашганда, жуфтлашмаган электрон водород атоми электрон булuti билан таъсирлашади, янги ковалент боғ ҳосил бўлади ва водородхлорид молекуласи ҳосил бўлади. Метан молекуласи битта жуфтлашмаган электрон сақловчи заррача - метил радикалига айланади.

3-босқич - занжирнинг узулиши.

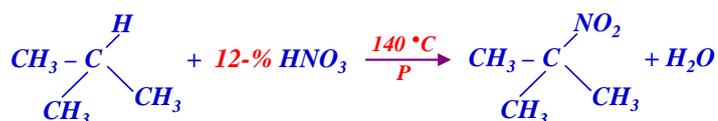


Метил радикали бошқа хлор молекуласи билан таъсирлашади, атомлар орасидаги боғни узади ва хлорметан молекуласи ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган атоми - хлор радикали бошқа метан молекуласи билан 2-босқичдаги каби таъсирлашади. Реакция эркин радикаллар ҳосил бўлиши тугамаганига қадар давом этади. Эркин радикаллар ўзаро бир-бири билан бирикиши натижасида занжир узилади.

Занжир реакциялар кетма-кетлигида давом этувчи бундай реакциялар, занжир реакциялар дейилади.

Алканларни нитролаш

Алканларни азот кислотаси HNO_3 билан таъсири нитроалканлар ҳосил бўлиши билан боради ва бу реакция нитролаш реакцияси дейилади. Алканларни нитролашни 10-20 % азот кислотаси билан 1290 - 150 °Сда биринчи мартта **М.И. Коновалов** амалга оширган (**Коновалов** реакцияси, 1888 йил):



Nitration is a general class of a chemical process for the introduction of a nitro group into an organic chemical compound.

Kononov Reaction the substitution of hydrogen by a nitro group in aliphatic or alicyclic compounds, as well as in the side chain of fatty-aromatic compounds during direct nitration with nitric acid.

крекинги орқали нефтни қайта ишлаш билан мотор ёқилғилари, суртма мойлар, кимё ва нефткимёси саноати учун хом ашё сифатида фойдаланилувчи қуйи молекуляр массали маҳсулотлар олинади.

Пиролиз ($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$). Алканлар $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ дан юқори ҳароратларда пиролитик парчаланишга учрайди ҳамда таркиби ва нисбатлари ҳарорат ва реакция вақти билан боғлиқ бўлган мураккаб аралаш маҳсулотлар ҳосил бўлади. Пиролиз жараёнида $\text{C} - \text{C}$ боғлар узилади, алкил радикаллари ҳосил бўлади. 1930 - 1950 йилларда юқори алканларни пиролизи саноатда бештадан ўнтагача углерод атомлари сақлаган алканлар ва алкенлардан иборат мураккаб аралашма олиш учун фойдаланилган. Пиролиз жараёни "термик крекинг" деб ҳам юритилади.

Ҳароратлар $300 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ чегарасида тўйинган углеводородлар тўйинган, тўйинмаган ва ароматик углеводородлар сақловчи мураккаб аралашма ҳосил қилади. Крекинг жараёни асосий реакциялари дегидрогенизация ва углерод занжирининг узилишидир. Бу жараёнлар эркин радикалларнинг ҳосил бўлиш босқичлари орқали амалга ошади.

Масалан, бутанни крекингида қуйидаги углеводородлар ҳосил бўлади: метан, этан, пропан, пентан, гексан. Тўлиқ изоҳ 2.6-боб "**Алканлар**" мавзуси бўйича масалалар ечишда берилган.

Оксидлаш. Алканлар қийин оксидланадиган органик бирикмалар ҳисобланади. ҳатто кучли оксидловчилар ҳам хона ҳароратларидан алканларга таъсир этмайди.

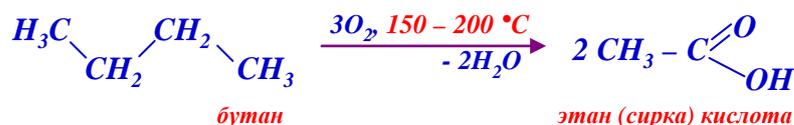
Алканларни қисман оксидлаш нисбатан юқори ҳароратларда катализаторлардан фойдаланиб олиб борилади ҳамда $\text{C} - \text{C}$ ва $\text{C} - \text{H}$ боғлар узилиши билан карбон кислоталар, кетонлар, альдегидлар, спиртлар каби

Cracking is the breakdown of a large alkane into smaller, more useful alkenes. Simply put, hydrocarbon cracking is the process of breaking a long-chain of hydrocarbons into short ones.

Pyrolysis is defined as the conversion of a compound into smaller fragments in the absence of air through the application of heat. It is different from combustion.

Alkanes can be oxidized to carbon dioxide and water via a free-radical mechanism. The energy released when an alkane is completely oxidized is called the heat of combustion. ... In the alkanes, the more highly branched isomers are usually more stable than those that are less branched.

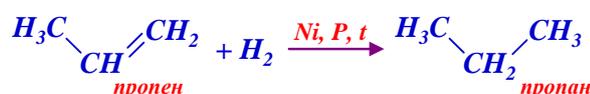
қимматли органик бирикмалар ҳосил қилиш учун фойдаланилади. Масалан, бутанни чала оксидлашдан ($C_2 - C_3$ боғ узилади) этан (сирка) кислота олинади:



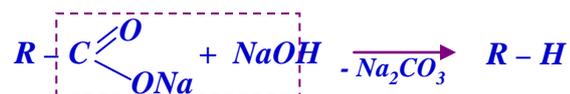
Юқори алканлар ($n > 25$) ҳаво кислороди билан суяқ фазада марганец тузлари иштирокида, углерод занжирининг ўртача узунлиги $C_{12} - C_{18}$ бўлган, ювувчи воситалар ва сирт фаол моддалар ишлаб чиқаришда фойдаланилувчи карбон кислоталар аралашмаси ҳосил қилиб таъсирлашади.

2.4 Алканлар олиш усуллари

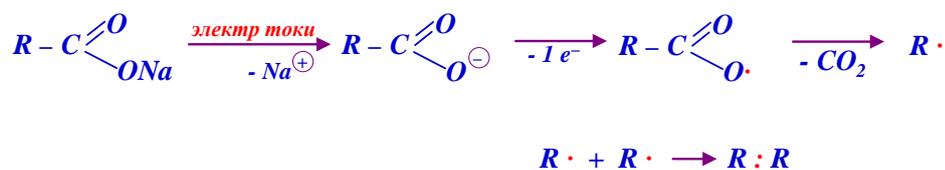
1. Алкенларни гидриллаш:



2. Карбон кислотларни ишқорлар иштирокида тоблаш:



3. Карбон кислоталарнинг электролизи (**Кольбе** реакцияси):

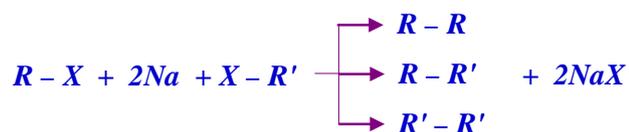


Карбон кислота тузларни электролиз қилиб алканлар олишда радикалларнинг икки марта узайиши амалга ошади

4. **Вюрц** реакцияси:

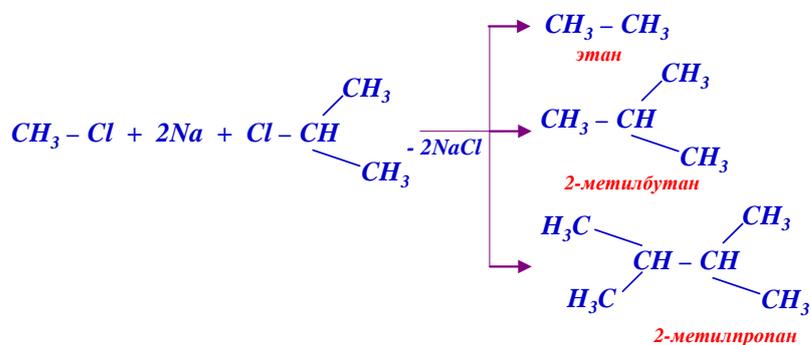
The **Kolbe** electrolysis or **Kolbe** reaction is an organic reaction named after **Hermann Kolbe**. The **Kolbe** reaction is formally a decarboxylative dimerisation of two carboxylic acids (or carboxylate ions).

The **Wurtz** reaction, named after **Charles Adolphe Wurtz**, is a coupling reaction in organic chemistry, organometallic chemistry and recently inorganic main group polymers, whereby two alkyl halides are reacted with sodium metal in dry ether solution to form a higher alkane. In this reaction alkyl halides are treated with sodium metal in dry ethereal (free from moisture) solution to produce higher alkanes and it is also used for the preparation of higher alkanes containing even number of carbon atoms.



Вюрц реакциясида радикалларнинг икки марта узайиши амалга ошади

Масалан, хлорметан ва 2-хлорпропанни Вюрц реакцияси шароитида таъсирлашувидан, куйидаги бирикмаларни олишимиз мумкин:



2.5 Алканларни қўлланиши

Тўйинган углеводородлар инсон ҳаёти ва фаолиятининг турли соҳаларида кенг қўлланилади:

- газ ҳолатидаги (метан ва пропан-бутан аралашмаси) алканлар ёқилғи сифатида фойдаланилади;
- суюқ углеводородлар ички ёнув двигателлари ва космик ракеталар ёқилғиларининг асосий улушини ташкил этади ҳамда эритувчилар сифатида ишлатилади;
- вазелин мойи (суюқ ва углерод атомлари сони 15 тагача бўлган углеводородлар аралашмаси) - хидсиз, таъмсиз, шаффоф суюқлик, тиббиётда, парфюмерияда ва косметикада фойдаланилади;



- вазелин (суюқ ва углерод атомлари сони 25 тагача бўлган углеводородлар аралашмаси) - тиббиётда суртма воситалар (мазь) тайёрлашда фойдаланилади;

The *organic compounds* known as alkanes are used primarily as fuels, but their derivatives can be found in paints, plastics, cosmetics, cleaners and pharmaceuticals. The simplest alkanes are propane, methane, butane and ethane.

- парафин ($C_{19} - C_{35}$ таркибли қаттиқ алканлар аралашмаси) - оқ рангдаги, хидсиз ва таъмсиз ($T_{\text{суюк.}} 50 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$) - шам тайёрлашда, гугурт ва кадоқлаш қоғозлари ишлаб чиқаришда, тиббиётда иссиқлик муолажаларида фойдаланилади. Органик кислоталар ва спиртлар, ювувчи воситалар ва сирт фаол моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.
- ўрта молекулар массали нормал тузилишли тўйинган углеводородлар нефтдан оксилларни микробиологик синтез қилишда ютувчи субстрат сифатида фойдаланилади;
- алканларнинг галогенли ҳосилалари катта аҳамиятга эга бўлиб, эритувчилар, совутувчи воситалар сифатида фойдаланилади ва синтезларда дастлабки хом ашё сифатида ишлатилади;
- замонавий нефткимёсаноатида тўйинган углеводородлар турли органик бирикмалар олишда, пластмасса, каучуклар, синтетик тола, ювиш воситалари ва бошқа кўплаб моддалар ишлаб чиқаришда ярим тайёр маҳсулот сифатида фойдаланилади.

2.6. "Алканлар" мавзуси бўйича топшириқлар ечиш

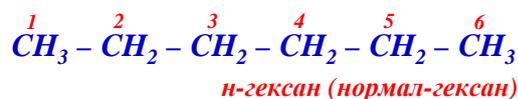
Алканларнинг номенклатураси, тузилиши ва изомерияси

1-Топшириқ. Гексаннинг барча изомерларни тузилиш формулаларини ёзинг ва **IUPAC** номенклатураси бўйича номланг.

Жавоб. 1. Барча углерод атомлари бирламчи ва иккиламчи бўлган, олти углеродли занжир тузамиз ва углеродларни рақамлаймиз:



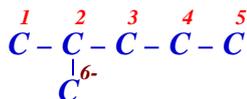
Углерод атомларининг эркин валентликларини водород атомлари билан тўлдирамиз, бунда углерод атомлари тўртта боғ ҳосил қилсин:



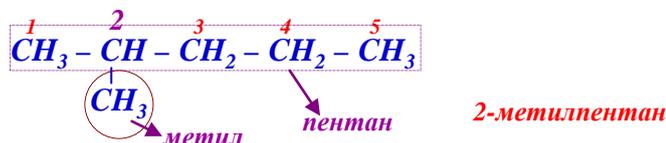
Чизиқли тузилишга эга бўлган бундай углеводородлар нормал углеводородлар дейилади.

Алканлар - тўйинган углеводородлар, умумий формуласи C_nH_{2n+2} , бу ерда n - бутун сон

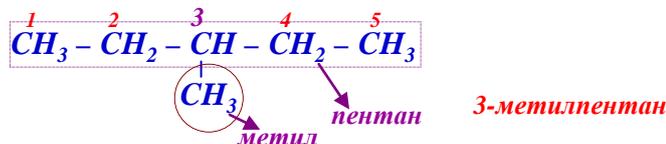
2. Бешта углероддан иборат занжир тузамиз, олтинчи углерод атомини эса иккинчи углерод билан боғлаймиз:



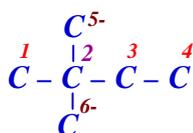
Углероднинг тўрт валентли эканлигини билган ҳолда зарурий водородлар билан тўйинтирамиз:



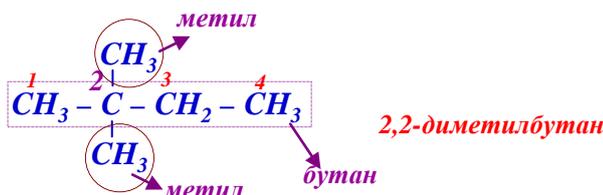
3. Метил гуруҳини учинчи углерод атомига кўчирамиз ва **3-метилпентан**ни ҳосил қиламиз:



4. Тўртта углерод атомидан иборат занжир қолдирамиз, асосий занжирга крмай қолган икки углерод атомини, узун занжирнинг иккинчи углероди билан боғлаймиз:

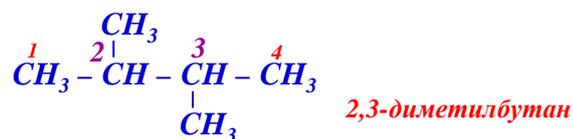


Водородлар билан тўйинтирамиз:



5. Метил гуруҳларидан бирини асосий занжирдаги учинчи углерод атомига кўчирамиз, валентлик қоидасига амал қилиб водород атомлари билан тўйинтирамиз ва 2,3-диметилбутанни ҳосил қиламиз:

Радикал - углеводород молекуласидан водородни тортиб олиш натижасида ҳосил бўлувчи фаол заррача



Гександа олтига тузилиш изомерлари бор ва улар углерод скелетининг тузилиши билан фарқ қилади.

Алканлар учун углерод скелети изомерияси хос!

2-Топшириқ. Углерод атомлари 6 та бўлган алканлар (тўйинган углеводородлар)нинг структура формулаларини ёзинг ва систематик номенклатурада номланг.

3-Топшириқ. C_6H_{14} таркиби алканларнинг тузилиш формулаларин ёзинг ва IUPAC номенклатураси бўйича номланг.

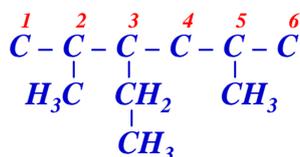
2- ва 3-топшириқлар 1-топшириқ ечими билан бир хил бўлиб, саволнинг қўйилиш тартиби билан фарқ қилади.

4-Топшириқ. 2,5-диметил-3-этилгексаннинг структура формуласини ёзинг.

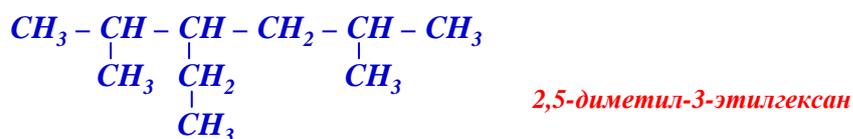
Жавоб. 1.2,5-диметил-3-этилгександа асос углерод занжири гександан иборат бўлгани учун олти углеродли занжир тузамиз ва рақамлаймиз:



2. 2- ва 5-углерод атомларига метил радикаларини, 3-углерод атомига эса этил радикалини боғлаймиз:



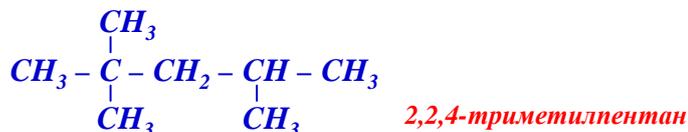
3. Асосий занжир углерод атомларини водородлар билан тўйинтирамиз:



Эмпирик (тривиал) тарихий номенклатура бирикмаларнинг нималардан олинганлиги, хоссалари ва хусусиятларига қараб берилган номлар: метан, этан, ацетон, вино кислота, олма кислотта.

5-Топшириқ. 2,2,4-триметилпентан алканидаги бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи углерод атомларини кўрсатинг.

Жавоб.1. Дастлаб 4-топшириқ жавобларига мос равишда 2,2,4-триметилпентаннинг тузилиш формуласини ёзамиз:



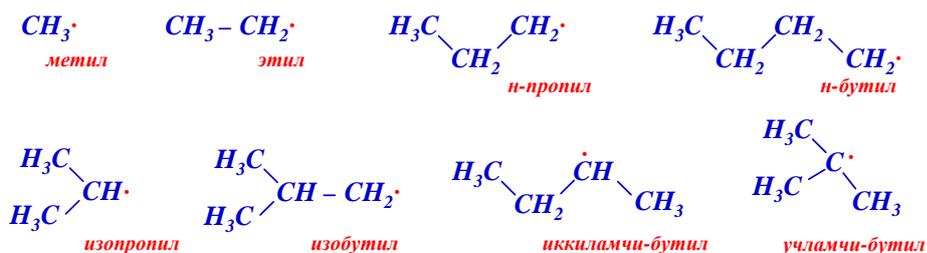
2. Бизга маълум бўлганидек, органик молекулада углерод атоми боғланган углеродлар сонига қараб бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи углерод атомларига фарқланади:



Геометрик шакллардан ҳам кўринадики, 2,2,4-триметилпентан молекуласида 5 та бирламчи, биттадан иккиламчи, учламчи ва тўртламчи углерод атомлари мавжуд.

6-Топшириқ. Алкил тушунчасини изоҳланг. $C_1 - C_4$ алкилларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.

Жавоб. Органик бирикмаларнинг номенклатураси нуқтаи назаридан қараганда алкил - бу органик молекуладан битта водородни чиқариб ташлаш натижасида ҳосил бўлувчи қолдиқдир. Алкил номи алкан номидаги «-ан» қўшимчани «-ил» қўшимча билан алмаштириб ҳосил қилинади:



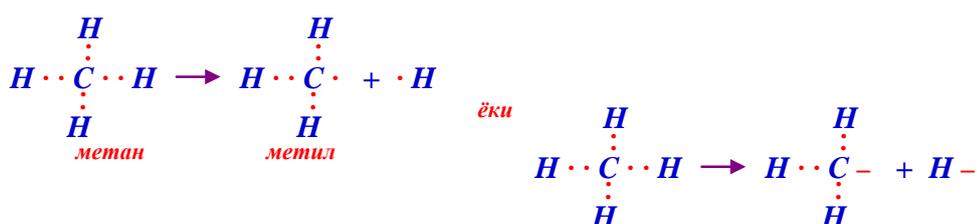
Рационал номенклатура - гомолоик қаторнинг дастлабки вакили (альдегид ва карбон кислоталардан ташқари - уларда иккинчи вакили) асоси қилиниб қолган ўринбосарлар унинг ҳосиласи дею қаралади: триметилметан, триметилэтилен, диметилацетилен, триметилкарбинол, сирка альдегиди, диметилкетон, мой кислота.

Органик бирикманинг **систематик** номи аниқ қонуниятлар асосида тузилади.

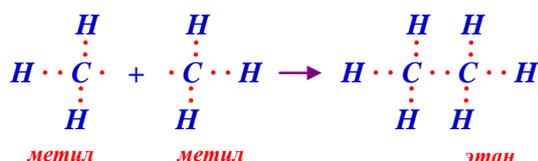
Алкан молекуласининг бир водороди кам, бир валентли қолдиғини *алкил* дейиш мумкин

7-Топшириқ. Симметрик алканларни $R - R$, носимметрик алканларни эса $R - R'$ умумий формулалар билан ифодалаш мумкин. Шунга мувофиқ: а) этан, б) пропан, в) бутан углеводородлари қайси икки радикаллардан ташкил топади.

Жавоб. Эркин валентликлар оддатда нуқта ёки чизикча билан тасвирланади. Масалан, метан молекуласидан бир водород атомини тортиб, қуйидаги тузилишли метил радикали ҳосил қиланади:

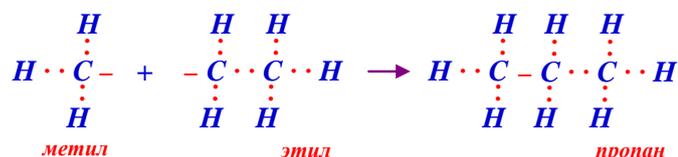


Икки радикалларнинг ўзаро яқинлашувчидан ҳар бир алкилдаги эркин электронлар умумлашади ва янги $C - C$ ковалент боғ ҳосил бўлади:

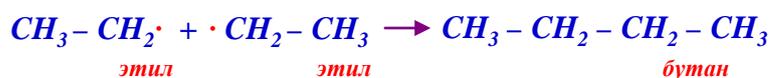


Икки метил радикалларининг бирикишидан этан ҳосил бўлади.

Демак, метил- ва этил- радикаллари бирикишидан пропан ҳосил қилиш мумкин:



Икки этил радикалларидадан бутан ҳосил бўлади:



Бутан шунингдек метил ва пропил радикалларидадан ҳам ҳосил қилиниши мумкин:

Алкил - углеводород молекуласидан битта водородни тортиб олиш натижасида ҳосил бўлувчи қодик.

3-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни тузилиш формулаларини ёзинг: 2,2,3-триметилгексан; 2,4-диметил-3-изопропилгептан, 2-нитропропан, тетрахлорметан.

4-Топшириқ. C_5H_{12} таркибли углеводородларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва систематик номенклатура бўйича номланг. Алканлар учун изомериянинг қайси тури характерли? Ёзган тузилиш формулаларда иккиламчи ва учламчи углерод атомларини белгиланг, агар бўлса.

5-Топшириқ. Қайси икки алкиллардан: а) 2-метилбутан, б) 2,3-диметилбутан ҳосил қилиш мумкин.

6-Топшириқ. Қуйидаги алкилларни тузилиш формулаларини ёзинг: а) метил, б) этил; в) *изо*-пропил, г) *иккламчи*-бутил, д) *изо*-бутил, е) *учламчи*-бутил.

7-Топшириқ. Алканлардаги $C-C$ и $C-H\sigma$ - боғлар қайси параметрлар билан характерланади? (йўналганлик, кутбланганлик, кутблана олишлик, $C-C$ боғ атрофида атомларнинг эркин айлана олишлиги).

Алканларнинг кимёвий хоссалари

1-Топшириқ. Берилган шароитларда *n*-бутан қуйидаги моддалар билан таъсирлашади. Реакцияларини ёзинг. Юлдузча билан белгиланган реакциялар учун механизмларни тушунтиринг:

- а) H_2SO_4 (конц.), $20^\circ C$; б) HNO_3 (конц.), $20^\circ C$;
 в) Na $20^\circ C$; г) Br_2 коронғуда, $20^\circ C$;
 д*) Br_2 ёруғда $20^\circ C$; е) $KMnO_4$, H_2O , $20^\circ C$;
 ж*) HNO_3 (суюқ.), $140^\circ C$, босим; з) O_2 , аланга;
 и) HBr ; к) $SO_2 + Cl_2$, ёруғлик, $20^\circ C$; л) J_2 , нур, $20^\circ C$.

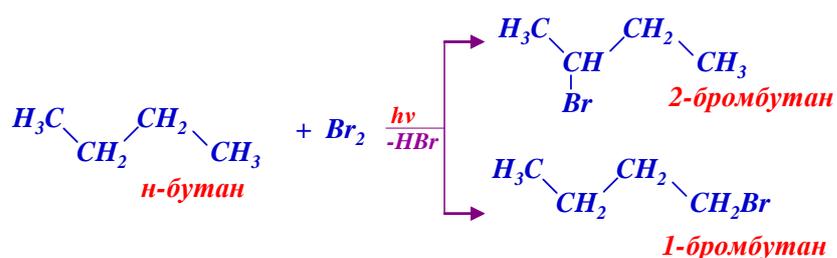
Жавоб. Тўйинган углеводородлароддий хароратларда кислоталар, ишқорлар ва оксидловчилар таъсирига барқарор.

<i>моно-</i> <i>битта</i>	<i>ди-</i> <i>иккита</i>	<i>три-</i> <i>учта</i>	<i>тетра-</i> <i>тўртта</i>	<i>пента-</i> <i>бешта</i>	<i>гекса-</i> <i>олтита</i>
	<i>моноэтаноламин</i>		<i>диэтилкарбинол</i>	<i>триметилметан</i>	<i>.....</i>

Бутан қуйидаги бирикмалар билан *таъсирлашмайди*: хона ҳароратида конц. сульфат (а) ва азот (б) кислоталар билан; натрий (в) билан; бром билан коронғуда (г); калий перманганат эритмаси билан (е); водород бромид билан (и).

Йод билан ёруғликда (л) реакция амалга ошади, лекин қайтар реакция тезлиги тўғри реакция тезлигидан юқори, шунинг учун мувозанат дастлабки хом ашёлар ҳосил бўлиши томонга кучли силжиган.

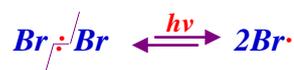
(д) реакция бўйича н-бутаннинг таъсирлашуви қуйидагича амалга ошади.



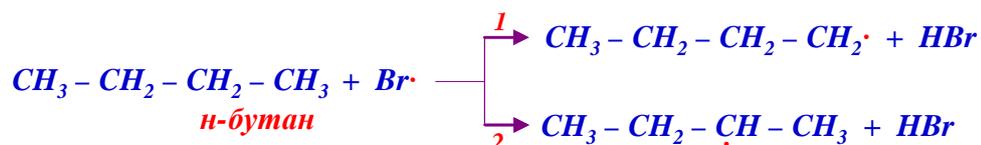
Реакция маҳсулотлари иккита 1-бромбутан ва 2-бромбутан ҳисобланади.

Бу реакция механизмини S_R (радикал ўрин олиш) таҳлил қиламиз.

1-босқич - *занжирнинг бошланиши* (радикал - ташқил электрон булутида жуфтлашмаган электрон бўлган заррача ҳосил бўлиши). Ёруғлик энергияси таъсирида $\text{Br} : \text{Br}$ молекуласидаги боғнинг гомолитик узилиши амалга ошади ва жуфтлашмаган электронларга эга бўлган икки эркин радикаллар $\text{Br}\cdot$ ҳосил бўлади.



1-босқич - *занжирнинг узайиши*. Бром атоми ташқи электрон булутида 7 та валент электронлар бўлиб, биттаси жуфтлашмаган:



Агар бром атоми (бром радикали) нормал-бутан молекуласига яқинлашиб, унинг жуфтлашмаган электрони бирламчи углерод атомидаги

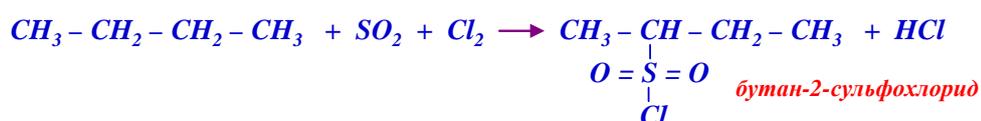
Галогенлаш реакцияси - молекулага галоген атом (фтор, хлор, бром, йод)ларидан бир ёки бир нечтасини киритиши

Галогенлаш каби алканларни нитролаш эркин радикал реакция бўлсада, ундан фарқ қилиб, занжирли механизм эмас. Нитроалкан ҳосил бўлиш босқичида янги радикал ҳосил бўлмайди.

з)-топшириқ, мўл миқдор кислород иштирокида бутан тўлиқ ёнади ва карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади. Бу реакцияда катта иссиқлик ажаралади ва бутан ёқилғи сифатида фойдаланиши мумкин:



к)-топшириқ, сульфохлорлаш реакцияси танловчан амалга ошади, реакция иккиламчи водород атомлари ҳисобига боради, жараённинг асосий маҳсулоти 2-бутансульфохлорид ҳосил бўлади:



2-Топшириқ. Метаннинг хлор билан таъсирлашуви хона ҳароратида ёруғликда ёки қиздириш билан амалга ошади:

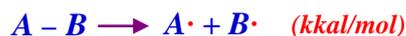


Фтор билан бу шароитларда реакция портлаш билан боради. Шунинг учун бу реакцияни амалга оширишда метан ва фтор аралашмаси мўл миқдор азот билан аралаштирилади ва мис тўрли реакторларда олиб борилади. Нима учун, тушунтиринг.

Жавоб. Реакция иссиқлигини ҳисоблашда 2.2-жадвал маълумотларидан фойдаланамиз.

2.2-жадвал

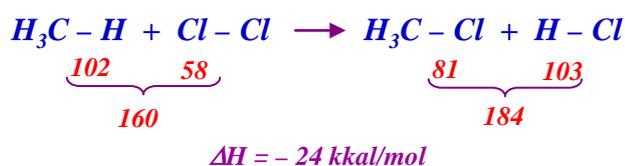
Боғларнинг диссоциацияланиш энергияси



$H - H$	104			$H_3C - H$	102
$H - F$	135	$F - F$	37	$H_3C - F$	108
$H - Cl$	103	$Cl - Cl$	58	$H_3C - Cl$	81
$H - Br$	87	$Br - Br$	46	$H_3C - Br$	65
$H - I$	71	$I - I$	36	$H_3C - I$	53

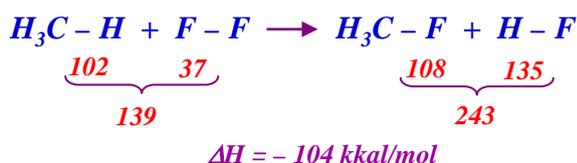
Сульфохлорлаш реакцияси - молекула таркибига сульфохлор- SO_2Cl_2 - гуруҳини киритиши ($SO_2 + Cl_2$ таъсир эттирилади)

Метандаги $C - H$ боғ узилиши учун 102 kkal , $Cl - Cl$ боғ учун 52 kkal энергия сарфланади, яъни метанни хлорлаш учун 160 kkal энергия сарфланади:



Хлорметандаги $C - Cl$ боғ ҳосил бўлишидан 81 kkal , $H - Cl$ боғ ҳосил бўлишида эса 103 kkal энергия ажралади. Умумий ажралувчи энергия 184 kkal . Реакциянинг иссиқлик эффекти $+24 \text{ kkal}$ га тенг. Метанни хлорлашда 24 kkal иссиқлик ажралади.

Шунга мос равишда метанни фторлашдаги иссиқлик эффектини ҳам ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бунда иссиқлик эффекти 104 kkal га тенг эканлиги кўринади, ажралувчи иссиқлик дастлабки молекуладаги боғ энергиясидан анча кўп, шунинг учун ҳам метандан углерод ҳосил қилиб бўлиб, реакция портлаш билан шиддатли боради:



Хулосалар: метанни хлорлаш ва фторлаш реакциялари - экзотеримик - иссиқлик ажралиши билан боради. Метанни хлорлашда 24 kkal иссиқлик, фторлашдан эса 104 kkal иссиқлик ажралади. Бу энергия барча $C - H$ боғларнинг узилиши учун етарли бўлади. Эркин фтор метан молекуласини крекингига сабаб бўлиб, углерод ва водород фторид ажралади.



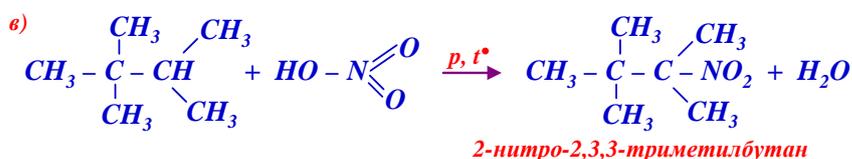
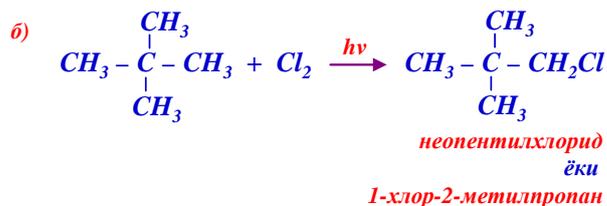
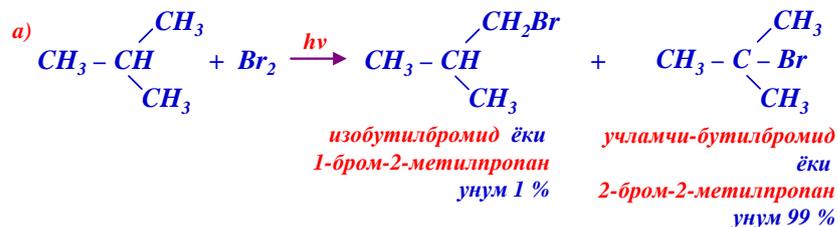
Мис тўрлар, миснинг иссиқлик сиғими юқорилиги сабаб реакция аралашманинг ҳароратини пасайтиради ва метаннинг концентрацияси азот билан пасайиши туфайли портлашнинг олдини олади.

3-Топшириқ. Реакция маҳсулотларини ёзинг ва уларни номланг

Сульфоланиш реакцияси - молекула таркибига сульфо- SO_3H - гуруҳини киритиши (молекулада $C - S$ боғ бўлиши шарт).

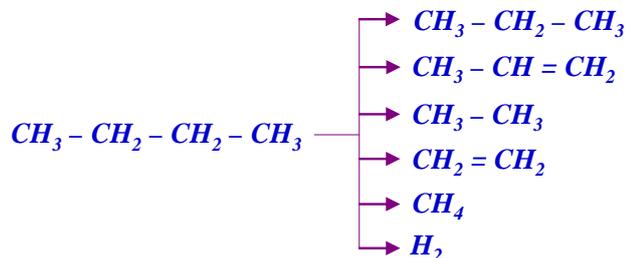


Жавоб.

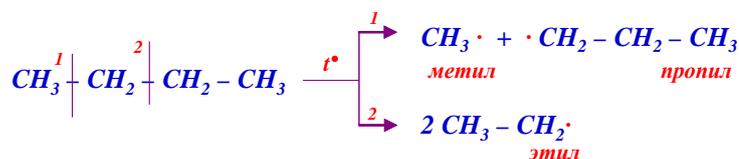


4-Топшириқ. н-Бутанни термик крекингида амалга ошувчи реакцияларни ёзинг.

Жавоб. Бутанни крекиглаш схемаси умумий қуйидагича бўлиши мумкин:



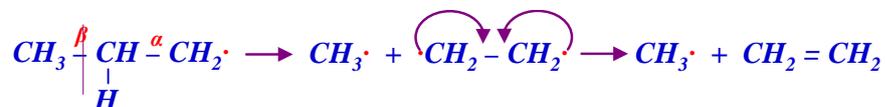
Крекинг маҳсулотлари ҳосил бўлишини таҳлил қиламиз. Масалан: Юқори хароратларда бутан молекуласида C – C боғ узилишидан қуйидаги радикаллар ҳосил бўлади:



Крекинг харорат таъсирида юқори алкан молекуласидаги углерод - углерод боғнинг кўпроқ фойдаланиладиган қуйи углеводород молекулаларига парчаланиши

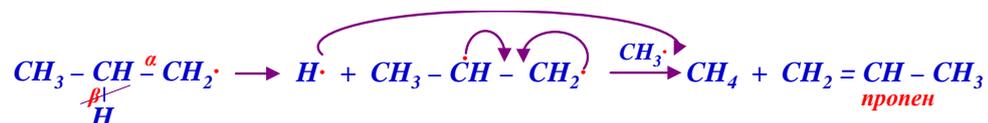
Ҳосил бўлувчи радикаллар яна термик ўзгаришларга учрайди (пропил радикали мисолида кўриб чиқилган):

1. β_{C-C} - боғ бўйича парчаланиш. α -боғлар жуфтлаш-маган электрон сақловчи углерод атомида учта; β_{C-C} - боғлар, жуфтлашмаган углерод атомига кўшни углерод-углерод боғ атомларидир:



Пропил радикалидаги β_{C-C} - боғнинг парчаланишидан (пропилда битта β_{C-C} - боғ бор) метил радикали ҳамда икки жуфтлашмаган электронли углерод атомларининг (би радикал), қўшилишидан кўшбоғли этилен молекуласи ҳосил бўлади.

2. β_{C-H} - боғ бўйича парчаланиш. β_{C-H} - боғ жуфтлашма-ган электрон сақловчи углерод атомига кўшни углерод атомидаги углерод - водород боғлар.



Пропил радикалидаги β_{C-H} - боғнинг парчаланиш (пропилда 2 та β_{C-H} - боғ бор) водород атоми ва учта углерод атоми ҳамда иккита жуфтлашмаган электронли - бирадикал, уларнинг қўшилишидан кўшбоғли бирикма ҳосил бўлади. Водород атоми реакцион аралашмадаги радикалларнинг бири билан бирикади ва метан ҳосил қилади.

Диспропорционирлаш деб, радикалларнинг бирида водород атоми ажралиши билан β_{C-H} - боғузулиши кузатилиб, икки радикалнинг таъсирлашишидан алкен ҳосил бўлишига айтилади. Бунда иккинчи радикал ажралган водородни бириктириб олади ва алканга ўтади. Этил, пропил ва иккиламчи-бутил радикалларининг диспропорционирланишидан қуйидаги углеводородлар ҳосил бўлади:

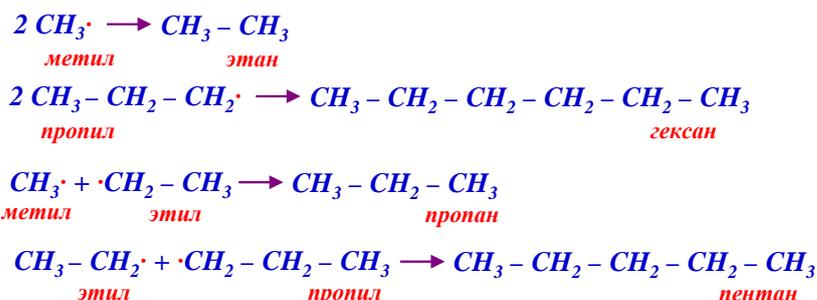


3. Рекомбинация (икки радикалнинг бирлашиши). Радикалларнинг рекомбинациясида жуфтлашмаган электрон-лар умумлашади ва янги C – C- боғ ҳосил бўлади, углерод занжири узаяди.

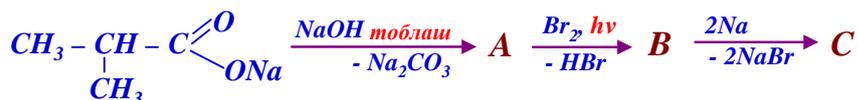


Бутанни крекингида водород, қуйи алкан (метан, этан, пропан) ва алкенлар (этилен, пропилен ва б.)дан иборат мураккаб аралашма ҳосил бўлади.

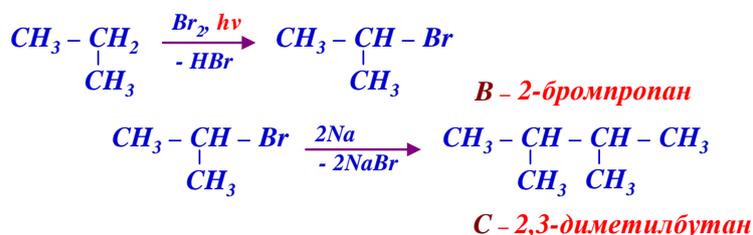
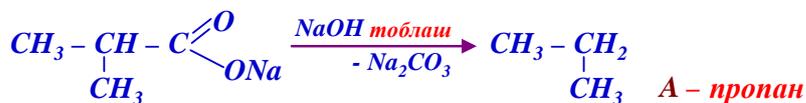
Масалан:



5-Топшириқ. Қуйидаги кетма-кетликда ҳосил бўлувчи бирикмаларни тузилишини ёзинг ва номланг:



Жавоб.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Алканлар учун қандай реакциялар хос? Улар қандай шароитларда амала оширилади?

Декарбоксиллаш - карбон кислотадан (R - COOH) карбоксил гуруҳи (-COO)ни чиқариш.

2-Топшириқ. Асосий углерод занжирида углерод атомлари бешта бўлган барча алканларнинг тузилиш формулаларини ёзинг. Уларни **ИЮПАК** номенклатурасида номланг. Исталган бир изомерни моноклорлаш реакция механизмини тушунтиринг.

3-Топшириқ. 2-метилбутанни термик крекинглашдан қандай бирикмалар ҳосил бўлади? Исталган бир радикалнинг қуйидаги йўналишлар бўйича ўзгариш схемасини тузинг: а) β - парчаланиш; б) диспропорционаланиш; в) димерланиш (рекомбинация).

4-Топшириқ. Қуйидаги углеводородлар учун Коновалов реакция схемасини ёзинг: а) этан; б) 2-метилбутан. Қайси углеводород осонроқ реакцияга киришади. Жавобингизни изоҳланг.

5-Топшириқ. 2-метилбутанни сулфохлорлаш ва суяқ фазада нитролаш реакцияларини ёзинг.

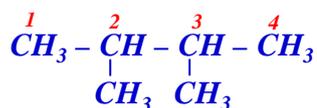
6-Топшириқ. Бутандан 2-хлорбутан ҳосил бўлиш механизмини тушунтиринг.

7-Топшириқ. Мўл миқдор кислород иштирокида гептан тўлиқ ёнишидан қандай моддалар ҳосил бўлади?

Алканларнинг олиниш усуллари

1-Топшириқ. 2,3-диметилбутанни 3,4,6 ва 7 углерод атоми сақлаган бирикмалардан синтез қилиш усуллари таклиф қилинг.

Жавоб. Дастлаб 2,3-диметилбутаннинг тузилиш формуласини ёзамиз:

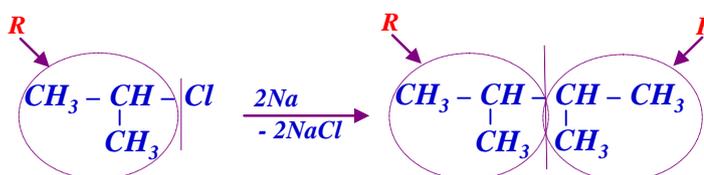


Бу углеводород молекуласида олтига углерод атомлари бор.

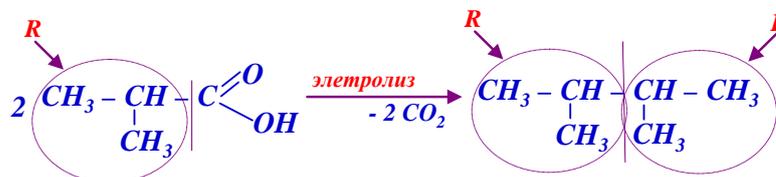
Учта углерод атоми сақлаган дастлабки хом ашё олиш учун, дастлабки хом ашё молекуласидаги углерод атомлари сони икки каррага узаювчи **R – R** **Вюрц** реакцияси танлаймиз.

3 та углерод атоми бўлган изопропилхлориддан **Вюрц** усулида олиш:

Вюрц реакцияси - углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига натрий металл таъсирида алканлар олиш



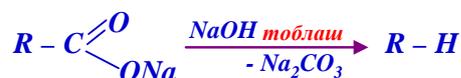
Тўртта углерод атоми сақлаган изомой (2-метилпропион) кислотадан **Кольбе** усулида электролиз орқали олиш мумкин:



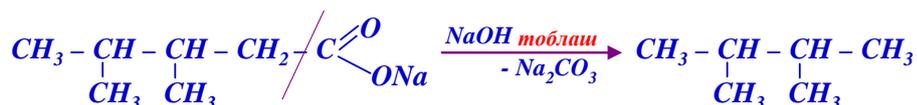
Олти углерод атоми сақлаган алканни, олти углерод атомли дастлабки хом ашёдан олиш учун алкен ёки алкинларга водороднинг бирикиш реакциясини танлаймиз: Масалан, тетраметилэтилен (2,3-диметилбутен-2)ни гибрирлаш:



Еттита углерод атоми бўлган дастлабки хом ашёдан олти углерод атомли алкан олиш учун карбон кислота тузларини ишқорлар билан тоблаш усули мос келади, бунда карбоксил гурухининг декарбоксилланиши натижасида углерод скелети биттага камаяди:



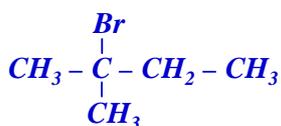
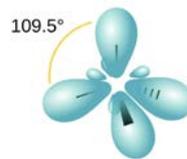
Етти углерод атомли 3,4-диметилпентан кислота натрийли тузини натрий ишқори иштирокида тоблаш куйидаги схема бўйича амалага ошади:



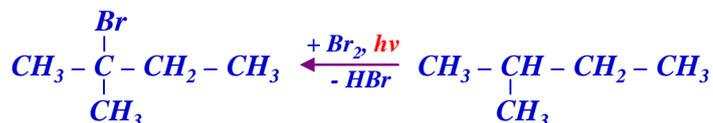
2-Топшириқ. Карбон кислотани тузи ишқор иштирокида қиздириб ҳосил қилинадиган, бромланишидан 2-бром-2-метилбутан ҳосил қиладиган C_5H_{12} таркибли углеводороднинг тузилишини аниқланг. Реакция схемаларини ёзинг.

Кольбе реакцияси - карбон кислоталарни электролизи
Фишер-Тропи реакцияси - углерод-(II)-оксиди ва водородни катализатор иштирокида алканлар аралашмаси ҳосил қилиб таъсирлашаши

Жавоб.1. Водород атоми бром билан алмашинувчи алканларни бромлашдаги ўрин олиш реакцияси орқали алканнинг тузилишини аниқлаб оламиз. Бунинг учун эса дастлаб 2-бром-2-метилбутан тузилишини ёзамиз:



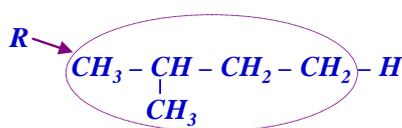
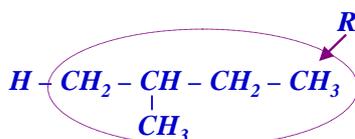
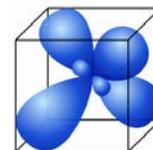
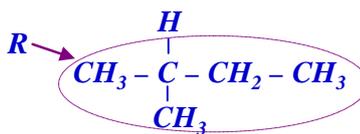
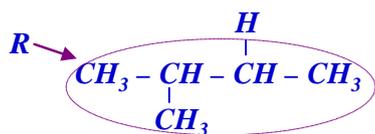
2-бром-2-метилбутан ҳосил қилиш учун дастлабки C_5H_{12} таркибли биргина алкан 2-метилбутан ҳисобланади:



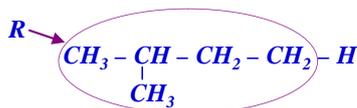
Алкан, қуйидаги умумий схема бўйича карбон кислотани тузи ишқор иштирокида қиздириб ҳосил қилинади:



Мос равишда C_5H_{12} таркибли углеводород $\text{R} - \text{H}$ шаклида қабул қилиниши керак. Бунда бир неча вариантлар бор:



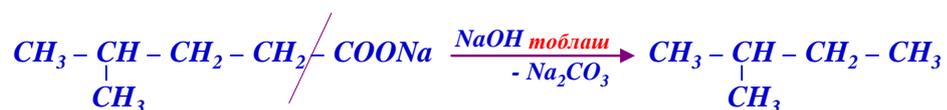
Ва биз энг оддийсини қабул қиламиз:



$-\text{H}$ ни $-\text{COOH}$ гуруҳига алмаштириб, изовалериан (4-метилпентан)кислота эканлигини аниқлаймиз.

Демак, топшириқда берилган 2-метилбутан углеводородини изовалериан кислота натрийли тузини ишқор билан тоблаш орқали қуйидаги схема бўйича синтез қилинади:

Вюрц реакциясида углеводород занжири икки марта узаяди. Декарбоксиллаш реакциясида дастлабки хом ашёдаги углерод атомлари биттага камаяди.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Коновалов реакцияси бўйича C_5H_{12} таркибли углеводород учламчи нитрохосила ҳосил қилади. Углеводороднинг тузилишини аниқланг. Бу алканни қайси карбон кислота тузларидан олиш мумкин?

2-Топшириқ. Вюрц реакцияси бўйича гексан синтез қилиш схемасини ёзинг. Гексанни суюқ фазада нитролашдан қандай бирикмалар ҳосил бўлади?

3-Топшириқ. Қуйидаги галогеналканларга натрий металли таъсиридан қандай бирикмалар ҳосил бўлади: а) изобутил йодид; б) 1-бромпропан; в) 2-бромпропан; г) 2-бромбутан; д) 1-йод-2-метилбутан?

4-Топшириқ. Қуйидаги аралашмаларга натрий металли таъсиридан қандай бирикмалар ҳосил бўлади: а) метил йодид ва этил йодид; б) этил бромид ва изопропил бромид; в) 1-йод-2-метилпропан ва йодэтан; г) 1-йод-2,2-диметилпропан ва 1-йод-2,3-диметилбутан?

5-Топшириқ. Вюрц реакцияси бўйича қуйидаги алканларни синтез қилиш схемаларини ёзинг: а) 2,5-диметилгексан; б) 2,7-диметилоктан; в) 2,2,5,5-тетраметил-гексан.

6-Топшириқ. Қуйидаги тузларнинг натрий металли билан қиздирилишидан ҳосил бўладиган алканларни номланг: а) CH_3CH_2COONa ; б) $(CH_3)_2CHCOONa$; в) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)COONa$?

7-Топшириқ. Кольбе синтези бўйича қайси моддалардан а) бутан; б) 2,3-диметилбутан; в) гексан олиш мумкин?

8-Топшириқ. Қуйидаги бирикмалардан бутан олиш реакция схемаларини ёзинг: а) этил хлорид; б) пропан кислота; в) пентан кислота.

9-Топшириқ. Қуйидаги ўтишларни қандай реакциялар орқали амалга ошириш мумкин: а) пропан→гексан; б) пропан кислота→этан; в) $(CH_3)_3CCOONH \rightarrow 2,2,3,3$ -тетраметилбутан?

10-Топшириқ. $C_{10}H_{22}$ таркибли углеводороднинг тузилишини аниқланг, агар а) карбон кислота тузи ишқор иштирокида қиздириб неопентан (2,2-

диметилпропан) ҳосил қилади; б) $C_{10}H_{22}O_2$ карбон кислота сувли эритмада электролиз қилинишидан ҳосил бўлади. Реакция схемаларини ёзинг.

11-Топшириқ. Ишқор билан товланишидан изобутан, сувли эритмаси электролизидан 2,5-диметилгексан ҳосил бўладиган карбон кислотанинг тузилишини аниқланг.

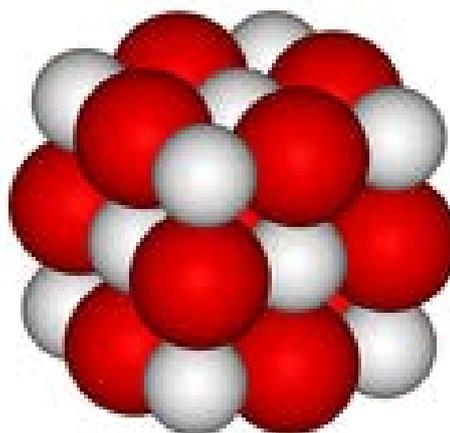


One of the reasons we organic chemists love our discipline is that, besides knowing each molecule has a family, we also know that each one has its own architecture, “personality,” and unique name. You have already learned in Chapters 1–3 about molecular personalities with regard to charge distribution, polarity, and relative acidity or basicity. In this chapter you have now learned how to give unique names to simple molecules using the IUPAC system. You also learned more about the overall shapes of organic molecules, how their shapes can change through bond rotations, and how we can compare the relative energies of those changes using conformational analysis. You now know that the extent of flexibility or rigidity in a molecule has to do with the types of bonds present (single, double, triple), and whether there are rings or bulky groups that inhibit bond rotation. Some organic molecules are very flexible members of the family, such as the molecules in our muscle fibers, while others are very rigid, like the carbon lattice of diamond. Most molecules, however, have both flexible and rigid aspects to their structures. With the knowledge from this chapter, added to other fundamentals you have already learned, you are on your way to developing an understanding of organic chemistry that we hope will be as strong as diamonds, and that you can flex like a muscle when you approach a problem. When you are finished with this chapter’s homework, maybe you can even take a break by resting your mind on the chair conformation of cyclohexane.

CHAPTER

3

Alkenes

PROPERTIES AND SYNTHESIS. ELIMINATION
REACTIONS OF ALKYL HALIDES**АЛКЕНЛАР (олефинлар)**

Алкенлар - ациклик тўйинмаган углеводородлар, углерод атомлари орасида битта қўшбоғ сақлайди, C_nH_{2n} умумий формулага эга бўлган гомологик қатор ҳосил қилади.

3.1 Алкенларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси

Битта қўшбоғли тўйинмаган углеводородларнинг гомологик қатори этен (этилен)дан бошланади. Углерод атомлари тенг бўлган алканларга нисбатан, алкен молекуласида қўшбоғ сақлагани учун иккита водород атоми кам бўлади. Шунинг учун этилен қатор углеводородлар C_nH_{2n} умумий формула билан ифодаланади.

Алкен номи алкан номидаги **-ан** қўшимчани **-ен** қўшимчаси (IUPAC номенклатураси) ёки **-илен** (тривиал номенклатура) билан алмаштириб ҳосил қилинади.

Алкенларни систематик номенклатурада номлаш учун:

1. Қўшбоғ таркибига кирувчи узун (асосий) занжир танлаш керак;

Alkenes are acyclic (branched or unbranched) hydrocarbons having one carbon-to-carbon double bond ($C=C$) and the general molecular formula C_nH_{2n}

2. Ён занжир (асосий занжирга кирмаган ўринбосар)ни ва қўшбоғни ҳолатини кўрсатиш учун узун занжир рақамланади, рақамлаш қўшбоғ яқин томондан амалга оширилади;

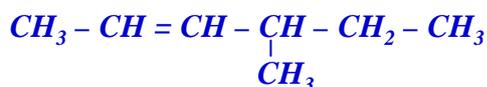
3. Қўшбоғнинг ҳолати уни сақлаган кичик рақамли углерод билан бошланиши;

4. Алкеннинг тўлиқ номини тузиш ва бунинг учун:

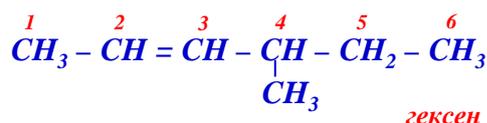
а) ўринбосарларни асосий занжирдаги ҳолатини рақамлар билан кўрсатиш;

б) асосий занжирни мос углеводород номига **-ен** қўшимчасини қўшиб, қўшбоғнинг ҳолатини рақам билан кўрсатиш.

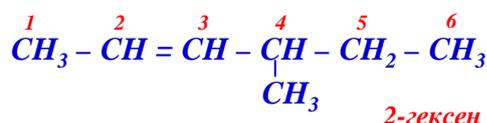
Масалан, қуйида келтирилган алкенни систематик номенклатурада номлаймиз:



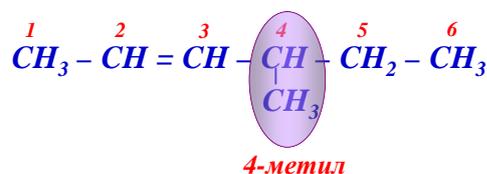
1. Қўшбоғ таркибига кирувчи асосий узун углерод занжирини топамиз ва углерод атомларини рақамлаймиз:



2. Қўшбоғнинг ҳолатини, у бошланган углерод атомидан белгилаймиз - **2-гексен**:



3. Ном аввалида, асосий узун занжирга кирмаган, ўринбосарларнинг ҳолатни кўрсатиб номлаймиз - **4-метил**:



4. Алкеннинг тўлиқ номини келтириб чиқарамиз: **4-метил-2-гексен**.

Ethylene (IUPAC name: ethene) is a hydrocarbon which has the formula C_2H_4 or $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Алкенлар ҳам алканлар каби бир валентли қолдиқлар - радикалларни ҳосил қилиши мумкин. Масалан, этеннинг бир валентли радикали $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot$ - тузилишга эга бўлиб, винил- (этенил-) деб номланади.

Баъзи алкен ва радикалларнинг формуласи ва номланиши қуйидаги жадвалда берилган.

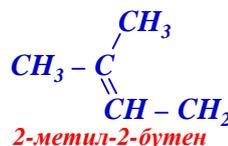
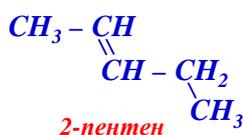
3.1-жадвал

Алкен ва радикалларнинг формуласи ва номланиши

Молекуляр формуласи	Номланиши	Радикал	Радикал номи
C_nH_{2n}	-ен қўшимчаси	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$	-ил қўшимчаси
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	<i>этен</i> (этилен)	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot$	<i>винил (этенил)</i>
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	<i>пропен</i> (пропилен)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot$	<i>аллил</i>
		$\cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	<i>пропенил</i>
		$\text{CH}_2 = \dot{\text{C}} - \text{CH}_3$	<i>изопропенил</i>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	<i>1-бутен</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-бутен</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>1-пентен</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-пентен</i>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-метил-1-бутен</i>		

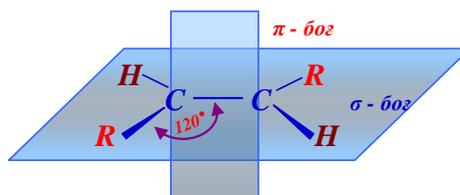
Алкенлар учун изомериянинг тўрт тури хос:

1. 4 ва ундан ортиқ углерод атомлари сақлаган алкенлар учун углерод скелетининг тузилиш изомерияси:



Propene, also known as propylene or methyl ethylene, is an unsaturated organic compound having the chemical formula $\{\displaystyle \{\{C_3H_6\}\}\}$. It has one double bond, and is the second simplest member of the alkene class of hydrocarbons.

Алкенлардаги **цис-** ва **транс-**изомерия кўшбоғдаги ўринбосарларнинг эркин айлана олмаслиги сабабли вужудга келади:



Алкенлардаги геометрик изомериянинг вужудга келиши Алкенлар шуниси билан алканлардан фарқ қилади.

Геометрик изомерларнинг физик-кимёвий хоссалари бир-бирдан кескин фарқ қилади.

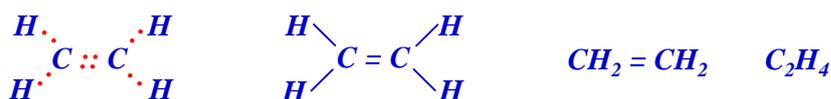
3.2 Алкенларнинг тузилиши

Алкенлар учун **Льюис**нинг тузилиш формулалари углерод атомлари орасидаги кўшбоғни мавжудлигини белгилаш билан фарқланади.

Этан молекуласидан икки водород атоми кам сақлаган этен - C_2H_4 тузилишини кўриб чиқамиз:



Этилен молекуласида 12 та валент электронлар бор: ҳар бир углерод атомида 4 тадан ва ҳар бир водород атомида биттадан. Бу электронлардан 8 таси тўрта водород атомлари билан боғланиш учун 4 та боғловчи электрон жуптлар ҳосил қилиш учун сарфланади. 2 та электрон углерод-углерод боғ ҳосил қилади. Қолган икки электронлар (ҳар бир углерод атомида биттадан) углерод атомлари орасида кўшбоғ ҳосил қилади.



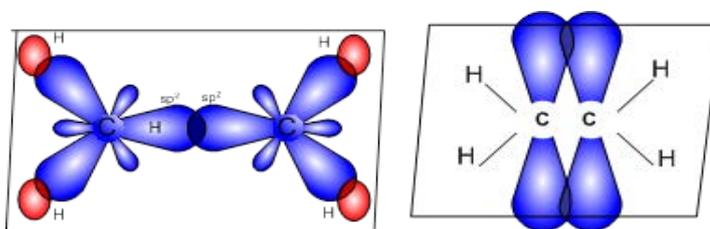
Кўшбоғ - ўзига хос боғ бўлиб, улардан бирининг боғ энергияси камроқ ва алкеннинг юқори реакция фаолликка эга бўлишини таъминлайди.

Polyethylene consumes more than half of the world's ethylene supply. Polyethylene, also called polyethene, is the world's most widely used plastic. It is primarily used to make films in packaging, carrier bags and trash liners. Linear alpha-olefins, produced by oligomerization (formation of short polymers) are used as precursors, detergents, plasticisers, synthetic lubricants, additives, and also as co-monomers in the production of polyethylenes.

Этилен электрон тузилиш моделини атом орбиталларининг гибридланиш назарияси бўйича кўриб чиқамиз:

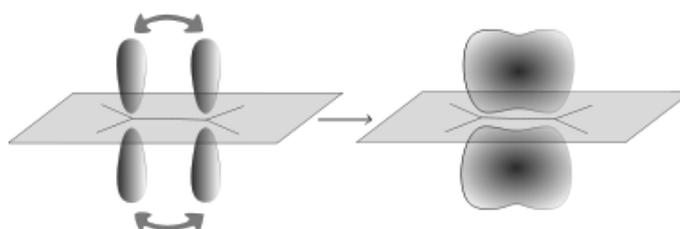
Ҳар бир углерод атоми σ -боғ ҳосил қилиш учун учта sp^2 -гибридланган орбиталларини сарфлайди. Уларнинг иккитаси иккита водород атомлари билан σ -боғ, ҳар бир углерод атомидаги учинчи sp^2 -орбитал C – C боғ ҳосил қилади. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида sp^2 -гибридланган орбиталлар бир - биридан максимал узокликда жойлашади. Бунга ўқлар орасидаги бурчак 120° бўлганида эришилади ва этилен молекуласидаги барча олти атомлар бир текисликда жойлашади.

Ҳар бир углерод атомида тўртинчи гибридланмай қолган p-орбитал бор, σ -боғнинг перпендикуляр текислиги. Уларнинг бир-бирини ён томондан қоплаши натижасида π -боғ ҳосил бўлади.



Этилен молекуласининг тузилиши

Этилен молекуласидаги углерод атомлари орасидаги кўшбоғ 1 та σ -боғ ва 1 та π -боғдан иборат. Электрон булутларни ён томондан бир-бирини тўлик қопламайди, шунинг учун π -боғ σ -боғга нисбатан мустаҳкамлиги камроқ бўлади.



Этилен молекуласида π -боғ ҳосил бўлиш схемаси

Кўшбоғ энергияси 607.1 кДж/моль. Иккита оддий боғлар кўшбоғга нисбатан 92.1 кДж/моль га барқарор:

Major intermediates from the halogenation and hydrohalogenation of ethylene include ethylene dichloride, ethyl chloride and ethylene dibromide. The addition of chlorine entails "oxychlorination," i.e. chlorine itself is not used. Some products derived from this group are polyvinyl chloride, trichloroethylene, perchloroethylene, methyl chloroform, polyvinylidene chloride and copolymers, and ethyl bromide.

$$(329.6 \times 2) - 607.1 = 92.1 \text{ кДж/моль.}$$

Қўшбоғ икки атом ёки атомлар гуруҳни бирикиши билан оддий σ -боғга осон ўтади.

Алканлардан фарқ қилиб, алкенлар учун бирикиш реакциялари хос ва фақат махсус ҳолатларда ўрин олиш реакцияларига киришади.

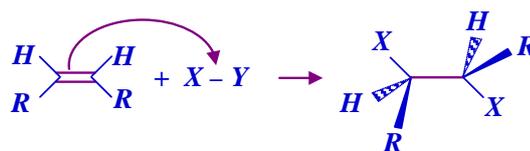
3.3 Алкенларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Физик хоссалари

C_2-C_4 - газлар, C_5-C_{18} -суюқлик, $C_{19} \geq$ каттик моддалар; сувда кам эрийди. цис-Изомерларнинг қайнаш хароратлари транс-изомерларникига нисбатан юқори.

Кимёвий хоссалари

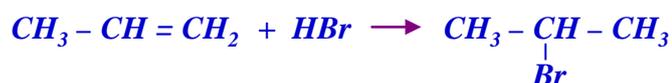
Алкенлар кимёвий жиҳатдан фаол. Уларнинг кимёвий хусусиятлари кўпинча қўшбоғнинг мавжудлиги билан белгиланади. Алкенлар учун бирикиш реакциялари хос. Бирикиш реакциялари қўшбоғдаги π -боғнинг узулиши ва икки янги атом ёки атомлар гуруҳининг тўйинган бирикма ҳосил қилиб бирикиши билан боғлиқ:



Алкенлар учун углерод-углерод боғ узулиши қийин, оддий σ -боғни узиш учун 83 ккал/моль энергия талаб этилса, π -боғ узулишига 63 ккал/моль энергия керак. π -Боғ электронлари σ -боғ электронларига нисбатан боғ ўқидан узокда жойлашган. Кимёвий реакцияларда *мусбат зарядланган заррачалар (электрофиллар)* алкенлар билан таъсирлашувчи фаол реагентлардир.

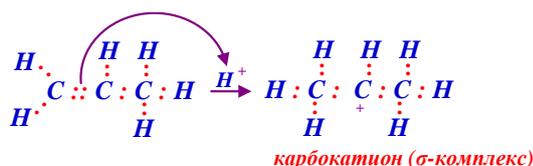
Алкенлар учун электрофил бирикиш реакциялари характерли - масалан, галогенводородларнинг (бизнинг мисолда водородбромид) бирикиш механизми қуйидагича:

Major chemical intermediates from the alkylation with ethylene is ethylbenzene, precursor to styrene. Styrene is used principally in polystyrene for packaging and insulation, as well as in styrene-butadiene rubber for tires and footwear. On a smaller scale, ethyltoluene, ethylanilines, 1,4-hexadiene, and aluminium alkyls. Products of these intermediates include polystyrene, unsaturated polyesters and ethylene-propylene terpolymers.



Бирикиш реакцияси ионлар ҳосил бўлиши орқали амалга ошади.

Водород бромид молекуласидаги ковалент боғ қутбланган: водород атоми қисман мусбат заряд, бром атоми эса қисман манфий зарядга эга. Этилен молекуласига яқинлашганда мусбат зарядланган водород π -боғ электронларини ўзига тортиш билан осонроқ таъсирлашади, галоген водород молекуласидан протон (электрофил сифатида таъсир кўрсатади H^+) ҳолатида ажралади ва бу электронлар воситасида углерод атомларининг бирига янги $\text{C} - \text{H}$ боғ ҳосил қилиб бирикади:



Қўшбоғдаги иккинчи углерод атоми электронини бериши натижасида мусбат зарядга эга бўлади. Ҳосил бўлувчи мусбат заррача карбокатион (σ -комплекс) деб аталади.

Кейинги босқичда карбокатион мусбат зарядланган углерод атомига манфий зарядланган бром иони (бромдаги умумлашмаган электрон жуфти ҳисобидан) бирикади ва янги $\text{C} - \text{Br}$ боғ ҳосил бўлади.

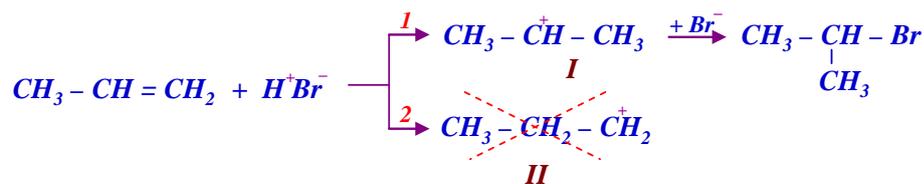


Носимметрик алкенлар ҳолатида электрофил бирикиш реакциялари **Марковников** қоидасига мувофиқ боради: *носимметрик алкенларга галогенводород ёки сувнинг бирикишида, водород қўшбоғдаги углерод атомларидан кўпроқ водород сақлагани (кўпроқ гидрогенлангани) билан боғланади.*

Намуна тариқасида пропенни водород бромид HBr реагенти билан реакциясини кўриб чиқамиз. Водород бромиднинг пропилен билан

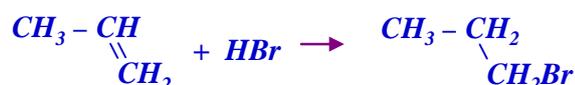
The hydroformylation (oxo reaction) of ethylene results in propionaldehyde, a precursor to propionic acid and n-propyl alcohol.

таъсирлашув реакцияси қуйидаги икки йўналишлардан бири бўйича амалга ошиши мумкин:



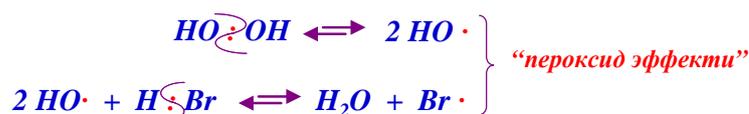
Лекин, иккиламчи карбкатион **I**, бирламчи карбкатионга **II** нисбатан барқарорроқ ва бу билан 1-реакция йўналишида бориши таъминланади. Реакция маҳсулоти 2-бромпропан.

Пероксидлар ёки кислороднинг реакция муҳитга киритилиши реакция йўналишини ўзгартиради:

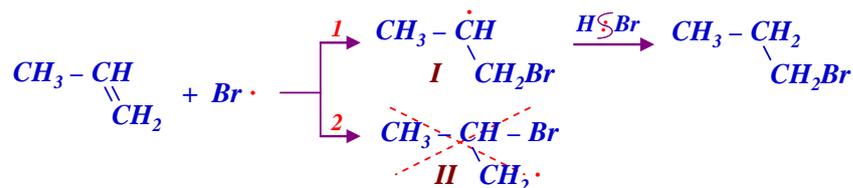


Бу ҳолатда **HBr** алкенга Марковников қоида­сига қарама-қарши бирикади.

Дастлаб пероксид икки радикалга **HO·** парчланади. Ҳосил бўлган **HO·** радикал **HBr** молекуласи билан таъсирлашади, атомар бром (бром радикали) **Br·** ҳосил бўлишини инциатори бўлиб хизмат қилади:



Бром радикали қўшбоғга шундай бирикадики, бунда барқарор бўлган карб­радикал (иккиламчи **I** бирламчига **II** нисбатан барқарор) ҳосил бўлади. **I** радикал **HBr** молекуласи билан таъсирлашади, янги **Br·** радикалига ўтади ва охи­р­ги маҳсулот 1-бромпропан ҳосил бўлади.

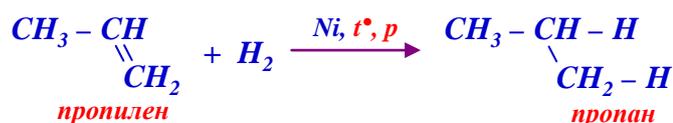


Шундай қилиб, алкенлар учун шароитга боғлиқ ҳолда электрофил (A_E) ёки радикал (A_R) механизмларда амалга ошувчи бирикиш реакциялари хос.

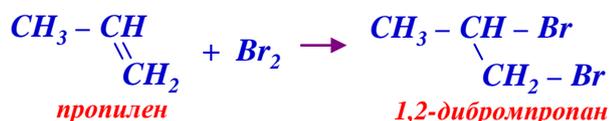
Markovnikov Rule predicts the regiochemistry of HX addition to unsymmetrically substituted alkenes.

Бирикиш жараёнларига шунингдек қуйидаги реакциялар ҳам мисол бўлиши мумкин:

а) каталитик гидриролаш - водороднинг бирикиши:

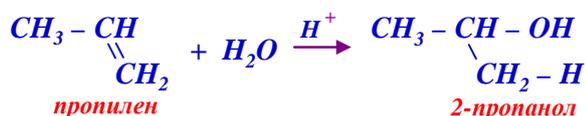


б) галогенлаш - галогеннинг бирикиши:



Алкенлар хлор ва бром билан осон таъсирлашади ҳамда икки қўшни углерод атомларида биттадан галоген атоми сақлаган тўйинган бирикмалар ҳосил бўлади. Бирикиш хона хароратида тез амалга ошади ва алканлардан фарқ қилиб ёруғлик энергияси (ультрабинафша нур) талаб этилмайди.

в) гидротация - сувнинг бирикиши:

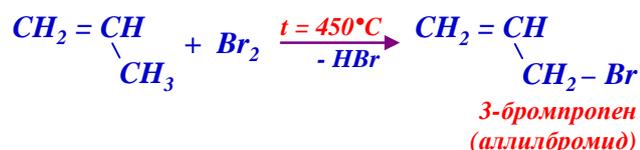


Сув алкенларга кислоталар иштирокида бирикади ва спиртлар ҳосил бўлади. Алкен молекуласи носимметрик бўлганида Марковников қондаси амал қилади.

Радикал ўрин олиш (S_R) реакциялари

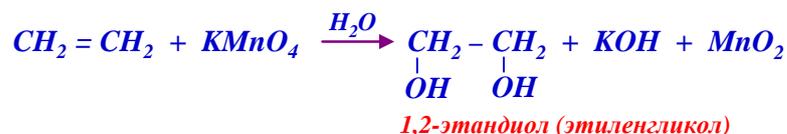
Алкен молекуласида алкил гуруҳи бўлган ҳолатида, улар алканларга хос реакцияларга ҳам киришиши мумкин.

Алкенлардаги радикал ўрин олиш аллил ҳолати (қўшбоғга қўшни углерод) бўйича амалга ошади:

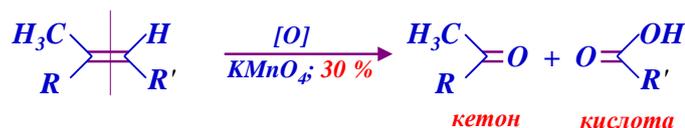


Dimerization to butenes - ethylene is dimerized by hydrovinylation to give n-butenes using processes licensed by Lummus or IFP. The Lummus process produces mixed n-butenes (primarily 2-butenes) while the IFP process produces 1-butene. 1-Butene is used as a comonomer in the production of certain kinds of polyethylene.

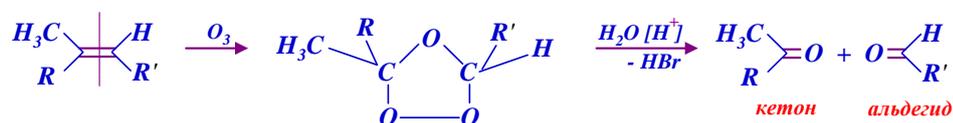
Алкенларни оксидлаш. Алкенларни кучсиз оксидловчи - 1 % KMnO_4 (Вагнер бўйича) билан оксидлаш икки атомли спиртлар ҳосил бўлиши билан амалга ошади:



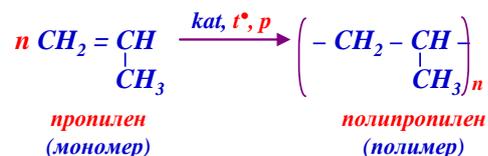
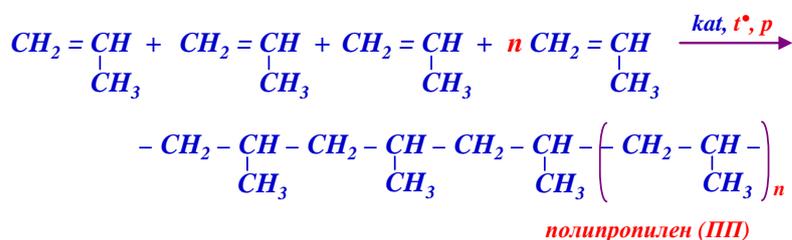
Алкенларни кучли оксидловчилар билан оксидлаш қўшбоғнинг узилиши билан (кетон ва кислота ёки иккита кислота ёки иккита кетон ҳосил бўлиши мумкин) боради.



Алкенларни озонлаш кислород атомини қўшбоғ бўйича бирикиши, озонид ҳосил бўлиши ва унинг сув таъсирида билан парчаланиши билан амалга ошади.



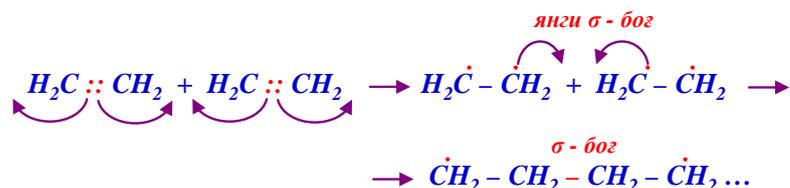
Алкенларни полимерланиши. *Полимерланиш* - кўплаб алкен молекулалари π - боғларини узилиши, янги σ -боғлар ҳосил бўлиши ҳисобига, битта катта молекула ҳосил қилиб кетма-кет боғланиш реакциясидир.



Hydration - ethylene has long represented the major nonfermentative precursor to ethanol. The original method entailed its conversion to diethyl sulfate, followed by hydrolysis. The main method practiced since the mid-1990s is the direct hydration of ethylene catalyzed by solid acid catalysts.

бунда n - полимерланиш даражаси, нечта мономер бирикиб полимер ҳосил бўлишини кўрсатади.

Этилен мисолида π - боғларини узилиши, янги σ -боғлар ҳосил бўлиши - полимерланиш реакциясини кўриб ўтамиз:



Полимерланиш реакцияси икки турга бўлинади - *босқичли* ва *занжирли*.

Босқичли полимерланиш мономер молекулаларини бир бири билан кетма-кет узвийликда боғланиши тушинилади. Бунда полимернинг элементар таркиби мономер таркиби билан мос келади. Одатда бу усули билан ди-, три- ва тетрамерлар олинади. Босқичли полимерланиш занжир полимерланишга нисбатан кам қўлланилади.

Босқичли полимерланиш қуйидаги хусусиятлари билан фарқланади:

- 1) ҳосил бўлувчи оралиқ маҳсулотлар барқарор ва реакция аралашмадан ажратиб олиниши мумкин;
- 2) дастлабки мономер ва реакция маҳсулотининг реакция фаоллиги бир хил бўлади;
- 3) полимер занжирининг ҳар бир ўсиб бориш босқичи юқори фаолланиш энергияси билан амалга ошади;
- 4) босқичли полимерланиш - қайтар жараён.

Занжирли полимерланиш юқори молекулалли бирикмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Жараён шароитига қараб қуйидагиларга фарқланади:

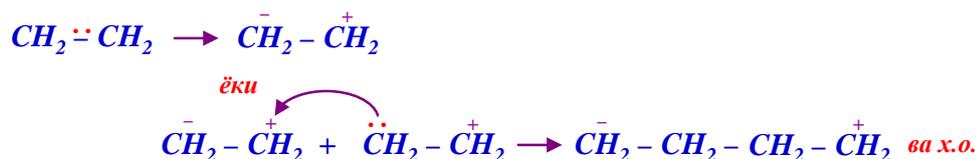
- *радикал занжирли* (занжирли реакция инциаторлари - пероксид ёки гидропероксидлардан фойдаланилади):



An example of a niche use is as an *anesthetic* agent (in an 85% ethylene/15% oxygen ratio). It can also be used to hasten fruit ripening, as well as a welding gas.

Ethylene can be used in production of sulfur mustard gas, a chemical weapon.

• *катион занжирли* (катализатор сифатида кислота хусусиятли протонсакловчи бирикмалардан фойдаланилади):



• *анион занжирли* (катализатор сифатида ишқорий металллар, иқорий металл амидлари ва металорганик бирикмалардан фойдаланилади). Электроакцептор ўринбосар сақламаган оддий алкенлар (шу жумладан этилен), анионларни бириктирмайди ва барқарор карбанионлар ҳосил қилмайди.

Занжирли реакциялар назариясини **Нобел** мукофоти лауреати академик **Н.Н. Семенов** яратган.

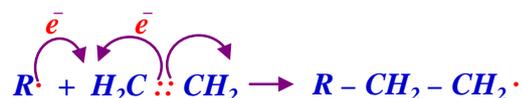
Барча занжирли реакциялар каби, полимерланишда ҳам: иницирлаш (мономерни фаоллашуви), занжирнинг узайиши ва узилиши босқичлари кузатилади.

Радикал занжирли полимерланиш. Иницирлаш босқичида мономернинг бирламчи радикаллари ҳосил бўлади. занжирнинг бошланиши учун физик (фотолиз, радиолиз, термолиз) ёки кимёвий (радикал инциаторлар - пероксидлар, гидропероксидлар, азобирикмаларнинг парчаланиши) усулидан фойдаланилади. Бу босқичда инциатор радикали ҳосил бўлиб, мономер молекуласига бирикади ва бирламчи мономер радикали **R** ҳосил бўлади:

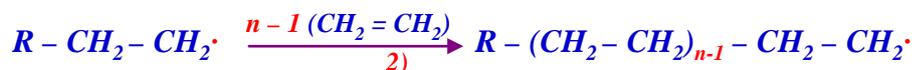


Инциаторнинг парчаланишадан ҳосил бўлувчи радикаллар (ёки **R**), мономер молекулаларига бирикади ва уни радикалга ўтказди - *молекуланинг бошланиши*:

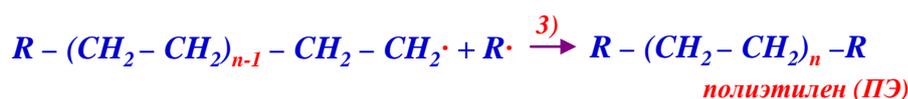
A **Ziegler–Natta** catalyst, named after **Karl Ziegler** and **Giulio Natta**, is a catalyst used in the synthesis of polymers of 1-alkenes (alpha-olefins). Two broad classes of **Ziegler–Natta** catalysts are employed, distinguished by their solubility: ... Homogeneous catalysts usually based on complexes of Ti, Zr or Hf.



Ўсиб бораётган макрорадикалга мономер молекулаларининг кетмакетликда бирикиши - *занжирнинг узайиши*:

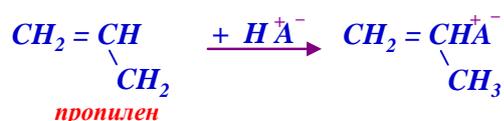


радикал заррачаларнинг ўзаро таъсирида фаол бўлмаган макромолекула ҳосил бўлиши - *занжирнинг узилиши*:



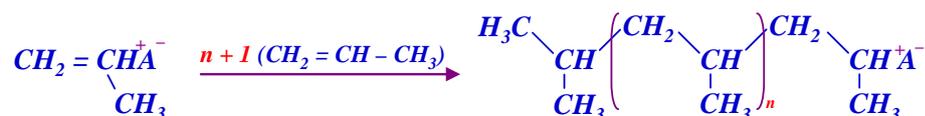
Катион занжирли полимерланиш. Полимерланишнинг бу тури электродонор ўринбосарли этилен ҳосилалари учун хос. Мономернинг фаоллашуви кислота табиатли катализатор H^+A^- (**Льюис** кислоталари - протонлар, карбокатионлар ёки бошқа электрофиль заррачалар) ҳисобига боради.

Протон қўшбоғдаги углерод атомларидан бирига бирикади, бунинг натижасида углерод атомларидан иккинчиси уч валентли бўлиб қолади ва унда мусбат заряд тўпланади:



карбоний ион ҳосил бўлади.

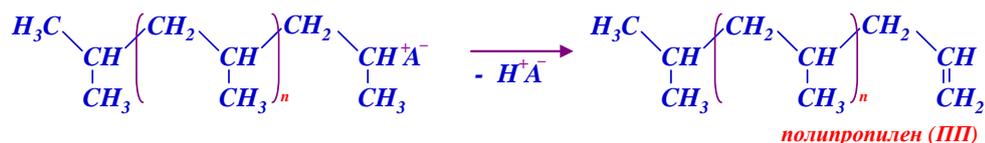
Мономер молекулаларининг карбоний ионига кетма-кет бирикиши билан занжирнинг узайиши амалга ошади, бунда занжирнинг охирида доимо мусбат заряд сақланади:



Занжирнинг узилиши, полимер молекуласидаги занжир охирида $C=C$ - боғнинг саланиб қолиши, нейтрал молекуланинг ҳосил бўлиши ҳамда

*In polymer chemistry, **polymerization** is a process of reacting monomer molecules together in a chemical reaction to form polymer chains or three-dimensional networks.*

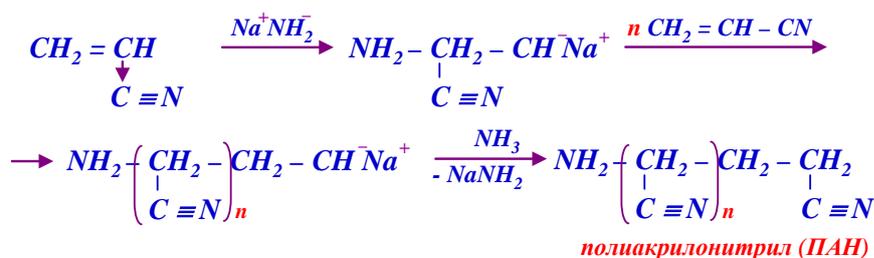
дастлабки каталитик комплекснинг тикланиши билан амалга ошади:



Анионли занжир полимерланиш. Этилен углеводородлари учун электрофил бирикиш реакциялари хос эканлигини доимо ёдда сақлаш керак. Анионли полимерланиш реакцияларида инициатор - нуклеофил. Шунинг учун нуклеофил инициатор билан фақатгина электроакцептор ўринбосар сақловчи, π -боғ электрон зичлигини камайтирувчи алкенлар таъсирлашиши мумкин.

Анионли полимерланиш катализатори бўлиб, электродонор бирикмалар (ишқорий металл амидлари (Na^+NH_2^-), ишқорий металллар ва уларнинг суюқ аммиакдаги эритмаси, ишқорий металлнинг металоорганик бирикмалари ($\text{C}_6\text{H}_5^-\text{Li}^+$, $\text{C}_4\text{H}_9^-\text{Li}^+$) ва бошқалар) хизмат қилади.

Анионли полимерланишга - полиакрилонитрил олишмисол бўлади:



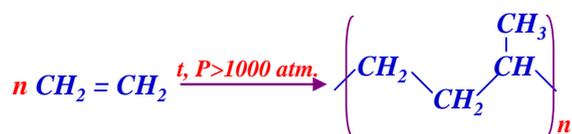
Стереорегуляр полимерлар олиш учун **Нобел** мукофоти лауреатлари **Циклер - Натт** катализаторларидан (масалан, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4 + \text{Li}$) фойдаланилади.

Қуйи босимли полиэтилен (*эксплуатацион хусусиятлари яхшиланган стереорегуляр полимер*):



Юқори босимли полиэтилен (*стереорегуляр бўлмаган полимер*):

An *ethylene* signal transduction pathway. Ethylene permeates the membrane and binds to a receptor on the endoplasmic reticulum. The receptor releases the repressed EIN2. This then activates a signal transduction pathway which activates regulatory genes that eventually trigger an *Ethylene* response. The activated DNA is transcribed into mRNA which is then translated into a functional enzyme that is used for ethylene biosynthesis.

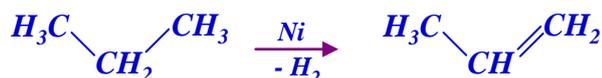


3.4. Алкенларнинг олиниш усуллари

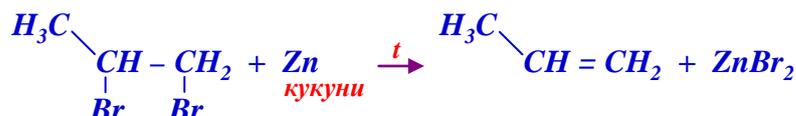
Нефт маҳсулотларининг крекинги:



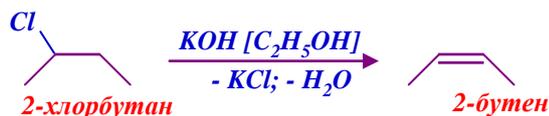
Алканларни дегидрирлаш - водородни тортиб олиш. Реакция харорат таъсирида никель катализатори иштирокида олиб борилади:



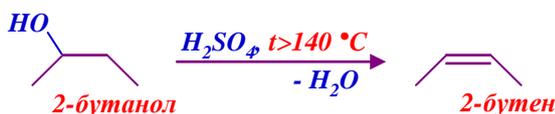
Дигалогенли ҳосилалардан олиш:



Моногалогенли ҳосилалардан олиш (**Зайцев** қоидасига мувофиқ: водород галоген сақлаган углерод атомига кўшни кам гидрогенланган углерод атомидан ажралади):



Дегидротация - сувни ажратиш реакцияси. Сувни ажралиши **Зайцев** қоидасига мувофиқ амалга ошади: спиртларни дегидротациясида водород кўшни кам гидрогенланган (водороди кам бўлган) углерод атомидан ажралади:



3.5 Алкенларнинг қўлланилиши

Алкенлар полимер материаллар (пластмассалар, каучуклар, пленкалар) ва бошқа органик моддалар олишда хом ашё сифатида фойдаланилади.

In *petrochemistry*, *petroleum geology* and *organic chemistry*, *cracking* is the process whereby complex organic molecules such as kerogens or long-chain hydrocarbons are broken down into simpler molecules such as light hydrocarbons, by the breaking of carbon-carbon bonds in the *precursors*.

Этилен (этен) $CH_2 = CH_2$ полиэтилен, политетрафтор-этилен (тефлон) этил спирти, сирка альдегиди, галогенли ҳосилалар ва кўплаб бошқа органик бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Меваларни пишишини тезлаштирувчи восита сифатида ҳам фойдаланилади.

Пропилен $CH_2=CH-CH_3$ ва бутиленлар (1-бутен ва 2-бутен) спиртлар ва полимерлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

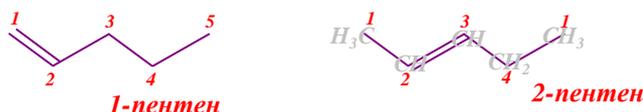
Изобутилен (2-метилпропен) $CH_2=C(CH_3)_2$ синтетик каучук ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

3.6 "Алкенлар" мавзуси бўйича топшириқлар ечиш

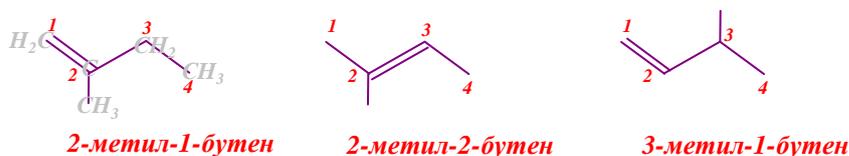
Алкенларнинг номенклатураси, изомерия ва тузилиши

1-Топшириқ. C_5H_{10} таркиб формуласига нечта изомер алкенлар мос келади? Уларнинг тузилиш формуласини ёзинг ва номланг.

Жавоб: Ушбу таркибга асос узун углерод занжирида бешта углерод бўлган 2 изомер алкенлар мос келади:



Шунингдек асос узун занжирда тўртта углерод бўлган 3 изомер бор:



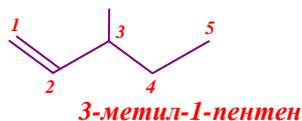
Шундай қилиб, C_5H_{10} таркиб формуласининг 5 та изомер мос келади.

2-Топшириқ. а) 3-метил-1-пентен, б) 2-метил-4-изопропил-1-гексенни тузилиш формуласини ёзинг ва номланг.

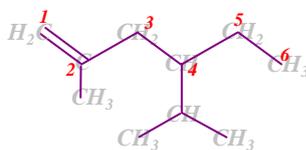
Жавоб: а) бирикмада асос-узун углерод занжири бешта (пентен) углерод атомидан иборат ва 1 рақами кўшбоғ 1-углерод атомида жойлашганини билдиради. Дастлаб бешту углерод атомларини ёзамиз ва уларни рақамлаймиз. Биринчи ва иккинчи углеродлар орасига кўшбоғ (икки чизик)

Alkenes find many diverse applications in industry. They are used as starting materials in the syntheses of alcohols, plastics, laquers, detergents, and fuels. The most important alkenes for the chemical industry are ethene, propene and 1,3-butadiene.

қўямиз. ён занжир метил ўринбосари учинчи углерод атомида эканлиги берилган номдан (3-метил-) кўринади. Демак, учинчи углерод атомига метил $-CH_3$ гуруҳини жойлаштирамиз. Бу маълумотлардан фойдаланиб, 3-метил-1-пентен формуласини ёзамиз:



Шундай муҳокам қилиб, топшириқда берилган б) модданинг тузилишини ёзамиз. **2-метил-4-изопропил-1-гексен**: **гексен** - олти углероддан иборат, **-ен** - қўшбоғ бор, **1-қўшбоғ** биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасида жойлашган, **2-метил** - асос узун занжир иккинчи углеродида *метил радикали*, **4-изопропил** - узун занжир тўртинчи углеродида *изопропил радикали* сақлайди.



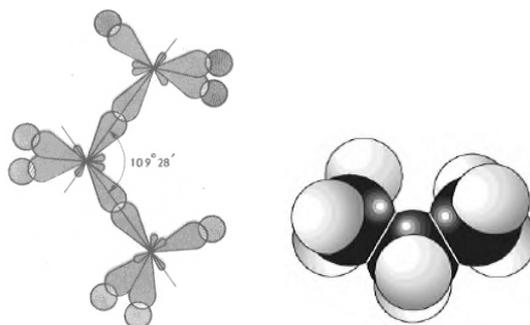
2-метил-4-изопропил-1-гексен

3-Топшириқ. Алкен молекуласидаги σ - ва π -боғларда қандай фарқ бор? Пропан ва пропен молекуласидаги σ -ва π -боғларни кўрсатинг.

Жавоб: Ковалент боғ икки турда бўлиши мумкин: *сигма* (σ -) ва *пи* (π -). σ -Боғ, кимёвий боғланувчи атомларнинг марказ бўйлаб электрон булутлари қопланишидан ҳосил бўладиган боғ ҳисобланади.

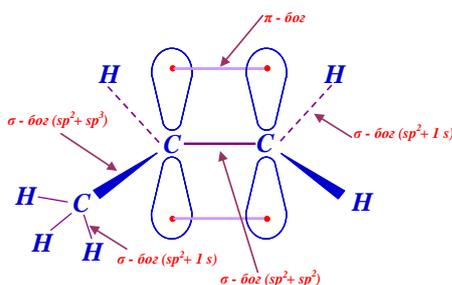
Пропан молекуласида сигма боғлар углерод атомлари орасида учта углерод атомининг чўзилган саккиз шаклидаги sp^3 -гибрид атом орбиталларнинг ўқлари бўйлаб қопланиши натижасида ҳосил бўлади. **C - H** сигма боғлар учта углерод атомларидаги гибридланган sp^3 -атом орбиталлар ва саккизта водород атомлари **s**-атом (шар шаклига эга) орбиталларининг ўзаро бир бирини қоплаши билан ҳосил бўлади. Натижада углерод скелети зигзак шаклига эга бўлади.

Алкен - C_nH_{2n} умумий формула билан ифодаланиб, углеводород занжирида $C = C$ қўшбоғ сақлайди.



Пропан молекуласининг электрон ва фазовий тузилиши

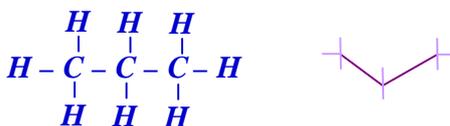
Пропен молекуласида π -боғ икки углерод атоми икки p -атом орбиталларининг атом ядроларини бирлаштирувчи тўғри чизиқнинг икки томонидан кўндаланг қопланиши орқали ҳосил бўлади.



Пропандаги кимёвий боғлар

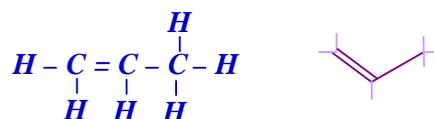
Қўшбоғ σ -вал-боғлардан иборат ҳамда 4 электронлар билан ҳосил бўлади. Алкил гуруҳида CH_3 барча $\text{C} - \text{H}$ боғлар сигма боғлардир. σ - ва π -боғлар сонини, бирикмаларнинг тузилиш график формулалари орқали осон ҳисоблаб чиқиш мумкин:

а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ пропан



Барча σ -боғлар (улар 10 та): иккита $\sigma_{\text{C-C}}$ боғ васаккизта $\sigma_{\text{C-H}}$ боғлар.

б) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ пропен

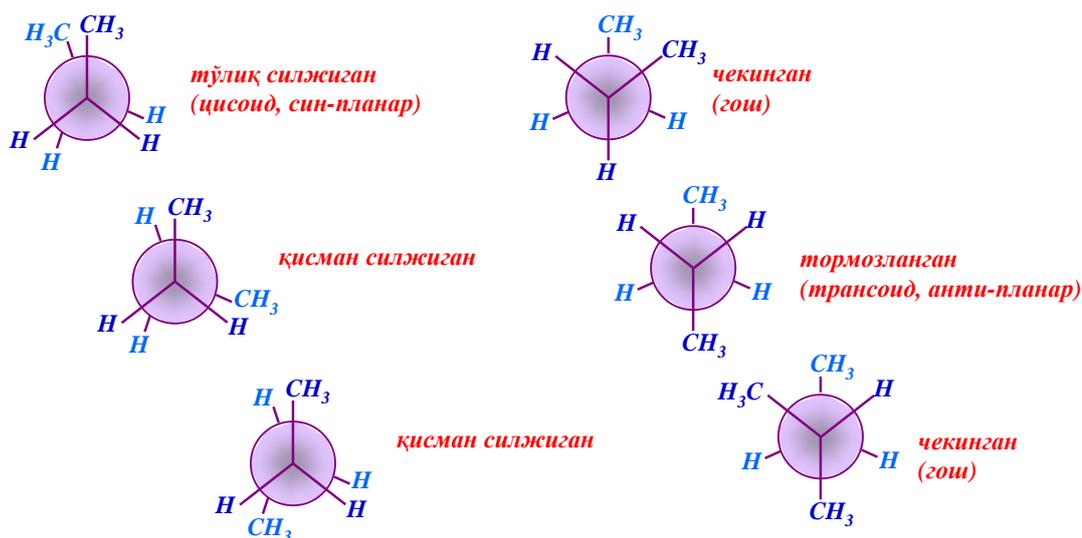


Углерод-углерод $\text{C} = \text{C}$ қўшбоғдаги углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади.

Бу бирикмада саккизта σ -боғлар: иккита σ_{C-C} , олтига σ_{C-H} ва 1 π -боғлар мавжуд.

4-Топшириқ. Нима учун *цис*- ва *транс*-изомерия алканлар эмас, алкенлар учун хос?

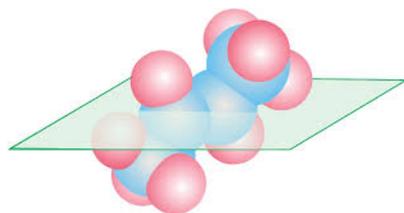
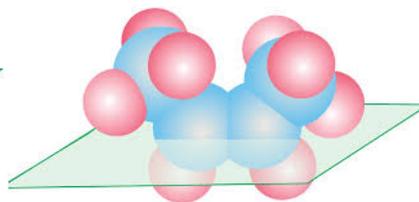
Жавоб: Алканларнинг гомологик қаторида углерод - углерод оддий сигма-боғлар атрофида молекуланинг кимёвий тузилишини, боғлар кетма-кетлигини ҳамда табиатини бузмасдан, эркин айланиш имконияти мавжуд. натижада молекула турли геометрик шаклларга эга бўлади (бутан мисолида кўриб ўтилган):



Алкенларда *цис-транс* изомерия мавжудлигининг асосий сабаби шундаки, кўшбоғ орқали боғланган атомлар эркин айланиш имкониятига эга эмас. Шунинг учун молекулалар, масалан *цис*-конфигурация π -боғни узмасдан *транс*-конфигурацияга ўта олмайди. Бу изомерлар атом боғлари бир хил кетма-кетликка эга, лекин бир-бири билан ўринбосарларнинг фазовий жойлашуви билан фарқланади.

Цис- изомерни транс-изомерга ўтказиш учун π -боғ электрон булутини узиш керак бўлади - бу молекуланинг кимёвий тузилишини ўзгартириш билан боғлиқ.

Алкенларни *рационал* номенклатурада номлаш учун, гомологик қаторнинг биринчи вакили этилен асос қилиб олинади, қолган ўринбосарлар унинг ҳосиласи деб қаралади (агар кўшбоғли углеводороднинг номи охири этилен сўзи билан тугаган бўлса, рационал номланган ҳисобланади: метилэтилен, диметилэтилен, метилэтилэтилен, тетраэтилэтилен, метилэтилпропилбутилэтилен ва х.о.).

2-бутен *транс*-изомери2-бутен *цис*-изомери

5-Топшириқ. Электронлар булутининг замонавий тасаввурларидан келиб чиқиб, этилен молекуласидаги кимёвий боғлар табиатини характерланг, нима учун боғлардан бири камроқ мустахкамликка эгалигини тушунтиринг.

Жавоб: Этилен молекуласида углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади. Бу s -орбиталлардан биттаси ва p -орбиталлардан иккитаси учта бир хил гибридланган sp^2 -орбиталларини ҳосил қилишини, битта p -орбитал эса гибридланмай қолганлигини билдиради. Натижада учта гибридланган sp^2 -орбиталлар ҳисобига ҳар бир углерод атоми иккитаводород атомлари билан иккита ва қўшни углерод атоми билан битта боғ ҳосил қилади. Бу учта боғнинг барчаси σ -боғ, уларнинг барчаси молекула текислигида жойлашади. иккита гибридланмай қолган p -орбиталар молекула текислигига перпендикуляр текисликда бир-бирини қоплайди, ва натижада π -боғ ҳосил бўлади. Шундай қилиб, углерод атомлари орасида иккита турдаги боғлар - битта σ -боғ ва битта π -боғ ҳосил бўлади. σ -Боғ π -боғга нисбатан мустахкам, реакция вақтида π -боғ осонроқ узилади.

Мустақил бажариш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қандай бирикмалар тўйинмаган дейилади? Уларнинг таркиби алканлар таркибидан нимаси билан фарқ қилади? Намуналар билан тушунтиринг.

2-Топшириқ. Этилен (этен), пропилен (пропен) ва бутиленлар (бутенлар)дан ҳосил бўлувчи радикалларни тузилишини ёзинг ва номланг.

3-Топшириқ. Таркибида 4 углерод атоми бўлган алкенларни молекуляр ва тузилиш формулаларини ёзинг. Барча изомерларни номланг.

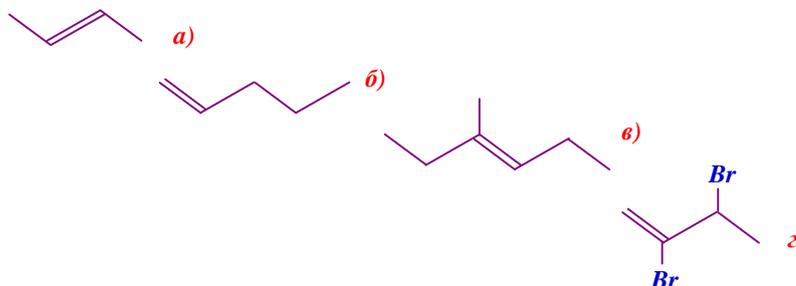
Қўшбоғ бўйлаб ўтказилган текисликнинг бир томонида радикаллар, уларга қарама-қарши томонда водородлар жойлашган бўлса - цис-изомер дейилади.

4-Топшириқ. C_5H_{10} таркибли алкенларнинг барча изомерларини ёзинг ва номланг.

5-Топшириқ. Жумлалардаги нуқталар ўрнига мос келувчи қавс ичидаги сўз ва символларни қўйинг:

Алкенлар деб, молекуласида биттабоғ (оддий, қўш, уч) сақлаган углеводородларга айтилади; алкенларнинг умумий формуласи (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2}). Қўшбоғ сақлаган углерод атомлари (sp -, sp^2 -, sp^3 -) гибридланган ҳолатда бўлади. Гибрид орбиталлари ўқлари орасидаги бурча (90° , $109^\circ 28'$, 120° , 180°) га тенг. Бундай углерод атомларининг ҳар бири қўшни углерод атоми билан (бир, икки, уч, тўртта) σ -боғ ва (бир, икки, уч, тўртта) π -боғ ҳосил қилади. Этилендаги углерод - углерод боғ узунлиги этанниқидан (узун, қисқа) ва (0.154 нм, 0.120 нм, 0.134 нм) га тенг.

6-Топшириқ. Қуйидаги моддаларни номланг:



7-Топшириқ. Алкенлар учун изомериянинг қайси турлари хос? 1-пентаннинг барча мавжуд изомерларини ёзинг ва номланг.

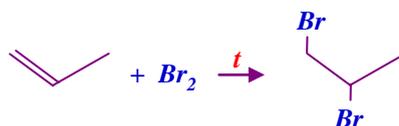
8-Топшириқ. Тузилиш изомерияси қўшбоғнинг ҳолат изомериясидан нимаси билан фарқланади? Намуналар келтиринг. Қўшбоғ учун қандай реакциялар сифат реакциялари бўла олади? Реакция схемаларини ёзинг.

Алкенларнинг кимёвий хоссалари

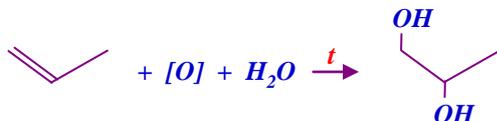
1-Топшириқ. Қандай кимёвий реагентлар ёрдамида пропанни пропендан ажратиш мумкин?

Жавоб: Бромли сувни юттириш мумкин

Агар қўшбоғдаги углерод атомларида ўринбосарлар тенг тақсимланган бўлса рационал номенклатурада симметрик сўзи билан фарқланиб кўрсатилади: симм-диметилэтилен, симм-метилэтилэтилен, симм-тетраэтилэтилен ва х.о.).



ёки калий пермангантнинг KMnO_4 сувли эритмаси билан оксидлаб ажратилади:

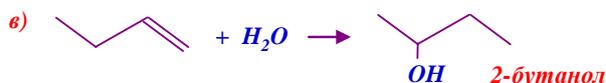
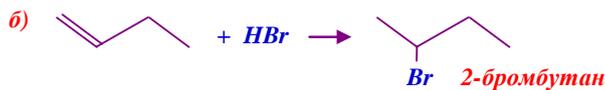


Пропан бу реагентлар билан реакцияга киришмайди ва таркибидан газ ҳолатида осон ажралади.

2-Тошириқ. Марковников қоидасидан фойдаланган ҳолда, қуйидаги реакция тенгламаларини ёзинг. Дастлабки алкен ва ҳосил бўлган моддаларни номланг:



Жавоб: Қутбланган реагентлар (HCl , HBr , H_2O)нинг носимметрик алкенларга бирикиши **Марковников** қоидасига мувофиқ амалга ошиши бизга маълум. Қоидага кўра, *носимметрик алкенларга галогенводородлар ёки сувнинг бирикишида водород қўшибоғдаги кўп гидрогенланган (водород кўп бўлган) углерод атомига бирикади:*

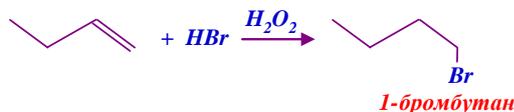


Бугунги кунда *этилен*нинг 64 % метанни пиролизи орқали, 17 % табиий газ пиролизи, 11 % бензин ва 8 % этанни пиролизи орқали ишлаб чиқарилади.

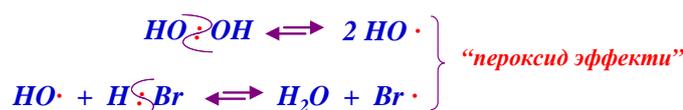
Оксидланиш реакцияси - субстратнинг кислород билан реакциялари, углеводородлар оксидланганда турли кислород сақловчи бирикмалар ҳосил бўлади

3-Топшириқ. 1-бутен ва HBr реакцияси аралашмаси муҳитига бир неча томчи H_2O_2 киритилишдан қандай бирикма ҳосил бўлади?

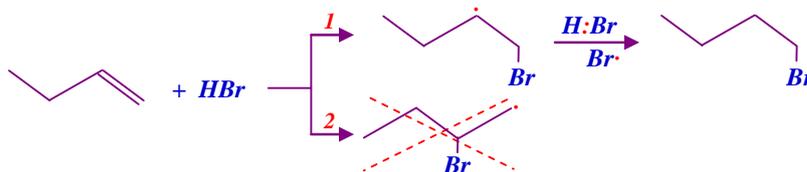
Жавоб: Пероксидлар иштирокида бириктириш реакцияси радикал механизмида (A_R), **Марковников** қоидага зид амалга ошади:



Дастлаб, пероксид иккита радикалга парчаланadi; гидроксил $\text{OH}\cdot$ радикали бром молекуласи билан таъсирлашади ва атомар бром $\text{Br}\cdot$ (бром радикали) ҳосил бўлишини инциатори бўлиб хизмат қилади:



Дастлаб, бром радикали қўшбоғга шундай бирикадики, бунда ҳосил бўлувчи карбонрадикал энг барқарор бўлиши керак (I - иккиламчи II - бирламчидан барқарор).



Сўнгра оралик радикал водород бормид HBr молекуласи билан таъсирлашади; янги $\text{Br}\cdot$ 1-бромбутан молекуласи ҳосил бўлади (реакция **Марковников** қоидага зид боради).

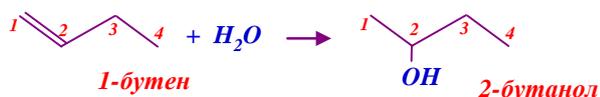
4-Топшириқ. 1-Бутендан 2-бутенга ўтиш йўлини таклиф этинг.

Жавоб: 1-Бутендан 2-бутенга ўтиш йўлининг икки усулини кўриб чиқамиз: гидротация (сувнинг бириктириш) реакциясидан фойдаланиб ҳамда гидрогалогенлаш (галогенводороднинг бириктириш).

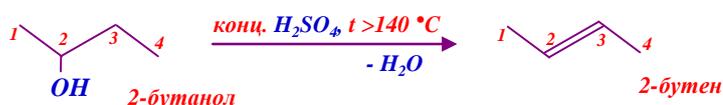
1-ўтиш йўли - сув молекуласидан фойдаланишни талаб этади. **Гидротация реакцияси қўшбоғга сувнинг бириктириш реакцияси.** 1-бутенни гидротацияси **Марковников** қоидага мувофиқ амалга ошади: 1-бутен ва сув таъсирлашганда, сув парчаланиб водород H^+ ва гидроксил OH^- ионлари

Гидротация жараёни сувнинг бириктириш реакциясидир. Бунда икки таъсир этувчи реагентлардан битта маҳсулот ҳосил бўлади.

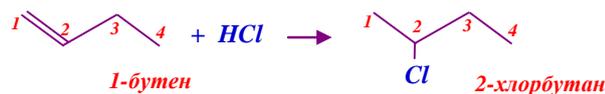
ҳосил бўлади; водород (протон) H^+ қўшбоғдаги кўп водород бўлган углерод атомига, гидроксил OH^- иони эса қўшбоғдаги кам углерод сақлаган углерод атомига бирикади. Натижада 2-бутанол ҳосил бўлади:



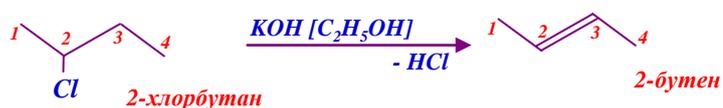
Ҳосил бўлган спирт - 2-бутанол сувни тортиб олувчи реагентлар, масалан сульфат кислота (H_2SO_4) таъсирида қайта алкен - 2-бутенга ўтади: Сувни тортиб олиш **Зайцев** қондасига мувофиқ амалга оширилиб, спиртларнинг дегидротациясида водород гидроксил гуруҳи сақлаган углерод атомига қўшни кам гидрогенланган (водороди кам бўлган) углерод атомидан ажралади, бу билан 2-бутен ҳосил бўлади:



1-ўтиш йўли - галогенводороддан фойдаланишда, масалан HCl керак бўлади. Дастлаб водород хлорид қўшбоғга **Марковников қондасига** мувофиқ бирикади:



Сўнгра, ҳосил бўлган 2-хлорбутан ишқор KOH нинг спиртдаги эритмаси таъсирида водород хлорид ва 2-бутен ҳосил қилиб элиминирланади (парчаланди):



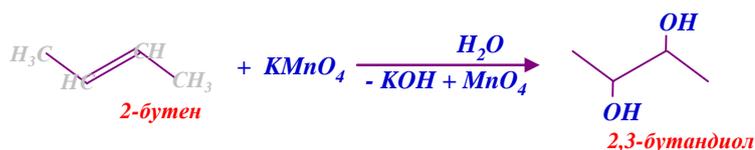
1-Бутендан 2-бутенга ўтишнинг кўплаб йўллари таклиф этиш мумкин, лекин шу билан бирга бу йўллارни танлашда қулай, кам босқичли усулларини таклиф этиш муҳим ҳисобланади.

Гидролиз - углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига сув таъсирида спиртлар ҳосил бўлиши: бутан икки таъсир этувчидан иккита маҳсулот ҳосил бўлади

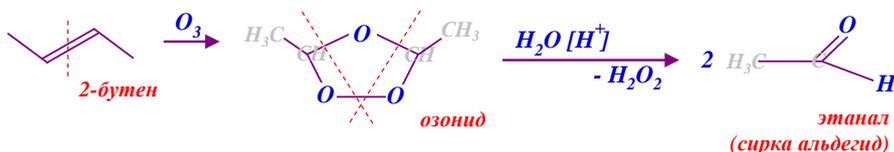
алкан	алкен	алкин	алкадиен	арен	- углеводородлар
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-6}	

5-Топшириқ. 2-Бутенни оксидлашда қандай бирикмалар ҳосил бўлади: а) калий перманганат (KMnO_4)нинг 1%-ли эритмаси (кучсиз оксидловчи); б) озон билан; в) концентранган калий перманганат(KMnO_4) билан (кучли оксидловчи)?

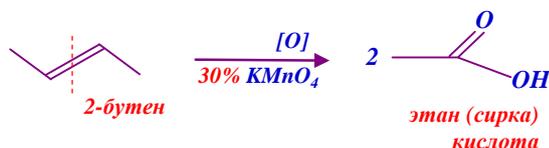
Жавоб: а) 2-Бутенни кучсиз оксидловчи (KMnO_4 1%-ли эритмаси) билан оксидлаш икки атомли спирт - 2,3-бутандиол ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакция алкенни **Вагнер** бўйича оксидлаш деб ҳам номланади ва қуйидаги схема бўйича тасвирланади:



б) 2-бутенни озонлашда дастлаб озонид олинади, сўнгра озонид кислотали сув таъсирида икки молекула этаналь (сирка альдегид) ҳосил қилиб парчланади:



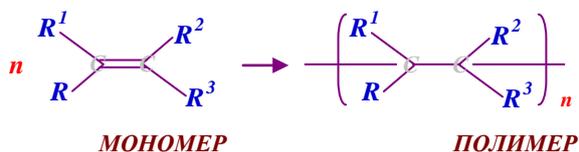
в) 2-бутенни кучли оксидловчилар билан оксидлаш қўшбоғнинг узилишига олиб келади ва икки молекула этан (сирка) кислота ҳосил бўлади:



6-Топшириқ. а) пропилен ва б) изобутиленни полимерланиш реакцияларини ёзинг. Ҳосил бўлган полимерни номланг.

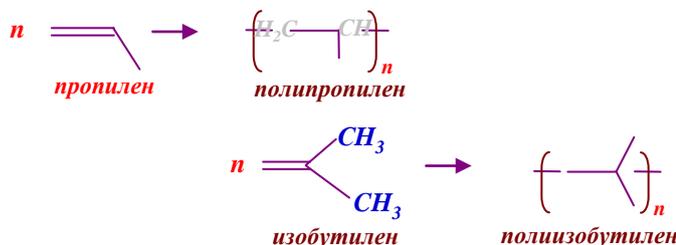
Жавоб: Полимерланиш реакцияси - амалий жиҳатдан муҳим реакция ҳисобланади. Дастлабки бирикма - мономер (моно - битта), охири маҳсулот - полимер (поли - кўп) деб аталади. Полимерланиш схемаси қуйидагича: горизонтал чизиқ билан қўшбоғ сақловчи фрагмент ёзилади, қолган ўринбосарлар - вертикал жойлаштирилади:

Қайтариш - гидрирлаш - углеводородларни водород билан реакцияси: гидрирлаш катализаторлар никель, платина, палладий иштирокида боради.



бунда n -полимерланиш даражаси, нечта мономер полимер ҳосил қилиб бирикканини кўрсатади.

Бундан пропилен ва изобутиленларнинг полимерланишини қуйидагича ёзиш мумкин:



Мустақил бажариш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Этиленни гидротация реакция тенгламасини ёзинг. Бу жараён қандай саноат аҳамиятига эга.

2-Топшириқ. Қуйидаги ўтишларни реакция тенгламаларини ёзинг:



3-Топшириқ. Пропилен қуйида келтирилган қайси реагентлар билан (мос шароитлар яратилганда) реакцияга киришади: бромли сув, сульфат кислота, водород, водород хлорид, сув, азот, барий хлорид?

4-Топшириқ. Пропиленни гидробромлашдан: а) 1-бромпропан, б) 2-бромпропан, в) 1,1-дибромпропан, г) 1,2-дибромпропан ҳосил бўлади. Тегишли реакция схемаларини ёзинг.

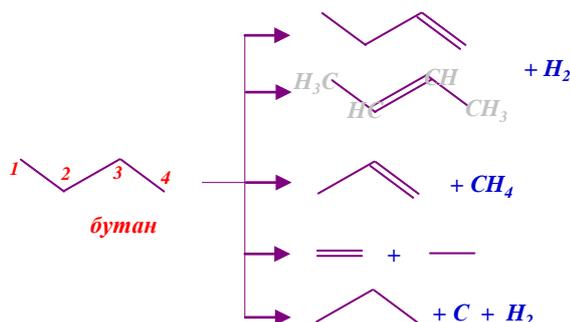
5-Топшириқ. Алкенлар учун қандай реакциялар хос? а) ўрин олиш, б) бирикиш, в) оксидлаш, г) полимерланиш. Жавобингизни мисоллар билан изоҳланг.

6-Топшириқ. Пропенни ёниш реакцияси тенгламаси коэффициентлари йиғиндиси: а) 11, б) 15, в) 21, г) 23 га тенг. мос реакция тенгламаларини ёзинг.

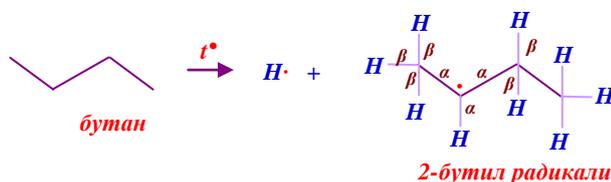
Озонлаш реакцияси - алкенларнинг озон O_3 билан реакцияси: бунда дастлаб моль озонидлар, сўнгра озонидлар ва сув таъсирида охирида альдегидлар, альдегид ва кетонлар аралашмаси ва ёки кетонлар ҳосил бўлади.

Жавоб: Алканларни крекинг - алкенлар олишнинг муҳим саноат усули ҳисобланади.

Бутанни крекинг схемаси умумий қуйидагича:

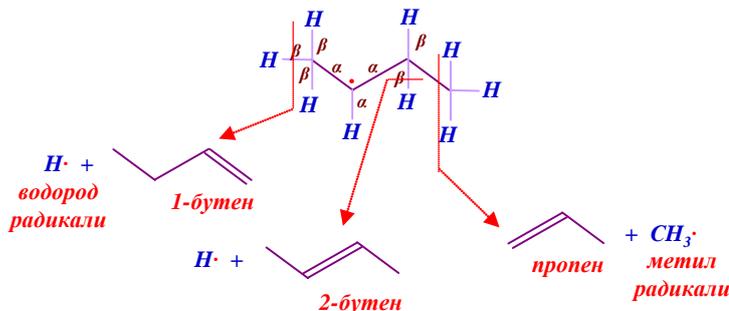


Биринчи босқичда радикаллар ҳосил бўлади (юқори харорат - *ковалент* боғнинг *гомолитик* парчаланиши шароити). Сўнгра радикаллар β -боғ (жуфтлашмаган электронли углеродга қўшни углерод) бўйича парчаланиши, ёки янги кимёвий боғ ҳосил қилиб, ўзаро бирикиши мумкин:



Ҳосил бўлган углеводород радикали (нима учун водород иккинчи углерод атомидан ажралади, биринчидан эмас?) β -боғ бўйича узилади:

Атомар водород ёки метил- радикали ажралиб чиққан углерод атомида жуфтлашмаган электрон қолади. Бу углерод иккиламчи бутил радикали иккинчи углерод атоми электрони билан жуфтлашади; бунда қўшбоғ ҳосил бўлади.



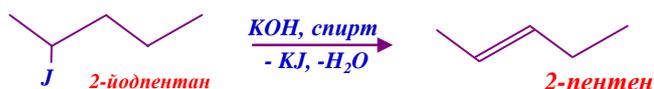
Эркин радикаллар қуйидагича бирикиши мумкин:

Сополимерланиш - икки ва ундан ортиқ мономерларнинг юқори молекулали бирикма ҳосил қилувчи занжир реакцияси: этилен ва бутадиен, стирол ва бутадиен ...



3-Топшириқ. Қайси галогенли ҳосилани ишқор (KOH)нинг спиртдаги эритмаси билан қиздириб 2-пентен олиш мумкин?

Жавоб: Углеводородларнинг моногалогенли ҳосилалари ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан қиздирилганда, **Зайцев** қоидаси (водород галоген сақлаган углерод атомига қўшни кам гидрогенланган углерод атомидан кетади)га мувофиқ сув ажралади. Зайцев қоидасига амал қилган ҳолда 2-пентен ҳосил бўлишининг қуйидаги схемасини ёзамиз:



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги спиртларни дегидротациясидан қандай бирикмалар ҳосил бўлади: а) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$; б) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$; в) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$; г) $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2$?

2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни ишқорнинг спиртдаги эритмасида қиздирилишидан ҳосил бўладиган углеводородларни номланг: а) 2-бром-2-метилбутан, б) 2-бром-3-метилпентан; в) 1-бром-3-метилгексан; г) 1-хлорпропан; д) 2-бром-2,4-диметилгексан; е) 1-хлорпентан; ж) 3-хлорпентан; з) 2-хлорпентан; и) 2-хлор-2,3-диметилбутан? Икки ва ундан ортиқ моддалар ҳосил бўлиши мумкин бўлган ҳолатларда реакциянинг асосий маҳсулотларини кўрсатинг.

3-Топшириқ. Қуйидаги номлари берилган алкенларни қайси углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларга ўюувчи калий (KOH)нинг этил спирти (C_2H_5OH)даги эритмаси таъсиридан ҳосил қилиш мумкин: а) 2-метил-2-пентен; б) 3-метил-2-пентен; в) 2,4-диметил-1-пентен; г) 2,3-диметил-2-пентен; д) 3-этил-2-гексен?

Агар пропенга 400 °C дан юқори хароратда хлор таъсир эттирилса, реакция радикал ўрин олиши (қўшибог бўйича бирикиш эмас) механизми бўйича боради амалга ошади ва 3-хлор-2-пропен ҳосил бўлади.

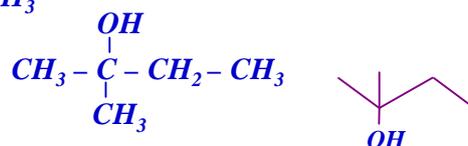
4-Топшириқ. 2-метил-2-гексенни қайси спирт ва алкилгалогениддан олиш мумкин? Реакцияларни ёзинг. **Зайцев** қондасини тушунтиринг?

5-Топшириқ. Қандай реакциялар ёрдамида: а) 1-бутанол; б) 2-метил-2-хлоробутан; в) 1,2-дибром-2,3-диметилбутан; г) 4-метилциклогексанол; д) 1-метил-1-хлороциклопентандан қайси алкенларни ҳосил қилиш мумкин?

6-Топшириқ. Қуйидаги бирикмалардан пропилен ҳосил қилиш реакция тенгламаларини ёзинг: а) 1-пропанол; б) 2-пропанол; в) 2-хлоропропан; г) пропин; д) 1,2-дибромопропан.

7-Топшириқ. Рух кукуни билан таъсирлашиб, қуйидаги алкенларни ҳосил қилувчи дигалогенли ҳосилалар қандай тузилишга эга: а) 2,3-диметил-2-бутен; б) 2-метил-3-гексен; в) 2,3-диметил-1-пентен; г) 4-метил-2-пентен; д) 4-метил-1-пентен? Дастлабки дигалогенли ҳосилаларни номланг.

Талабаларга эслатма: Углеводород занжири ҳозиргача турли шаклларда тасвирланиб келади. Масалан, 1-топшириқдаги (а) модда қуйидаги шаклларда тасвирланиши мумкин:



бу тузилишлар барчаси битта модда 2-метил-2-бутанолга тегишли!

ВОВ
4

ALKADIENES

Tuzilishi, nomlanishi, olinishi, xossalari

АЛКАДИЕНЛАР

Иккита қўшбоғ сақлаган ва C_nH_{2n-2} умумий формулага эга гомологик қатор ҳосил қилувчи тўйинмаган углеводородлар **диенлар** (алкадиенлар) дейилади. Қўшбоғларнинг ўзаро жойлашувига қараб диенлар **уч** гуруҳга бўлиб ўрганилади:

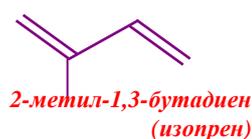
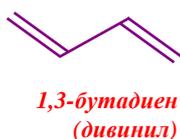
1) агар иккита қўшбоғ ёнма-ён жойлашган (битта углерод атомида иккита қўшбоғ $=C=$) бўлса, диенлар **кумуляланган** деб аталади. Уларни **аллен** типдаги (бу тип диенларининг биринчи вакили бўлгани учун) диенлар деб ҳам аталади:



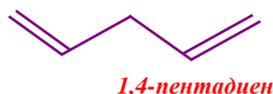
1,2-бутадиен (метилаллен)

Alkadienes are hydrocarbons containing two double bonds between carbon atoms. These two double bonds can be present in the molecule at different positions, connected to the same carbon atom (cumulated, $C=C=C$), separated from each other by a single σ bond (conjugated, $C=C-C=C$), or separated by one or more carbons with sp^3 hybridization (isolated).

2) молекуладаги қўшбоғлар битта оддий боғ билан ажратилган бўлса ($C=C - C=C$), бундай углеводородлар *туташи* диенлар деб аталади:

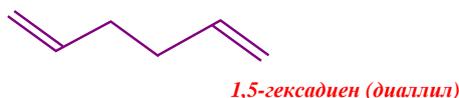


3) агар қўшбоғлар икки ва ундан ортиқ оддий боғлар билан фарқланган бўлса - бундай диенлар *ажратилган* диенлар дейилади:



4.1 Алкадиенларнинг номенклатураси ва изомерияси

Баъзи диенлар учун тривиал ва рационал номлари сақланиб қолинган:



Диен углеводородларининг систематик номланиши алкан ва алкенларнинг номланиши қонуниятларига ўхшаш:

1) тузилиш формуласида энг узун углерод атомлари занжири танлаб олинади, иккала қўшбоғ бу асос занжири таркибига кириши, занжир рақамланиб ва бунда рақамлаш қўшбоғлар яқин томондан амалга оширилиши керак;

*The compounds with cumulated or conjugated **double bonds**, which influence each other, have properties different from compounds with isolated double bonds. Isolated **double bonds** do not have any significant influence on each other, and the compounds containing them behave very similarly to alkenes.*

*In a hydrocarbon with cumulated double bonds (such as allene $CH_2=C=CH_2$), the **central carbon** has an sp -hybridization, and only the two **terminal carbons** have sp^2 -hybridization.*

2) ном аввалида рақам билан радикал - ўринбосарлар ҳолати кўрсатилади ва номи берилади;

3) агар ўринбосарлар бир нечта бўлса ҳар бирининг ҳолат рақами кўрсатилиб, санок сонлари орқали сони берилади (агар бир хил радикаллар иккита бўлса - «*ди*», агар учта бўлса «*три*», тўртта бўлса «*тетра*» ва х.о.);

4) алкан молекуласини номлашда **-ан** қўшимчадан фойдаланилган эди, диенларни номлашда ана шу қўшимчани **-диен** қўшимчаси билан алмаштирилади;

5) қўшбоғлар ҳолати уларни сақловчи углерод атомлари кичик рақамга эга бўлган ҳолатида кўрсатилади.

Тузилиш изомерияси қуйидагилар билан боғлиқ:

1. Қўшбоғларнинг ҳолат изомерияси:



1,3-гексадиен



1,5-гексадиен (диаллил)

2. Углерод скелети изомерияси:



1,3-пентадиен



2-метил-1,3-бутадиен

3. Алкинлар ва циклоалкенлар орасидаги классификацион изомерия:



1,3-бутадиен

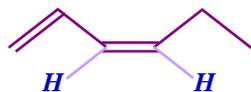


1-бутин

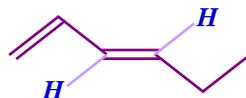


циклобутен

Фазовий изомерия: атомларнинг фазода турлича жойлашувчи билан асосланади. Диенлар қўшбоғларида турли ўринбосарлар мавжуд бўлган ҳолатида алкенларга ўхшаб, цис-транс изомерияга эга бўлади:



цис-1,3-гексадиен

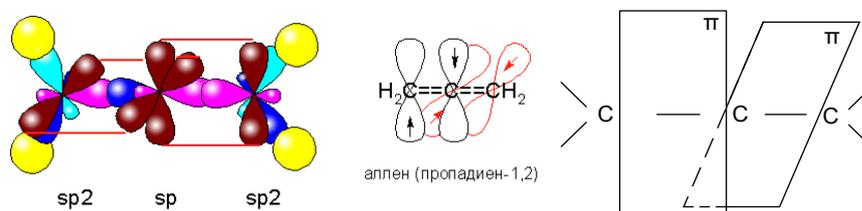


транс-1,3-гексадиен

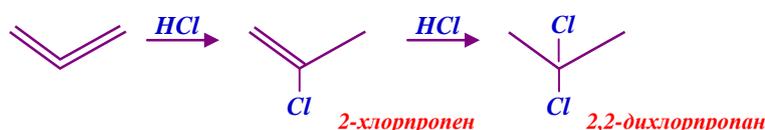
*This is the cause of the differences between alkenes that have carbons with only sp^2 -hybridization and allenes. The conjugated double bonds also have special properties, with the system behaving in many instances as a distinct unit and not as two separated **double bonds**. This is caused by the delocalization of the π -electrons along the sp^2 -hybridized orbitals of the four carbon atoms forming the conjugated system.*

4.2 Диенларнинг тузилиши

Кумулирланган диенлар. Пропадиендаги C^1 ва C^3 углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатида бўлади, марказий углерод атоми эса бу углеродлар билан sp -гибридланган орбиталлари орқали боғланади (мос равишда, пропадиен - аллен молекуласида углерод атомлари бир чизикда - 180° валент бурчаги остида жойлашади):



Водород хлориднинг бириктиши **Марковников** қоида­сига мувофиқ амалга ошади:



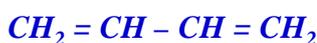
Туташ диенларнинг тузилиши

1,3-бутадиен молекуласидаги оддий ва қўшбоғларнинг ҳосил бўлиш ва боғланиш кетмакетлигини **Льюис** схемаси бўйича кўриб чиқамиз:



1,3-бутадиен молекуласида 22та валент электронлари бўлиб, 4 та углерод 6 та водород атомларига тенгишли: уларнинг 18 таси углерод - углерод 3 та, углерод - водород 6 та оддий боғлар ҳосил бўлиб жуфт­лашади, қолган 4 та электрон ҳар бир углерод атоми орасида биттадан қўшбоғ орқали боғланиб, октет (саккиз электронли қобик)лар ҳосил қилади.

Агар умумлаштирувчи валент электронларини чизикча билан алмашитирсак 1,3-бутадиеннинг график формуласини келтириб чиқарамиз:



The lowest hydrocarbon with conjugated double bonds, namely 1,3-butadiene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), is a very important industrial product. 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene) also has industrial importance and is the structural unit for a large class of natural products known as terpenes.

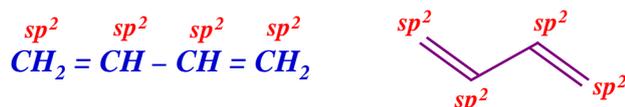
1,3-Бутадиеннинг замонавий адабиётлардаги талқини қуйидагича:



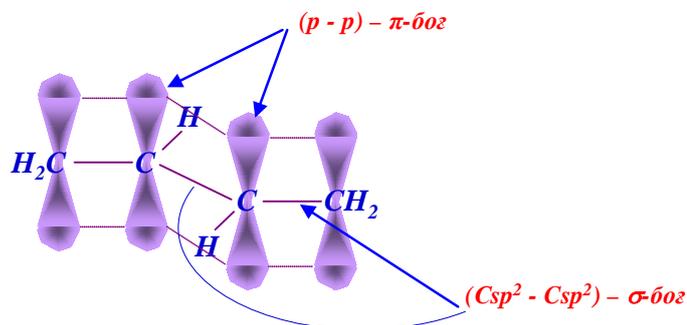
Льюис формуласига мос равишда 1,3-бутадиен молекуласида ковалент боғларнинг ҳосил бўлиши икки электронларнинг умумлашуви натижасида ҳосил бўлади. Лекин тадқиқотлар шуни кўрсатадики, икки C_1 ва C_2 ҳамда C_3 ва C_4 углерод атомлари орасидаги қўшбоғлар узунлиги (0.135 нм) этилендаги қўшбоғ узунлигидан (0.133 нм) узунроқ, C_2 ва C_3 углерод атомлари орасидаги оддий боғ узунлиги (0.146 нм) эса алкан молекуласидаги $C - C$ углерод атомлари орасидаги оддий боғ узунлигидан (0.154 нм) қисқа.

1,3-бутадиеннинг тузилишдаги ўзига хос томонларини атом орбиталларининг гибридланиш назарияси бўйича кўриб чиқамиз.

1,3-бутадиен молекуласидаги тўрт углерод атомларидан ҳар бири қўшни углерод ва водород билан учта σ -боғлар ҳосил қилади. Углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатида бўлади:



Ҳар бир углерод атомида биттадан гибридланмаган σ -боғлар текислигига перпендикуляр жойлашган p -электронлар қолади:



Бундай ҳар бир p -электрон булутлар қўшни углерод атомларининг электрон булутлари билан қопланади. 2 ва 3 углерод атомларида ҳам p -электронлар булутининг қисман қопланиши кузатилади ва **Льюис** тузилиши

Dienes are simply alkenes that contain two carbon-carbon double bonds. They therefore have essentially the same properties as the alkenes we have already studied. For certain of the dienes, these alkene properties are modified in important ways; we shall focus our attention on these modifications. Although we shall consider chiefly dienes in this section, what we shall say applies equally well to compounds with more than two double bonds.

формуласидан кўринганидек, тўртта p -орбиталлар иккита алоҳида π -боғлар ҳосил қилмасдан тўртта p -электронлар яхлит π -электронлар булутини ҳосил қилади. p -Орбиталларнинг бу турдаги қопланиши π -, π -туташиши - бир π -боғ электронларининг қўшни π -боғ электронлари билан таъсирлашуви деб аталади.

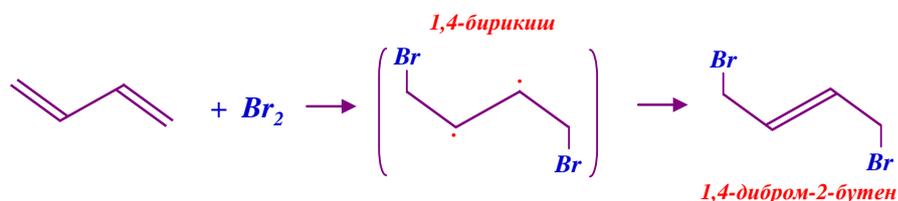
Шунинг учун икки туташ қўшбоғлар кимёвий реакциялар вақтида яхлит бир қўшбоғдек таъсир кўрсатади. Туташ диен углеводородлардаги бундай ўзига хослик, турли бирикмаларни нафақат қўшбоғлардан биттаси бўйича бирикишини, балки туташ системадаги чекка атомлар бўйича - қўшбоғнинг 2,3 ҳолатга кўчиши ва 1,4-ҳолат бўйича бирикиш реакцияларининг амалга ошишини ҳам таъминлайди.

Ковалент σ - ёки π -боғлар мусбат ядроларни атомлар орқали боғлаб турувчи электронлар жуфтларидир. Ковалент боғ узулишида электронлар тоқлашади, уларнинг ҳар бири алоҳида углерод атомларида қолади. 1,3-бутадиен учун икки π -боғлар боғларнинг синхрон узилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин (π -боғлар электронлари нуқталар билан тасвирланган):

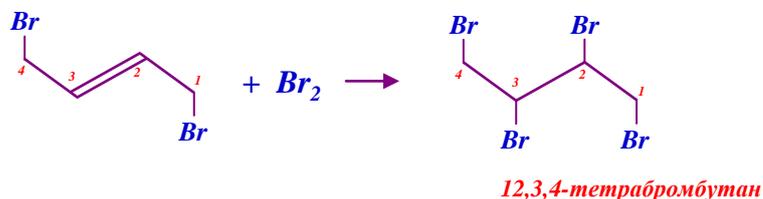


Ҳар бир жуфтлашмаган электрон кимёвий жиҳатдан фаол бўлади, ўзига бошқа электрон топиб жуфтлашишга ҳаракат қилади. Туташ қўшбоғли диенларда гипотетик тетрарадикалнинг электронлари жуфтлашуви дастлабки диендагидан бошқа тартибда амалга ошади. Чеккадаги $C-1$ ва $C-4$ атомлари «ташқари»дан, айталик таъсир этаётган реагент бром (Br_2)дан электронларни тортиб олади. Ички $C-2$ ва $C-3$ атомлар ўзларининг жуфтлашмаган электронларини қўшбоғ $C_2=C_3$ ҳосил қилиб умумлаштиради. реакциянинг бу йўлини 1,4-бирикиш деб аталади:

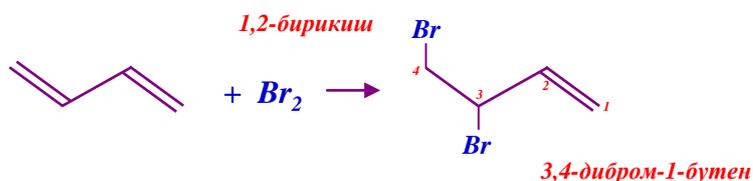
*When more than one single bond is located between the two **double-bonded** units, the compounds are chemically the same as alkenes. The double bonds are said to be isolated or nonconjugated.*



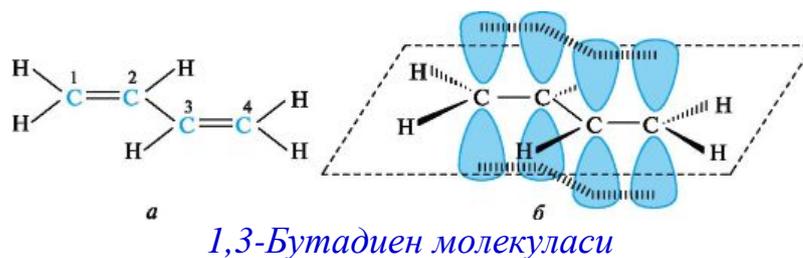
Мўл миқдор бром билан реакция давом этади ва тетрабромҳосилалар ҳосил бўлади:



Реагентларнинг бирикиши диендаги π -боғларнинг биттаси бўйича ҳам амалга ошиши мумкин. реакциянинг бу йўналиши 1,2-бирикиш дейилади:



Бу хулосаларнинг тўғрилиги 1,3-бутадиенга водород бирикишидаги ажралувчи гидрирлаш иссиқлиги ҳисоби билан ҳам исботланади. 1 моль водороднинг 1 моль этиленга бирикишидан 30.1 ккал иссиқлик ажралади.



1,3-бутадиендаги туташ орбиталлар

Агар молекулада иккита қўшбоғлар бўлганида ажралувчи иссиқлик икки қарра кўпроқ $30.1 \times 2 = 60.2$ ккал бўлиши керак. Тажрибалар орқали аниқла-нишича диенларда бу кўрсаткич 56.5 ккал/мольни ташкил этади. Туташ

For monosubstituted alkenes ($RCH=CH_2$) the values are very close to 30 kcal/mole; for disubstituted alkenes ($R_2C=CH_2$ or $RCH-CHR$), 28 kcal/mole; and for trisubstituted alkenes ($R_2C=CHR$), 27 kcal/mole.

(делокалланган) қўшбоғли 1,3-бутадиен молекуласи, локаллашган икки қўшбоғи тузилишларга нисбатан 3.7 ккал/мол камроқ энергия сақлайди.

Туташиш - энергия тежаш ҳисобланади.

4.3 Диенларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Физик хоссалари

Дивинил оддий шароитларда - газ. Изопрен ва бошқа оддий алкадиенлар - суюқлик. Углеводородлар гомологик қаторлари учун хос бўлган оддий хусусиятлар диенлар учун ҳам мос келади.

4.1-Жадвал

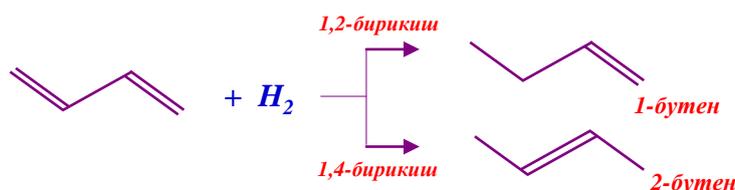
Баъзи диенларнинг физик хоссалари

№	Диен номи	$T_{\text{суюқ}}$, °C	$T_{\text{қай}}$, °C	Зичлиги, d_4^{20}	Нур синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}
1	1,3-Бутадиен	-108.92	-4.41	0.6211	1.4293 (-27 °C)
2	1,3-Пентадиен	-87.47	42.03	0.6760	1.4301
3	2-Метил-1,3-бутадиен	-145.95	34.067	0.6809	1.42194
4	2,4-Гексадиен	-79	80	0.7196	1.45
5	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	-76.01	68.78	0.7267	1.4394

Кимёвий хоссалари

Ажратилган қўшбоғли алкадиенларнинг кимёвий хоссалари алкенларнинг хоссаларидан кам фарқ қилади. Тугаш диенларда эса айрим ўзига хослик - реагентларни 1- ва 2- ҳамда 1- ва 4-ҳолатлар бўйича бириктириб олиш хусусиятидир.

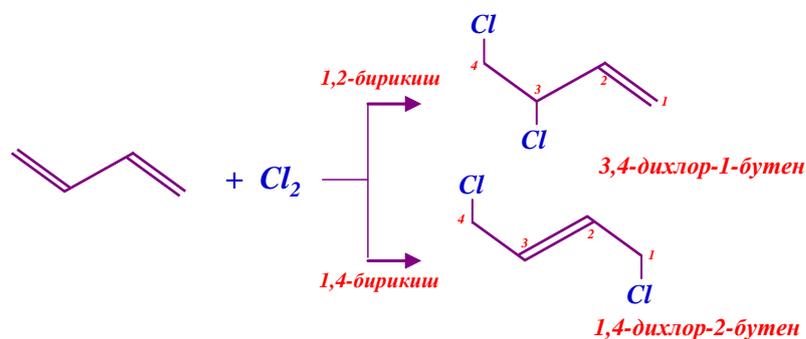
Гидрирлаш. Каталитик қўзғолган ҳолатга ўтган водород диенларга 1,2- ва 1,4-ҳолатлар бўйича бирикади:



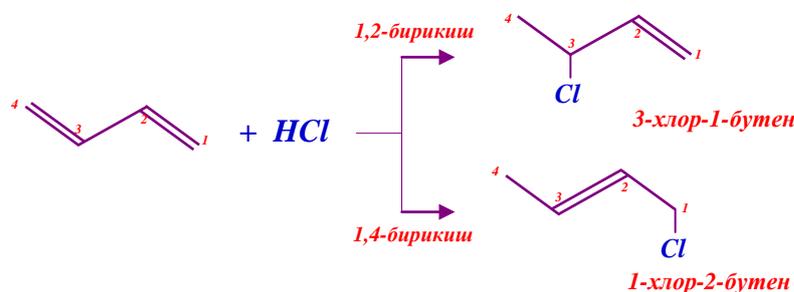
For conjugated dienes, however, the measured values are slightly lower than expected. For 1,3-butadiene we might expect 2×30 , or 60 kcal: the actual value, 57 kcal, is 3 kcal lower. In the same way the values for 1,3-pentadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene are also below the expected values by 2-4 kcal.

Metathesis reactions - nonconjugated dienes are substrates for ring-closing metathesis reactions. These reactions require a metal catalyst

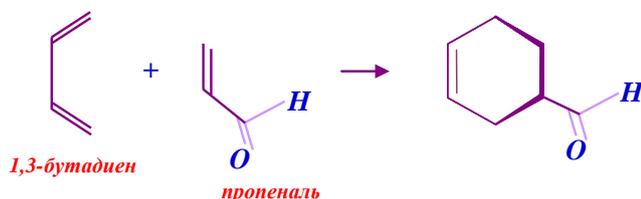
Галогенлаш. Туташ системаларга галогенлар ҳам 1,2- ва 1,4-ҳолатлар бўйича бирикади. 1,4-ҳолат бўйича бирикиш маҳсулотларининг унуми диеннинг тузилиши, галогеннинг табиати ва реакция шароити билан боғлиқ. 1,4-ҳолатлар унуми - хароратнинг ошиши билан; хлордан йодга ўтишда ошади:



Гидрогалогенлаш. Галоген водородларнинг бирикишида ҳам умумий қонуниятлар сақланиб қолади:



Диен синтези. Ўринбосар (функционал гуруҳ) сақловчи алкенларнинг туташ диенлар билан таъсирлашувидан, олти аъзоли (циклогексен ҳосиласи) циклик - халқали система ҳосил бўлади:

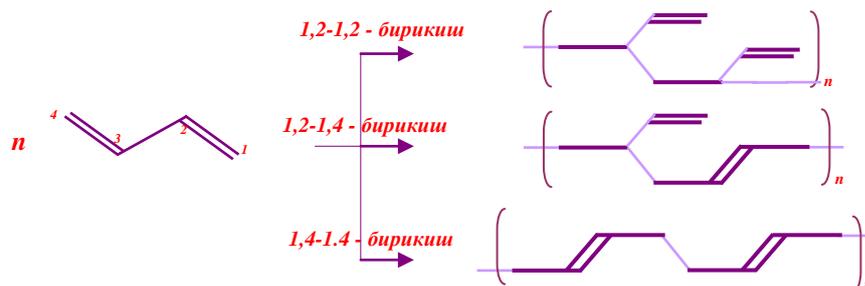


Бундай реакциялар диен синтезлари ёки **Дильс-Альдер** (кимё бўйича **Нобел** совриндорлари) реакцияси дейилади.

Cycloadditions - an important reaction for conjugated dienes is the **Diels–Alder** reaction. Many specialized dienes have been developed to exploit this reactivity for the synthesis of natural products (e.g., Danishefsky's diene).

Polymerization - the most heavily practiced reaction of alkenes, dienes included, is polymerization. 1,3-Butadiene is a precursor to rubber used in tires, and isoprene is the precursor to natural rubber. *Chloroprene* is related but it is a synthetic monomer.

Полимердланиш. Туташ диенларнинг полимерланиши уч йўналишда - 1,2- ва 1,2-; 1,4- ва 1,4-; 1,2- ва 1,4- боғлар бўйича парчаланиш орқали амалга ошиши мумкин:

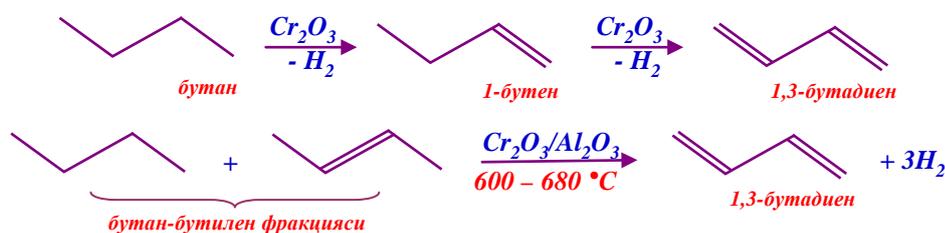


Эксплуатацион хусусиятлари мукамал бўлган 1,4- ва 1,4 - *цис*, *цис*-полимерлар муҳим аҳамиятга эга.

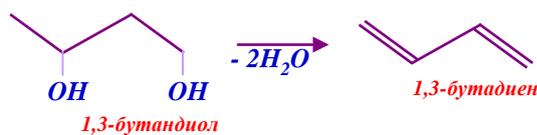
4.4 1,3-алкадиенлар олиш усуллари

Дивинил қаторидаги углеводородлар олиш усуллари кўп ҳолатларда олефинлар ҳосил қилиш усулларига ўхшаш, фақатгина мос реакцияларни икки мартта амалга ошириш ёки дастлабки хом ашё сифатида битта қўшбоғ сақлаган реагентлардан фойдаланиш талаб этилади.

Дивинил ва изопрен саноатда бутан-бутилен ёки изопентан-амилен аралашмасини хром оксиди Cr_2O_3 сақловчи катализатор иштирокида дегидрогенлаш олинади:

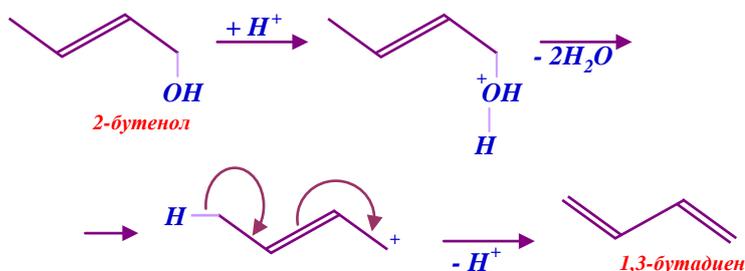


Дивинил, изопрен, диизопропенил саноатда гликоллар (икки атомли спиртлар)ни дегидротацияси орқали ишлаб чиқарилади:

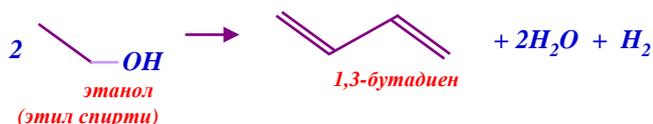


Алкадиенлар шунингдек тўйинмаган спиртлардан синтез қилинади. Дивинил кротил спирти (2-бутенол)дан олинади:

On an industrial scale, butadiene is prepared by thermal cracking of butanes. In a similarly non-selective process, dicyclopentadiene is obtained from coal tars.



Дивинил олиш учун саноатда ишлаб чиқаришнинг **С.В. Лебедев** усулида фойдаланилади, бунда кротил спирти (2-бутенол) оралик маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Этил спирти буғлари дегидратловчи ва дегидрирловчи катализатор юзасидан ўтказилади, натижада дивинил (1,3-бутадиен) назарийга нисбатан 70 % унуми билан ҳосил бўлади:



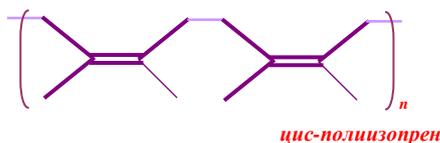
4.5 Диенларнинг қўлланилиши

Диен углеводородлари асосан каучуклар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Табиий каучуки

Табиий каучук **Бразилия** тропик ўрмонларида ўсувчи *гевея* каучук дарахтининг млеч (латекс) шарбатидан олинади.

Табиий каучук *цис*-полиизопрен ҳисобланади:

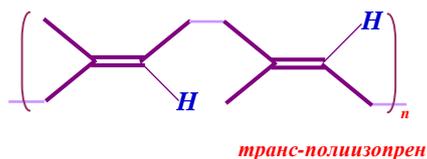


Каучук ҳавосиз шароит яратилиб қиздирилганда 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) ҳосил қилиб парчаланади. Каучук - стереорегуляр полимер бўлиб, изопрен молекулалари бир бири билан 1,4-ҳолат бўйича *цис*-конфигурацияда полимер занжирини ҳосил қилиб бирикади.

Табиий каучукнинг молекуляр массаси **7.104** дан **25.106** чегарасида бўлади.

Dienes are wooden or plastic cubes, rods and flats used to support children basic maths. *Dienes* are used by students when learning mathematical concepts such as addition, subtraction, number sense and place value. *Dienes* are also called base ten blocks or multi-base arithmetic blocks.

Табиатда шунингдек транс-полиизопрен (гуттаперч) ҳам учрайди:

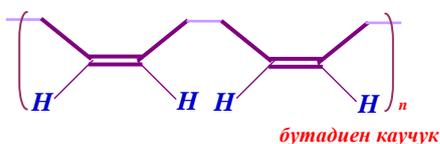


Табиий каучук муҳим комплекс хусусиятларга эга: юқори оқувчанлик, ишлатилишга барқарор, юқори адгезион хусусиятларга эга, сув, газўтказмаслик ва б.

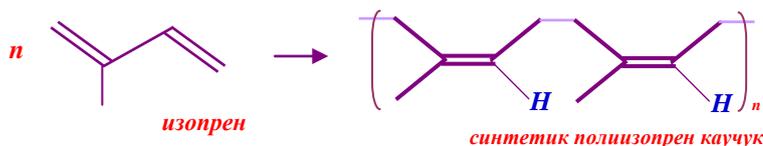
Синтетик каучук

1932 йилда **С.В. Лебедев** этил спиртидан олинган бутадиен асосида синтетик каучук синтез қилади. Фақатгина ўтган асрнинг 50 йилларига келиб диен углеводородларини каталитик полимерлаш амалга оширилиб, хусусиятлари бўйича табиий каучукка яқин бўлган стереорегуляр каучук ишлаб чиқарила бошланди. Ҳозирги вақтда изопрен звенолари 99% 1,4-ҳолатда бириккан саноат маҳсулотлари (бу кўрсаткич табиий каучукда 98 % ни ташкил этади) ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари саноатда бошқа мономерлардан - масалан, изобутилен, хлоропрен ва бошқалардан каучук ишлаб чиқарилиб, табиий каучук ўрнига қўлланилмоқда.

Цис-полибутадиен **Циглер-Натт** (Нобел мукофоти савриндорлари) катализаторида олинади:



Цис-полиизопрен ишлаб чиқаришда ҳам **Циглер-Натт** катализатори қўлланилади:

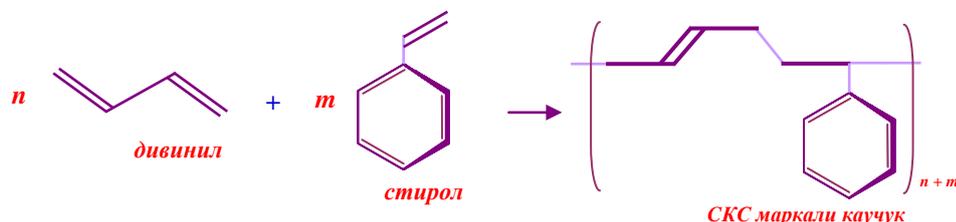


Natural rubber, also called by other names of India rubber, latex, Amazonian rubber, caucho or caoutchouc, as initially produced, consists of polymers of the organic compound isoprene, with minor impurities of other organic compounds, plus water. Thailand and Indonesia are two of the leading rubber producers. Forms of polyisoprene that are used as natural rubbers are classified as elastomers.

Каучук сополимерлари

Синтетик каучукка янги эксплуатацион хусусиятлар бериш ва тан нархини арзонлаштириш мақсадида туташ диенлар ва алкенларнинг биргаликдаги полимерланиш (сополимерланиш) жараёни амалга оширилади:

1. СКС маркали каучук - 1,3-бутадиеннинг стирол (фенилэтен) билан сополимерланиш маҳсулоти:



2. СЖН маркали каучук - диен ва акрилонитрилнинг сополимерланиш маҳсулоти - мой ва бензолга барқарор синтетик каучук:



3. БК (бутилкаучук) маркали каучук - диен ва изобутилен сополимери, ишқаланишга бардошлилиги билан фарқланади:



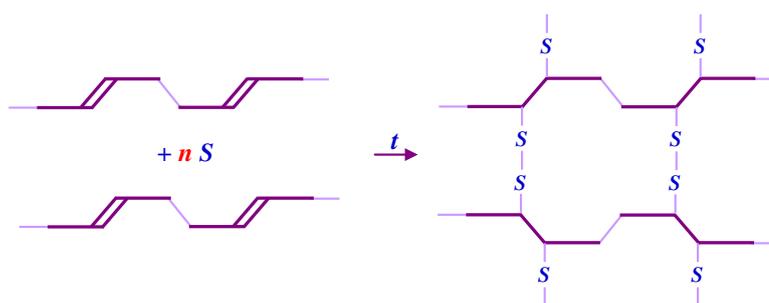
Каучукни олтингурут билан киздириш (вулканлаш)дан резинаҳосил бўлади. Зарурий физик-кимёвий хусусиятлар (мустаҳкамлик, эластиклик, эритувчилар ва агрессив кимёвий муҳит таъсирига бардошлилик ва б.) бериш учун каучук олтингурут (умумий массага нисбатан 2 - 3 %) билан 130 - 140 °С да қайта ишланади. Агар каучукка 30 % дан ортиқ олтингурут қўшилса, барча π -боғлар узилиш билан бирикиш амалга ошади ва қаттиқ материал - эбонит ҳосил бўлади.

Резинага шунингдек махсус эксплуатацион хусусиятлар бериш учун тўлдирувчилар (масалан, сажа, антиоксиданлар (ҳаво кислороди таъсирида

A synthetic rubber is any artificial elastomer. These are mainly polymers synthesized from petroleum byproducts. About fifteen billion kilograms (thirty-three billion pounds) of rubbers are produced annually, and of that amount two thirds are synthetic.

оксидланишидан ҳимоялаш учун), пигментлар (металл оксидлари - ранг бериш учун)) ва олинувчи буюмларнинг сифатини яхшиловчи бошқа моддалар қўшилади.

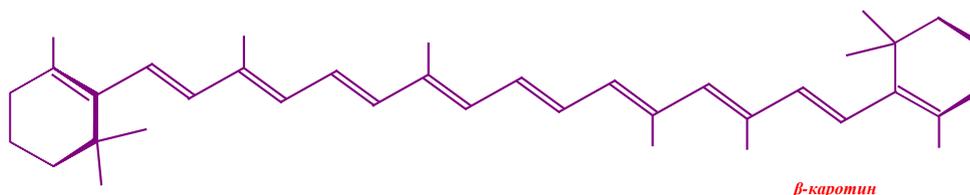
Фаол сажа билан тўлдирилган каучук резина ҳолатида автомобиль балонлари, конвейр ленталари, шланклар ва бошқа резина буюмлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. олтингугурт атомлари баъзи қўшбоғларнинг узилиши бўйича бирикади ва чизикли тузилишга эга бўлган каучук янада йирикроқ уч ўлчамли молекулаларга - резинага «*тикилади*». Вулканлаш жараёни реакциясини соддалаштирилган ҳолатда қуйидагича ёзиш мумкин:



Терпенлар

Молекуласида икки ва ундан ортиқ қўшбоғлар сақловчи углеводородлар - терпенлар - ўсимлик организмларида кенг тарқалган, кўпинча ёқимли хидга эга бўлади. Терпенлар аралшамаси атир ва ароматик хид берувчи воситалар сифатида, тиббий воситалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Инсон учун муҳим ҳисобланувчи организмда А витаминга айланувчи *β*-каротин, қизил ва сариқ меваларда сақланади. *β*-каротиннинг қизил ранги туташ қўшбоғли занжирнинг узунлиги билан боғлиқ:



Terpenes (/ˈtɜːrpiːn/) are a large and diverse class of organic compounds, produced by a variety of plants, particularly conifers, and by some insects. They often have a strong odor and may protect the plants that produce them by deterring herbivores and by attracting predators and parasites of herbivores.

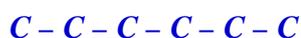
Диен - иккита қўшбоғ маъносида келади, бу иккита қўшбоғлар битта углеводород занжирида жойлашган бўлиши керак: умумий формуласи C_nH_{2n-2} бу ерда $n \geq 3$ бўлиши шарт, чунки иккита қўшбоғлар иккита углерод атомлари орасида тақсимлана олмайди.

4.6 «Алкадиенлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш

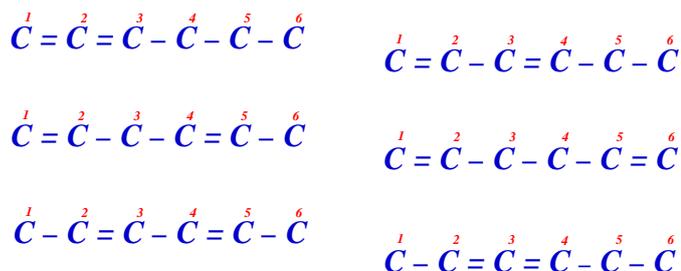
Номенклатура ва изомерияси

1-Топшириқ. C_6H_{10} таркибли мавжуд диенларнинг барча изомерларини ёзинг ва номланг.

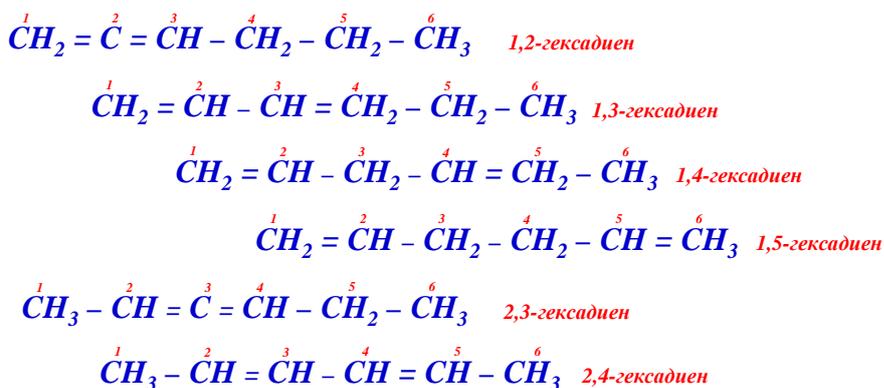
Жавоб. Бир занжирда 6 та углеродни кетма-кет ёзамиз:



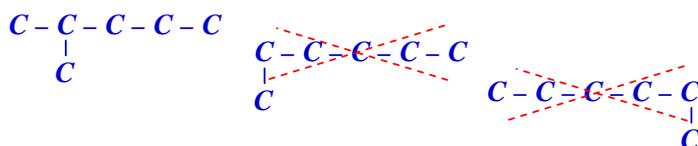
Занжирда кўшбоғларни шундай жойлаштирамизки, изомерларда уларнинг ҳолати такрорланмасин:



Сўнгра валентлик қоидасидан чиқмаган ҳолда углерод атомларини водород билан боғлаб, 6 та кўшбоғнинг ҳолат изомерларини ҳосил қиламиз:

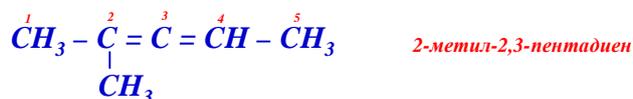
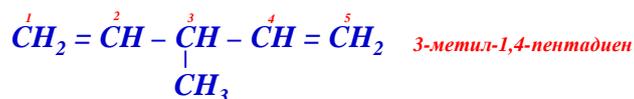
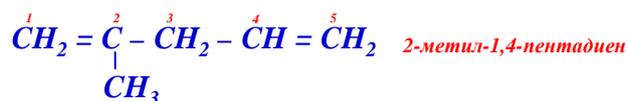
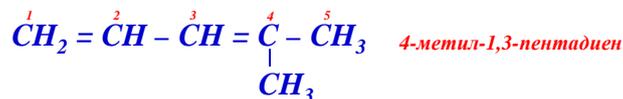
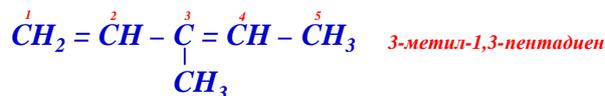
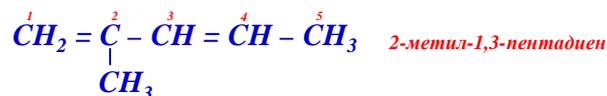
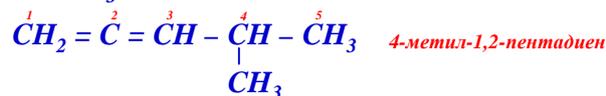
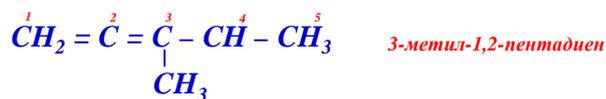


Бир занжирда 5 та углерод ёзамиз, битта углеродни радикал сифатида ён занжирга жойлаштирамиз, кўшбоғларни ва сўнгра водородлар қўямиз, 8 та углерод скелети изомерларини ҳосил қиламиз:

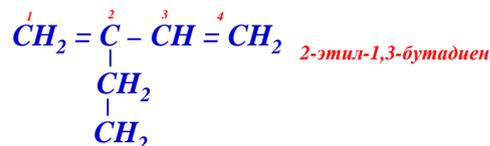
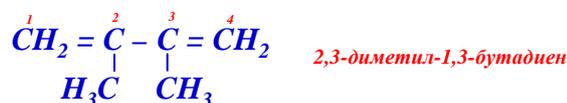
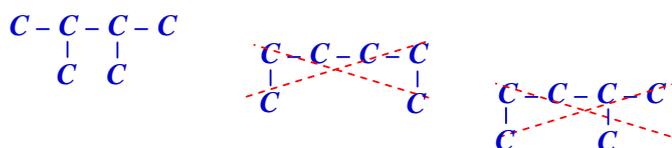


Диенлар асосан ИЮПАК номенклатурасида номланади, баъзилари учун эмпирик номлар сақланиб қолинган: дивинил, диаллил....

Диенлардан 1,3-бутадиен, изопрен ва хлоропренлар катта масштабларда саноат миқёсларида ишлаб чиқарилади.



4 та углерод атомларини бир асос узун занжирда ёзамиз ва 2 та углерод атомини радикал сифатида ён занжирга жойлаштирамиз, кўшбоғлар ва водородларни қўямиз, 2 та углерод скелети изомерини ҳосил қиламиз :

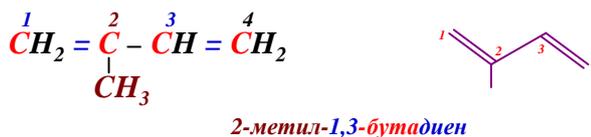


Шундай қилиб, C_6H_{10} таркибли диеннинг 6 та кўшбоғнинг ҳолати изомери ва 10 та тузилиш изомери бор.

2-Топшириқ. а) 2-метил-1,3-бутадиен; б) 2,4-диметил-1,4-гексадиенларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.

Эбонит – 30 % олтингугурт сақловчи резина. *Эбонит* қаттий, эластик бўлмаган материал, электроизолятор ҳисобланади.

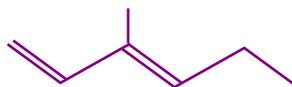
Жавоб. а) 2-метил-1,3-бутадиеннинг тузилиш формуласини ёзиш учун, 4 углеродни (буга- бўлгани учун, тузилиш формуласида қизил рангда берилган) битта занжирга жойлаштирамиз, сўнгра 1- ва 3-углерод атомларига (1,3- ва диен- бўлгани учун, тузилиш формуласидакўк рангда берилган) қўшбоғлар чизамиз, 2-метил- бўлгани учун углерод занжиридаги 2-углеродга ўринбосар - CH_3 (метил, тузилиш формуласидажигар рангда берилган) радикалини ёзамиз ва барча углерод атомлари тўрт валентликка эга бўлишини тaminлаш учун водородларни қўшиб чиқамиз:



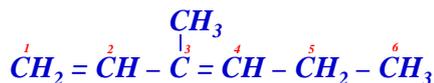
б) 2,4-диметил-1,4-гексадиеннинг тузилиш формуласини ёзиш учун 6 та углерод атомидан иборат углерод занжирини (гекса-) ёзамиз, 1- ва 4-углерод атомларига қўшбоғларни, 2- ва 4-углерод атомларига ўринбосарлар - метил радикаллари жойлаштирамиз ҳамда углерод атомларини валентлик қоида-сига мувофиқ водородлар билан тўйинтирамиз:



2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмани номланг:



Жавоб. Иккала қўшбоғ таркибига кирувчи асосий узун углерод занжирини танлаб оламиз. Узун асос занжири углеродларини қўшбоғ яқин томондан рақамлаб оламиз, шунда тузилиш формуласида CH_3 метил - радикали 3-углерод атомида, қўшбоғлар эса 1- ва 3-углерод атомларида (диен - иккита қўшбоғ) жойлашганлиги кўринади. Узун занжир 6 та углерод атомларидан ташкил топган ва гекса- сўзи асос бўлади. Фикрларни бирлаштирамиз ва умумий номини ҳосил қиламиз: 3-метил-1,3-гексадиен.



3-метил-1,3-пентадиен

Мустақил ечиш учун топшириқлар

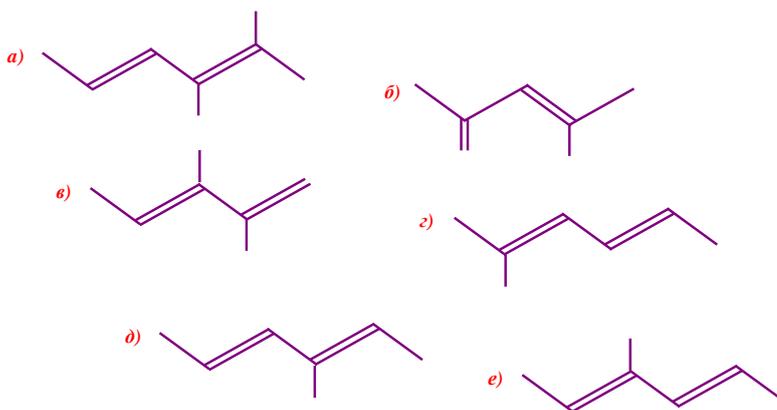
1-Топшириқ. C_7H_{12} таркибли диенларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва уларни номланг.

2-Топшириқ. C_8H_{14} таркибли туташ диенларнинг тузилиш формулаларини тушунтириб ёзинг ва уларни тушунтириб номланг.

3-Топшириқ. C_9H_{16} таркибли туташ диенларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва уларни номланг.

4-Топшириқ. а) 2,2-диметил-1,3-бутадиен; б) 2,4-диметил-1,4-пентадиен; в) 2,3-диметил-1,4-пентадиен; г) 3,3,4-триметил-1,4-пентадиенларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.

5-Топшириқ. Қуйидаги диенларни номланг:

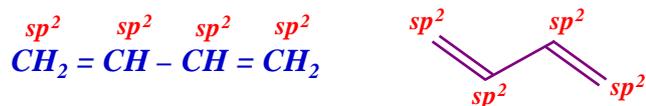


Диенларнинг тузилиши

1-Топшириқ. 1,3-бутадиен молекуласида углерод атомлари орбиталлари қандай гидридланган ҳолатида бўлади?

Диен молекуласини номлашда дастлаб узун углерод занжири танлаб олинади, қўшбоғлар шу углерод занжири таркибий қисми бўлиши керак, углеродлар қўшбоғлардан бири - яқини тарафдан рақамланади, бўлса ўринбосарларнинг ҳолати рақамлар билан кўрсатилиб, мос алкан номига диен қўшиб ҳосил қилинади. Масалан, 2-метил-1,3-бутадиен - узун С занжирида тўртта углерод бўлган (бута-), 2-С метил-гуруҳи, 1-С ва 3-С қўшбоғлар сақлаган углеводород занжири

Жавоб. 1,3-бутадиен молекуласидаги тўрт углерод атомидан ҳар бири қўшни углерод атомлари ҳамда водородлар билан учта σ -(сигма) боғ ҳосил қилади. Барча углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатида бўлади.



2-Топшириқ. Алкадиенларни қўшбоғнинг жойлашувига қараб неча турга бўлиш мумкин?

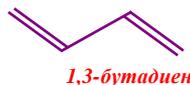
Жавоб. Қўшбоғларнинг ўзаро жойлашувига қараб диен углеводородлар учта асосий турга бўлинади:

1) агар иккита қўшбоғ ёнма-ён жойлашган бўлса (битта углеродда иккита қўшбоғ $=C=$), кумулирланган дейилади. Уларни баъзан алленлар (аллен - эмперик номи, систематик номи - пропадиен) деб ҳам аталади:



1,2-бутадиен (метилаллен)

2) иккала қўшбоғ битта оддий боғ билан ажратилган ($C=C-C=C$) углеводородлар - *туташ* диенлар дейилади:



1,3-бутадиен



2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)

3) агар иккала қўшбоғлар икки ва ундан ортиқ оддий боғлар билан фарқланган бўлса - бу углеводородлар ажратилган диенлар дейилади:



1,4-пентадиен



2-Топшириқ. Қандай углеводородлар диенлар (диолефинлар ёки алкадиенлар) дейилади? Мисоллар келтиринг. Уларнинг таркибини қандай умумий формула билан ифодалаш мумкин?

Жавоб. Углеводородлар - органик бирикмалар, молекуласи фақат углерод ва водороддан иборат моддалар.



Диенлар - молекуласида иккита кўшбоғ сақлаган тўйинмаган углеводородлар.

Тарихий классификацияда, эмперик номенклатурада диен углеводородлари диолефинлар деб аталган. Систематик ИЮПАК номенклатурасида алкадиенлар деб аталади.

Диен углеводородларининг номи тўйинган углеводородлар номидан келиб чиқиб, уларнинг сўнги харфи (-н) **-диен** кўшимчаси билан алмаштирилади.

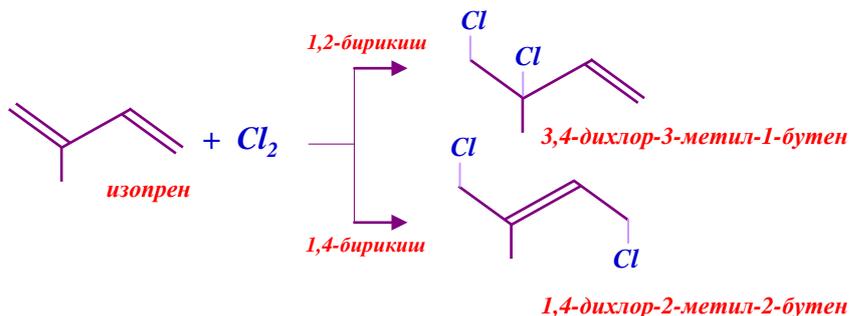
Бундай углеводородларга пропадиен (C_3H_4), бутадиен (C_4H_6), пентадиен (C_5H_8), гексадиен (C_6H_{10}), гептадиен (C_7H_{12}), октадиен (C_8H_{14}), нонадиен (C_9H_{16}), декадиен ($C_{10}H_{18}$), изопрен (C_5H_8) ва бутадиен (ёки дивинил, C_4H_6) мисол бўлади.

Бу углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-2} .

Кимёвий хоссалари

1-Топшириқ. Изопренни хлор билан реакциясини ёзинг.

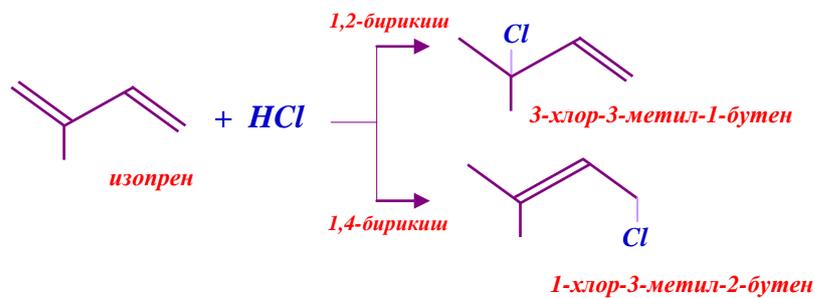
Жавоб. Изопрен - 2-метил-1,3-бутадиен хлорлаш реакциясига хлорни 1,2 ва 1,4-ҳолат углеродлари бўйича бириктириб олади:



2-Топшириқ. Изопренни водород хлор билан реакциясини ёзинг.

Жавоб. Изопрен - 2-метил-1,3-бутадиен водород хлорид билан **Марковников** қоидасига мувофиқ 1,2 ва 1,4-ҳолат углеродлари бўйича реакцияга киришади:

Диенлар - галогенлар, водород, галогенводородлар, сув, диенофиллар ва бошқалар билан 1,2- ва 1,4-ҳолат бўйича бирикши реакцияларига киришади.

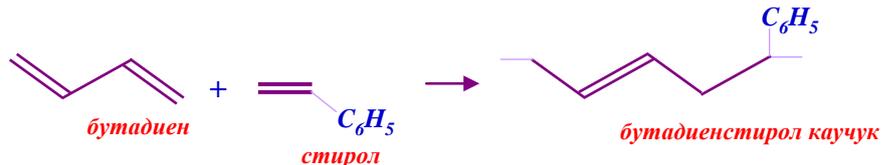


3-Топшириқ. Дивинилни стирол билан сополимерланиш реакциясини ёзинг.

Жавоб. Сополимерланиш - икки ёки ундан ортиқ мономерларнинг полимерланиш реакциясидир.

Сополимерланиш натижасида икки ва ундан ортиқ турдаги тузилишга эга бўлган мономерлардан сополимер макромолекулалар ҳосил бўлади. Сополимерланиш турли хусусиятларга эга бўлган макромолекулалар олиш имкониятини беради.

Дивинилнинг стирол билан сополимерланиши натижасида- стиролли синтетик каучук ишлаб чиқарилади:



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Дивинилни бром билан харорат таъсиридаги реакцияси схемасини ёзинг.

2-Топшириқ. 2,4-гексадиенни а) H_2/Ni ; б) Br_2 ; в) H_2O/H^+ ; г) полимерланиш реакциялари ёзинг. Дивинилни пропилен билан сополимерланиш натижасида қандай полимер материаллар олиш мумкин?

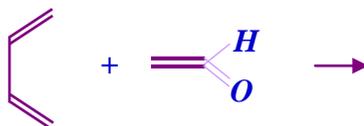
3-Топшириқ. Дивинилни а) Br_2 ; б) $HOCl$; в) H_2O/H^+ ; г) полимерланиш реакцияларини ёзинг. Дивинилни стирол билан сополимерланиш натижасида қандай полимер материаллар олиш мумкин?

1,3-бутадиен молекулаларнинг ўзаро реакцияси полимерланиш реакцияси дейилади,
 1,3-бутадиен молекулаларини стирол молекулалари билан реакцияси сополимерланиш реакциялари дейилади

4-Топшириқ. **Изопренни** а) Br_2 ; б) HCl ; в) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$; г) полимерланиш реакцияларини ёзинг. Изопренни этилен билан сополимерланиш натижасида қандай полимер материаллар олиш мумкин?

5-Топшириқ. **2-хлор-1,3-бутадиенни** а) H_2/Ni ; б) HCl ; в) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$; г) полимерланиш реакцияларини ёзинг. Хлоропренни пропилен билан сополимерланиш натижасида қандай полимер материаллар олиш мумкин?

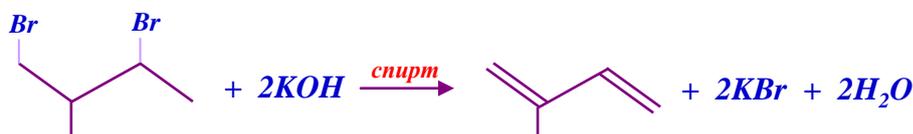
6-Топшириқ. Диен синтези реакцияси маҳсулотини ёзинг:



Диенларнинг олиниши

1-Топшириқ. 1,3-дибром-2-метилбутандан диен ҳосил қилинг.

Жавоб. Диенларни дигалогеналканлардан олиш учун ишқор (NaOH , KOH)нинг мўл миқдор спиртдаги эритмасидан фойдаланилади:



2-Топшириқ. Дивинил олишнингг икки саноат усули реакция схемасини ёзинг.

Жавоб. Бутадиен **Лебедев** реакцияси бўйича этил спирти буғларини дегидратлаш ва дегидрирлаш катализаторларидан ўтказиб ишлаб чиқарилади, натижада дивинил назарийга нисбатан 70 % унум билан ҳосил бўлади:



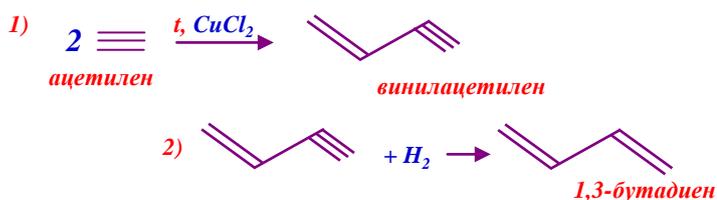
Нефткимёси саноатида бутадиен ишлаб чиқаришнинг саноат усули - бутанни алюмохромли катализаторда дегидрогенлаш ҳисобланади:



Диенлар тузилишида камида битта қўшибог ёки учбог сақлаган бирикмалар - диенофиллар билан реакцияга киришади ва циклик бирикмаларни ҳосил қилади.

3-Топшириқ. 1,3-Бутадиенни ацетилен олиш схемасини ёзинг.

Жавоб. Ацетилендан 1,3-бутадиен олиш схемаси қуйидаги кетма-кетликда амалга оширилади:



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Дегидрогенлаш реакцияси билан 2,3-диметил-2,3-бутандиолдан 2,3-диметил-1,3-бутадиен олиш схемасини ёзинг:

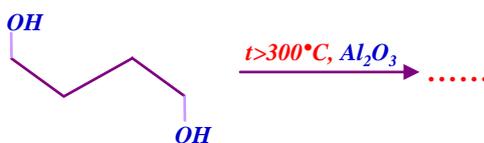
2-Топшириқ. Қуйидаги реагентлардан 1,3-бутадиен олиш схемаларини ёзинг:

- 1,4-дибромбутандан;
- 1,4-бутандиолдан;
- 4-хлор-1-бутендан;
- 1-бутен-3-олдан;
- 1-бутендан;
- бутандан.

3-Топшириқ. Ацетилендан 1,3-бутадиен олиш реакцияларини ёзинг

4-Топшириқ. Дегидрогенлаш жараёнидан фойдаланиб 1,3-бутадиен ҳосил қилинг, реакциянинг шароитларини кўрсатинг.

5-Топшириқ. Қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўладиган диенни номланг:



6-Топшириқ. Ацетилендан 2-метил-1,3-бутадиен олиш реакцияларини ёзинг.

Диенлар саноат миқёсида - АҚШ нефт маҳсулотларини крекинглаб, Германияда диоллардан иккита сувни тортиб олиб, РФ этил спиртидан олинади.

7-Топшириқ. Қуйидаги схема бўйича ўтиш йўлларини таклиф қилинг:



8-Топшириқ. 1,3-дибром-2-метилбутандан диен олинг. Олинган диеннинг: а) с бромом (1 моль); б) полимерланиш реакцияларини ёзинг.



CHAPTER

5



ALKYNES

АЛКИНЛАР

Алкинлар деб, молекуласида битта учбоғ (углерод атомлари орбиталларининг **sp**-гибридланган ҳолати) сақлаган тўйинмаган углеводородларга айтилади. Алкинлар C_nH_{2n-2} умумий формулага эга бўлган гомологик қаторни ҳосил қилади. Алкинлар гомологик қаторнинг дастлабки вакили этин (**ацетилен**) $CH \equiv CH(\equiv)$, шунинг учун ҳам алкинлар аксарият ҳолатларда **ацетиленуглеводородлари** деб аталади.

5.1 Алкинларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси

Алкинлар систематик номенклатурда қуйидаги қонуниятлар тартибида номланади:

- 1) тузилиш формуласида асос узун углерод занжири танлаб олинади, учбоғ узун занжир таркибига кириши керак, учбоғ яқин томондан рақамлаб олинади;
- 2) дастлаб узун занжирдаги ўринбосар - радикал сақлаган углерод атомининг рақами ва сўнгра радикалнинг номи кўрсатилади;

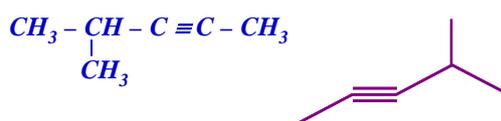
*In organic chemistry, an **alkyne** is an unsaturated hydrocarbon containing at least one carbon-carbon triple bond. The simplest acyclic **alkynes** with only one triple bond and no other functional groups form a homologous series with the general chemical formula C_nH_{2n-2} .*

3) агар ўринбосарлар бир нечта бўлса, уларнинг барчасининг ҳолати рақамлар билан кўрсатилади, сони иккита бўлса «*ди*», учта бўлса – «*три*», тўртта бўлса – «*тетра*» ва х.о. саноқлари билан фарқланади;

4) узун занжирдаги учбоғ сақлаган углерод атомининг рақами кўрсатилади;

5) мос алкан номидаги **-ан** қўшимчани **-ин** қўшимча билан алмаштирилади;

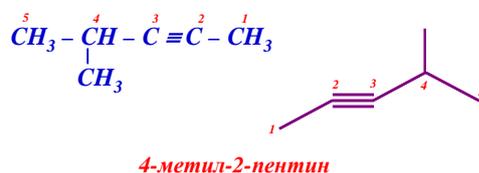
Масалан, қуйидаги моддани номлаш талаб этилсин:



Ишонч билан айтиш мумкин-ки, бу модда алкин, чунки молекулада учбоғ бор. Учбоғ узун занжир таркибига кирган асос занжирини танлаб оламиз. Рақамлашимиз керак ва буни учбоғ яқин томондан амалга оширамиз, рақамлашдан сўнг кўринадикки ўринбосар –CH₃ метил радикали узун занжир тўртинчи углерод атомида жойлашган, учбоғ эса 2 углеродда. асос узун занжир 5 та углероддан иборат ва бу алканлар гомологик қатори пентан (пента - бешта) билан мос келади.

ШУНИНГ УЧУН ҲАМ АЛКАНЛАРНИНГ ДАСТЛАБКИ ЎНТА ВАКИЛИНИ ЁД ОЛИШИМИЗ КЕРАК

Тузилиш формуласининг тўлиқ номини келтирамиз:



Алкинлардан ҳосил бўлувчи радикаллар алкиниллар гуруҳи деб аталиб, кўп фойдаланиладиган радикалларнинг кўпроқ эмпирик номларидан фойдаланилади:



Alkynes are traditionally known as acetylenes, although the name acetylene also refers specifically to C₂H₂, known formally as ethyne using IUPAC nomenclature. Like other hydrocarbons, alkynes are generally hydrophobic but tend to be more reactive.

Рационал номиенклатурада ўринбосар - радикал сақлаган алкинлар ацетилен ҳосилалари (алкилацетилен) сифатида қаралади (5.1 - жадвал).

5.1 - жадвал

Баъзи алкинларнинг систематик ва рационал номенклатуралардаги номлари

Формулasi	Систематик номенклатура	Рациональ номенклатура
	Этин	Ацетилен
	Пропин	Метилацетилен
	1-Бутин	Этилацетилен
	2-Бутин	Диметилацетилен
	1-Пентин	Пропилацетилен
	2-Пентин	Метилэтилацетилен
	3-Метил-1-бутин	Изопропилацетилен

Ацетилен углеводородлари гомологик қаторидаги изомерия тўртинчи вакили C_4 дан бошланади. C_4H_6 изомерлари фақатнига учбоғнинг ҳолати бўйича изомерларга эга бўлиб, тузилиш изомери йўқ. Тузилиш изомери алкинларнинг бешинчи вакилидан бошланади.

ацетилен углеводородларида изомерлар сони алканларнингидан кўп, лекин шу билан бирга алкенларникидан кам саналган.

Тузилиш изомерияси қуйидагича:

1) учбоғнинг ҳолат изомерияси бўйича (C_4H_6 дан бошланади):

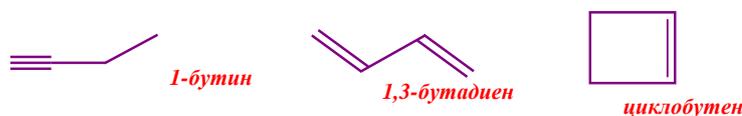


2) углерод занжирининг тузилиши бўйича (C_5H_8 дан бошланади):



3) углеводородлар синфий изомерияси, алкинлар, алкадиенлар ва циклоалкенлар билан синфий изомер ҳисобланади (C_4H_6 дан бошланади).

Масалан C_4H_6 таркибга қуйидаги изомерлар мос келади:

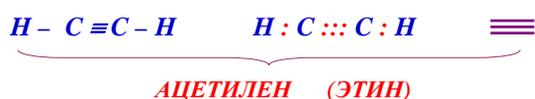


Alkynes are characteristically more unsaturated than alkenes. Thus they add two equivalents of bromine whereas an alkene adds only one equivalent in the reaction. For example, in a molecule with an -ene and an -yne group, addition occurs preferentially at the -ene.

Алкинларда фазовий изомерия мавжду эмас, чунки ўринбосарлар фақат биргина учбоғ чизиғи бўйича жойлашади.

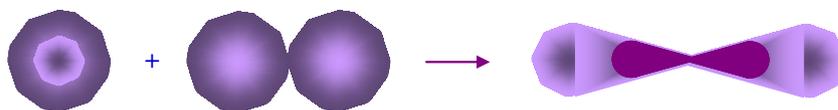
5.2 Алкинларнинг тузилиши

Ацетилен молекуласида 10 та валент электронлар бор. Иккита $C - H$ боғлар ҳосил бўлишида 4 та электронлар иштирок этади. Ҳар бир углерод атомига биттадан водород атомлари бирикади, қолган олтига валент электронлар иккита углерод атомлари орасида тақсимланади ва учбоғни ҳосил қилади:



Льюис формуласига мос равишда ацетилен молекуласидаги учбоғ ҳосил бўлиши учтадан электронларнинг умумлашуви билан боғлиқ. $C \equiv C$ боғ узунлиги 0.124 нм бўлиб, оддий 1.154 нм ва қўшбоғ 0.133 нм лардан қисқа. Углерод - углерод учбоғ энергияси 837 кДж/моль тенг ва оддий σ -боғ энергиясидан ($351 \text{ кДж/моль} \cdot 3 = 1053 \text{ кДж/моль}$), ёки σ - ва π -боғ сақлаган қўшбоғдан ($351 \text{ кДж/моль} + 260 \text{ кДж/моль} \cdot 2 = 871 \text{ кДж/моль}$) кам.

Учбоғдаги углерод атомлари sp -гибридланган ҳолатда бўлади. Ацетилен молекуласида Ҳар бир углерод атоми фақатгина биттадан водородлар сақлайди. $2s$ - ва $2p$ -орбиталлар аралашувчидан тўғри чизикда жойлашувчи иккита гидрид орбиталлар ҳосил бўлади.



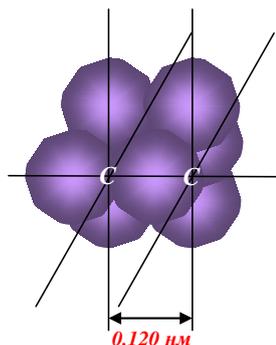
Ацетилендаги икки гибрид орбиталлар

Қолган икки $2p$ -орбиталлар, гибридланишда иштирок этмайди, ва ўзқро перпендикуляр текисликларда жойлашади.

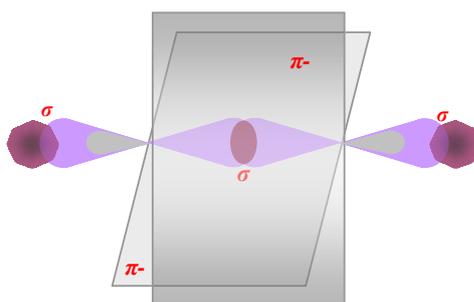
Ҳар бир углерод атомидаги s - ва p -орбитал sp -орбиталлар ҳосил қилиб гибридланади ва бир-бирига нисбатан бир чизикда жойлашади. Углерод

*Possible explanations involve the two π -bonds in the **alkyne** delocalising, which would reduce the energy of the π -system [citation needed] or the stability of the intermediates during the reaction. They show greater tendency to polymerize or oligomerize than alkenes do.*

атомлари орасидаги учбоғ битта σ -боғ ва иккита π -боғлар орқали хосил бўлади.



2p-Орбиталлар, ацетилен молекуласидаги углерод атомларининг гибридланишида иштирок этмайди



Ацетилен молекуласидаги sp-гибридланган углерод атомлари

Алкинлар ва алкенлар хусусиятлари орасидаги фарқлар қуйидаги омиллар билан боғлиқ:

1. Учбоғдаги π -электронлар углерод атомлари ядроси билан мустахкамроқ боғланади ва қамроқ кутбланган. Шунинг учун акинларга электрофил бирикиш реакциялари алкенларга нисбатан секинроқ амалга ошади;

2. Учбоғнинг π -электронлар булути ядроларара чегараларда ҳаракатланади. Шундай экан, углерод ядролари нуклофил реагентлар хужуми учун марказ бўлади ва бу билан алкинлар учун нуклофил бирикиш реакциялари хос;

In acetylene, the H–C≡C bond angles are 180°. By virtue of this bond angle, alkynes are rod-like. Correspondingly, cyclic alkynes are rare. Benzynes is highly unstable. The C≡C bond distance of 121 picometers is much shorter than the C=C distance in alkenes (134 pm) or the C–C bond in alkanes (153 pm).

3. sp -гибридланган углероднинг водород атоми билан боғланиши ҳам кўпроқ кутбланганлик билан боғлиқ (3.1 эВ - *электроновольт*), таққосланганда алканларда бу кўрсаткич (2.5 эВ) ва алкенларда (2.8 эВ) га тенг. Бу гибридланишдаги s -орбиталнинг p -атом орбиталларига қўшган улуши билан тушунтирилади: sp^3 -гибридланишдаги s -атом орбиталининг улуши 25%, sp^2 -да 33%, ва sp -гибридланишдаги улуши 50% ташкил этади. s -Атом орбитали улушининг ортиб бориши билан атомларнинг ташқи поғана электронларини сақлаб туриш қобилияти, шу билан бирга электрманфийлиги ҳам шунча юқори бўлади. $C(sp)$ -Н боғдаги кутбланганликнинг юқори бўлиши молекуладаги H^+ нинг гетеролитик парчаланиш имкониятларини оширади. Шундай қилиб, чекка углерод атомида учбоғ сақлаган алкинлар (1-алкинлар) кислота хусусиятларига эга бўлади ва металлар билан реакцияларга киришиб туз ҳосил қилиш қолиятига эга.

5.3 Алкинларнинг физик ва кимёвий хусусиятлари

Физик хоссалари

Алкинларнинг физик хоссалари алканлар ва алкенларникига ўхшаш. оддий шароритларда C_2 – C_4 - газлар, C_5 – C_{16} - суюқликлардир, C_{17} – бошлаб қаттиқ ҳолатда бўлади. алкинларнинг қайнаш харорати мос алкенларникига нисбатан юқори. маслан этилен $t_{кип} = -103$ °C, ацетилен эса -83.6 °C қайнайди; пропен ва пропин, мос равишда -47 °C ва -23 °C қанаш хароратларига эга.

Алкинлар сувда жуда кам эрисада, алкен ва алканлардан кўпроқ эрийди. Улар кутбланмаган органик эритувчиларда яхши эрийди.

Кимёвий хоссалари

Алкинларнинг кимёвий хоссалари молекуладаги учбоғнинг мавжудлиги билан боғлиқ. ацетилен ва унинг гомологларин учун учбоғ бўйича бирикиш реакциялари A_E хос.

Алкинларни алкенлардан фарқли томони, бирикиш реакциялари икки босқичда бориши билан боғлиқ. биринчи босқичда учбоғдаги битта π -боғ

Alkynes characteristically undergo reactions that show that they are "doubly unsaturated", meaning that each alkyne unit is capable of adding two equivalents of H_2 , halogens or related HX reagents ($X = \text{halide, pseudohalide, etc.}$).

узилиб, қўшбоғ қолади ва иккинчи босқичда иккинчи π -боғ узилади ва бирикиш амалга ошишидан тўйинган бирикмалар ҳосил бўлади.

Бирикиш реакциялари

Галогенлаш. Алкинлар, алкенлар каби бромли сувни рангсизлантиради. Галогенлар алкинларга икки босқичда бирикади. Масалан, ацетиленга бромнинг биринчи босқич бирикишидан дастлаб дибромэтен ҳосил бўлади ва у мўл миқдор бром таъсирида тетрабромэтанга ўзтади:



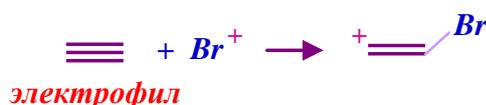
Реакция механизмини қуйидаги электрофил бирикиш реакция схемаси бўйича тасаввур қилиш мумкин.

Электрофиллар - мусбат зарядланган заррачалар бўлиб, реакция давомида молекуланинг электронлар зичлиги юқори бўлган қисми билан таъсирлашади:

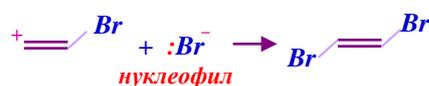
1) электрофилнинг ҳосил бўлиши:



2) карбокатион ҳосил бўлиши:



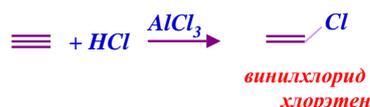
3) дибромэтен ҳосил бўлиши



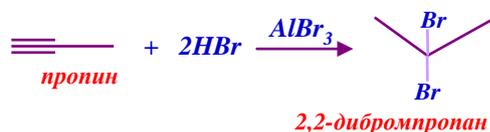
Гидрогалогенлаш. Галогенводородлар учбоғга қўшбоғга нисбатан қийинроқ бирикади. алогенводородни фаоллаштириш учун алюминий хлорид AlCl_3 дан фойдаланилади. Ацетилендан винилхлорид (хлорэтен) олиш мумкин ва бу маҳсулот муҳим полимерлардан бири поливинилхлорид ишлаб чиқариш учун мономер ҳисобланади.

Depending on catalysts and conditions, alkynes add one or two equivalents of hydrogen. Partial hydrogenation, stopping after the addition of only one equivalent to give the alkene, is usually more desirable since alkanes are less useful.

1 моль водород хлориднинг бирикишидан хлорэтен ҳосил бўлади:



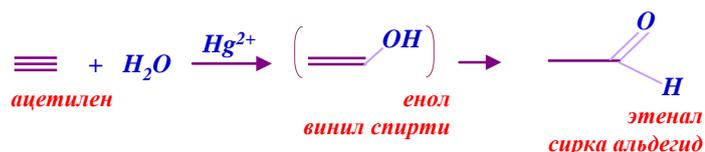
Галогенводород мўл миқдор таъсир эттирилса, тўлиқ гидрогалогенлаш амалга ошади. Носимметрик алкинларга галогенводороднинг бирикиши иккала босқичи ҳам **Марковников** қоидасига мувофиқ боради, масалан :



Пероксидлар иштирокида **Хараш**нинг пероксид эффекти кузатилади. Реакция радикал механизмда амалга ошади, натижада водород бромид алкинга **Марковников** қоидасига тескари бирикади:



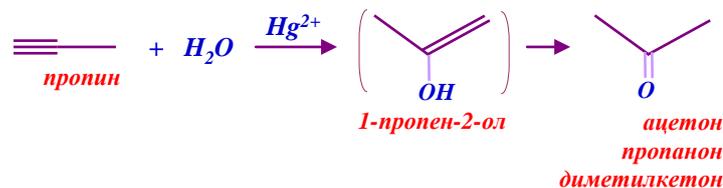
Гидротация. Алкинларга сувнинг бирикиши симоб (II) тузлари катализаторлигида кислота муҳитида олиб борилади:



Реакциянинг биринчи босқичида гидроксил гурухи сақлаган углерод атомида қўшбоғ бўлган тўйинмаган спиртлар ҳосил бўлади. Бундай спиртлар винил спиртлар ёки еноллар деб аталади. Енолларнинг ўзига хос хусусиятлари уларнинг беқарорлиги билан боғлиқ. Ҳосил бўлиш вақтида улар тезда гидроксил гурухи протонинг қўшбоғдаги қўшни углерод атомига кўчиши сабаб, барқарорроқ бўлган карбонилли бирикмалар (альдегид ёки кетонлар)га қайта гурухланади (изомерланади). Бунда углерод атомлари орасидаги π -боғ узилади, ва углерод ва кислород атомлари орасида σ -боғ ҳосил бўлади. қайта гурухланиш (изомерланиш)нинг сабаби $\text{C}=\text{C}$ қўшбоғга нисбатан $\text{C}=\text{O}$ қўшбоғнинг мустаҳкамлиги билан боғлиқ.

Internal alkynes feature carbon substituents on each acetylenic carbon. Symmetrical examples include diphenylacetylene and 3-hexyne.

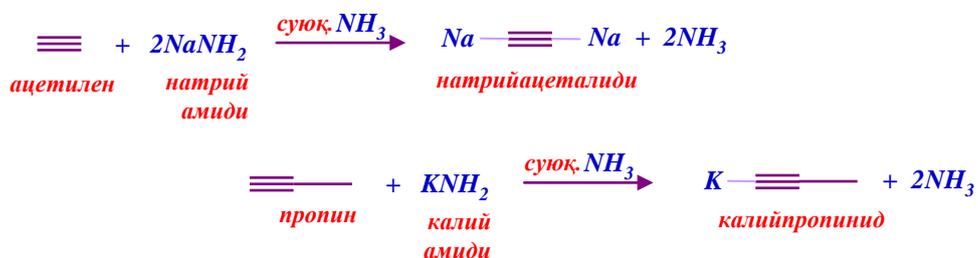
Гидротация реакция билан фақат ацетилендан альдегид ҳосил бўлади; ацетилен гомологларининг гидротацияси **Марковников** қоида­сига мувофиқ боради ва ҳосил бўлувчи еноллар кетонларга қайта гуруҳланади. Масалан, пропиндан оралиқ 2-пропенол ҳосил бўлиб, ацетонга изомерланади:



Алкинларнинг гидротация реакцияси биринчи марта (1881 й.) **М.Г. Кучеров** томонидан ўрганилган ва унинг номи **Кучеров** реакцияси номи билан билан маълум.

Кислота хусусиятлари. Чеккадаги углерод атомларида учбоғ бўлган алкинларнинг ўзига ҳослиги, кучли асослар таъсирида протонни сиқиб чиқариши билан боғлиқ, бу билан уларнинг кислота хусусияти номоён бўлади. Протоннинг сиқиб чиқарилиши π -боғнинг $\equiv \text{C} \leftarrow \text{H}$ кучли қутбланганлиги билан боғлиқ. Қутбланганлика сабаб эса sp -гибридланган ҳолатдаги углерод атоми электроманфийлигининг юқорилиги билан тушунтирилади. Шунинг учун алкинлар, алкен ва алканлардан фарқ қилиб ацетиленидлар деб аталувчи тузлар ҳосил қилиш фаоллигига эга.

Натрий ва калий ацетиленидлари паст ҳароратларда мос амидлар таъсирида ҳосил қиланади:



Terminal alkynes have the formula RC_2H . An example is *methylacetylene* (propyne using IUPAC nomenclature). Terminal alkynes, like acetylene itself, are mildly acidic, with pK_a values of around 25. They are far more acidic than *alkenes* and *alkanes*, which have pK_a values of around 40 and 50, respectively. The acidic hydrogen on terminal *alkynes* can be replaced by a variety of groups resulting in halo-, silyl-, and alkoxoalkynes. The carbanions generated by deprotonation of terminal *alkynes* are called acetylides.

1-Алкинларнинг кислота хусусиятлари кучли асослар ҳисобланувчи металлоорганик бирикмалар билан таъсирида ҳам кузатилади:



Ацетиленга **Гриньяр** реактиви таъсирида алкилмагний галогенидларнинг ҳосил бўлиши **Иосич** реакцияси (1902 й.) номи билан маълум.

Ацетиленга кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси ёки мис (I) хлориди таъсир эттирилганда кумуш ва мис (I) ацетиленидлари осон ҳосил бўлади ва чўкмага тушади. Бу реакциялар акинлардаги учбоғнинг ҳолатини аниқлашда сифат реакцияси бўлади:



Кумуш ва мис ацетиленидлари, кучсиз кислоталар тузлари каби, водород хлорид таъсирида дастлабки алкинни ҳосил қилиб осон парчаланadi:



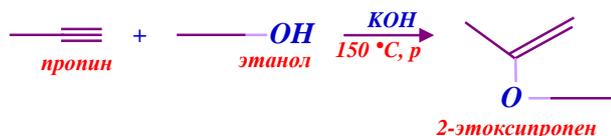
Шундай қилиб, ацетиленидларни ҳосил бўлиш ва парчланиш реакцияларидан алкинларни бошқа углеводородлар аралашмаси таркибидан ажратиб олиш мумкин.

Нуклеофиль бирикиш

Алкенлардан фарқ қилиб, алкинлар нукелофил бирикиш (A_N)реакцияларга кириша олади. Бунда хужум қилувчи заррача нукелофил - манфий зарядланган заррача ҳисобланади.

In systematic chemical nomenclature, alkynes are named with the Greek prefix system without any additional letters. Examples include ethyne or octyne. In parent chains with four or more carbons, it is necessary to say where the triple bond is located. For octyne, one can either write 3-octyne or oct-3-yne when the bond starts at the third carbon. The lowest number possible is given to the triple bond. When no superior functional groups are present, the parent chain must include the triple bond even if it is not the longest possible carbon chain in the molecule. Ethyne is commonly called by its trivial name acetylene.

Нукелофил бирикиш реакциялари мисоли бўлиб, алкинларга спиртларнинг ишқорлар иштирокида бирикиши реакциясини келтириш мумкин (*Фаворский реакцияси*, 1887 й.):

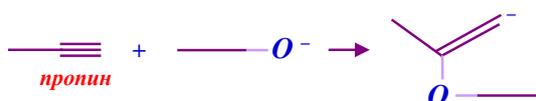


Реакция механизмини схематик тарзда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

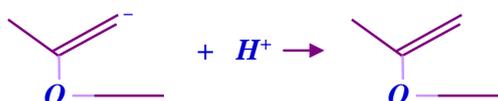
1) нуклеофил ҳосил бўлиши:



2) карбанион ҳосил бўлиши:



3) тайёр маҳсулотга ўтиши:



Полимерланиш. Алкинлар катализаторлар иштирокида бир-бири билан таъсирлашиб, турли маҳсулотлар ҳосил қилади. Масалан, CuCl_2 ва NH_4Cl ларнинг сувли эритмалари таъсирида ацетилен димерланиб винилацетилен (1-бутен-3-ин) ҳосил бўлади:

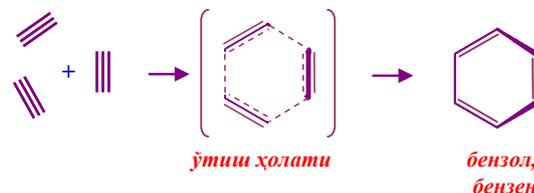


Винилацетилен юқори реакцион қобилятли модда; водород хлоридни бириктириб, синтетик каучук ишлаб чиқаришда асосий мономер ҳисобланувчи хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен) ҳосил қилиш мумкин:

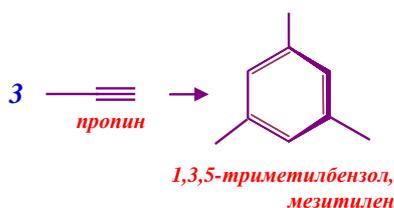
In chemistry, the suffix -yne is used to denote the presence of a triple bond. In organic chemistry, the suffix often follows IUPAC nomenclature. However, inorganic compounds featuring unsaturation in the form of triple bonds may be denoted by substitutive nomenclature with the same methods used with alkynes (i.e. the name of the corresponding saturated compound is modified by replacing the "-ane" ending with "-yne"). "-diyne" is used when there are two triple bonds, and so on. The position of unsaturation is indicated by a numerical locant immediately preceding the "-yne" suffix, or 'locants' in the case of multiple triple bonds. Locants are chosen so that the numbers are low as possible. "-yne" is also used as an infix to name substituent groups that are triply bound to the parent compound.



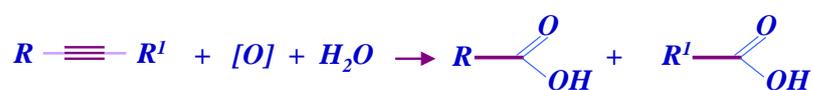
Ацетиленни активланган катализатор юзасидан 600 °С хароратда ўтказилганда, тримерланиш амалга ошади ва бензол (*Penne реакцияси*, 1948 й.) ҳосил бўлади:



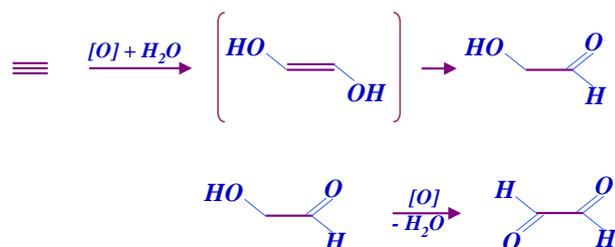
Бундай тримерланиш реакциясига ацетиленнинг яқин гомологлари ҳам киришиши мумкин, масалан:



Оксидлаш ва қайтариш реакциялари. Алкинлар турли оксидловчилар таъсирида, жумладан калий перманганат билан осон оксидланади. Бунда калий перманганат эритмасининг рангсизланиши, учбоғнинг мавжудлигини кўрсатади. Оксидлашда оддатда учбоғнинг узлиши ва карбон кислоталар ҳосил бўлиши керак:



Алкинлар калий перманганатнинг сувли эритмасини рангсизлантиради, ва бу реакция молекуланинг тўйинмаганлигини исботи ҳисобланади:



Cracking - commercially, the dominant alkyne is *acetylene* itself, which is used as a fuel and a precursor to other compounds, e.g., acrylates. Hundreds of millions of kilograms are produced annually by partial oxidation of natural gas.

Алкинлар тўлиқ оксидланганда ёниш жараёни амалга ошади ва CO_2 ҳамда H_2O парчланади:

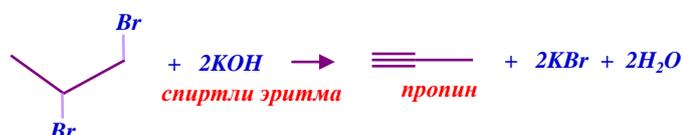


Металлар катализаторлигида водород таъсирида алкинлар босқичли қайтариш реакцияларига учрайди, бунда дастлабки босқич **алкенлар** сўнгра **алканлар** ҳосил бўлади:



5.4 Алкинларни олиниш усуллари

Алкинлар олишнинг умумий усули - **вицинал ёки геминал** дигалогеналканлардан ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида икки молекула галогенводороднинг ажратиб олиниш ҳисобланади:



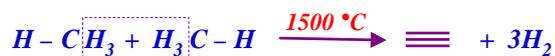
вицинал дигалогеналкан - икки галоген атомлари қўшни углерод атомларида жойлашган дигалогенли ҳосила

геминал дигалогеналкан - икки галоген атомлари битта углерод атомида жойлашган дигалогенли ҳосила

Ацетилен гомологлари ацетиленидларга (ацетилен углеводородлари тузлари) галогеналканлар таъсир эттириб олиш мумкин:



Ацетилен саноатда метанни юқори хароратларда пиролиз қилиб олинади:



Dehydrohalogenation and related reactions - specialty alkynes are prepared by double dehydrohalogenation. The reaction provides a means to generate alkynes from alkenes, which are first halogenated and then dehydrohalogenated. For example, phenylacetylene can be generated from styrene by bromination followed by treatment of the resulting of styrene dibromide with sodium amide in ammonia.

агар дастлабки хом ашё сифатида - этан ёки пропандан фойдаланилса, пиролиз жараёни нисбатан паст хароратларда олиб борилади. Пиролиз жараёнининг асосий хом ашёси табиий газ ёки нефть ҳисобланади.

Этан ёки этилен пиролизи:



Лаборатория шароитларида ацетилен кальций карбидни гидролизлаб олинади:



5.5 Алкинларнинг қўлланилиши

Органик синтез саноатининг кўплаб тармоқлари ацетилен асосида ривожланган. Юқорида ацетилендан **Кучерев** реакцияси бўйича сирка кислота, унинг гомологларидан эса ацетон олиш мумкинлиги билан танишдик.

Шунингдек алкинларнинг кетонлар билан реакцияси ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, бу реакция ёрдамида изопрен - синтетик каучук олиш учун дастлабки мономер олиш мумкин. Хлоропрен ҳам винилацетилен орқали ацетилен асосида синтез қилинади.

Ацетилендан фойдаланишнинг айрим йўналишлари:

- ацетилен-кислород алангаси 3500 °С иссиқлик беради ва металлارни қирқиш ёки пайвандлашда фойдаланилади.

Ацетиленни қўлланилиши

- ацетилен – полимер материаллар (поливинилхлорид) и синтетик каучуклар (полихлоропрена) олишда дастлабки хом ашё сифатида фойдаланилади:



- ацетилен сирка альдегид ва сирка кислота синтезида қўлланилади:

*Featuring a reactive functional group, **alkynes** participate in many organic reactions. Such use was pioneered by **Ralph Raphael**, who in 1955 wrote the first book describing their versatility as intermediates in synthesis.*



- ацетилен – полихлорли эритувчилар олиш учун хом ашёдир:



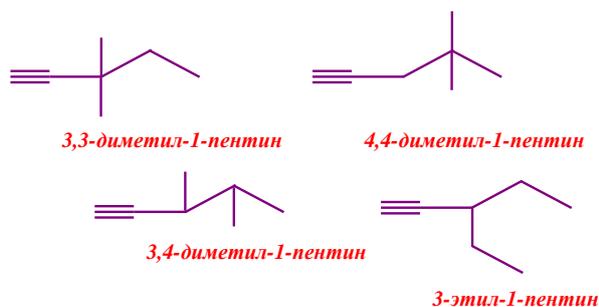
5.6 «Алкинлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш

1-Топшириқ. Асос узун занжирида бешта углерод атомлари бўлган C_7H_{12} таркибли ацетилен углеводородларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва уларни сизга маълум номенклатураларда номланг.

Жавоб. 5 углероддан иборат углерод занжирларини ёзамиз. Учбоғ асос занжирининг 1- ва 2-углеродларида жойлашган бўлиши мумкин:



Биринчи ҳолатда тўртта тузилиш изомери (икки (ди-) CH_3 - гуруҳлар 3,3; 3,4; 4,4-ҳолатларда ёки битта C_2H_5 - гуруҳи 3-ҳолатда жойлашган):



Бизга маълум номенклатуралардан бири эмпирик (тарихий) номлаш бўлиб, алкинлардан фақатгина ацетилен бу номенклатурада номланади. Адабиётларда яна рационал номенклатурадан ҳам фойдаланилади: бунда ҳар қандай гомологик қаторнинг биринчи вакили асос қилиб олинади, қолган ўринбосарлар - радикаллар ҳосиласи сифатида кўрсатилади, бизнинг ҳолатда алкинларнинг биринчи вакили ацетилен бўлгани учун асос ацетилен ҳисобланади.

Phenylacetylene can be reduced (hydrogenated) by hydrogen over **Lindlar** catalyst to give styrene. It undergoes a metal catalyzed trimerization to give 1,2,4- (97%) and 1,3,5-triphenylbenzene.

Талаба учун эслатма: берилган номлар "ацетилен" сўзи билан тугаган бўлса, демак модда рационал номенклатурада номланган.

Иккинчи ҳолатда биргина изомер мавжуд бўлиб, бунда икки CH_3 - метил гуруҳлари 4-ҳолатда жойлашади:



4,4-диметил-1-пентин

Ҳаммаси бўлиб 5 та изомер ҳосил бўлди.

2-Топширик. Қуйидаги ацетилен углеводородларининг молекулар формулаларига мос келадиган тузилиш изомерларини ёзинг ва номланг.

- C_4H_6 (иккита изомер);
- C_5H_8 (учта изомер);
- C_6H_{10} (асосий занжир C_4 бўлган изомерлар).

Жавоб. а) Тўртта углеродли узун асос занжирини ёзамиз ва бир ҳолатда учбоғни биринчи углерод атомига, иккинчи ҳолатда эса иккинчи углерод атомига жойлаштирамиз. Валентлик қоидасига амал қилиб водородларни жойлаштирамиз ва алкинларни номлаймиз:



1-бутин



2-бутин

б) бешта углероддан иборат иккита углерод занжирини ёзамиз, бир ҳолатда учбоғни биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасига, иккинчи ҳолатда эса иккинчи ва учунчи углерод атомлари орасига жойлаштирамиз. Валентлик қоидасидан чиқмасдан (углерод - органик бирикмаларда тўрт валентли) водородларни жойлаймиз ва алкинни номлаймиз:



1-пентин



2-пентин

4 углерод атомидан иборат углерод занжири ёзамиз, метил радикалини учинчи углерод атомига бириктирамиз, учбоғни C^1 ва C^2 углерод атомлари орасига жойлаштирамиз ва алкинни номлаймиз:

Ацетилен молекуласида жами бешта боғ бўлиб, битта учбоғ, учта сигма-боғва иккита пи-боғлар бор.



3-метил-1-бутин

в) тўрт углеродли углеводород занжири ёзамиз, биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасига учбоғни жойлаштирамиз, қолган углеродларни метил радикали ҳолатида учинчи углерод атоми билан боғлаймиз ҳамда алкинни номлаймиз:

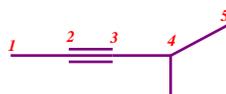
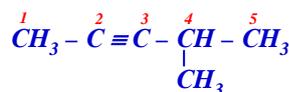


3,3-диметил-1-бутин

3-Топшириқ. Қуйидаги алкинларни номланг:



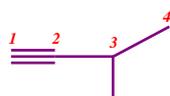
Жавоб. а) Учбоғ яқин томондан узун асос углерод занжирини рақамлаб оламиз:



4-метил-2-пентин

4 углерод атомида метил радикали ва иккинчи углерод атомида учбоғ жойлашганлигини ҳисобга олиб занжирни номлаймиз ва 4-метил-2-пентин номи келиб чиқади.

б) Учбоғ яқин томондан узун асос углерод занжирини рақамлаб оламиз ва тўртта углерод атомидан иборат эканлигини кўрамиз (алканлардаги бутан билан мос):



3-метил-1-бутин

Агар молекулада битта учбоғ бўлса - алкин, иккита учбоғ бўлса - алкадин, учта учбоғ бўлса - алкатрин, бир нечата бўлса - алкаполиин деб номланади.

3 углерод атомида метил радикали ва биринчи углерод атомида учбоғ жойлашганлигини, алканлар (бутан)даги **-ан** қўшимчани **-ин** қўшимчаси билан алмаштириш кераклигини ҳисобга олиб занжирни номлаймиз. Алкин - 4-метил-2-бутиндир.

в) Учбоғ яқин томондан узун асос углерод занжирини рақамлаб оламиз ва тўртта углерод атомидан иборат эканлигини кўрамиз (алканлардаги бутан билан мос):



3 углерод атомида иккита (ди-) метил радикали ва биринчи углерод атомида учбоғ жойлашганлигини, алканлар (бутан)даги **-ан** қўшимчани **-ин** қўшимчаси билан алмаштириш кераклигини ҳисобга олиб занжирни номлаймиз. Алкин 3,3-диметил-2-бутиндир.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

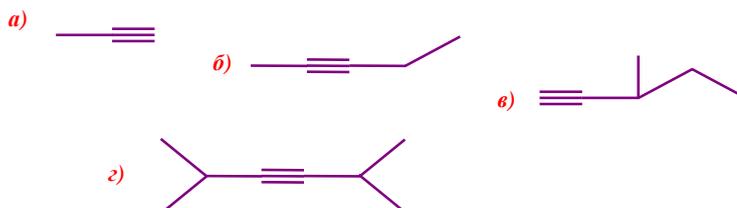
1-Топшириқ. C_7H_{12} таркибли мавжуд алканларнинг изомерларини ёзинг ва уларни номланг.

2-Топшириқ. C_8H_{14} таркибли мавжуд алканларнинг изомерларини ёзинг ва уларни номланг.

3-Топшириқ. C_9H_{16} таркибли мавжуд алканларнинг изомерларини ёзинг ва уларни номланг.

4-Топшириқ. а) 3,4-диметил-1-пентин; б) 3,3,4-триметил-1-пентин; в) 4-метил-2-пентин; г) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексинларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва рационал номенклатурадан номланг.

5-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни номланг:



Ацетилен молекуласида иккита терминал водород бор, қолган барча 1-алкинларда биргина терминал водород бўлади.

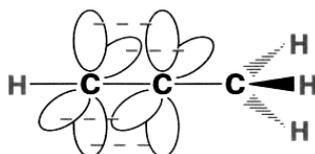
Алкинларнинг тузилиши

1-Топширик. Пропин молекуласида бўлса σ - (сигма) ва π - (пи) боғларни кўрсатинг. Бу боғлар қандай ҳосил бўлганини тушунтиринг. Атом орбиталларининг гибридланиш назариясидан фойдаланиб пропинни кимёвий тузилишини тасвирланг.

Жавоб. Пропинни формуласини ёзамиз:



Пропин молекуласида боғларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Учбоғ битта σ - ва иккита π -боғлар (6 та электронлардан ҳосил бўлувчи) дан иборат. Бу бирикмада 6 σ -ва 2 π -боғлар бор.

Учбоғ билан боғланган ҳар бир углерод атоми, иккита sp -гибридланган орбиталларини σ -боғлар орқали қўшни углерод ва водород атомлари билан боғланишга сарфлайди. Ҳар бир углерод атомидаги икки (жами тўртта) p -орбиталлар гибридланмай қолади. Бу орбиталлар ўзаро бир-бирини қоплайди ва иккита π -боғлар ҳосил бўлади. Таркибдаги метил гуруҳи углерод атоми тўртта σ -боғларга эга ва мос равишда 4 sp^3 -гибридланган валент орбиталлар (битта углерод атоми билан ва учта водород атомлари билан) ҳосил қилади.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топширик. а) 1-бутин; б) 2-пентин молекулаларида нечта σ -ва π -боғлар бор?

2-Топширик. а) 1-бутин; б) 2-пентин молекулаларидаги углерод атомлари қандай гидридланган ҳолатга эга?

Углеводородларни рационал номлаш учун, молекула ҳақида аниқ тасаввурга эга бўлиш, радикалларни номини билиш ва тармоқланган углерод атомини тўғри танлаш етарли.

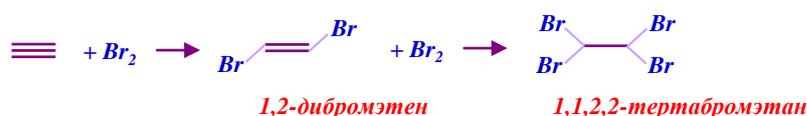
3-Топширик. Атом орбиталларининг тузилиш назариясидан келиб чикиб 2-бутиннинг кимёвий хоссалари тасвирланг.

4-Топширик. Агар бўлса 1-бутиндаги σ -(сигма) ва π -(пи) боғларни белгиланг. Бу боғларнинг ҳосил бўлишини тушунтиринг.

Кимёвий хоссалари

1-Топширик. Пропан ва ацетилен аралашмасини бромли сув солинган сиғимдан ўтказилганда, сиғим массаси 1,3 г кўпайган. Бундай аралашманинг тўлиқ ёнишидан эса н.ш. 14 л углерод (IV) оксиди ажралиб чиққан. Дастлабки аралашмадаги пропаннинг миқдорини аниқланг.

Жавоб. Ацетилен бромли сувда ютилади:



1.3 г - бу ацетиленнинг массаси. $\nu(C_2H_2) = 1.3/26 = 0.05$ моль

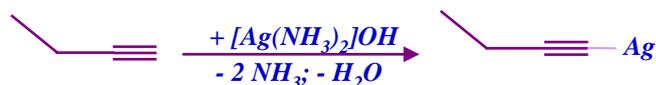
$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$ тенглама бўйича шунча миқдор ацетилен ёнишидан $2 \cdot 0.05 = 0.1$ моль CO_2 ажралади. CO_2 нинг умумий миқдори $14/22.4 = 0.625$ моль.

Демак, $C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$ тенгалма бўйича пропанни ёнишидан $0.625 - 0.1 = 0.525$ моль CO_2 ажралади, бунда реакцияга $0.525/3 = 0.175$ моль C_3H_8 $0.175 \cdot 44 = 7.7$ г киришган.

Углеводородлар аралашмасининг миқдори $1.3 + 7.7 = 9.0$ г га тенг, бундан пропаннинг улуши: $\omega(C_3H_8) = 7.7/9.0 = 0.856$, ёки 85.6 %.

2-Топширик. 1-бутин ва 2-бутин аралашмасидан 2-бутинни кимёвий усул билан қандай ажратиш мумкин?

Жавоб. Аралашмани кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасидан ўтказиш керак бўлади. Бунда 1-бутин қуйидаги реакция бўйича ютилади:

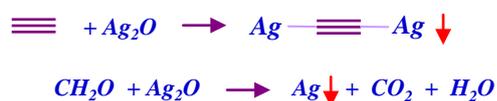


Ацетилен цианид кислота билан таъсирлашиб акрилонитрил ҳосил қилади. Акрилонитрил полиакрилонитрил, АБС-пластик, синтетик каучук, синтетик толалар ва цианэтилцеллюлоза, акриламид, метакрилат, бўёқлар, дормондорилар, глутамин кислота ишлаб чиқаришида ишлатилади.

2-Бутин эса $[Ag(NH_3)_2]OH$ билан таъсирлашмайди ва тоза ҳолатда ажралади.

3-Топширик. Эквимолекуляр миқдор ацетилен ва формальдегид (CH_2O) аралашмаси 69,6 г кумуш оксидининг аммакадаги эритмаси билан тўлик реакцияга киришган. Аралашманинг таркибини (% массада) аниқланг.

Жавоб. Кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси аралашмадаги иккала компонентлар билан ҳам реакцияга киришади:



(реакция схемалари соддалаштирилган ҳолатда берилган).

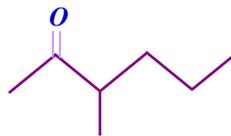
Аралашмадаги C_2H_2 ва CH_2O миқдорини x моль деб қабул қиламиз. Бу аралашма 69.6 г кумуш оксиди билан реакцияга киришган, $69.6/232 = 0.3$ молни ташкил этади. Биринчи реакция бўйича x моль Ag_2O реакцияга киришган, иккинчи реакция бўйича эса $-2x$ моль Ag_2O , жами -0.3 моль ва бундан, $x = 0.1$ тенг эканлиги кўринади.

$m_{(C_2H_2)} = 0.1 \cdot 26 = 2.6$ г; $m_{(CH_2O)} = 0.1 \cdot 30 = 3.0$ г; аралашманинг умумий массаси $2.6 + 3.0 = 5.6$ г. Аралашмадаги компонентларнинг масса улуши: $\omega_{(C_2H_2)} = 2.6/5.6 = 0.464$, ёки 46.4 %; $\omega_{(CH_2O)} = 3.0/5.6 = 0.536$ ёки 53.6 % га тенг.

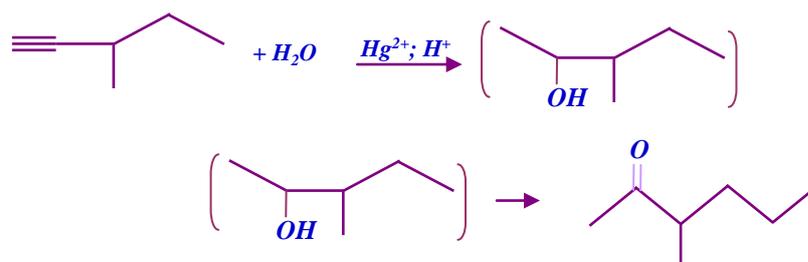
1-Топширик. М.Г. Кучеров реакцияси бўйича 3-метил-2-гексанон синтез қилиш учун хом ашё сифатида ацетиленнинг қайси гомологини танлаш керак? Реакция тенгламасини ёзинг, реакция шароитларини кўрсатинг.

Жавоб. 3-метил-2-гексаноннинг тузилиш формуласини ёзамиз: гексан бўлгани учун асос углерод занжирида олтига углерод атоми бўлади, 3-углерод атомида метил CH_3 - радикали жойлашади, -он қўшимчаси углерод занжирида оксо- (карбонил-) гуруҳи борлигини ёки кетон эканлигини белгилайди ва бу гуруҳ 2 углерод атомида жойлашган:

Метилацетилен сув Марковников қондасига мувофиқ бирикади: дастлаб оралиқ маҳсулот тўйинмаган барқарор бўлмаган "енол" метилвинил спирти ҳосил бўлади, метилвинил спиртининг қайта гуруҳланишидан универсал эритувчи ацетон ҳосил бўлади.

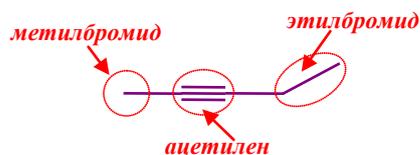


Кучеров реакцияси бўйича сув бирикишида сув молекуласидан водород ажралиб **Марковников** қоидасига мувофиқ бирикишини назарда тутадиган бўлсак, учбоғ 1- ва 2-углерод атомлари (2- ва 3-углерод атомларида бўла олмайди чунки 3-ҳолатда метил- радикали жойлашган, валентлик қоидаси бузилади, углерод доимо тўрт валентли ва беш валентли бўла олмайди) орасида жойлашади. Реакция схемасини ёзамиз:



1-Топширик. Ацетилен, метилбромид, этилбромид ва натрий амидидан 1-пентин синтез қилинг. Синтезларда фойдаланилган барча реакция тенгламаларини ёзинг.

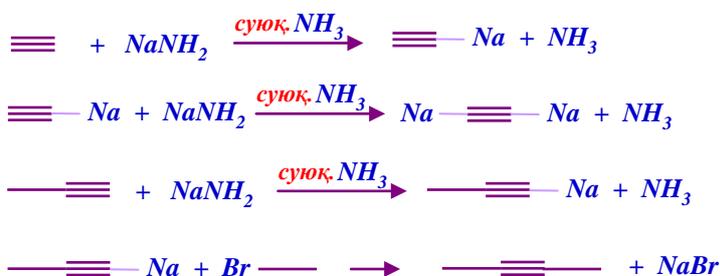
Жавоб. 2-пентин тузилишида дастлабки хом ашё сифатида берилаётган фрагментларини кўриш мумкин.



Бизларга шунингдек натрий амиди ҳам берилган. Шунинг учун ацетиленни натрий амиди билан таъсир реакциясидан фойдаланамиз, сўнгра олинган натрий ацетиленидга алкилгалогенид қўшиб мақсаддаги моддани ҳосил қиламиз. Реакциялар қуйидаги кетма-кетликдаги схемалар бўйича амалага ошади:

Метил ацетилен (пропин) - молекуласида учта углерод атоми, тўртта водород сақлаган, битта учбоғи бўлган алкин.

Ацетиленни гидротацияси - симоб тузлари иштирокида кислота муҳитида сувнинг бирикишидир. Бу жараён Навоизот АЖ йўлга қўйилган, катализатор сифатида кадмий-кальций-фосфатдан фойдаланилади. Ацетилендан ацетальдегид ва сўнгра сирка кислота ишлаб чиқариши учун хизмат қилади.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Ацетилен, метилбромид, 2-бромпропан ва водороддан фойдаланиб, **2-метилпентан** синтез қилинг. Бунда топшириқда берилмаган зарурий ноорганик реагентдан фойдаланиш мумкин.

2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни бир-биридан қандай реакция ёрдамида фарқлаш мумкин: а) **1-бутинни 2-бутиндан**; б) **2-пентиндан 1-пентинни**? Озонлаш, оксидлаш каби сифат реакцияларидан фойдаланинг.

3-Топшириқ. 1-пропинга натрий амиди, сўнгра этил хлорид таъсир эттирилганда қандай бирикма ҳосил бўлади. Биринчи ва иккинчи босқич маҳсулотларини номланг.

4-Топшириқ. М.Г. Кучеров реакцияси бўйича: а) **метилэтилкетон**; б) **диэтилкетон** ҳосил қилиш учун ацетиленнинг қайси гомологлари керак бўлади? Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитларини кўрсатинг.

5-Топшириқ. М.Г. Кучеров реакцияси шароитида этинга сув таъсир эттирилганда қандай бирикма ҳосил бўлади?

6-Топшириқ. 1-бутинни водород бромид билан инерт эритувчилар муҳитида реакция схемасини ёзинг.

7-Топшириқ. **3-метил-1-пентин** HCl билан реакция схемасини ёзинг, ҳосил бўлган моддани номланг.

8-Топшириқ. Ацетиленни цианид кислота ($\text{H-C}\equiv\text{N}$) билан реакциясини ёзинг.

Ацетиленга водород хлорид бириктирилса - винилхлорид, у ўз навбатида инициаторлар иштирокида полимерланса поливинилхлорид ПВХ ҳосил бўлади.

Ацетиленга водород фторид бириктирилса - винилфторид, винилфторид полимерланса поливинилфторид ПВХ ҳосил бўлади.

Олиниш усуллари

1-Топширик. Икки кўшни углерод атомларида хлор жойлашган дихлоралканни мўл миқдор ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан қайта ишланди. Ажралиб чиқувчи газнинг миқдори дастлабки дихлоралканнинг миқдоридан 2.825 мартта кам эканлиги аниқланди. Дастлабки бирикманинг ва реакция маҳсулотларининг тузилишини аниқланг.

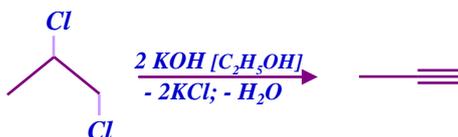
Жавоб. Дихлоралканни мўл миқдор ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан қайта ишлаганда калий хлорид, сув ва алкин молекулалари ажралади:



Реакция схемасига мос равишда $(14n + 71)$ г массали 1 моль $C_nH_{2n}Cl_2$ дан $(14n-2)$ г массали 1 моль C_nH_{2n-2} ажралади. Шарга кўра,

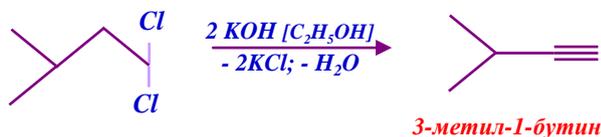
$$(14n - 2) \times 2.825 = 14n + 71,$$

бундан $n = 3$. Демак, 1,2-дихлорпропандан ҳосил бўлувчи алкин - пропин $CH_3-C \equiv CH$ эканлиги маълум бўлади:

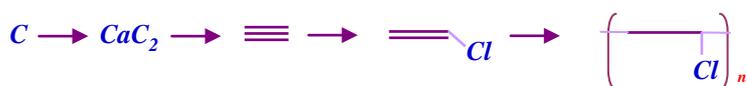


2-Топширик. 1,1-дибром-3-метилбутанни мўл миқдор ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан реакция тенгламасини ёзинг. Реакция маҳсулотларини номланг.

Жавоб.



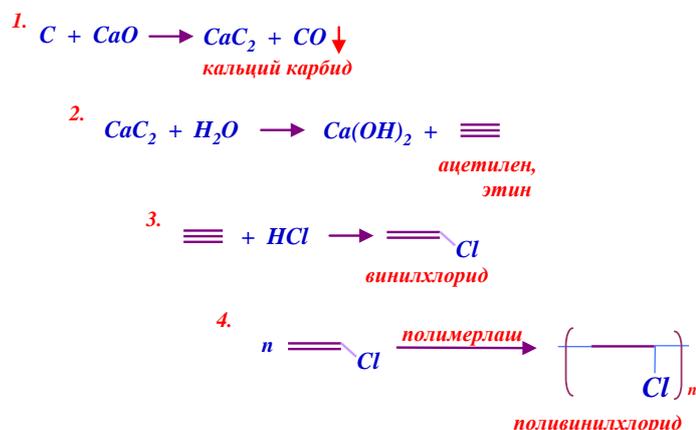
3-Топширик. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлигини амалга оширинг (ҳар бир ҳосил бўлувчи оралиқ ва охириги маҳсулотни номланг):



Жавоб.

1 кг кальций карбиддан 400 литргача тоза **ацетилен** олиши мумкин.

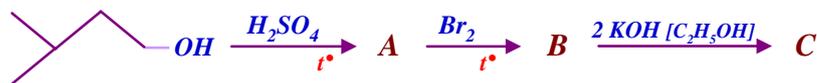
Ҳосил бўлиши мумкин бўлган бир неча стереоизомерлардан фақат биттаси асосий маҳсулот сифатида ҳосил бўлувчи реакциялар **стереоселектив** реакциялар дейилади



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги дигалогенли ҳосилаларни ишқорнинг спиртдаги эритмаси билан реакцияларини ёзинг: а) **2,2-дибромбутан**; б) **1,2-дибром-3-метилбутан**; в) **1,2-дибромбутан**; г) **2,2-дихлорпропан**. Реакция маҳсулотларини номланг.

2-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришларни амалга оширинг, оралиқ ва охириги маҳсулотларни номланг:

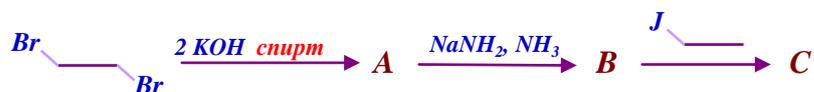


3-Топшириқ. 2,2-дихлорбутанни натрий гидроксиднинг спиртдаги эритмаси билан реакциясини ёзинг. Ҳосил бўлган алкин: а) сув билан; б) бром (1 моль) билан; в) этил спирти билан (реакция механизмини тушунтиринг); г) сирка кислота билан қандай таъсирлашади. Ҳосил бўлган моддаларни номланг.

4-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришларни амалга оширинг, оралиқ ва охириги маҳсулотларни номланг:



5-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришларни амалга оширинг, оралиқ ва охириги маҳсулотларни номланг:



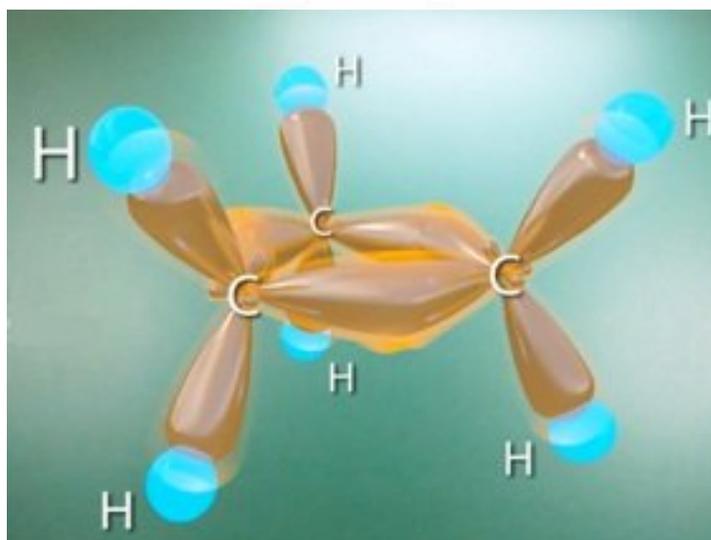
Ҳозирги вақтда **ацетилен** ишлаб чиқариш арзон тошқўмир захиралари мавжуд бўлган ҳамда ўз электр манбаларига эга бўлган мамлакатлар - Австралия, Хиндистон ва Жанубий Африка давлатларида ривожланиб бормоқда.

6-Топшириқ. Алканларнинг геминал ва вицинал дигалогенли ҳосилаларидан 1-пентин ҳосил қилинг. Ҳосил бўлган алкинни симоб тузлари (HgSO_4) иштирокида кислота муҳиtida сув билан гидротация реакциясини ёзинг ва механизмини тушунтиринг.



CHAPTER

6



CYCLOALKANES

ЦИКЛОАЛКАНЛАР

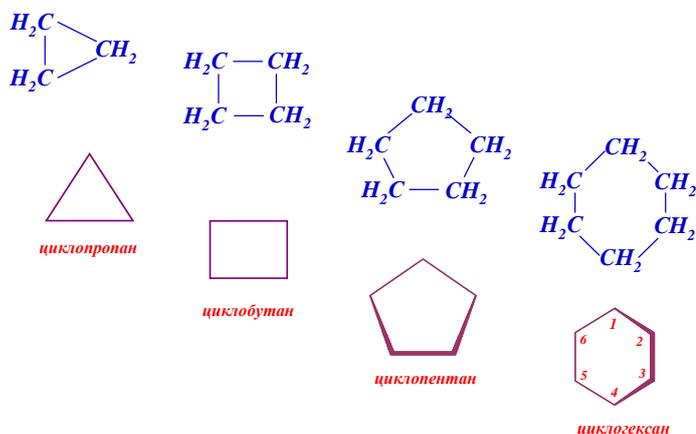
Циклоалканлар – халқали углерод скелетили, фақтгина σ - (сигма) боғ сақлаган, C_nH_{2n} умумий формулали гомологик қатор ҳосил қилувчи углеводородлар.

6.1 Циклоалканларнинг номенклатураси ва изомерияси

ИЮПАК номенклатураси бўйича циклоалканларнинг номи алканларникига мос қурилади, улардан фақатгина "цикло-" олд қўшимчасини қўшиш билан фарқланади.

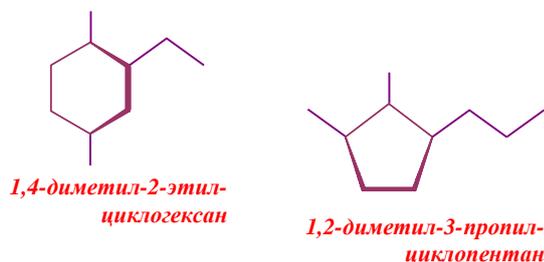
Циклоалкан тузилишини тасвирлашнинг оддий усули геометрик шакллардан фойдаланиш ҳисобланади (учбурчак, тўртбурчак ва ҳ.о.), бунда шакл бурчакларида метилен – CH_2 - гуруҳи сақланади деб тасаввур қилинади. Циклнинг углерод атомлари ва уларга бириккан водород атомлари одатда тушириб қолдирилади. Ўринбосар атомлар ёки атомлар гуруҳи углерод скелети билан валент чизиғи ёрдамида боғланади:

*In organic chemistry, the **cycloalkanes** (also called naphthenes, but distinct from naphthalene) are the monocyclic saturated hydrocarbons. In other words, a **cycloalkane** consists only of hydrogen and carbon atoms arranged in a structure containing a single ring (possibly with side chains), and all of the carbon-carbon bonds are single. **Cycloalkanes** are named analogously to their normal alkane counterparts of the same carbon count: cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane, etc. The larger **cycloalkanes**, with more than 20 carbon atoms are typically called cycloparaffins.*



Циклдаги атомлар сонига қараб, уч ва тўрт (C_3 - C_4) углеродли қуйи цикллар, беш - ўн бир (C_5 - C_{11}) углеродли ўрта цикллар ва углерод сони 12 тадан ($C_{12}<$) кўп бўлган макроциклларга бўлинади.

Агар циклда бир нечта ўринбосарлар бўлса, ўринбосар сақлаган углерод атоми кичик рақамга эга бўлиши таъминланувчи томондан углерод атомлари рақамланади:



Циклик углеводородлардан ташкил топган бир валентли радикаллар, ациклик углеводород радикаллари каби номланади, бунинг учун **-ан** қўшимчани **-ил** қўшимча билан алмаштирилади (циклоокт**ан** - циклоокт**ил**):



Циклоалканларнинг тузилиш изомерияси халқанинг ўлчамлари билан боғлиқ, диалмашган циклоалканлар учун геомерик изомерия ҳам бор. Шундай қилиб, циклоалканлар учун уч тур изомерия кузатилади:

1) халқадаги углерод атомларининг сони билан боғлиқ изомерия:

The *cycloalkanes* without side chains are classified as small (*cyclopropane* and *cyclobutane*), common (*cyclopentane*, *cyclohexane*, and *cycloheptane*), medium (*cyclooctane* through *cyclotridecane*), and large (all the rest). Each is an isomer of its alkene counterpart - for example, cyclopropane has the same chemical formula (C_3H_6) as propene.



2) ўринбосар углерод атомлари сонига боғлиқ изомерия:



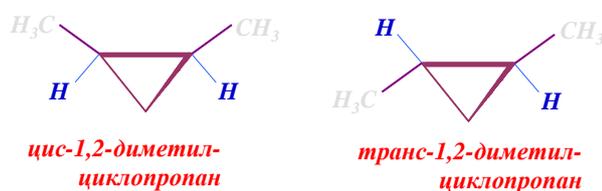
3) халқадаги ўринбосарнинг жойлашувига боғлиқ изомерия:



Циклоалканлар умумий формуласи бир хил (C_nH_{2n}) бўлган алкенлар билан синфий изомерлар ҳисобланади:



Икки ва ундан ортиқ ўринбосарлар сақловчи циклоалканлар учун, геометрик изомерия кузатилади. Икки ўринбосар халқа текислигининг турли томонларида жойлашган бўлса **транс**-изомер, икки ўринбосар халқа текислигининг бир томонида жойлашган бўлса **цис**-изомер дейилади:

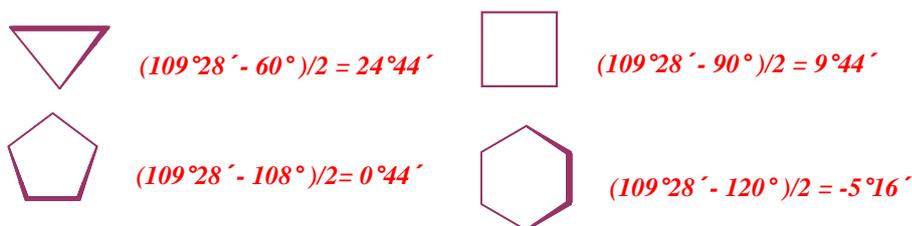


Геометрик изомерия (**цис**-, **транс**-изомерия) геминал (бир углерод атомида икки ўринбосар жойлашган) ҳолатлардан ташқари барча тузилишларда мавжуд бўлади.

Besides this standard definition by the *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), in some authors' usage the term *cycloalkane* includes also those saturated hydrocarbons that are polycyclic. In any case, the general form of the chemical formula for *cycloalkanes* is $C_nH_{2(n+1-r)}$, where n is the number of carbon atoms and r is the number of rings. The simpler form, when working without focusing on rings is $C_nH_{2(n)}$.

6.2 Циклоалканларнинг тузилиши

Циклоалканлар кимёвий реакцияларда турлича хусусиятларни намоён этади: циклопропан ва циклобутан алкенлар каби бирикиш реакцияларига, циклопентан ва циклогексан эса алканлар каби ўрин олиш реакцияларга киришади. Бу омил кўплаб олимларни ўзига жалб қилган ва улардан бири **А. Байер** бўлиб, "бурчак кучланишлар назарияси" деб аталади. Реакцион қобилиятнинг бундай ўзгаришини у, боғлар орасидаги ички бурчакнинг алканлардаги нормал бурчаклардан $109^{\circ}28'$ чекиниш билан тушунтиради:



Халқа ички бурчаклари ҳосил бўлишида, алканлардаги нормал бурчаклардан $109^{\circ}28'$ чекиниш туфайли бурчак кучланишлари ҳосил бўлади. Бу кучланишлар **Байер**нинг бурчак кучланишлари деб аталади.

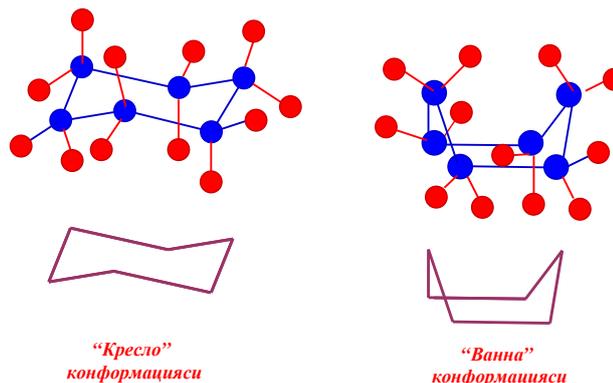
Ҳисоблашлар бўйича олти аъзоли халқа беқарор бўлиши керак (бурчак кучланиши - 5.16), лекин тажрибалар циклогексан гомологик қаторнинг аввалги вакилларида барқарор эканлигини кўрсатади. Бу циклоалканларда бурчак кучланиши билан бирга торсион кучланиш ҳам мавжудлигини билдиради.

Кимёвий боғларни итарилиши натижасида ҳосил бўлувчи кучланиш, торсион кучланиш дейилади.

Олти аъзоли халқа кучли торсион ва бурчак кучланишларининг мавжудлиши туфайли бир текисликда жойлаша олмайди. Циклогександа кам кучланишли текис бўлмаган геометрик шаклли, σ -боғлар атрофида углерод атомларининг айланиши ҳисобига конформацион тузилишлар вужудга келади. Циклогексан учун иккита барқарор шакллар - «кресло» ёки «ванна»

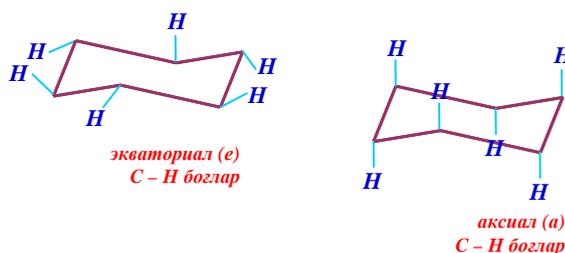
In cycloalkanes, the carbon atoms are sp^3 -hybridized, which would imply an ideal tetrahedral bond angle of $109^{\circ}28'$ whenever possible. Owing to evident geometrical reasons, rings with 3,4, and (to a very tiny extent) also 5 atoms can only afford narrower angles; the consequent deviation from the ideal tetrahedral bond angles causes an increase in potential energy and an overall destabilizing effect.

шакллар мавжуд бўлиб, бу конформацияларда кучланишлар минимал қийматга эга бўлади:



Шунинг учун беш ва олти аъзоли халқалар кимёвий реакцияларда бузилмайди ва алканлар ўрин олиш реакцияларига киришади.

«Кресло» конформациясида С-Н 12 та боғлар икки гуруҳга бўлинади. Олтита боғлар халқага молекула перифирияси бўйича радиаль йўналган. Бу боғлар экваториал деб аталади ва «е» симболи билан белгиланади. Қолган олтита боғ бир-бирига қатъий параллел йўналган. Бу боғлар аксиал боғлар дейилади ва «а» симболи билан белгиланади. Уларнинг учтаси халқа текислиги бўйича бир томонга йўналган, қолган учтаси эса қарама-қарши томонга йўналади ва бу боғлар навбатма-навбат келади:



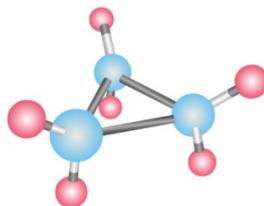
Циклопропандаги углерод - углерод боғлар ҳам алоҳида хусусиятга эга. Геометрик шаклига кўра циклопропан молекуласи тўғри бурчакли учбурчак, валент бурчаклари 60° . Барча водород атомлари халқа текислигидан чекинган, кучли торсион ва бурчак кучланишлари мавжуд $(109^\circ 28' - 60^\circ) / 2 = 24^\circ 44'$ (6.1-расм).

Циклопропан молекуласидаги қатор кимёвий реакциялар халқанинг

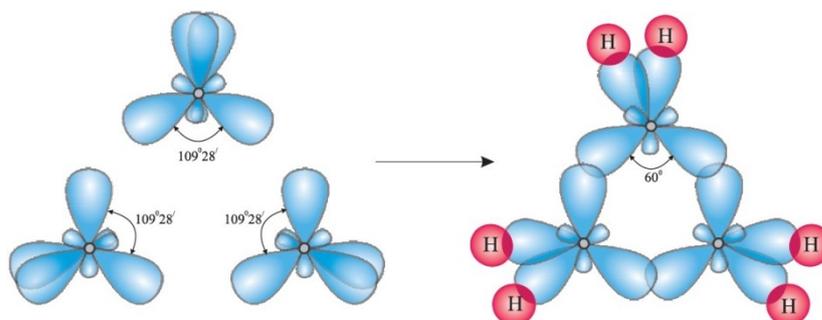
*Eclipsing of hydrogen atoms is an important destabilizing effect, as well. The strain energy of a **cycloalkane** is the theoretical increase in energy caused by the compound's **geometry**, and is calculated by comparing the experimental standard enthalpy change of combustion of the **cycloalkane** with the value calculated using average bond energies.*

очилиши билан боради.

Бундай ҳолат электрон тузилишининг ўзига хослиги билан ҳам мос келади. Углерод атомлари sp^3 -гибрид орбиталларининг ўзаро итарлиши натижасида уларнинг бир-бирини қоплаши халқа майдонида эмас, ядроларни бирлаштирувчи углерод атомлари тўғри чизиғи билан эмас балки халқа текислигидан чекиниш билан максимумга эришилади. Бундай ҳолатдаги C – C боғ ҳосил бўлишини σ -боғ деб бўлмайди. Бу боғлар σ - ва π -боғлар ўртаси ҳисобланиб, «банан» боғлар ёки τ -боғлар деб аталади (6.2-расм).



6.1-расм. Циклопропан молекуласи



6.2-расм. Циклопропан молекуласидаги «Банан» боғ

Бу боғлар σ -боғларга нисбатан камроқ қопланади ва кимёвий реакция вақтида осон узилади.

Кучли бурча кучланиш остида бўлишига қарамасдан, уч аъзоли халқалар бир текисликда жойлашади. **Циклопропан** - ягона текис халқа, кучли кучланиш уч аъзоли халқанинг беқарорлигини таъминлайди ва алкенлар каби бириш реакцияларига киришади.

Тўрт аъзоли халқа циклобутан камроқ кучланиш остида бўлади ва камроқ халқани очилиши билан бирикиш реакцияларига киришади.

*Conformations of cycloalkanes, their different strain contributions also with respect to reaction rates, and methods for their characterization are discussed briefly in the Wikipedia section **Conformational isomerism**. Molecular mechanics calculations are well suited to identify the many conformations occurring particularly in medium rings.*

6.3. Циклоалканларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Физик хоссалари

Циклоалкан одатда углерод атомлари тенг бўлган алканларга нисбатан юқори қайнаш ва суюқланиш хароратларига эга, зичлиги ҳам юқори (6.1-жадвал). Таркиб бир хил бўлиб, халқадаги углерод атомлари сони ортиши билан қайнаш харорати ҳам ортади.

Properties

Alkane	Formula	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Liquid density [g·cm ⁻³] (at 20 °C)
Cyclopropane	C ₃ H ₆	-33	-128	
Cyclobutane	C ₄ H ₈	12.5	-91	0.720
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	49.2	-93.9	0.751
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80.7	6.5	0.778
Cycloheptane	C ₇ H ₁₄	118.4	-12	0.811
Cyclooctane	C ₈ H ₁₆	149	14.6	0.834
Cyclononane	C ₉ H ₁₈	69	10-11	0.8534
Cyclodecane	C ₁₀ H ₂₀	201	9-10	0.871

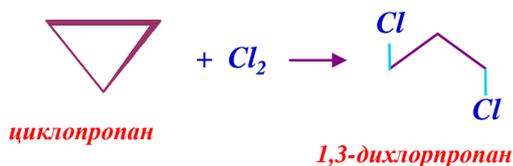
Циклопропан, циклобутан нормал шароитларда - газ, C₅ – C₁₆-суюқлик, C₁₇ ва ундан юқори халқалар - қаттиқ моддалардир.

Кимёвий хоссалари

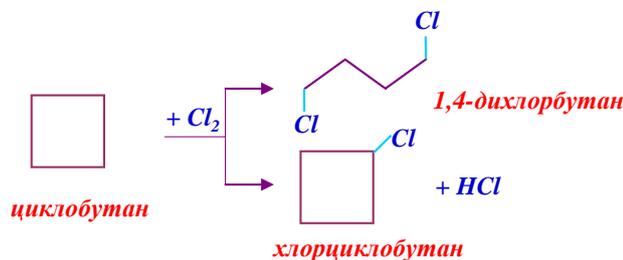
Циклоалканларнинг кимёвий реакциялардаги ўзига хослиги, циклопропаннинг кимёвий хоссалари алкенлар хусусияти билан ўхшашлигидир. Циклопропаннинг кўплаб реакциялари халқа очилиши билан боради. Циклобутанда бу хусусият камроқ кузатилади. Циклопентан ва циклогександа халқа очилиши билан борадиган реакциялар йўқ ва улар кўпроқ алканларнинг хусусиятларини такрорлайди.

Галогенлаш. Циклопарафинларнинг галогенлар билан реакциялари халқанинг катта кичиклиги билан боғлиқ турли йўналишларда амалга ошади. Циклопропан ва унинг гомологлари галогенлар билан халқани очилиши орқали таъсирлашади:

The simple and the bigger cycloalkanes are very stable, like alkanes, and their reactions, for example, radical chain reactions, are like alkanes.



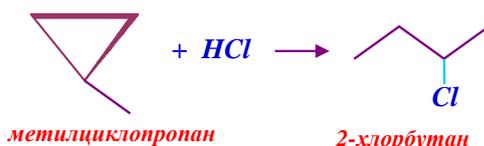
Циклобутан халқа очилиши ва сақланиши билан икки йўналишда таъсирлашади:



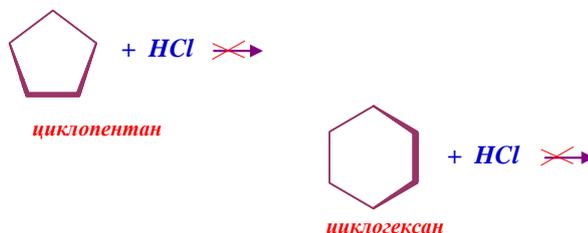
Циклопентан ва циклогексан фақат ўрин олиш реакциясига киришади:



Гидрогалогенлаш. Циклопропан ва унинг гомологлари галогенводородлар билан **Марковников** қондасига мувофиқ халқа очилиши орқали таъсирлашади:



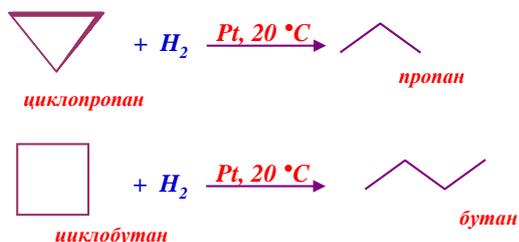
Ўрта ва макрохалқалар галогенводородлар билан таъсирлашмайди:



Гидрирлаш (қайтариш). Бу реакция ҳам циклоалканлар учун турлича амалга ошади. Қуйи циклоалканлар, биринчи навбатда циклопропан юқори реакцион фаоллик намоён этади. Никель катализаторида циклопропан

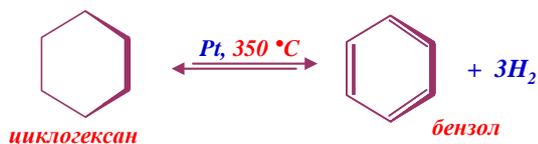
*The small **cycloalkanes** – in particular, cyclopropane – have a lower stability due to **Baeyer** strain and ring strain. They react similarly to alkenes, though they do not react in electrophilic addition, but in nucleophilic aliphatic substitution. These reactions are ring-opening reactions or ring-cleavage reactions of alkyl **cycloalkanes**.*

молекуласи халқаси 80 °С очилса, циклобутан молекуласи халқаси 200 °С очилади. Платина катализаторидан фойдаланилганда циклопропан халқаси хона хароратида очила бошласа, циклобутан халқасини очиш учун 50 °С харорат талаб этилади:

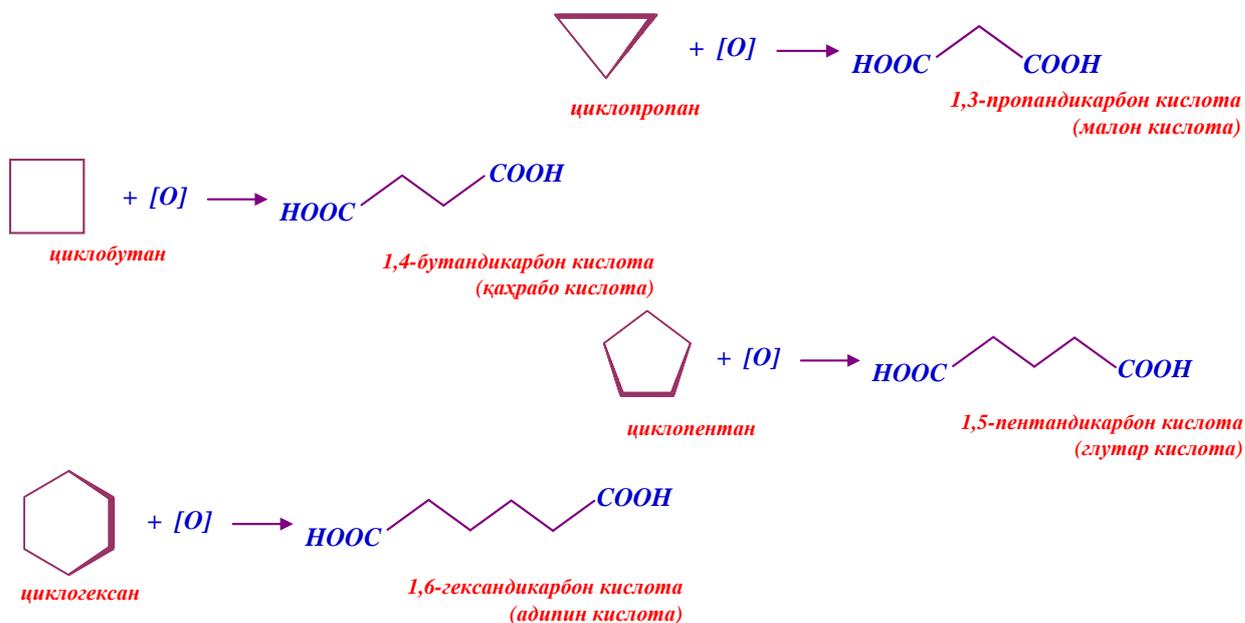


Беш аъзоли халқалар фақатгина юқори хароратларда очилади.

Олти аъзоли халқалар гидрирлаш катализатори иштирокида киздирилганда дегидрирланади ва ароматик бирикмалар ҳосил бўлади:



Оксидлаш. Барча циклоалканлар халқа очилиши билан оксидланиб, углерод атомлари сони сақланган икки асослик карбон кислоталар ҳосил бўлади. Улар шу хусусиятлари билан, углерод сони камайиши билан карбон кислоталар ва карбонилли бирикмалар ҳосил қилувчи изомер олефинлардан фарқланади:

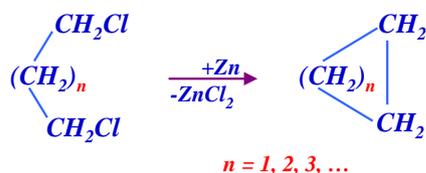


Cycloalkanes can be formed in a **Diels–Alder** reaction followed by a catalytic hydrogenation.

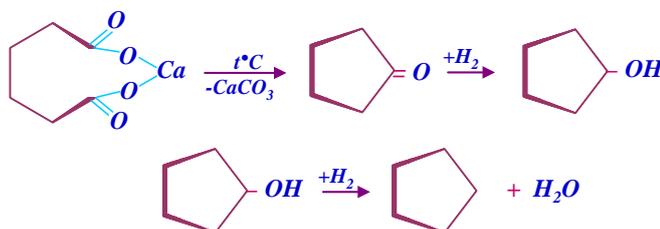
6.4 Циклоалканларнинг олиниш усуллари

Нефтдан олиш. Циклоалканлар нефт таркибида кўп миқдорларда бўлади (циклоалканларнинг яна бир умумий номи **нафтенлар** деб аталишининг сабаби ҳам шунда). Нефтни қайта ишлаш билан асосан $C_5 - C_7$ таркибли циклоалканлар ажартилади.

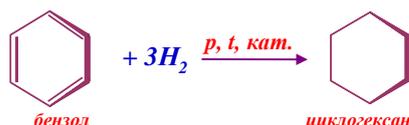
Углеводородларнинг дигаогенли ҳосилаларини рух ёки натрий метали билан дегалогенлаш:



Икки асосли карбон кислоталарни декарбоксиллаш (қиздириш):



Ароматик углеводородларни гидрирлаш:



6.5 Циклоалканларни қўлланилиши

Циклопарафинлар орасида циклогексан катта амалий аҳамиятга эга. Циклогексан циклогексанол, циклогексанон, адипин кислота, капролактан, шунингдек эритувчилар ишлаб чиқаришда фойдаланилади. Циклопропан тиббиётда ингаляцион анестизик восита сифатида ишлатилади.

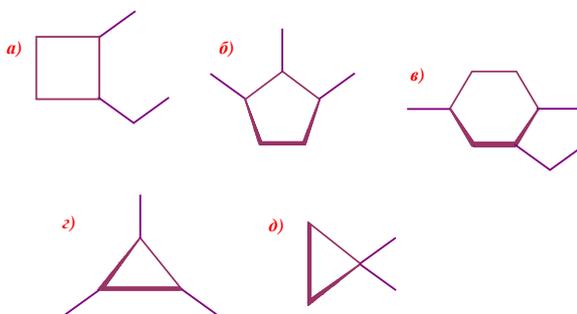
Medium rings exhibit larger rates in for example nucleophilic substitution reactions but smaller ones in ketone reduction. This is due to conversion from sp^3 to sp^2 states, or vice-versa, and the preference for sp^2 state in medium rings, where some of the unfavourable torsional strain in saturated rings is relieved. Molecular mechanics calculations of strain energy differences ΔE between a sp^2 and sp^3 state show linear correlations with rates (as log) of many redox or substitution reactions.

6.6 «Циклоалканлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш Номенклатура ва изомерияси

1-Топшириқ. Қуйидаги циклоалканларни тузилиш формулаларни ёзинг:

а) 1-метил-2-этилциклобутан; б) 1,2,3-триметил-циклопентан; в) 1,4-диметил-2-этилциклогексан; г) 1,2,3-триметилциклопропан; д) 1,1-диметилциклопропан.

Жавоб:

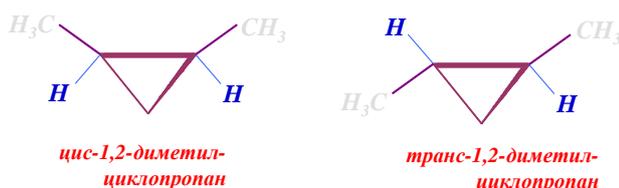


2-Топшириқ. Циклопентаннинг баъзи изомерларида фазовий изомериянинг мавжудлигини тушунтиринг.

Жавоб. Циклопропан молекуласидаги учта углерод атоми бир текисликда жойлашади. Шунинг учун диметилциклопропан (циклопентан изомери) молекуласидаги турли углерод атомларида жойлашган (вицинал тузилиш) иккита метил- CH_3 - гуруҳлари, бу текисликнинг турли томонларида жойлашган бўлиши мумкин:

а) радикаллари халқа текислигининг бир томонида жойлашган бундай диалмашинган циклоалканлар *цис-изомерлар* дейилади;

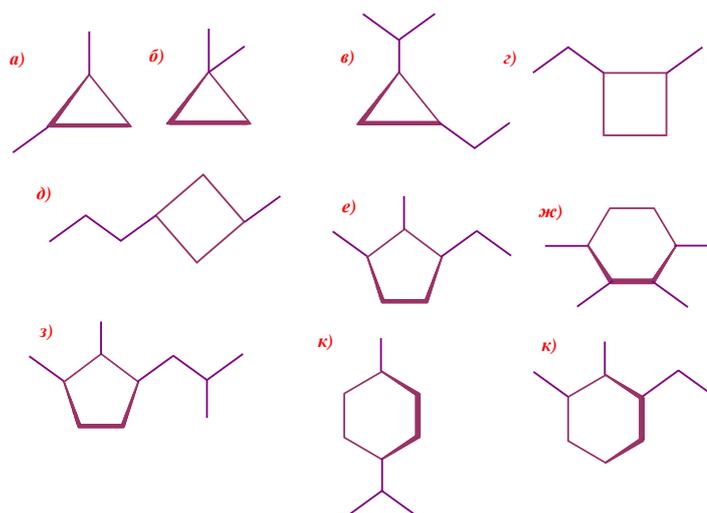
б) радикаллари халқа текислигининг қарма-қарши томонида жойлашган диалмашинган циклоалканлар *эсатранс-изомерлар* дейилади:



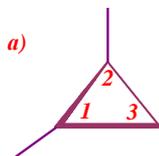
Изомериянинг бу тури *геометрик изомерия* дейилади.

3-Топшириқ. Қуйидаги углеводородларни номланг:

Цикл - халқа ётиқ система маъносида келади. *Циклоалканлар* C_nH_{2n} , *циклоалкенлар* $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ умумий формула билан ифодаланади. Бунда n яни углерод атомлари сони 3 ва ундан кўп бўлиши керак, чунки бир ёки икки углерод атомларидан халқа ҳосил қилиб бўлмайди.



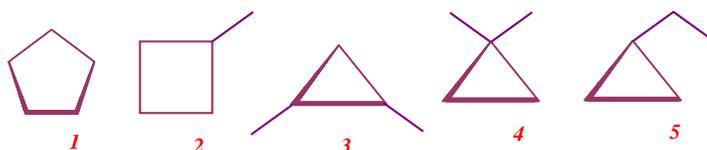
Жавоб. а) 1,2-диметилциклопропан - геометрик шакл тенг томонли учбурчак, демак халқада учта углерод бу алканлардаги пропан билан мос келади, халқа цикло-, халқадаги углерод атомларини рақамлаш керак, метил-гурухларининг исталганини сақлаган халқа углероди бир рақами билан, иккинчи метил-гурухини сақлагани эса эса икки рақами билан белгиланади:



Шу тарика: б) 1,1-диметилциклопропан; в) 1-этил-2-изопропилциклопропан; г) 1-метил-2-этил-циклобутан; д) 1-метил-3-пропилциклобутан; е) 1,2-диметил-3-этилциклопентан; ж) 1,2,3,4-тетраметилциклогексан; з) 1-метил-2-изобутилциклопентан; и) 1-метил-4-изопропилциклогексан; к) 1,2-диметил-3-этилциклогексан.

4-Топширик. C_5H_{10} таркибли моноциклоалканларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва уларни номланг. Циклоалканлар учун изомериянинг қайси турлари хос?

Жавоб. Циклопентан молекуласидаги бешта углеродлар қуйидаги таркиби углерод скелетларини ҳосил қилади:



Молекулада халқалар сони битта бўлса - **моноцикл**, иккита бўлса **бицикл**, учта бўлса - **трицикл** ва х.о. дейилади. Икки халқа умумий бўлган циклоалканлар **бициклик алканлар синфини** ҳосил қилади.

1 - циклопентан, 2 - метилциклобутан, 3 - 1,3-диметилциклопропан,
4 - 1,1-диметилциклопропан, 5 - этилциклопропан.

Бешта тузилиш формуласидаги углеводородлар халқадаги углерод атомларининг сони билан фарқланади, бунда уларнинг умумий сони C_5H_{10} ўзгармайди. Изомериянинг бундай тури *халқа изомерияси* дейилади.

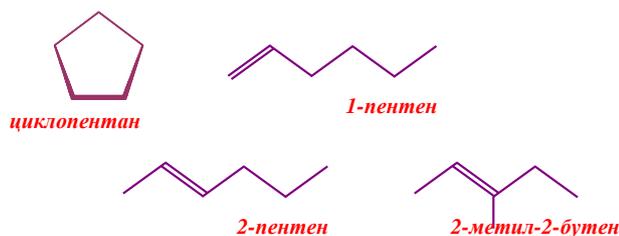
3 ва 4 цикллар халқадаги ўринбосарнинг ҳолати билан фарқланиб, изомериянинг бу тури *ҳолат изомерияси* дейилади:



3, 4 ва 5 циклоалканлар ўринбосарлардаги углерод атомларининг сони билан фарқ қилади (*ён занжир ўринбосарларининг изомерияси*):



Циклоалканлар алкенлар билан изомерлардир. Циклопентан ва пентенлар бир хил умумий таркибга C_5H_{10} эга, лекин углерод скелетининг тузилиши билан фарқ қилади, масалан:



Изомериянинг бу тури *синфий* изомерия дейилади. 3 модда икки турдаги геометрик изомер ҳолатида бўлиши мумкин - *цис*- ва *транс*-изомерлар. Диметилциклопропан молекуласидаги иккита метил радикаллари турли углерод атомларида сақланади ва халқа текислигининг турли томонларида жойлашган бўлиши мумкин: халқа текислигининг бир томонида жойлашиб *цис*-изомерни ҳосил қилса, халқа текислигининг турли томонларда жойлашиб *транс*-изомерни ҳосил қилади:

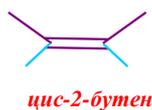
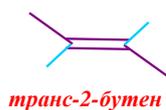
Агар икки халқа умумий бир углерод атомига эга бўлса, улар спироалканлар синфига мансуб ҳисобланади: *спиро-[2.2]-пентан*, *спиро-[2.4]-гептан*



Изомериянинг бу тури геометрик изомерия дейилади.

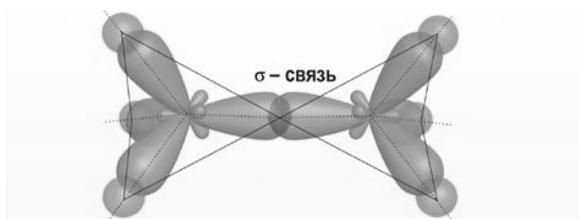
5-Топширик. 2-бутен ва 1,2-диметилциклопропаннинг геометрик изомерларини тавсифланг.

Жавоб. Бу иккала модда ҳам икки геометрик изомерлар ҳолатида мавжуд бўла олади – **цис-** ва **транс-**:



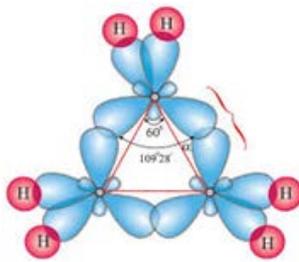
6-Топширик. σ -, π - ва "банан" углерод-углерод боғлар ҳосил бўлишини тасвирланг. Уларнинг барқарорлигига қандай тавсифлар бериш мумкин?

Жавоб. σ -боғ орбиталларнинг ядроларни бирлаштирувчи ўқи бўйича қопланиши натижасида ҳосил бўлади. Буни бурчак кучланишсиз халқали углеводородлар билан боғласак, σ -боғ икки қўшни углерод атомларнинг sp^3 -орбиталлари C - C ядроларини бирлаштирувчи чизик бўйича бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлади дейиш мумкин:



Катта бурчак кучланишга эга халқаларда, масалан циклопропанда, қўшни углерод атомлари sp^3 -орбиталларнинг бир-бирини қоплаши, углерод атомларини боғловчи ҳамда ядроларни бирлаштирувчи чизик бурчаги бўйича амалга ошади. Бундай усул билан қопланиши $109^\circ 5'$ яқин ва бу орбиталларни бир-бирини қисман қоплаши ҳисобига амалга ошади:

Нефт - ёнувча мойсимон табиий бирикма, ўзига хос хидга эга турли молекуляр массали мураккаб углеводородлар аралашмасидан иборат



Атомларни боғловчи ўқ бўйлаб орбиталларни қоланиши, бу боғларни янада мастахкамлайди, «банан» боғлар деб аталади, ўқнинг икки томони бўйича p -орбиталларнинг бир-бирини қоплашидан ҳосил бўлувчи π -боғларга яқинлаштиради. «Банан» ва π -боғларнинг ўхшашлиги, бу боғларни сақловчи бирикмаларнинг кимёвий хусусиятларини ўхшаш бўлиши билан ҳам асосланади. Циклопропан учун, алкенлардаги π -боғ каби электрофил ёки радикал бирикиш реакциялар хос.

σ -Боғ ҳосил бўлишида орбиталлар бир-бирини максимал қоплайди, π -боғ ҳосил бўлишида эса қисман кўндаланг қопланиш кузатилади, «банан» боғлар ҳосил бўлишида ҳам қисман кўндаланг боғланишни кўрамыз. Орбиталларнинг қопланиш даражаси боғнинг мустахкамлик катталиги ҳисобланади, демак боғларни барқарорлик қаторида жойлаштирадик, қуйидаги қаторни ҳосил қиламыз: σ -боғ > τ -«банан» боғ > π -боғ.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларни ёзинг: а) изопропилциклогексан; б) 1,3-диметилциклопентан; в) 1-метил-2-этилциклопропан; г) 1,3,5-триметилциклогексан; д) дициклобутил; е) спиро-[2.2]-пентан; и) спиро-[2.4]-гептан.

2-Топшириқ. Халқа ўлчамлари билан фарқланувчи 3 та изомер циклик углеводородларни ёзинг.

3-Топшириқ. C_6H_{12} таркибли изомер углеводородларнинг фақат тузилиш изомерларни ёзинг.

4-Топшириқ. а) 1-метил-2-этилциклопропан, б) 1-метил-3-этилциклобутан учун геометрик изомерларни тасвирланг.

Баррель (инглизчадан "бочка") - сочилувчан ва суюқ моддаларни хажмий ўлчов бирлиги; 1 нефт баррели = 158,987 литр, халқаро белгиси bbls.

5-Топшириқ. Фазовий изомери бўлган C_7H_{14} таркибли халқали тўртта углеводороднинг тузилиши формуласини ёзинг ва уларни номланг.

6-Топшириқ. Байернинг кучланишлар назариясини тавсифланг? Халқаларнинг барқарорлик сабабини тушунтирувчи қандай қонуниятлар бор?

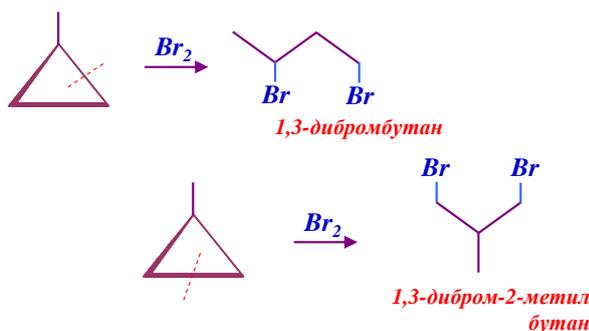
Кимёвий хоссалари

1-Топшириқ. Метилциклопропанни қуйидаги моддалар билан реакцияларини ёзинг ва ҳосил бўлган маҳсулотларни номланг: а) катализатор иштирокида водород билан; б) бром билан; в) водород бромид билан.

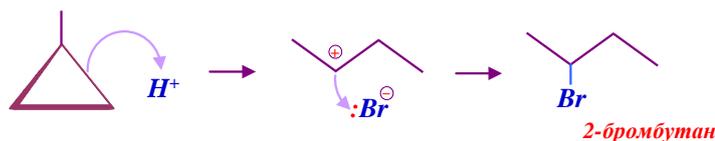
Жавоб. а) метилциклопропан халқани очилиши билан гидрирланади, бунда халқа икки йўналишда парчаланиши мумкин ва бунда изомер бутанлар ҳосил бўлади:



б) бром таъсирида реакция халқанинг очилиши билан боради ва бунда ҳам иккита маҳсулот дибромбутан изомерлари ҳосил бўлади:



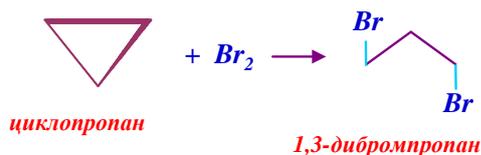
в) водород бромиднинг бирикиши **Марковников** қоида­сига мувофиқ боради:



2-Топшириқ. Бромнинг қуйидаги циклоалканлар билан реакцияларини ёзинг: а) циклопропан; б) циклопентан; в) циклогексан. Бу реакцияларнинг турлича амалга ошиш сабабини тушунтиринг?

Нефт қазиб олувчи давлатлар, млн. тонна: 1. Саудия Арабистони - 505; 2. Россия - 480; 3. АҚШ - 294; 4. Эрон - 252; Хитой - 189; 5. Мексика - 167; 6. Канада - 173,4; 7. Венесуэлла - 180; 8. Қозогистон - 70.

Жавоб. а) бром циклопропан билан осон, халқа очилиши орқали реакцияга киришади:



Циклопентан ва циклогексан бром билан алканлар каби фақатгина ёруғлиқ таъсирида ўрин олиш реакциясини беради:

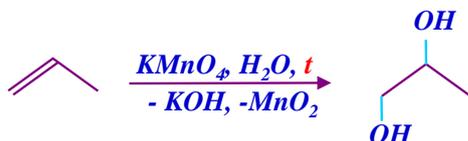


3-Тошириқ. Қуйидаги жуфт бирикмаларни фарқлаш мумкин бўлган кимёвий реакцияларни таклиф қилинг: а) циклопропан ва пропан; б) циклопропан ва пропилен; в) 1,2-диметилциклопропан ва циклопентан; г) циклобутан ва 1-бутен.

Жавоб. а) циклопропан бромнинг тўртхлорли углероддаги эритмасини қоронғуликда ва совукда рангсизлантиради, пропан бром эритмасини фақатгина ёруғликда ультрабинафша нур таъсирида алмашинади:

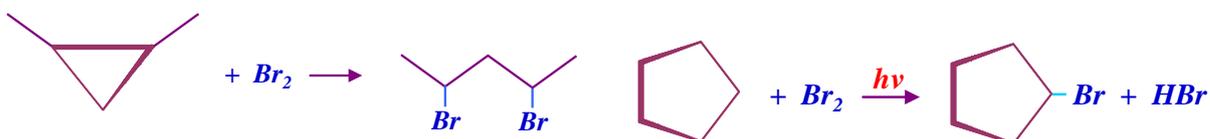


б) циклопропан калий перманганат эритмасини рангсизлантирмайди, пропилен эса бу реагент билан жуда тез реакцияга киришади:

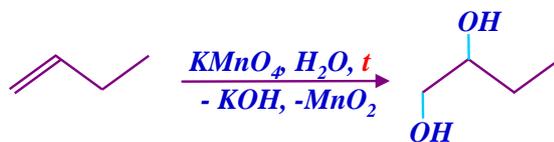


в) 1,2-диметилциклопропан бромнинг тўртхлорли углерод эритмаси билан қоронғуликда ва совукда таъсирлашади, циклопентан эса бром эритмаси билан фақатгина ультрабинафша нур иштирокида таъсирлашади (ўрин олиш реакцияси):

2018 йилда нефт хом ашёси энг кўп сотилган маҳсулот бўлган. Асосий нефт сотувчи давлатлар, млрд АҚШ доллари: 1. Саудия Арабистони - 110; 2. Россия - 96.6; 3. Ироқ - 57.5; 4. Канада - 54.1; БАА - 39.9; 5. Эрон - 38.5; 6. Нигерия - 35.6; 7. Қувайт - 31.3; Норвегия - 28.1.

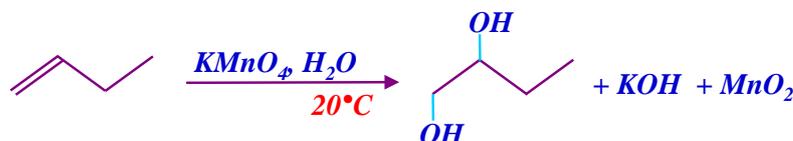


г) циклобутан калий перманганат эритмасини рангсизлантормайди, 1-бутен бу реагент билан осон реакцияга киришади:

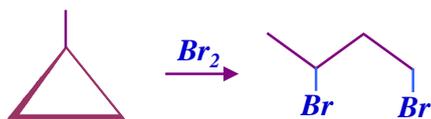


4-Топшириқ. C_4H_8 таркибли углеводород метилциклопропан, циклобутан ёки 1-бутен эканлигини исботловчи реакцияларни ёзинг.

Жавоб. Калий перманганатнинг сувли эритмасини рангсизлантирадиган углеводород, 1-бутен ҳисобланади:

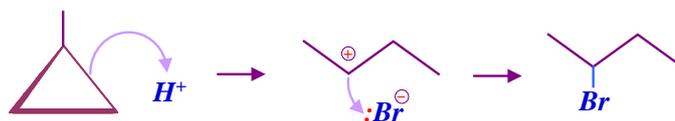


Қолган метилциклопропан ва циклобутанлардан фақатгина метилциклопропан бром эритмасини рангсизлантиради:

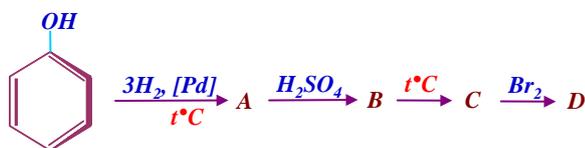


Бу реагентларнинг биронтаси билан ҳам реакцияга киришмайдиган углеводород циклобутан ҳисобланади.

в) водород бромиднинг бирикиши **Марковников** қоидасига мувофиқ боради:

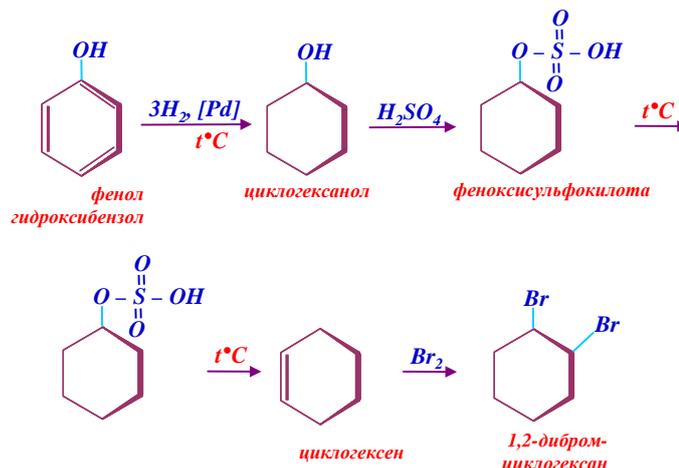


5-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлиги натижасида қандай маҳсулот ҳосил бўлади:



2018 йилда нефт хом ашёси энг кўп сотиб олган давлатлар, млрд АҚШ доллари:
1. Хитой - 144; 2. АҚШ - 129; 3. Хиндистон - 74.7; 4. Япония - 57.7; Жанубий Корея - 56; 5. Германия - 30.1; 6. Италия - 24.8; 7. Испания - 23.2; Франция - 20.6.

Жавоб.



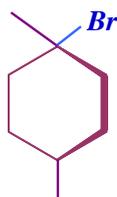
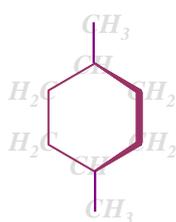
6-Топшириқ. Циклоалканлар кимёсини билган ҳолда 1,3-дибромпропан-дан 1-йодпропанга ўтиш йўлларини таклиф қилинг.

Жавоб. Пропил йодид циклопропанни водород йодид билан таъсирлашувидан ҳосил қилиниши мумкин, мос равишда топшириқ ечими циклопропандан 1,3-дибромпропанни олиш билан боғлиқ:



7-Топшириқ. 1,4-диметилциклогексанни бромлашдан ҳосил бўлувчи монобромиднинг тузилиш формуласини ёзинг.

Жавоб. 1,4-диметилциклогексаннинг тузилиши формуласини ёзамиз:



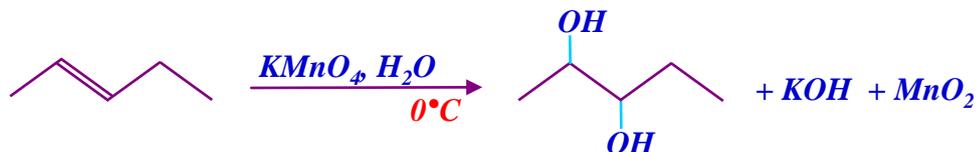
Бу циклоалкан алканлар каби радикал ўрин олиш реакциясига киришади. Бром бу ўрин олиш реакцияларида хлорга нисбатан кам фаол. Хлор молекуладаги барча водород атомларини бир хил тезликда ўрнини эгалласа, бром танловчан реакцияга киришади ва қулай энергетик вариантларни танлайди.

Бунда осон учламчи углерод атомидаги водородлар, сўнгра иккиламчи водородлар ва сўнгина бирламчи углеродлардаги водородлар алмашинади. Бу формулада иккита учламчи углерод атомлари бор. Лекин асосий маҳсулот сифатида монобромалкан - 1-бром-1,4-диметилциклогексан ҳосил бўлади.

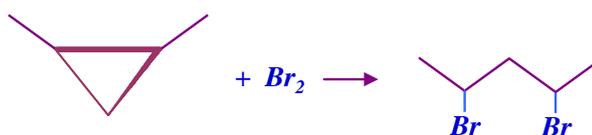
Нефтни тайёр маҳсулотларига қайта ишлаш уч йўналишида амалга оширилиши мумкин: 1. Каталитик крекинг, термик крекинг, висбрекинг, кокслаш, гидрокрекинг, бутум ишлаб чиқариш; 2. Риформинг, гитротозалаш, изомерлаш; 3. Мой, МУБЭ ишлаб чиқариш, алкиллаш, аренлар олиш

7-Топшириқ. Қуйидаги изомер бирикмаларни фарқлаш мумкин бўлган реакцияларни ёзинг: 2-пентен, 1,2-диметилциклопропан ва циклопентан.

Жавоб. Берилган бирикмалар орасида 2-пентенга калий перманганат эритмасини рангсизлантириб реакцияга киришади:



Қолган бирикмалардан фақатгина 1,2-диметилциклопропанга бром эритмасини рангсизлантиради:



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Реакцияларни ёзинг ва маҳсулотларни номланг:

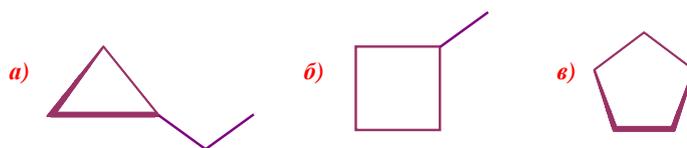
- циклопентан + Br_2 (300°C) \rightarrow
- циклопентен + Br_2 (CCl_4) \rightarrow
- 1-метилциклогексен + HCl \rightarrow

2-Топшириқ. Реакцияларни ёзинг ва ҳосил бўлган маҳсулотларни номланг:

- циклопентанол + H_2SO_4 (t°) \rightarrow
- бромциклогексан + KOH (спирт, t°) \rightarrow
- хлорциклопентан + Na \rightarrow

3-Топшириқ. Халқа ўлчамлари билан фарқланувчи 3 та изомер алициклик бирикмаларни ёзинг. Бу углеводородлар водород хлорид билан қандай таъсирлашади?

4-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни номланг:



Қандай «а» бирикмалар водород бромид, хлор билан таъсирлашади?

Соҳалар бўйича нефтдан фойдаланиш	Транспорт	Саноат	Бошқа энергетик эҳтиёжлар	Энергетик бўлмаган қўлланилиш соҳалари
1973 йил	45,4 %	19,9 %	23,1 %	11,6 %
2018 йил	64,5 %	8,0 %	11,3 %	16,2 %

5-Топшириқ. 1,2-диметилциклопропан ва циклопентан ҳосил қилинг. 1,2-диметилциклопропан ва циклопентан учун иккитадан реакция ёзинг.

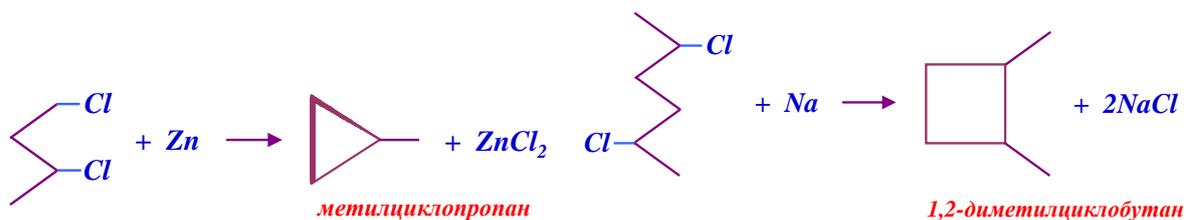
6-Топшириқ. Циклопропан ва пропиленларнинг: а) бром; б) водород-бромид билан реакцияларини таққосланг.

7-Топшириқ. а) циклопентанни циклопентен изларидан, б) бутан метилциклопропан изларидан қандай ажратиш мумкин?

Олиниш усуллари

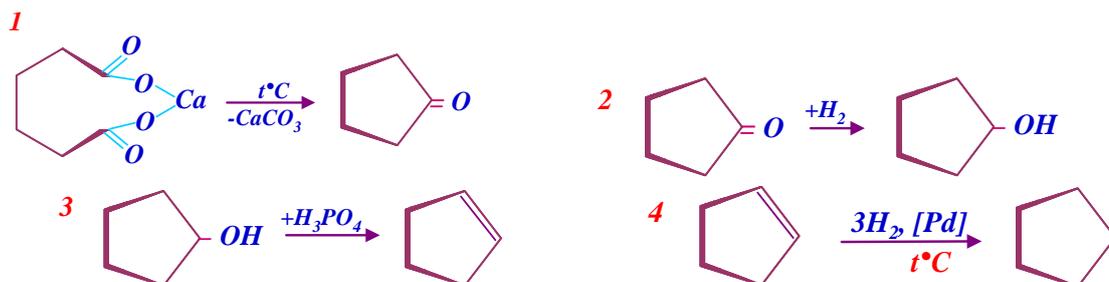
1-Топшириқ. а) 1,3-дихлорбутанга рух кукуни, б) 2,5-дибромгексанга натрий таъсир эттирилганда қандай бирикмалар ҳосил бўлади?

Жавоб. Дигалогеналканлар натрий металли ёки рух кукуни билан **Вюрц** реакцияси аналоги каби фақат ички молекулар таъсир кўрсатади:



2-Топшириқ. Циклоалканлар олишнинг кенг қўлланиладиган усули дикарбон кислоталар кальцийли тузларининг ҳалқа ҳосил қилиш реакциялари ҳисобланади. Олти углерод сақлаган адипин кислотанинг кальцийли тузидан циклопентанон (1) ҳосил бўлиб, қайтарилишидан спирт - циклопентанол (2) ҳосил бўлади. Спиртнинг кетма-кет сувсизлатирилиши (H_2O тортиб олиш) билан циклопентен (3), каталитик гидрирлаш билан эса циклопентан (4) ҳосил бўлади. Бу кетма-кетликлар реакцияларини ёзинг.

Жавоб.

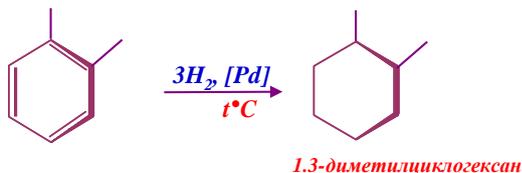


Бу усул беш ва олти аъзоли халқалар олиш учун қулай ҳисобланади.

Кимёвий реакцияларда хлор молекулалари юқори фаолликка эга, шунинг учун реакциялар кам селектив (реакцияда бир неча маҳсулотлар аралашмаси ҳосил бўлади) амалга ошади.

3-Топшириқ. 1,3-диметилбензолни (t, катализатор иштироки) гидрирлашдан қандай модда ҳосил бўлади?

Жавоб.



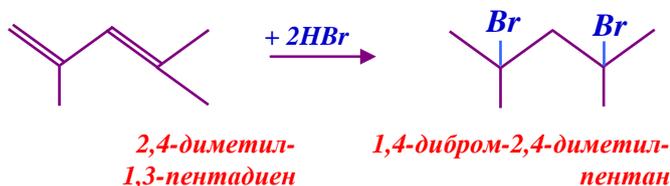
4-Топшириқ. Метилциклопентандан циклогексан олиш реакциясини таклиф қилинг.

Жавоб. Циклогексан саноат миқёсида нефтдан (60 - 90 °C хароратлар чегарасида қайновчи нефт фракциясидан) олинади ва циклогексанол ҳамда циклогексанон олиш учун ишлатилади. Шунингдек $AlCl_3$ иштирокида циклогексанга изомерланувчи метилциклопентан ҳам шу усул билан ажратиб олинади:

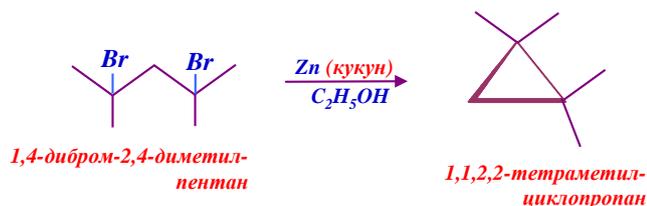


5-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлик занжири реакция тенгламаларини ёзинг: 2,4-диметил-1,3-пентадиен \rightarrow 2,4-дибром-2,4-диметилпентан \rightarrow 1,1,2,2-тетраметилциклопропан.

Жавоб. Дастлабки диенга икки молекула HBr водород бромидни 1,4-бирикиш схемаси орқали термодинамик назорат қиламиз:



Ҳосил бўлган 2,4-дибром-2,4-диметилпентанни этил спиртидаги рух кукуни билан қиздирамиз:



Кимёвий реакцияларда бром молекулалари кам фаолликка эга, шунинг учун реакциялар юқори селектив (реакцияда бир маҳсулот асосий маҳсулот сифатида ҳосил бўлади) амалга ошади.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

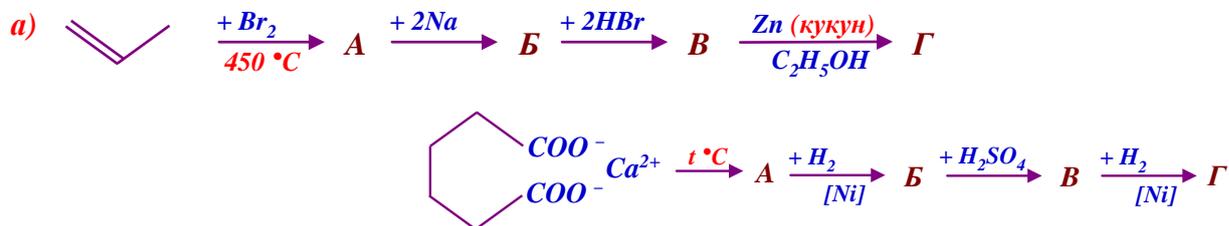
1-Топшириқ. Дастлабки субстрат сифатида қуйидаги бирикмалардан фойдаланиб циклоалканларни ҳосил қилинг: а) 1,3-дибромпропан; б) 1,4-дибром-2-метилбутан; в) 1,4-дибром-2,2-диметилпентан; г) 1,5-дийод-2-метилгексан; д) 2,6-дихлор-4-этилгептан. Циклопарафинларни номланг.

2-Топшириқ. а) циклобутан; б) метилциклобутан; в) 1,2-диметилциклобутан; г) 1,3-диметилциклобутанлардан қандай дибромли ҳосилалар олиш мумкин?

3-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлигини амалга оширинг:



4-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлигини амалга оширинг:



5-Топшириқ. Пропилен ва зарури ноорганик реагентлардан фойдаланиб циклопропан синтез қилиш схемасини таклиф қилинг.



Нефт захираларига бой бўлган давлатлар, млрд. баррель: 1. Венесуэла - 300.9; 2. Саудия Арабистони - 266.6; 3. Канада - 172.2; 4. Эрон - 157.8; 5. Ироқ - 143.1; 6. Россия - 102.4; 7. Қувайт - 101.5; БАА - 97.8; АҚШ - 55.3.

CHAPTER

7



Aromatic Compounds

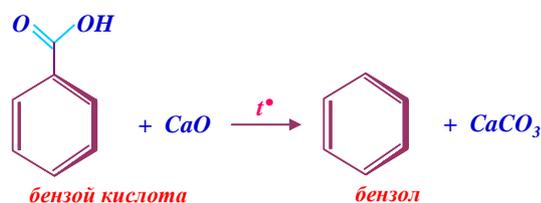
АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Ароматик углеводородлар деб аталишининг асосий сабаби дастлабки вакилларининг хушбўй хидли эканлиги билан боғлиқ. Кейинчалик тузилиши ва кимёвий хусусиятлари шу гуруҳга мос келувчи кўпчилик моддалар (масалан нафталин) ароматик хидга эга эмаслиги аниқланган. Лекин тарихдан фойдаланиб келинган ушбу ном ҳозиргача сақланиб қолган. «Ароматик» термини тарихий ном ҳисобланади. *Бу бирикмалар ўзига хос тузилиши ва реакцион қобилияти билан фарқ қилади.*

C_nH_{2n-6} (бунда $n \geq 6$) умумий формулага эга бўлган ароматик углеводородларнинг дастлабки ва муҳим вакили - бензолдир.

1825 йилда инглиз олими **М. Фарадей** биринчи марта ёритувчи газ конденсати таркибидан бензолни ажратиб олади. 1834 йилда немис кимёгари **Э. Мечерлих** бензой кислотадан кальций оксиди иштирокида қиздириб бензол синтез қилади:

*An **aromatic hydrocarbon** or **arene** (or sometimes **aryl** hydrocarbon) is a hydrocarbon with sigma bonds and delocalized pi electrons between carbon atoms forming a circle. ... The configuration of six carbon atoms in aromatic compounds is known as a benzene ring, after the simplest possible such hydrocarbon, benzene.*

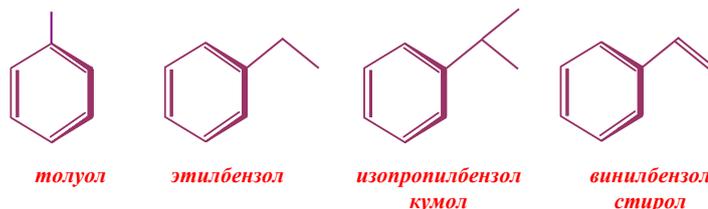


Шу йилларда бензолнинг молекуляр формуласи C_6H_6 эқанлиги аниқланган.

Ароматик углеводородлар ИЮПАК номенклатураси бўйича *аренлар* деб аталади.

7.1 Ароматик углеводородларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси

Бензол ва унинг гомологлари кўпроқ тривиал номланган (бу номенклатура тарихий биринчи номенклатура бўлиб, нималардан олинганлиги ёки дастлабки табиий манбаси бўйича номланади). **C - C** ва **C - H** боғлардаги барча углеродлар тенг қийматли, бензол, унинг моноалмашган гомологлари ва ҳосилаларининг изомерлари йўқ:

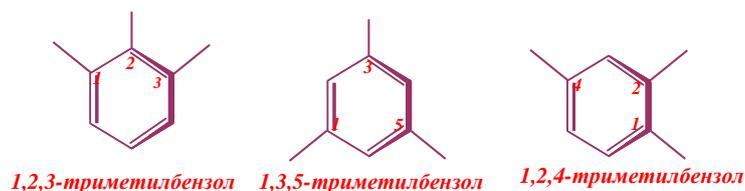


Икки алмашган бензол ҳосилалари уч хил шаклда мавжуд бўлади. Бензол ядросидаги ўринбосарлар ҳалқадаги углерод атомларини рақамлаш билан ёки *орто-* (ўринбосарлар ёнма-ён углеродларда жойлашади), *мета-* (ўринбосарлар ҳалқадаги битта углерод атоми билан фарқланиб жойлашади), *пара-* (ўринбосарлар иккита углерод атоми билан фарқланиб жойлашади) олд қўшимчаларидан фойдаланиб белгиланади:

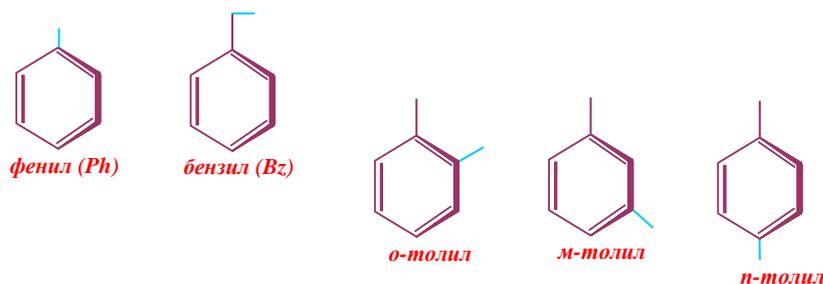


Aromatic hydrocarbons are one of the three classes of compounds found in petroleum. They are less abundant than the alkanes and cycloalkanes, amounting to only a few percent of the total, but they are quite important commercially.

Бензол халқасида иккитадан ортиқ ўринбосарлар бўлган ҳолатда, рақамлашдан фойдаланиш қулай. Халқадаги углерод атомларини рақамлаш кичик ўринбосар углеродидан бошланиши шарт:



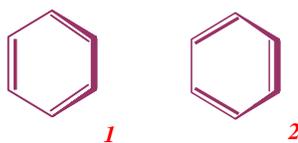
Ароматик углеводородлар (*аренлар*) умумий $Ar-H$ ҳолатда ёзилади, бунда Ar - бир валентли қолдиқ - *арил*, радикал. Қуйида баъзи ароматик радикалларнинг номи берилган:



7.2 Ароматик углеводородларнинг тузилиши

Ароматик углеводородларнинг тузилишини ароматик углеводородларнинг биринчи вакили - бензол молекуласи мисолида кўриб чиқамиз.

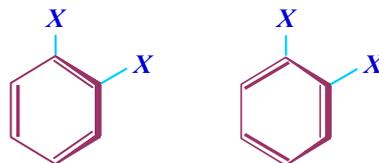
Узоқ йиллар давомида кўплаб олимлар C_6H_6 таркибли формуланинг тузилишини аниқлашга интилганлар. 1865 ймлда немис органик-кимёгари **Ф.Кекуле**, бензол циклик тузилишли молекула эканлигини, учта қўшбоғ сақлаши ва 1,3,5-циклогексатриен эканлигини тахмин қилади ҳамда 1 ва 2 тузилиш формулаларини беради (халқадаги углерод атомлари ва улар сақлаган водородлар кўрсатилмаган):



Кимёгарларда бу тузилишларнинг тўғри эканлигига шубҳа уйғониб, **Кекуле** формуласи билан бензол ҳоссалари орасида фарқлар борлигини кузатадилар?

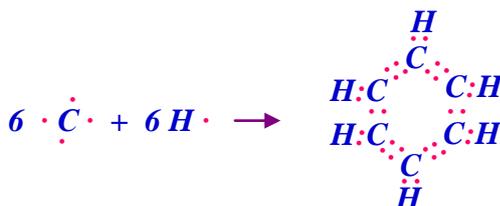
Aromatic hydrocarbons are one of the three classes of compounds found in petroleum. They are less abundant than the alkanes and cycloalkanes, amounting to only a few percent of the total, but they are quite important commercially.

Тажрибларда, бензол тузилишида учта кўшбоғлар бўлишига қарамасдан бромли сув билан таъсирлашмаслигини, KMnO_4 ни рангсизлантирмаслигини кузатилади. **Кекуле** формуласи шунингдек, кўшни углерод атомларида икки ўринбасарлар бўлган ҳолатида иккита изомер мавжудлигини кўрсатади:

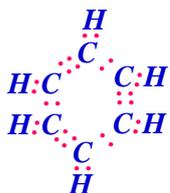


Лекин бу икки изомерлар ҳозиргача синтез қилинмаган.

Бензолдаги бу ўзига хос хусусият унинг электрон тузилиши билан тушунтирилади ва бунда **Льюис** формуласидан фойдаланиш мумкин:



Бензол молекуласида 30 та валент электронлар бор: ҳар бир 6 углерод атомида 4 тадан ва ҳар бир водород атомида биттадан. 6 та **C-H** оддий боғларни ҳосил бўлишига 12 та электронлар ва **C - C** оддий боғларнинг ҳосил бўлишига 12 та электронлардан фойдаланади. Яна кимёвий боғларда фойдаланилмай қолган 6 та электронлар қолади. Бу олти электрон учта кўшни углерод атомлари орасида ковалент боғлар ҳосил бўлишида фойдаланилади. Электронлар жуфттини чизикча билан бирлаштириб **Кекуле** формуласини ҳосил қиламиз:

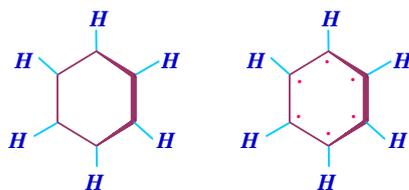


Кекуле тузилиш формуласи ва бензолнинг хусусиятлари орасидаги қарама-қаршиликларини углерод атом орбиталининг гибридланиш электрон назарияси тушунтириб беради.

Бензол текисликда жойлашган олтибурчакли углерод скелетига эга, ҳар бир углерод атоми учта σ -боғлар (иккита углерод атомлари ва биттадан

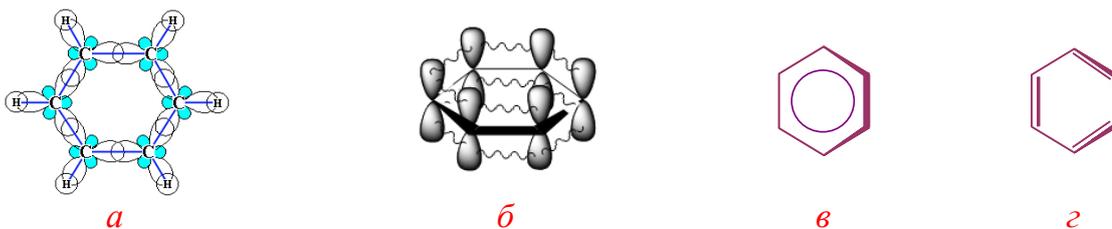
Most aromatic hydrocarbons contain a benzene ring. You will recall from the discussion on resonance that benzene, C_6H_6 contains a flat ring of six carbon atoms joined by bonds which are intermediate in character between single and double bonds.

водород атоми) билан боғланган ва бу углерод атомларининг sp^2 -гибридланган ҳолатида эканлигини исботлайди:



Саккиз рақами шаклига эга ҳар бир углерод атомидаги учта гибрид электронлар булути, ҳалқа текислиги бўйича икки углерод атомлари орасида иккита σ -боғлар ва водород атоми билан битта σ -боғ ҳосил қиладики, бу учта боғлар орасидаги бурчак 120° га тенг бўлади (7.1,а-расм).

Олти углеродлардаги σ -боғ ҳосил бўлишида иштирок этмаган гибридланмаган олти p -электронлар ўзаро бир-бирини қоплайди (7.1,б-расм). Натижада π -боғлардан иборат ягона бутун циклик тугаш система ҳосил бўлади. **Кекуле** формуласидан фарқ қилиб, π -боғлар молекуладаги икки атомлар орасида эмас, балки ҳалқа ичидаги барча олти углерод атомлари орасида ҳосил бўлади (7.1,в-расм).



7.1-расм. Бензол молекуласининг тузилиши

Бензолдаги барча $C - C$ боғлар бир хил боғ узунлигига (0.139 нм) эга, уларнинг узунлиги оддий $C - C$ боғлар узунлигидан (0.154) қисқа ва қўшбоғ узунлигидан (0.132 нм) узун.

Бу хулосаларнинг тўғрилигини бензолга водороднинг бирикишидан ажралувчи иссиқлик - гидрирлаш иссиқлиги ҳам исботлаб беради, 1 моль

*Benzene, C_6H_6 , is the least complex aromatic hydrocarbon, and it was the first one named as such. The nature of its bonding was first recognized by **August Kekulé** in the 19th century. Each carbon atom in the hexagonal cycle has four electrons to share. One goes to the hydrogen atom, and one to each of the two neighbouring carbons. This leaves one electron to share with one of the two neighbouring carbon atoms, thus creating a double bond with one carbon and leaving a single bond with the other, which is why the benzene molecule is drawn with alternating single and double bonds around the hexagon.*

водороднинг 1 моль циклогенсенга бирикишидан 28.8 ккал энергия ажралади. Агар бензол молекуласида учта қўшбоғлар бўлганда эди (7.1, г-расм), иссиқлик уч барабар кўпроқ $28.8 \times 3 = 86.4$ ккал/моль ажралиши керак бўларди. Тажрибалар бу қиймат 49.8 ккал/моль эканлигини кўрсатади. Бензол молекуласи учта қўшбоғли молекулаларга нисбатан 36.6 моль кам энергия сақлайди.

Шундай қилиб, бензол халқасининг (ўрин олиш реакцияларида бензолнинг атоматик тузилишни сақлаб қолиши) барча π -боғларнинг туташ системаси билан изоҳланади. Туташ - бу доимо энергия устунлиги демакдир.

π, π -Туташ система - π -боғлар системасида молекулани барқарорлаштиришини тaminловчи электронлар зичлигининг қайта тақсимланиши.

Хюккелнинг ароматлик қоидаси: бирикма ароматик бўлади қачонки, молекула бир текисликда ёпиқ углерод скелети ҳосил қилиб тузилган ва $4n+2p$ -электронлар барча электронларни мужассам этган π -электронлар туташ системасини сақласа:



7.3 Ароматик углеводородларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Физик хоссалари

Ароматик углеводородлар – оддатда суюқ ва қаттиқ моддалардир - кучли специфик хидга эга.

Some non-*benzene*-based compounds called *heteroarenes*, which follow **Hückel's rule** (for monocyclic rings: when the number of its π electrons equals $4n + 2$, where $n = 0, 1, 2, 3, \dots$), are also called aromatic compounds. In these compounds, at least one carbon atom is replaced by one of the heteroatoms oxygen, nitrogen, or sulfur. Examples of non-*benzene* compounds with aromatic properties are *furan*, a heterocyclic compound with a five-membered ring that includes a single oxygen atom, and *pyridine*, a heterocyclic compound with a six-membered ring containing one nitrogen atom.

Бензолнинг қайнаш ҳарорати $T_{қай.} = 80\text{ °C}$ гексаннинг қайнаш ҳароратидан $T_{қай.} = 68.8\text{ °C}$ юқори.

Баъзи аренларнинг физик хусусиятлари 7.1-жадвалда берилган.

7.1-жадвал

Ароматик углеводородларнинг физик хоссалари

Арен номи	$T_{суюқ.}, \text{ °C}$	$T_{қай.}, \text{ °C}$	Зичлиги $d_4^{20}, \text{ г/мл}$
Бензол	+5.4	80.1	0.8790
Толуол	-93.0	110.6	0.8669
Ксиллолар:			
- орто-	-25.18	144.4	0.8802
- мета-	-47.87	139.1	0.8642
- пара-	13.26	138.4	0.8611
Этилбензол	-95	136.1	0.8670
Пропилбензол	-99.5	159.0	0.8632
Кумол (изопропилбензол)	-96.0	152.4	0.8618
Стирол (винилбензол)	-30.6	145.2	0.9060

Бир неча ўринбосар сақлаган изомерлар битта узун занжир сақлаган ўринбосарли изомердан юқори ҳароратларда қайнайди. Радикалларнинг ҳалқадаги ҳолати яқин бўлса, $T_{қай.}$ ҳарорати юқори бўлади. Шунинг учун орто-изомерлар пара-изомерларга нисбатан юқори ҳароратларда қайнайди. Ўринбосарлари нормал тузилишли изомерлар изо-тузилишли изомерларига нисбатан юқори ҳароратларда қайнайди. Ҳар бир янги $-\text{CH}_2-$ (метилен) гуруҳи қайнаш ҳароратини 30 °C га оширади.

Ароматик углеводородларнинг зичлиги ва нур синдириш кўрсаткичлари алканлар ва циклоалканларникидан юқори. Ароматик углеводородлар сувда эримайди ва сувдан енгил, органик эритувчиларда - спирт, эфир, ацетонда эрийди.

Кимёвий хоссалари

Ароматик углеводородлар учун:

- бензол ядроси реакциялари;

Aromatic hydrocarbons are much more common in coal than in petroleum, though in the United States they are mostly manufactured from the latter. In addition to their use in motor fuel, they may be made into dyes, plastics, explosives, detergents, insecticides, medicines, and many other products. In 2010, a total of 6.74×10^{12} liters of benzene were produced in the US, after compensation for exportation and importation.

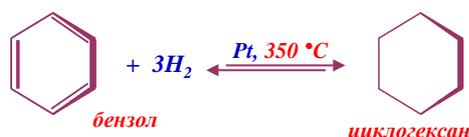
- ён занжир ўринбосардаги реакциялар хос.

Ароматик углеводородларнинг кимёвий хоссаларини бензолнинг реакцияларида кўриб чиқамиз.

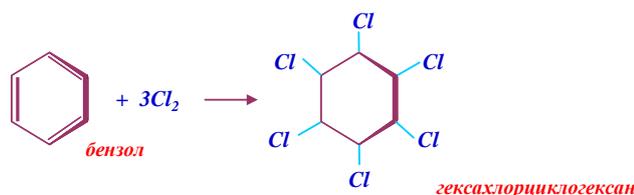
Бензол учун электрофил ўрин олиш (S_E) реакциялари хос, лекин шу билан бирга бензол айрим бирикиш реакцияларига ҳам кириша олади. Яна хар бир органик бирикма учун оксидланиш реакциялари амалга ошади, шу билан бирга ёниш жараёнида катта иссиқлик ажралади.

Бирикиш реакциялари

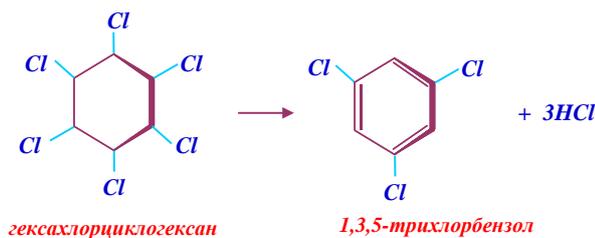
Водороднинг бирикиши. Аренларга водороднинг бирикиши платина ёки палладий катализаторларида $300\text{ }^\circ\text{C}$ хароратда олиб борилади. Бензолдан циклогексан ҳосил бўлади:



Хлорнинг бирикиши. Махсус шароитларда, ультрабинафша ёки интенсив қуёш нури таъсирида уч молекула хлорнинг бирикиши амалга ошади. Бензолдан гексахлорциклогексан ҳосил бўлади:

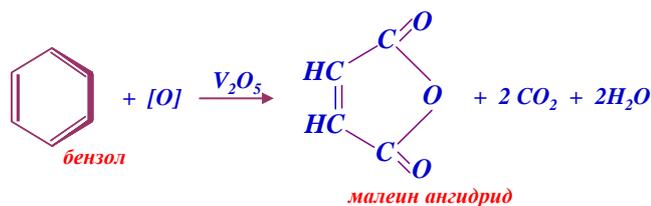


Гексахлорциклогексан вақт ўтиши билан ёки харорат таъсирида уч молекула водород хлоридни сиқиб чиқаради ва 1,3,5-трихлорбензол ҳосил бўлади:



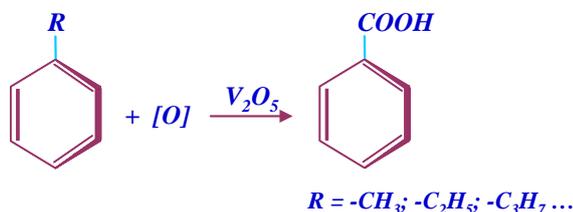
Aromatic substitution - in aromatic substitution one substituent on the arene ring, usually hydrogen, is replaced by another substituent. The two main types are electrophilic aromatic substitution when the active reagent is an electrophile and nucleophilic aromatic substitution when the reagent is a nucleophile. In radical-nucleophilic aromatic substitution the active reagent is a radical.

Оксидлаш. Бензол халқаси алкенларни ва алкинларни оксидлаш шароитларида оксидланмайди. Уни ҳаво кислороди билан оксидлаш учун катализатор - ваннадий беш оксиди V_2O_5 керак:

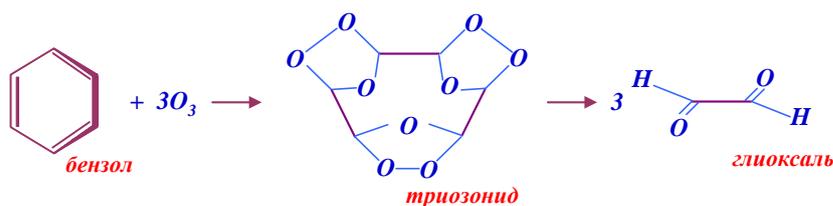


Реакция маҳсулоти бўлиб, малеин ангидриди ҳосил бўлади. Бу реакция саноатга жорий қилинган.

Бензолнинг барча гомологлари, углеводород радикалининг катталикларидан қатъий назар, биргина маҳсулот - бензой кислота ёки IUPAC номенклатурасида бензол карбон кислота ҳосил қилиб оксидланади:



Бензол озонлиз реакциясига учрайди:



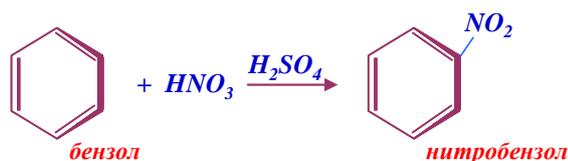
Озон бирикишидан триозонид (кучли портловчи модда) ҳосил бўлади. Сув таъсирида озонид уч молекула диальдегид (глиоксал) ҳосил қилиб парчаланadi.

Электрофил ўрин олиш S_E реакциялари

Бензолни нитролаш, сульфолаш, галогенлаш, алкиллаш, ациллаш электрофил ўрин олиш механизмида амалга ошади.

Coupling reactions - in coupling reactions a metal catalyses a coupling between two formal radical fragments. Common coupling reactions with arenes result in the formation of new carbon-carbon bonds e.g., alkylarenes, vinyl arenes, biraryls, new carbon-nitrogen bonds (anilines) or new carbon-oxygen bonds (aryloxy compounds).

Бу механизмни нитробензол ҳосил бўлишига олиб келувчи нитролаш мисолида кузатамиз:

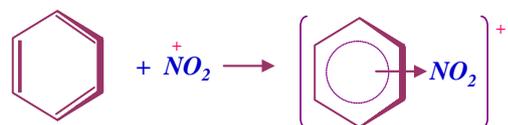


Реакция механизми бир неча босқичларни қамраб олади:

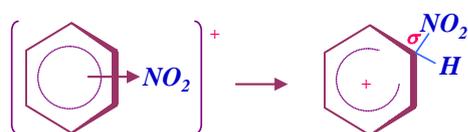
I-босқич – электрофил реагентнинг ҳосил бўлиши. Нитролаш реакцияси шароитида электрофил реагент бўлиб, сульфат ва нитрат кислота таъсирлашувидан ҳосил бўлувчи нитроний - катиони хизмат қилади:



II-босқич – бензол молекуласи ва электрофил реагент орасида π -комплекс ҳосил бўлиши. π -Комплекснинг ўзига хослиги шундаки, субстрат молекуласидаги барча углерод атомлари sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади:



III-босқич. Бензол халқасидаги битта углерод атоми иккита p -электронлари ҳисобидан янги σ -боғ ҳосил қилиб, sp^3 -гибридланган ҳолатга ўтади ва электрофилни бириктириб олади. Шунинг учун ҳосил бўлувчи комплекс σ -комплекс дейилади:

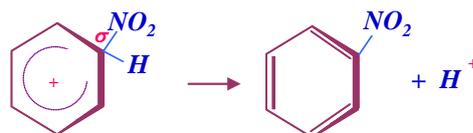


IV-босқич. NO_2^+ бириктириб олган углерод атоми, sp^3 -гибридланган ҳолатида, бошқа бешта углерод атомлари эса sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади. Бу халқанинг π -системалар барқарорлиги - ароматик барқарорликнинг бузилишига олиб келади. Шунинг учун σ -комплекс протонни сиқиб чиқаради ва ароматик барқарорлик тикланади (етишмаган электронлар

Hydrogenation of arenes create saturated rings.

Cycloaddition reaction are not common. Unusual thermal Diels–Alder reactivity of arenes can be found in the Wagner-Jauregg reaction. Other photochemical cycloaddition reactions with alkenes occur through excimers.

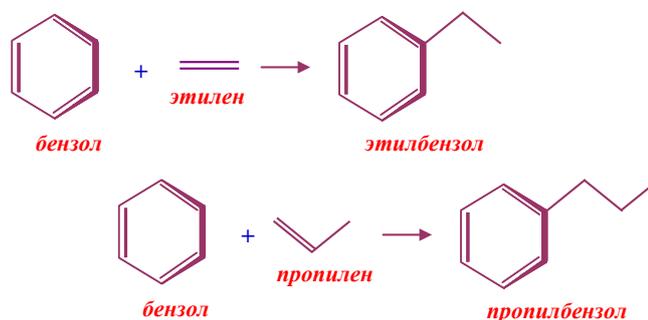
ядрога қайтади). Бензол халқасида C - H боғ ўрнига янги C - NO₂ σ-боғ ҳосил бўлади:



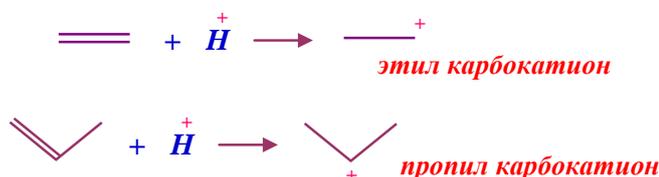
Протон HSO₄⁻ (нуклеофил) анион билан таъсирлашади ва H₂SO₄ ҳосил бўлиб катализатор дастлабки ҳолатини тиклайди:



Алкиллаш. Алкиллаш - бу углеводороддаги водород атоми ўрнини алкил гуруҳи олишидир. Алкиллаш бензолдан бензол гомологлари олиш реакцияси ҳисобланади. Минерал кислоталар иштиркидаги катализда алкилловчи реагент сифатида алкенлардан фойдаланилади:



Бу ҳолатда электрофил заррача сифатида, алкенга протонни бирикишидан ҳосил бўлувчи карбокатион таъсирлашади:



Фридел-Крафтс бўйича алкилаш галогеналкиллардан фойдаланишни талаб этади. Катализатор сифатида реагентдаги галоген табиатидан келиб чиқиб, алюминий хлорид ёки бромиддан фойдаланилади. Электрофил заррача (карбокатион) қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:

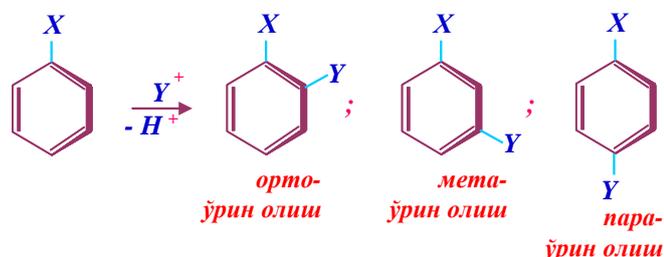
Benzene derivatives have from one to six substituents attached to the central benzene core. Examples of benzene compounds with just one substituent are phenol, which carries a hydroxyl group, and toluene with a methyl group. When there is more than one substituent present on the ring, their spatial relationship becomes important for which the arene substitution patterns ortho, meta, and para are devised.



Сульфолаш, галогенлаш, алкиллаш ва ациллаш реакциялари топшириқлар ечиш бўлимида батафсил кўриб чиқилади.

Ароматик углеводородларнинг электрофил ўрин олиш реакцияларидаги ориентация қондаси

Бензол халқасида барча олти углерод атомлари тенг қийматли. Шунинг учун уларнинг қайси биридаги водород ўрин алмашилиши аҳамиятсиз. Лекин ароматик халқада ўринбосар **X** бўлса, эркин қолган углерод атомлари бир хиллик қийматларини йўқотади ва умумий ҳолда иккинчи ўринбосарнинг электрофил ўрин олиши уч йўналишда амалга ошиши мумкин:



Реакция йўналиши бензол халқасида жйолашган ўринбосарнинг **X**табиатига боғлиқ.

Бензол ядросида ўрин олиш реакциясидаги ўринбосарнинг йўналтириш қонуниятлари *ориентация қондалари* дейилади.

Бензол хлқасидаги ўринбосарларни икки гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Донор ўринбосарлар. Ўринбосарнинг электрон зичлигини узатувчи - донорлар, электрофил ўрин олиш реакцияларида 2-, 4-, 6- (*орто*-, *пара*-) ҳолатларга йўналтиради, реакция тезлигини оширади ва биринчи (I) тур ўринбосарлари дейилади. Буларга: **-Alk**; **-O⁻**; **-OH**; **-OCH₃**; **-NH₂**; **-NHR**; **-NR₂**намуна бўлади.

Three isomers exist for cresol because the methyl group and the hydroxyl group can be placed next to each other (ortho), one position removed from each other (meta), or two positions removed from each other (para). Xylenol has two methyl groups in addition to the hydroxyl group, and, for this structure, 6 isomers exist.

2. Акцептор ўринбосарлар. Электронлар зичлигини ўзига тортувчи ўринбосарлар - акцепторлар, 3-, 5- (*мета*-) ҳолат ўринбосарлар, реакция тезлигини камайтиради ва иккинчи тур (II) ўринбосарлари дейилади. Буларга углерод атомлари иштирок этган ёки этмаган қўшбоғли бирикмалар мисол бўлади: $-\text{NO}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{CHO}$; $-\text{COR}$; $-\text{COOR}$; $-\text{C}\equiv\text{C}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$.

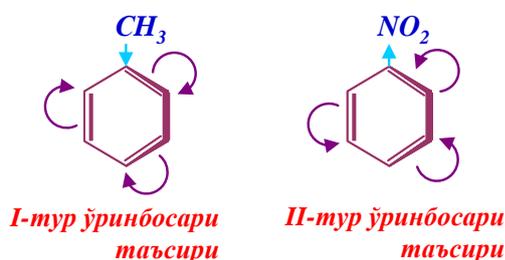
Турли йўналтириш хусусиятига эга ўринбосарларнинг намуналари куйидаги жадвалда берилган.

7.2-жадвал

Ароматик халқага ўринбосар таъсири

Бирикма номи	Ўринбосар	Электрон эффект	Ўринбосар тури	Ўрин олиш реакция йўналиши
Толуол	$-\text{CH}_3$	$+I$	I	2-, 4-, 6-
Фенол	$-\text{OH}$	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Анилин	$-\text{NH}_2$	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	$-\text{Cl}$	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Трифтор-метилбензол	$-\text{CF}_3$	$-I$	I	2-, 4-, 6-
Бензойная кислота	$-\text{COOH}$	$-I, -M$	II	3-, 5-
Нитробензол	$-\text{NO}_2$	$-I, -M$	II	3-, 5-
Бензальдегид	$-\text{CHO}$	$-I, -M$	II	3-, 5-

Ориентатларнинг таъсир механизми куйидагича:

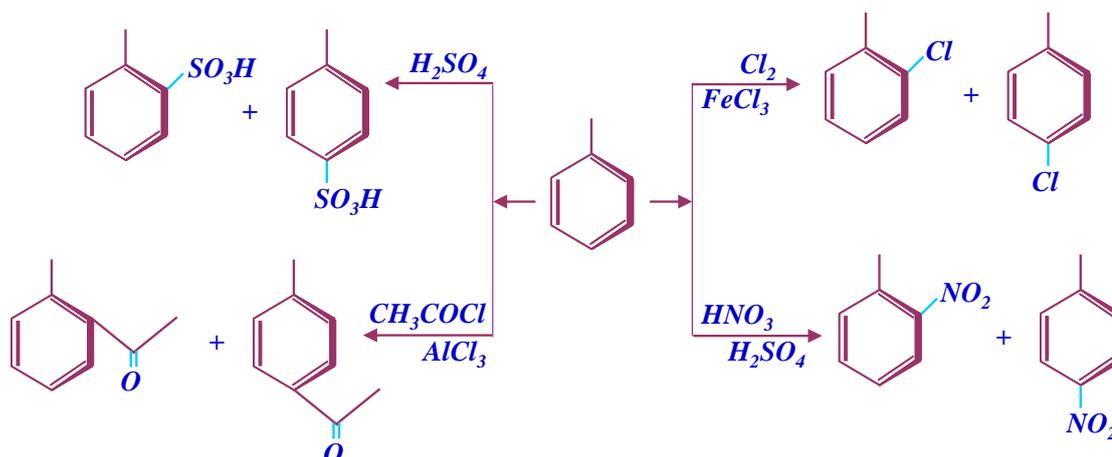


Стелка остида ортикча электрон зичлиги сақлаган углерод атоми бор. Мос равишда, бу атомлари электрофил хужумига нишон бўлади.

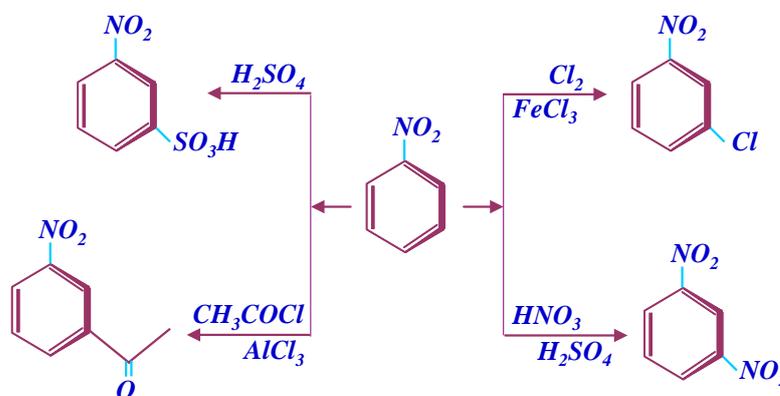
Биринчи тур ориентатлари учун электронлар зичлиги *орто*-*ванара*-ҳолатларда йиғилади. Мос равишда, биринчи тур ўринбосари бўлган

In place of addition reactions, benzene readily undergoes a new set of reactions, all involving substitution.

ароматик халқада иккинчи ўринбосарнинг киритилиши, икки маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади:



Иккинчи тур ўринбосари учун электронлар зичлиги бошқа ҳолатларга нисбатан *мета*-ҳолатда кўпроқ тўпланади. Мос равишда иккинчи тур ўринбосари сақлаган ароматик халқага иккинчи ўринбосарнинг киритилиши битта маҳсулотнинг ҳосил бўлишига олиб келади:

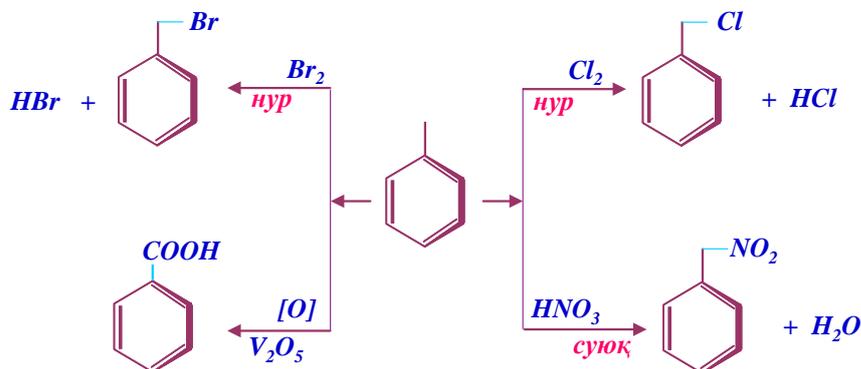


Ароматик углеводород ён занжири кимёвий хоссалари

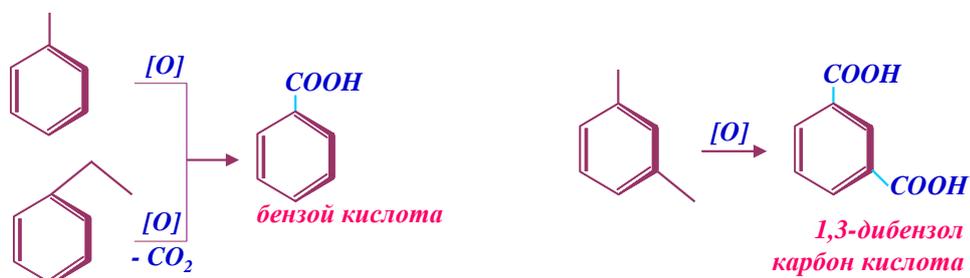
Ароматик углеводородларнинг реакциялар ён занжир углеводород радикали бўйича ҳам амалга ошиши мумкин. Алкил радикаллари мос шароитлар танланганда алканлар каби реакцияларга киришади. Бензол ва унинг гомологлари гексан каби ўрин олиш реакциясига киришади. Бунда бензол халқасидаги водород атомлари ўрнини олиш (электрофил ўрин олиш) реакциясидан фарқ қилиб, интенсив қуёш нури ёки ултрабинавша нур

In the Kjeldahl method, the organic compound is digested with concentrated sulfuric acid, which converts combined nitrogen into ammonium sulfate. The solution is then made alkaline. The ammonia thus liberated is distilled, and its amount is determined by titration with standard acid.

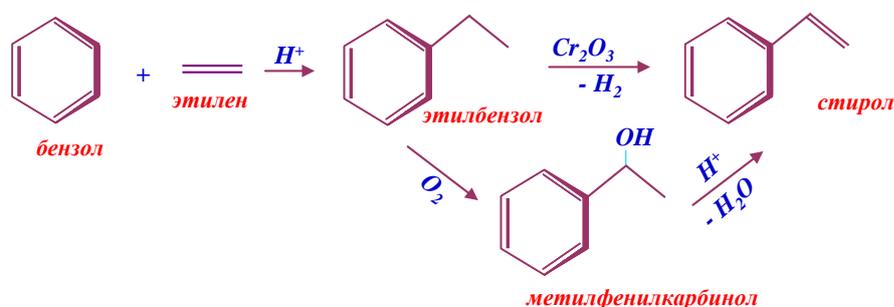
таъсирида олиб борилса ён занжирда эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши билан амалга ошади. Агар толуол молекуласи метил-радикалидан водородни тортиб олиш натижасида ҳосил бўлувчи қолдиқ бензил $C_6H_5-CH_2-$ деб аталади:



Бензол гомологаридаги ён занжир углеводород қолдиқларининг узунлигидан ва сонидан қатъий назар оксидлаш бензол халқаси билан боғланган карбоксил гуруҳининг ҳосил бўлиши билан яқунланади:

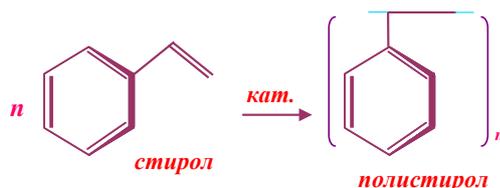


Стирол (винилбензол) этилбензолдан водородни (дегидрирлаш) тортиб олиш ёки этилбензолни оксидлаш сўнгра сувни тортиб олиш (дегидротация) билан ҳосил қилинади:



Electrophilic aromatic substitution includes a wide variety of reactions: nitration, halogenation, sulfonation, and Friedel-Crafts reactions, undergone by nearly all aromatic rings; reactions like nitrosation and diazo coupling, undergone only by rings of high reactivity; and reactions like desulfonation, isotopic exchange, and many ring closures which, although apparently unrelated, are found on closer examination to be properly and profitably viewed as reactions of this kind.

Стиролни полимерлаш билан полистирол - энг кўп ишлатиладиган пластик массалардан бири олинади:



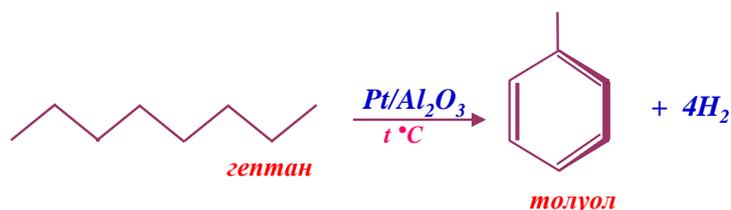
7.4 Ароматик углеводородлар олиш усуллари

Ҳозирги вақтда арэнлар олиш учун асосий хом ашё манбаи нефт ҳисобланади. Айрим (масалан, Ўрта Осиё) нефтлардан ароматик углеводородларни бевосита хайдаш усули билан ажратиб олиш мумкин. Лекин арэнларнинг асосий қисми катализаторлар иштирокида қиздириш билан углеводородларнинг кимёвий ўзгаришлари орқали ҳосил қилинади.

Циклоалканларни дегидрирлаш:



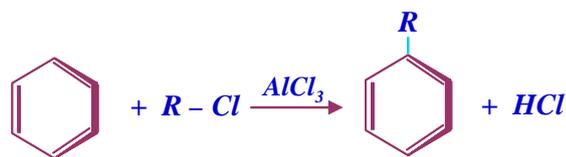
Дегидроцикллаш – очик занжирли ациклик шаклдаги углерод занжиридан - асосий углерод занжирида 6 ва ундан ортик углерод сақлаган алканлардан, халқали углерод занжирининг ҳосил қилиниши:



Бензол ва унинг гомологларни алкиллаш. Алкилбензоллар учун, оддий арэн бензол халқасига алкил гуруҳини киритишга аосланувчи қатор синтез усуллари бор.

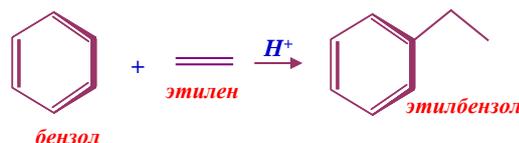
Алкилбензоллар олишнинг умумий усули бензолни **Фридел-Крафт** бўйича алкиллаш ҳисобланади:

Like benzene, toluene undergoes electrophilic aromatic substitution: sulfonation, for example. Although there are three possible monosulfonation products, this reaction actually yields appreciable amounts of only two of them : the o- and m-isomers.

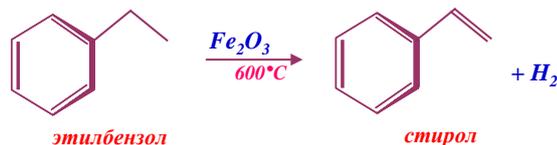


Алкилловчи реагентлар бўлиб, галогеналканлар, алкенлар ёки спиртлар танланади. Катализатор сифатида алюминий хлоридлар билан бирга **Льюис**нинг бошқа протонсиз кислоталари, шунингдек протонли кислоталар – HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 дан фойдаланиш мумкин. Реакция аввалам бор этилбензол ва кумол олиш учун катта аҳамиятга эга.

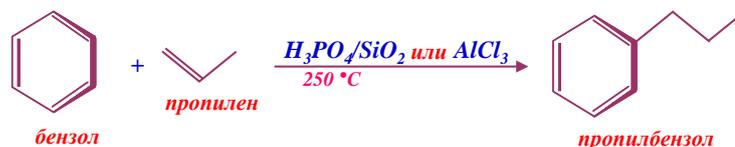
Этилбензол, асосан бензолни этилен билан алюминий хлорид иштрокида этиллаш билан олинади:



Этилбензол ишлаб чиқаришнинг асосий мақсад, стирол - турли материаллар ишлаб чиқариш учун мономерга қайта ишлаш билан боғлиқ:



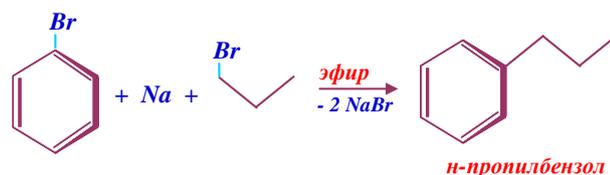
Этилбензол каби бензолдан изопропилбензол (кумол) ишлаб чиқарилади. Бунда этиленни пропилен билан алмаштирилади:



Ҳозирги вақтда ишлаб чиқарилаётган изопропилбензолнинг 70 % фенол олишда сарфланади.

Алкилбензол олишнинг яна бир анъанавий усули **Вюрц-Фиттиг** реакцияси ҳисобланади, ва бу реакция арил- ва арилгалогенидларнинг натрий металли таъсирида конденсатланишига асосланади:

A group is classified as activating if the ring it is attached to is more reactive than benzene, and is classified as deactivating if the ring it is attached to is less reactive than benzene. The reactivities of benzene and a substituted benzene are compared in one of the following ways.



Реакциянинг кўшимча маҳсулотлари н-гексан ва дифенил ҳосил бўлади.

Аренкарбон кислоталарни декарбоксиллаш. Аренкарбон кислоталар мис оксиди иштирокида қиздирилганда декарбоксилланишга (CO_2 ажралиши) учрайди:



Акинларни циклотримерланиши. Металлорганик катализаторлар иштиркида ацетилен ва унинг гомологари циклотримерланиши натижасида осон аренларга айланади:



7.5 Ароматик углеводородларнинг қўлланилиши

Ароматик углеводородлар турли синтетик материаллар ишлаб чиқариш учун муҳим хом аёшлар ҳисобланади. Масалан, бензолдан – бўёқлар, дармон-дорилар, ўсимликларни ҳимояловчи воситалар ва бошқалар ишлаб чиқаришда фойдаланилади. **Толуол** - портловчи воситалар, фармацевтик препаратлар, косметик воситалар, эритувчилар олишда қўлланилади. **Винилбензол** (стирол) полимер материалл полистирол ишлаб чиқаришда қўлланилади.

7.6. Конденсирланган ароматик системлар

Нафталин (бу синф бирикмаларининг биринчи вакили) -икки конденсирланган бензол ядроли ароматик углеводород. Рангсиз кристалл, ўзига хос хидга эга, кўплаб органик эритувчиларда яхши эрийди.

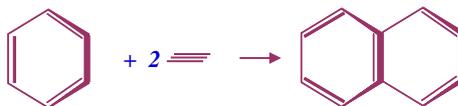
Many *aromatic* compounds are used as solvents to remove or thin out oil- or grease-based compounds. Toluene, for example, is an ingredient in paint thinners. Benzene is a gasoline additive that reduces knocking in engines. Benzene and toluene are widely used to make other chemicals including dyes and plastic products.



1,4,5,8 – ҳолатлар – α (альфа)
2,3,6,7 – ҳолатлар – β (бетта)

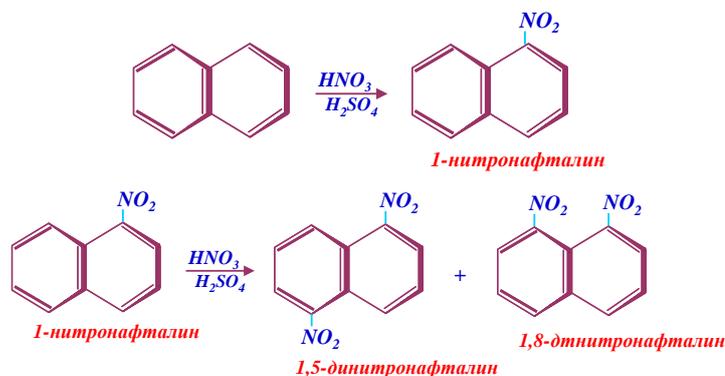
нафталин

Нафталин тошкўмир смоласидан ажратиб олинади:

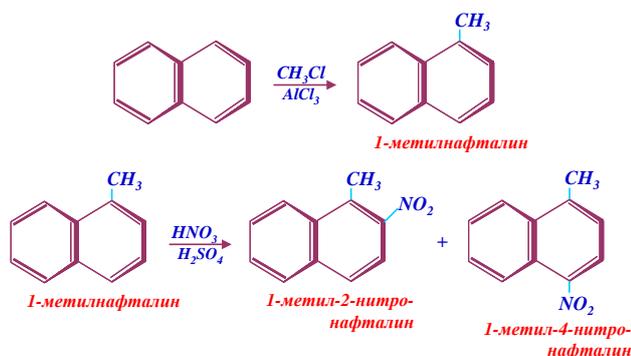


Конденсирланган ароматик системаларинг кимёвий хоссалари

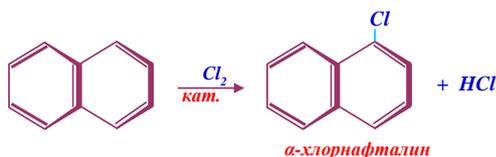
Ўрин олиш реакциялари:



Алкиллаш:

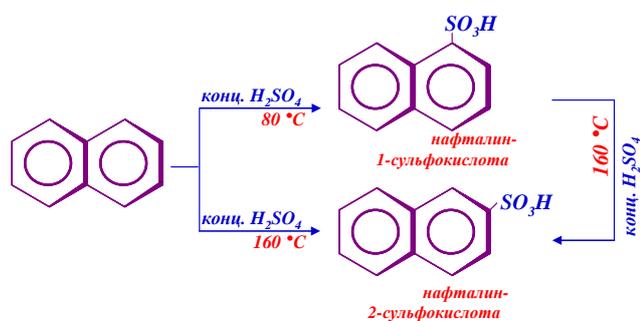


Галогенлаш (α - (альфа) ҳолат бўйича амалга ошади):

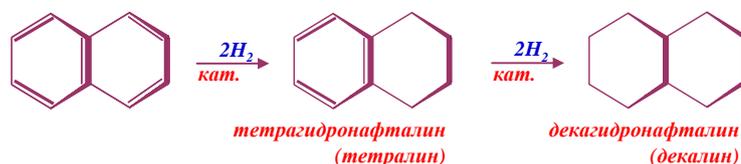


Сульфолаш. Нафталин ҳалқаларига ўринбосар сульфогуруҳни 80°C α-ва 160°C β-ҳолатларга киритиш мумкин:

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are aromatic hydrocarbons that consist of fused aromatic rings and do not contain heteroatoms or carry substituents. Naphthalene is the simplest example of a PAH. PAHs occur in oil, coal, and tar deposits, and are produced as byproducts of fuel burning (whether fossil fuel or biomass). As pollutants, they are of concern because some compounds have been identified as carcinogenic, mutagenic, and teratogenic. PAHs are also found in cooked foods. Studies have shown that high levels of PAHs are found, for example, in meat cooked at high temperatures such as grilling or barbecuing, and in smoked fish.



Нафталинни гидрирлаш (қайтариш):



Тетралин (тетрагидронафталин) ва декалин (октагидронафталин) юқори хароратли иссиқлик ташувчилар сифатида ишлатилади.

Оксидлаш. Углеводородларни оксидлашда охириги маҳсулот - карбон кислота бўлса, нафталин оксидланганда - икки асосли карбон кислоталар ҳосил бўлади:



Реакцияни амалга ошириш шароитида фтал кислота сув йўқотиб фтал ангидридига ўтади. Фтал ангидридидан фенолфталеин олинади.

7.7 «Ароматик углеводородлар» мавзуси бўйича масалалар ечиш

Ароматик углеводородларнинг номенклатураси, тузилиши ва изомерияси

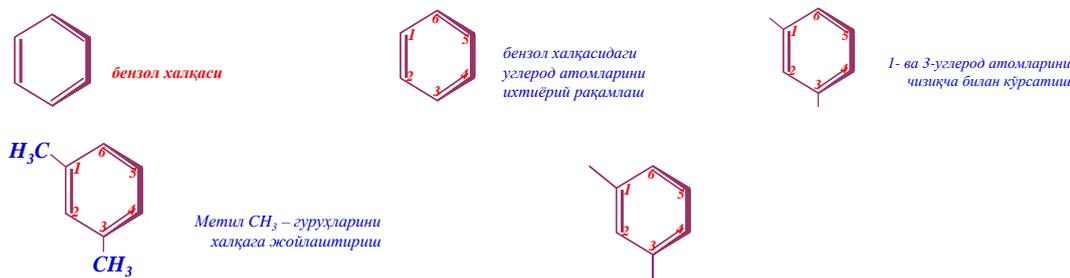
1-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

а) этилбензол, б) 1,3-диметилбензол (*м*-ксилол); в) 1,3,5-триметилбензол (мезитилен); г) изопропилбензол (кумол); д) 3-фенилпентан; е) винилбензол (стирол); ж) фенилацетилен.

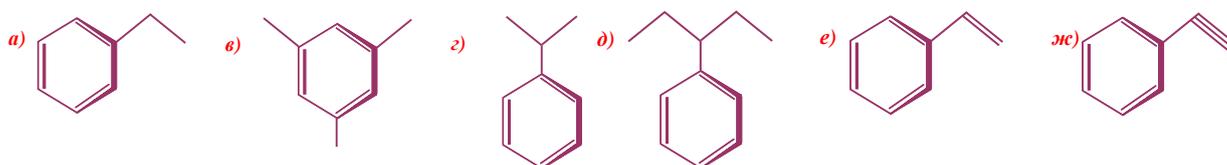
Жавоб. б) 1,3-диметилбензол (*м*-ксилол) мисолида тузилиш формулаларини ёзамиз: 1,3-диметилбензол систематик номи ИЮПАК системаси бўйича тузилади; *м*-ксилол - эмпирик номи - ёд олиш керак.

PAH are also found in the interstellar medium, in comets, and in meteorites and are a candidate molecule to act as a basis for the earliest forms of life. In graphene the PAH motif is extended to large 2D sheets.

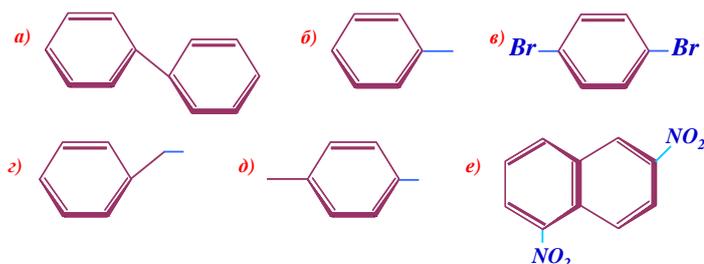
Дастлаб модда бензол сўзи билан тугаганлиги учун - олтибурчакли бензол халқасини чизамиз, хоҳлаган углерод атомидан - бурчакдан бошлаб рақамлаб оламиз, бир ва уч рақамга эга бўлган углерод атомлари - бурчаклар билан метил- гуруҳларини чизикча орқали боғлаб ёзамиз:



Замонвий хорижий адабиётларда метил-, этил- ва бошқа гуруҳлар символлари орқали кўрсатилмасдан, мос бурчак ҳолатлари бўйича чизикчалар орқали тасвирлаб берилмоқда.



2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни ва радикалларни номланг:

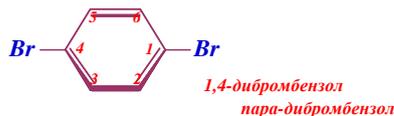


Жавоб. Топшириқдаги: в) тузилишни тахлил қилайлик: бирикма ароматик халқа - бензол сақлайди, шунинг учун модда номи бензол сўзи билан тугаши керак; ароматик халқани рақамлаб оламиз, халқада иккита бир хил ўринбосарлар бўлгани учун, рақамлашни исталган бром ўринбосари углеродидан бошлаймиз; рақамлашдан сўнг бром атомлари 1- ва 4-углерод атомларида жойлашганлиги кўринади; тузилишнинг тўлиқ номини ёзамиз: дастлаб бром атомларининг ҳолат рақамларини 1,4-, сўнгра

Тарихий ароматик углеводородлар деб аталувчи бирикмалар аренлар деб систематик номланади, уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, бу ерда n - углеродлар сони n дан кам бўлмаслиги керак.

Тошкўмир асосида олинган ёритувчи газлардан ҳосил бўлувчи конденсирланган қолдиқларни ўрганишида М. Фарадей (1825 й.) қайнаш ҳарорати 80°C бўлган, углерод ва водородларнинг нисбати 1:1 бўлган углеводород мавжудлигини аниқлайди.

Ўринбосарларнинг номини ёзамиз улар иккита бир хил бўлгани учун **ди-** олд кўшимчасидан фойдаланмиз ва албатта асоси бензол сўзини қўшамиз:



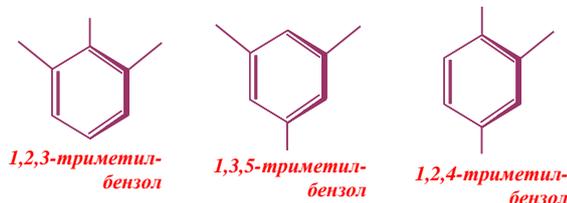
Ароматик халқа - бензолда иккита ўринбосарлар бўлса, уларни **орто-**, **мета-** ва **пара-**терминлари билан фарқлаш қабул қилинганини биламиз. Намунада бром атомлари қарама-қарши углерод атомларида (ёки икки углерод атоми балан фарқланиб келган ҳолатида) бром атомлари жойлашганлигини ёдда сақлаб, эмпирик номенклатура бўйича *n*- (*пара*-)-дибромбензол деб ҳам ном берилади.

а) дифенил; б) фенил; г) бензил; д) *n*-толил; е) 2,5-динитронафталин.

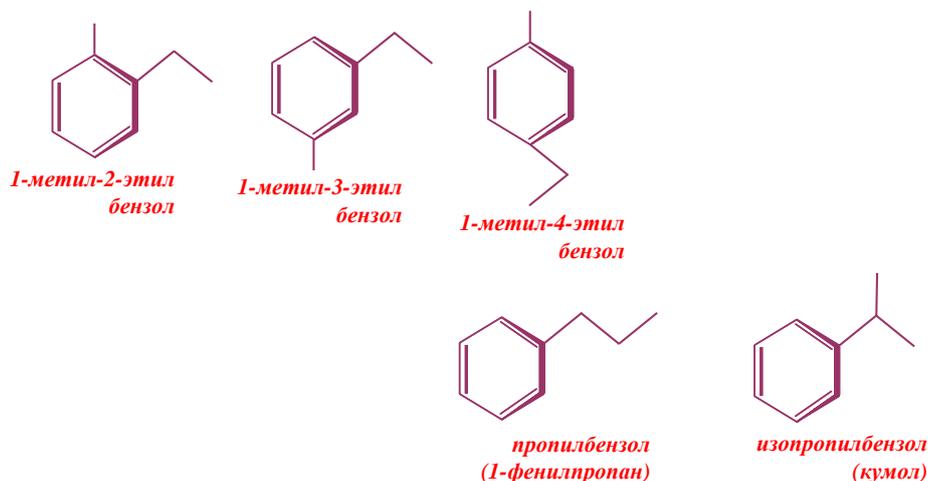
3-Топшириқ. C_9H_{12} таркибли изомерларни ёзинг.

Жавоб. Бу таркиб углеводородлари ароматик қаторга мансуб, чунки C_nH_{2n-6} умумий формулага ($n=9$ бўлганда $2 \cdot 9 - 6 = 12$ га тенг) мос келади. Агар бензол халқасида битта ўринбосар бўлса, уни халқадаги исталган углерод атоми боғлаши мумкин, агар 2 ўринбосар бўлса бунда изомер диўринбосарлар (**орто-**, **мета-**, **пара-**), агар учта ва ундан ортиқ ўринбосарлар бўлса - ҳар бир ўринбосарнинг ҳолати рақамлар билан кўрсатилади.

C_9H_{12} таркибли углеводороддан 8 изомерлар ҳосил қилиш мумкин:

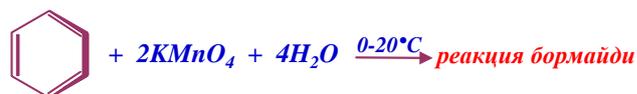
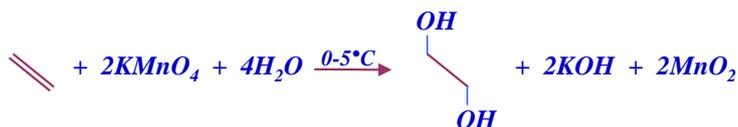
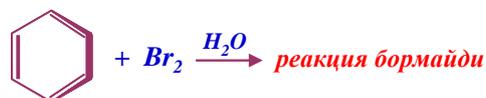
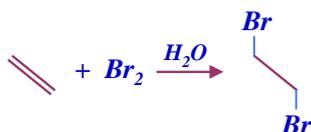


1834 йилда **Э. Митчерли** бензой кислота тузларини (табиий ароматик смолалардан ажратиб олинувчи) ишқорлар иштирокида қиздириш натижасида юқорида қайд қилинган хусусиятларни намоён этувчи маҳсулот ҳосил бўлишигини аниқлайди ва уни **бензин** деб атайди. Кейинчалик бу маҳсулотни **Либих бензол** деб номлашни таклиф қилади. **Бензол** ўзига хос хидга эга бўлиб, унинг физик ва кимёвий хоссалари тўлиқ ва батафсил ўрганилган. Шунга қарамасдан 1931 йилдагина бензол тузилиши исботланган ва бу тузилиши барча кимёгар-органиклар томонидан қабул қилинган.



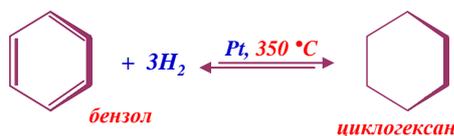
1-Тошириқ. Углеводородларнинг ароматик хусусиятларини қандай аниқлаш мумкин. «Ароматлик критерийси» нима ҳисобланади?

Жавоб. C_6H_6 формулага мос келувчи бензол аввалам бор бирикиш реакцияларида тўйинмаган бирикмаларнинг хусусиятларини намоён этиши керак. Бензол молекуласида, гексан C_6H_{14} молекуласига нисбатан 4 та, гексен C_6H_{12} молекуласига нисбатан 2 та водород атоми кам. Лекин бензолнинг хусусиятлари алкенларникидан кескин фарқ қилади: бензол бром ва калий перманганатнинг сувли эритмаси билан ҳаттоки концентранган H_2SO_4 сульфат кислота иштирокида ҳам таъсирлашмайди:

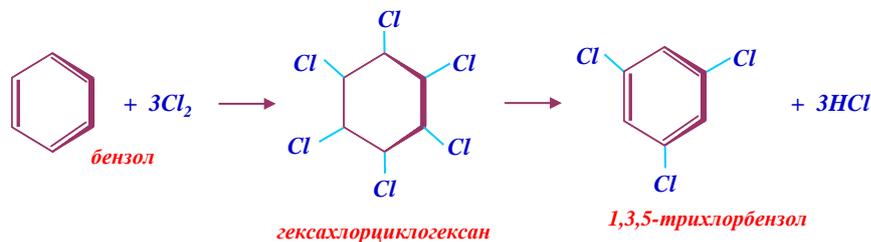


Бензолга водороднинг бирикиши фақатгина юкори хароратларда катализатор иштирокида амалга ошади. Бунда бензол циклогексанга айланади.

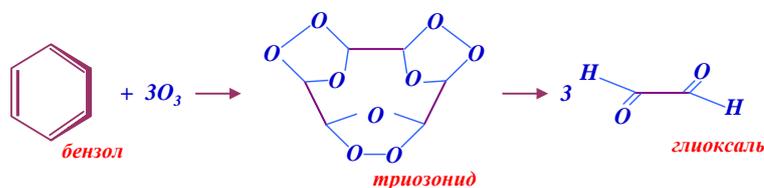
Кўплаб ҳосилаларнинг номи, ўринбосарлар номига бензол сўзини қўшиб ҳосил қилинади, масалан хлорбензол, бромбензол, йодбензол, нитробензол.



Ёруғлик таъсирида бензолга хлор бирикади. Бунда гексахлорциклогексан ҳосил бўлади:



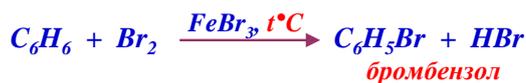
Бошқа тўйинмаган бирикмалар каби, бензол ҳам озонни бирктириб олади ва триозонид ҳосил бўлади. Озонид сув таъсирида уч молекула диальдегид ҳосил қилади:



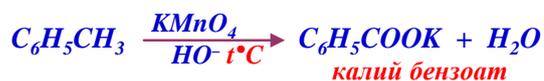
Бензол халқаси катта қийинчилик билан оксидланади. KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 каби оксидловчилар бенўолга совукда таъсир этмайди.

Бензолни ҳаво кислороди билан (катализатор V_2O_5) оксидлашдан халқа очилиб малеин кислота ҳосил бўлади.

Бу камсонли бирикиш ва оксидлаш реакциялар шуни кўрсатадики, бензол тўйинмаган углеводородлар билан айрим хусусиятлари бўйича ўхшаш. Лекин бензол учун кўпроқ ўрин олиш реакциялар хос. Уларнинг баъзиларини кўриб чиқамиз:



Баъзи ҳосилалар махсус – ўринбосарларнинг номи билан боғлиқ бўлмаган номлар орқали номланади. Масалан, метилбензол одатда толуол, аминобензол – анилин, оксибензол – фенол деб аталади.



Бензол халқаси хатто 800 °С гача қиздирилганда ҳам парчаланмайди:



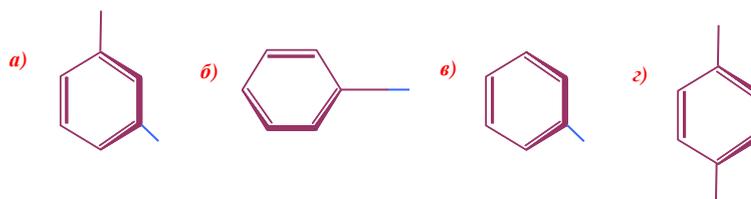
Шундай қилиб, ароматик хусусият махсус реакцион қобилияти билан боғлиқ бўлиб, бирикиш реакцияларида инертлиги, ўрин олий реакциялари осно киришиши, хароарт ва оксидловчилар таъсирига барқаорлиги билан намоён бўлади.

Бензол кимёвий таркиби бўйича тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар орасида жойлашади. Бензол алкан ва алкенларга хос реакцияларга киришади, лекин бу жараёнларда ўрин олиш реакциялари алканларникига нисбатан осон, бирикиш реакциялари эса алкенларникига нисбатан қийин боради, Бензолдаги электронлар тузилиши унинг хусусиятига шундай таъсир кўрсатади.

Ароматик хусусиятнинг кимёвий критериялари бўлиб, харорат ва оксидлашга барқарорлиги, қўшбоғлар бўйича бирикиш реакцияларига инертлиги, водородларнинг турли атомлар ва атомлар гуруҳига (нитролаш, сульфоллаш, алкиллаш, ациллаш, галогенлаш реакцияларининг) осон аламашилиши хизмат қилади.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни номланг:

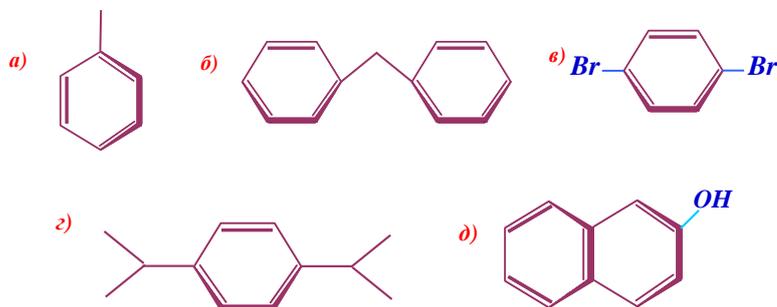


Циклогексен ва бензолнинг кимёвий хоссаларини таққослаш

Реагент	Циклогексен	Бензол
$KMnO_4$ (совуқ сувли эритмаси)	Оксидлаш, тез	Таъсирлашмайди
Br_2/CCl_4 (қоронғуда)	Бирикиш, тез	Таъсирлашмайди
HJ	Бирикиш, тез	Таъсирлашмайди
$H_2 + Ni$	Гидрирлаш, тез 25 °С, 1,4 атм	Гидрирлаш, секин 100-250 °С, 115 атм

2-Топшириқ. Қуйидаги бирикмарнинг тузилиш формулаларини ёзинг: а) *o*-метилэтилбензол, б) 4-нитрохлорбензол; в) *m*-бромбензой кислот; г) *n*-метилстирол; д) 2-этил-4-пропилтолуол; е) 2,4-динитротолуол; ж) *иккиламчи*-бутилбензол; з) 2-нафталин сульфокислота.

3-Топшириқ. Қуйидаги бирикмаларни номланг:



4-Топшириқ. C_8H_{10} таркибли углеводородларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.

5-Топшириқ. Пропилбензолга изомер бўлган ароматик углеводородларнинг тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.

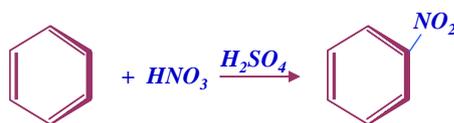
6-Топшириқ. Бензолнинг тузилиши кўпинча олтибурчак шаклида ёзилиб, ичига учта туташ кетма-кет чизикчалар чизилади. Бу чизикчалар нимани англатади? **Кекуле** тузилишини хоссалари билан мос келадиган ва мос келмайдиган хусусиятларини тушунтиринг.

Ароматик углеводородларнинг кимёвий хоссалари

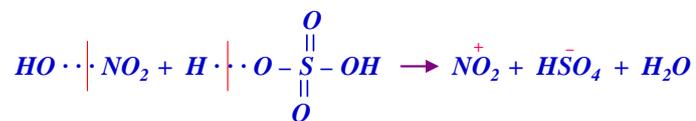
1-Топшириқ. Бензол сульфат ва нитрат кислотаси билан 50-60 °C хароратларда нитроланади. Нитролаш учун сульфат кислота нимага кераклигини тушунтиринг?

Жавоб. Алканлар (нур, қиздириш) радикал ўрин олиш реакциялари киришиши бизга маълум, ароматик бирикмаларнинг тузилишидаги ўзига хослик туфайли бензол халқасидаги водород атомининг ионли (электрофил) ўрин олиши хос. Электрофил ўрин олиш реакциясининг яққол мисоли бензолни нитролаш реакцияси ҳисобланади. Бунда нитробензол ҳосил бўлади:

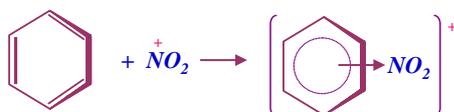
Бензол ва унинг ҳосиллари бирикшиш реакцияларидан кўра ўрин олиш реакцияларига осон киришади.



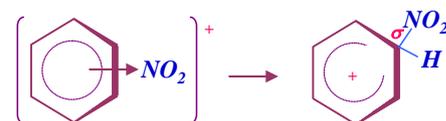
Биринчи босқичда азот кислотасининг сульфат кислота молекулалари билан таъсирлашувидан электрофил реагент - нитроний-катиони ҳосил бўлади:



Электрофил бензол молекуласи билан таъсирлашади ва бир вақтда бензол халқасидаги барча π -электронлар билан боғланган беқарор π -комплекс ҳосил бўлади:

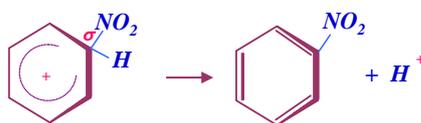


Сўнгра π -комплекс σ -комплексга ўзгаради:



Бунинг учун электрофил, циклик π -система ҳосил қилувчи олтига p -электронлардан иккита электронни тортиб олади ва углерод атомларидан бири билан $\text{C} - \text{NO}_2$ σ -боғ ҳосил қилади. Қолган тўртта электронлар бензол халқасидаги бешта углерод атомида тақсимланади. NO_2^+ боғланган углерод атоми sp^3 -гибридланган, қолган бешта углеродлар эса sp^2 -гибридланган ҳолатда бўлади. Бу циклик π -системанинг (ароматлик) ва ўз навбатида барқарорликнинг бузилишига олиб келади. Шунинг учун σ -комплекс протонни сиқиб чиқаради ва ароматлик хусусиятини (олтигага етмаган иккита электронни ядрога қайтаради) тиклайди. Бензол халқасида $\text{C} - \text{H}$ ўрнига янги $\text{C} - \text{NO}_2$ σ -боғ ҳосил бўлади:

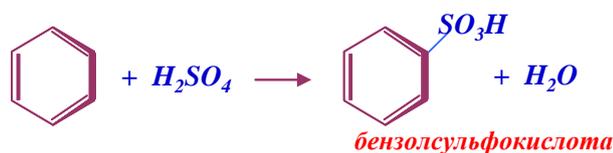
Гидрирлаш иссиқлиги – бу 1 мол тўйинмаган бирикмани гидрирлашдан ажралувчи иссиқлик. Кўп ҳолларда бу катталиқ ҳар бир мавжуд қўшбоғ учун 28 – 30 ккал ($117,23 \cdot 10^3$ Дж – $125,60 \cdot 10^3$ Дж) га тенг



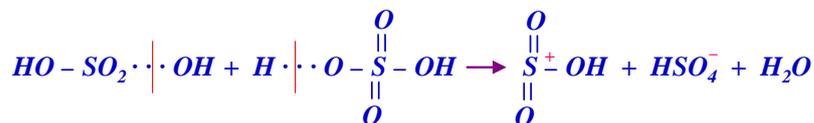
Протон HSO_4^- аниони (нуклеофил) билан H_2SO_4 ҳосил қилиб бирикади.

2-Топшириқ. Бензолни: а) сульфолаш, б) алкиллаш реакцияларида электрофил заррачаларни ҳосил бўлиш реакцияларини ёзинг.

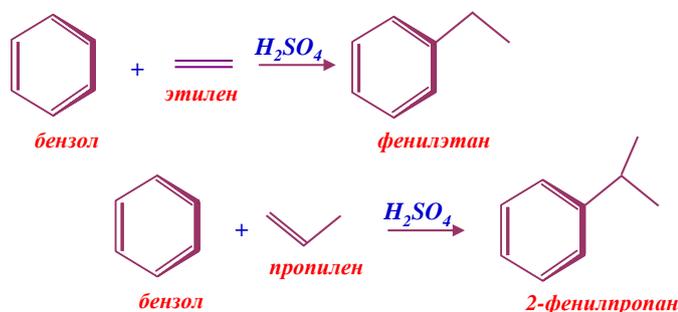
Жавоб. а) Сульфолаш – углеводороддаги водород атомини $-\text{SO}_3\text{H}$ гуруҳи билан ўрин алмашиниши:



Сульфолаш реакциясининг бошқа электрофил реакциялардан фарқи унинг қайтар жараён эканлиги. Бензолни концентранган сульфат кислота билан сульфолашда электрофил заррача бўлиб, HSO_3^+ хизмат қилади ва кислотанинг кислота билан таъсирашиши орқали ҳосил бўлади:

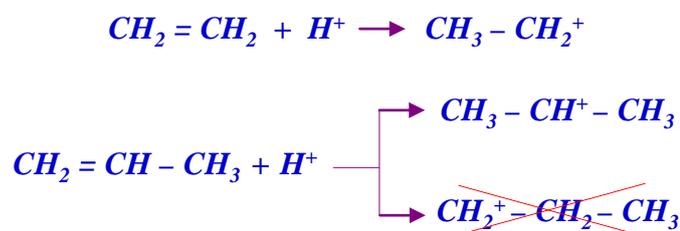


б) Алкиллаш - углеводородлардаги водород атомини алкил гуруҳи билан ўрин алмашинишидир. Алкиллаш реакциясидан бензолдан бензол гомологларини ҳосил қилиш учун фойдаланилади. Алкилловчи агент сифатида минерал кислоталар катализаторлигида алкенлар қўлланилади:

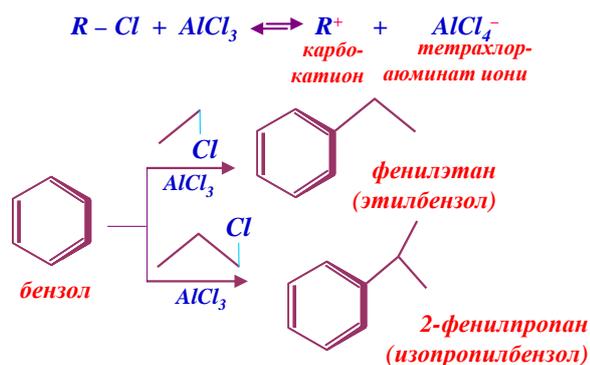


Бу ҳолатларда электрофил заррача сифатида алкенга протоннинг бирикиши натижасида ҳосил бўлувчи карбокатион хизмат қилида:

Ҳалқа фаоллигини бензолга нисбатан ошириб берувчи гуруҳ фаоллаштирувчи гуруҳ дейилади ва аксинча ҳалқани сусайтирувчи гуруҳ эса дезфаоллаштирувчи гуруҳ деб аталади.



Фридел-Крафтс бўйича алкиллаш. Бунда галогеналканлардан фойдаланилади. Катализатор сифатида кўпроқ реагентдаги галогеннинг табиатидан келиб чиқиб, алюминий хлорид ёки бромиддан фойдаланилади. Электрофил заррача (карбокатион) қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:

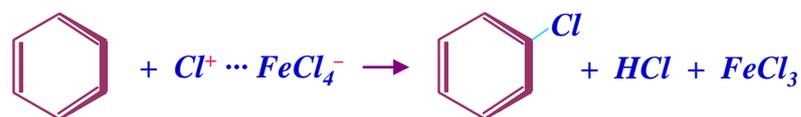


3-Топшириқ. Темир-(III)-хлорид иштирокида: а) бензолга; б) нитробензолга ва в) толуолга хлор таъсир эттирилганда қандай бирикмалар ҳосил бўлади?

Жавоб. а) Бензолни катализаторсиз эркин хлор билан галогенлаш мумкин эмас, реакция фақат катализатор иштирокида боради. Катализатор галоген Cl_2 молекуласини қутблайди, бунда бир атом манфий, иккинчиси эса мусбат зарядга эга бўлади. Катализатор FeCl_3 хлор Cl^- анионини бириктириб олади.

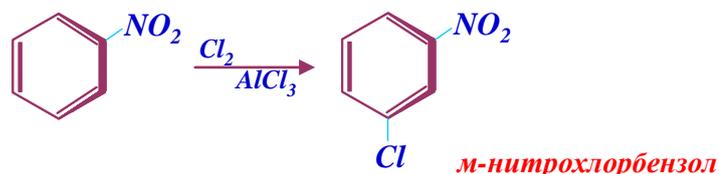
Хужум қилувчи электрофил заррача Cl^+ , бензол халқасидаги углерод атомларининг бири билан ковалент σ -боғ ҳосил қилади, водородни протон ҳолатида сиқиб чиқаради. Протон ўз навбатида манфий зарядланган хлор Cl^- аниони билан таъсирлашади ва водород хлорид молекуласини ҳосил қилади:

Хужумни *орто-* ва *пара-* ҳолатларга йўналтирувчи гуруҳлар *орто-*, *пара-* ориентатлар, хужумни *мета-* ҳолатга йўналтирувчи гуруҳлар эса *мета-* ориентатлар дейилади



б) Бензол халқасига нисбатан нитрогуруҳ электроакцептор реагент сифатида таъсир кўрсатади (II-тур ўринбосари).

Иккинчи тур ўринбосари учун электронлар зичлиги **мета**-ҳолатда йиғилади. Мос равишда иккинчи ўринбосар - хлор атомининг ароматик халқага киритилиши **мета**-нитрохлорбензол ҳосил бўлишига олиб келади:



в) Толуолдаги метил- гуруҳи бензол халқасига нисбатан электродонор реагент (I-тур ўринбосари) сифатида таъсир кўрсатади. I-тур ўринбосарлари таъсирида электронлар зичлиги **орто**- ва **пара**- ҳолатларда йиғилади. Мос равишда иккинчи ўринбосар - хлор атомининг ароматик халқага киритилиши иккита маҳсулот **орто**-хлортолуол (**орто**-метилхлорбензол) ва **пара**-хлортолуол (**пара**-метилхлорбензол) ҳосил бўлишига олиб келади:

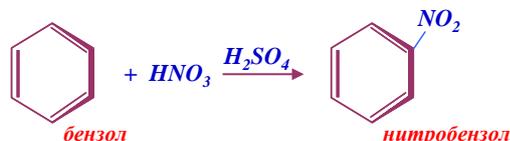


4-Топшириқ. Бензолдан фойдаланиб **орто**-, **мета**-, **пара**-нитробензой кислоталар ҳосил қилинг.

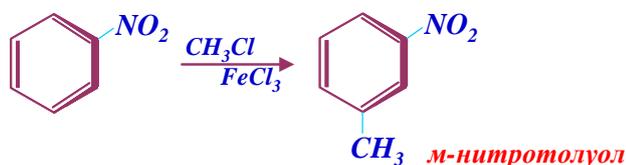
C₆H₅Y ни нитролашдаги ориентация

Y	<i>орто</i> -	<i>пара</i> -	<i>орто+пара</i>	<i>мета</i> -
- OH	50-55	45-50	100	-
- NHCOCH ₃	19	79	98	2
- CH ₃	58	38	96	4
- F	12	88	100	-
- Cl	30	70	100	-
- Br	37	62	99	1
- J	38	60	98	2
- NO ₂	6,4	0,3	6,4	93,3

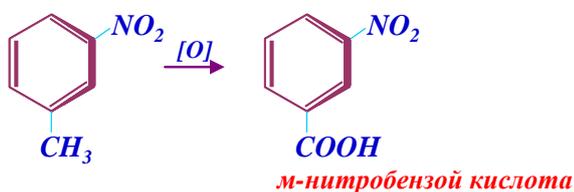
Жавоб. Бензолнинг азот кислотаси билан реакциялари нисбатан осон боради. Агар бензолга концентрланган азот ва сульфат кислота аралашмаси билан таъсир этилса, бироз қиздирилса, натижада ачиқ данак хидини берувчи, сариқ рангдаги нитробензол ҳосил бўлади:



Нитробензолдаги нитро-гурухи электроноакцептор гурух бўлиб, иккинчи тур ўринбосарлари қаторида саналади. Мос равишда ароматик халқага иккинчи реагентнинг киритилишини олдиндан, электронлар зичлиги кўпроқ бўлган *мета*-ҳолатга боришини ва *мета*-нитротолуол ҳосил бўлишини айтиш мумкин:



3. Бензол гомологлари оксидлаш ён занжирдаги алкилнинг занжири узунлигидан қаятий назар бензол халқаси билан бевосита боғланган карбоксил гурухи **-COOH** сакловчи карбон кислоталар ҳосил бўлишига олиб келади. *мета*-Нитротолуолдаги метил- гурухининг оксидланишидан *мета*-нитробензой кислота:

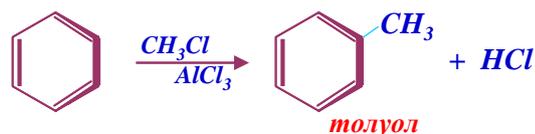


орто- ва *пара*-изомерлар олиш учун метил- ва нитрогурухларини ароматик халқага киритилиш тартибини ўзгартириш талаб этилади.

C₆H₅Y ни нитролашдаги ориентация

Y	<i>орто</i> -	<i>пара</i> -	<i>орто+пара</i>	<i>мета</i> -
- N ⁺ (CH ₃) ₃	0	11	11	89
- CN			19	81
- COOH	19	1	20	80
- SO ₃ H	21	7	28	72
- CHO			28	72

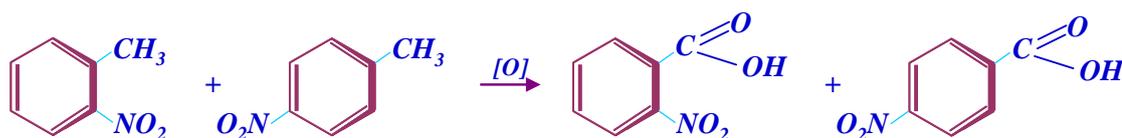
Бензолни **Фридел-Крафтс** бўйича метил хлорид билан катализатор иштирокида алкиллаймиз ва метилбензол (толуол) ҳосил қиламиз:



Толуолдаги метил- гуруҳи бензол халқасига нисбатан электронодор сифатида таъсир кўрсатади (I-тур ўринбосари). Бу тур ориентати таъсирида бензол халқасининг *орто*- ва *пара*-ҳолатларида электронлар зичлиги максимал бўлади, Мос равишда иккинчи реагент - нитрогуруҳининг ароматик халқага киритилиши иккита маҳсулот *орто*-нитротолуол ва *пара*-нитротолуол ҳосил бўлишига олиб келади:



Сўнгра метил-гуруҳини оксидлаш билан *орто*- ва *пара*-нитробензой кислотлар олинади:



Бу мисоллардан, бензол халқасидаги ўрин олиш нақадар муҳим эканлигини кўриш мумкин.

5-Топшириқ. Толуолни: а) темир бороми FeBr_3 катализаторлигида; б) катализаторсиз бромлаш реакцияларини ёзинг.

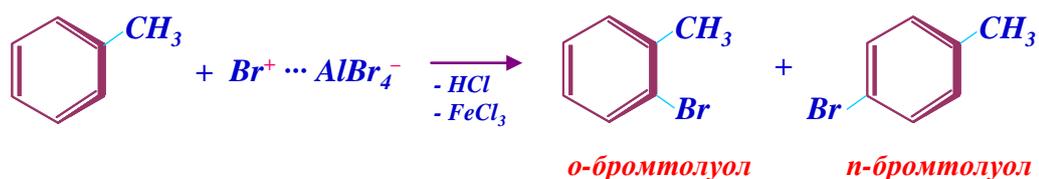
Жавоб. Метилбензол (толуол), гексан каби, ўрин олиш реакциясига киришади, лекин галогеннинг ароматик ядро ёки ён занжир протони билан алмашилиши реакция шароити билан боғлиқ. Ҳосил бўлувчи бирикмаларнинг хусусиятлари ҳам турлича.

Катализатор иштирокида бензол халқасидаги водород ўрнини олади:

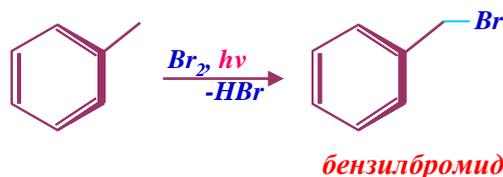
Ароматик қаторда электрофил ўрин олишдаги реакцион қобилият, ўринбосарнинг электронларни узатиш ёки тортиш қобилияти билан боғлиқ. Электронлар узатувчи гуруҳ, халқани фаоллаштиради, электронлар тортувчи гуруҳ эса халқа фаоллигини сўндиради.



Катализатор галоген Br_2 молекуласини шундай кутблайдики, бунда бром атомларидан бири мусбат заярдга иккинчи бром атоми манфий зарядга эса бўлади. Катализатор FeBr_3 бром Br^- анионини бириктириб олади. Катализатор ёрдамида ароматик халқага хужум қилувчи электрофил заррача Br^+ ҳосил бўлади. Бу реакция бензол халқасидаги электрофил ўрин олиш реакцияси ҳисобланади ва S_E символи билан белгиланади:



Ёруғлик қуёш нури ёки ультрабинафша нур таъсирида, бензолнинг алкилли ҳосилалари радикал занжирли реакцияга киришгани учун, водород атомининг галоген билан ўрин алмашиниши ён занжир (метил- гуруҳи) водородлари ҳисобига боради. Бунда дастлаб бензол халқаси билан бевосита боғланган углерод атомидаги водородлар алмашинишини ёдда сақлаш керак:



Бунда реакциялар S_R билан белгиланади.

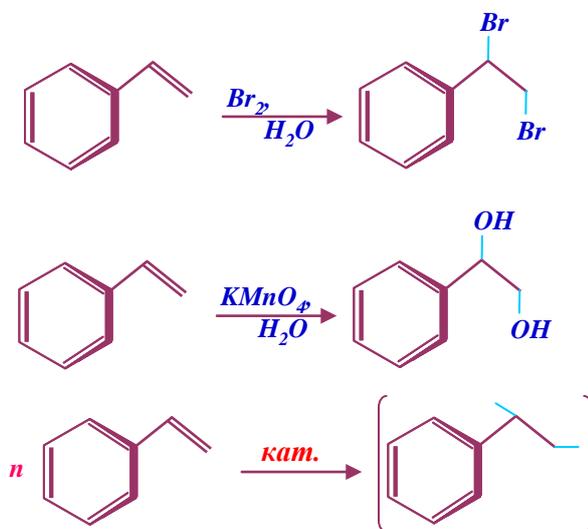
Берилган намунадан кўринадики, бензол ва унинг гомологлари, гексан каби ўрин олиш реакциясига киришади, лекин шуниси билан фарқ қиладики, бензол халқасидаги водород ўрнини олиш катализатор иштирокида - мусбат

Тошкўмир смоласи хайдалиб, қатор ароматик углеводородларга ажратилади. Бир тонна тошкўмрдан кокслаш орқали ~55 кг тошкўмир смоласи олиш мумкин. 55 кг бу маҳсулотдан эса 900 г бензол, 225 г толуол, 45 г ксилоллар, 225 г фенол, 900 гр крезол, 2300 г нафталин ажратиб олиш мумкинлиги тажрибаларда аниқланилган. Бир тонна кўмрдан 900 г бензолнинг ҳосил бўлиши лаборатория шароити нуқтаи назаридан катта миқдор бўлмасада, лекин кокслаш учун ажратилган кўмирнинг миқдорига нисбатан қаралса, бензол ишлаб чиқаришининг бу усули самарали ҳисобланади.

зарядланган заррачалар - электрофиллар ҳосил бўлиш босқичи орқали амалга ошади. Ён занжирдаги алкил гуруҳи водородлари ўрнини олиш эса эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши билан қиздириш ёки нур таъсирида боради.

6-Топшириқ. Безнол халқаси ён занжирида нафақат тўйинган балғки тўйинмаган углеводород қолдиқлари алкиллар бўлиши мумкин. Уларнинг энг оддийси - стирол $C_6H_5CH=CH_2$ (суюқлик). Стирол бромли сув ва калий пермангантни рангсизлантиради, полимерланади. Бу реакциялар схемаларини ёзинг, стиролни бензолнинг гомологи дейиш мумкинми, уни қайси углеводороднинг ҳосиласи сифатида кўриш керак?

Жавоб. Стирол бензолнинг ҳосиласи деб қарайлик (тарихий винилбензол деб аталишини ҳисобга олиб). Бу модда шунингдек фенилэтилен деб аталиб, этиленнинг ҳосиласи сифатида ҳам қаралади:



Топшириқларда берилган шароитлардаги реагентлар билан стирол этилен каби реакцияларга - бирикиш ва полимерланиш реакцияларига киришади.

Стирол бензол гомологи эмас, чунки бензол гомологалари учун умумий бўлган - C_nH_{2n-6} формулага мос келмайди.

Иккинчи жаҳон уруши вақтида толуол ишлаб чиқариш рекорд миқдорларни – 120 – 150 млн. литрни ташкил этган (толуол тринитротолуол ТНТ ишлаб чиқариш учун қўлланилган). Шунинг учун алифатик углеводородлардан (нефт таркибидаги метилциклогексан ажратилиб) дегидрирлаш орқали толуол олиш усуллари яратилди. Каталитик реформинг деб аталувчи бу жараён, алифатик углеводородларни юқори ҳароратда ва босим остида платина катализатори юзасидан ўтказишга асосланган. Натижада толуол ишлаб чиқариш 1 млрд литрга оширилган.

Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Кимёвий хоссалари асосида, учта суюқликбензол C_6H_6 , гексан C_6H_{14} ва гексен C_6H_{12} қандай фарқланиш мумкин?

2-Топшириқ. Бензолни: а) тўйинган, б) тўйинмаган углеводородлар билан ўхшаш реакцияларига мисоллар келтиринг. Уларнинг умумий хоссаларидаги фарқли томонлари қандай?

3-Топшириқ. Толуолдан *мета-* ва *пара-*сульфобензой кислотлар синтез қилинг.

4-Топшириқ. Бензолдан этилбензол ҳосил қилинг. Олинган маҳсулотни: а) сульфат кислота иштирокида азот кислотаси билан; б) катализатор иштирокида (1 моль) бром билан реакцияларини ёзинг.

5-Топшириқ. Этилбензолни бром билан таъсири реакция шароитига қараб турли йўналишларда бензол ҳалқаси бўйича ёки этил гуруҳи бўйича амалга ошиши мумкин. Сизнингча: а) катализатор иштирокида, б) моддалар ёралашмасига нур юбориш билан реакция қандай йўналишда амалга ошади? жавобингизни тушунтиринг.

6-Топшириқ. Бензол ва унинг гомологлари: толуол, ксилол (*n*-диметилбензол) ва этилбензолларни оксидлаш реакцияларини ёзинг.

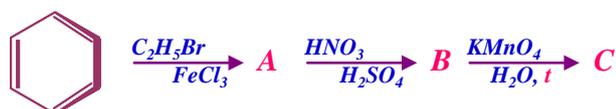
7-Топшириқ. Стирол ва фенилацетиленни гидрирлаш, бромлаш, гидробромлаш ва гидратация реакцияларини ёзинг. Ҳосил бўлган моддаларни номланг.

8-Топшириқ. Стиролни дивинил, акрилонитрил билан сополимерланиш реакцияларини ёзинг.

9-Топшириқ. Толуол, изопропилбензол, бутилбензол, *o*-ксилолларни V_2O_5 катализаторлигида оксидлаш реакцияларини ёзинг.

10-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлар кетма-кетлиги оралик ва охириги маҳсулотларини аниқланг ва номланг:

Алканларни ва циклоалканларни дегидрирлаш аренлар олишининг муҳим синтетик усули ҳисобланади. Бу жараёнлар алканларни дегидроцикллаш ёки нефтни ароматлаш жараёнлари дейилади.



11-Топшириқ. Бензолдан субстант сифатида ва керакли реагентлардан фойдаланиб қуйидаги бирикмаларни ҳосил қилинг: а) *n*-толуолсульфо-кислота; б) 3-бром-4-толуолсульфо-кислота; в) 3-бром-5-нитробензолсульфо-кислота; г) 2-бром-5-нитробен-золсульфо-кислота.

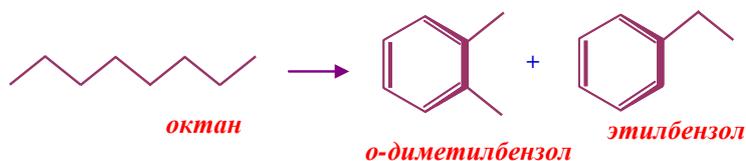
12-Топшириқ. Углеводородларнинг стрелкалар билан кўрсатилган схемаси бўйича таъсир реакцияларини ёзинг:



Ароматик углеводородларнинг олиниш усуллари

1-Топшириқ. Юқори парафинли нефтлардан парафинлар ажратилиб юқори хароратларда катализатор иштирокида қиздириш билан қайта ишлаш орқали ароматик ароматик углеводородлар ишлаб чиқарилади. Жараён дегидрирлаш ва халқа ҳосил бўлиши (*дегидроциклизация*) орқали амалга ошади. Дастлабки алканларга нисбатан ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиш унуми 35-40% ташкил этади. Октандан каталитик крекинг (*t*, катализатор) вақтида қандай аренлар ҳосил бўлиши мумкин?

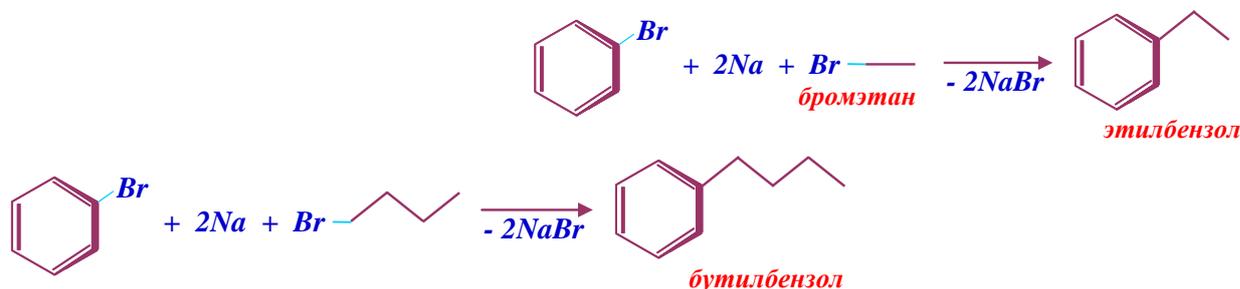
Жавоб. Нефт таркибида турли углеводородлар бўлади. Нефтдаги парафин углеводородларини «ароматлаш»да ҳам турли аренлар ҳосил бўлади. Таркибдаги октан дегидроциклланишидан (водород сиқиб чиқарилиши ва халқа ҳосил бўлиши) *o*-диметилбензол ва этилбензол аралашмаси ҳосил бўлади:



Алканларни ва циклоалканларни дегидрирлаш аренлар олишнинг муҳим синтетик усули ҳисобланади. Бу жараёнлар алканларни дегидроцикллаш ёки нефтни ароматлаш жараёнлари дейилади.

2-Топшириқ. Бензол гомологларини **Вюрц-Фиттиг** реакцияси орқали олиш мумкин. Бромбензолга: 1) бромэтан, 2) 1-бромбутан натрий метали иштирокида қўшилса қандай аренлар ҳосил бўлади?

Жавоб. **Вюрц-Фиттиг** реакцияси нормал (тармоқланмаган) тузилишли алкилбензоллар синтез қилиш учун қулай:

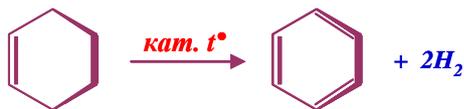


Реакциянинг асосий камчилиги қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ: 1- реакцияда – бутан ва дифенил; 2-реакцияда – гексан ва дифенил қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Бу бирикмаларнинг тузилиш формуласини мустақил ёзинг.

3-Топшириқ. Каталитик дегидрирланишидан қуйидаги алициклик бирикмаларни ҳосил қилувчи, бензол қатор углеводородларини тузилишини аниқланг: а) циклогексен, б) 1,4-диметилциклогексан.

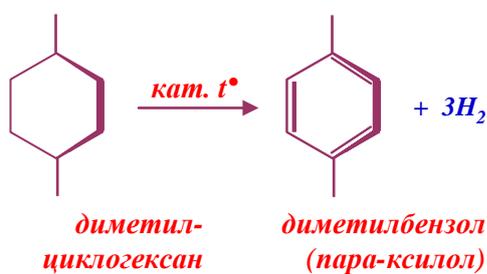
Жавоб. Бензол ва унинг гомологлари эритувчилар сифатида, бўёқлар олишда, дармон-дорилар, портловчи воситалар, хушбўй хидли моддалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Улар тошқўмирни кокслаш маҳсулотларидан ажратиб олиниши, шунингдек циклопарафинлардан - циклогексан гомологларидан олиниши мумкин.

Масалан: а) Циклогексенни дегидрирлаб бензол олинади:



б) 1,4-диметилциклогексанни дегидрирлашдан 1,4-диметилбензол (*n*-ксилол) ҳосил бўлади:

1953 йилда Чикаго университети профессори, **Нобел** мукофоти совриндори **Гарольд Ури** ва унинг шогирди – талаба **Стэнли Миллер**, электр токи таъсирида **метан**, **сув**, **аммиак** ва **водород** аралашмаси турли-туман органик бирикмалар ҳосил қилиб ўзгариши мумкинлигини исботладилар. Бу бирикмалар қаторида оқсиллар таркибига кирувчи – “ҳаёт материаси”нинг пойдевори ҳисобланувчи аминокислоталар ҳам ҳосил бўлади. Шу тариқа ерда ҳаёт пайдо бўлишини асословчи яна бир назария вужудга келди.



Мустақил ечиш учун топшириқлар

1-Топшириқ. Қуйидаги субстратлардан фойдаланиб бензол олиш схемаларини ёзинг: а) ацетилен; б) циклогексан; в) бензой кислот.

2-Топшириқ. Қуйидаги галогенли ҳосилаларга натрий металли таъсиридан ҳосил бўлувчи углеводородларни номланг:

- а) бромбензол ва изопропил бромид;
- б) бензил хлорид ва хлорэтан;
- в) *o*-бромбензол ва бромэтан?

3-Топшириқ. **Вюрц-Фиттиг** реакцияси бўйича қуйидаги углеводородларни ҳосил қилинг: *n*-этилтолуол, изобутилбензол, 1,3-диэтилбензол, кумол.

4-Топшириқ. Қуйидаги углеводородларнинг **Фридел-Крафтс** реакцияси шароитида таъсирлашувчидан қандай углеводородлар ҳосил бўлади?

- а) бензолни этил бромид билан;
- б) толуолни изопропилбромид билан;
- в) *m*-ксилол этилбромид билан;
- г) *симм*-триметилбензолни метил йодид билан.

5-Топшириқ. Пропинни $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ полимерланишидан (тримеризация) бензол гомологлари ҳосил бўлади. Реакцияларини ёзинг ва маҳсулотни номланг.

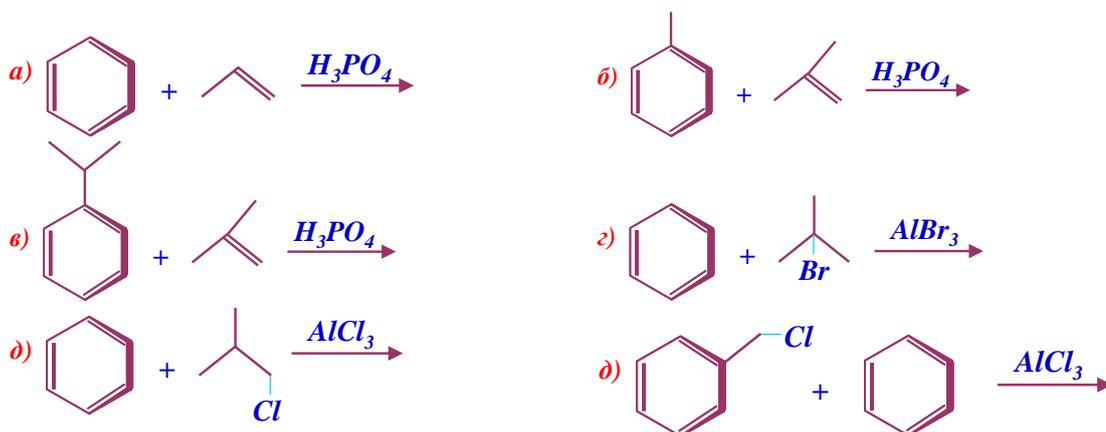
Қачонлардир ер атмосфераси метан, сув, аммиак ва водород билан ўралган бўлиб, қуёш нури – энергияси, электр заряди таъсирида бу оддий молекулалар – реакция қобилияти юқори бўлган эркин радикалларга парчаланиши, натижада улар ўзаро таъсирлашиб, катта молекулалар, сўнгра барча тирик организмлар қурилган мураккаб органик бирикмалар ҳосил бўлиши тахмин қилинади. Тирик организмларни парчаланиши натижасида ҳосил бўлувчи метан, организм қурилишида иштираётган муҳим қурилиш материали бўлиши мумкин. Балки, шунинг учун ҳам, органик кимёни ўрганишни айнан метанни ўрганишидан, эркин радикалларни ўрганишидан бошлаш керак.

6-Топшириқ. н-Гептани каталитик ароматлаш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

7-Топшириқ. Этилциклогексан дегидрирланишидан қайси ароматик углеводород ҳосил бўлади?

8-Топшириқ. 1,3,5-триметилциклогександан ароматик углеводород ҳосил бўлиш реакция схемасини ёзинг. Реакция маҳсулотларини номланг.

9-Топшириқ. Қуйидаги реакция тенгламаларини якунланг. Реакция сўнгида ҳосил бўлувчи маҳсулотларни номланг.



10-Топшириқ. Қуйидаги бирикмалар ва зарурий реагентлардан фойдаланиб, этилбензол ҳосил қилинг: а) бензолдан; б) стиролдан; в) фенилацетилендан.

11-Топшириқ. Икки усулда бензолдан о-ксилол (1,2-диметилбензол) ҳосил қилинг: а) **Вюрц - Фиттиг** реакциясидан фойдаланиб; б) **Фридел-Крафтс** реакциясини қўллаб.

12-Топшириқ. Қуйидаги ўзгаришлари қандай реакциялар орқали амалга ошириш мумкин: а) ацетилен → 1,3,5-триметилбензол; б) фенилэтилен → фенилацетилен; в) нонандикарбон кислота → бензол.

Сиз бирон-бир лабораторияда “Бензил радикали” ёки “аллил радикали” тамгаси босилган сизимни кўриши мумкин эмас. Бу радикалларнинг мавжудлигини исботловчи бирон бир усул борми деган, савол тугилиши табиий. 1900 йилда “Journal of the American Chemical Society” ва “Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” журналларида ёш олим Мозес Гомбергнинг (Россия Давлатида тугилган, ўша даврда Мичиган университетида фаолият юритган) мақоласи эълон қилинади. Гомберг тўлиқ фенилланган алканлар мавзусида изланишлар олиб боради ва қўплаб олимлар синтез қилишга эриша олмаган тетрафенил метан олишга мувафақ бўлади ва сўнгра гексафенилэтан синтез қилишни мақсад қилиб қўяди.

Фойдаланилган адабиётлар

1. **Юсупов Д.** ва бошқалар. **Органик кимёнинг бошланғич асослари.** Тошкент. Зие нури нашриёти. 2011 йил. 451 бет.
2. **Травень В.Ф.** **Органическая химия:** учебник для вузов: в 2 т. Т. 1 / В.Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 727 с.
3. **Шабаров Ю.С.** **Органическая химия:** учебник / Ю.С. Шабаров. - СПб.: Лань, 2011. – 848 с.
4. **Гуревич П.А.** **Сборник задач, упражнений и вопросов по химии, 11 класс / П.А. Гуревич, М.А. Кабешев.** – М.: Экзамен, 2005. – 160 с.
5. **Номенклатура органических соединений / М.Б. Газизов [и др.].** – М.: Альфа, 2006. – 352 с.
6. **Ромахин А.С.** **Сборник задач и упражнений по органической химии:** методические указания / сост. **А.С. Ромахин.** – Казань: КГТУ, 2002. – 100 с.

МУНДАРИЖА

Сўз боши	4
1. Органик бииркмаларнинг тузилиш асослари	6
1.1 Органик молекулаларнинг тузилиш формуласи	6
1.2 Кимёвий боғланиш турлари.....	15
1.3 Ўринбосарларнинг электрон эффекти.....	25
1.4 Органик реакцияларни ёзиш усуллари.....	30
1.5 «Органик бииркмаларнинг тузилиш асослари» мавзуси бўйича топшириқларини ечиш намуналари.....	38
2. Алканлар.....	53
2.1 Алканларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси.....	53
2.2 Алканларнинг тузилиши	56
2.3 Алканларнинг физик ва кимёвий хоссалари.....	60
2.4 Алканларнинг олиниш усуллари	65
2.5 Алканларнинг қўлланилиши	66
2.6 «Алканлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш.....	68
3. Алкенлар (олефинлар).....	87
3.1 Алкенларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси.....	87
3.2 Алкенларнинг тузилиши	91
3.3 Алкенларнинг физик ва кимёвий хоссалари.....	93
3.4 Алкенларнинг олиниш усуллари	102
3.5 Алкенларнинг қўлланилиши	103
3.6 «Алкенлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш.....	103
4. Алкадиенлар.....	118
4.1 Алкадиенлар номенклатураси ва изомерияси.....	119
4.2 Диенларнинг тузилиши	121
4.3 Диенларнинг физик ва кимёвий хоссалари.....	125

4.4 Диенларнинг олиниш усуллари	127
4.5 Диенларнинг қўлланилиши	128
4.6 «Алкадиенлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш.....	132
5. Алкинлар	142
5.1 Алкинларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси.....	142
5.2 Алкинларнинг тузилиши	142
5.3 Алкинларнинг физик ва кимёвий хоссалари.....	147
5.4 Алкинларнинг олиниш усуллари	154
5.5 Алкинларнинг қўлланилиши	155
5.6 «Алкинлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш.....	156
6. Циклоалканлар	168
5.1 Циклоалканларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси.....	168
5.2 Циклоалканларнинг тузилиши	171
5.3 Циклоалканларнинг физик ва кимёвий хоссалари.....	174
5.4 Циклоалканларнинг олиниш усуллари	177
5.5 Циклоалканларнинг қўлланилиши	177
5.6 «Циклоалканлар» мавзуси бўйича топшириқлар ечиш.....	178
7. Ароматик углеводородлар.....	191
7.1 Ароматик углеводородларнинг гомологик қатори, номенклатураси ва изомерияси.....	192
7.2 Ароматик углеводородларнинг тузилиш	193
7.3 Ароматик углеводородларнинг физик ва кимёвий хоссалари	196
7.4 Ароматик углеводородларнинг олиниш усуллари	206
7.5 Ароматик углеводородларнинг қўлланилиши	208
7.6. Конденсирланган ароматик системалар	208
7.7 «Ароматик углеводородлар»мавзуси бўйича топшириқлар ечиш...	210
Фойдаланилган адабиётлар	229